



Universidad  
Nacional  
de Córdoba



TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

---

# Fotoelectroquímica y Electroquímica de Materiales Semiconductores Nanoestructurados

---

Lic. Benavente Llorente, Victoria

Director: Dr. Iglesias, Rodrigo A.

*Comisión evaluadora de Tesis:*

*Dr. Sánchez, Cristián G.*

*Dra. Pacioni, Natalia*

*Dr. Cámara, Osvaldo*

*Ing. Gassa, Liliana M.*





El presente trabajo de tesis fue realizado en el Departamento de Fisicoquímica, Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), en la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba bajo la dirección del Dr. Rodrigo A. Iglesias y se presenta a consideración de dicha facultad para optar al grado de Doctora en Ciencias químicas.

Dr. Iglesias, Rodrigo A.

Comisión evaluadora de Tesis

Dr. Sánchez, Cristián G.

Dra. Pacioni, Natalia

Dr. Cámara, Osvaldo

Ing. Gassa, Liliana M.



A mi familia y mis afectos, por todo el amor que me dieron.



## *Agradecimientos*

Me encuentro a pocos días de concluir con la tesis de doctorado, que si bien se inició hace ya cinco años, pertenece a un proceso de formación y aprendizaje de la química más amplio aún. Ese proceso de aprendizaje y formación, colmado de docentes y compañeros con los cuales fui construyendo mis conocimientos, tuvo lugar gracias a un estado que estuvo presente. Es por esto, que comienzo agradeciendo al estado argentino, por garantizar los espacios y recursos para mi formación.

Este estado permite que exista la universidad pública de la ciudad en la que fui criada, la Universidad Nacional de Córdoba, a la cual agradezco por haberme brindado docentes, no docentes y condiciones que contribuyeron a una formación completa. Una formación que además de ser de gran calidad académica, aún más importante, es crítica también.

Este estado a su vez sostiene a instituciones como el CONICET, que apostó a que los jóvenes argentinos pudieran iniciarse en la ciencia en su propio país. Por esto, agradezco a CONICET que me permitió solventar mis estudios con una beca de doctorado.

En el día a día de este trabajo, y hace ya diez años, transité la Facultad de Ciencias Químicas, a la cual estoy enormemente agradecida, por haberme proporcionado las condiciones y espacio para el desarrollo de mi tesis. Gracias a los docentes y no docentes de la Facultad, por haberme permitido habitar plenamente este espacio. Agradezco particularmente a la secretaria de posgrado de esta facultad, que arbitró los medios para un pleno desenvolvimiento de mi carrera de doctorado.

En este camino tuve la suerte de conocer a mi director de tesis, Rodrigo Iglesias. Estoy profundamente agradecida por este tiempo, y por la posibilidad de haber realizado la tesis con él. Entré al mundo de la ciencia hace ya 7 años en su grupo, y estoy muy agradecida por su paciencia, dedicación, compromiso y por ser uno de los mejores docentes que tuve. Te agradezco por haberme ayudado tanto, enseñado tanto y haberme apoyado siempre en mis proyectos, tanto de investigación como de docencia.

Agradezco a los miembros de la comisión asesora, Dr. Cristián Sánchez, Natalia Pacioni y Dr. Osvaldo Cámara, por haberme acompañado durante la tesis. Agradezco que hayan escuchado y aportado en las distintas reuniones de tesis; ciertamente cada uno pudo dar una visión interesante desde su área de especialidad. Particularmente quiero agradecer a la comisión por el trabajo de corrección de este manuscrito, ya que considero sus observaciones han aportado enormemente a la claridad y enriquecimiento del mismo.

Agradezco también a la evaluadora externa, Ing. Liliana Gassa, por haber leído y participado de la evaluación este trabajo.

Tuve la suerte de realizar una estadía de 5 meses en Alemania, dónde por supuesto no sólo aprendí muchísimo, sino que tuve nuevamente la oportunidad de vivir una experiencia en otra cultura y hablar el idioma alemán. Por esto, agradezco al Ministerio de educación y deportes de la nación Argentina, y al servicio de intercambio académico alemán, por financiar la estadía de investigación en Dresden, Alemania. Debido a lo mismo, agradezco al Dr. Alexander Eychmüller y Dr. Nikolai Gaponik por haberme recibido en su grupo, lo cual me permitió conocer

técnicas y temas novedosos para mí. En particular agradezco al Dr. Vladimir Lesnyak por su disposición y acompañamiento en esta estadía.

Agradezco también al profesor Daniel Weibel por haberme recibido en su grupo durante 1 mes en la Universidad de Porto Alegre, donde tuve la oportunidad de aprender otras técnicas.

No puedo estar más agradecida en este mundo por haber pertenecido al grupo de trabajo con el que tuve la suerte de compartir en el departamento de fisicoquímica. Nunca voy a olvidarme del amor, la contención, la alegría y los momentos hilarantes (muy hilararantes) que siempre acompañaron este grupo. El apoyo y el agite del grupo han sido un motivo de alegría y me han dado un gran sentido de pertenencia al espacio. Son tantas las personas con las que compartí en las oficinas y el laboratorio, tantas risas e incontables momentos. Me llevo de cada uno, realmente, un montón. Le agradezco particularmente a la Ceci por ser una hermosa compañera de trabajo y por haberme ayudado y enseñado tanto antes de y durante la tesis. También le agradezco particularmente a la Fer por haberme enseñado, acompañado y apoyado durante la tesis. Y por supuesto le agradezco enormemente a Ana, por haberme recibido en primera instancia en el grupo, por apoyarme en mis proyectos, y por compartirme su fuerza y convicción en la lucha por una Universidad pública.

Y esto se pone emocional. Por que si bien las instituciones generan condiciones, me debo a mis afectos que me dan fuerza, ya sea desde compartir mates o vinos, desde los abrazos y las risas o desde su escucha y empatía. Entonces, le agradezco a mi mamá, mi tía cari, y mi hermana Luci por ser tan incondicionales, mujeres fuertes y compañeras, y por todo el amor que me han dado en estos años. Las amo, las admiro y estoy muy agradecida por que estén a mi lado; por su apoyo, que es mucho y que me lleva hoy y siempre a concretar mis ideas y proyectos.

También agradezco a mi papá por darme una mirada más simple en algunas situaciones , y a mi hermano Ale por ser también un gran pequeño compañero.

Además de mi familia, tengo un compañero, el pato, que me encontró casi a la mitad de este camino, donde nos reconocimos y nos encontramos, y desde entonces me ha contenido y apoyado con toda su empatía, amor y calidez. Gracias por estar en cada momento desde que decidimos compartir nuestro tiempo y espacio.

Le agradezco a mis amigas, con las cuales nos conocemos desde bastante chiquititas, la Ney, la Caro, la Pau, y la Chu, por ser confidentes y haberme escuchado y apoyado en este proceso.

Me llevo de este doctorado, no sólo un título y mucho aprendizaje, si no la experiencia humana de haber compartido y aprendido de todos los que me rodearon en este tiempo.

Así que simplemente, gracias!



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>XIII</b>
<b>I Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Aplicaciones de Semiconductores Nanoestructurados en Dispositivos Fotovoltaicos</b>	<b>3</b>
1.1. Introducción: Aprovechamiento de la energía solar mediante dispositivos fotovoltaicos . . . . .	3
1.2. Preparación de distintos semiconductores nanoestructurados . . . . .	8
1.3. Propiedades electrónicas y ópticas de semiconductores nanoestructurados . . . . .	13
1.3.1. Propiedades electrónicas y ópticas de semiconductores . . . . .	14
1.3.2. Confinamiento en nanomateriales semiconductores . . . . .	18
1.4. ¿Cómo funciona una celda solar sensibilizada con QDots (QDSSC)? . . . . .	23
1.5. Objetivos . . . . .	27
Referencias Bibliográficas . . . . .	27
<b>2. Técnicas de Caracterización de Materiales Semiconductores Nanoestructurados y sus Fundamentos</b>	<b>31</b>
2.1. Caracterización fotoelectroquímica . . . . .	31
2.1.1. Interfaz semiconductor electrolito: conceptos básicos . . . . .	31
Comportamiento corriente en función del potencial en oscuridad . . . . .	34
Comportamiento corriente en función del potencial bajo iluminación . . . . .	37
2.1.2. Modelo de transporte electrónico por difusión en semiconductores nanoestructurados . . . . .	40
2.1.3. Técnicas fotoelectroquímicas utilizadas . . . . .	44
Medición de fotocorriente y fotopotencial . . . . .	44
Método de extracción de carga . . . . .	46
Medición de transitorios de fotocorriente . . . . .	48
2.2. Caracterización espectroelectroquímica . . . . .	50
2.2.1. Corrimiento de Burstein-Moss . . . . .	53
2.2.2. Arreglo experimental utilizado para medidas espectroelectroquímicas . . . . .	56
2.3. Caracterización óptica . . . . .	57
2.3.1. Absorbancia . . . . .	57
2.3.2. Emisión fotoluminiscente y rendimiento cuántico de fotoluminiscencia . . . . .	58

2.4. Caracterización morfológica . . . . .	59
2.4.1. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	59
2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	59
Referencias Bibliográficas . . . . .	59
<b>II Resultados</b>	<b>63</b>
<b>3. Síntesis, Electroquímica y Fotoelectroquímica de nanovarillas de ZnO</b>	<b>65</b>
3.1. Propiedades de nanovarillas de ZnO . . . . .	65
3.2. Síntesis y caracterización de nanovarillas de ZnO preparadas mediante electrodeposición sobre ITO . . . . .	67
3.2.1. Formación de nanovarillas de ZnO mediante electrodeposición . . . . .	67
3.2.2. Condiciones utilizadas para electrodeposición de nanovarillas de ZnO . . . . .	69
3.2.3. Caracterización de nanovarillas de ZnO electrodepositadas sobre ITO . . . . .	69
3.3. Síntesis y caracterización de nanovarillas de ZnO preparadas mediante crecimiento hidrotérmico . . . . .	77
3.3.1. Formación de nanovarillas de ZnO mediante crecimiento hidrotérmico con HMTA . . . . .	78
3.3.2. Condiciones utilizadas para crecimiento hidrotérmico de nanovarillas de ZnO sobre ITO . . . . .	79
3.3.3. Caracterización de las nanovarillas de ZnO preparadas por crecimiento hidrotérmico . . . . .	80
3.4. Electroquímica de nanovarillas de ZnO . . . . .	87
3.4.1. Propiedades ópticas dependientes del potencial en nanovarillas de ZnO: comparación de distintos tamaños . . . . .	88
3.4.2. Propiedades ópticas dependientes del potencial en nanovarillas de ZnO con distinto diámetro y relación de aspecto. . . . .	94
3.5. Propiedades fotoelectroquímicas de nanovarillas de ZnO de distinta longitud . . . . .	100
3.6. Conclusiones parciales del capítulo 3 . . . . .	108
Referencias Bibliográficas . . . . .	108
<b>4. Síntesis y Aplicaciones seleccionadas de Nanotubos de TiO<sub>2</sub></b>	<b>113</b>
4.1. Preparación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> mediante anodizado electroquímico . . . . .	113
4.1.1. Mecanismo de formación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	114
4.1.2. Preparación y caracterización morfológica de nanotubos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	116
4.2. Fotodegradación de azul de toluidina utilizando nanotubos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	119
4.2.1. Empleo de TiO <sub>2</sub> para fotodegradación de colorantes . . . . .	119
4.2.2. Desarrollo de sensor optoquímico basado en fibra óptica para la determinación de azul de toluidina en medios de alta turbidez . . . . .	120
4.2.3. Cinética de fotodegradación de azul de toluidina utilizando distintas nanoestructuras y fases de TiO <sub>2</sub> . . . . .	125

4.3.	Generación de hidrógeno por ruptura fotoelectroquímica de agua utilizando nanotubos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	129
4.3.1.	Obtención de hidrógeno mediante ruptura fotoelectroquímica del agua . . . . .	129
4.3.2.	Arreglo experimental: reactor fotoelectroquímico y cuantificación de H <sub>2(g)</sub> . . . . .	131
4.3.3.	Generación de H <sub>2</sub> mediante ruptura fotoelectroquímica del agua utilizando electrodos de nanotubos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	132
4.4.	Conclusiones parciales del capítulo 4 . . . . .	135
	Referencias Bibliográficas . . . . .	136
<b>5.</b>	<b>Síntesis, Caracterización y Modificación de nanocristales de CdSe y CdTe</b>	<b>139</b>
5.1.	Fundamentos del método de inyección en caliente . . . . .	139
5.2.	Síntesis de nanocristales de CdSe . . . . .	141
5.3.	Caracterización de nanocristales de CdSe . . . . .	144
5.4.	Síntesis de nanocristales de CdTe . . . . .	152
5.5.	Modificación superficial de nanopartículas CdSe . . . . .	154
5.5.1.	Síntesis y caracterización de estructuras núcleo-capa (CdSe)ZnS . . . . .	156
5.5.2.	Intercambio de ligando de nanocristales de CdSe y (CdSe)ZnS con ácido mercaptoundecanoico y sulfuro . . . . .	158
5.5.3.	Intercambio de ligando de nanocristales de CdSe con piridina . . . . .	161
5.5.4.	Interacción entre QDots de CdTe con heterociclos azufrados . . . . .	162
5.6.	Conclusiones parciales del capítulo 5 . . . . .	168
	Referencias Bibliográficas . . . . .	169
<b>6.</b>	<b>Determinación de Bordes de Banda en Nanocristales de CdSe y CdS</b>	<b>173</b>
6.1.	Técnicas para determinación de borde de banda . . . . .	173
6.2.	Determinación de bordes de banda en nanocristales de CdSe mediante espectroelectroquímica . . . . .	175
6.3.	Determinación de borde de banda en nanocristales de CdS . . . . .	178
6.3.1.	Espectroelectroquímica de nanocristales de CdS . . . . .	178
6.3.2.	Fotoelectroquímica de nanocristales de CdS sobre ITO . . . . .	181
6.4.	Conclusiones parciales del capítulo 6 . . . . .	183
	Referencias Bibliográficas . . . . .	184
<b>7.</b>	<b>Caracterización Fotoelectroquímica de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Sensibilizados con Nanocristales de CdSe</b>	<b>187</b>
7.1.	Modificación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> por adsorción directa de nanocristales de CdSe de distinta morfología. . . . .	187
7.2.	Modificación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> por adsorción directa de nanocristales de CdSe con piridina como ligando. . . . .	191
7.3.	Conclusiones parciales del capítulo 7 . . . . .	194
	Referencias Bibliográficas . . . . .	194

<b>8. Modulación Electroquímica de Propiedades Ópticas de Nanocristales de Calcogenuros de Cobre</b>	<b>197</b>
8.1. Resonancia de plasmón superficial en nanocristales semiconductores . . . . .	197
8.2. Síntesis y caracterización de nanocristales de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ y $\text{CuS}$ . . . . .	201
8.3. Preparación y caracterización electroquímica de película de nanopartículas en Nafion . . . . .	203
8.4. Caracterización espectroelectroquímica de nanopartículas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ y $\text{CuS}$ en nafion . . . . .	209
8.5. Síntesis y evaluación espectroelectroquímica de nanocristales de $\text{Cu}_2\text{S}$ . . . . .	214
8.6. Conclusiones parciales del capítulo 8 . . . . .	217
Referencias Bibliográficas . . . . .	218
<b>III Conclusiones</b>	<b>223</b>
<b>9. Conclusiones</b>	<b>225</b>
9.1. Conclusiones finales . . . . .	225
9.2. Perspectivas a futuro . . . . .	227
9.3. Publicaciones producto de este trabajo de tesis . . . . .	229
Referencias Bibliográficas . . . . .	230

# Resumen

Los semiconductores nanoestructurados presentan propiedades que dependen de las dimensiones del material. En la actualidad estos materiales se estudian intensivamente debido a su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos. La optimización de su preparación permite controlar propiedades ópticas y electrónicas que pueden ser útiles en su aplicación en celdas solares mejorando la eficiencia de conversión energética.

En este trabajo de tesis, se busca optimizar la síntesis de semiconductores nanoestructurados y optimizar la preparación de materiales híbridos derivados de los anteriores con el objetivo principal de mejorar la eficiencia de conversión de celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos.

En el capítulo 1 de la introducción de esta tesis se comenta el rol de los materiales semiconductores nanoestructurados que presentan aplicación en dispositivos fotovoltaicos en la actualidad, en un contexto mundial de necesidad de ampliar el aporte de energía solar en la matriz energética. Se discuten aspectos teóricos relativos a las propiedades ópticas y electrónicas de materiales semiconductores y cómo se explotan estas propiedades en el desarrollo de celdas solares de tercera generación. El capítulo 2 de la introducción se encuentra abocado a una descripción y discusión sobre aspectos teóricos y experimentales de las técnicas de caracterización espectroelectroquímicas y fotoelectroquímicas utilizadas en este trabajo de tesis.

En la parte de resultados se muestran los procedimientos de síntesis y estudio de distintos materiales semiconductores nanoestructurados. En primer lugar se describen en los capítulos 3 y 4 la síntesis y preparación de óxidos semiconductores base. En el capítulo 3 se muestra la optimización de la preparación de nanovarillas de ZnO. Se exponen los resultados de la caracterización de propiedades fotoelectroquímicas y espectroelectroquímicas dependientes de las dimensiones de las nanovarillas preparadas. En el capítulo 4 se muestran los resultados de la preparación de membranas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> y distintas aplicaciones estudiadas de este sistema.

En el capítulo 7 se muestran los resultados de la sensibilización óptica de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con distintos nanocristales de CdSe.

Por último en el capítulo 8 se muestra la caracterización espectroelectroquímica de nanocristales de calcogenuros de cobre que presentan propiedades ópticas de resonancia de plasmón superficial localizada.

En las conclusiones de la tesis se resumen los logros más importantes alcanzados para cada sistema estudiado, y se realiza un breve comentario respecto a los principales desafíos que deben resolverse en el futuro para la aplicación de materiales semiconductores nanoestructurados en dispositivos fotovoltaicos.



# Parte I

## Introducción

“ – Ves, Momo –le decía, por ejemplo-, las cosas son así: a veces tienes ante ti una calle larguísima. Te parece terriblemente larga, que nunca crees que podrás acabarla.

Miró un rato en silencio a su alrededor; entonces siguió:

– Y entonces te empiezas a dar prisa. Cada vez que levantas la vista, ves que la calle no se hace más corta. Y te esfuerzas más todavía, empiezas a tener miedo, al final estás sin aliento. Y la calle sigue estando por delante. Así no se debe hacer.

Pensó durante un rato. Entonces siguió hablando:

– Nunca se ha de pensar en toda la calle de una vez, ¿entiendes? Sólo hay que pensar en el paso siguiente, en la siguiente barrida. Nunca nada más que el siguiente.

Volvió a callar y a reflexionar, antes de añadir:

– Entonces es divertido; eso es importante, porque entonces se hace bien la tarea. Y así ha de ser.

Después de una nueva y larga interrupción, siguió:

– De repente se da uno cuenta de que, paso a paso, se ha barrido toda la calle. Uno no se da cuenta cómo ha sido, y no se está sin aliento.

Asintió en silencio y dijo, poniendo punto final:

– Eso es importante.”

Ende, Michael (Momo, 1973)



## Capítulo 1

# Aplicaciones de Semiconductores Nanoestructurados en Dispositivos Fotovoltaicos

El primer capítulo de esta tesis presenta las ventajas del aprovechamiento de la energía solar. A su vez, se comentan los distintos tipos de dispositivos para la conversión de energía lumínica en energía eléctrica (dispositivos fotovoltaicos) que se han desarrollado hasta la actualidad.

Dado que los semiconductores nanoestructurados se constituyen como materiales emergentes por su aplicación en celdas solares, se comenta en este capítulo su clasificación en función de sus dimensiones y distintas formas de preparación de los mismos. Luego se describe cómo afecta la estructuración en la escala nanométrica las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores.

Se describen los fundamentos de funcionamiento de celdas solares basadas en semiconductores nanoestructurados, específicamente, de celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QDSSC).

El objetivo general y los objetivos específicos que motivaron el trabajo desarrollado durante esta tesis pueden encontrarse al final de este capítulo.

### **1.1. Introducción: Aprovechamiento de la energía solar mediante dispositivos fotovoltaicos**

En la actualidad existe una dependencia del petróleo y la electricidad como fuentes de energía para resolver nuestras necesidades cotidianas. El crecimiento exponencial de la demanda energética podría acabar con las reservas de combustibles fósiles a una rápida velocidad. Actualmente, alrededor de 13 TW son necesarios para cubrir el estilo de vida de alrededor de 7000 millones de personas. Por lo cual, en las próximas décadas la demanda de energía será aún mayor y es necesario pensar en fuentes de energías que permitan cubrir esta demanda [1].

Las Naciones Unidas (U.U.N.N.) han dado cuenta de esta problemática energética en su agenda por el desarrollo sustentable acordada en el año 2016 [2]. En esta agenda se establecieron 17 objetivos que sirven como guía para motorizar esfuerzos que permitan disminuir la pobreza, las desigualdades sociales y hacer frente al cambio climático. Como diagnóstico de la situación energética actual las U.U.N.N. identificaron el siguiente escenario:

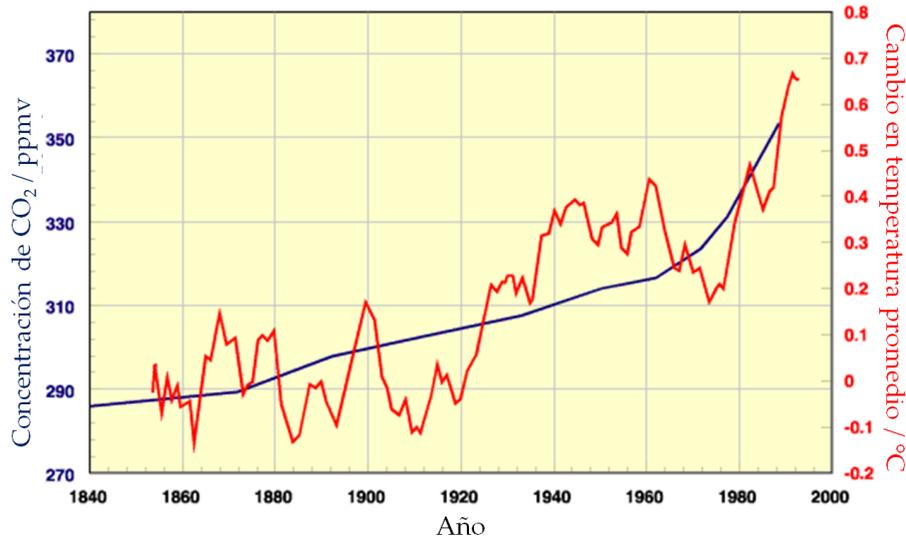


FIGURA 1.1: Variación de emisiones de CO<sub>2</sub> (línea azul) y aumento de temperatura promedio de la tierra (línea roja) en función de los años donde se observa una clara correlación entre ambas variables [3].

- El 13 % de la población mundial aún carece de acceso a la electricidad moderna.
- El consumo de combustibles fósiles es la contribución dominante en el cambio climático, considerando que alrededor del 60 % de las emisiones de gases de efecto invernadero proviene del uso de este tipo de combustibles (ver figura 1.1).
- El porcentaje de energía renovable en el año 2015 alcanzó sólo el 15 % sobre el consumo de energía mundial.

Estos datos muestran que la problemática energética constituye un desafío económico, social y ambiental de gran importancia en el siglo XXI. Por lo tanto, las U.U.N.N. incluyeron en la agenda de desarrollo sustentable un objetivo para marcar la importancia de la búsqueda de nuevas fuentes de energía que sean accesibles y limpias. En este objetivo se plantea el acceso universal a la energía, el incremento en la eficiencia energética y el incremento en el uso de energías renovables como base para crear comunidades más inclusivas y sustentables y hacia la resiliencia con el cambio climático global.

Sin embargo, este desafío se encuentra aún lejos de ser resuelto. Para avanzar en una solución es necesario un desarrollo en materia de tecnologías con aplicación en energías renovables y una inversión tanto pública como privada en estas tecnologías. También es de suma importancia el desarrollo de marcos legales que faciliten la integración de fuentes de energías renovables al uso doméstico, industrial y en el transporte.

Existen diversas fuentes de energías renovables que pueden ser aprovechadas: eólica (2-4 TW), hidroeléctrica (0,5 TW), geotérmica (12 TW) y solar (120000 TW). Es claro que la energía solar representa una de las más interesantes opciones para ser aprovechadas ya que la energía proveniente del sol es abundante y es extendida a toda la superficie de la tierra. Si bien no es viable captar toda la energía que proviene de la irradiación del sol, aún la captación de un pequeño porcentaje significaría una gran contribución a la demanda energética [1].

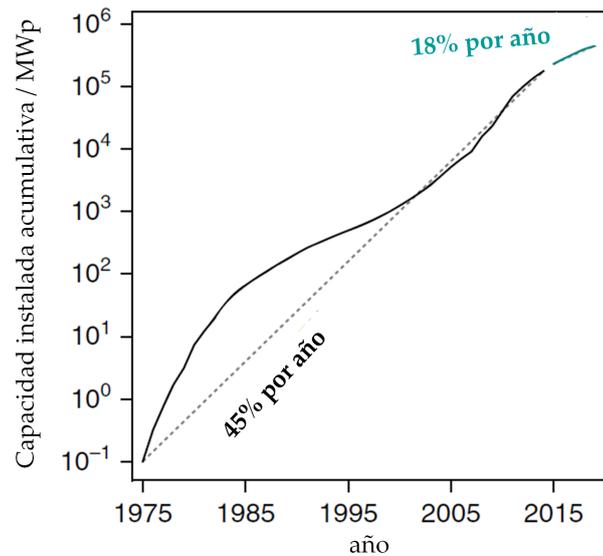


FIGURA 1.2: Capacidad fotovoltaica acumulada instalada a nivel mundial en los últimos años. En verde, proyección de incremento de capacidad instalada en los próximos años.  $MW_p$  es una unidad utilizada que indica la máxima potencia fotovoltaica en unidades de MW de un dispositivo cuando la iluminación es frontal al dispositivo [7].

La energía solar alcanza la superficie terrestre en forma radiación electromagnética. Cuando un material interacciona con la radiación solar dando lugar a un aumento de su temperatura es posible el aprovechamiento de energía térmica. Los colectores solares son dispositivos que permiten el calentamiento de, por ejemplo, agua a modo de aprovechamiento de la energía provista por el sol.

La energía solar también puede interaccionar con ciertos materiales en ciertas condiciones de modo que se genera electricidad. En este caso la energía solar se aprovecha como energía eléctrica. Los dispositivos fotovoltaicos permiten transformar la luz provista por el sol en electricidad mediante el efecto fotovoltaico descrito por Becquerel [4]. Los procesos de conversión energética descritos no involucran emisiones de  $CO_2$ , por lo cual la energía solar se considera una energía limpia.

Si bien la capacidad de dispositivos fotovoltaicos se ha incrementado enormemente en las últimas décadas, aún en el año 2017 (ver figura 1.2) la energía solar sólo representó el 2% de la energía total generada a nivel global [5]. Esto muestra que el porcentaje de la matriz energética que se genera a partir de la energía solar es bajo, aún cuando ésta sea la energía renovable más abundante. Esto se debe a que en la actualidad el costo y eficiencia de las actuales celdas fotovoltaicas no permiten implementar la energía solar a gran escala. Por otro lado la capacidad de producción, instalación y distribución de estos dispositivos también es limitada [6].

Uno de los mayores desafíos para la implementación extendida de celdas solares es el alto costo de éstas en comparación a los combustibles fósiles. Por lo tanto, es necesaria una mejora en las tecnologías fotovoltaicas existentes en términos de eficiencia y costos. Para este fin, los esfuerzos de la comunidad científica se han abocado al estudio de nuevos materiales fotovoltaicos de bajo costo y mayor eficiencia.

Los intentos por convertir la energía lumínica en potencia eléctrica tienen su inicio en el descubrimiento del efecto fotovoltaico por Henri Becquerel en 1839. Becquerel observó la inducción de una corriente eléctrica por iluminación de un electrodo en una celda electroquímica, es decir entre dos electrodos sumergidos en un electrolito. Luego, el efecto fotovoltaico fue observado en electrodos semiconductores con electrolitos sólidos, y por lo tanto el estudio de materiales fotovoltaicos se enfocó en sólidos semiconductores [4].

Los semiconductores forman parte de un grupo diverso de sólidos inorgánicos covalentes, como por ejemplo Silicio, Germanio, GaAs, InAs, InP u óxidos que presentan mayor carácter iónico como el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , entre otros. El funcionamiento de las celdas solares se basa en la capacidad de estos materiales en interaccionar con energía lumínica. Cuando se irradia un material semiconductor con energía suficiente, se produce la promoción de electrones que se encuentran en la banda de valencia (conjunto de niveles de energía ocupados por electrones de los átomos que componen el material, **BV**) hacia la banda de conducción (conjunto de niveles de energía desocupados de los átomos que componen el material, **BC**). La diferencia en energía entre el estado ocupado de mayor energía de la BV, y el estado desocupado de menor energía de la BC se define como energía de *band gap* ( $E_g$ ). Mientras que los electrones en la banda de valencia no tienen movilidad, cuando se encuentran en la banda de conducción presentan gran movilidad. La promoción de electrones a la banda de conducción incrementa la conductividad del material, y puede ocurrir por absorción de un fotón que presente igual o mayor energía a la del  $E_g$ . En la figura 1.3 se esquematizan los diagramas de banda para materiales con distintas propiedades conductoras:

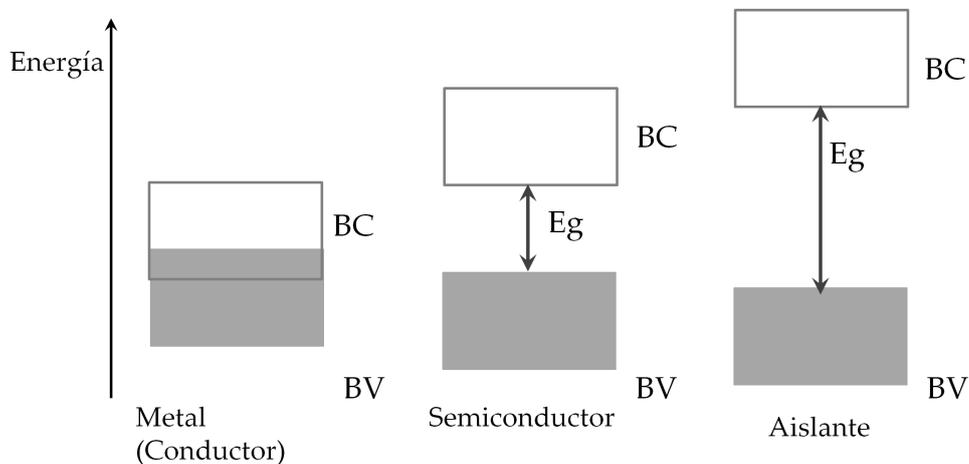


FIGURA 1.3: Representación de bandas de energía de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

La evolución de celdas solares basadas en semiconductores se agrupa en celdas solares de primera, segunda y tercera generación según su aparición cronológica y la tecnología que subyace a su funcionamiento [4]. Las celdas solares basadas en silicio son denominadas de primera generación ya que fueron las primeras en aparecer en forma comercial, ofrecidas en el año 1981 por el laboratorio Bell.

En la actualidad, este tipo de celdas solares domina el 80 % del mercado global, debido a que existe una amplia infraestructura dedicada a la producción de silicio derivada de la industria

microelectrónica. Aún cuando presenten mejores eficiencias de conversión para su costo de producción, existe una desventaja que es propia de este material. Debido a sus propiedades de interacción con la luz, es necesario una película de al menos  $100 \mu\text{m}$  para captar de modo eficiente la luz incidente del sol. Esto es una limitación respecto a la reducción del material necesario, y por lo tanto del costo de producción.

Esta limitación motorizó la investigación orientada a nuevos materiales y la utilización de poca cantidad de material para la preparación de una celda solar. A partir de los años '90, se obtuvieron resultados que mostraron que materiales como CdTe,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y CIGS (compuestos formados por Cobre, Indio, Galio y Azufre) presentaba buenas eficiencias con espesores de película del orden de  $1\text{-}2 \mu\text{m}$ . Este tipo de celdas solares basadas en películas delgadas fueron denominadas de segunda generación. Si bien mostraron eficiencias del 20% y aún mayores, la producción de este tipo de celdas requiere de procedimientos de alto costo. Es por esto que son utilizadas en aplicaciones aeroespaciales, donde el costo no es crítico [8].

Las celdas solares de tercera generación se encuentran actualmente en etapa de desarrollo por lo cual no están disponibles comercialmente. Algunos de estos dispositivos fotovoltaicos emergentes son:

**Celdas solares sensibilizadas con colorante:** conocidas como celdas de Grätzel, ya que el Dr. Michael Grätzel fue el primero en reportar este tipo de celda en el año 1991 [9] y ha aportado una gran cantidad de información acerca de la síntesis y preparación de este tipo de celdas.

**Celdas solares orgánicas:** basadas en el ensamblado de moléculas donoras y aceptores de electrones.

**Celdas solares de perovskitas:** basadas en materiales con estructura cristalina perovskita.

**Celdas solares sensibilizadas con Quantum Dots (QDots) o puntos cuánticos:** basadas en el ensamblado de óxidos de amplio  $E_g$  y nanocristales de pocos nanómetros de diversos materiales denominados puntos cuánticos (QDots).

Estos dispositivos se basan principalmente en el uso de materiales estructurados en la nanoescala, los cuales presentan interesantes propiedades, diferenciadas de los materiales masivos [10].

Los beneficios de este tipo de dispositivos radican en que permitirían bajar los costos de producción y desarrollar celdas solares flexibles. Además, las celdas sensibilizadas con QDots permitirían obtener eficiencias que superen el límite de Schokley-Queisser. Este es un límite termodinámico que describe la máxima eficiencia teórica que puede obtenerse a partir de un dispositivo fotovoltaico. Depende de la irradiación incidente, el  $E_g$  del material utilizado para la celda y otros parámetros del dispositivo fotovoltaico []. Algunos QDots pueden mostrar generación de múltiples portadores de carga (MEG) [11], que consiste en la generación de más de un portador de carga por absorción de un fotón. Este fenómeno permitiría superar el límite de Schokley-Queisser.

Las desventajas que presentan son las bajas eficiencias que se han alcanzado en la actualidad, y la baja estabilidad o vida útil de los dispositivos fabricados con estos materiales. El récord de la eficiencia fue del 40% para celdas de unión múltiple utilizando luz solar concentrada [12].

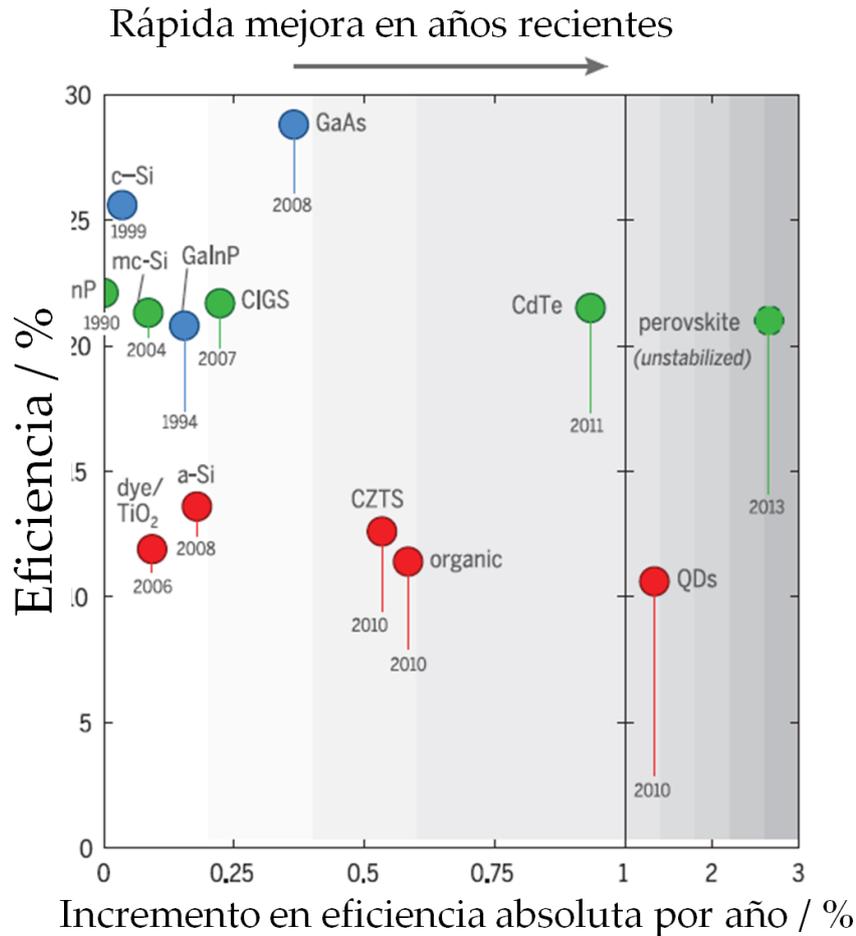


FIGURA 1.4: Eficiencia certificada de celdas solares basadas en distintos materiales y nanomateriales en función del incremento absoluto de eficiencia por año. Este valor se obtiene realizando la comparación entre la mayor eficiencia informada en el año que se indica por debajo de cada punto y la última eficiencia reportada en el año 2016 [13].

En la figura 1.4 se muestra el incremento en eficiencia en los últimos años para algunos tipos de celdas solares. Se observa en esta figura que los mayores avances en términos del incremento de la eficiencia han sido en las celdas solares de tercera generación basadas tanto en QDots como perovskitas. Esto muestra que este campo de estudio se encuentra en desarrollo y que es necesario continuar investigando en los materiales que forman las celdas solares sensibilizadas con QDots.

## 1.2. Preparación de distintos semiconductores nanoestructurados

La nanociencia estudia las relaciones fundamentales entre las propiedades y las dimensiones en la escala nanométrica de distintos materiales. Las estructuras o materiales de este campo de estudio presentan dimensiones típicas que abarcan desde el subnanometro hasta varios cientos de nanómetros. La nanotecnología se vale de los fundamentos establecidos por la nanociencia para diseñar, fabricar y aplicar los nanomateriales y nanoestructuras en la construcción de diversos dispositivos [14].

Los materiales nanoestructurados son aquellos que presentan al menos una dimensión en la escala nanométrica. De acuerdo al número de dimensiones que se encuentren en el rango nanométrico las nanoestructuras pueden designarse del siguiente modo (ver figura 1.5):

1) Cuando sólo una dimensión se encuentra en el orden nanométrico, la estructura se denomina 2D. Las películas delgadas de CdTe y CuInSe<sub>2</sub> utilizados en celdas solares de segunda generación son ejemplos de un material semiconductor 2D.

2) Si dos dimensiones se encuentran en el orden nanométrico, la estructura se denomina 1D. Los nanotubos de TiO<sub>2</sub> y las nanovarillas de ZnO son ejemplos de nanoestructuras semiconductoras 1D, que son utilizadas en QDDSC.

3) Cuando un material presenta las 3 dimensiones en el orden nanométrico, la estructura se denomina 0D. Un ejemplo de nanoestructuras semiconductoras 0D son los QDots de calcogenuros de metales del grupo II-IV, Ej, CdSe, PbS, utilizados en QDDSC.

Una consecuencia de la reducción del tamaño implica que la fracción de átomos superficiales aumenta. Por ejemplo, en un cubo de hierro de 1cm de lado, el porcentaje de átomos superficiales es del  $1.10^{-5}$  %. Si este cubo es dividido en cubos más pequeños de lado de 10 nm, el porcentaje de átomos superficiales se incrementa al 10 %, mientras que si presentara un lado de 1 nm el 100 % de los átomos se encontrarían en la superficie. Los átomos del interior se encuentran coordinados completamente por otros átomos, mientras que los átomos de la superficie se encuentran parcialmente coordinados y presentan, por lo tanto, distintas propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, cuando el semiconductor CdS varía desde su forma masiva a cristales de pocos nanometros el punto de fusión varía de 1600°C hasta 400°C y la presión requerida para inducir una transformación de fase cristalina disminuye de 9 GPa a 2 GPa. Por otro lado las propiedades ópticas y electrónicas también son sensibles al tamaño del nanocristal. Por ejemplo, el  $E_g$  del CdS puede modificarse desde 2,5 eV cuando se presenta en su forma masiva hasta 4,5 eV cuando presenta tamaño del orden de 1-2 nm [15]. Sin embargo este tipo de efectos no están relacionados con el aumento del número de átomos superficiales, sino con el confinamiento cuántico de los portadores de carga en una nanopartícula. Estos efectos serán descritos con mayor detalle en la sección 1.3.

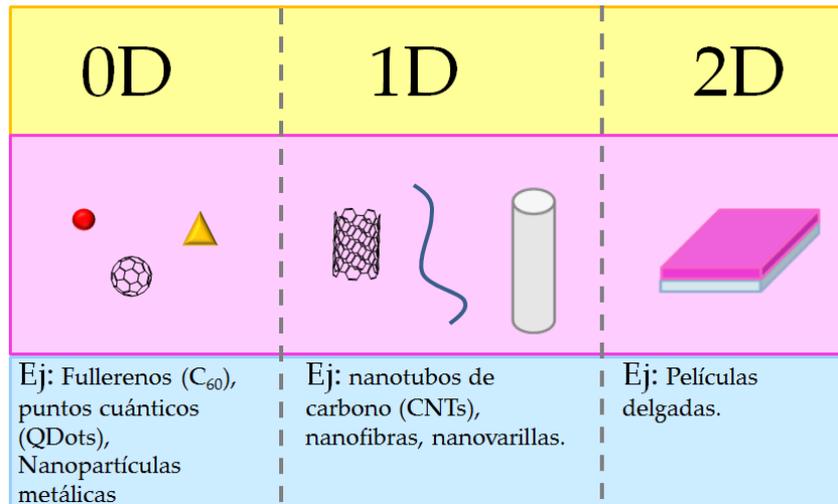


FIGURA 1.5: Esquema representativo de distintas nanoestructuras según la clasificación en 0 dimensiones, 1 dimensión o 2 dimensiones.

Los avances en nanociencia en las últimas décadas se deben a la mejora y optimización de técnicas de preparación y caracterización de nanomateriales. Por ejemplo, el desarrollo de técnicas de microscopía de alta resolución tales como la microscopía de efecto túnel (STM), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) han permitido el estudio y manipulación en gran detalle de nanoestructuras, inclusive hasta un nivel atómico.

Las formas de preparación de nanomateriales pueden clasificarse como “Bottom-up” (desde abajo hacia arriba) y “Top-down” (desde arriba hacia abajo) [16]. Las técnicas bottom-up refieren a la elaboración de un material desde el principio: átomo por átomo o molécula por molécula. Por ejemplo, en el crecimiento de un cristal, las especies, ya sean átomos, iones o moléculas, alcanzan la superficie y se incorporan a la estructura cristalina. La preparación de dispersiones coloidales es un ejemplo típico de Bottom-up. Las técnicas Top-down tienen como punto de partida el material masivo y a través de un grabado o molienda se obtiene una nanoestructura mediante la remoción de material. Si bien las técnicas Top-down permiten obtener un gran control en el tamaño y la geometría involucran equipamiento complejo y de alto costo ya que requieren de mucha energía para su funcionamiento. Entre las técnicas bottom-up y top down, el abanico de procedimientos es muy amplio. Éstos pueden basarse en procesos físicos o químicos, simples y de bajo costo, o requerir equipamientos y condiciones de operación de gran costo. A continuación se muestran a modo de ejemplo algunos procedimientos que son de uso extendido en la preparación de nanoestructuras semiconductoras 0D, 1D y 2D.

Las nanopartículas semiconductoras son preparadas comúnmente mediante nucleación homogénea en fase líquida o gaseosa, pero también pueden prepararse mediante nucleación heterogénea sobre un sustrato [14]. La nucleación homogénea requiere de la generación de una condición de sobresaturación para dar lugar a la nucleación y al subsiguiente crecimiento.

Para una dada aplicación práctica las condiciones de preparación deben ser controladas de modo de que las nanopartículas resultantes presenten tamaño idéntico (baja dispersión de

tamaños), igual forma o morfología e igual composición química y estructura cristalina. Un método de nucleación homogénea utilizado ampliamente en fase líquida para la preparación de nanopartículas semiconductoras que cumple con estos requerimientos es el método de inyección en caliente [17] (este será descrito en mayor profundidad en el capítulo 5).

En la preparación de nanopartículas también es necesario superar la gran energía superficial que surge como resultado del gran área superficial o gran relación área sobre volumen. La energía superficial aumenta con el área superficial, o el aumento de la fracción de átomos superficiales. Debido a esto todos los materiales nanoestructurados presentan una gran energía superficial y por lo tanto son termodinámicamente inestables o metaestables [14]. Para disminuir el área superficial, o energía superficial, las nanopartículas tienden a coalescer en el tiempo a través de maduración de Ostwald o aglomeración. Es por esto que se buscan estrategias para disminuir la energía superficial y prevenir que crezcan en tamaño.

Existen dos mecanismos de estabilización coloidal para nanopartículas: la estabilización electrostática y la estabilización estérica. Si bien se basan en principios diferentes ambos mecanismos dan lugar a una interacción repulsiva entre nanopartículas que evita la coalescencia de las mismas. Cuando un sólido se encuentra en contacto con un líquido se forma una doble capa eléctrica que surge por el reacomodamiento de cargas en la superficie del sólido y el líquido circundante. Cuando dos partículas se aproximan, las dobles capas se solapan desarrollando una fuerza repulsiva que previene su aglomeración. Este mecanismo es utilizado comúnmente en nanopartículas de óxidos semiconductores mediante la regulación del pH, que permite regular la carga superficial de las nanopartículas [14].

La estabilización estérica consiste en la incorporación de moléculas orgánicas en el medio de preparación que interactúan con la superficie del nanocrystal mediante un grupo funcional. Estas moléculas orgánicas denominadas ligandos actúan como una barrera con el medio y le imparten estabilidad coloidal a las nanopartículas.

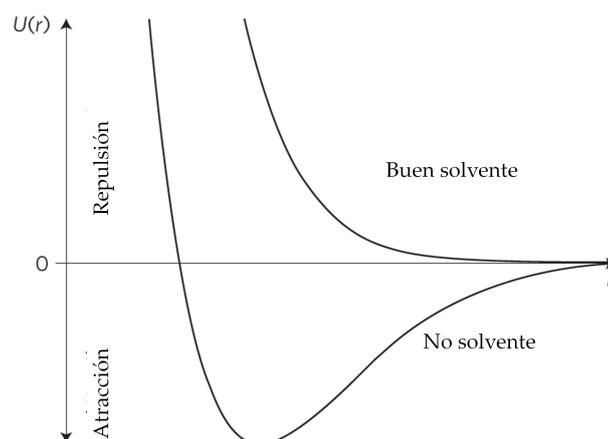


FIGURA 1.6: Diagrama de energía potencial en función de la distancia entre los ligandos de nanopartículas cuando éstas se encuentran en un buen solvente y en un no solvente.

Para nanopartículas estabilizadas estéricamente, un buen solvente implica una energía libre de Gibbs negativa de interacción de los ligandos con el solvente. La interacción de las cadenas entre sí en un buen solvente presenta una energía libre de Gibbs positiva en la medida en que

las nanopartículas se aproximan (ver figura 1.6). Esto causa que las nanopartículas se repelan unas con otras. Por otro lado, cuando los nanocristales son inmersos en un “no solvente”, la energía libre de Gibbs de interacción del ligando con el solvente es positiva. En este caso, existe una energía libre de Gibbs negativa en un rango de distancia como se muestra en la figura 1.6. En un no solvente, los nanocristales tienden a minimizar el contacto con el solvente circundante y, consecuentemente, a su agregación con otros nanocristales.

La síntesis de nanopartículas semiconductoras de tipo núcleo-capa o *core-shell* es posible mediante la síntesis de un núcleo de un material, y el recubrimiento del núcleo con una capa de otro material. Este tipo de estructuras también pueden prepararse en solución e involucran un crecimiento epitaxial de la capa sobre el núcleo, por lo cual ambos materiales deben presentar estructuras cristalinas similares. La capa se considera una extensión del núcleo pero con composición química diferente. Por ejemplo, para el crecimiento de una capa sobre un núcleo existente las condiciones de crecimiento deben ser controladas de modo que la nucleación homogénea no ocurra, y sólo el crecimiento proceda en la superficie de la nanopartícula [18].

Las estructuras 1D de materiales semiconductores también pueden prepararse desde diversas metodologías bottom-up mediante el crecimiento de un cristal. Para la formación de estructuras 1D es requerido el crecimiento anisotrópico, o favorecido en una dirección más rápidamente que en las otras. Distintos mecanismos conocidos resultan en un crecimiento anisotrópico. A modo de ejemplo se mencionan los siguientes mecanismos:

- Caras cristalinas que presentan distinta velocidad de crecimiento;
- Presencia de imperfecciones en direcciones cristalinas específicas como dislocación tornillo;
- Interacción preferencial de una cara con alguna especie o molécula que inhiba o promueva su crecimiento.

La síntesis de materiales nanoestructurados mediada por plantillas o “templates” es un método que se utiliza para fabricar nanovarillas, nanotubos y nanofibras. Por ejemplo, un template utilizado es la membrana anodizada de aluminio. Las membranas de alúmina presentan una estructura de poros uniformemente distribuida y paralelos que pueden controlarse desde los 10 nm hasta los 100  $\mu\text{m}$ . El material del template debe ser compatible con las condiciones de procesado, los materiales deben mojar las paredes internas de los poros, y la deposición del material debe comenzar en un extremo de la membrana y proceder hasta el otro extremo. Luego el template es removido mediante algún método químico [14].

Los métodos electroquímicos también son utilizados para la preparación de estructuras 1D y pueden basarse en distintos mecanismos de crecimiento. La electrodeposición se utiliza para reducir, por ejemplo un catión metálico, y depositar nanoestructuras metálicas sobre una superficie. También puede utilizarse para preparar algunos óxidos semiconductores. Por ejemplo, la electrodeposición de nanovarillas de ZnO puede realizarse, mediante la generación superficial de  $\text{OH}^-$  por reducción de una especie del electrolito en presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  para generar nanovarillas sobre un electrodo (esta forma de preparación será descrita en mayor detalle en el capítulo 3).

Por otro lado, el anodizado electroquímico de diversos metales, como el Al, el Ti y el Nb, dan lugar a la formación del correspondiente óxido semiconductor y a poros por oxidación y disolución del metal. Los poros crecen hacia el seno del electrodo dando lugar a la formación de nanotubos, por lo cual este tipo de preparación puede clasificarse como Top-down (esta forma de preparación se profundizará con mayor detalle en el capítulo 4) [19, 20].

Las estructuras semiconductoras 2D pueden ser preparadas por diversas técnicas. Una técnica que permite tener gran control en el espesor de la película es denominada *Molecular beam epitaxy* (MBE). En esta técnica los átomos o moléculas son evaporadas a partir de una fuente del material bajo condición de ultra alto vacío ( $\sim 1 \cdot 10^{-10}$  Torr). Los átomos o moléculas dan lugar a un crecimiento epitaxial de la película. El ambiente extremadamente limpio, el crecimiento a una velocidad lenta y la posibilidad de evaporar las fuentes de modo individual permiten la fabricación de nanoestructuras controlando de a una capa atómica. Si bien esta metodología de preparación es muy precisa, requiere de un equipamiento de alto costo.

Otro procedimiento utilizado comúnmente para la preparación de películas es la deposición química mediada por fase gaseosa o *Chemical Vapor Deposition* (CVD). En CVD se utiliza una reacción química en fase gaseosa de compuestos volátiles del material a depositar para producir un sólido no volátil que se deposita atomísticamente sobre un sustrato adecuado. CVD es una técnica muy versátil dado que es posible combinar distintas reacciones químicas para obtener un sólido deseado. Por ejemplo, la siguiente reacción de reducción en fase gaseosa puede utilizarse para la deposición de películas delgadas de Si [14]:



Como se mencionó anteriormente, los ejemplos de síntesis son mencionados como un modo introductorio a la preparación de distintas nanoestructuras semiconductoras. No pretende ser una enumeración completa del amplio abanico de técnicas disponibles para preparar nanoestructuras semiconductoras. De hecho, algunas de las técnicas mencionadas no se encuentran limitadas a las estructuras mencionadas sino que pueden usarse para preparar nanoestructuras de otro tipo. CVD puede ser utilizado para la preparación de nanoestructuras 1D y la deposición electroquímica también permite obtener nanopartículas y películas delgadas soportadas sobre un sustrato.

### 1.3. Propiedades electrónicas y ópticas de semiconductores nanoestructurados

Como se mencionó en la sección anterior, los materiales nanoestructurados presentan propiedades diferenciadas del material masivo. Para describir como son las propiedades de semiconductores nanoestructurados, se introducirán en primer lugar conceptos generales sobre las características electrónicas y ópticas de semiconductores. Luego, se detalla como cambian las propiedades ópticas y electrónicas respecto al masivo cuando los semiconductores presentan escala nanométrica.

### 1.3.1. Propiedades electrónicas y ópticas de semiconductores

Una de las propiedades claves de los semiconductores que los vuelve útiles para la conversión de energía es la estructura de niveles de energía electrónicos de los mismos. El modelo que se utiliza para describir la estructura electrónica de semiconductores es la teoría de banda de sólidos. Este modelo se basa en la teoría de orbitales moleculares que contempla la interacción de orbitales atómicos para generar orbitales moleculares con nuevas energías. En una red periódica de átomos o iones se considera la interacción de conjuntos de orbitales debido al gran número de átomos que hay en el arreglo cristalino. Cada átomo individual contribuye a un grupo de orbitales atómicos para formar bandas.

La banda de valencia de un semiconductor está compuesto por el conjunto de niveles de energía de electrones ocupados (niveles de menor energía), mientras que la banda de conducción por el conjunto de niveles electrónicos desocupados. Por ejemplo, en el caso del  $\text{TiO}_2$ , la banda de valencia posee un carácter similar a los orbitales 2p de los átomos de oxígeno, mientras que la banda de conducción está compuesta por los orbitales d del titanio [21].

El nivel de mayor energía de la banda de valencia y el de menor energía en la banda de conducción son denominados bordes de banda. La diferencia de energía entre estos bordes de banda consiste en la energía de *band gap* o  $E_g$  como se muestra en la figura 1.7. Es común encontrar en bibliografía la representación simplificada de las bandas de un semiconductor donde se indica la energía de las bandas como se muestra en la figura 1.7a.

Los electrones y huecos pueden moverse libremente a través del cristal bajo el efecto de un potencial periódico definido por la estructura de red cristalina, y su movimiento está caracterizado por la energía y el vector de onda, una medida del momento mecanocuántico del electrón o el hueco  $p = \hbar k$  (donde  $p$  es el momento,  $\hbar$  es la constante de Planck reducida, y  $k$  es el vector de onda). Estos efectos están resumidos en una curva de dispersión de energía (ver figura 1.7b) donde se grafican los niveles de energía permitidos,  $E$ , en función de los vectores de onda,  $k$ , permitidos. Dada la expresión clásica de la energía para una partícula libre  $E = p^2/2m$ , la dispersión de las bandas puede ser aproximada por la siguiente expresión:

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + E_g \quad (1.2)$$

donde el subíndice  $c$  refiere a la banda de conducción. Existe una distribución continua de estados permitidos en un cristal masivo y la banda depende con  $k^2$ , y la curvatura de la banda es característica de la masa efectiva del electrón y huecos excitados. La estructura de banda graficada en la figura 1.7b es un modelo más complejo que la simple representación de niveles de energía de la figura 1.7a.

El valor de  $E_g$  es quizás una de las características más importantes de un material semiconductor. Las energías típicas de los materiales semiconductores van de 0,3 eV a 3,5 eV. Mientras que la energía de los bordes de banda determinan la reactividad química de un material semiconductor,  $E_g$  determina sus propiedades ópticas y electrónicas.

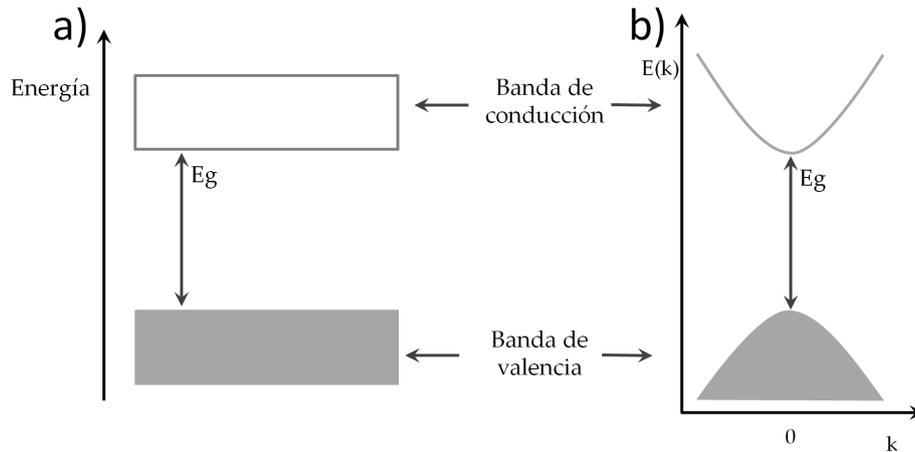


FIGURA 1.7: a) Diagrama de bandas en un material semiconductor b) Curva de dispersión de energía en función de  $k$  para un semiconductor alrededor de  $k=0$ .

En un semiconductor la transición electrónica más importante para conversión de energía es la excitación óptica de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La absorción de un fotón con energía igual o mayor a la de  $E_g$  promueve la excitación de un electrón a la banda de conducción, dejando una vacancia electrónica o hueco en la banda de valencia. El conjunto del electrón y el hueco se denominan excitón o par electrón-hueco. La formación del excitón es el primer paso hacia la conversión de energía óptica en energía eléctrica como se detallará en las siguientes secciones. Materiales de gran energía de  $E_g$  como el  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV) absorben a longitudes de onda cortas en el rango UV, y materiales de  $E_g$  chicos, como el CdTe (1,48 eV) absorben fotones de mayor longitud de onda que se encuentran en el rango visible.

Para describir la absorción de luz en sólidos es posible utilizar una versión adaptada de la ley de Lambert y Beer que describe la absorbancia de un material:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \alpha l \quad \text{con} \quad \alpha = c\epsilon \quad (1.3)$$

En esta ecuación  $A$  es la absorbancia,  $I_0$  es la intensidad de luz incidente,  $I$  es la intensidad de luz transmitida,  $l$  es el camino óptico o espesor de la película,  $\epsilon$  es el coeficiente extinción molar y  $c$  es la concentración. Debido a que en un sólido la concentración es constante se utiliza  $\alpha$  y el espesor de la película sólida para describir la absorbancia.

A la longitud de onda de interés, las transiciones electrónicas de una banda a la otra deben estar permitidas ópticamente para presentar un alto coeficiente de extinción molar. Dado que el momento de los fotones ( $\frac{h}{\lambda}$ ) es pequeño comparado al momento del cristal ( $\frac{h}{a}$ ; y  $a$  es la constante de red), el momento de los electrones debe ser conservado durante la absorción de fotones [22]. Las transiciones directas son aquellas que presentan momento constante como se esquematiza con flechas negras en la figura 1.8a. Las transiciones ópticas indirectas ocurren con un cambio en el momento como se esquematiza con flechas rojas en la figura mencionada. La transición óptica indirecta es posible cuando un fonón<sup>1</sup> proporciona el momento necesario para el electrón. Dado que una transición indirecta requiere una colisión de tres cuerpos (fotón, electrón y

<sup>1</sup>Un fonón es un modo cuantizado vibratorio que se halla en la red cristalina de un sólido [23].

fonón) ocurre con menor frecuencia y por lo tanto el coeficiente de extinción molar para este tipo de transiciones es menor.

Los semiconductores directos son aquellos cuya transición óptica que corresponde a  $E_g$  es directa (Ver figura 1.8a). Existen casos, como el Si, donde el mínimo de la banda de conducción no se encuentra en  $k=0$  (ver figura 1.8b), por lo cual la transición óptica asociada a la energía de *band gap* es indirecta, y este tipo de semiconductores son denominados indirectos.

Un parámetro utilizado para caracterizar la absorción de la luz es la profundidad de penetración óptica. Esta cantidad está definida como  $\alpha^{-1}$ . Por ejemplo para Si,  $\alpha = 10^2 \text{ cm}^{-1}$  que implica que más de  $100 \mu\text{m}$  de Si deben ser utilizados para absorber la luz incidente de modo efectivo. En los semiconductores directos,  $\alpha$  presenta valores del orden de  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que la luz no puede penetrar más profundo que  $1 \mu\text{m}$  dado que la luz es esencialmente absorbida por el material. Por esto se realizan grandes esfuerzos en preparar dispositivos de capa delgada de este tipo de materiales, ya que es posible absorber gran cantidad de luz en sólo  $1 \mu\text{m}$ .

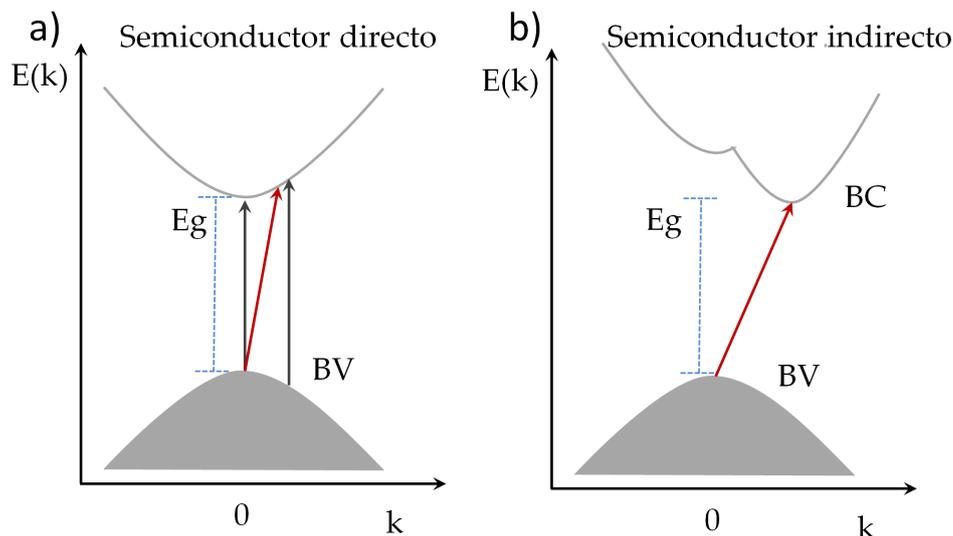


FIGURA 1.8: Esquemización de transiciones ópticas directas (flechas negras) e indirectas (flechas rojas) en un semiconductor a) directo e b) indirecto.

Otra propiedad importante de los semiconductores es la conductividad eléctrica. Para lograr mayor conductividad en un semiconductor se realiza un dopaje, que consiste en la introducción de átomos distintos (impurezas) a los del material. Los semiconductores sin dopaje se denominan intrínsecos, mientras que aquellos que presentan dopaje se denominan semiconductores extrínsecos. Dependiendo si los átomos dopantes presentan mayor o menor cantidad de electrones en comparación al elemento constituyente del semiconductor, pueden resultar en semiconductores tipo n (impurezas o átomos dopantes donores de electrones) o tipo p (impurezas tomadoras de electrones). Estas impurezas introducen estados electrónicos en el  $E_g$ . Los estados donores se ubican usualmente cerca del borde de la banda de conducción, y los estados aceptores se ubican cerca del borde de banda de valencia (ver figura 1.9). Dependiendo la

diferencia en energía de estos estados con las bandas correspondientes, electrones pueden ser excitados térmicamente a la banda de conducción y huecos a la banda de valencia [22].

En los materiales semiconductores, tanto los electrones como los huecos (o vacancias electrónicas) son portadores de carga. Aunque la movilidad de los huecos está en realidad especificada por la movilidad de la colección de electrones restantes en la banda de valencia, un hueco puede ser tratado formalmente como una partícula discreta con una carga eléctrica positiva. La conductividad en un material puede caracterizarse mediante la concentración de portadores de carga. Un factor clave que controla el equilibrio de concentración de electrones y huecos en un semiconductor intrínseco es  $E_g$ . Dado que la excitación térmica requerida para producir promoción de electrones a la banda de conducción es  $E_g$  la concentración de equilibrio puede ser descripta utilizando la relación de Boltzmann:

$$n_i p_i = N_v N_c \exp -\frac{E_g}{kT} \quad (1.4)$$

En esta ecuación  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura, y  $n_i$  y  $p_i$  son las concentraciones de equilibrio de electrones y huecos respectivamente en un semiconductor intrínseco.  $N_v$  y  $N_c$  son la densidad efectiva de estados en la banda de valencia y conducción, respectivamente ( $N_v N_c = 1.10^{38} \text{ cm}^{-6}$ ). De la ecuación 1.4 se desprende que un aumento de temperatura produce un aumento exponencial de la concentración de huecos y electrones.

La introducción en la red cristalina de átomos o especies que son distintas a la del material semiconductor se denomina dopado. Si la energía de los niveles del dopante son cercanos a la banda de conducción o valencia, son denominados aceptores o donores, respectivamente. Debido a que las concentraciones de transportadores de carga son bajas en semiconductores intrínsecos, aún concentraciones bajas de impurezas o dopante presentan un gran impacto en la conductividad de un semiconductor intrínseco. En el caso de los semiconductores tipo n, la concentración de electrones puede igualarse directamente a la concentración de dopante. Del mismo modo, en los semiconductores tipo p la concentración de huecos puede igualarse a la concentración de dopante.

Los portadores de carga predominantes son denominados portadores mayoritarios; los electrones son los portadores mayoritarios en un semiconductor tipo n y los huecos son los portadores de carga mayoritarios en un semiconductor tipo p.

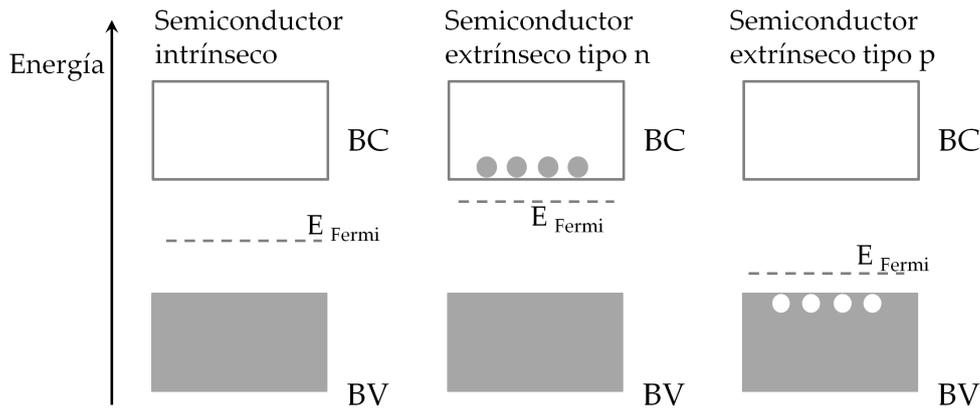


FIGURA 1.9: Diagramas de energía para semiconductores sin dopaje (intrínseco) y con dopaje (extrínseco) de impurezas donoras (tipo p) yceptoras (tipo n) de electrones

El nivel de Fermi de cualquier fase es definida como el nivel de energía donde la probabilidad de encontrar un electrón es de  $\frac{1}{2}$ . En un semiconductor intrínseco a  $T = 0\text{ K}$  el nivel de Fermi está localizado a la mitad del *band gap*. En esta condición los estados de la banda de valencia estarían completamente ocupados y los de la banda de conducción estarían desocupados. La probabilidad de encontrar entonces un electrón iría de 1 en la banda de valencia a 0 en la banda de conducción y alcanzaría un valor de  $\frac{1}{2}$  a la mitad del gap (aún cuando no hay en realidad estados electrónicos para este valor de energía). Para un semiconductor dopado, la energía del nivel de Fermi será desplazado del mid-gap debido a que el dopado modificará la probabilidad de encontrar un electrón. Por ejemplo, si el semiconductor está dopado con donores la banda de conducción tenderá a presentar electrones, con lo cual el nivel de Fermi se desplaza a valores de energía cercanos al borde de la banda de conducción para un semiconductor tipo n. Por otro lado, si se introducen aceptores el nivel de Fermi se desplaza a valores de energía cercanos a la energía del borde de banda de valencia (ver figura 1.9). Cuando la concentración de dopante es extremadamente grande, el nivel de Fermi puede traspasar el borde banda. En este caso, el semiconductor se vuelve degenerado presentando un comportamiento metálico [22].

### 1.3.2. Confinamiento en nanomateriales semiconductores

Los materiales en la nanoescala muestran frecuentemente un comportamiento que es intermedio entre los de un sólido macroscópico y un sistema molecular o cluster atómico. Este comportamiento se observa claramente en los nanocristales de calcogenuros de metales del grupo II-IV o también denominados puntos cuánticos. Los puntos cuánticos (QDots) son partículas inorgánicas de forma esférica que presentan diámetros de entre 2 nm y 50 nm (correspondiente a cientos o miles de átomos). Los QDots caen en un régimen de tamaño mesoscópico entre el orden molecular y el masivo y por lo tanto, presentan características físicas reminiscentes a ambos extremos. Por ejemplo, del mismo modo que un semiconductor masivo los QDots presentan un espectro de absorción ensanchado y gran fotoestabilidad; por otro lado, de modo similar a colorantes moleculares, los QDots pueden presentar un espectro de emisión fluorescente angosto y un gran rendimiento cuántico de fotoluminiscencia [24].

Además, las propiedades ópticas de los QDots son extremadamente sensibles al tamaño preciso del nanocrystal, permitiendo un control fino de estas propiedades con el control del tamaño (Ver figura 1.10). El espaciamiento entre niveles en QDots se incrementa cuando el tamaño disminuye. La longitud de onda de emisión de un mismo material puede variarse en 1 eV mediante el tamaño del nanocrystal. Estas propiedades diferenciadas del material masivo han atraído mucha atención de estos materiales por su potencial en dispositivos optoelectrónicos como *Light emission Diodes* (LEDs), celdas solares y marcadores fluorescentes [24].

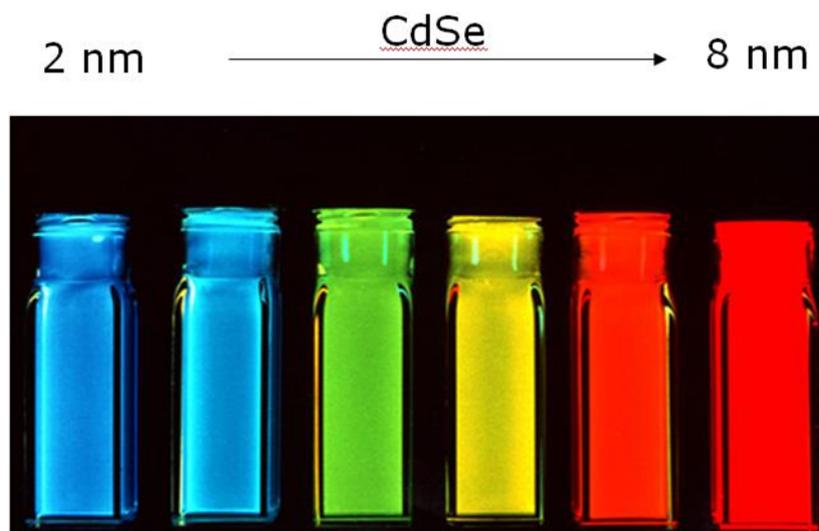


FIGURA 1.10: Imagen de muestras de nanocristales coloidales de CdSe de distintos tamaños irradiadas bajo irradiación UV, donde se aprecia las distintas longitudes de emisión fluorescente para los distintos tamaños [25].

El estudio de QDots desde los enfoques de “molécula” o “cristal” ha guiado distintos abordajes teóricos para el entendimiento de los estados energéticos de los QDots. En uno de estos abordajes, se adopta la perspectiva bottom-up en la cual las propiedades de los QDots de mayor tamaño son construidas desde una adición secuencial de átomos individuales a una partícula núcleo. Esto se muestra en la figura 1.11 donde se observa que los niveles energéticos de un QDot son discretos, su densidad es mucho mayor, y su espaciamiento es mucho menor que los niveles correspondientes a los de un átomo individual, una molécula o un cluster atómico. Debido a que estos materiales presentan niveles energéticos discretos, son denominados QDots, pero el concepto de bandas de energía aún puede usarse. Los estados de mayor energía ocupados interactúan para formar la banda de valencia de la nanopartícula. De modo similar, los estados desocupados de menor energía interactúan para formar la banda de conducción de la nanopartícula.

Otro abordaje en el estudio de QDots consiste en el “top-down”, en la cual se considera las propiedades de un cristal masivo que son modificadas por el tamaño finito de un QDot. Esta perspectiva ha probado ser particularmente útil principalmente, por que es posible realizar analogías con los modelos de mecánica cuántica, en particular la partícula en una caja que provee un punto de partida conveniente para el entendimiento fundamental de la estructura electrónica de los QDots y su dependencia con el tamaño.

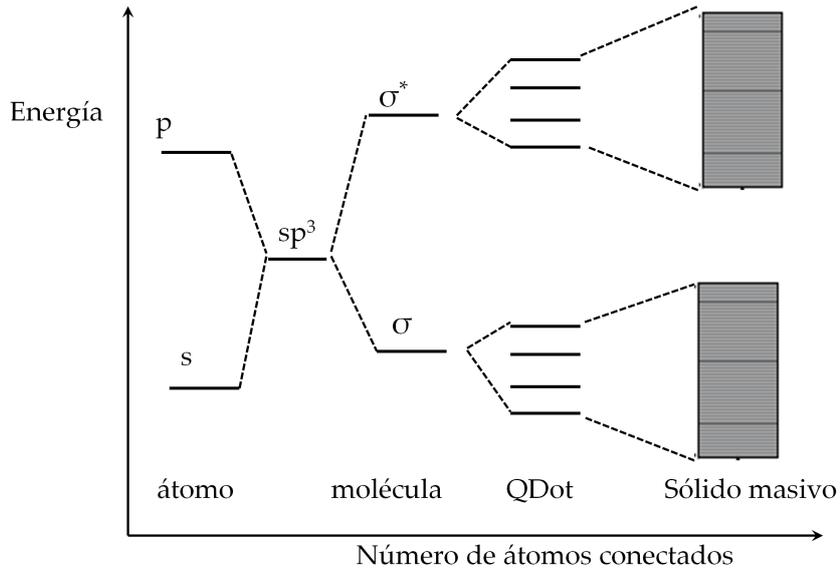


FIGURA 1.11: Ilustración esquemática de la formación de bandas de energía desde orbitales atómicos para número creciente de átomos interactuantes de una especie hipotética. En la medida en que el número de átomos aumenta, el espaciamiento entre los niveles de energía disminuye.

Las propiedades ópticas dependientes del tamaño en puntos cuánticos de CdSe, como en tantos otros materiales semiconductores se deben a efectos de confinamiento cuántico. Los efectos de confinamiento cuántico no son igualmente importantes para todos los nanocristales semiconductores, pero son significativos cuando el tamaño del nanocristal se aproxima al tamaño natural del electrón y el hueco. Este rango de tamaño, conocido como radio de Bohr ( $a_B$ ), está definido en analogía al radio de Bohr de un electrón en un átomo de hidrógeno, y puede ser calculado utilizando el radio de Bohr del átomo de hidrógeno ( $a_0$ ) como se muestra en la siguiente expresión [24]:

$$a_B = \epsilon \frac{m_0}{m^*} a_0 \quad (1.5)$$

En la ecuación 1.5  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material,  $m_0$  es la masa del átomo de hidrógeno, y  $m^*$  es la masa efectiva de la cuasipartícula. Cuando el electrón y el hueco se encuentran confinados en un mismo espacio, ya sea mediante una atracción coulombica o por un límite dado por el tamaño de una nanopartícula, forman una cuasipartícula denominada excitón. El radio de Bohr del excitón puede ser calculado a partir de la expresión de su masa reducida  $m_{exc}^{*-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$  y define la escala en la cual los efectos de confinamiento cuántico son importantes. En la tabla 1.1 se exponen valores de  $a_B$  de algunos materiales semiconductores [24, 26, 27]. Como se observa en la tabla, el confinamiento cuántico puede encontrarse en distintos rangos de tamaños, desde 2 nm en CdS, hasta 100 nm en PbS, dependiendo del valor de la constante dieléctrica como enuncia la ecuación 1.5.

CUADRO 1.1: Radio de Bohr ( $a_B$ ) en nm para distintos materiales semiconductores

Material	CdS	CdSe	CdTe	PbSe	PbS	ZnO	SnO
$a_B/\text{nm}$	2	4	5	55	104	2	3

La mayor consecuencia del límite físico que imparte el QDot es la condición de contorno para las funciones de onda de huecos y electrones: las funciones de onda deben caer a cero en el borde de los QDots. En analogía a las funciones de onda encontradas cuando se resuelve el problema de una partícula en un pozo de potencial de pared infinita, esta condición de contorno para el electrón y el hueco resulta en estados cuantizados para los estados energéticos permitidos del electrón y el hueco.

L. Brus ha sido pionero en la descripción mecanocuántica de las propiedades optoelectrónicas de QDots. En sus trabajos él ha proporcionado los principios fundamentales para el entendimiento de la estructura electrónica de nanocristales semiconductores [28-31].

En el modelo propuesto por Brus se considera un par electrón hueco confinado en un potencial ( $V(r)$ ) con simetría esférica del siguiente modo:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r \geq a \end{cases} \quad (1.6)$$

donde  $a$  es el radio de la esfera. Para esta función de potencial, la ecuación de Schrödinger es separable en funciones radiales y angulares y las soluciones resultantes son el producto angular y radial de las autofunciones. Mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger, el modelo de Brus arriba a la siguiente expresión que describe la energía del estado excitado de menor energía en un nanocristal esférico:

$$E_{g(\text{NC})}(r) = E_{g(\text{Masivo})} + \frac{\hbar^2}{8r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (1.7)$$

En la ecuación 1.7  $r$  es el radio del nanocristal,  $\hbar$  es la constante de Planck,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente,  $e$  es la carga del electrón y  $\epsilon$  es la permitividad dieléctrica.  $E_{g(\text{Masivo})}$  es la energía de *band gap* del material masivo, el segundo término representa la energía del estado excitado, y el último término es una corrección de primer orden al valor de energía obtenida del excitón que se debe a la atracción coulombica entre el electrón y el hueco.

De la expresión derivada por Brus se observa claramente que en la medida en que el tamaño del nanocristal disminuye la energía necesaria para promover un electrón al estado de menor energía de la banda de conducción se incrementa.

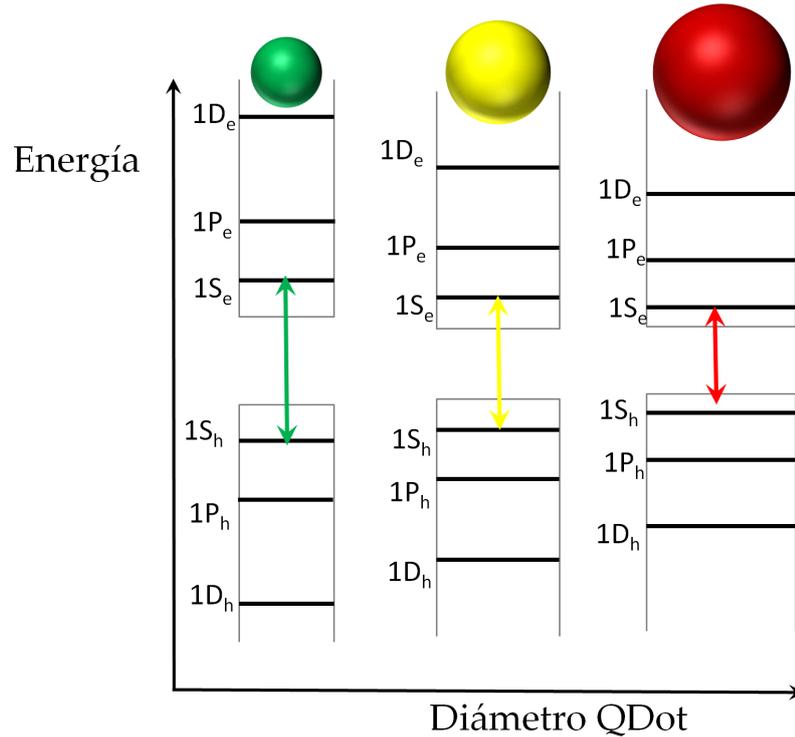


FIGURA 1.12: Ilustración de los niveles de energía cuantizados obtenidos para QDots de distintos tamaños mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger para un electrón y un hueco en un potencial de simetría esférica.

Aunque este modelo es simple da cuenta de varios aspectos fundamentales relacionados con las transiciones ópticas de los QDots. En primer lugar el modelo predice confinamiento cuántico con  $d^{-2}$ , en analogía a un electrón libre en un potencial cuadrado infinito. En segundo lugar, debido a que la interacción coulombica entre el hueco y el electrón depende con  $d^{-1}$ , se espera que la energía de confinamiento sea una contribución adicional a  $E_g$  de los QDots, con el tercer término actuando como una pequeña perturbación de estos estados. Por último, las funciones de onda están designadas mediante los número cuánticos,  $n$ ,  $l$  y  $m$ , de modo análogo a las funciones de onda del átomo de hidrógeno y pueden ser caracterizadas por funciones de onda como s, p y d. Las reglas de selección apropiadas para las transiciones ópticas basadas en el momento angular surgen de la simetría de estas funciones de onda. En la figura 1.12 se esquematizan los niveles de energía cuantizados que se obtienen a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger de un electrón y huecos confinados en una esfera. En este modelo se obtienen reglas de selección de  $\Delta n = 0$  y  $\Delta L = 0$  para las transiciones ópticas permitidas. En conclusión, se esperan transiciones ópticas entre estados que presenten el mismo valor de  $n$  y  $L$ .

El modelo de Brus coincide con resultados experimentales y permite describir  $E_g$  en función del tamaño para nanocristales con diámetros de hasta 3 nm. Para nanocristales de menor tamaño el modelo de Brus sobrestima  $E_g$  y esto se debe a que en el planteo del hamiltoniano no se contemplan efectos de la red cristalina del material ni la interacción de intercambio entre el hueco y el electrón.

## 1.4. ¿Cómo funciona una celda solar sensibilizada con QDots (QDSSC)?

Las celdas solares sensibilizadas con QDots son una variación de las celdas solares de Grätzel o celdas solares sensibilizadas con colorantes [9]. En este tipo de celdas se utilizan compuestos que absorban en el rango visible, ya que, como se observa en la figura 1.13, la mayor parte de energía que proviene por la irradiación solar en la tierra se encuentra en el rango visible.

Las celdas solares sensibilizadas con QDots (QDSSC) han recibido gran atención de la comunidad científica. Entre los factores que hacen atractivas a las QDSSC, se encuentra la posibilidad de la generación múltiple de excitones (MEG), mediante el cuál el exceso de energía cinética que un electrón posee (mientras que sea mayor al valor de  $E_g$  del material) es utilizada en la promoción de un segundo electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Mediante este mecanismo, la absorción de un fotón conlleva la generación de más de un excitón. El MEG ha sido reportado para fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados con QDots de PbS. El proceso de transferencia de energía para generar un segundo excitón es lento como resultado del confinamiento [11].

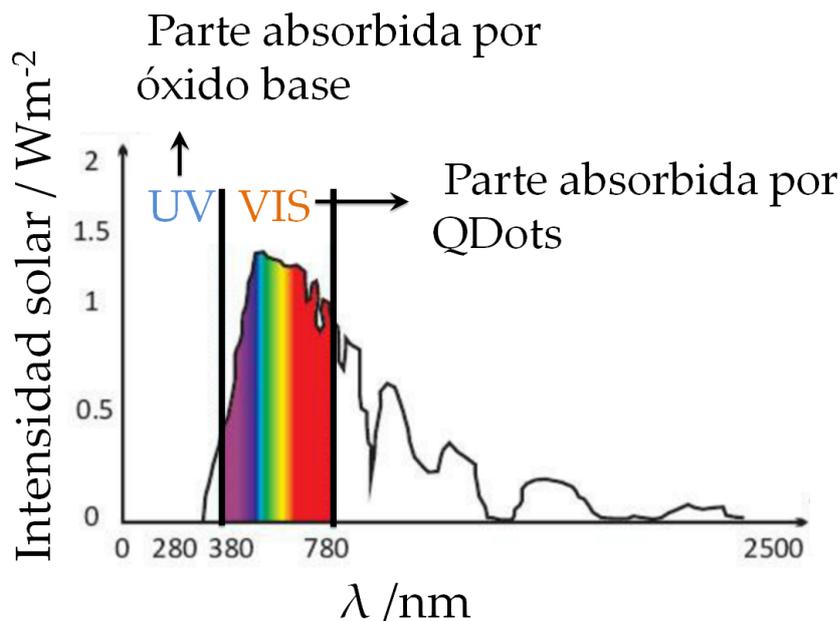


FIGURA 1.13: Espectro de irradiancia solar sobre la superficie de la tierra. En el espectro se indica que porción de dicho espectro es aprovechado por cada una de las partes que componen las solares de tipo QDSSC.

Este tipo de celdas solares se constituyen, esencialmente, por un fotoánodo que es la parte del dispositivo que se encarga de captar la luz solar y en donde se produce la excitación y extracción de electrones; un cátodo; y entre ambos electrodos una fase que presenta una cupla redox. Esta cupla presenta una especie oxidada capaz de captar electrones y una especie reducida capaz de donar electrones. Cuando la fase que se encuentra entre los electrodos es un electrolito, la celda se denomina de unión líquida.

El fotoánodo se encuentra formado por un óxido semiconductor base de  $E_g$  amplio ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) que actúa como capa transportadora de electrones. Además, los óxidos base utilizados

son mesoporosos, por lo cual, proveen un gran área superficial para soportar QDots [32].

Debido a que los óxidos semiconductores presentan gran energía de *band gap* (mayor a 3 eV), absorben fotones en el rango UV. Como se indicó anteriormente, la mayor energía que puede aprovecharse a partir de la irradiación solar se encuentra en el rango visible. Cuando el QDot absorbe la radiación visible, puede inyectar electrones excitados en el óxido base si la alineación de bandas de conducción es la adecuada. La modificación de un semiconductor de  $E_g$  amplio con un compuesto que absorbe en el visible se denomina sensibilización óptica. En el caso de la modificación del óxido con los QDots se amplía el rango de absorción del electrodo para la excitación y extracción de electrones.

La operación de la celda solar comienza con la absorción de un fotón por parte de los QDots, promoviendo un electrón a su banda de conducción. Luego de la fotoexcitación ocurre una transferencia de carga selectiva a las fases circundantes (este proceso se explicará en mayor detalle en el capítulo 2). Los QDots se seleccionan de modo que su banda de conducción presente mayor energía que la banda de conducción del óxido como se muestra en la figura 1.14. De este modo, el electrón puede ser transferido al  $\text{TiO}_2$  como se indica en la misma figura por las flechas blancas, y luego los electrones son extraídos a través de un contacto eléctrico. Como se mostró en la sección anterior, mediante el control del tamaño en los QDots, es posible controlar no sólo  $E_g$  sino la energía de los bordes de banda. Es decir que existe la posibilidad de, en un rango de energía, controlar la diferencia de energía entre la banda de conducción del QDot y la banda de conducción del óxido semiconductor base.

Por otro lado, los huecos fotogenerados remanentes en la banda de valencia son transferidos al electrolito mediante reacción con una especie reducida del electrolito. La especie oxidada difunde hasta el contraelectrodo o cátodo donde se reduce para regenerar la especie reducida. En celdas solares de unión líquida la cupla redox  $\text{S}^{2-} | \text{S}_x^{2-}$  es la más utilizada. Normalmente, cuando se utiliza esta cupla redox, la concentración de la especie oxidada es siempre más baja que la reducida para prevenir la recombinación con electrones en el óxido.

La eficiencia de colección de electrones depende en parte de que las cargas fotogeneradas no sufran otros procesos de recombinación. En la figura 1.14 se indican con flechas negras los caminos de recombinación que dan lugar a una disminución en la colección de cargas fotogeneradas y por lo tanto, a la eficiencia de la celda solar. Estos procesos son:

- 1) Recombinación del excitón en el QDot que puede ocurrir desde la banda de conducción o puede estar mediada por estados intermedios en el  $E_g$ .
- 2) Recombinación de electrones con especie oxidada del electrolito. Esto puede ocurrir desde los QDots o desde la fase transportadora de electrones.
- 3) Recombinación de los electrones inyectados en el óxido con huecos remanentes en el QDot (reacción electrónica de vuelta o denominada en inglés "Back electron transfer"). Los estados que se encuentran en la interfaz entre el óxido y el QDot pueden actuar como sitios de recombinación.

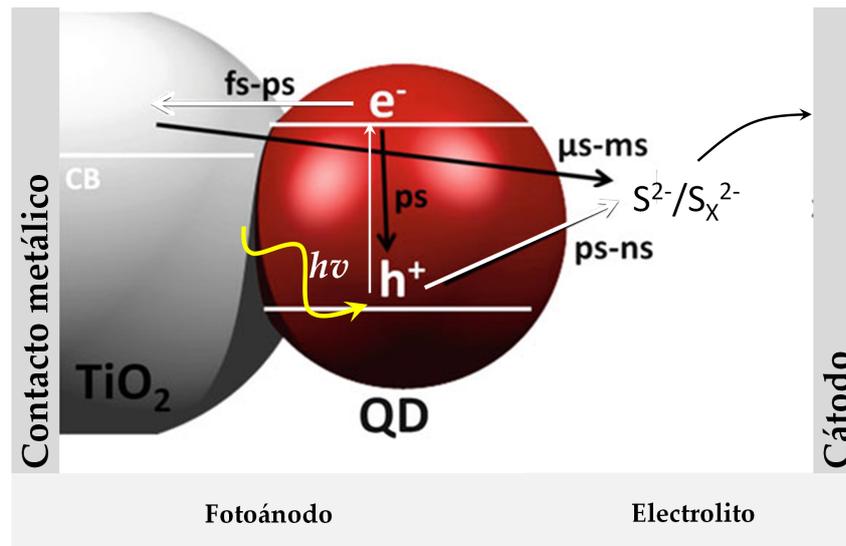


FIGURA 1.14: Diagrama de procesos que ocurren en el funcionamiento de una QDSSC. Las flechas blancas indican los procesos que permiten una colección eficiente de cargas, mientras que los procesos indicados con las flechas negras van en detrimento de la eficiencia de colección de carga. Los tiempos característicos de recombinación para los distintos procesos se indican sobre las flechas.

El  $\text{TiO}_2$  es la fase transportadora de electrones con propiedades más prometedoras, debido a que se muestra como un componente esencial para preparar dispositivos eficientes. Sin embargo, se ha observado que la micro/nanoestructura de estas películas afectan drásticamente el desempeño de estos dispositivos. Esto se debe a que la estructura porosa de esta capa facilita el transporte de los QDots coloidales generando inmovilización de mayores cantidades de QDots. Esta película suele ser preparada combinando distintos tipos de  $\text{TiO}_2$  para obtener un sustrato aceptor de electrones con mejores propiedades. Comúnmente, una capa transparente de  $\text{TiO}_2$  (diámetro de nanopartícula de 30 nm, espesor de capa 8  $\mu\text{m}$ ) es depositada sobre el contacto para garantizar mayor área superficial y mayor carga de QDots, mientras que una segunda formada por nanopartículas de mayor tamaño es aplicada para asegurar la dispersión de luz (diámetro de nanopartícula  $\sim 300$  nm, espesor de capa 4  $\mu\text{m}$ ).

A pesar del buen comportamiento de los sustratos mesoporosos, el transporte de electrones a través de un ensamblado desordenado de nanopartículas parece ser un aspecto que puede ser mejorado. De hecho, la estructuración de la capa de  $\text{TiO}_2$  en una morfología 1D más ordenada puede proveer mayor direccionalidad al camino de los electrones hasta la inyección en el contacto eléctrico (ver figure 1.15). En este contexto, el desarrollo de nanotubos y nanovarillas de  $\text{TiO}_2$  han surgido como una alternativa prometedora (se indagará más sobre la preparación y propiedades de nanotubos  $\text{TiO}_2$  en el capítulo 4).

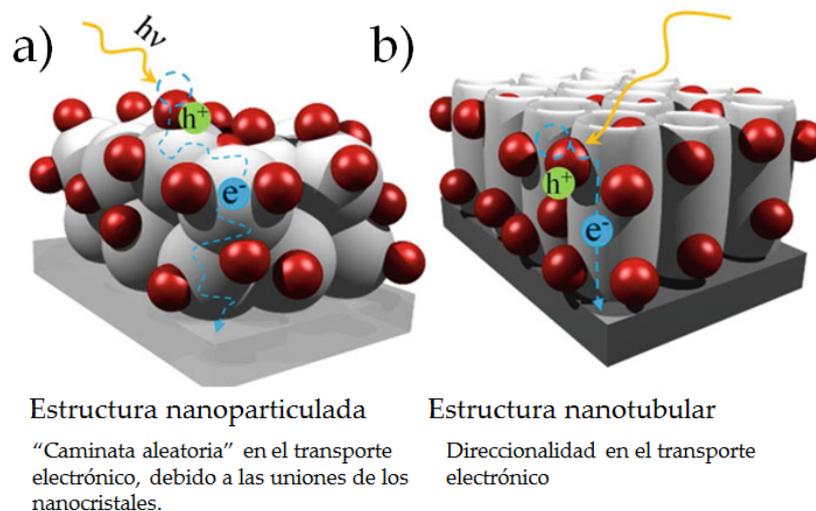


FIGURA 1.15: Esquema del camino transitado por un electrón en una QDSSC con película transportadora de electrones de a) Nanopartículas b) Nanotubos.

Además del  $\text{TiO}_2$ , otros óxidos como  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  han sido utilizados como aceptores de electrones en QDSSC. El  $\text{ZnO}$  es un semiconductor de  $E_g$  amplio que presenta grandes movilidades de electrones y puede ser preparado en distintas morfologías, en especial arquitecturas 1D.

El uso de un electrolito líquido presenta ciertas desventajas como la pérdida por evaporación o goteo del electrolito. Es por esto que también se estudian celdas solares de estado sólido, donde el electrolito es sustituido por una fase sólida conductora de huecos, en inglés *Hole Transporting Layer* (HTL). Los sólidos utilizados comúnmente como fase transportadora de huecos son o bien un material molecular denominado spiro-OMeTAD, o polímeros conductores de huecos, como distintos politiofenos. Una de las mayores limitaciones de las celdas QDSSC de estado sólido es la dificultad del HTL para penetrar a través de los poros de la matriz del óxido semiconductor, lo cual restringe el espesor de la misma. Aún cuando el uso de un transportador de huecos molecular facilita el llenado de los poros, no se han observado diferencias sustanciales.

Los récords de eficiencia de celdas solares de unión simple continúan incrementándose, pero hasta ahora las QDSSC se han acercado al límite teórico de máxima eficiencia [13]. El Si monocristalino ha alcanzado una eficiencia de 25 %, mientras que diversos materiales policristalinos (Si, CIGS, CdTe, perovskitas) han alcanzado el rango de 20-22 %. La mejor eficiencia para una QDSSC fue del 13 %.

Considerando la gran versatilidad de las propiedades de semiconductores nanoestructurados, y que aún no se han alcanzado las eficiencias máximas posibles para la QDSSC, resulta de gran interés el estudio de los materiales semiconductores nanoestructurados que se usan en QDSSC. Resulta de interés la caracterización tanto de los óxidos semiconductores como de los QDots que actúan como sensibilizadores ópticos.

## 1.5. Objetivos

En base al marco teórico presentado en las secciones anteriores, puede decirse que aún es necesario profundizar el estudio de materiales nanoestructurados semiconductores que presenten aplicación en QDSSC. En este sentido, es de importancia optimizar la síntesis para controlar las propiedades de los materiales. Por otro lado, también es de importancia la caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales preparados. Este escenario motivó el siguiente objetivo general para este trabajo de tesis:

**Objetivo General:** Optimizar técnicas electroquímicas y fotoelectroquímicas para caracterizar semiconductores nanoestructurados empleados en celdas solares sensibilizadas con QDots.

Contemplando el objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

**Objetivo 1:** Sintetizar nanovarillas de ZnO y nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

**Objetivo 2:** Sintetizar y modificar superficialmente QDots de CdSe, CdS y CdTe.

**Objetivo 3:** Caracterizar morfológica, química y espectroscópicamente los materiales nanoestructurados preparados.

**Objetivo 4:** Optimizar técnicas electroquímicas y fotoelectroquímica para caracterizar los materiales nanoestructurados preparados.

**Objetivo 5:** Sensibilizar ópticamente nanotubos de TiO<sub>2</sub> con distintos nanocristales de CdSe.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Prashant V. Kamat. «Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.7 (2007), pág. 2834.
- [2] *energygoal*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/>. Accedido:30-10-2018.
- [3] *P-n Junctions*. <https://pveducation.org/pvcdrom/welcome-to-pvcdrom/properties-of-sunlight>. Accedido:30-10-2018.
- [4] Oleksandr. Stroyuk. *Solar Light Harvesting with Nanocrystalline Semiconductors*. Vol. 99. Lecture Notes in Chemistry. Cham: Springer International Publishing, 2018, pág. 404.
- [5] *Solar photovoltaics*. <https://www.iea.org/topics/renewables/solar/>. Accedido:30-10-2018.
- [6] Nancy M. Haegel, Robert Margolis, Tonio Buonassisi, David Feldman, Armin Froitzheim, Raffi Garabedian, Martin Green, Stefan Glunz, Hans-Martin Henning, Burkhard Holder, Izumi Kaizuka, Benjamin Kroposki, Koji Matsubara, Shigeru Niki, Keiichiro Sakurai, Roland A. Schindler, William Tumas, Eicke R. Weber, Gregory Wilson, Michael Woodhouse y Sarah Kurtz. «Terawatt-scale photovoltaics: Trajectories and challenges». En: *Science* 356.6334 (2017), págs. 141-143.

- [7] Atse Louwen, Wilfried G. J. H. M. van Sark, André P. C. Faaij y Ruud E. I. Schropp. «Re-assessment of net energy production and greenhouse gas emissions avoidance after 40 years of photovoltaics development». En: *Nature Communications* 7 (2016), pág. 13728.
- [8] Armin G. Aberle. «Thin-film solar cells». En: *Thin Solid Films* 517.17 (2009), págs. 4706-4710.
- [9] Michael Grätzel. «Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells». En: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4.4 (1999), págs. 314-321.
- [10] Günter Schmid. *Nanoparticles: From Theory to Application: Second Edition*. Ed. por Günter Schmid. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [11] Matthew C Beard. «Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots». En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2.11 (2011), págs. 1282-1288.
- [12] *efficiency chart*. <https://www.nrel.gov/pv/assets//images/efficiency-chart.png>. Accedido:30-10-2018.
- [13] Albert Polman, Mark Knight, Erik C. Garnett, Bruno Ehrler y Wim C. Sinke. «Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges». En: *Science* 352.6283 (2016), aad4424-aad4424.
- [14] Guozhong Cao. *Nanostructures and Nanomaterials*. Vol. 2. World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology 1. Imperial College Press, 2004.
- [15] A. P. Alivisatos. «Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots». En: *Science* 271.5251 (1996), págs. 933-937.
- [16] Mostafa a. El-Sayed. «Small Is Different: Shape-,Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals». En: *Acc. Chem. Res* 37.5 (2004), pág. 326.
- [17] Al Rogach. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Ed. por Andrey L. Rogach. Vienna: Springer Vienna, 2008.
- [18] Alexander Eychmuller. «Structure and Photophysics of Semiconductor Nanocrystals». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 104.28 (2000), págs. 6514-6528.
- [19] Wei Wei, Kiyong Lee, Santosh Shaw y Patrik Schmuki. «Anodic formation of high aspect ratio, self-ordered Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes». En: *Chem. Commun.* 48.35 (2012), págs. 4244-4246.
- [20] A. C. Grimes y O. K. Varghese. *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. 2008, págs. 1-561.
- [21] Kevin Sivula y Roel van de Krol. «Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion». En: *Nature Reviews Materials* 1.2 (2016), pág. 15010.
- [22] Rüdiger Memming. *Semiconductor Electrochemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, págs. 3-40.
- [23] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.

- [24] Maryna I. Bodnarchuk y Maksym V. Kovalenko. «Engineering colloidal quantum dots». En: *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*. Ed. por Gerasimos Konstantatos y Edward H. Sargent. Vol. 30. 11. Cambridge: Cambridge University Press, 2007, págs. 1-29.
- [25] *Bawendi group at the MIT Department of Chemistry*. <http://nanocluster.mit.edu/research.php>.
- [26] Y. Gu, Igor L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien y G. F. Neumark. «Quantum confinement in ZnO nanorods». En: *Applied Physics Letters* 85.17 (2004), págs. 3833-3835.
- [27] Woong Lee, Min Chang Jeong y Jae Min Myoung. «Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) and thermal evaporation». En: *Acta Materialia* 52.13 (2004), págs. 3949-3957.
- [28] Louis Brus. «Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory». En: *The Journal of Physical Chemistry* 90.12 (1986), págs. 2555-2560.
- [29] L. E. Brus. «Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state». En: *The Journal of Chemical Physics* 80.9 (1984), págs. 4403-4409.
- [30] L. E. Brus. «A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites». En: *The Journal of Chemical Physics* 79.11 (1983), págs. 5566-5571.
- [31] R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson y L. E. Brus. «Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites». En: *The Journal of Chemical Physics* 80.9 (1984), págs. 4464-4469.
- [32] Prashant V. Kamat. «Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics». En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.6 (2013), págs. 908-918.



## Capítulo 2

# Técnicas de Caracterización de Materiales Semiconductores Nanoestructurados y sus Fundamentos

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de semiconductores nanoestructurados en el marco de esta tesis.

En primer lugar se describen fundamentos teóricos de fotoelectroquímica y los arreglos experimentales optimizados para distintas técnicas fotoelectroquímicas. Luego, se discuten aspectos teóricos y experimentales de espectroelectroquímica.

Por último, se describen las condiciones utilizadas en las caracterizaciones óptica y morfológica.

### 2.1. Caracterización fotoelectroquímica

La caracterización fotoelectroquímica es de gran importancia para obtener información de la interfaz de nanocristales semiconductores con un electrolito. Mediante estas técnicas es posible conocer los procesos que ocurren con los portadores de carga luego de la absorción de luz en un electrodo semiconductor en una celda electroquímica [1].

En esta sección se describen fundamentos relacionados con la caracterización fotoelectroquímica de semiconductores nanoestructurados tomando como punto de partida la descripción de la interfaz semiconductor|electrolito. Luego, se describen detalles de los arreglos experimentales utilizados para cada técnica fotoelectroquímica utilizada durante el desarrollo de esta tesis.

#### 2.1.1. Interfaz semiconductor|electrolito: conceptos básicos

Cuando un semiconductor es sumergido en un electrolito redox, los potenciales electroquímicos (nivel de Fermi) de ambas fases tienden a equilibrarse. El  $E_{redox}$  del electrolito, que se obtiene a partir de la ecuación de Nernst, puede identificarse con el nivel de Fermi de esta fase [2].

El contacto entre una superficie semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que los niveles de Fermi se equilibran. De este modo, se genera un gradiente de potencial tanto del lado de la solución como del lado del electrolito. En la figura 2.1 pueden observarse los diagramas de energía de ambas fases antes y después del contacto teniendo en

cuenta un semiconductor tipo n. En la figura 2.1a, puede observarse que el nivel de Fermi del semiconductor presenta mayor energía que  $E_{redox}$ . Para este caso en particular, el semiconductor debe transferir carga de portadores mayoritarios (electrones) al electrolito para alcanzar el equilibrio. Esto genera un déficit de electrones en la cercanía de la superficie generando que el nivel de Fermi del sólido disminuya su energía. En cambio, el nivel de Fermi del electrolito permanece constante debido a que la densidad de estados ocupados es suficientemente grande. Como resultado de esta transferencia de carga, se genera un potencial interfacial ( $V_{sc}$ ). El potencial del sólido en la superficie permanece constante (clavado en la superficie) ya que depende solamente de la composición de la solución. En consecuencia, al bajar el nivel del Fermi del sólido, las bandas de valencia y de conducción bajan su energía, dando lugar al doblado de bandas como se observa en la figura 2.1b [3]. Para la interfaz semiconductor|electrolito, es aceptado un modelo de tres capas, el cuál se encuentra esquematizado en la misma figura 2.1b: Una capa en el semiconductor, y dos capas en el electrolito.

La curvatura o doblado de las bandas es hacia arriba en caso de que se transfieran portadores de carga mayoritarios hacia la solución (como en el caso descrito), generándose una región de agotamiento. En el caso contrario, cuando la transferencia de carga promueve una acumulación de portadores de carga mayoritarios en el semiconductor, se forma una región de acumulación, y las bandas se doblan hacia abajo. Sobre el semiconductor se forma una capa (capa de Helmholtz) ya sea por la adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. Las cargas opuestas en el semiconductor (electrones, huecos, donores ionizados o estados aceptores) no están localizados solamente en el plano de la interfaz sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia el interior del semiconductor. A modo comparativo, para el caso de un metal, la carga, y por lo tanto la caída de potencial está concentrada en pocos angstroms desde la superficie al interior. Por lo tanto, cuando un metal es puesto en contacto con un electrolito la mayor parte de la caída de potencial está dada en la capa de Helmholtz en el electrolito. En la interfaz semiconductor|electrolito la caída de potencial interfacial ( $V_{sc}$ ) está dada mayormente en la fase semiconductor en la zona denominada región de carga espacial. Esta diferencia está dada por las distintas concentraciones de portadores de carga en un metal y en un semiconductor ( $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  para metales y  $10^{15} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  para semiconductores dopados). La capa de carga que se extiende desde la capa de Helmholtz hasta el seno del electrolito es denominada capa de Gouy-Chapman y es una región de la solución con exceso de iones cuya longitud depende de la concentración del electrolito [3].

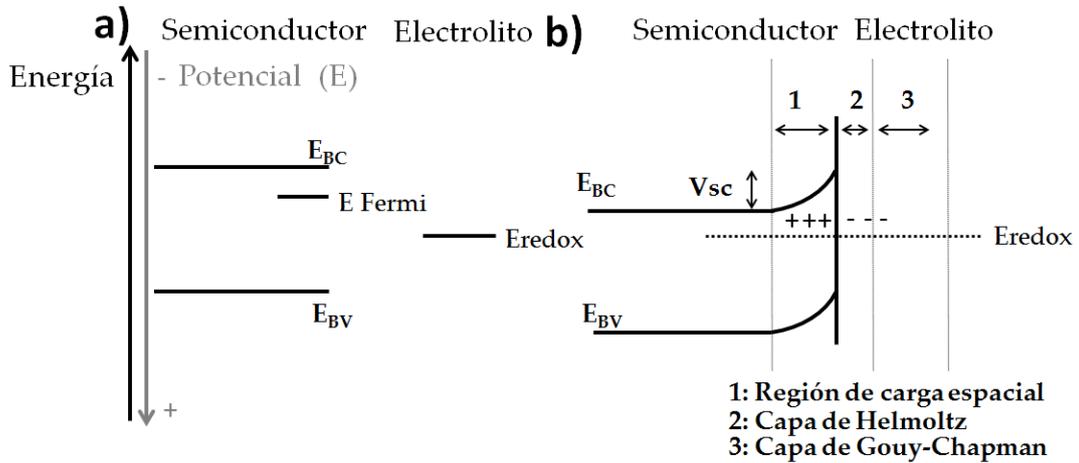


FIGURA 2.1: Esquema de los niveles de energía de una superficie semiconductor (tipo n) y un electrolito a) antes y b) después de ser puestas en contacto.

La distribución de carga, y por lo tanto, de potencial en la región de carga espacial en función de la distancia ( $V_{sc,x}$ , con  $x=0$  en la superficie del semiconductor) fue descrita por el modelo de Garret-Brattain [4]. En este modelo se considera del mismo modo que la descripción de la carga difusa en la capa de Gouy-Chapman. En el electrolito los portadores de carga son los iones, mientras que en un semiconductor los portadores de carga son huecos y electrones. Del mismo modo, puede describirse para un semiconductor intrínseco la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\frac{\partial^2 V_{sc,x}}{\partial x^2} = \frac{2e_0 n^0}{\epsilon \epsilon_0} \sinh\left(\frac{e_0 V_{sc,x}}{kT}\right) \quad (2.1)$$

donde  $e_0$  es la carga del electrón,  $n^0$  es la concentración total de portadores de carga libres,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del material semiconductor,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Esta ecuación diferencial de la variación del potencial en la región de carga espacial en el semiconductor puede ser identificada con la del potencial en el electrolito en la capa de Gouy-Chapman en la teoría de la capa difusa. La resolución de esta ecuación da lugar a una dependencia exponencial de el potencial decreciente desde la superficie hacia el seno del semiconductor del siguiente modo:

$$V_{sc,x} = V_{sc,0} \exp(-\kappa x) \quad (2.2)$$

donde  $\kappa$

$$\kappa = \left(\frac{2n^0 e_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Como se observa de las ecuaciones 2.2 y 2.3, la caída de potencial depende del parámetro  $\kappa$ , cuya inversa ( $\kappa^{-1}$ ) es una medida de la longitud de la región de carga espacial. El valor de  $\kappa^{-1}$  disminuye si la concentración de portadores de carga aumenta. De este modo, la longitud de la región de carga espacial depende del dopado. Si el semiconductor presenta poco dopado la carga necesaria para equilibrar los niveles de Fermi debe proveerse desde zonas más internas

del semiconductor y la región de carga espacial presenta mayor longitud comparada al mismo semiconductor con mayor dopado. La longitud de la zona de carga espacial puede encontrarse en el orden de entre 10 nm a 1000 nm, que es mucho mayor comparado a los valores típicos hallados para la capa de Helmholtz que presenta longitudes de entre 0,3 nm a 0,6 nm [5].

### Comportamiento corriente en función del potencial en oscuridad

Partiendo de este modelo para la interfaz semiconductor|electrolito se describirá como es la respuesta de corriente en función del potencial (curva IV) cuando un electrodo semiconductor se le aplica un sobrepotencial. Cuando el electrodo semiconductor es dispuesto en una celda electroquímica, y éste se conecta a una fuente de energía, es posible controlar el nivel de Fermi del mismo.

Los procesos que se describen a continuación son siempre considerando un semiconductor tipo n. La siguiente ecuación química representa la transferencia de carga en la interfaz electrodo semiconductor|electrolito:



La reacción **directa** de la ecuación química 2.4 consiste en la reducción de la especie oxidada de la solución ( $A_s$ ) por transferencia de electrones desde la superficie del semiconductor hacia la solución. La reacción **inversa** consiste en la oxidación de la especie reducida de la solución ( $A_s^-$ ) mediante la inyección de electrones desde la solución hacia el semiconductor.

La ecuación química 2.4 en combinación con un modelo cinético simple permite obtener una expresión para el comportamiento de corriente en función del potencial de un electrodo semiconductor [6].

En el equilibrio, la velocidad de electrones que fluyen desde semiconductor a la solución iguala la velocidad a la cual los electrones fluyen desde electrolito al semiconductor. Fuera del equilibrio las constantes de velocidad ( $k_{te}$ ) para estos procesos no se modifican. Por lo tanto cuando la concentración de reactivos y productos difiere de la concentración de equilibrio fluye una corriente en la interfaz. El modelo más simple de transferencia electrónica en la interfaz semiconductor electrolito supone una cinética bimolecular. En este modelo, la corriente depende linealmente de la concentración de electrones en la superficie del semiconductor ( $n_s$ ) y de la concentración de iones aceptores en la superficie que se encuentran disponibles para capturar cargas de la superficie del semiconductor ( $[A_s]$ ). De este modo las velocidades de transferencia electrónica para las reacciones directa ( $v_d$ ) e inversa ( $v_i$ ) pueden describirse mediante las siguientes expresiones:

$$v_d = k_{te} n_s [A_s] \quad (2.5)$$

$$v_i = k'_{te} [A_s^-] \quad (2.6)$$

En la ecuación 2.6 la concentración de estados aceptores en el semiconductor es incorporada en el valor de  $k'_{te}$ . En el equilibrio se cumple la siguiente condición:

$$k_{te}n_{se}[A_s] = k'_{te}[A_s^-] \quad (2.7)$$

donde  $n_{se}$  es la concentración de electrones en el equilibrio. A partir de esta ecuación se puede describir la velocidad de transferencia de carga fuera del equilibrio. La velocidad neta de transferencia electrónica hacia la solución  $-\frac{dn}{dt}$  es simplemente la velocidad de la reacción directa menos la velocidad de la reacción inversa. De las ecuaciones 2.5, 2.6 y 2.7 sigue:

$$-\frac{dn}{dt} = k_{te}n_s[A_s] - k'_{te}[A_s^-] \quad (2.8)$$

$$-\frac{dn}{dt} = k_{te}n_s[A_s] - k_{te}n_{se}[A_s] \quad (2.9)$$

$$-\frac{dn}{dt} = k_{te}[A_s](n_s - n_{se}) \quad (2.10)$$

Para describir la corriente interfacial puede utilizarse la ecuación 2.10 considerando que la corriente es la velocidad de transferencia electrónica multiplicada por la carga del electrón ( $e_0$ ) por el área del electrodo ( $A$ ) del siguiente modo:

$$I = -e_0A \left( -\frac{dn}{dt} \right) = -e_0Ak_{te}[A]_s(n_s - n_{se}) \quad (2.11)$$

La corriente  $I$  es negativa cuando ocurre una reducción en el electrodo, esto ocurre cuando  $n_s > n_{se}$  dado que el electrodo tiende a donar electrones a la solución. Del mismo modo, una corriente positiva o de oxidación fluye cuando  $n_s < n_{se}$  dado que en este caso la solución dona electrones al semiconductor.

La distribución de la concentración superficial de electrones depende del potencial aplicado ( $V$ ) respecto a  $V_{sc}$ . La siguiente función tipo Boltzmann, donde  $n_b$  es la concentración de electrones en el seno del semiconductor, describe la concentración superficial de electrones :

$$n_{se} = n_b \exp \left( -\frac{e_0V_{sc}}{kT} \right) \quad (2.12)$$

$$n_s = n_b \exp \left[ -\frac{e_0(V_{sc} + V)}{kT} \right] \quad (2.13)$$

Utilizando las ecuaciones 2.12 y 2.13 es posible obtener una expresión para la corriente neta en función del potencial que se muestra a continuación:

$$I = -e_0Ak_{te}[A]_sn_{se} \left[ \exp \left( -\frac{e_0V}{kT} \right) - 1 \right] = I_0 \left[ \exp \left( -\frac{e_0V}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.14)$$

La ecuación 2.14 sugiere que la corriente de reducción depende exponencialmente del potencial cuando éste  $V < 0$ , y es de signo opuesto e independiente del potencial cuando  $V > 0$ . Esta predicción puede explicarse cualitativamente teniendo en cuenta la velocidad de los procesos descritos en la ecuación química 2.4. La corriente neta a través de la superficie siempre está dada por la diferencia en la corriente de transferencia de carga interfacial de los procesos

directo e inverso. Cuando  $V > 0$ , el nivel de Fermi se corre a valores menores respecto del valor de equilibrio, dando lugar a la disminución de la concentración de electrones superficiales (ver figura 2.2). Esto afecta la velocidad de transferencia de carga disminuyendo la velocidad de transferencia de electrones del semiconductor al electrolito. Sin embargo, la velocidad de transferencia de electrones desde el electrolito al semiconductor permanece invariable. Es por esto que al aplicar un  $V > 0$  la corriente neta es independiente del potencial aplicado y esto se denomina régimen inverso.

Por otro lado, cuando  $V < 0$ , el nivel de Fermi se corre a un valor de energía por encima del valor de equilibrio aumentando la concentración de electrones en la superficie del semiconductor (ver figura 2.2). En esta situación, un mayor número de electrones se transfieren a la solución desde el semiconductor. Esto genera que la corriente presente un signo opuesto a la del régimen inverso. Dado que la concentración de electrones aumenta exponencialmente con el potencial aplicado según la ecuación 2.13, la velocidad directa también presenta una dependencia exponencial con el potencial aplicado. Dado que la velocidad del proceso de transferencia de electrones a la solución domina la velocidad global, la corriente neta depende exponencialmente del potencial aplicado.

Este comportamiento de corriente en función del potencial descrito por la ecuación 2.14, donde la corriente fluye predominantemente en una dirección de aplicación de potencial se denomina rectificación y es una característica de diodos eléctricos. Este comportamiento se ilustra en la figura 2.2 donde se muestra la curva de corriente en función del potencial a oscuras para una interfaz semiconductor| electrolito. Este gráfico es denominado curva IV.

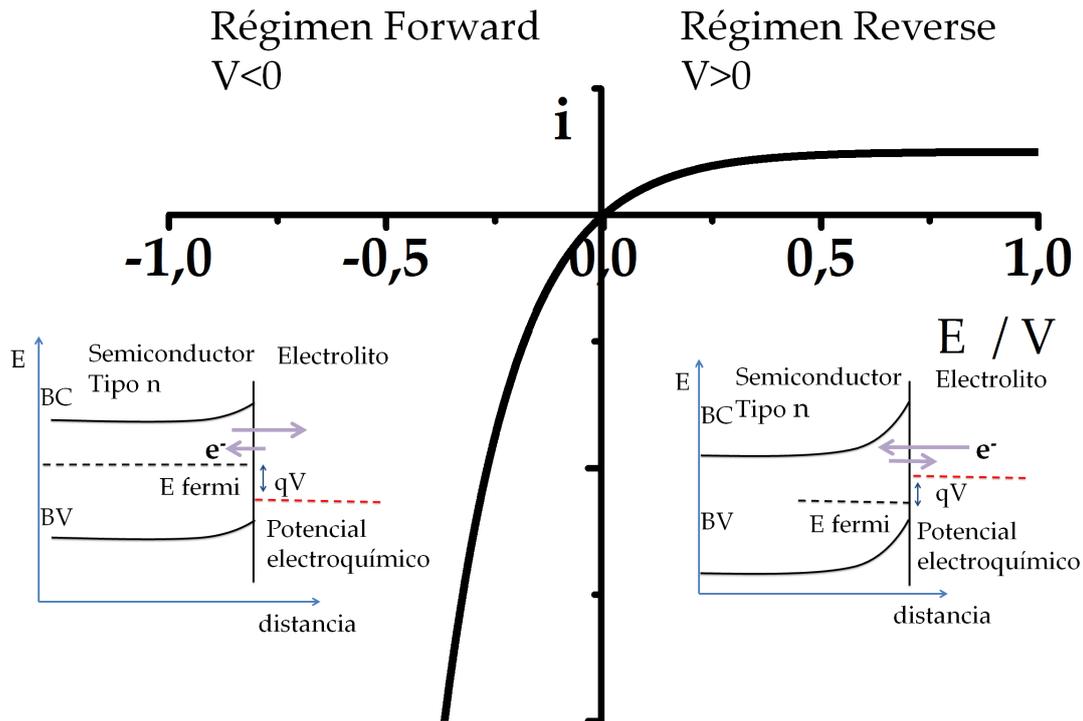


FIGURA 2.2: Curva IV en oscuridad para un semiconductor tipo n en contacto con electrolito. Se muestran también esquematizados los procesos de transferencia de electrones que son favorecidos tanto en el régimen directo como en el régimen inverso.

### Comportamiento corriente en función del potencial bajo iluminación

Para describir la curva IV de la interfaz bajo iluminación es conveniente considerar la componente de la corriente aportada por los portadores de carga minoritarios y mayoritarios.

La absorción de luz genera un aumento en la concentración de ambos tipos de portadores de carga, pero esta cantidad es por lo general mucho menor a la concentración de portadores de carga mayoritarios. Es decir que la absorción de luz no afecta sustancialmente el comportamiento de los portadores de carga mayoritarios pero si afecta sustancialmente la concentración de portadores de carga minoritarios. A su vez, las velocidades de transferencia al electrolito de éstos permanecen iguales bajo iluminación.

En base a esta aproximación, la corriente debida a los portadores de carga minoritarios es igual al flujo de fotones absorbidos multiplicados por la carga del electrón. La respuesta de corriente potencial para un semiconductor bajo iluminación puede ser obtenida sumando la corriente de ambos portadores de carga con el signo apropiado. Los portadores de carga mayoritarios obedecen la ecuación del diodo, mientras que los portadores de carga minoritarios generan una fotocorriente ( $I_F$ ) relacionada con la intensidad de la luz incidente. Entonces, la expresión para la corriente neta bajo iluminación es:

$$I = I_F - I_0 \left[ \exp - \left( \frac{e_0 V}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.15)$$

El signo menos para  $i_0$  denota que los portadores de carga mayoritarios fluyen en la dirección opuesta a los minoritarios. En base a la ecuación 2.15, el comportamiento de la corriente en función del potencial bajo iluminación consiste en la ecuación del diodo aumentada por una cantidad de corriente que corresponde al término  $I_F$ .

Cuando los portadores de carga reaccionan con una especie del electrolito existe una corriente faradaica a través de la interfaz semiconductor|electrolito. Si los electrones atraviesan la interfaz hacia la solución se genera una corriente de reducción, es decir de signo negativo. Por otro lado, cuando los huecos atraviesan la interfaz para reaccionar con una especie reducida del electrolito generan una corriente de oxidación. Considerando un semiconductor tipo n, para el cual los portadores de carga minoritarios son huecos, el signo de la fotocorriente depende del camino que tomen estos portadores de carga. Por ejemplo, si los huecos son transferidos a la solución, se obtiene un valor de fotocorriente positivo. Esto se esquematiza en la figura 2.3, donde el término  $i_F$  surge de la contribución a la corriente de huecos que se transfieren al electrolito. En este caso, la curva de corriente potencial bajo iluminación se encuentra corrida a mayores valores de corriente respecto a la curva IV en oscuridad. El plateau de fotocorriente es proporcional a la intensidad de luz incidente.

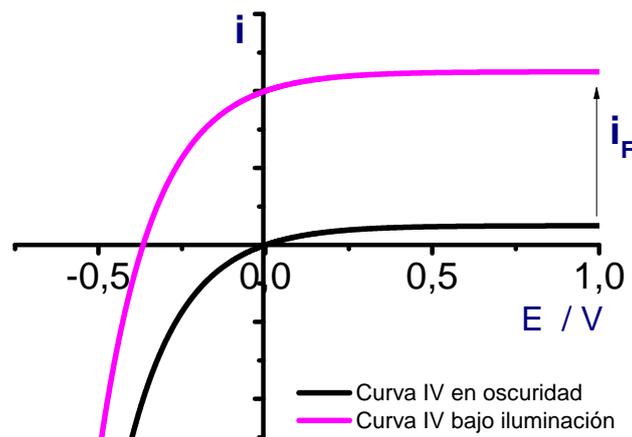


FIGURA 2.3: Curva IV en oscuridad e iluminación para una interfaz semiconductor|electrolito

El campo eléctrico que se genera en la interfaz semiconductor|electrolito promueve la separación de carga. En particular, para un semiconductor tipo n, este campo eléctrico favorece el transporte de los huecos generados (portadores de carga minoritarios) hacia la interfaz, y conduce los electrones (portadores de carga mayoritarios) hacia el contacto eléctrico donde son colectados por el circuito externo. La colección de electrones más allá de la región de carga espacial se da por un proceso de transporte difusional que será discutido en mayor detalle en la siguiente sección. Para la mayoría de las uniones semiconductor|electrolito, el campo eléctrico que se genera en la zona de agotamiento es lo suficientemente fuerte para separar los portadores de carga, presentando valores del orden de  $10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ .

En la condición de circuito abierto, para la cual  $i = 0$ , se obtiene a partir de la ecuación 2.15 la siguiente expresión para el potencial a circuito abierto ( $E_{ca}$ ):

$$E_{ca} \sim \frac{kT}{q} \ln \frac{i_F}{i_0} \quad (2.16)$$

La ecuación 2.16 muestra dos aspectos importantes. En primer lugar  $E_{ca}$  aumenta logarítmicamente con el flujo de fotones. En segundo lugar,  $E_{ca}$  disminuye con un incremento de  $I_0$ .

Dado que en este trabajo de tesis se busca trabajar con materiales semiconductores nanoestructurados, es necesario mencionar cuáles algunos aspectos relacionados a los procesos que ocurren cuando un electrodo formado por nanocristales semiconductores es irradiado. Estos electrodos son distinguidos por el tamaño de los cristales que conforman la película semiconductor, que es del orden de entre 5 nm hasta 50 nm [5]. Las nanopartículas están interconectadas de modo que pueda ocurrir la conducción electrónica. Los nanocristales presentan una gran relación área-volumen, generando que el electrodo semiconductor presente gran área superficial. Esto genera por lo tanto gran área de contacto entre el electrolito y el electrodo. Para el estudio de electrodos semiconductores nanoestructurados algunos de los conceptos presentados no son válidos y otras consideraciones deben ser tenidas en cuenta.

La respuesta de corriente en función del potencial bajo iluminación para un electrodo semiconductor nanocristalino también puede describirse por la ecuación 2.15. Es decir, la ecuación del diodo también es válida y el valor de fotocorriente está dado por el camino que tomen los portadores de carga minoritarios bajo iluminación. Sin embargo, un electrodo semiconductor formado por nanocristales puede presentar diferencias en los mecanismos de separación de carga respecto a un semiconductor masivo. La formación de la región de carga espacial y el doblado de bandas dependen del tamaño de los nanocristales. Si el tamaño del nanocrystal es suficiente para transferir carga al electrolito se genera una región de carga espacial del mismo modo que en un electrodo semiconductor masivo. Sin embargo, si el tamaño del nanocrystal es muy chico (por debajo del valor de las longitudes típicas de espesor de región de carga espacial) éste no presenta la carga suficiente para transferir al electrolito. Es por esto que la transferencia de carga al electrolito es muy poca, dando lugar a poco o ningún doblado de bandas. Como consecuencia de esta característica el campo eléctrico local es muy bajo para asistir a la separación de carga bajo iluminación [7] como ocurre en electrodos semiconductores masivos.

En los electrodos semiconductores nanocristalinos la separación de carga ocurre del modo que se describe a continuación. Tras la absorción de luz se genera un par electrón hueco y los portadores de carga fotogenerados pueden recombinar o difundir hacia la superficie y reaccionar con una especie redox del electrolito (ver figura 2.4). Dado que la distancia de difusión de los portadores de carga fotogenerados es normalmente mayor a las dimensiones del nanocrystal, los huecos o electrones pueden alcanzar la superficie o contacto con baja probabilidad de recombinación en la red cristalina. La separación de carga ocurre mediante la remoción rápida en la superficie de al menos uno de los portadores de carga, ya sean huecos o electrones, y por lo tanto depende de la cinética de transferencia de carga interfacial de cada portador de carga. Si la transferencia de electrones al electrolito es más rápida que la de los huecos se observará un flujo de corriente de electrones hacia el electrolito o una corriente de reducción o negativa. En el

caso contrario, si los huecos se transfieren más rápido al electrolito, se observará una corriente de oxidación o positiva. Ambos casos se muestran esquematizados en la figura 2.4. La importancia de estos parámetros cinéticos fue evidenciada en películas nanocrystalinas que mostraron alternativamente ambos comportamientos dependiendo de la naturaleza del aceptor de huecos o electrones presente en el electrolito [7].

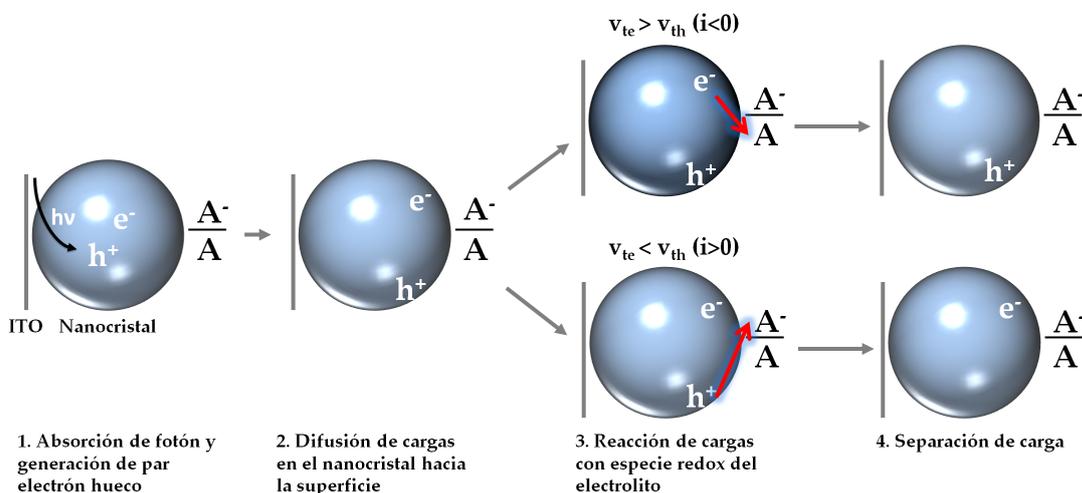


FIGURA 2.4: Procesos que permiten la separación de carga en nanocrisales semiconductores.  $v_{te}$  es la velocidad de transferencia de electrones a una especie oxidada del electrolito, y  $v_{th}$  es la velocidad de transferencia de huecos a una especie reducida del electrolito

El potencial observado a circuito abierto también puede ser explicado en función de este proceso de separación de carga. La acumulación de electrones midiendo a circuito abierto es posible si los huecos reaccionan rápidamente con el electrolito previniendo la recombinación electrón-hueco. La acumulación de electrones puede ser lograda también bajo el régimen directo mediante inyección electrónica. En ambos casos es posible acumular un gran número de electrones en los nanocrisales gracias a la efectividad de apantallamiento dada por las contraines del electrolito. El gran área de contacto de los nanocrisales con el electrolito permite apantallar las interacciones de repulsión de los electrones acumulados en el volumen del nanocrystal [8].

### 2.1.2. Modelo de transporte electrónico por difusión en semiconductores nanoestructurados

La naturaleza del transporte electrónico en películas delgadas de nanopartículas de óxidos semiconductores ha sido objeto de intenso estudio debido a su utilización como películas conductoras de electrones en celdas solares sensibilizadas. En particular, se ha buscado describir cómo es el transporte de electrones fotogenerados en electrodos nanocrystalinos que están en contacto con un electrolito bajo iluminación. El transporte electrónico por acción del campo eléctrico, es decir por migración, no está favorecido en electrodos nanocrystalinos debido a que los iones en el electrolito apantallan efectivamente el campo eléctrico aplicado [9]. Por lo tanto, la corriente colectada en el contacto del electrodo se da por un proceso de difusión electrónica. La difusión de los electrones en electrodos nanocrystalinos involucra un mecanismo de

*Trapping/Detrapping* mediado por estados trampa. Durante el transporte hacia el contacto los electrones permanecen en los estados trampa por un tiempo dado y luego son liberados nuevamente a la banda de conducción donde pueden moverse libremente como se esquematiza en la figura 2.5.

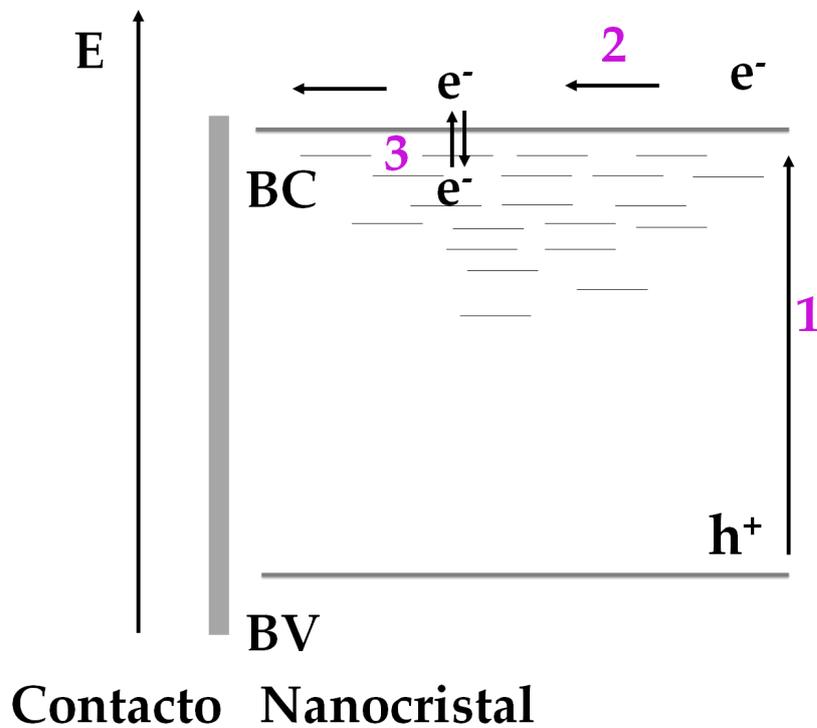


FIGURA 2.5: Esquema de diagrama de niveles energéticos en un electrodo semiconductor nanocrystalino donde se muestran los procesos de 1) generación de un par electrón hueco por absorción de un fotón 2) Transporte por difusión hacia el contacto 3) retención y liberación de portador de carga en estado intermedio en el band gap o estado trampa.

El coeficiente de difusión electrónico,  $D$  puede ser determinado mediante técnicas de perturbaciones pequeñas como espectroscopia de fotocorriente bajo intensidad modulada (IMPS), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) [10] o mediante la determinación de transitorios de fotocorriente o fotovoltaje [11]. Debido a que en este trabajo de tesis se desea optimizar la medición de transitorios de fotocorriente se discutirán aspectos teóricos con un enfoque desde este tipo de medidas.

Las medidas de fotocorriente resueltas en el tiempo consisten en la perturbación del electrodo en un intervalo de tiempo del orden de los nanosegundos [11, 12]. Debido a que la perturbación ocurre en un intervalo temporal muy corto la fotocorriente llega a presentar un máximo y luego decae sin pasar por el estado estacionario. El tiempo al cual ocurre el máximo de fotocorriente está asociado a las características de transporte como se mostrará más adelante en esta sección.

El modelo de difusión electrónica contempla una distribución inicial de concentración de

electrones fotogenerados durante un intervalo de tiempo muy acotado en la superficie del electrodo. Este frente de electrones fotogenerados atraviesa la película de óxido hasta llegar al contacto posterior (ITO) donde las cargas son colectadas.

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer, cuando un óxido es irradiado desde el lado de la superficie, la intensidad de la luz presenta un decaimiento exponencial desde la superficie hasta el seno del electrodo. Por lo tanto, la absorción de luz genera una distribución de electrones fotogenerados que presenta un decaimiento exponencial desde la superficie hacia el interior de la película [13].

La relajación de los electrones excitados luego de la absorción de luz puede describirse del siguiente modo: los huecos alcanzan rápidamente la interfaz óxido | electrolito y oxidan una especie en la solución dejando una acumulación de electrones en la banda de conducción de los nanocrisales. Esta concentración heterogénea de electrones fotogenerados genera un gradiente de potencial electroquímico en la película. Tanto el gradiente de concentración de los electrones excitados como la repulsión electrostática entre ellos genera una fuerza motriz que induce el movimiento de los electrones hacia el contacto posterior (hacia la zona de menor potencial electroquímico). En la figura 2.6 se muestra la evolución temporal de los perfiles de concentración de electrones fotogenerados luego de haber interrumpido la iluminación.

En su movimiento hacia el contacto posterior, los electrones fotogenerados interactúan repetidamente con una distribución de trampas en el semiconductor. Como se mencionó anteriormente, en el tránsito hacia el contacto los electrones permanecen distintos intervalos de tiempo en estados trampas dependiendo de la energía de los estados. Esto da lugar a diferentes constantes de tiempo para el transporte y se hace más pronunciado cuando la densidad de estados superficiales es mayor. Esto resulta en distintos coeficientes para el transporte electrónico por lo cual el coeficiente de difusión obtenido es un coeficiente aparente.

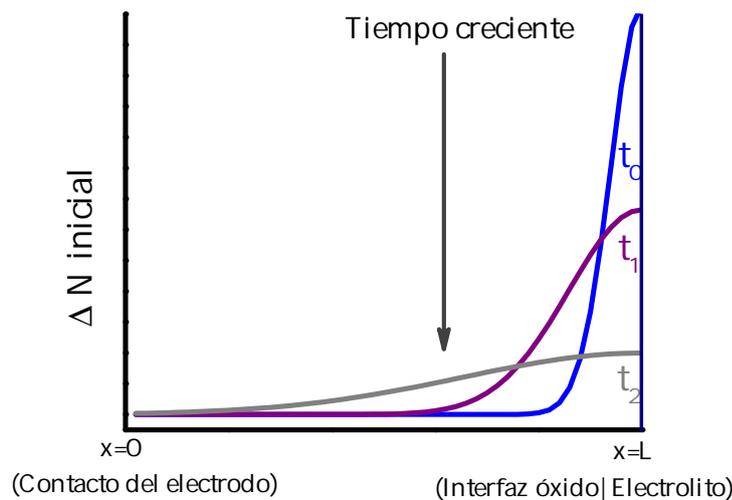


FIGURA 2.6: Esquema de distribución de concentración de electrones en un fotoánodo luego de la excitación de un pulso láser iluminando desde el electrolito. La evolución temporal de la concentración de electrones se muestra para tres tiempos distintos

Obedeciendo la condición general de neutralidad de carga el movimiento de un electrón fotoexcitado en la película debe estar balanceado por la reorganización de iones con carga opuesta en el electrolito circundante, es decir una carga imagen. Por lo tanto la conductividad del electrolito puede afectar las propiedades de transporte de los electrones en la película nanocristalina. Mediante un aumento en la conductividad del electrolito el tiempo de tránsito por lo general decrece dado que las cargas están más fácilmente compensadas.

Para modelar las respuestas obtenidas en las mediciones de transitorios de fotocorriente es necesario obtener una expresión de la corriente en función del tiempo basada en un modelo de difusión. Para esto se plantea en primer lugar la segunda ley de Fick que describe el gradiente de concentración de una especie en función del tiempo y el espacio [14]:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial^2 t} - \frac{n(x,t)}{\tau} \quad (2.17)$$

donde D es el coeficiente de difusión química para un electrón acoplado a su carga imagen, x es la distancia desde la superficie hasta el contacto posterior, t es el tiempo y n es la concentración de electrones. El segundo término corresponde a la recombinación de electrones durante el transporte. Si la recombinación de electrones puede ser despreciada, es posible la resolución de la ecuación 2.17 despreciando el segundo término. Esta ecuación puede resolverse teniendo en cuenta las siguientes condiciones de contorno:

- 1) Los electrones son reflejados en el límite  $x=L$  (es decir los electrones no recombinan con el electrolito).
- 2) Los electrones que alcancen el contacto posterior ( $x=0$ ) son removidos, es decir extraídos como corriente.

Si en la derivación de esta ecuación se considera una concentración inicial de electrones  $\Delta N$  de electrones fotogenerados con un ancho despreciable en  $x=L$ , se obtiene la siguiente expresión como solución a la ecuación 2.17:

$$n(x,t) = \frac{\Delta N}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp - \frac{(x-L)^2}{4Dt} \quad (2.18)$$

La expresión para la corriente se obtiene mediante el producto entre el gradiente de concentración de electrones, la carga elemental y el coeficiente de difusión para los electrones (primera ley de Fick). La siguiente expresión se obtiene para la corriente difusional en el contacto posterior (es decir en  $x=0$ ):

$$i = \frac{e_0 L \Delta N}{2\sqrt{\pi D t^{\frac{3}{2}}}} \exp - \frac{L^2}{4Dt} \quad (2.19)$$

Esto se traduce en un perfil de corriente que presenta un máximo como se ejemplifica en la figura 2.7. El tiempo del máximo característico para ese perfil de fotocorriente es:

$$t_{max} = \frac{L^2}{6D} \quad (2.20)$$

y  $t_{max}$  también es denominado en el marco de la medida de fotocorriente como tiempo de vuelo.

Cuando el espesor de la película de óxido se incrementa los portadores de carga deben atravesar una mayor distancia, por lo cual se espera que para mayores espesores el  $t_{max}$  sea mayor.

En la figura 2.7 se muestran dos perfiles de fotocorriente simulados (utilizando la ecuación 2.19) que presentan el mismo espesor y distintos coeficientes de difusión. En este caso se observa que además de afectar el  $t_{max}$ , la forma del perfil también se modifica. Un mayor coeficiente de difusión da lugar a un menor  $t_{max}$  y un perfil de transitorio más angosto, mientras que mayor coeficiente de difusión corresponde a un  $t_{max}$  a mayor tiempo y a un respuesta de corriente ensanchada.

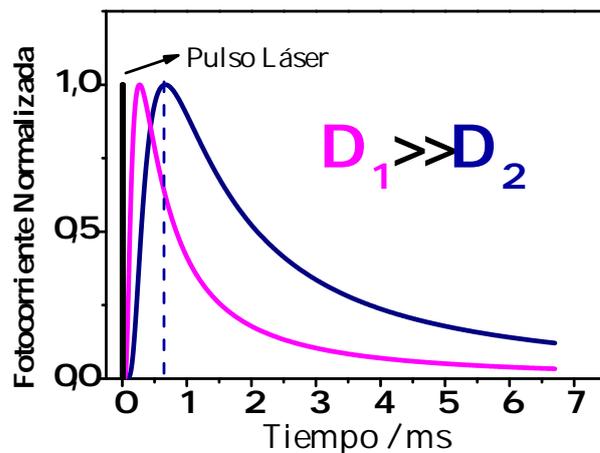


FIGURA 2.7: Perfiles de fotocorriente simulado en base a ecuación 2.19 para dos electrodos con el mismo espesor y distintos coeficientes de difusión.

Bajo una iluminación intensa un electrón fotogenerado puede experimentar en promedio un millón de procesos de atrapamiento antes de percolar en el electrodo colector o reaccionar con una especie oxidada del electrolito. El tiempo promedio que toma a la mayor cantidad de electrones para atravesar la película de óxido se encuentra en el orden de los milisegundos. A pesar de la naturaleza lenta del transporte de cargas (caracterizada típicamente por un coeficiente de difusión del orden de  $D \leq 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) la colección electrónica es favorecida sobre la pérdida de electrones por reacción con una especie oxidada del electrolito. Esto se debe a la cinética aún más lenta de recombinación del electrón con especies oxidadas en el electrolito [11].

Se han reportado distancias de difusión de entre 7 hasta 30  $\mu\text{m}$  para celdas operando a altas intensidades de iluminación. Esto evidencia que la colección de electrones es eficiente en películas formadas por nanocristales de óxidos semiconductores.

### 2.1.3. Técnicas fotoelectroquímicas utilizadas

#### Medición de fotocorriente y fotopotencial

Las medidas de fotocorriente y fotopotencial se llevaron a cabo iluminando el fotoánodo del modo que se describe a continuación. Se armó una celda electroquímica de 3 electrodos en una cubeta espectrofotométrica estándar de 1cm de paso óptico. El fotoánodo fue el electrodo de

trabajo y un alambre de Pt fue empleado como contraelectrodo. Dependiendo del electrolito utilizado se emplearon distintos electrodos de referencia. Cuando se utilizó  $\text{LiClO}_4(\text{ac})$  como electrolito el electrodo de referencia fue  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ , mientras que al utilizar  $\text{Na}_2\text{S}(\text{ac})$  se usó un electrodo de referencia de  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{S}$ . La celda fue iluminada con un haz de luz blanca provisto por una lámpara de Xe de 150 W y fue enfocado sobre el electrodo de trabajo. En la figura 2.8a se muestra un esquema del arreglo experimental utilizado. La fotocorriente se midió para distintos valores de potenciales utilizando un programa de cronoamperometría. Este programa permite controlar el potencial a un valor constante y registrar las variaciones de corriente en función del tiempo.

Durante una medida de cronoamperometría se iluminó la superficie con ciclos alternativos de luz-oscuridad. En la figura 2.8b se muestra un perfil de fotocorriente típico para distintos ciclos de iluminación-oscuridad a modo esquemático.

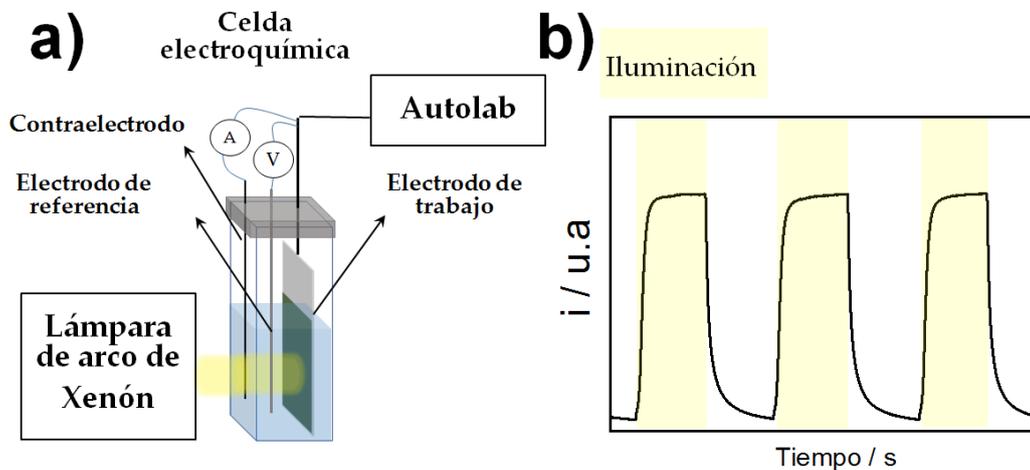


FIGURA 2.8: a) Esquema del arreglo experimental utilizado para la medición de fotocorriente. **A** hace referencia a la medida de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo; **V** refiere a la medida de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. b) Perfil típico de corriente de un fotoánodo durante ciclos de iluminación-oscuridad

La medida de fotopotencial se llevó a cabo con el mismo arreglo experimental. En este caso se utilizó un programa de cronopotenciometría que permite establecer un valor de corriente constante y registrar la variación del valor de potencial en función del tiempo. Para la medida de fotopotencial se estableció un valor de corriente  $i = 0$ , de modo que no circule carga entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Esto se muestra esquemáticamente en la siguiente figura 2.9a:

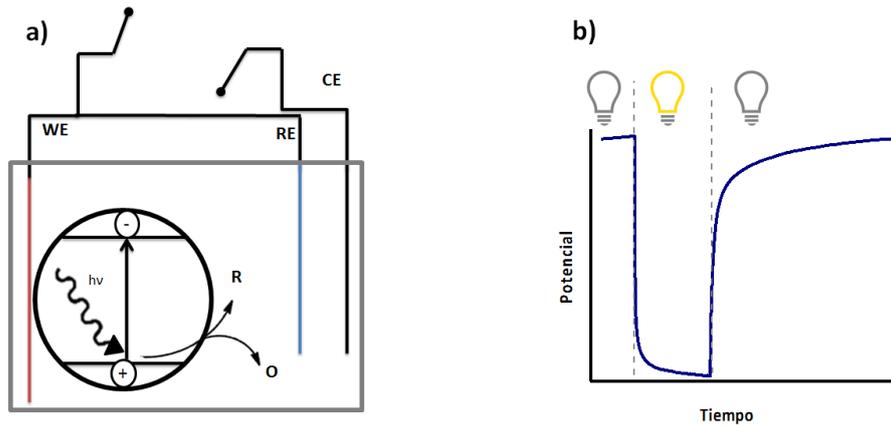


FIGURA 2.9: a) Representación esquemática de la condición de medida de cronopotenciometría a corriente 0. b) Perfil de fotopotencial esperado para un fotoánodo bajo iluminación y oscuridad

En la figura 2.9b se presenta un perfil típico de fotopotencial medido a corriente 0 A. El potencial presenta un valor estacionario en oscuridad, y al iluminar el fotoánodo se desarrolla un fotopotencial que es más negativo que el potencial estacionario en oscuridad. Como se explicó en la sección anterior en la medida en que los huecos reaccionen rápidamente con el electrolito, se acumulan electrones en la banda de conducción y esto mueve el nivel de Fermi del semiconductor hacia valores de potencial más negativos (equivalentes a mayores energías). El fotopotencial alcanza su valor estacionario cuando la velocidad de generación de electrones es la misma que la velocidad de reacción de éstos con el electrolito. Si se interrumpe la iluminación, el fotopotencial vuelve al valor estacionario debido a que la población de electrones de la banda de conducción reacciona con el electrolito.

### Método de extracción de carga

A fin de caracterizar el tiempo de recombinación de electrones desde la superficie de óxidos semiconductores nanoestructurados se utilizó el método de extracción de carga (MEC) desarrollado por Duffy et al. [15].

En el MEC, la superficie es inicialmente iluminada bajo condición de circuito abierto hasta que el fotopotencial alcanza un valor estacionario. Una vez alcanzado el estado estacionario, la iluminación es interrumpida, y el potencial (y la carga acumulada en el electrodo) se dejan relajar por un tiempo determinado. Una vez alcanzado este tiempo la celda es llevada a condición de corto circuito y la carga remanente acumulada fluye al circuito externo como se muestra en la figura 2.11a.

En condición de corto circuito, la eficiencia de colección de electrones es cercana a uno, por lo cual la reacción de recombinación es despreciable debido principalmente a las distintas escalas temporales en las que ocurren ambos procesos.

La carga remanente acumulada puede ser integrada del perfil de corriente en función del tiempo. Realizando el MEC para distintos intervalos de tiempo de relajación en oscuridad, se obtiene el decaimiento de la concentración de electrones acumulados en función del tiempo como se muestra en la figura 2.11b.

Cuando un fotoánodo es iluminado a circuito abierto, y luego el potencial se permite relajar en oscuridad, los electrones acumulados pueden experimentar distintos procesos (ver figura 2.10) a saber:

- 1) Recombinación excitónica ( $k_r$ )
- 2) Inyección electrónica en el contacto posterior (ITO) ( $k_0$ )
- 3) Reacción con especie oxidada del electrolito ( $k_1$ )
- 4) Reacción desde el contacto con especie oxidada en el electrolito ( $k_2$ )

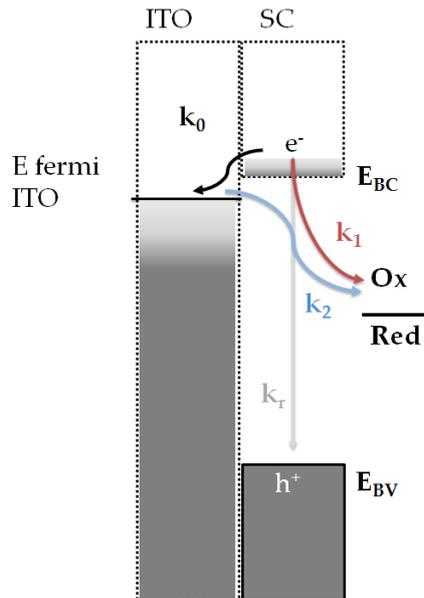


FIGURA 2.10: Esquema de distintos procesos que ocurren con electrones fotogenerados en condición de circuito abierto

Diversas variables pueden influenciar el valor de  $k_n$  obtenido, tales como la intensidad de iluminación incidente, la difusión electrónica y la presencia de estados trampa en el óxido conductor de electrones. En el estudio realizado todos estos parámetros fueron mantenidos constantes. Los valores de parámetros cinéticos obtenidos a partir de este método deben considerarse como efectivas, ya que se obtiene una constante de tiempo global para el proceso de recombinación.

Para realizar el MEC se construyó una celda electroquímica de tres electrodos en una celda espectrofotométrica de cuarzo donde el electrodo de trabajo fue el fotoánodo. Se utilizó  $\text{LiClO}_4(\text{ac})$  1 M como electrolito, un electrodo de referencia de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$  y un electrodo de platino como contraelectrodo. La celda fue iluminada con un haz de luz blanca provisto por una lámpara de Xe de 150 W y fue enfocado sobre el electrodo de trabajo.

Inicialmente se realizó una cronopotenciometría a corriente cero (o medida a circuito abierto) en oscuridad durante 10 s para determinar el potencial de circuito abierto ( $E_{ca}$ ). En condición de circuito abierto se irradió el electrodo hasta que el fotopotencial alcanzó un valor estacionario. Luego, la luz fue interrumpida y se permitió relajar el fotopotencial durante un cierto intervalo de tiempo en oscuridad (entre 5 s a 200 s). Al finalizar el intervalo de tiempo establecido, la celda fue llevada a cortocircuito a un potencial más positivo que el potencial de circuito abierto

inicial en oscuridad ( $E_{ca} + 100$  mV), y la corriente fue medida en un intervalo de tiempo de 20 ms.

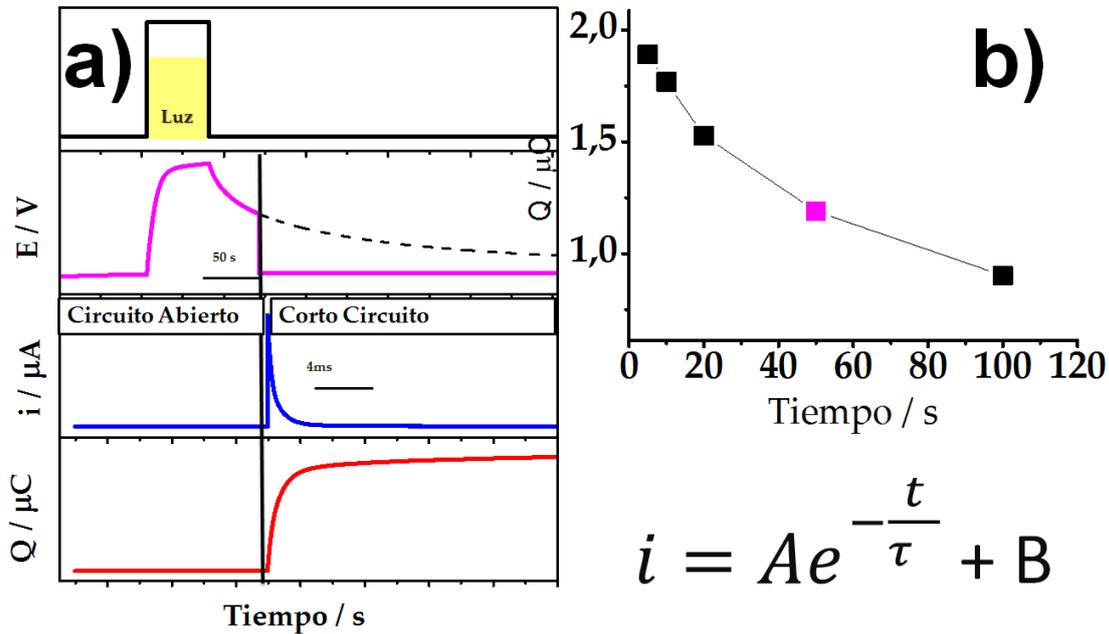


FIGURA 2.11: a) Respuesta experimental obtenida durante las distintas etapas del MEC b) Perfil de carga en función del tiempo de relajación del electrodo en oscuridad obtenido a partir del MEC. Los datos obtenidos se ajustan con una función exponencial decreciente a partir de la cual se determina el tiempo característico de recombinación de los electrones,  $\tau$ .

La curva cronoamperométrica fue integrada y la carga extraída fue determinada. Al finalizar las mediciones se realizó una medida de potencial a circuito abierto en oscuridad durante 100 s realizando un cortocircuito al mismo valor de potencial que las otras mediciones ( $E_{ca} + 100$  mV). Esta carga extraída fue sustraída de todos los puntos de carga determinados para descontar corrientes capacitivas de la interfaz electroquímica.

### Medición de transitorios de fotocorriente

Dado que resulta de interés incorporar técnicas que permitan caracterizar el transporte electrónico en películas semiconductoras nanocristalinas se optimizó una metodología para medir transitorios de fotocorriente. A continuación, se describe el arreglo experimental y las condiciones utilizadas para medir transitorios de fotocorriente.

El fotoánodo se dispuso como electrodo de trabajo en una celda electroquímica de tres electrodos. La celda electroquímica fue armada en una cubeta espectrofotométrica de cuarzo de 1cm de paso óptico. Como se mencionó en la sección 2.1.2, el electrolito puede influenciar el transporte electrónico durante la medida de un transitorio de fotocorriente. Para evitar que el proceso de difusión pudiera estar limitado por la carga imagen se usó  $\text{LiClO}_4(\text{ac})$  1 M como electrolito. Se utilizó un electrodo de referencia de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$  y un electrodo de platino como contraelectrodo.

Las medidas de fotocorriente resueltas en el tiempo requieren de irradiación en un rango de los nanosegundos, y un registro de la corriente sincronizado con el pulso láser en el orden

de milisegundos. Si el pulso de irradiación utilizado para la perturbación es prolongado en un rango de tiempo mayor no es posible evaluar el transporte de un frente de electrones generado ya que se genera una distribución de electrones de gran espesor en la superficie. Debido a esto se utilizó un Láser pulsado de Nd-YAG (Quantel, modelo Brillant B) con generador de segundo armónico (355 nm). Los pulsos utilizados presentaron una duración de 5 ns y una frecuencia de 10 Hz. Para disminuir la intensidad del láser se usó un iris, y la irradiación del láser fue colectada por una fibra óptica que fue conectada a una lente para enfocar la irradiación sobre el fotoánodo.

La corriente fue monitoreada por conexión del potencióstato a un osciloscopio digital. Esto permitió realizar mediciones con resolución en el rango desde microsegundos hasta milisegundos. Se dispuso un tubo fotomultiplicador para recibir irradiación del láser que fue conectado al osciloscopio. La medida de corriente del osciloscopio fue disparada por la señal lumínica proveniente del fotomultiplicador y de este modo fue posible sincronizar la señal del láser con la corriente. Para la obtención de un transitorio de fotocorriente se realizó el promedio de 250 mediciones.

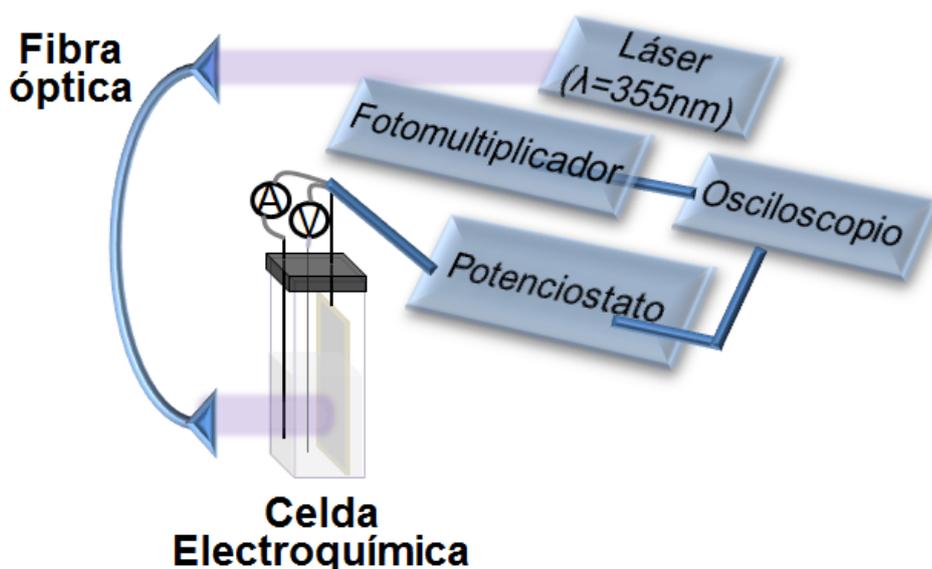


FIGURA 2.12: Arreglo experimental utilizado para la medición de transitorio de fotocorriente.

En la figura 2.13 se muestra a modo de ejemplo un perfil de transitorio de fotocorriente experimental. Para obtener el coeficiente de difusión se realizó un ajuste de la respuesta experimental en base a la ecuación 2.19 mostrada en la sección 2.1.2. El ajuste se llevó a cabo mediante la siguiente expresión:

$$i = A \frac{\exp - \frac{B}{t-t_0}}{(t-t_0)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.21)$$

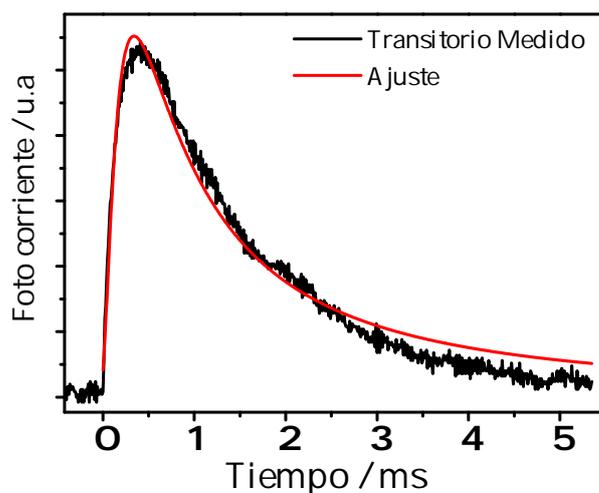


FIGURA 2.13: Perfiles de transitorios de fotocorriente experimental y ajustado en base a la expresión 2.21

En la expresión 2.21 se ajustaron los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $t_0$  buscando la mínima diferencia con el perfil experimental obtenido mediante la utilización de un simplex<sup>1</sup>. El parámetro  $B$  de la ecuación 2.21 corresponde a:

$$B = \frac{L^2}{4D} \quad (2.22)$$

Mediante la determinación experimental del parámetro morfológico  $L$  (espesor de la película nanocrystalina) y el valor de  $B$  determinado mediante el ajuste de la respuesta experimental pudo obtenerse un valor de coeficiente de difusión electrónico.

## 2.2. Caracterización espectroelectroquímica

Las técnicas espectroelectroquímicas han sido ampliamente utilizadas para caracterizar distintas propiedades de semiconductores nanoestructurados. Este tipo de caracterizaciones consisten en la medición simultánea de las propiedades ópticas y electroquímicas de un material [16, 17]. Con un arreglo experimental adecuado, el material que se busca caracterizar es dispuesto como electrodo de trabajo en una celda electroquímica. La celda electroquímica utilizada es adaptada para realizar medidas de transmitancia, fluorescencia o reflectancia difusa in situ. En la figura 2.14 se muestra a modo de ejemplo el arreglo experimental que puede utilizarse para medir la absorbancia de un electrodo durante una medida electroquímica. En el caso de la medición de absorbancia debe prepararse una película de nanocristales con gran transmitancia. Esto suele realizarse comúnmente sobre vidrios conductores que consisten en una película de óxido de estaño dopado con indio (ITO) o fluoruro (FTO) sobre vidrio lo cual permite contacto eléctrico y gran transmitancia.

<sup>1</sup>El método Simplex es un método analítico para ajuste. Está basado en programación lineal capaz de resolver modelos sin restricción en el número de variables.

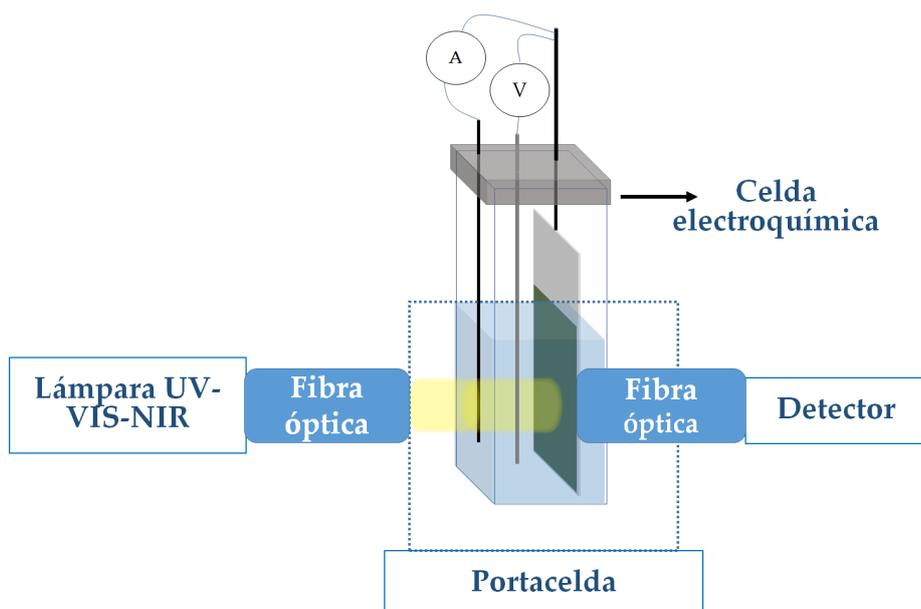


FIGURA 2.14: Esquema del arreglo experimental utilizado para una medición electroquímica con el registro simultáneo de las propiedades de absorción de un electrodo

Como se mostró en la sección 2.1.1, cuando se utiliza un electrodo semiconductor nanocristalino en una celda electroquímica es posible controlar potencioestáticamente el nivel de Fermi. Cuando el potencial aplicado mueve el nivel de Fermi del electrodo a un valor por encima del borde de la banda de conducción, como se esquematiza en la figura 2.15, puede observarse un proceso de reducción mediante la inyección electrónica a la banda de conducción. Por otro lado cuando el nivel de Fermi del electrodo se lleva a valores de potencial por debajo de la banda de valencia puede ocurrir un proceso de oxidación mediante la inyección de un hueco en la banda de valencia (o extracción de un electrón).

La estabilidad de huecos y electrones en el material semiconductor puede ser distinta. La inyección de huecos en la banda de valencia es termodinámicamente inestable en la red cristalina, y la mayoría de los semiconductores calcogenuros de grupo II-IV sufren oxidación del anión o descomposición anódica [18]. Por ejemplo, en el CdSe masivo la corrosión es favorable si se inyecta un hueco, lo cual se muestra en la reacción 2.23. Por lo tanto, a menos que el hueco recombine con un electrón o reaccione con una especie reducida en la superficie, la oxidación del anión es inevitable.



De modo contrario, los electrones en la banda de conducción no dan lugar a la reducción del catión metálico y esto se debe a que la reacción de corrosión para los electrones en la banda de conducción es termodinámicamente desfavorable como se muestra en la reacción 2.24.



Si bien pueden evaluarse tanto la oxidación como la reducción durante una caracterización

espectroelectroquímica, existen más estudios en los cuáles se inyectan electrones ya que en estas condiciones los materiales presentan mayor estabilidad [19].

La inyección de carga en un semiconductor puede generar cambios en sus propiedades ópticas. Por ejemplo, Fitzmaurice et al. [20] reportaron el corrimiento a menores longitudes de onda del borde de absorción de películas mesoporosas de ZnO y TiO<sub>2</sub> a partir de un valor de potencial negativo, es decir ante un proceso de reducción. Este cambio óptico fue interpretado como un corrimiento de Burstein-Moss (este fenómeno se explicará en mayor detalle en la siguiente sección) dado por la inyección de electrones en la banda de conducción.

El cambio óptico inducido coincidió con el valor de potencial de la banda de conducción de los materiales. De este modo, Fitzmaurice et al., establecieron una metodología para la determinación de la energía de la banda de conducción. Debido a que este potencial se mide respecto a un electrodo de referencia, entonces mediante esta simple caracterización espectroelectroquímica es posible determinar el valor de energía absoluto de la banda de conducción [21]. Esto resulta de gran utilidad debido a que algunas técnicas utilizadas usualmente para la caracterización de banda de conducción en semiconductores no pueden aplicarse a semiconductores nanoestructurados [22].

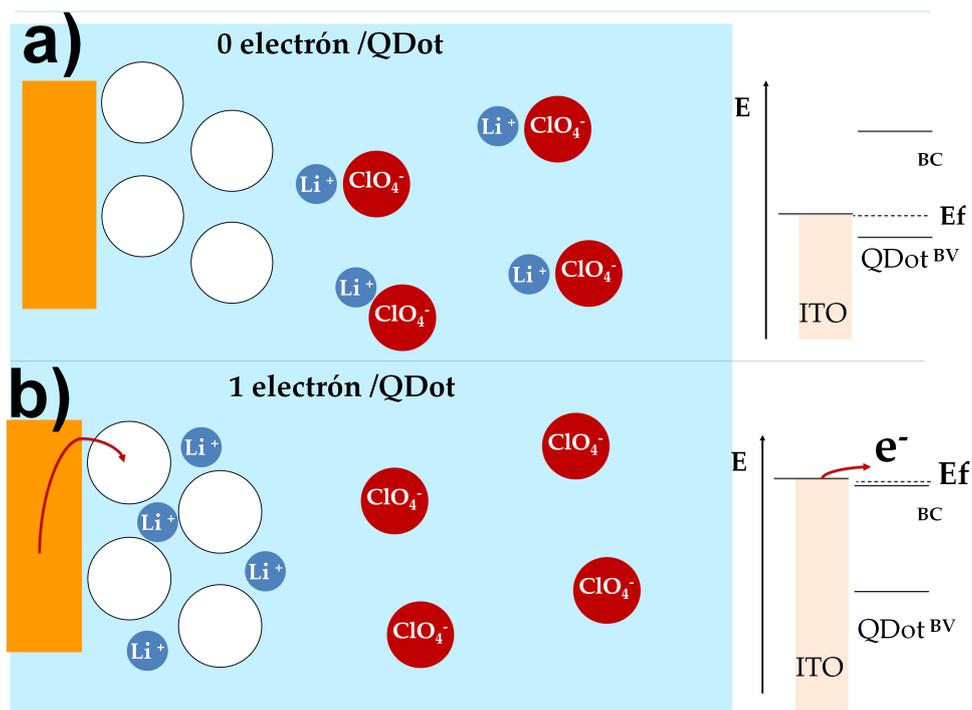


FIGURA 2.15: Representación esquemática de inyección de carga en una película de QDots sobre ITO sumergido en una celda electroquímica conteniendo LiClO<sub>4</sub> como electrolito. a) Situación de circuito abierto donde el nivel de Fermi se encuentra en el band gap y los nanocristales no se encuentran cargados. b) Situación cuando el nivel de Fermi es llevado a un potencial lo suficientemente negativo para inyectar carga en la banda de conducción de Qdot. Se esquematiza en este caso la inyección de un electrón por QDot.

Estas técnicas han sido optimizadas y han probado ser de gran utilidad para determinar los niveles de energía absolutos de nanocristales y el efecto del entorno [23].

Además de la determinación de la banda de conducción, es posible caracterizar mediante técnicas espectroelectroquímicas estados intermedios en el *band gap* o estados trampa. Este tipo de estados involucran emisión fluorescente diferenciada de los estados deslocalizados en la banda de conducción. Mediante el control potencioestático del nivel de Fermi es posible el poblado y despoblado de estados trampas, lo cual incrementa o inhibe la emisión fluorescente. Esto permite determinar el valor de energía de estados trampa y caracterizar la densidad de estados en un semiconductor [24].

Además de la descripción de la estructura electrónica de materiales de modo individual, se ha logrado caracterizar mediante técnicas espectroelectroquímicas la diferencia en energía de una unión entre dos semiconductores nanoestructurados en una película que presenta una combinación de QDots de CdSe y PbSe [25]. En este caso en particular se demostró que la diferencia de energía de las bandas de conducción de ambos materiales determinados individualmente no es equivalente a cuando ambos materiales están presentes en una película. Esto muestra el alcance de las técnicas espectroelectroquímicas, donde es posible evaluar cómo el entorno afecta los niveles de energía de un material y por lo tanto la diferencia de energía entre las bandas de conducción de dos materiales.

### 2.2.1. Corrimiento de Burstein-Moss

Un efecto característico que ocurre en materiales semiconductores durante las mediciones espectroelectroquímicas consiste en el corrimiento de Burstein-Moss, el cual se describirá a continuación.

El corrimiento de Burstein-Moss es el incremento del valor de *band gap* óptico dado por un aumento en la concentración de dopante en un semiconductor. Este efecto fue descrito por Burstein y Moss [26, 27] en base a los resultados obtenidos por Tanenbaum y Briggs [28] en sus estudios sobre dopado de InSb. El incremento de dopado resulta en un corrimiento del nivel de Fermi hacia la banda de portadores de carga mayoritarios. En la medida que aumenta la densidad de dopado, es posible el poblado progresivo de los estados que se encuentran más cercanos a los bordes de banda como se muestra en la figura 2.16. El poblado de la banda de conducción por aumento de dopado en un semiconductor tipo n, da lugar a la inhibición de la transición óptica que corresponde al borde de absorción, o a la transición óptica de menor energía. Debido a esto, la transición óptica que define el borde de absorción corresponde a la siguiente transición óptica de menor energía, desde un estado de la banda de valencia que pueda acceder al estado no poblado de mínima energía de la banda de conducción (considerando una transición óptica directa sin cambio en el momento).

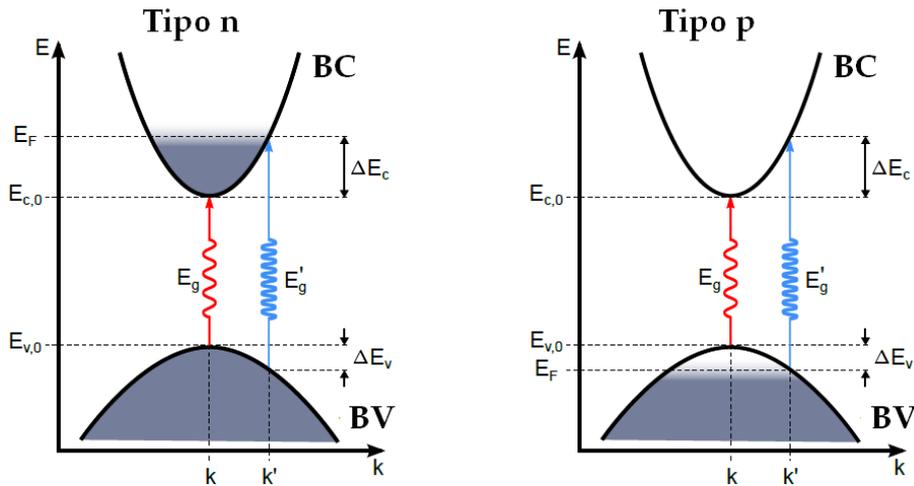


FIGURA 2.16: Esquema del corrimiento de Burstein-Moss sobre diagrama de bandas de un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p.

Además del dopado químico, la concentración de portadores de carga en un semiconductor puede ser influenciada por estímulos externos. La fotoexcitación con fuentes de luz intensas puede generar concentraciones de portadores de carga en exceso. Esto conlleva a la población de los estados cercanos a los bordes de banda y a la observación de un incremento del band gap óptico como se explicó anteriormente. Debido a la recombinación hueco-electrón, el espectro de absorción se recupera rápidamente cuando la fuente de excitación es apagada. Esto es denominado el efecto de Burstein-Moss dinámico y puede ser monitoreado mediante espectroscopía resuelta en el tiempo [29].

Otra vía que permite modificar la concentración de portadores de carga de equilibrio es la aplicación de un potencial al semiconductor cuando este se encuentra en una celda electroquímica. Para un potencial adecuado es posible la inyección de carga que se acumula en la región de carga espacial próxima a la interfaz de unión semiconductor|electrolito. Si se produce la inyección electrónica en la banda de conducción de un semiconductor tipo n, por ejemplo, la energía de band gap óptico se incrementa y el borde de absorbancia se corre a menor longitud de onda como se muestra en la figura 2.17. Para observar el efecto de Burstein-Moss, la interfaz debe ser ópticamente accesible. Esto es posible mediante la preparación de películas que presenten gran transmitancia en la región del espectro de interés (UV-VIS-NIR). En el caso ejemplificado en la figura 2.17, la diferencia entre el espectro a potencial de circuito abierto y el espectro al aplicar un potencial es negativa.

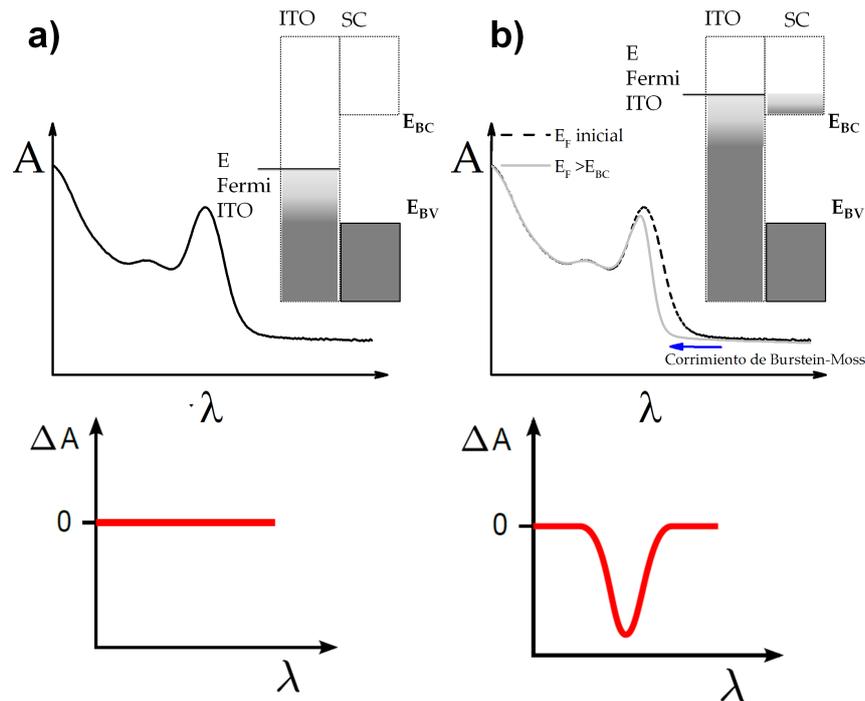


FIGURA 2.17: Representación esquemática de niveles de energía de un semiconductor en contacto con un ITO, absorbancia y variación de absorbancia cuando a) el nivel de Fermi controlado potencioestáticamente se encuentra en el band gap de un semiconductor b) el nivel de Fermi controlado potencioestáticamente alcanza el valor del borde de banda de conducción

El efecto de Burstein-Moss está reportado para semiconductores con confinamiento cuántico. Sin embargo, debido a la estructura electrónica particular de los nanocristales con confinamiento cuántico los efectos observados difieren de aquellos esperados para el mismo material masivo. Debido al número pequeño de átomos involucrados, el concepto de dopado no es válido para nanopartículas. A modo de ejemplo, en un conjunto de nanopartículas de CdSe con un diámetro de 5nm, cada partícula presenta aproximadamente 2500 átomos. Aún para lo que se considera grandes concentraciones de dopado ( $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) habría sólo un átomo de dopante por cada 15 nanopartículas. Como consecuencia, el nivel de Fermi no puede ser corrido gradualmente en una partícula y el efecto de Burstein-Moss convencional no puede ser obtenido mediante dopado.

El efecto de Burstein-Moss observado en nanopartículas es producido por la introducción de un exceso de portadores de carga. Esto puede sostenerse mediante cargas compensadoras del electrolito que como se mencionó apantallan las interacciones de repulsión de los portadores de carga acumulados en el nanocristal (ver figura 2.15, subsección anterior). Es por esto que, mientras en un material masivo sólo es posible cargar la superficie, en un material nanoestructurado es posible cargar el volumen entero de una nanopartícula [30].

El efecto de Burstein-Moss dinámico fue reportado para una variedad de semiconductores coloidales como CdS, CdSe, y ZnO, entre otros [29]. Este proceso presenta algo en común para todos los materiales: debido a la estructura electrónica discreta de las nanopartículas, las bandas de absorción eran inhibidas completamente por la fuente de excitación independientemente de la intensidad de iluminación. Esto es contrario a lo que ocurre en semiconductores masivos,

donde un incremento en la intensidad de iluminación lleva a un corrimiento gradual del borde de absorción fundamental hacia mayores energías o menores longitudes de onda.

El efecto de Burstein-Moss puede ser sostenido un tiempo relativamente largo si las nanopartículas son cargadas con sólo un tipo de portador de carga. Esto puede ser logrado por ejemplo mediante la inyección electrónica desde un agente reductor fuerte. El grupo de Guyot-Sionnest mostró inhibición reversible de la primera transición excitónica de nanopartículas de CdSe, (CdSe)ZnS y ZnO mediante la adición de pequeñas cantidades bifenilo de sodio [31]. Se demostró que este estado pudo ser mantenido durante varias horas si las muestras se mantenían en condiciones inertes (sin presencia de O<sub>2</sub>). La presencia de electrones con un tiempo de vida largo en el estado más bajo de la banda de conducción fue confirmado por IR y fluorescencia.

### 2.2.2. Arreglo experimental utilizado para medidas espectroelectroquímicas

Las medidas espectroelectroquímicas se llevaron a cabo evaluando la absorbancia del electrodo de trabajo bajo la aplicación de potencial como se describe a continuación. Se armó una celda de 3 electrodos en una cubeta espectrofotométrica estándar de 1cm de paso óptico. El electrodo de trabajo consistió en un film formado por nanocristales de los distintos materiales de estudio sobre un vidrio conductor de óxido de indio estaño (ITO, Delta technologies, resistividad 4-12Ω).

El ITO con el film nanocristalino fue utilizado como electrodo de trabajo y se dispuso en una cubeta de cuarzo utilizando un alambre de Pt como contraelectrodo. Para las mediciones espectroelectroquímicas llevadas a cabo en solventes orgánicos se utilizó un electrodo de Ag como electrodo de pseudoreferencia y LiClO<sub>4</sub> o hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHPPF) como electrolito soporte. Para las mediciones llevadas a cabo en agua se utilizó un electrodo de Ag|AgCl|KCl<sub>sat</sub> como referencia y LiClO<sub>4</sub> como electrolito soporte.

Se trabajó con dos arreglos experimentales para la medida óptica. Una modalidad consistió en la introducción de la celda electroquímica armada en una cubeta espectrofotométrica dentro del espectrofotómetro. Otra modalidad consistió en la irradiación de la celda utilizando una fuente de tungsteno-deuterio (Mini DT 1000 A, Analytical Instrument Systems Inc) con el arreglo experimental esquematizado en la figura 2.14. La irradiación de esta fuente fue transmitida a la celda electroquímica mediante un fibra óptica y enfocada sobre el electrodo de trabajo con una lente conectada a la fibra óptica. La irradiación transmitida fue colectada por otra fibra óptica correctamente alineada y conectada a un espectrómetro (Ocean Optics, HR2000+). Los espectros fueron registrados con distinto número de adquisición y promedios para regular la velocidad de registro. Para las distintas mediciones espectroelectroquímicas se realizaron cro-noamperometrías o voltimetría cíclica. La última consiste en un barrido de potencial en un rango de potencial especificado con una velocidad de barrido establecida que permite registrar la corriente en función del potencial.

En este tipo de estudios es común evaluar la variación de la absorbancia a fin de tener idea de los cambios netos que se producen en el espectro. Teniendo en cuenta la absorbancia inicial sin aplicación de potencial, y la absorbancia final aplicando un potencial determinado, se verá un aumento o disminución de absorbancia como una variación de absorbancia positiva o negativa (ver figura 2.17b).

En los estudios realizados esto se presentará como variación de la densidad óptica del film ( $\Delta DO$ ).

## 2.3. Caracterización óptica

La caracterización óptica es elemental en el estudio de materiales semiconductores nanoestructurados. A continuación se exponen los detalles experimentales para la determinación de las propiedades de absorbanza y emisión fluorescente de los materiales preparados.

### 2.3.1. Absorbancia

Los espectros de absorción UV-VIS fueron registrados en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1700. En el caso de la caracterización de muestras de nanocristales coloidales las mismas fueron dispersas en un solvente y dispuestas en una cubeta espectrofotométrica de 1cm de paso óptico.

Las muestras de nanocristales soportadas sobre ITO fueron introducidas en una cubeta espectrofotométrica de cuarzo con un soporte de teflon para fijar su posición.

Para la caracterización del  $E_g$  óptico se utilizó la ecuación de Tauc que se muestra a continuación:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (2.25)$$

En la ecuación 2.25  $\alpha$  es el coeficiente de absorción de la muestra,  $h$  es la constante de Planck,  $C$  es una constante de proporcionalidad y  $\nu$  es la frecuencia de la longitud de onda analizada. El valor de  $n$  para transiciones directas es de  $\frac{1}{2}$  [32] (sólo se estudiaron materiales con band gap directo). Si bien el gráfico de Tauc consiste en  $(\alpha h\nu)^2$  en función de  $h\nu$ , puede utilizarse la absorbancia a cada longitud de onda (que es proporcional a  $\alpha$ ) en lugar de  $\alpha$  para realizar la determinación de  $E_g$  óptico como se muestra en la siguiente figura:

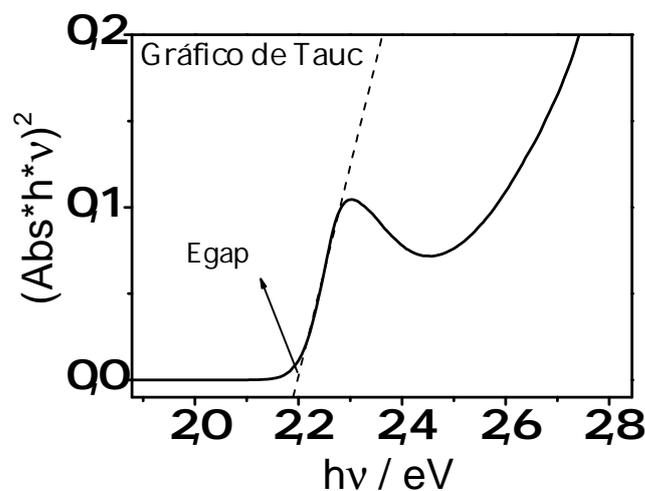


FIGURA 2.18: Ejemplo de gráfico de Tauc para la determinación de  $E_g$  óptico en un semiconductor directo.

Al extrapolar la parte lineal de este gráfico con el eje de las x se obtiene el valor  $E_g$ . Para esto se realizó un ajuste lineal sobre esa parte y de la ordenada al origen de la recta obtenida se obtuvo el valor de  $E_g$  como se muestra en la figura 2.18.

### 2.3.2. Emisión fotoluminiscente y rendimiento cuántico de fotoluminiscencia

La emisión fotoluminiscente fue medida utilizando un LED con máximo de irradiación a 414 nm como fuente de excitación y un espectrómetro para colectar la respuesta de emisión fluorescente. El LED fue introducido en un portacelda para irradiar la muestra en una cubeta de fluorescencia, mientras que a 90 se colocó una fibra óptica para colectar y transmitir la respuesta de emisión fluorescente al detector.

El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) fue determinado a partir de un método relativo [33]. Para esto se preparó una muestra con absorbancia menor a 0,1 y se registró su espectro de absorbancia. Se registró también el espectro de absorbancia de rodamina 6G (R6G) en etanol. Se determinó la longitud de onda donde ambas muestras mostraban la misma absorción (ver figura 2.19). Esta longitud de onda fue utilizada para irradiar la muestra en un fluorímetro Horiba FluoroLog-3 (equipo perteneciente a la Technische Universität Dresden, Alemania) y obtener un espectro de emisión fluorescente con una apertura de slit de 1nm tanto para irradiar la muestra como para colectar la emisión fluorescente de la misma.

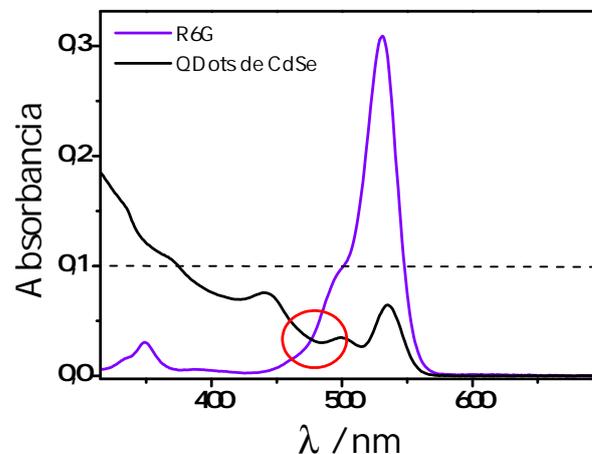


FIGURA 2.19: Espectro de absorción de rodamina 6G y de nanopartículas de CdSe utilizados para determinar PLQY de nanopartículas de CdSe.

Utilizando la integral del espectro de emisión fluorescente obtenido para cada muestra ( $F_i$ ), las absorbancias ( $Abs_i$ ) a la longitud de onda de intersección y el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia de rodamina 6G (0,95) [33] se utilizó la siguiente fórmula para calcular el PLQY:

$$\phi_x = 0,95 \frac{F_x}{F_{R6G}} \frac{Abs_{R6G}}{Abs_x} \left( \frac{n_x}{n_{R6G}} \right)^2 \quad (2.26)$$

$n_x$  y  $n_{R6G}$  corresponde al índice de refracción del solvente utilizado para disolver la muestra y la rodamina 6G respectivamente.

## 2.4. Caracterización morfológica

Para conocer la morfología y dimensiones de materiales nanoestructurados se realizaron microscopías electrónicas. A continuación se detallan las condiciones utilizadas en las microscopías electrónica de barrido (SEM) y microscopías de transmisión electrónica (TEM) utilizadas.

### 2.4.1. Microscopía electrónica de barrido

Con el objetivo de caracterizar la morfología o topografía de los óxidos semiconductores nanoestructurados se utilizó microscopía electrónica de barrido.

Para esta caracterización se utilizó un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM, Sigma). Se utilizaron voltajes de aceleración de 8keV. Se determinaron parámetros morfológicos partir de las micrografías obtenidas utilizando el software Image J [34].

### 2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión

Las muestras de nanocristales coloidales fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión a fin de caracterizar su morfología. Las muestras fueron preparadas mediante goteo de dispersiones diluidas de las mismas sobre grids de cobre (mesh=200) cubiertas con film de carbono. Se llevaron a cabo imágenes TEM (TECNAI F30, FEG, Equipo perteneciente a la Technischer Universität Dresden, Alemania) operando a un voltaje de 300 kV. Se determinaron parámetros morfológicos partir de las micrografías obtenidas utilizando el software Image J.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Juan Bisquert. «Physical electrochemistry of nanostructured devices». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10.1 (2008), págs. 49-72.
- [2] H. Reiss. «The Fermi level and the redox potential». En: *Journal of Physical Chemistry* 89.18 (1985), págs. 3783-3791.
- [3] S.R. Morrison. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. 1980.
- [4] Allen J. Bard y Julio de Paula. «Double-layer structure and adsorption». En: *Electrochemical methods : fundamentals and applications* (2001), págs. 552-597.
- [5] Juan Bisquert, Peter Cendula, Luca Bertoluzzi y Sixto Gimenez. *Encyclopedia of Electrochemistry*. Ed. por Allen J. Bard. Vol. 5. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, págs. 205-207.
- [6] Ming X. Tan Paul E Laibinis Sonbinh T. Nguyen Janet M. Kesselman Colby E. Stanton Nathan S. Lewis. «Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry». En: *Progress in Inorganic Chemistry* 41.21 (1994), págs. 21-144.
- [7] G. Hodes. «Nanocrystalline Photoelectrochemical Cells». En: *Journal of The Electrochemical Society* 139.11 (1992), pág. 3136.
- [8] Michael Grätzel. «Photoelectrochemical cells». En: *Nature* 414.6861 (2001), págs. 338-344.

- [9] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker y K. G. U. Wijayantha. «Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 104.5 (2000), págs. 949-958.
- [10] Juan Bisquert y Vyacheslav S. Vikhrenko. «Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 108.7 (2004), págs. 2313-2322.
- [11] Piers R.F. Barnes, Kati Miettunen, Xiaoe Li, Assaf Y. Anderson, Takeru Bessho, Michael Gratzel y Brian C. O'Regan. «Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells». En: *Advanced Materials* 25.13 (2013), págs. 1881-1922.
- [12] Surat Hotchandani. «Photoelectrochemistry of Semiconductor ZnO Particulate Films». En: *Journal of The Electrochemical Society* 139.6 (1992), pág. 1630.
- [13] Anita Solbrand, Henrik Lindström, Håkan Rensmo, Anders Hagfeldt, Sten-Eric Lindquist y Sven Södergren. «Electron Transport in the Nanostructured TiO<sub>2</sub> -Electrolyte System Studied with Time-Resolved Photocurrents». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 101.14 (1997), págs. 2514-2518.
- [14] Anita Solbrand, Karin Keis, Sven So, Henrik Lindstro, Sten-eric Lindquist y Anders Hagfeldt. «Charge transport properties in the nanostructured ZnO thin film electrode electrolyte system studied with time resolved photocurrents». En: *Solar Energy Materials* 60 (2000), págs. 181-193.
- [15] N.W Duffy, L.M Peter, R.M.G Rajapakse y K.G.U Wijayantha. «A novel charge extraction method for the study of electron transport and interfacial transfer in dye sensitised nanocrystalline solar cells». En: *Electrochemistry Communications* 2.9 (2000), págs. 658-662.
- [16] Rebecca A. Scheidt, Gergely F. Samu, Csaba Janáky y Prashant V. Kamat. «Modulation of Charge Recombination in CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Films with Electrochemical Bias». En: *Journal of the American Chemical Society* 140.1 (2018), págs. 86-89.
- [17] Marcin Kobielski, Kacper Pilarczyk, Elzbieta Swietek, Konrad Szaciłowski y Wojciech Macyk. «Spectroelectrochemical analysis of TiO<sub>2</sub> electronic states – Implications for the photocatalytic activity of anatase and rutile». En: *Catalysis Today* 309 (2018), págs. 35-42.
- [18] Jacek Jasieniak y Paul Mulvaney. «From Cd-Rich to Se-Rich - the Manipulation of CdSe Nanocrystal Surface Stoichiometry». En: *Journal of the American Chemical Society* 129.10 (2007), págs. 2841-2848.
- [19] Pravin P. Ingole, Stephen G. Hickey, Christian Waurisch, Nikolai Gaponik y Alexander Eychmüller. «Effect of Electrochemical Charge Injection on the Photoluminescence Properties of CdSe Quantum Dot Monolayers Anchored to Oxide Substrates». En: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (2013), pág. 130311033635007.
- [20] Guido Rothenberger, Donald Fitzmaurice y Michael Graetzel. «Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films: optical determination of the flatband potential of colloidal titanium dioxide films». En: *The Journal of Physical Chemistry* 96.14 (1992), págs. 5983-5986.

- [21] Daniel Spittel, Jan Poppe, Christian Meerbach, Christoph Ziegler, Stephen G Hickey y Alexander Eychmüller. «Absolute Energy Level Positions in CdSe Nanostructures from Potential Modulated Absorption Spectroscopy (EMAS)». En: *ACS Nano* 11.12 (2017), págs. 12174-12184.
- [22] Radim Beranek. «(Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub> based nanomaterials». En: *Advances in Physical Chemistry* 2011.Iv (2011), págs. 80-83.
- [23] Simon C. Boehme, Hai Wang, Laurens D A Siebbeles, Daniel Vanmaekelbergh y Arjan J. Houtepen. «Electrochemical charging of CdSe quantum dot films: Dependence on void size and counterion proximity». En: *ACS Nano* 7.3 (2013), págs. 2500-2508.
- [24] T. Jesper Jacobsson y Tomas Edvinsson. «A Spectroelectrochemical Method for Locating Fluorescence Trap States in Nanoparticles and Quantum Dots». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.10 (2013), págs. 5497-5504.
- [25] Simon C. Boehme, Daniel Vanmaekelbergh, Wiel H. Evers, Laurens D.A. Siebbeles y Arjan J. Houtepen. «In Situ Spectroelectrochemical Determination of Energy Levels and Energy Level Offsets in Quantum-Dot Heterojunctions». En: *Journal of Physical Chemistry C* 120.9 (2016), págs. 5164-5173.
- [26] Elias Burstein. «Anomalous optical absorption limit in InSb». En: *Physical Review* 93.3 (1954), págs. 632-633.
- [27] T. S. Moss. «The interpretation of the properties of indium antimonide». En: *Proceedings of the Physical Society B* 67 (1954), págs. 775-782.
- [28] M. Tanenbaum y H. B. Briggs. «Optical properties of indium antimonide». En: *Physical Review* 91.6 (1953), págs. 1561-1562.
- [29] Prashant V. Kamat, Nada M. Dimitrijevic y A. J. Nozik. «Dynamic Burstein-Moss shift in semiconductor colloids». En: *Journal of physical chemistry* 93.8 (1989), págs. 2873-2875.
- [30] Jan Poppe. «Spectroelectrochemical Investigations of Semiconductor Nanoparticles». En: *Dissertation* November 2010 (2015).
- [31] Wei Qin, Raman A. Shah y Philippe Guyot-Sionnest. «CdSeS/ZnS alloyed nanocrystal lifetime and blinking studies under electrochemical control». En: *ACS Nano* 6.1 (2012), págs. 912-918.
- [32] J. Tauc. «Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si». En: *Materials Research Bulletin* 3.1 (1968), págs. 37-46. eprint: [arXiv:1011.1669v3](https://arxiv.org/abs/1011.1669v3).
- [33] Markus Grabolle, Monika Spieles, Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik, Alexander Eychmüller y Ute Resch-Genger. «Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots». En: *Suitable Procedures and Achievable Uncertainties* 81.15 (2009), págs. 6285-6294.
- [34] W.S. Rasband. *Image J*. 1997-2018. URL: <https://imagej.nih.gov/ij/>.



## Parte II

# Resultados

*«We have to remember that what we observe is not nature herself, but nature exposed to our method of questioning.»*

Heisenberg, Werner. (Physics and Philosophy: The Revolution in Modern Science (1958))



## Capítulo 3

# Síntesis, Electroquímica y Foelectroquímica de nanovarillas de ZnO

En este capítulo se detalla la optimización de dos metodologías de síntesis de nanovarillas de ZnO sobre ITO. En particular se utilizó una metodología de electrodeposición y otra de crecimiento hidrotérmico.

Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de nanovarillas de distinto diámetro y relación de aspecto.

Por último, se exponen las propiedades electroquímicas de las nanovarillas de ZnO preparadas mediante el estudio de transporte y recombinación electrónica.

### 3.1. Propiedades de nanovarillas de ZnO

El ZnO es un semiconductor con un *band gap* de 3,37 eV cuyo estudio es de gran importancia debido a que puede utilizarse en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares sensibilizadas y LEDs [1, 2]. Entre las distintas nanoestructuras de ZnO, los arreglos unidimensionales de nanovarillas orientadas verticalmente sobre un sustrato presentan propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas interesantes [3]. Esta morfología en particular es prometedora para ser utilizada como semiconductor base en celdas solares sensibilizadas [4]. En este tipo de celdas se utilizan actualmente, películas delgadas preparadas a partir de nanocristales de óxidos semiconductores cuyo sinterizado da lugar a película mesoporosa. Las uniones entre los nanocristales actúan como sitios de recombinación electrónica entorpeciendo el transporte electrónico [3]. Las nanovarillas de ZnO presentan una ventaja en este sentido, ya que constituyen columnas monocristalinas. Este tipo de nanoestructura provee una vía de transporte electrónico directo al electrodo y por lo tanto una rápida velocidad de colección de carga [5]. Además, el ZnO presenta gran estabilidad bajo irradiación de gran energía. Sin embargo, las celdas solares basadas en ZnO no tienen las eficiencias comparables a las de TiO<sub>2</sub>. Es por esto que es necesario profundizar el estudio de las propiedades electroquímicas de nanovarillas de ZnO.

Las propiedades de las nanovarillas de ZnO dependen de sus características morfológicas y de sus dimensiones[6]. Para el estudio de las propiedades que dependen de las dimensiones,

es necesario optimizar una metodología de síntesis que permita un control en el diámetro y la longitud de los cristales unidimensionales.

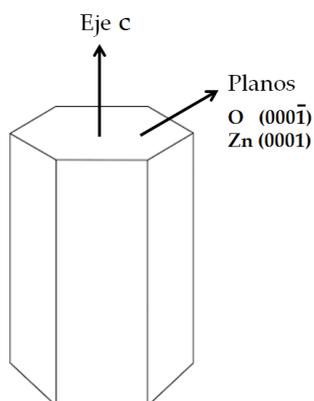


FIGURA 3.1: Representación esquemática de nanovarilla de ZnO indicando el eje c y los planos basales.

Los nanocristales unidimensionales de ZnO son preparados fácilmente debido al crecimiento favorecido a lo largo del eje C de la estructura wurtzita que presenta este compuesto. Este arreglo cristalino presenta una celda unidad hexagonal con seis caras prismáticas no polares, cubiertas por una cara o plano polar de Zn (0001) u oxígeno (000 $\bar{1}$ ) [7]. Esta denominación corresponde a los iones terminales de estos planos. Estas caras polares son electrostáticamente inestables por lo cual presentan la mayor energía superficial. Esto sugiere un hábito de crecimiento donde la mayor velocidad de crecimiento es en la dirección del eje c (éste es esquematizado en la figura 3.1) [8]. En las nanovarillas de ZnO, la relación área sobre volumen ( $\frac{A}{V}$ ) está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{A}{V} = \frac{2}{L} + \frac{4}{\pi D} \Rightarrow \frac{A}{V} \simeq \frac{4}{\pi D} \quad (3.1)$$

Donde  $D$  es el diámetro y  $L$  es la longitud. Considerando que el diámetro presente en las estructuras unidimensionales es el parámetro que define dos dimensiones en el orden nanométrico, éste presentará menor tamaño que la longitud. En este caso,  $\frac{2}{L} \ll \frac{4}{\pi D}$  y la relación área sobre volumen queda determinada principalmente por el diámetro. Cuando el diámetro disminuye la relación  $\frac{A}{V}$  aumenta. Esto da lugar a la gran área superficial que ofrecen los arreglos de nanovarillas de ZnO y sus propiedades particulares, por lo cual se buscó preparar nanovarillas con diámetro en el orden nanométrico.

Las nanovarillas de ZnO pueden obtenerse mediante deposición química de vapor (CVD) [9], deposición organometálica química por vapor (MOCVD) [10] y deposición por pulsado láser [11]. Si bien es posible obtener nanovarillas monocristalinas de varios micrometros, estas técnicas involucran un equipamiento costoso, requieren de altas temperaturas de operación (500-900°C), y presentan limitaciones en términos del rendimiento de producción y la elección del sustrato.

Como alternativa se introdujeron en los últimos años métodos de crecimiento en solución a bajas temperaturas (<100°C) [3]. Estos métodos pueden ser clasificados del siguiente modo: 1)

hidrotérmico (el solvente utilizado es agua), 2) Solvotérmico (otros solventes) y 3) electrodeposición (síntesis asistida por campo eléctrico). En los tres métodos el crecimiento de varillas ocurre a partir de precursores que se encuentran en solución para formar monocristales individuales sobre un sustrato. El método hidrotérmico es elegido comúnmente para no utilizar solventes contaminantes, mientras que la electrodeposición permite velocidades de crecimiento mayores que el método hidrotérmico.

En particular, en este trabajo se optó por el estudio de condiciones de preparación de nanovarillas mediante crecimiento hidrotérmico y electrodeposición. Si bien existen numerosos reportes de condiciones para métodos basados en solución, la preparación de estas nanoestructuras con control en su cristalinidad, morfología, orientación y cubrimiento superficial aún es un desafío. Dado que el objetivo de esta tesis consiste en la evaluación de propiedades fotoelectroquímicas y espectroelectroquímicas de nanovarillas de ZnO, se optimizaron en primer lugar condiciones para la preparación de nanovarillas de ZnO para ambas metodologías.

Es posible obtener arreglos de nanovarillas de ZnO verticalmente orientadas respecto al sustrato mediante el uso de catalizadores o capas de cristales de pocos nanómetros de ZnO [12]. Estos nanocristales actúan como semillas para el crecimiento de las nanovarillas. El proceso de semillado asegura que las nanovarillas en el arreglo estén en contacto directo con el sustrato proveyendo una continuidad en el transporte de carga, lo cual es de importancia en los dispositivos basados en estos materiales. El crecimiento de nanovarillas sobre sustratos semillados permite obtener arreglos de nanovarillas de ZnO con gran cubrimiento superficial [13].

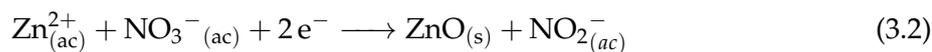
En esta tesis, se optimizó para cada metodología, una etapa de semillado.

## 3.2. Síntesis y caracterización de nanovarillas de ZnO preparadas mediante electrodeposición sobre ITO

En esta sección se muestran los resultados de la obtención de nanovarillas de ZnO mediante electrodeposición potencioestática utilizando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  como precursor de Zn. En primer lugar se comenta la formación de nanovarillas de ZnO mediante electrodeposición en presencia de  $\text{NO}_3^-$  y las condiciones utilizadas para la electrodeposición. Luego se exponen los resultados obtenidos en la preparación de nanovarillas de ZnO sobre ITO con y sin semillas.

### 3.2.1. Formación de nanovarillas de ZnO mediante electrodeposición

La electrodeposición de nanovarillas de ZnO consiste en la generación de  $\text{OH}^-$  superficial mediante la reducción electroquímica de alguna especie como  $\text{O}_2$  o  $\text{NO}_3^-$  [14]. Esta generación in situ de  $\text{OH}^-$  en presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  en el electrolito da lugar a la precipitación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sobre el electrodo. Cuando este proceso de electrodeposición se realiza a temperaturas mayores a  $60^\circ\text{C}$  se logra la deshidratación del  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  obteniéndose ZnO sobre el electrodo [15]. El conjunto de reacciones que ocurren durante la aplicación de un potencial negativo cuando se utiliza  $\text{NO}_3^-$  se esquematizan en la figura 3.2a, y la reacción global que ocurre sobre el electrodo de trabajo es la siguiente:



Para la electrodeposición utilizando  $\text{NO}_3^{-}$ , Khajavi et al. [16] propusieron un mecanismo de formación distinguiendo un régimen donde el crecimiento está controlado por la difusión de  $\text{Zn}^{2+}$  y otro en el cual el crecimiento está regido por la velocidad de generación de  $\text{OH}^{-}$ .

Cuando la velocidad de generación de  $\text{OH}^{-}$  es rápida, el crecimiento se encuentra limitado por la difusión de  $\text{Zn}^{2+}$  desde el seno del electrolito hacia los nanocristales. Como se esquematiza en la figura 3.2b, al difundir hacia las nanovarillas, los cationes  $\text{Zn}^{2+}$  reaccionan sobre la superficie dado que la generación de  $\text{OH}^{-}$  es suficientemente rápida para proveer la concentración necesaria sobre esa cara cristalina. En estas condiciones, el  $\text{Zn}^{2+}$  reacciona sobre las caras de arriba antes de difundir hacia las caras laterales de las nanovarillas. De este modo, el crecimiento lateral de las nanovarillas se ve reducido dando lugar a la deposición de arreglos con gran relación de aspecto. Por otro lado, cuando la velocidad de generación de  $\text{OH}^{-}$  es del orden de la difusión de  $\text{Zn}^{2+}$ , esta especie puede difundir desde el seno del electrolito hasta las caras laterales de las nanovarillas favoreciendo un aumento en el crecimiento del diámetro. Ambos regímenes se esquematizan en la figura 3.2.

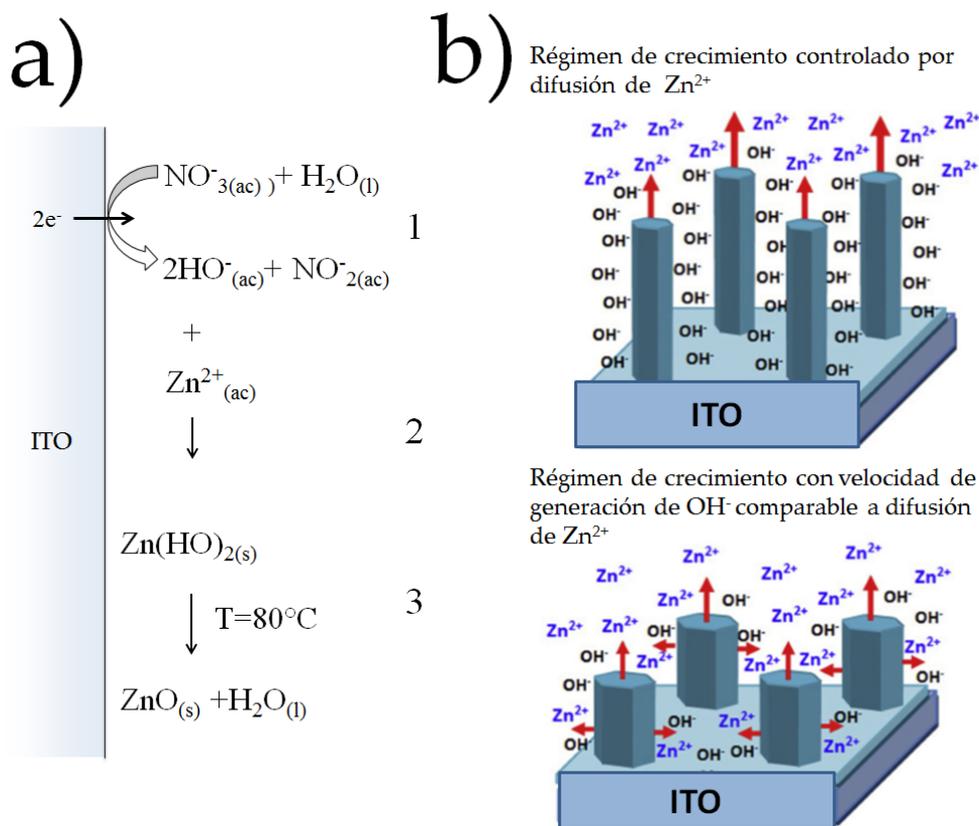


FIGURA 3.2: a) Reacciones que ocurren durante electrodeposición sobre el ITO. b) Representación esquemática de mecanismo de formación de nanovarillas mediante electrodeposición utilizando  $\text{NO}_3^{-}$  [17].

Mediante el control de la densidad de corriente y la concentración de  $\text{NO}_3^{-}$  es posible entonces controlar la velocidad de generación de  $\text{OH}^{-}$  y por lo tanto la relación de aspecto de las

nanovarillas. Es decir que la electrodeposición basada en un electrolito compuesto por  $\text{NO}_3^-$  es una vía versátil y de bajo costo para fabricar nanovarillas de ZnO con morfología controlada.

### 3.2.2. Condiciones utilizadas para electrodeposición de nanovarillas de ZnO

Las nanovarillas de ZnO fueron preparadas mediante electrodeposición por aplicación de un potencial constante. Las condiciones experimentales utilizadas fueron obtenidas de un procedimiento reportado [16]. Como sustrato de deposición se utilizaron ITOs. Los ITOs fueron limpiados previamente mediante un lavado en un baño ultrasónico ultrasonido (baño Denimed, frecuencia 42 kHz) durante 5min con la siguiente secuencia de solventes: 1) Isopropanol 2) Acetona 3) Etanol 4) Agua deionizada. Luego se realizó un paso adicional de limpieza electroquímica a fin de eliminar cualquier impureza o material orgánico adsorbido sobre la superficie del ITO. La limpieza electroquímica consistió en el ciclado mediante voltametría cíclica a  $300 \text{ mVs}^{-1}$  en una ventana de potencial desde -1,0 V hasta 1,0 V en  $\text{LiClO}_4(\text{ac})$  10 mM. Se realizaron 20 ciclos en estas condiciones utilizando un electrodo de  $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{KCl}(\text{ac})(\text{sat})$  de referencia y un contraelectrodo de platino. Una vez concluido este paso de limpieza el ITO fue enjuagado con agua deionizada.

El ITO debidamente preparado fue el electrodo de trabajo durante la electrodeposición. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de  $\text{Au}(\text{s})$  y  $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{KCl}(\text{ac})(\text{sat})$  como electrodo de referencia. Los electrodos fueron dispuestos en una celda electroquímica que contó con una camisa de agua y la celda fue mantenida a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y controlada por un baño termostático (Hacke). El electrolito utilizado fue  $\text{NaNO}_3(\text{ac})$  0,5 M y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 mM. La celda electroquímica fue purgada con  $\text{N}_2(\text{g})$  durante 10 min antes de comenzar la reacción y se mantuvo presión positiva del mismo durante toda la electrodeposición. Esto debe realizarse para disminuir la concentración de  $\text{O}_2$  disuelto. Como se mencionó anteriormente, la reducción de  $\text{O}_2$  también es utilizada para la generación de  $\text{OH}^-$ , por lo cual si el electrolito no es purgado puede haber irreproducibilidad entre medidas por la presencia de  $\text{O}_2$  disuelto. No se utilizó agitación durante el proceso de electrodeposición.

La electrodeposición también fue utilizada para generar semillas de ZnO sobre el ITO de orden nanométrico. Para esto se utilizó un programa de ciclos de semillado. Un ciclo de semillado consistió en aplicar un pulso de 0,1 V durante 5 s, y luego aplicar un pulso de -1,5 V durante 1 s de acuerdo a la adaptación de un procedimiento reportado en bibliografía [17]. Al aplicar un potencial tan negativo se genera una alta concentración de  $\text{OH}^-$  por un tiempo corto que favorece la nucleación de cristales sobre el ITO. Al llevar luego el potencial a un valor más anódico se interrumpe la generación de  $\text{OH}^-$ . Los iones generados difunden y no permiten un crecimiento sostenido de las semillas generadas.

### 3.2.3. Caracterización de nanovarillas de ZnO electrodepositadas sobre ITO

Se realizó la electrodeposición de nanovarillas sobre ITO utilizando las condiciones mencionadas en la sección anterior. En primer lugar se muestran los resultados del crecimiento de nanovarillas sobre ITO con aplicación de un potencial constante, de acuerdo a condiciones optimizadas en el grupo previamente. Estas condiciones consistieron en la aplicación de un

potencial constante de  $-0,8$  V sobre el ITO hasta completar una carga transferida de  $-0,9$  C. El tiempo necesario para lograr una carga de  $-0,9$  C fue de 90 min aproximadamente. En la figura 3.3 se muestra una imagen SEM de los cristales depositados sobre el ITO en estas condiciones. A partir de esta imagen SEM se determinó que las nanovarillas presentaron una longitud de  $2,6$   $\mu\text{m}$  y un diámetro de  $0,8$   $\mu\text{m}$ . Las nanovarillas constituyen columnas hexagonales y presentan rugosidad en la superficie.

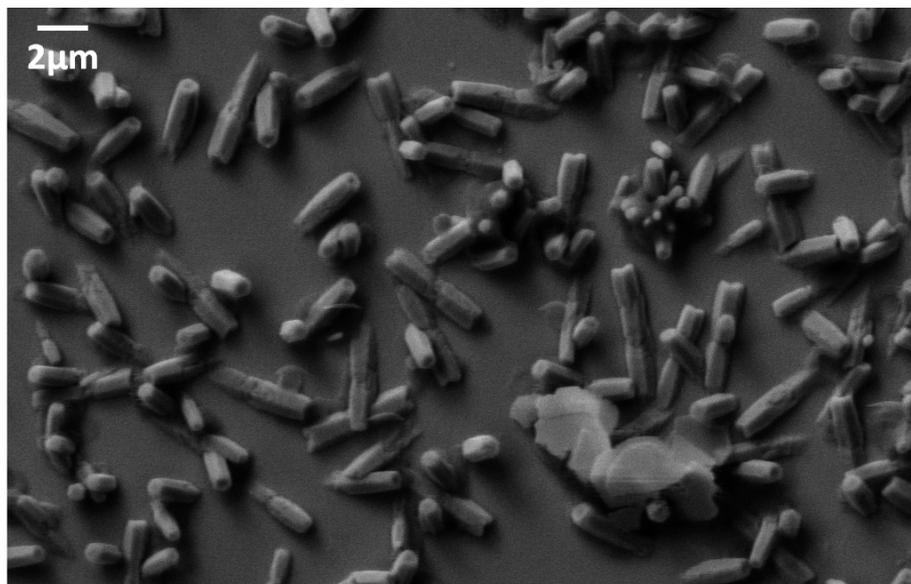


FIGURA 3.3: Imagen SEM de nanovarillas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición realizando un crecimiento a un  $E=-0,8$  V.

Debido a que las nanovarillas crecidas por electrodeposición en estas condiciones presentaron dimensiones del orden de los micrómetros y poco cubrimiento, se buscaron otras condiciones para preparar nanovarillas sobre ITO mediante electrodeposición. Está establecido en bibliografía que el crecimiento de nanovarillas de ZnO sobre un sustrato que presenta semillas nanométricas de ZnO permite disminuir el diámetro de las nanovarillas obtenidas [18]. Es por esto que se realizó una etapa previa de semillado utilizando el programa de potencial mencionado en la sección 3.2.2 para generar nanocristales sobre ITO ante de la etapa de crecimiento por electrodeposición.

En la figura 3.4 se observa que la aplicación de este programa de potencial permite obtener cristales de ZnO cuyas dimensiones se encuentran en el orden de los nanómetros. Mediante la aplicación de 10 ciclos se observan nanocristales distribuidos sobre el ITO con tamaño del orden de los 30 nm. Esto significa que la aplicación de un pulso de potencial muy catódico pero de corta duración logra generar la cantidad suficiente de  $\text{OH}^-$  para inducir la nucleación de ZnO sobre el ITO. El aumento de número de ciclos genera un leve aumento en el tamaño de las semillas como puede apreciarse en la figura 3.4. Esto puede deberse a que en ciclos sucesivos el  $\text{OH}^-$  generado tiende a reaccionar sobre los nanocristales que ya se encuentran depositados.

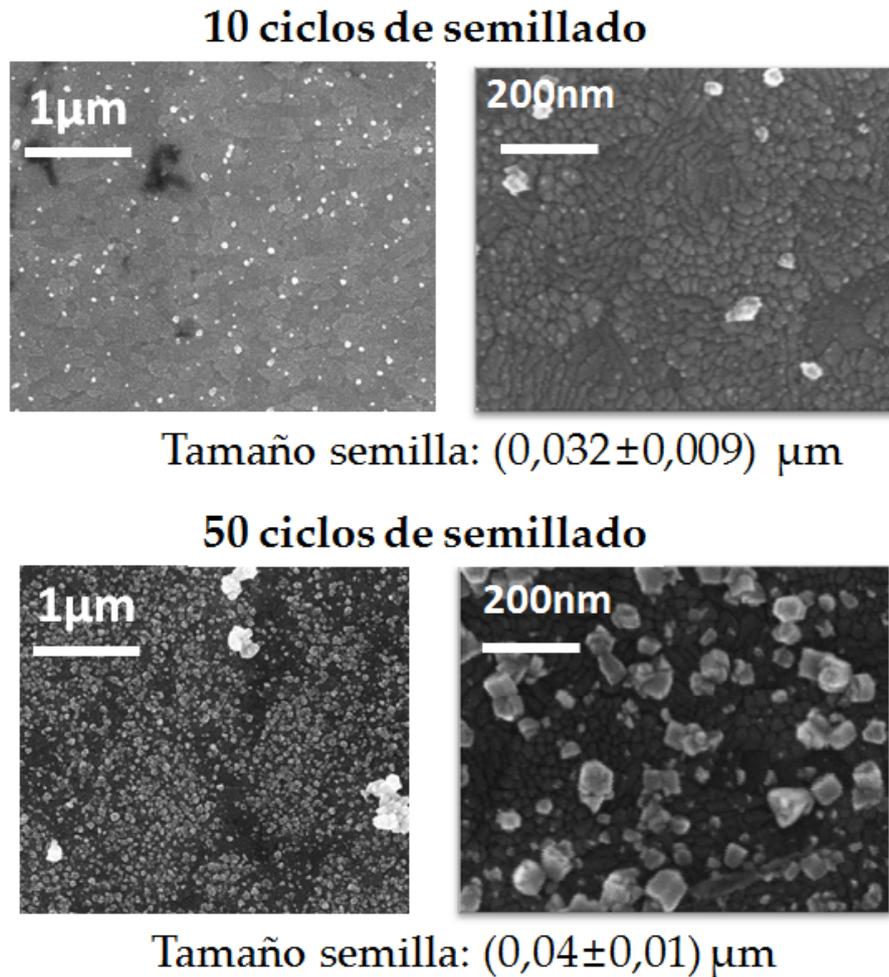


FIGURA 3.4: Nanocristales de ZnO obtenidos sobre ITO para distinto número de ciclos de pulsos de potencial aplicados.

Se evaluó el crecimiento de nanovarillas sobre un ITO sin modificar y un ITO semillado aplicando un potencial de  $-1,0 \text{ V}$  hasta obtener una carga de  $-100 \text{ mC}$  (estas condiciones fueron establecidas en base a la preparación de otras superficies, cuyos resultados no se muestran en esta tesis). Para esta comparación se tomó la superficie sobre la cual ya se encontraba el semillado de 50 ciclos. En la figura 3.5 se muestran las imágenes SEM de ambos sustratos, antes y después del crecimiento. Se observa que sobre el ITO se forman cristales con un diámetro de  $(0,37 \pm 0,05) \mu\text{m}$  y una longitud de  $(0,58 \pm 0,08) \mu\text{m}$ . Se observa que la morfología del cristal no es una columna regular, sino que presentan mayor diámetro en la base y menor diámetro en la superficie (El diámetro reportado es obtenido de la vista frontal de las nanovarillas por lo cual corresponde a la parte más ancha). En la vista frontal de las nanovarillas se observa que a pesar de esta asimetría en la longitud la forma hexagonal es característica.

El crecimiento sobre las semillas da lugar a la formación de columnas hexagonales con diámetro y longitud de  $(0,09 \pm 0,02) \mu\text{m}$  y  $(0,15 \pm 0,02) \mu\text{m}$  respectivamente. Este sustrato presenta mayor cantidad de nanovarillas por unidad de área y dimensiones marcadamente menores en comparación al crecimiento en las mismas condiciones sobre el ITO. Estas características pueden explicarse en función de la teoría de nucleación [19]. Cuando se busca formar nanovarillas

en la superficie del ITO la formación de núcleos iniciales es crucial. Sin embargo, sólo una parte de los núcleos iniciales, aquellos que ocupen los sitios energéticamente más favorables y cuyo tamaño sea mayor al tamaño crítico perduran sobre la superficie. Consecuentemente, el número de puntos de crecimiento en el ITO sin semillas está limitado y esto lleva a un consumo lento de los precursores. Como resultado, la concentración de precursores se consume menos y la velocidad de crecimiento sobre cada núcleo es más rápida comparada a la de un sustrato con un gran número de semillas. Cuando las semillas están presente actúan promoviendo la nucleación sobre ellas, reduciendo la posibilidad de formar más núcleos, y disminuyendo la velocidad de crecimiento sobre las nanovarillas. Esto da lugar a una disminución en el diámetro y la longitud, a una baja distribución de diámetros, y a una gran densidad superficial de nanovarillas.

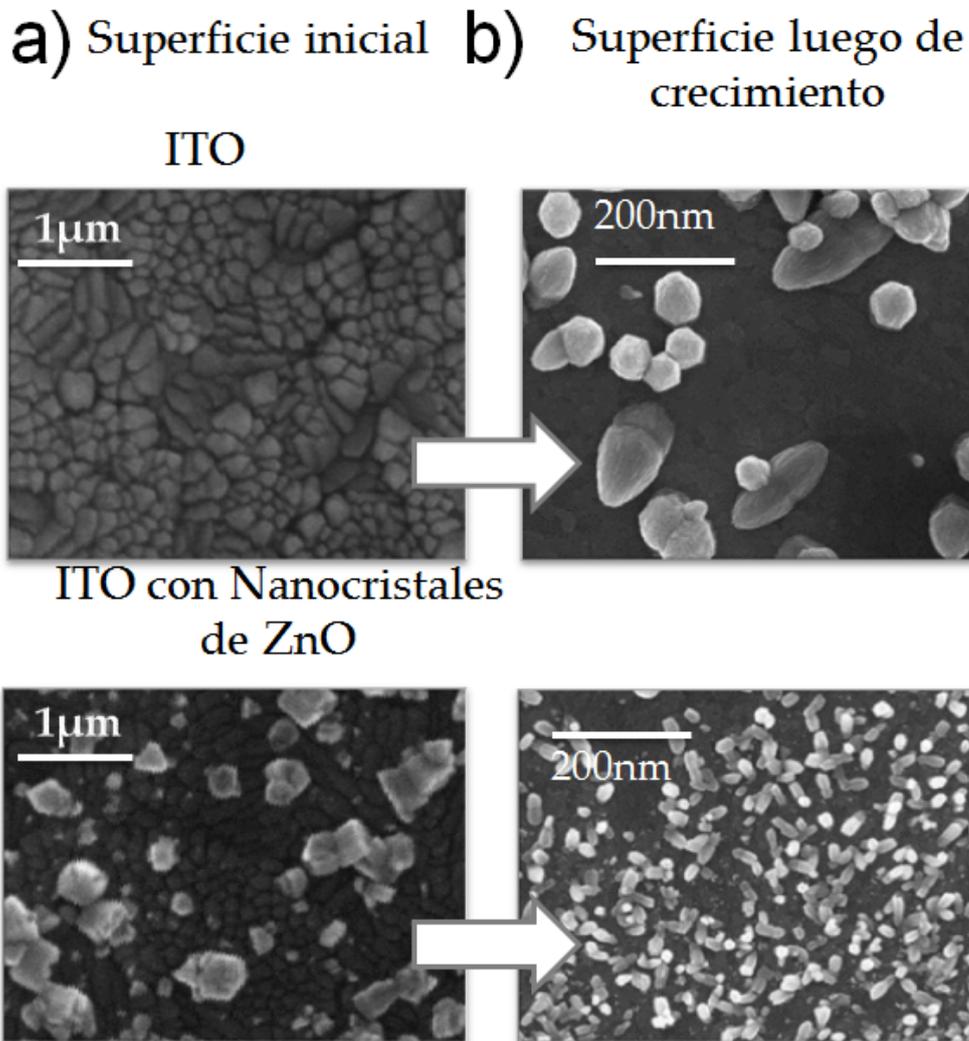


FIGURA 3.5: Imágenes SEM de a) ITO e ITO con 50 ciclos de semillado y b) ambas superficies luego de crecimiento por electrodeposición a  $-1,0$  V y  $Q=-100$  mC

En base a los resultados obtenidos puede decirse que se logró electrodepositar nanocrisales de ZnO sobre ITO y éstas semillas permitieron obtener mediante un crecimiento posterior una gran densidad superficial de nanovarillas con dimensiones en el orden de los nanometros.

Una vez optimizada esta etapa de semillado se evaluó el efecto del potencial aplicado durante el crecimiento sobre sustratos semillados. Para esto se realizaron electrodeposiciones del siguiente modo: Se realizaron 10 ciclos de semillado sobre el ITO y se comenzó inmediatamente, sin retirar el electrodo de la celda electroquímica, con la etapa de crecimiento para un potencial establecido. Se prepararon 4 ITOs sobre los cuales se aplicó un potencial de -0,8 V; -0,9 V; -1,0 V ó -1,1 V. En todos los casos se detuvo la electrodeposición una vez transferidos -100 mC. Este valor de carga se eligió de acuerdo a resultados previos establecidos en el grupo, en los cuales se observó la obtención de nanovarillas de menor tamaño en comparación a mayor carga. Esto se debe a que se restringe el crecimiento de las nanovarillas por la limitación en la generación de  $\text{OH}^-$  regulada con la carga transferida.

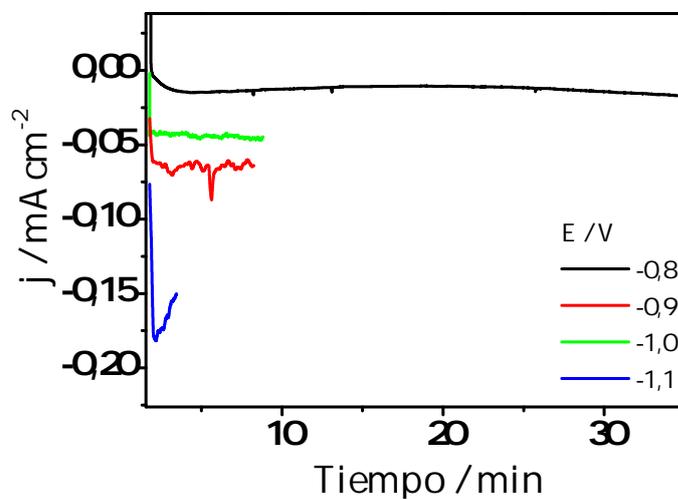


FIGURA 3.6: Densidad de corriente obtenida durante crecimiento a distintos potenciales para superficies con 10 ciclos de semillado.

En la figura 3.6 se muestra la densidad de corriente obtenida para el crecimiento de las distintas superficies a cada potencial. Se observa que la densidad de corriente se hace más negativa en la medida en que el potencial aplicado para el crecimiento se hace más negativo. La  $\bar{j}$  durante el crecimiento a -0,8 V es de  $-0,011 \text{ mAcm}^{-2}$  por lo cual se requiere un mayor tiempo para transferir -100 mC (alrededor de 40 min). Por otro lado a -0,9 V y -1,0 V las densidades de corriente presentan valores intermedios de alrededor de  $-0,05 \text{ mAcm}^{-2}$  por lo cual se requiere alrededor de 10 min para concluir con la etapa de crecimiento alcanzando los -100 mC transferidos. Por último a -1,1 V la  $\bar{j}$  aumenta a  $-0,170 \text{ mAcm}^{-2}$  por lo cual el crecimiento dura poco minutos.

En la figura 3.7a se exponen las imágenes SEM de las muestras obtenidas con crecimiento a distintos potenciales. En base a las imágenes SEM se realizó una determinación de los parámetros morfológicos, diámetro (D) y longitud (L) de las nanovarillas. El diámetro se obtuvo tomando un promedio de las dimensiones de las nanovarillas que se encuentran orientadas frontalmente al haz de electrones mientras que el largo se obtuvo a partir de un promedio de los largos de las nanovarillas que se encuentran recostadas sobre el ITO. Con esta información se obtuvo la relación de aspecto (RA) utilizando el cociente entre la longitud y el diámetro.

En la figura 3.7b se muestra una imagen con gran magnificación de una vista frontal de nanovarillas individuales para cada muestra. Se observa que en todos los casos está bien definida la forma hexagonal característica de las nanovarillas de ZnO, por lo cual puede confirmarse que las muestras presentan forma de columnas hexagonales. Se observa que para todos los potenciales de crecimiento utilizados se obtuvieron nanovarillas de ZnO con diámetros de alrededor de 100 nm.

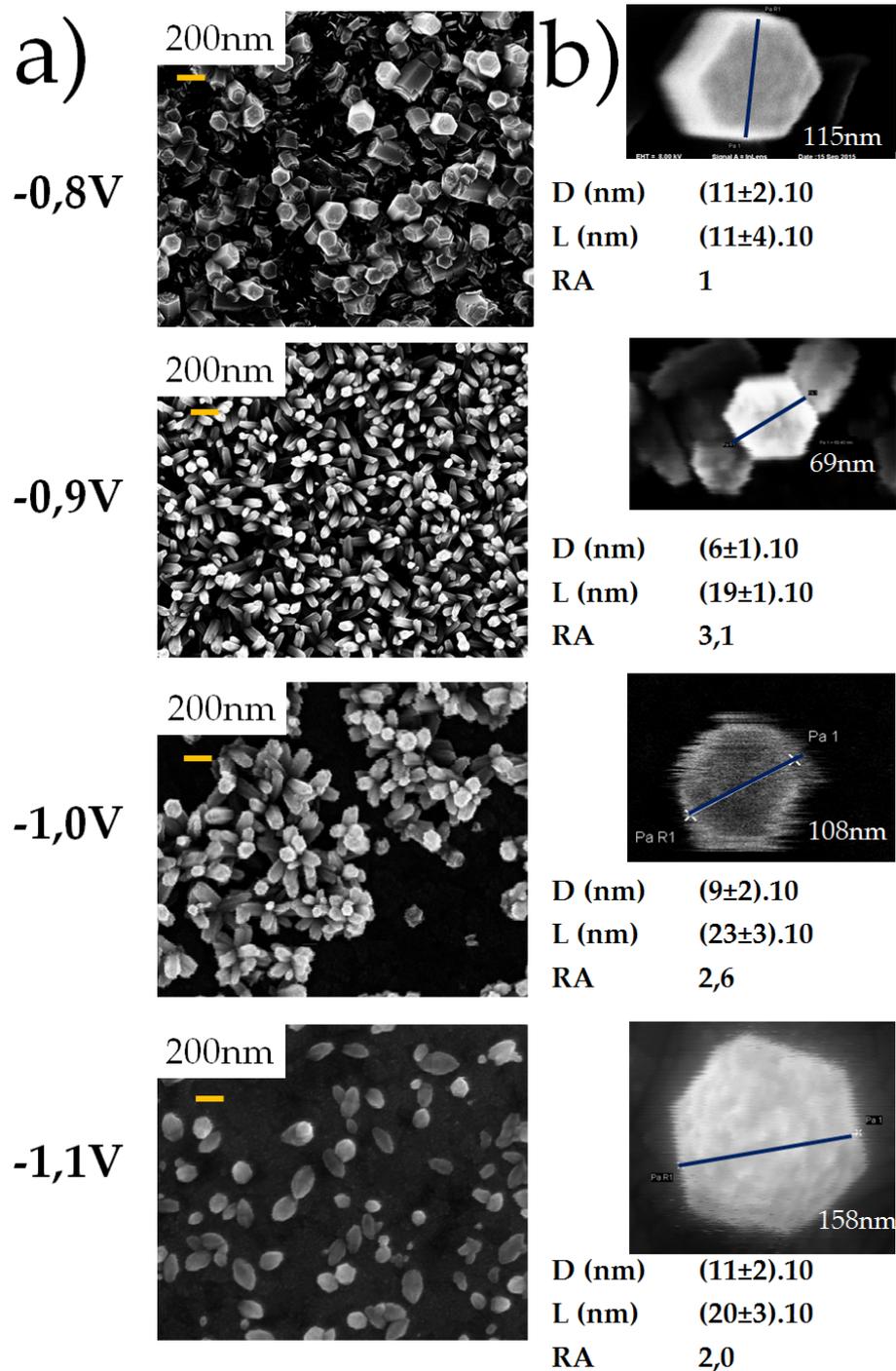


FIGURA 3.7: Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición a distintos potenciales con etapa de semillado previa. En la figura se indica el diámetro (D), longitud (L) y la relación de aspecto (RA) determinadas a partir de las imágenes SEM.

En base a las características morfológicas determinadas a partir de las imágenes SEM puede observarse que se obtiene la menor relación de aspecto cuando el crecimiento fue realizado a -0,8 V, y se obtienen mayores relaciones de aspecto, del doble o triple, cuando el potencial aplicado durante la etapa de crecimiento es de entre -0,9 V y -1,1 V. De hecho, en la muestra cuyo

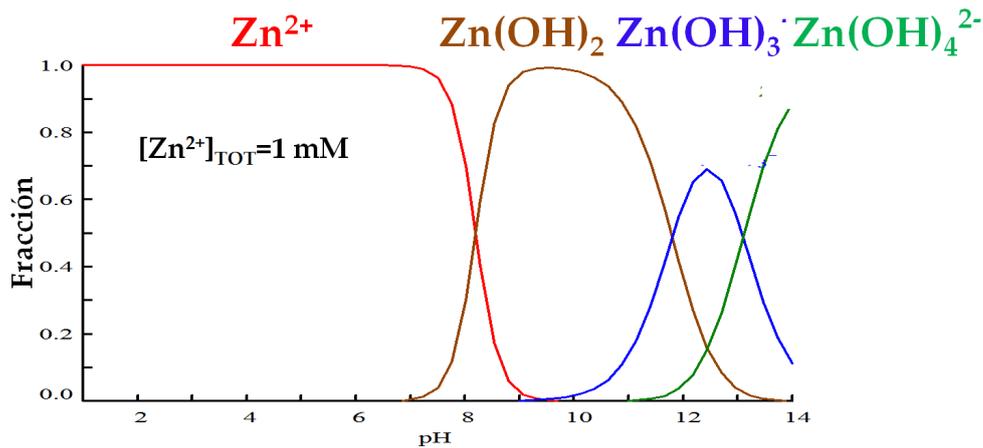


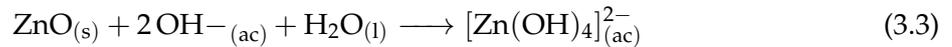
FIGURA 3.8: Diagrama dedistribución de especies de Zn en función de pH para una concentración analítica de 1mM obtenido mediante el programa Hydra y Medusa [20].

crecimiento fue a  $-0,8$  V se observan nanovarillas de poca relación de aspecto e inclusive algunas estructuras de tipo "platelets". Este tipo de estructuras no se observan en las muestras cuyo crecimiento fue a potenciales más catódicos. Esto puede explicarse en función de la densidad de corriente transferida durante la etapa de crecimiento. Densidades de corriente menores implican menor velocidad de generación de  $\text{OH}^-$ , mientras que mayores densidades de corriente implican mayor velocidad de generación de  $\text{OH}^-$ . De acuerdo a lo comentado en la sección 3.2.1, cuando la velocidad de generación de  $\text{OH}^-$  es menor, es posible la difusión de  $\text{Zn}^{2+}$  hasta las caras laterales de los nanocristales, favoreciendo el crecimiento lateral antes que el crecimiento en la dirección del eje c. Esto da lugar a estructuras con menor relación de aspecto. Las otras muestras presentaron mayores densidades de corriente, por lo cual presentaron mayor velocidad de generación de  $\text{OH}^-$ , en base a lo cual puede explicarse por que se obtuvieron mayores relaciones de aspecto.

Por otro lado puede observarse en el conjunto de imágenes que la muestra cuyo potencial de crecimiento fue de  $-1,1$  V presenta menor cantidad de nanovarillas en la superficie del ITO en comparación a las otras muestras. A su vez, puede apreciarse en la imagen con gran magnificación que la cara superior presenta cierta rugosidad en la superficie, lo cual no se observa para las otras muestras. Estas características pueden explicarse en función de la densidad de corriente generada durante el crecimiento. Como se indicó en la figura 3.6, la mayor densidad de corriente se obtuvo para el potencial de  $-1,1$  V. Existen reportes en bibliografía que indican que cuando la densidad de corriente es muy negativa, puede inducirse un valor de pH superficial muy alto, de hasta 14 [17]. En la figura 3.8 se muestra el diagrama de distribución de especies para una concentración analítica de  $\text{Zn}^{2+}$  1 mM (es la concentración de Zn en el electrolito utilizado para la electrodeposición). Se observa que a pH altos (12-14), hay una presencia importante de las especies solubles de Zn como  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$  y  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

En base a la gran densidad de corriente que presentó este crecimiento puede decirse que cuando el crecimiento es realizado a  $-1,1$  V la gran velocidad de generación de  $\text{OH}^-$  genera un pH superficial muy alto, lo cual favorece en la superficie especies solubles del tipo  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$  y  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Esto puede significar que por un lado la generación de un alto pH puede dar lugar

a la disolución parcial de los nanocristales de ZnO depositados durante los ciclos de semillado anteriores al crecimiento mediante la siguiente reacción:



Por otro lado, el crecimiento de nanovarillas se ve disminuido dado que la especie  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  está menos favorecida. Esto explica la menor cantidad de varillas observada en la superficie del ITO en comparación a las muestras crecidas a menores potenciales con menor densidad de corriente. Por último, la rugosidad puede deberse a la disolución parcial de las nanovarillas formadas (ver reacción 3.3), que luego son parcialmente disueltas por efecto del alto pH generado interfacialmente.

En base a la información mostrada en esta sección puede decirse que la etapa de semillado permite obtener nanovarillas con dimensiones nanométricas, y con gran número de nanovarillas sobre la superficie. Por otro lado, el potencial afecta la relación de aspecto y la morfología de las nanoestructuras. A potencial de -0,8 V se obtuvieron nanovarillas de baja relación de aspecto y nanoplatelets, mientras que a -0,9 V y -1,0 V se obtuvieron nanovarillas de mayor relación de aspecto. A -1,1 V se obtuvieron nanovarillas de relación de aspecto intermedia, pero menor número de nanovarillas en la superficie del ITO. Es decir que se establecieron condiciones de semillado y potenciales de crecimiento que permitieron obtener arreglos densos de nanovarillas con dimensiones nanométricas. Puede decirse que la mejor condición obtenida para la preparación de nanovarillas de ZnO con dimensiones en el orden de los nanómetros, con mejor relación de aspecto y que permite obtener un buen cubrimiento superficial es la siguiente: 10 ciclos de semillado y crecimiento con aplicación de -1,0 V hasta completar una carga de -100 mC.

### 3.3. Síntesis y caracterización de nanovarillas de ZnO preparadas mediante crecimiento hidrotérmico

Si bien la metodología de electrodeposición de nanovarillas de ZnO fue optimizada para obtener nanovarillas con alto cubrimiento superficial y de tamaños nanométricos, fue difícil controlar propiedades morfológicas como el diámetro o el largo para estudios sistemáticos de las propiedades fotoelectroquímicas en función de estos parámetros.

En busca de una forma de síntesis que permita mayor control de las dimensiones de las nanovarillas se optimizó un procedimiento de preparación por crecimiento hidrotérmico. En este procedimiento el crecimiento se lleva a cabo en presencia de hexametilentetramina (HMTA), cuya función se explicará en la siguiente sección. Luego se mostrarán resultados de la preparación de nanovarillas mediante crecimiento hidrotérmico para distintas condiciones.

### 3.3.1. Formación de nanovarillas de ZnO mediante crecimiento hidrotérmico con HMTA

Los arreglos de nanovarillas de ZnO preparados mediante el método hidrotérmico también requieren una capa de semillas sobre el sustrato para obtener arreglos densos y verticales. Greene et al. [12] reportaron un procedimiento para formar capas de semillas orientadas verticalmente respecto al sustrato. La descomposición o hidrólisis de sales de Zn es una vía establecida para la formación de coloides de ZnO y nanocristales en solución acuosa. Greene et al. aprovecharon este proceso para generar los nanocristales directamente sobre el sustrato a utilizar. La descomposición térmica de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  sobre el sustrato da lugar a una capa de cristales de ZnO de pocos nanómetros que actúan como sitios de nucleación y controlan el tamaño de las nanovarillas [7]. Una representación esquemática de las reacciones que ocurren en la descomposición térmica de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  se muestra en la figura 3.9. El tratamiento térmico durante el semillado favorece además la adhesión de los nanocristales al sustrato.

Para la etapa de crecimiento hidrotérmico, uno de los procedimientos más utilizados consiste en la hidrólisis de HMTA en presencia de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . El HMTA es una amina terciaria cíclica que puede actuar como una base de Lewis mediante el suministro de  $\text{NH}_3$ . La reacción de descomposición de HMTA produce  $\text{NH}_3$  como se muestra en la figura 3.9. Mediante la generación controlada de  $\text{NH}_3$ , se genera un aumento de pH de alrededor de 9 en el medio acuoso que induce la formación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (ver figura 3.8). La deshidratación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  para producir ZnO ocurre a partir de  $60^\circ\text{C}$ , es por esto que el crecimiento hidrotérmico se realiza en un rango de temperaturas desde  $60^\circ\text{C}$  hasta  $90^\circ\text{C}$ . Dado que la deshidratación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  controla el crecimiento de ZnO, la liberación lenta de hidróxido permite una formación controlada de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y por lo tanto afecta la cinética de reacción y crecimiento. Mediante este procedimiento es posible preparar nanovarillas con gran relación de aspecto (Hasta 50).

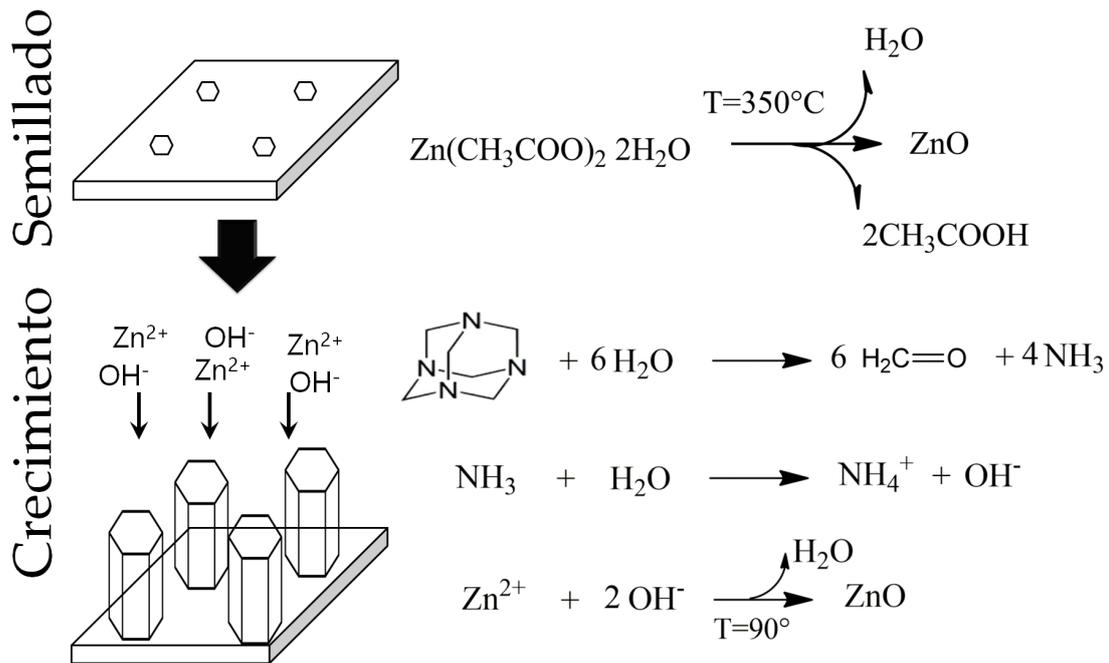


FIGURA 3.9: Resumen esquemático y reacciones que ocurren en las etapas de semillado y crecimiento hidrotérmico de nanovarillas de ZnO.

Está demostrado que la concentración de los precursores, los aditivos, la temperatura, el pH y el tiempo de reacción afectan las propiedades morfológicas de nanovarillas preparadas hidrotérmicamente [21]. La morfología del cristal puede controlarse mediante las especies en solución, que actúan como promotores o inhibidores de nucleación, y de crecimiento de algunas caras específicas de los nanocristales. De esta manera, tanto el contraíón del zinc como distintos aditivos regulan el crecimiento de las nanovarilla. Por ejemplo, mediante el agregado de anión citrato, CTAB o polímeros se obtienen nanovarillas de mayor relación de aspecto ya que estas moléculas inhiben el crecimiento lateral [22]. El aumento en la concentración de precursores, (HMTA y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) da lugar a un aumento en el radio de las nanovarillas. La obtención de nanovarillas con mayor longitud se logra mediante la introducción de una muestra de modo repetitivo en baños con solución fresca de precursores para renovar la concentración de los mismos. En este caso los diámetros también aumentan hasta que se funden en una película delgada.

### 3.3.2. Condiciones utilizadas para crecimiento hidrotérmico de nanovarillas de ZnO sobre ITO

Las condiciones utilizadas fueron adaptadas del trabajo de Green et al. [12] e involucra una etapa de semillado y otra etapa de crecimiento.

El sustrato utilizado fue un ITO, por lo cual en primer lugar se procedió a un lavado del ITO en ultrasonido durante 5min con la siguiente secuencia de solventes: 1) Isopropanol 2) Acetona 3) Etanol 4) Agua deionizada, 5) Solución de NaOH 50 mM. Luego del último paso el ITO fue enjuagado con agua deionizada.

Para la etapa de semillado se utilizó una solución de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en etanol al 99,5%. Esta solución fue dispuesta sobre el ITO mediante *spin coating* (5 s a 300 rpm; 30 s a 2000 rpm). Este paso se repitió tres veces, y luego el ITO fue llevado a un horno para realizar un tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$  durante 20 min. Este procedimiento consiste en un ciclo de semillado y se encuentra esquematizado en la figura 3.10a. Una vez finalizado el semillado se dispuso el ITO en un soporte de teflon para ser sumergido en el medio de crecimiento.

Para el crecimiento se mezclaron 100mL de HMTA 20mM y 100mL de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  20mM en un vaso de precipitado y esta mezcla se calentó con agitación constante hasta  $90^\circ\text{C}$  en aproximadamente 20 min. Alrededor de  $60^\circ\text{C}$  se observó que la solución presentó una turbidez color blanca que se debe a la precipitación de ZnO como se muestra en la figura 3.10b. Una vez que la mezcla se encontró a  $90^\circ\text{C}$  se introdujo el soporte con el ITO disponiendo la cara semillada hacia abajo.

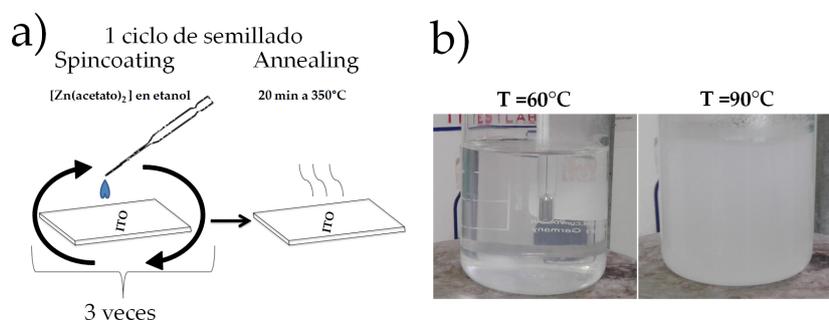


FIGURA 3.10: a) Representación esquemática de un ciclo de semillado b) Reactor conteniendo HMTA 10mM y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  10mM durante calentamiento de la solución

El vaso de precipitado con los ITOs y el medio de crecimiento fue introducido en un horno a  $90^\circ\text{C}$ . La reacción se llevó a cabo durante distintos tiempos, desde 30 min hasta 4 h. Para detener el crecimiento se retiró el ITO del medio de reacción y se enjuagó con abundante agua deionizada.

### 3.3.3. Caracterización de las nanovarillas de ZnO preparadas por crecimiento hidrotérmico

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para la preparación de nanovarillas de ZnO mediante crecimiento hidrotérmico. Ma et al. reportaron [13] que tanto el aumento de la concentración de precursor de Zn como distinto número de repeticiones de *spin coating* durante el semillado afectan la densidad superficial de nanovarillas de ZnO sobre ITO. Es por esto que se procedió a un estudio en la variación de estos parámetros de preparación para evaluar su efecto en las características morfológicas de las nanovarillas.

Se realizó el crecimiento de nanovarillas sobre ITO con distinto número de ciclos de semillado: 2, 4 y 6 ciclos utilizando una solución de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  5 mM. También se evaluó la variación de la concentración de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  utilizada en el semillado, para lo cual se realizaron semillados de 2 ciclos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  5 mM, 10 mM y

20 mM. Todas las superficies fueron sumergidas en el mismo baño de crecimiento, y el tiempo de crecimiento fue de 30 min. En la figura 3.11 se muestran imágenes SEM de las nanovarillas obtenidas para las distintas condiciones descritas.

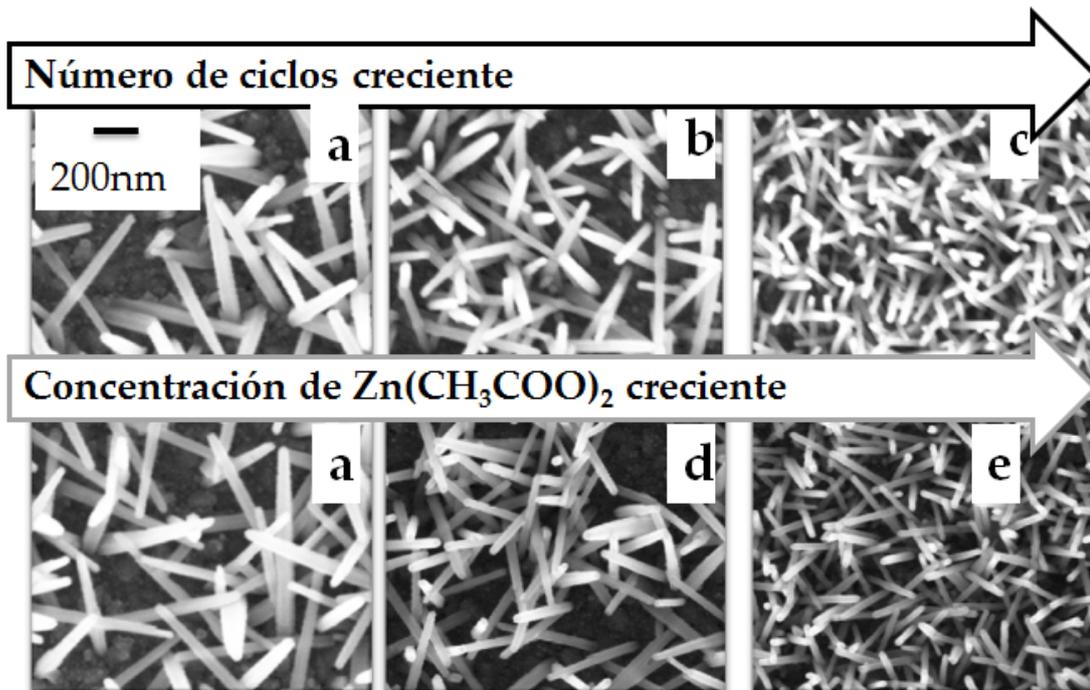


FIGURA 3.11: Imágenes SEM de nanovarillas preparadas en distintas condiciones de semillado. a) 2 ciclos, 5 mM b) 4 ciclos 5 mM, c) 6 ciclos, 5 mM, d) 2 ciclos, 10 mM, e) 2 ciclos, 20 mM.

En las figuras 3.11a, b, c, d y e se observa que mediante esta condiciones de preparación se obtienen grandes cubrimientos superficiales de nanovarillas con baja dispersión de tamaños. Puede observarse en las imágenes SEM que tanto un aumento en la concentración de Zn como en el número de ciclos de semillado genera un aumento en el número de nanovarillas por unidad de área. En la figura 3.12 a y b se resumen los parámetros morfológicos, longitud y diámetro obtenidos de las imágenes SEM presentadas. Se observa que para un número creciente de ciclos de semillado con la misma concentración de precursor de Zn tanto el diámetro como la longitud disminuyen. Por otro lado se observa que cuando se mantiene el número de ciclos constante y se incrementa la concentración de precursor de Zn el diámetro y la longitud disminuyen.

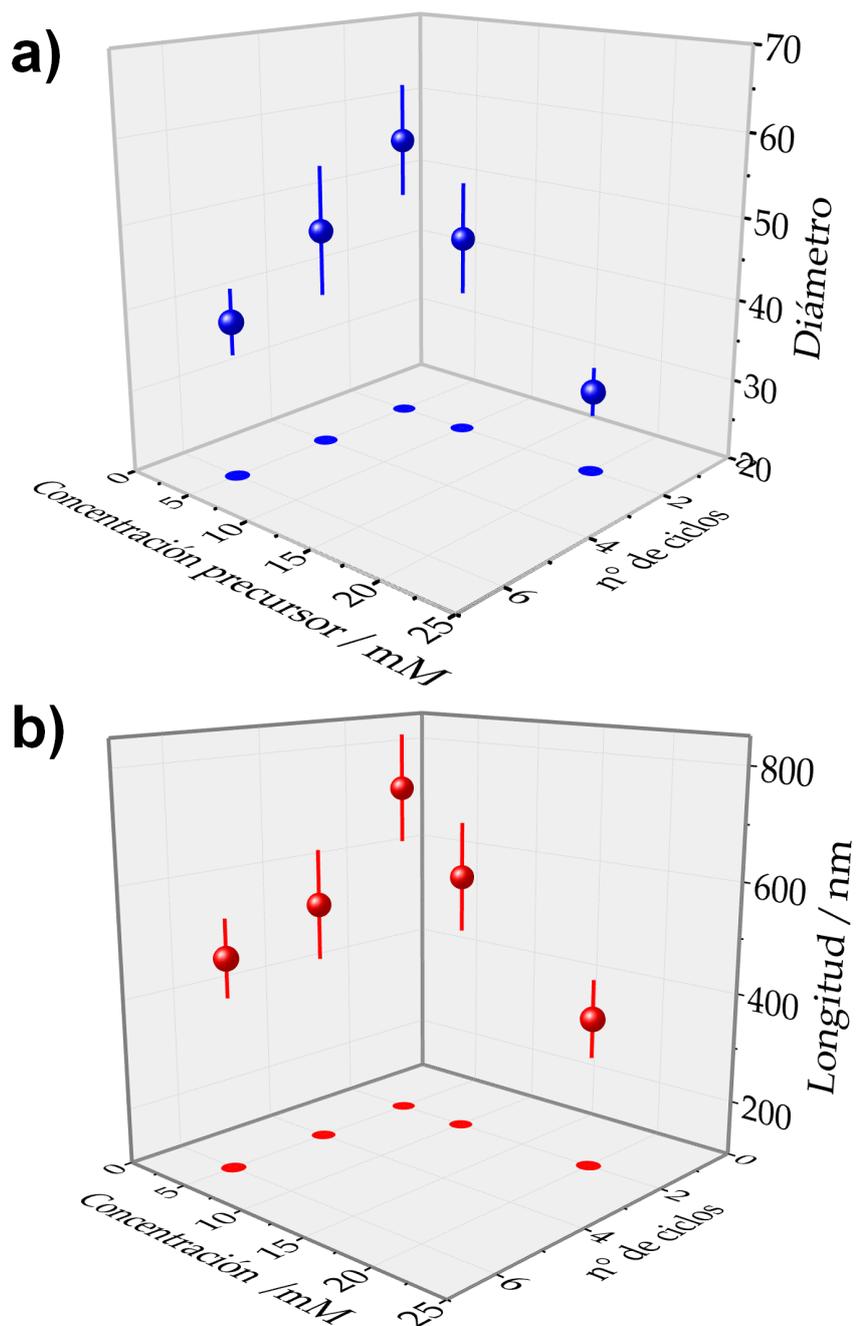


FIGURA 3.12: Dimensiones obtenidas de las imágenes SEM de las nanovarillas preparadas. a) Diámetro de nanovarillas obtenido para las distintas condiciones b) Longitud de nanovarillas obtenida para las distintas condiciones.

Esta tendencia puede explicarse en función del número de semillas por unidad de área. Se conoce que para un número de ciclos de semillado creciente hay un aumento en el número de semillas por unidad de área, lo cual luego se traduce en un aumento en el número de nanovarillas por unidad de área [13]. El mismo efecto ocurre cuando se incrementa el número de ciclos de *spin coating*. En las condiciones experimentales realizadas en este trabajo, se observa que el aumento de semillas por unidad de área tuvo un efecto en el valor del diámetro y la longitud. Dado que todas las superficies fueron sumergidas en un medio con la misma concentración de precursores de Zn durante el crecimiento, aquellas superficies con mayor número de semillas

presentaron un crecimiento lateral y longitudinal menor. Debido al aumento de nanovarillas por unidad de área puede darse una competencia por los precursores en solución. Esto puede disminuir localmente la velocidad de crecimiento tanto lateral como longitudinal produciendo una disminución en el diámetro y la longitud. Es decir que, mediante el control del número de ciclos de *spin coating* y concentración de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  puede controlarse el número de semillas por unidad de área y por lo tanto el número de nanovarillas por unidad de área, y como consecuencia, en estas condiciones, también es posible controlar el diámetro y la longitud de las nanovarillas.

En la figura 3.13 se muestran los espectros de absorción de las nanovarillas de ZnO preparadas bajo distintas condiciones de semillado. Se observa el comienzo de absorción por debajo de 400 nm característico de ZnO. La muestra preparada con menor número de ciclos y menor concentración de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  presenta menor absorbancia. Esto puede deberse a que esta muestra presenta un menor número de nanovarillas por unidad de área. Las otras muestras presentan absorbancias muy similares aunque muestran diferencias en la forma espectral. En particular exponen diferencias en el borde de absorción, lo cual será discutido en detalle más adelante.

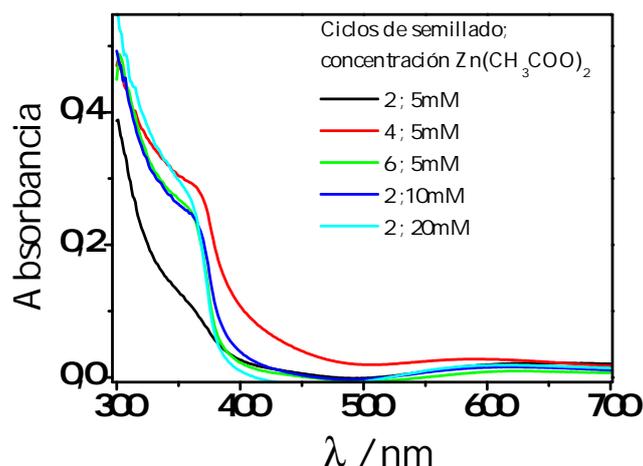


FIGURA 3.13: Espectros de absorción de nanovarillas de ZnO preparadas mediante distintas condiciones de semillado y mismas tiempo de crecimiento.

La longitud de las nanovarillas puede modificarse también mediante el tiempo de crecimiento. A fin de conocer cómo varían los valores de longitud y diámetro con el tiempo de crecimiento en las condiciones experimentales utilizadas, se prepararon muestras variando el tiempo de crecimiento para la misma condición de semillado. Se optó por el semillado de 2 ciclos con concentración de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  20 mM ya que permitió obtener gran densidad superficial de nanovarillas y el menor diámetro de nanovarilla.

En la figura 3.14a se muestran los espectros de absorción de nanovarillas obtenidas para distintos tiempos de crecimiento. Se observa que para tiempos crecientes la absorbancia de las nanovarillas de ZnO aumenta. Para las muestras de 2 h y 4 h hay absorbancia para longitudes de onda mayores a 400 nm que corresponde a dispersión de luz del arreglo de nanovarillas.

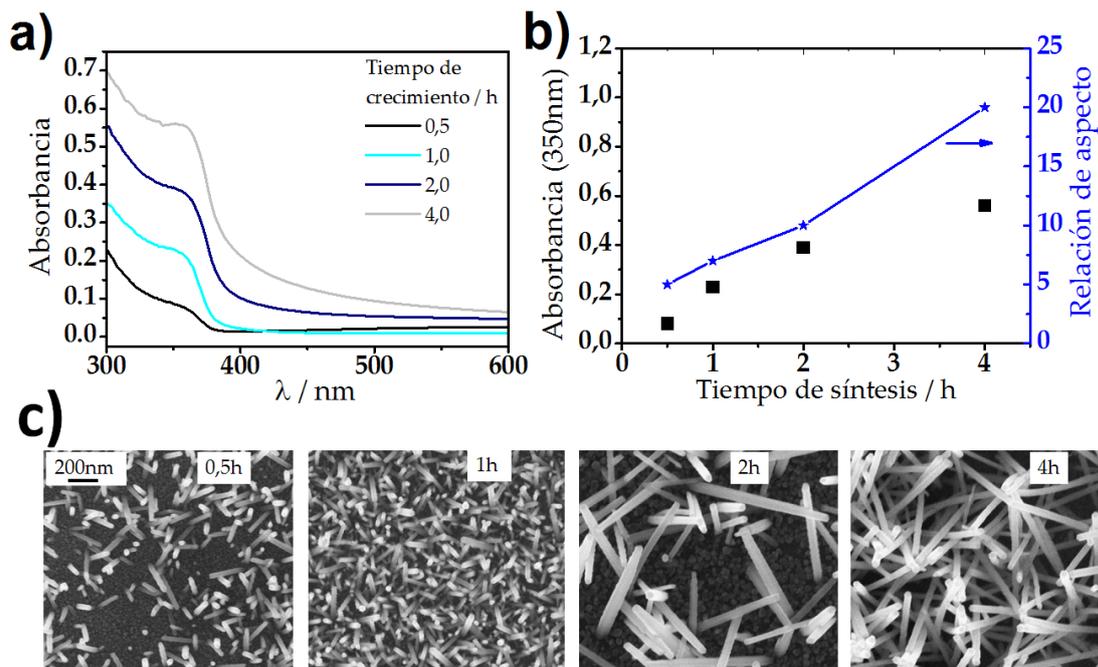


FIGURA 3.14: a) Espectros de absorción de distintos tiempos de crecimiento con semillado de 2 ciclos 5 mM. b) Absorbancia a 350 nm para muestras realizadas por duplicado para distintos tiempos de crecimiento. c) Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO para distintos tiempos de crecimiento.

Las imágenes SEM de estas nanovarillas se muestran en la figura 3.14c. Se observa que en la medida que aumenta el tiempo de crecimiento, el largo de las nanovarillas aumenta. Utilizando estas imágenes SEM se determinó el diámetro y la longitud de las nanovarillas para calcular la relación de aspecto. La variación de absorbancia y de la relación de aspecto en función del tiempo de crecimiento se visualizan en la figura 3.14b. Se observa que la relación de aspecto aumenta cuando transcurre mayor tiempo de crecimiento. En base a esta información, puede decirse que mediante el aumento del tiempo de crecimiento es posible obtener nanovarillas con relación de aspecto creciente. El diámetro también aumenta con el tiempo de síntesis, ya que por ejemplo, para las muestras que presentaron 0,5 h de crecimiento el diámetro fue de 30 nm mientras que para las muestras que presentaron 4h de crecimiento fue de 50 nm. Sin embargo, en las condiciones de crecimiento utilizadas, el largo aumenta mucho más rápido, favoreciendo el aumento de la relación de aspecto. Es decir, que en las condiciones utilizadas existe una correlación de la absorbancia con la relación de aspecto, y por lo tanto con la longitud, para la misma condición de semillado y tiempos de entre 0,5 h y 4 h.

En las imágenes SEM de las muestras preparadas mediante crecimiento hidrotérmico se observa en la vista frontal que las nanovarillas presentan distintas orientaciones. Para evaluar la orientación de las nanovarillas respecto al ITO fue necesario realizar imágenes SEM con una vista lateral de las superficies. Esto se realizó disponiendo el portamuestra de modo paralelo al haz de electrones. En la figura 3.15 se muestran imágenes SEM con vista lateral de nanovarillas preparadas con tiempos de crecimiento de 1h y 4h.

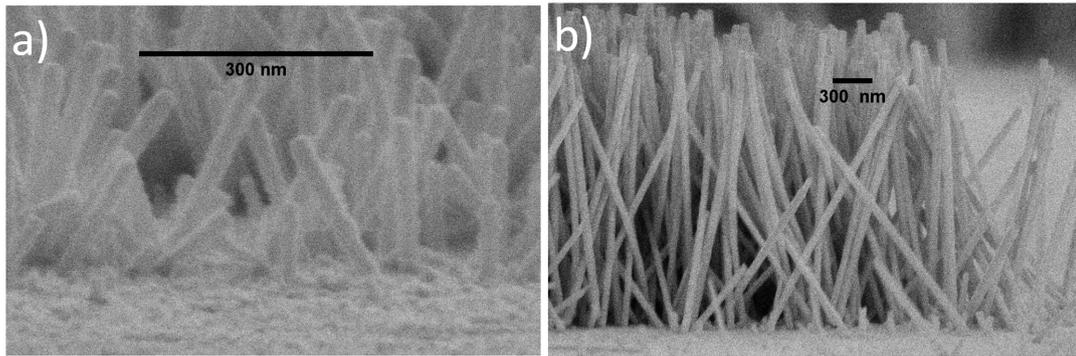


FIGURA 3.15: Imágen SEM de muestras preparadas con semillado de 2 ciclos; 20 mM. a) crecimiento de 1 h. b) crecimiento de 4 h.

En la figura 3.15 se observa que, si bien las nanovarillas se encuentran dispuestas de modo vertical respecto al ITO, presentan también distintos grados de inclinación. Como se comentó en la sección 3.3.1, la descomposición térmica de acetato de zinc a  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$  da lugar a nanocristales orientados con su eje  $c$  perpendicular a la superficie. El hecho de que las nanovarillas presenten una distribución en su inclinación puede deberse a dos motivos: en primer lugar, el ITO presenta rugosidades que pueden dar lugar a que los nanocristales se orienten con la cara (0001) hacia arriba, pero con cierta inclinación por las características propias de la superficie del ITO. Por otro lado, se ha reportado que en algunos casos puede ocurrir aglomeración de nanocristales durante el semillado. Esta aglomeración da lugar a una distribución de inclinaciones del eje  $c$  de los nanocristales respecto al sustrato [23].

Puede decirse entonces que las condiciones descritas permiten obtener gran densidad de nanovarillas con grandes relaciones de aspecto y con orientación vertical al ITO presentando una parte de las nanovarillas cierta inclinación respecto al ITO.

Las propiedades ópticas fueron caracterizadas para las distintas condiciones de preparación utilizadas. Se observó que distintas condiciones de semillado afectaron la absorbancia y la forma espectral de las nanovarillas, mientras que distinto tiempo de crecimiento afectó la magnitud de la absorbancia. Una de las diferencias que se encuentran entre los espectros de absorción presentados hasta ahora, es el la longitud de onda del comienzo de absorción. Para ilustrar esto más claramente se muestran a continuación los gráficos de Tauc de un conjunto de muestras que presentan marcadas diferencias morfológicas, es decir diferentes longitudes y diámetros.

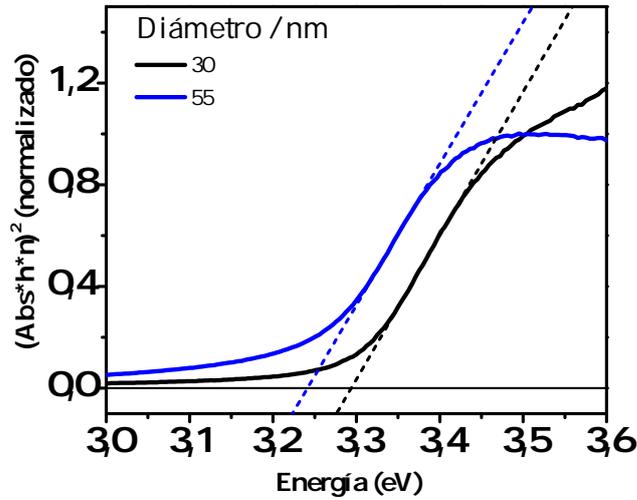


FIGURA 3.16: Gráficos de Tauc normalizados de arreglos de nanovarillas de ZnO de distintos diámetros. Se normalizó el valor de la  $Abs * h * \nu$  a 3,5 eV.

A partir de los gráficos de Tauc se obtuvo el valor de  $E_g$  como se muestra en la figura 3.16. Se observa que todas las muestras presentan un valor de band gap menor al del ZnO masivo (3,37 eV). También se observa que el  $E_g$  se incrementa cuando el diámetro de las nanovarillas disminuye. Esto no puede deberse a efectos de confinamiento cuántico, debido a que el radio de Bohr de ZnO es de 2,4 nm [24], y los diámetros de las nanovarillas son del orden de decenas de nanómetros. Sin embargo, este efecto puede ser explicado en base al corrimiento de Burstein-Moss. Las nanoestructuras presentan defectos superficiales que pueden introducir estados intermedios en el *band gap*. Por ejemplo, tanto las vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) como los cationes de Zn intersticiales ( $Zn_i$ ) generan estados cercanos en energía a la banda de conducción [25]. Estos defectos pueden actuar como estados donores, incrementando la concentración de electrones en la banda de conducción y la concentración de portadores de carga ( $n$ ). Como ya se mostró en la sección 3.1, la relación de área sobre volumen es inversamente proporcional al diámetro, por lo cual puede esperarse que aquellas nanovarillas que presenten menor diámetro presenten a su vez mayor relación de  $\frac{A}{V}$ . Por lo tanto, a menor diámetro existe la posibilidad de presentar mayor cantidad de estados superficiales en relación al volumen de la nanovarilla. La variación de  $E_g$  dada por el corrimiento de Burstein-Moss presenta la siguiente relación con la concentración de portadores de carga:

$$\Delta E_{BM} = \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}\right) \left( \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m_e^*} n^{\frac{2}{3}} - 4kT \right) \quad (3.4)$$

donde  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente,  $n$  es la concentración de electrones en la banda de conducción,  $h$  es la constante de Planck,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Por lo tanto, si  $\frac{A}{V} \sim \frac{1}{D}$  es representativo de  $n$ , luego, un gráfico  $E_g$  en función de  $\left(\frac{1}{D}\right)^{\frac{2}{3}}$  debe ser lineal. En el siguiente gráfico se muestra la relación entre la energía de  $E_g$  determinada del gráfico de Tauc en función de  $\left(\frac{1}{D}\right)^{\frac{2}{3}}$ :

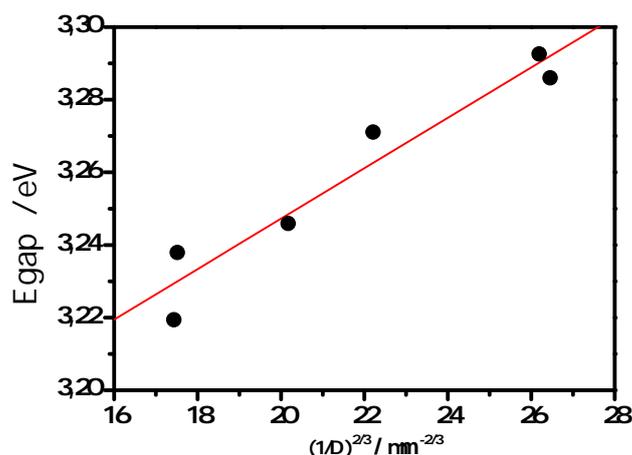


FIGURA 3.17: Gráfico de energía de  $E_g$  determinada a partir de los gráficos de Tauc para nanovarillas de ZnO con distinta relación  $\frac{A}{V}$ .

Se observa que  $E_g$  presenta una dependencia lineal con  $(\frac{1}{D})^{\frac{2}{3}}$ . Esto permite confirmar que el parámetro  $(\frac{1}{D})^{\frac{2}{3}}$  es representativo de la concentración de portadores de carga ( $n$ ). Por lo tanto, las nanovarillas con mayor  $(\frac{1}{D})^{\frac{2}{3}}$  presentan mayor dopado debido a una mayor densidad de estados superficiales.

Como se comentó anteriormente, todas las muestras presentan  $E_g$  que es menor al del ZnO masivo. Esto puede explicarse considerando los defectos superficiales, que introducen una distribución de estados con menor energía a la energía de la banda de conducción. Esto puede dar lugar a transiciones ópticas de menor energía si estos niveles se encuentran desocupados.

### 3.4. Espectroelectroquímica de nanovarillas de ZnO

El estudio de materiales nanoestructurados mediante técnicas espectroelectroquímicas permite obtener información de su estructura electrónica. El nivel de Fermi en películas de óxidos semiconductores puede desplazarse mediante aplicación de un potencial cuando son incorporadas en una celda electroquímica como se describió en la sección 2.2.

Los primeros reportes de caracterización espectroelectroquímica de nanopartículas de ZnO que presentan confinamiento cuántico fueron realizados por Hoyer y Weller [26-29]. En su trabajo pionero caracterizaron películas delgadas formadas por nanocristales de ZnO con confinamiento cuántico. Mediante el estudio espectroelectroquímico determinaron el potencial de la banda de conducción y mostraron como se incrementaba al disminuir el radio del nanocristal [26, 28]. La información obtenida a partir de este tipo de caracterizaciones permitió determinar la densidad de estados y el número de electrones que pueden inyectarse durante una medida electroquímica. En las condiciones utilizadas encontraron que es posible la inyección de hasta 6 electrones por nanopartícula de ZnO sin que ocurra la reducción de Zn [30]. Esta información permitió un mayor entendimiento de los procesos faradaicos que ocurren en el electrodo. Esta información también fue combinada con caracterizaciones fotoelectroquímicas lo cual permitió describir características de la separación de carga y el transporte electrónico en nanopartículas

de ZnO [30]. En todos los trabajos mencionados cuando se registra la absorbancia dependiente del potencial, la inyección de carga se ve acompañada por el corrimiento de Burstein-Moss descrito en la sección 2.2.

En los últimos años las técnicas electroquímicas se han utilizado para realizar estudios aún más detallados sobre la estructura electrónica de nanocristales de ZnO. Jacobsson et al. [31] lograron caracterizar estados trampa mediante el registro de la fotoluminiscencia dependiente del potencial.

Jacobsson et al. también reportaron el efecto Stark en nanopartículas de ZnO mediante medidas electroquímicas. El efecto Stark consiste en la división o *splitting* de estados de la banda de conducción por su interacción con un campo eléctrico. Este se manifestó mediante el incremento de absorción en el borde de banda cuando se polarizaron las nanopartículas [32].

Si bien existe mucha información acerca de las propiedades ópticas dependientes del potencial en nanopartículas de ZnO, no hay información acerca de la respuesta electroquímica de las nanovarillas de ZnO. Como se comentó en la sección anterior, (ver 3.3.3) las nanovarillas no presentan confinamiento cuántico. Sin embargo, presentan una gran  $\frac{A}{V}$  debido a las dimensiones del diámetro. Los distintos tamaños de diámetro caracterizados mostraron distinta densidad de estados superficiales. Esto afecta el dopado y las propiedades ópticas. Es por esto que resulta de interés estudiar las propiedades electroquímicas de nanovarillas de ZnO.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en el estudio electroquímico de arreglos de nanovarillas de ZnO sobre ITO que fueron sintetizados tanto por electrodeposición como por crecimiento hidrotérmico.

### 3.4.1. Propiedades ópticas dependientes del potencial en nanovarillas de ZnO: comparación de distintos tamaños

Se llevó a cabo el estudio electroquímico de nanovarillas de ZnO con diferencias en sus dimensiones. Todas las muestras caracterizadas en esta sección fueron preparadas mediante electrodeposición.

Para evaluar los cambios en la densidad óptica de las nanovarillas, se construyó una celda electroquímica donde el electrodo de trabajo fue el ITO con la película de nanovarillas de ZnO. Se realizó la caracterización de un ITO con nanovarillas con  $D=(0,8\pm 0,2)\mu\text{m}$  y  $L=(2,7\pm 0,5)\mu\text{m}$ . A fin de comparar la respuesta electroquímica de nanovarillas de menores dimensiones, también se evaluó un ITO con nanovarillas electrodepositadas con  $D=(0,09\pm 0,01)\mu\text{m}$  y  $L=(0,23\pm 0,03)\mu\text{m}$ . La medición se realizó en un medio acuoso utilizando  $\text{LiClO}_4$  10 mM como electrolito, con un electrodo de referencia de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{AgCl}_{\text{sat}}$  y un contraelectrodo de platino. Para el estudio se realizó una voltametría cíclica barriendo el potencial desde el potencial a circuito abierto de la celda hasta -0,9 V. Se utilizó una velocidad de barrido de  $10\text{ mVs}^{-1}$  y el electrolito fue purgado con  $\text{N}_{2(\text{g})}$  durante 10 min antes de la medida electroquímica. Se registró la densidad óptica del electrodo de trabajo durante toda la voltametría cíclica. Para mayor comprensión de los cambios ópticos se muestra la diferencia de densidad óptica a distintos potenciales tomando como referencia el espectro de densidad óptica a potencial de circuito abierto.

En la figura 3.18a y b se muestra la variación en densidad óptica durante el barrido en sentido catódico para ambas muestras evaluadas. En la figura 3.18a puede observarse que las nanovarillas de mayor diámetro presentaron un cambio óptico en su espectro al aplicar potenciales catódicos. Por un lado se observó una disminución de densidad óptica con un mínimo alrededor de 375 nm. Por otro lado se observó un incremento de densidad óptica con un máximo a 350 nm. También se evidenció una disminución de la densidad óptica para longitudes de onda menores a 330 nm. En la misma figura se expone el espectro del ITO cuando es polarizado a -0,9 V. Se observa que el ITO presentó una disminución de la densidad óptica para longitudes de onda menores a 400 nm cuando fue polarizado a -0,9 V. Puede decirse entonces que las nanovarillas presentaron tanto la disminución como el incremento de densidad óptica al aplicar un potencial catódico. La disminución que se observó a longitudes de onda menores a 330 nm corresponde al ITO.

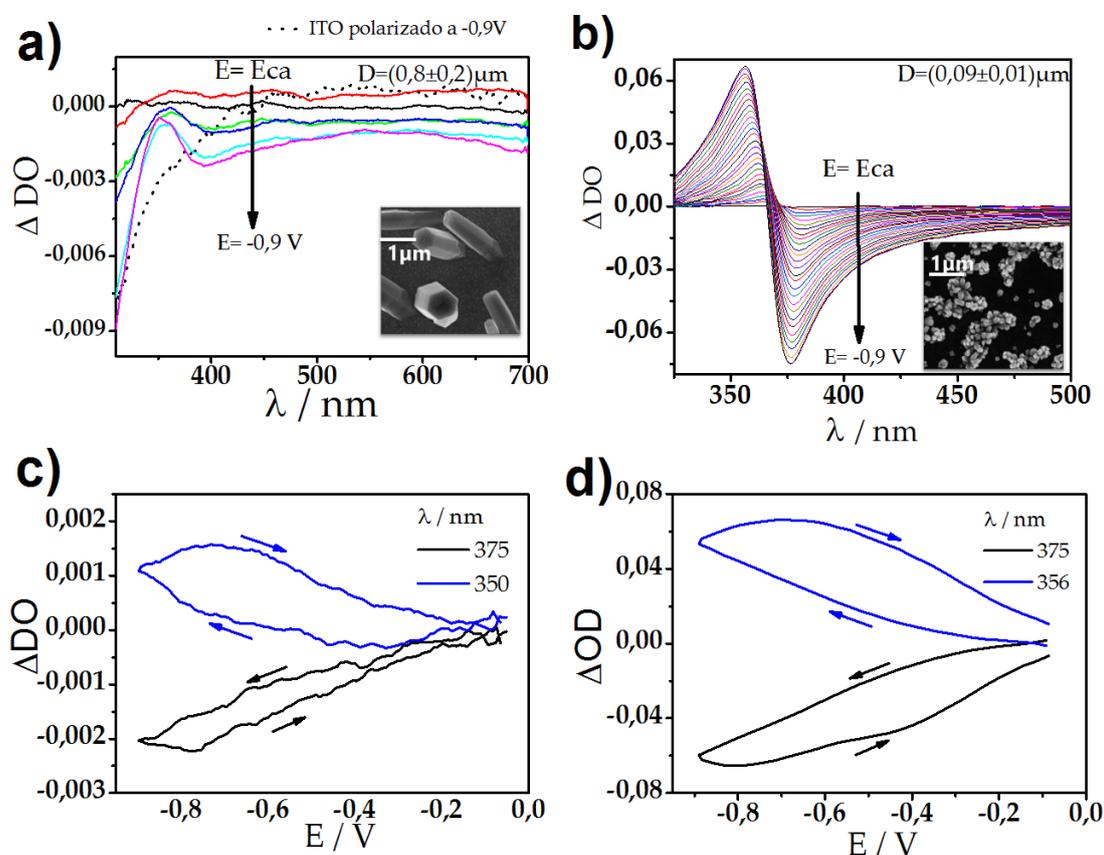


FIGURA 3.18: a) y b) Variación en la densidad óptica para varillas de  $D=(0,8\pm0,2)\mu\text{m}$  y  $D=(0,09\pm0,01)\mu\text{m}$  respectivamente durante voltametría cíclica en el sentido de barrido catódico. El inset corresponde a una imagen SEM de la muestra evaluada. c) y d) Cambio de densidad óptica para dos  $\lambda$  en función del potencial para la misma medida mencionada en a) y b) respectivamente.

En la figura 3.18b se observa que las nanovarillas de menor diámetro también presentaron un incremento y una disminución de densidad óptica cuando fueron polarizadas catódicamente. En este caso se observó la disminución de la densidad óptica con un mínimo a una longitud de onda de 375 nm y concomitantemente incremento de densidad óptica con un máximo a 356

nm. La magnitud de cambio en las propiedades ópticas fue marcadamente mayor en las nanovarillas de menor diámetro.

En la figura 3.18c y 3.18d se muestra la variación en densidad óptica para el máximo y mínimo identificados en cada caso en función del potencial aplicado. En el caso del electrodo con nanovarillas de mayor diámetro el cambio tanto en el máximo como el mínimo comenzó a partir de -0,2 V y ambos cambios ocurrieron simultáneamente. La magnitud del cambio en ambos casos alcanzó su máximo valor cuando se alcanzó el potencial más negativo de la ventana de barrido. Tanto la disminución como la incremento de densidad óptica se revirtieron en el barrido inverso hacia potenciales positivos recuperándose las propiedades ópticas una vez finalizado el barrido.

El electrodo con nanovarillas de menor radio presentó un cambio en su densidad óptica desde el momento en que el potencial fue barrido hacia menores potenciales, es decir no se definió un comienzo del cambio en densidad óptica. Del mismo modo, tanto el máximo como el mínimo incrementaron su magnitud hasta que finalizó el barrido en sentido negativo, y luego comenzó a revertirse en el barrido inverso. Se observa que el cambio óptico varió linealmente con el potencial. Desde el potencial a circuito abierto hasta un potencial de alrededor de -0,5 V se observa una dependencia lineal con una dada pendiente, y para potenciales menores a -0,5 V la pendiente de cambio lineal aumenta. Es decir que a partir de -0,5 V el cambio óptico depende más fuertemente del potencial aplicado.

Puede observarse entonces que las muestras con menor diámetro presentaron mayor cambio en su espectro de densidad óptica cuando el potencial fue barrido hacia potenciales negativos.

El efecto de disminución de densidad óptica puede ser bien descrito como el corrimiento de Burstein-Moss electroquímico. De acuerdo a lo descrito en la sección 2.2, cuando el potencial es suficientemente negativo es posible poblar la banda de conducción con electrones, dando lugar a un cambio en las propiedades ópticas.

Para corroborar que el fenómeno observado es el corrimiento de Burstein-Moss se realizaron mediciones adicionales. Por un lado se evaluó la electroquímica de nanovarillas utilizando distintos electrolitos debido a que es conocido que algunos óxidos semiconductores pueden presentar electrocromismo por la intercalación del ión  $\text{Li}^+$  en la red cristalina asistida por potencial [33].

Dado que el electrolito utilizado durante la voltametría cíclica contuvo el catión  $\text{Li}^+$ , se realizó la medida electroquímica utilizando otros electrolitos. El ión  $\text{Li}^+$  presenta un radio iónico de 58 pm que es menor al radio iónico de  $\text{Zn}^{2+}$  que es de 78 pm. Es por esto que su intercalación es viable. Se utilizó  $\text{KClO}_4$  y  $\text{LiClO}_4$  con distintas concentraciones (para posible efecto del catión) y también  $\text{LiCl}$  (para evaluar posible efecto del anión del electrolito). Se realizó esta caracterización en un arreglo de nanovarillas con un diámetro de  $(0,06 \pm 0,01) \mu\text{m}$  y longitud de  $(0,19 \pm 0,01) \mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente figura :

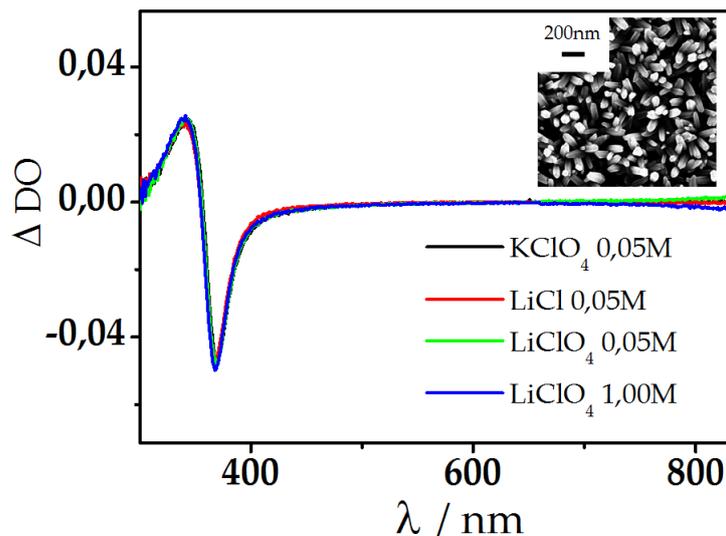


FIGURA 3.19: Cambio en la densidad óptica estacionario al polarizar un arreglo de nanovarillas a un potencial de  $-0,9$  V. Inset: Imágen SEM de las nanovarillas que corresponden a la medición.

Para esta superficie se observan las bandas de incremento y disminución de densidad óptica con máximo y mínimo a  $340$  nm y  $370$  nm respectivamente. La magnitud del cambio es del mismo orden que el de las nanovarillas de  $D=(0,09\pm 0,01)\mu\text{m}$  mostradas en la figura anterior. Se observa que independientemente del electrolito utilizado la magnitud y forma espectral del cambio es el mismo, con lo cual puede descartarse que los cambios ópticos ocurran por intercalación del ión  $\text{Li}^+$ . La intercalación de ión  $\text{K}^+$  es dificultosa por que presenta mayor radio iónico, de  $138$  pm, que el  $\text{Zn}^{2+}$ . Es decir que el cambio óptico observado no está relacionado ni con el tipo de electrolito ni con la concentración del mismo.

También, se evaluó la respuesta espectroelectroquímica con distintas cantidades de  $\text{O}_2$  disuelto en el electrolito. Se encuentra reportado en bibliografía que el  $\text{O}_2$  puede reaccionar con los electrones acumulados en la banda de conducción de ZnO [34]. Cuando nanopartículas de ZnO son irradiadas con luz ultravioleta en metanol como solvente, el metanol remueve el hueco y el electrón permanece en la banda de conducción. Tras un determinado tiempo de irradiación es posible observar el corrimiento de Burstein-Moss dado por fotoexcitación y acumulación de electrones en la banda de conducción. Cuando la fotoexcitación es realizada en un medio inerte los cambios ópticos pueden mantenerse en el tiempo, pero al disolver oxígeno los electrones acumulados en la banda de conducción pueden reaccionar revirtiendo los cambios ópticos [34].

En base a lo descrito se realizó la caracterización espectroelectroquímica de nanovarillas con  $D=(0,15\pm 0,05)\mu\text{m}$  y  $L=(2,7\pm 0,5)\mu\text{m}$  con distintas cantidades de oxígeno disuelto. Para esto simplemente se evaluó la respuesta espectroelectroquímica purgando el electrolito con  $\text{N}_2(\text{g})$  y sin purgarlo. Mediante el purgado del electrolito se disminuye la cantidad de oxígeno disuelto. Se aplicó un potencial de  $-0,9$  V y se registraron los cambios estacionarios en el espectro de densidad óptica como se muestra en la siguiente figura:

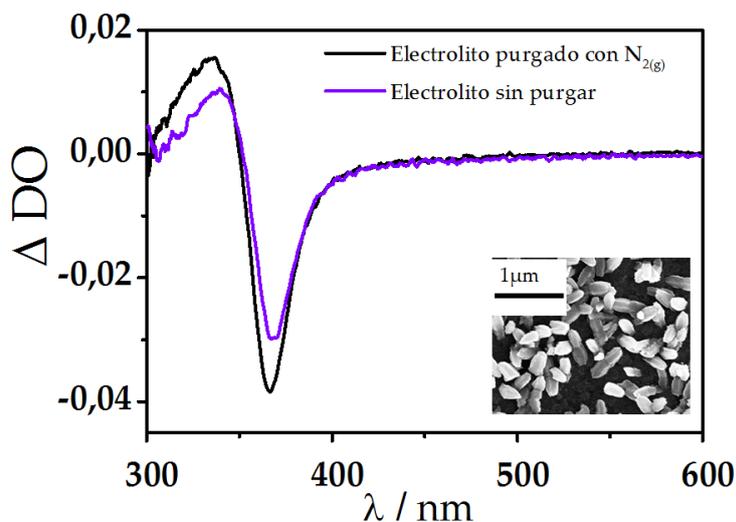


FIGURA 3.20: Cambio en la densidad óptica estacionario al polarizar un arreglo de nanovarillas a un potencial de  $-0,9$  V con electrolito purgado con  $N_2$  y sin purgado del electrolito. Inset: Imágen SEM de las nanovarillas evaluadas en la medición

Se observa que el cambio en la densidad óptica es mayor cuando el electrolito está purgado con  $N_{2(g)}$ , es decir, cuando se disminuye la concentración de  $O_{2(g)}$  disuelto. Esto muestra que la cantidad de oxígeno disuelta si afecta el cambio óptico inducido por potencial.

A fin de evaluar en mayor profundidad el efecto de la cantidad de  $O_{2(g)}$  disuelto se realizó la siguiente medida: se aplicó un potencial de  $-0,9$  V hasta observarse que el cambio en densidad óptica llegase a un valor estacionario, y luego se interrumpió la aplicación de potencial, disponiendo la celda inmediatamente en una cronopotenciometría a corriente 0. Esto permite que la celda electroquímica evolucione luego de la perturbación sin intercambiar carga con el circuito externo. El registro de potencial es una medida de la acumulación de carga dada por la inyección electrónica. Esto se llevó a cabo en el mismo arreglo de nanovarillas presentadas en la figura anterior y los resultados se detallan a continuación:

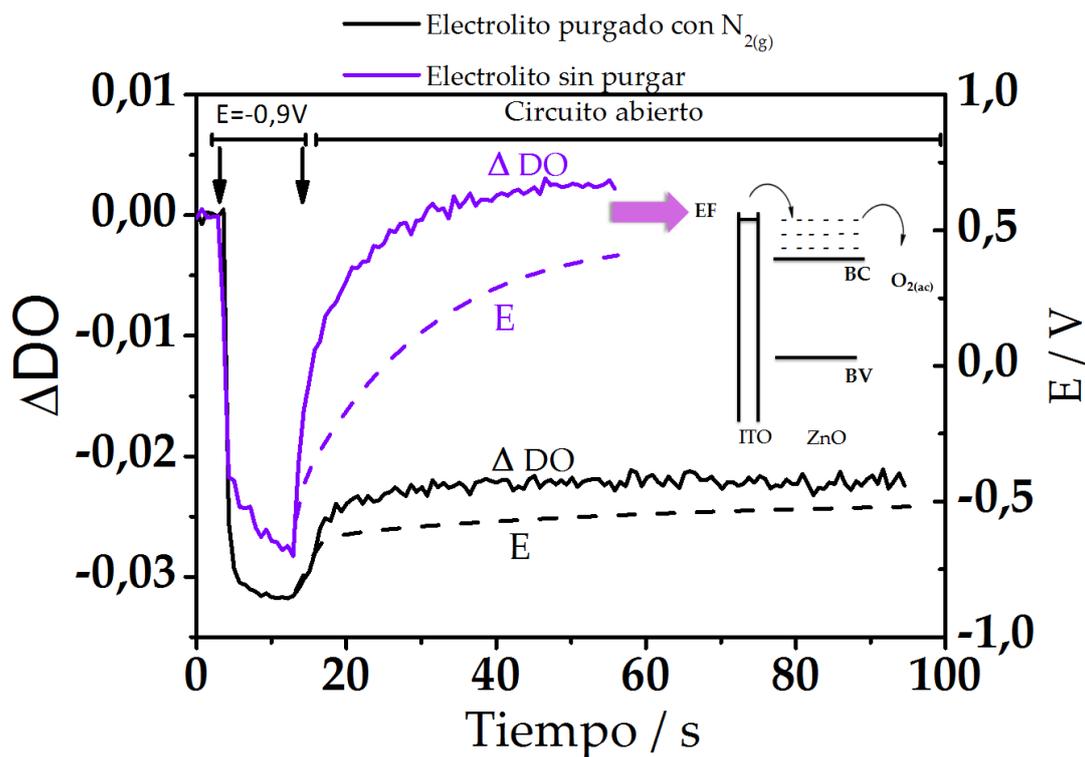


FIGURA 3.21: Evolución temporal del cambio óptico a la longitud de onda del mínimo al aplicar un potencial de  $-0,9$  V y relajación del cambio óptico y potencial cuando se interrumpe la perturbación. Esto se llevó a cabo con el electrolito purgado con  $N_2$  y sin purgar. Inset: Esquema de bandas que representa la reacción de electrones acumulados en la banda de conducción con  $O_2$

En la figura 3.21 se muestra como varió el mínimo de disminución durante las condiciones descritas en función del tiempo. En primer lugar, se observa que durante la aplicación del potencial a  $-0,9$  V el valor estacionario al que llegó el cambio óptico fue mayor cuando la cantidad de  $O_{2(g)}$  disuelto fue menor (electrolito purgado). Esto es lo mismo que se determinó en la figura 3.20. En esta nueva medición se observa además que la dinámica del proceso hasta llegar al estado estacionario fue distinta para distintas cantidades de  $O_{2(g)}$  disuelto. Con menor cantidad de  $O_{2(g)}$  disuelto el estado estacionario se obtuvo en pocos segundos (2-3 s), mientras que con mayor cantidad de  $O_{2(g)}$  disuelto el estado estacionario se alcanzó para un tiempo de alrededor de 10s. Es decir que el  $O_{2(g)}$  afecta no sólo la magnitud del cambio óptico sino también el tiempo en el que se desarrollaron los cambios ópticos.

Cuando la celda presentó mayor cantidad de  $O_{2(g)}$  disuelto, al interrumpir la aplicación de potencial, el cambio óptico se revirtió completamente, retomando su valor original luego de 40 s. Se observa que el potencial de la celda disminuyó de la misma forma, es decir, relajó desde un valor negativo y se incrementó con el tiempo. Es notorio que tanto el cambio óptico como el potencial de la celda varían simultáneamente de la misma manera. Cuando hay menor cantidad de  $O_{2(g)}$  disuelto, luego de interrumpir la aplicación de potencial el cambio óptico disminuyó rápidamente alrededor de un 15 % pero el cambio óptico remanente se mantuvo durante decenas de segundos. El potencial de la celda presenta el mismo comportamiento: al interrumpir la

aplicación de potencial disminuyó en un porcentaje, pero luego mantuvo un valor negativo ( $\approx -0,5$  V) que permaneció invariable el mismo tiempo que el cambio óptico se mantuvo. En todas las etapas de esta medición, se observa un efecto de la cantidad de  $O_2$  disuelto.

Esta información evidencia que la respuesta óptica está asociada al potencial de la celda electroquímica y por lo tanto a la acumulación de electrones en la banda de conducción. El hecho de poder mantener el cambio óptico inducido por potencial es análogo a lo comentado anteriormente de las nanopartículas de ZnO [34]. Una vez que los electrones fueron acumulados en la banda de conducción de las nanovarillas, éstos pueden mantenerse mientras la atmósfera se mantenga inerte; Cuando el  $O_2$  es removido hay muy poca cantidad de  $O_2$  que reaccione con los electrones inyectados. Esto permite que los electrones se mantengan acumulados en la banda de conducción, manteniendo por lo tanto el cambio en densidad óptica. Si el electrolito presenta  $O_2$  disuelto, luego de inyectar los electrones en la banda de conducción éstos reaccionan rápidamente despoblando la banda de conducción (ver inset de figura 3.21) y revirtiendo los cambios ópticos una vez que la aplicación de potencial fue interrumpida.

Mediante las caracterizaciones realizadas puede decirse que se observó el corrimiento de Burstein-Moss inducido por inyección electrónica controlada potencioestáticamente en nanovarillas de ZnO. El corrimiento de Burstein-Moss se manifestó como una banda de disminución de densidad óptica alrededor de 370 nm. Los trabajos que describen el corrimiento de Burstein-Moss inducido por potencial en QDots de ZnO [29, 32] muestran también el incremento de densidad óptica a menores longitudes de onda; por lo tanto, el incremento de cambio óptico está asociada al corrimiento de Burstein-Moss inducido por potencial.

Se observó que la magnitud del cambio óptico fue marcadamente distinto cuando las nanovarillas presentaron diámetros distintos. En el caso de las nanovarillas que presentan diámetro de alrededor de  $1 \mu\text{m}$ , el efecto de corrimiento de Burstein-Moss fue del orden de  $\Delta DO = 1.10^{-3}$  u.a. mientras que en las nanovarillas que presentan un diámetro del orden de 100nm el corrimiento de Burstein-Moss fue del orden de  $\Delta DO = 2.10^{-2}$  u.a.. La magnitud de cambio óptico presentó una dependencia lineal con el potencial aplicado, lo cual implica que para mayor inyección de carga mayores son los cambios en las propiedades ópticas.

Como se expuso en la sección 3.2.3 mediante electrodeposición no se logró un control del diámetro y longitud en el orden de los nanómetros. Es por esto que al utilizar las nanovarillas preparadas mediante electrodeposición fue posible comparar muestras de tamaños bien diferenciados, es decir con diámetro del orden de  $1 \mu\text{m}$  y 100 nm.

Un estudio de las propiedades electroquímicas de nanovarillas con diámetros controlados en el orden de decenas de nanómetros se expone en la siguiente sección, para lo cual se utilizaron nanovarillas preparadas mediante crecimiento hidrotérmico.

### **3.4.2. Propiedades ópticas dependientes del potencial en nanovarillas de ZnO con distinto diámetro y relación de aspecto.**

Se llevó a cabo la caracterización electroquímica de nanovarillas de ZnO preparadas mediante crecimiento hidrotérmico con distintos diámetros y distintas relaciones de aspecto. Se utilizó el mismo arreglo experimental descrito en la sección anterior.

En primer lugar se muestran los resultados de la respuesta espectroelectroquímica de arreglos de nanovarillas con distintos diámetros que van desde 30 nm hasta 50 nm. Este conjunto de muestras presentó espectros de densidad óptica muy similares (ver figura 3.13 en sección 3.3.3). Debido a que los electrodos presentaron una densidad óptica muy parecida fue posible independizarse de la cantidad de ZnO en el arreglo para el análisis. De este modo, lo que se evalúa es la diferencia en el diámetro de las nanovarillas.

La figura 3.22a muestra el cambio óptico estacionario al aplicar un potencial constante de -0,9 V. La disminución de densidad óptica presentó un mínimo entre 360 nm y 370 nm en todas las muestras. También se observó un incremento de densidad óptica con un máximo entre 340 nm y 350 nm. Es decir que también se observó corrimiento de Burstein-Moss dado por inyección electrónica en las nanovarillas preparadas mediante crecimiento hidrotérmico. La magnitud del cambio se encuentra en el mismo orden que para las nanovarillas con alrededor de 100 nm de diámetro preparadas mediante electrodeposición. En este caso sin embargo, se observa que la magnitud del cambio es mayor para las nanovarillas de menor diámetro. En el inset de la figura 3.22a se muestra el módulo del cambio óptico en el mínimo de la disminución óptica. En esta figura se evidencia una dependencia de la magnitud del cambio que es creciente en la medida que el diámetro de la nanovarilla disminuye.

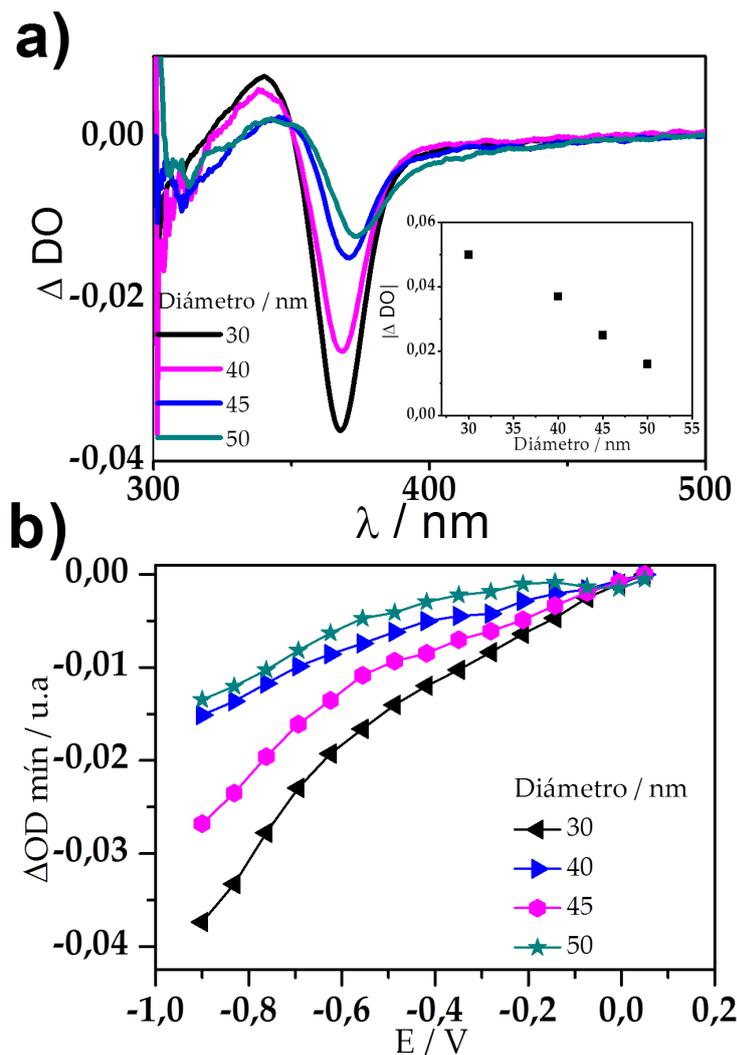


FIGURA 3.22: a) Cambio en la densidad óptica estacionario al polarizar un arreglo de nanovarillas a un potencial de  $-0,9 \text{ V}$  con distintos diámetros. Inset: Módulo de cambio óptico en el mínimo en función del diámetro. b) Cambio en densidad óptica para el mínimo de disminución óptica en función del potencial para nanovarillas con distintos diámetros.

El cambio óptico para la longitud de onda del mínimo en función del potencial se expone en la figura 3.22b. Para este conjunto de muestras se observa que la variación óptica comenzó cuando el potencial fue barrido desde el potencial de circuito abierto hasta  $-0,5 \text{ V}$  y la dependencia en este rango fue lineal. Desde  $-0,5 \text{ V}$  hasta  $-0,9 \text{ V}$  el cambio óptico también se incrementó linealmente con el potencial pero de modo más pronunciado. El cambio continuó incrementándose hasta llegar al mínimo potencial en la ventana de barrido.

En base a los resultados mostrados anteriormente y descriptos en la sección anterior pueden realizarse las siguientes afirmaciones:

- 1) Las nanovarillas que presentan diámetros de entre 30 y 100 nm presentan un corrimiento de Burstein-Moss del orden de  $\Delta DO = 3 \cdot 10^{-2} \text{ u.a.}$ .
- 2) La magnitud del corrimiento de Burstein-Moss se incrementa cuando el diámetro de las nanovarillas disminuye.

3) Se observa inyección electrónica para los potenciales menores al potencial de circuito abierto.

Esto significa que cuando las nanovarillas presentan un diámetro del orden de 100 nm o menor las propiedades ópticas son sensibles al potencial aplicado cuando este es menor al potencial de circuito abierto. A continuación se discuten posibles explicaciones para los resultados obtenidos.

La magnitud de cambio óptico puede estar relacionada a la capacidad de interacción de los electrones inyectados con su carga imagen del electrolito. Boehme et al. [35] mostraron que la interacción del catión del electrolito con los electrones inyectados a un nanocrystal puede afectar tanto el potencial de inyección electrónica como el número de cargas inyectadas. De este modo, cuando los cationes del electrolito pueden acercarse más a la superficie del nanocrystal, es posible disminuir el potencial de inyección electrónica. Esto se traduce en una mayor disminución de la densidad óptica (o corrimiento de Burstein-Moss) para un dado potencial. Esto se debe a que existe una interacción coulombica entre el catión y los electrones inyectados en el nanocrystal. Cuando la distancia entre las cargas disminuye, la energía coulombica disminuye y por lo tanto se requiere un menor potencial para la inyección electrónica.

Cuando el diámetro de las nanovarillas disminuye, los cationes presentan más cercanía al seno de la nanovarillas. Esto permite una menor distancia entre los electrones inyectados y el catión y su interacción coulombica se ve favorecida. Esto puede ser un motivo para que se observe mayor magnitud de cambio óptico cuando el radio es menor.

Por otro lado, las nanovarillas presentan un comportamiento espectroelectroquímico distinto al reportado para QDots de ZnO o películas mesoporosas de nanopartículas de ZnO. Cuando se evalúa el efecto del potencial en QDots de ZnO la inyección electrónica comienza a partir de un potencial de  $-0,3$  V vs  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ , y por lo tanto la variación en sus propiedades ópticas [29]. Las nanovarillas evaluadas muestran cambios ópticos para potenciales más positivos que  $-0,3$  V. Con un potencial de circuito abierto de alrededor de  $0,05$  V, cuando el potencial es disminuido desde ese valor comienza a observarse cambio en las propiedades ópticas. En la sección 3.3.3 se mostró que las nanovarillas presentan estados superficiales cuya densidad se incrementa cuando el diámetro disminuye. Es posible que para este rango de diámetros evaluados exista una cantidad de estados en el *band gap* que sean aceptores de carga y son electrónicamente accesibles cuando se aplica un potencial por debajo del potencial de circuito abierto. Esta es una posible explicación para la observación de cambios ópticos para potenciales mayores a  $-0,3$  V en las nanovarillas de ZnO.

También se realizó un estudio de las propiedades ópticas dependientes del potencial en nanovarillas con distinta relación de aspecto preparadas mediante crecimiento hidrotérmico. En la siguiente figura se muestra el cambio óptico al polarizar a  $-0,9$  V nanovarillas de las características mencionadas:

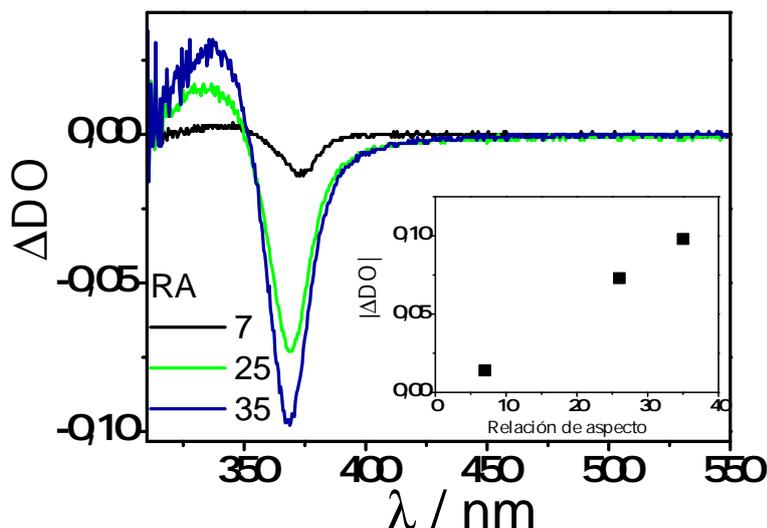


FIGURA 3.23: Cambio en la densidad óptica estacionaria al polarizar a un potencial de  $-0,9$  V arreglos de nanovarillas de distinta relación de aspecto (RA). Inset: Módulo de cambio óptico en el mínimo en función de la relación de aspecto.

Las nanovarillas que presentan grandes relaciones de aspecto también tuvieron corrimiento de Burstein-Moss. Si bien en este caso los diámetros aumentan de  $30\text{nm}$  a  $50\text{nm}$  de menor a mayor relación de aspecto, predomina el efecto de la longitud en la magnitud del cambio óptico. En este caso, la densidad óptica del film aumenta cuando se incrementa la relación de aspecto (ver figura 3.14 en la sección 3.3.3). Es decir que la magnitud del efecto del corrimiento de Burstein-Moss también depende de la densidad óptica de la película de nanovarillas. Películas con mayor densidad óptica presentaron mayor magnitud de disminución al aplicar un potencial, ya que hay mayor cantidad de ZnO en el electrodo.

Se analizó el cambio de *band gap* óptico en función del potencial aplicado para muestras de relación de aspecto diferenciadas. Para esto se realizó el gráfico de Tauc de los espectros obtenidos a potencial de circuito abierto y a los respectivos potenciales de polarización en un barrido de potencial hasta  $-0,9$  V. En la siguiente figura se muestran los gráficos de Tauc de algunos espectros elegidos durante el barrido:

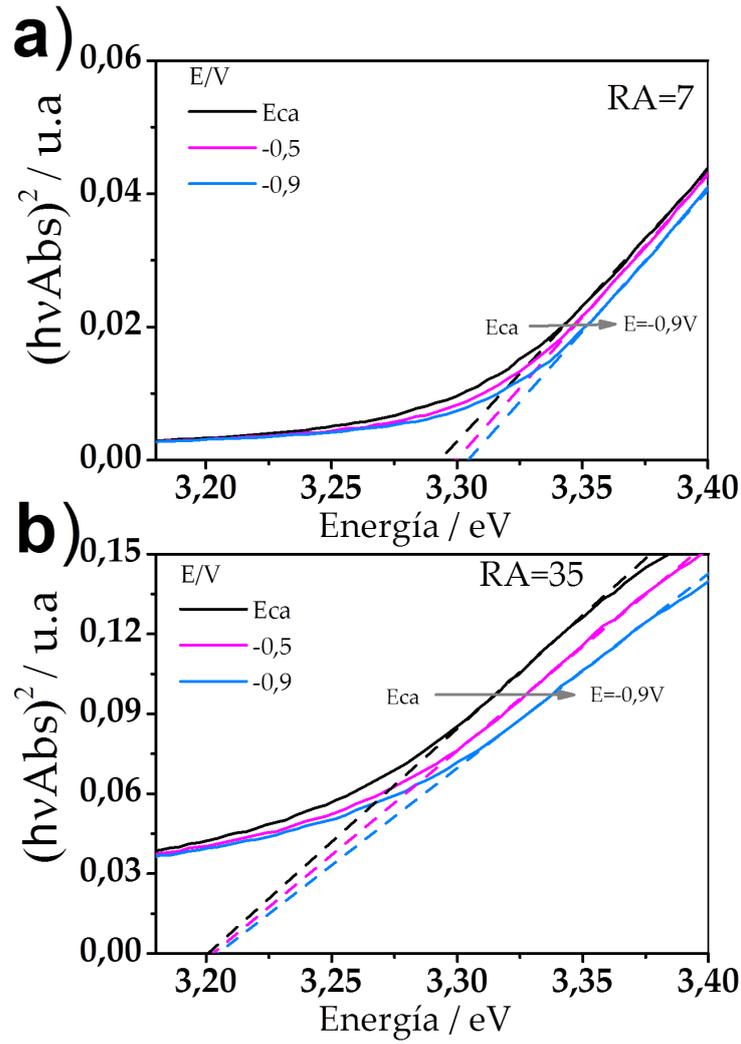


FIGURA 3.24: Gráfico de Tauc de espectros obtenidos a circuito abierto y polarizando a potenciales catódicos muestras de nanovarillas de relación de aspecto a) 7 y b) 35.

En el caso del arreglo de nanovarillas con menor relación de aspecto se observa que al aplicar un potencial negativo el borde de absorción y por lo tanto la  $E_g$  se corrió a mayores energías respecto a cuando el electrodo se encontraba a circuito abierto. Esto se visualiza en el gráfico en la extrapolación realizada con el eje de las abscisas a partir del gráfico de Tauc. Las nanovarillas de mayor relación de aspecto mostraron muy poca variación en la energía de *band gap* para los distintos potenciales aplicados. Sin embargo, como se expuso anteriormente, estos arreglos de nanovarillas presentaban mucho mayor magnitud de cambio debido a su mayor densidad óptica. En la siguiente figura se muestra la energía de *band gap* obtenida a partir de gráficos de Tauc para los espectros registrados durante el barrido:

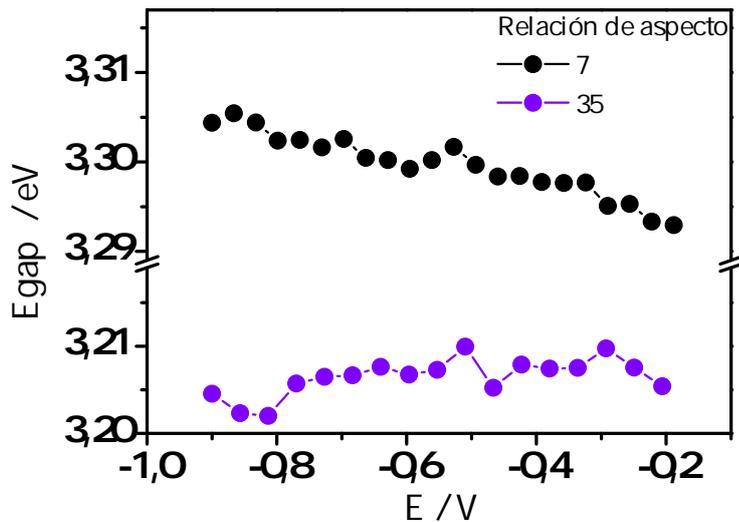


FIGURA 3.25: Energía de *band gap* determinada a partir de espectros de absorción de nanovarillas de ZnO polarizadas a potenciales catódicos.

En la figura 3.25 se observa que las nanovarillas de mayor relación de aspecto mostraron una  $E_g$  casi constante para los distintos potenciales aplicados. Las nanovarillas de menor relación de aspecto muestran una variación lineal de  $E_g$  en función del potencial aplicado. Es decir que si bien la magnitud de cambio es menor para nanovarillas de menor relación de aspecto, sus propiedades ópticas se vieron más afectadas por la inyección electrónica. Valdez et al. [36] mostraron que para el mismo número de electrones inyectados en nanopartículas de distintos tamaños, el nivel de Fermi fue modificado en mayor medida para nanopartículas de menor tamaño. Esto se debe a que la inyección de carga en un nanocrystal que presenta menor número de estados afecta más sus propiedades ópticas y electrónicas. Las nanovarillas de mayor relación de aspecto presentan mucha mayor longitud, por lo cual presentan un mayor número de estados. Esto significa que es necesario inyectar mayor cantidad de carga para modificar la energía de *band gap*. Puede decirse entonces que la carga inyectada afectó más las propiedades ópticas de las nanovarillas de menor radio.

### 3.5. Propiedades fotoelectroquímicas de nanovarillas de ZnO de distinta longitud

Las nanovarillas de ZnO presentan aplicación en la construcción de fotoánodos para celdas solares sensibilizadas [5]. En el desarrollo de materiales que presenten gran eficiencia de conversión energética se busca incrementar las propiedades de transporte electrónico y disminuir la recombinación electrónica. Es por esto que la caracterización fotoelectroquímica es de gran importancia.

Existen trabajos que estudian mediante fotoelectroquímica el transporte en películas mesoporosas basadas en nanocristales de ZnO [29, 37]. Si bien existen reportes de la caracterización

de transporte electrónico en nanovarillas de ZnO mediante espectroscopia de impedancia electroquímica [38], es escasa la caracterización de transporte electrónico en este tipo de nanoestructuras mediante técnicas fotoelectroquímicas. Es por esto que se realizó una caracterización fotoelectroquímica de nanovarillas de ZnO preparadas mediante crecimiento hidrotérmico que presentaran distintas longitudes.

En primer lugar, se realizó la caracterización de la respuesta de fotocorriente de los arreglos de nanovarillas de distintas longitudes. Para ello se construyó una celda electroquímica utilizando el ITO con arreglos de nanovarillas como fotoánodo. Se utilizó  $\text{LiClO}_4(\text{ac})$  1,00M como electrolito, un electrodo de referencia de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$  y un contraelectrodo de platino. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de arco de Xenón de 150W. A continuación se muestran los resultados obtenidos de respuesta de fotocorriente para arreglos de nanovarillas de distinta relación de aspecto:

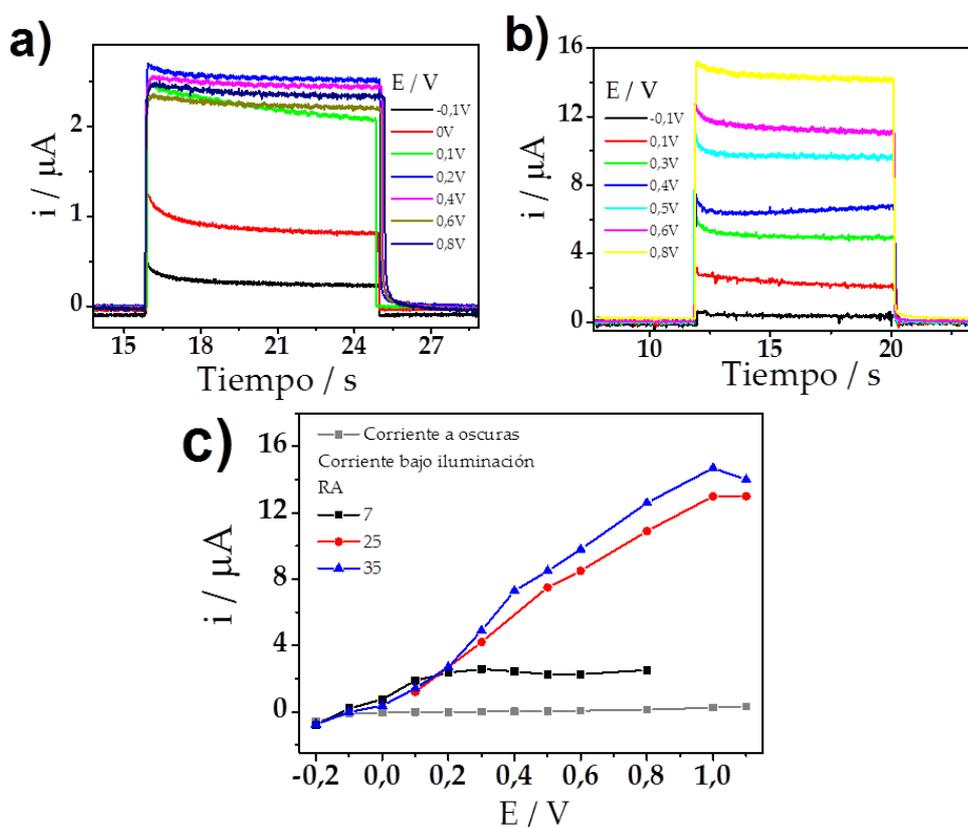


FIGURA 3.26: Perfiles de fotocorriente para distintos potenciales en nanovarillas de relación de aspecto a) 7 y b) 35 c) Curvas IV de arreglos de nanovarillas de distintas relaciones de aspecto.

En la figura 3.26a y b se muestran los perfiles de fotocorriente de arreglos de nanovarillas con relación de aspecto de 7 y 35, respectivamente. El pico observado al comienzo del perfil es una característica común observada, que desaparece en la medida que se incrementa el potencial aplicado [39]. Los valores estacionarios de fotocorriente obtenidos a cada potencial para tres arreglos de nanovarillas fueron utilizados para construir la curva IV que se muestra en la figura 3.26c. La fotocorriente aumenta cuando la longitud de las nanovarillas es mayor, ya que, como se expuso en la sección 3.3.3, las muestras de mayor longitud presentan mayor absorbancia.

Se observa que la muestra de menor relación de aspecto presenta un plateau a partir de 0,4 V, mientras que las nanovarillas que muestran mayor relación de aspecto muestran un plateau a partir de 1,0 V. Es decir que la longitud de las nanovarillas influencia su desempeño fotoelectroquímico debido al mayor aprovechamiento de la iluminación [19]

Para este conjunto de muestras se realizó una caracterización de la recombinación electrónica mediante el método de extracción de carga descrito en la sección 2.1.3. En la figura 3.27 se muestran los perfiles de cronopotenciometría característicos para uno de los arreglos de nanovarillas caracterizados. Se observa que al iluminar el arreglo de nanovarillas se genera un fotopotencial negativo. Esto significa que se acumulan electrones fotogenerados mientras que los huecos son removidos mediante la reacción con una especie reducida en el electrolito. Al interrumpir la iluminación se dejó relajar el fotopotencial durante distintos tiempos. Para cada tiempo que se permitió relajar el potencial se realizó una cronoamperometría a un potencial más positivo que el potencial de circuito abierto para realizar la extracción de carga. Como se observa en el inset de la figura 3.27, para mayores tiempos de relajación la corriente medida en función del tiempo disminuye.

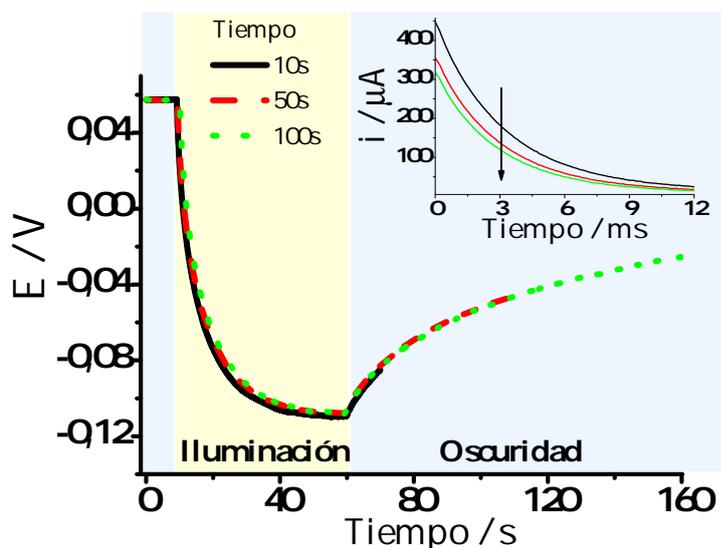


FIGURA 3.27: Perfiles de respuesta de potencial en función del tiempo durante MEC al iluminar e interrumpir la iluminación para distintos tiempos de relajación. Inset: Corriente en función del tiempo para extracción de carga realizada para los distintos tiempos de relajación indicados.

A partir de los perfiles de corriente en función del tiempo se obtuvo la carga para los distintos tiempos de relajación. En la figura 3.28 se muestran las cargas obtenidas para los distintos tiempos de relajación en las distintas muestras evaluadas.

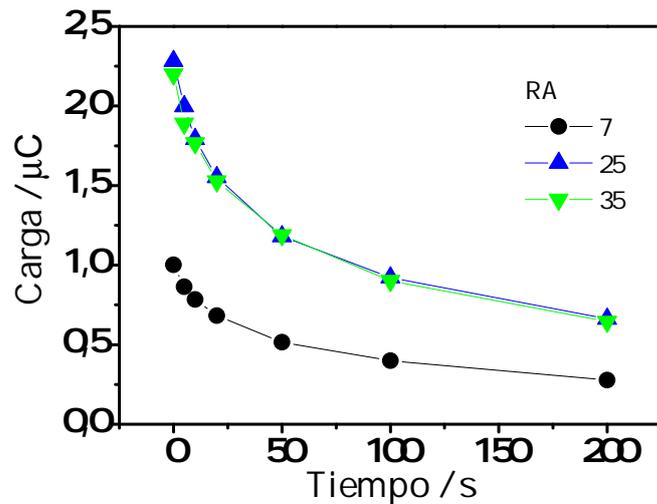


FIGURA 3.28: Recombinación electrónica determinada a partir de MEC para nanovarillas de distinta relación de aspecto.

En la figura 3.28 se observa que hubo mayor acumulación de carga en las nanovarillas que presentaron mayor relación de aspecto. Esto se encuentra relacionado con las curvas IV mostradas anteriormente donde se observó que el arreglo de nanovarillas de mayor relación de aspecto presentó mayor fotocorriente. A partir de la carga en función del tiempo se lograron determinar los parámetros cinéticos del proceso de recombinación electrónica ajustando los resultados obtenidos con la suma de dos decaimientos exponenciales. Esto indica que existen dos tiempos de recombinación electrónica y por lo tanto, dos caminos distintos de recombinación electrónica. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos a partir del ajuste:

CUADRO 3.1: Tiempos de recombinación obtenidos mediante MEC

Relación de aspecto	$\tau_1/s$	$\tau_2/s$
7	10	90
25	7	80
35	12	100

Se observa que para las distintas relaciones de aspecto los tiempos de recombinación son del mismo orden. Se determinó un tiempo característico que presenta un valor de alrededor de 100 s y otro de alrededor de 10 s. El valor de 100 s es del mismo orden que el reportado para la reacción de electrones desde las nanovarillas de ZnO con una especie redox del electrolito [40]. El tiempo de recombinación de 10s puede asignarse a un proceso de recombinación desde el ITO. La recombinación electrónica puede ocurrir desde el óxido conductor del soporte del fotoánodo cuando la celda fotoelectroquímica se encuentra en condición de circuito abierto, también denominada *Back electron transfer*. El tiempo de recombinación característico para este proceso es de 10 s [41]. Es decir que en este fotoánodo existe recombinación tanto desde las nanovarillas de ZnO como desde el soporte conductor, como se esquematiza en la figura 3.29.

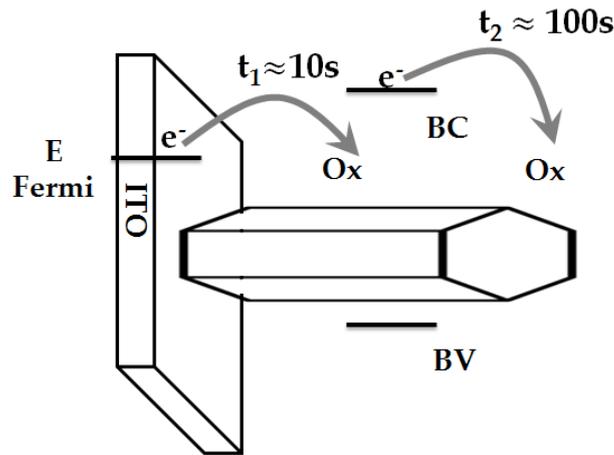


FIGURA 3.29: Esquema representativo de los procesos de recombinación de electrones fotogenerados durante MEC de nanovarillas de ZnO.

Es decir que la recombinación electrónica característica para el ZnO presenta un  $\tau$  de alrededor de 100 s y no depende de la longitud de las nanovarillas.

Una vez que la cinética del proceso de recombinación electrónica fue establecido, se procedió a evaluar las propiedades de transporte electrónico. La determinación de los parámetros de difusión electrónica fue llevada a cabo mediante la medición de transitorios de fotocorriente. Como se comentó en la sección 2.1.2, cuando se irradia un fotoánodo en el orden de los nanosegundos, se genera una distribución de electrones en la interfaz óxido|electrolito. Los electrones de esta distribución se transportan hasta el contacto eléctrico mediante un mecanismo de difusión mediado por estados trampa. Durante el transporte hacia el contacto los electrones permanecen en los estados trampa por un tiempo dado y luego son liberados nuevamente a la banda de conducción donde pueden moverse libremente. La corriente colectada luego de esta perturbación acotada en el tiempo se manifiesta como un transitorio de fotocorriente. El transitorio presenta un perfil con un máximo de corriente para un tiempo que depende del coeficiente de difusión de los electrones en la película. Mediante el ajuste de esta respuesta de fotocorriente puede obtenerse información sobre el transporte electrónico como se muestra en los siguientes resultados obtenidos en la medición de transitorios de fotocorriente en nanovarillas de ZnO.

Las medidas de fotocorriente resueltas en el tiempo fueron realizadas de acuerdo a las condiciones descritas en la sección 2.1.3. El electrodo fue iluminado desde el lado del electrolito, donde el pulso láser irradia la parte superior de las nanovarillas, creando idealmente un perfil de exceso de carga concentrado en las caras que se encuentran hacia la solución; mientras las otras caras se encuentran en contacto eléctrico directo con el ITO. La corriente fue monitoreada por conexión del potencióstato a un osciloscopio digital. Se dispuso un tubo fotomultiplicador para recibir irradiación del láser que fue conectado al osciloscopio. La medida de corriente del osciloscopio fue disparada por la señal lumínica proveniente del fotomultiplicador y de este modo fue posible sincronizar la señal del láser con la corriente. Para la obtención de un transitorio de fotocorriente se realizó el promedio de 250 mediciones.

Para el estudio del transporte electrónico se tuvieron en cuenta dos parámetros morfológicos. En primer lugar se comparó la respuesta de transitorios de fotocorriente para muestras

con gran diferencia en su relación  $\frac{A}{V}$ . Por otro lado se caracterizaron muestras que presentaron distintas longitudes.

A continuación se muestran los perfiles de transitorio de fotocorriente obtenidos para muestras que presentaron la mayor diferencia en relación  $\frac{A}{V}$ :

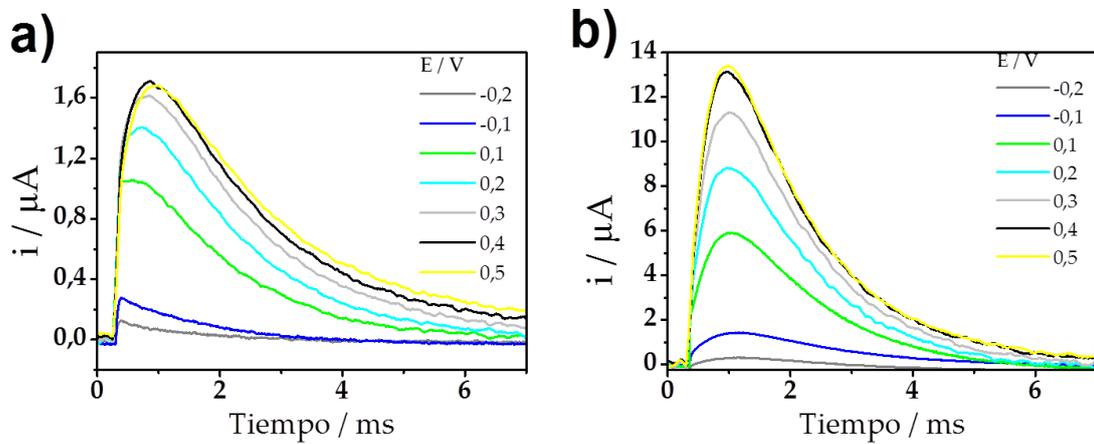


FIGURA 3.30: Transitorios de fotocorriente medidos por irradiación de láser pulsada a distintos potenciales para muestras de distinto diámetro de a) 55 y b) 30.

Se observa que la cantidad de fotocorriente medida en el transitorio aumentó para potenciales crecientes hasta llegar a un potencial de 400 mV. Se observa que el perfil del transitorio en el arreglo de nanovarillas de mayor diámetro presenta gran dependencia con el potencial aplicado. El perfil medido entre potenciales de -200 mV y 100 mV no llega a definir un máximo, mientras que a mayores potenciales se llega a definir un máximo en el perfil de fotocorriente. Por otro lado, el arreglo de nanovarillas de menor diámetro  $\frac{A}{V}$ , presentó un máximo de fotocorriente al mismo tiempo para todos los potenciales. Tanto el máximo como la forma del transitorio fueron poco dependientes del potencial aplicado.

La dependencia del potencial de los transitorios de ZnO está relacionada con el mecanismo de difusión que es mediado por estados superficiales. Los electrones pueden ser retenidos por estados superficiales y luego liberados. Los estados superficiales de distintas energías dan lugar a distintos tiempos de retención del electrón. Esto afecta el coeficiente de difusión aparente del frente de electrones. El dominio del tiempo de los transitorios de fotocorriente disminuye cuando el potencial es disminuido y los tiempos característicos disminuyen. Esto puede ser explicado por la ocupación de estados superficiales. la ocupación de trampas favorece el transporte electrónico. Para mayores potenciales, más estados superficiales están disponibles para atrapar al electrón por lo tanto disminuye el transporte electrónico [29].

La diferencia entre las muestras puede explicarse en función de la densidad de estados superficiales que presentaron los distintos arreglos de nanovarillas. Como se mencionó en la sección 3.3.3, las nanovarillas con menor diámetro presentaron mayor densidad de estados superficiales. En la sección 3.4.2 se mostró que por debajo del potencial de circuito abierto ( $E_{ca}=50-100$  mV) es posible la inyección electrónica, lo cual fue evidenciado por el cambio en las propiedades ópticas de las nanovarillas. Esta inyección electrónica puede ocurrir en estados superficiales, por

lo cual, cuando los estados trampa se encuentran poblados con electrones éstos no participan reteniendo electrones fotogenerados.

En la muestra de menor  $\frac{A}{V}$ , el transporte es muy sensible al potencial debido a que presenta una menor densidad de estados superficiales. Es por esto que a potenciales menores no se llega a definir un máximo en la fotocorriente. Para esos potenciales los estados superficiales se encuentran poblados y el transporte es más rápido. Sin embargo a mayores potenciales ya no ocurre la inyección de carga, los estados superficiales no se encuentran poblados y el transporte se retarda ligeramente definiendo un máximo. Al encontrarse disponibles estos estados que retienen electrones, el frente de electrones fotogenerados alcanza el contacto a un mayor tiempo.

En la muestra de menor diámetro el potencial tuvo mucho menor efecto sobre el tiempo en el cual el frente de electrones alcanzó el contacto. Esto se debe a que este arreglo de nanovarillas presentó la mayor densidad de estados superficiales. Entonces, si bien es posible la inyección electrónica a potenciales menores al de circuito abierto, siempre hay un número de estados superficiales disponibles para participar en el proceso de transporte electrónico, reteniendo los electrones. Con la información expuesta puede decirse que el diámetro tiene un efecto en la difusión del frente de electrones fotogenerados, debido a la presencia de estados superficiales que actúan como estados trampa.

Se realizó una caracterización de transporte electrónico en nanovarillas que presentaron longitudes en un rango desde 0,2 hasta 1,7  $\mu\text{m}$ . A continuación se muestran algunos transitorios de muestras de distinta longitud:

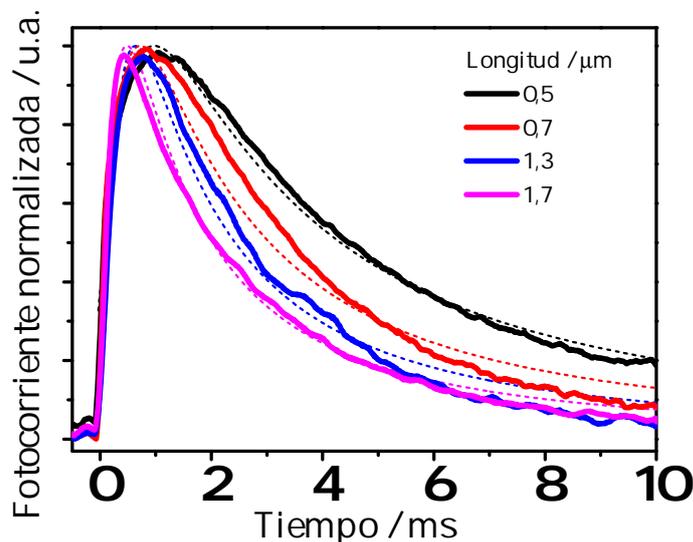


FIGURA 3.31: Transitorios de fotocorriente de nanovarillas de ZnO de distinta longitud. En línea punteada se encuentra el ajuste realizado sobre la respuesta de corriente tomando el modelo de difusión electrónica [42].

Se observa que los perfiles obtenidos muestran distintos tiempos de transporte para las distintas longitudes evaluadas. Para realizar un análisis en mayor profundidad se realizó un ajuste de los transitorios de acuerdo al modelo de difusión electrónica que fue introducido en la sección 2.1.2. A partir de este modelo es posible ajustar la respuesta de fotocorriente. El espesor

de la película utilizado para el ajuste es la longitud de las nanovarillas obtenidas a partir de las imágenes SEM en cada caso. A partir del ajuste fue posible obtener un valor de coeficiente de difusión electrónica aparente. En el ajuste se despreció la recombinación electrónica de acuerdo a la ecuación 2.1.2. Esto puede justificarse mediante los valores determinados a partir del MEC, dado que se encontró que la recombinación electrónica desde el ZnO es de alrededor de 100 s y los transitorios presentan tiempos de transporte de 1 ms.

Los ajustes en base a este modelo se muestran en línea punteada sobre cada transitorio. En la siguiente figura se exponen los coeficientes de difusión obtenidos para las distintas muestras junto a los tiempos de transporte:

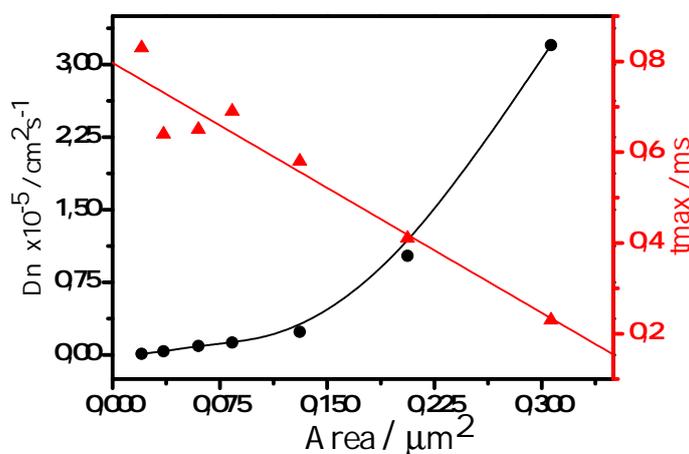


FIGURA 3.32: Coeficiente de difusión y tiempo de transporte en función del cálculo del área geométrica de una nanovarilla individual.

En primer lugar, puede observarse que a partir del modelo planteado se obtienen coeficientes de difusión aparente del orden de  $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor es de un orden similar al reportado para películas mesoporosas de ZnO [37] y el orden está asociado a la difusión de la carga imagen en el electrolito. Es decir que aunque el transporte electrónico ocurra en una nanovarilla se encuentra asociado a la posibilidad de la carga imagen de desplazarse por *hopping* en el electrolito.

En este caso se encuentra que el tiempo de transporte es menor para las nanovarillas de mayor longitud. Esto es contrario a lo que se observa en películas mesoporosas, donde el transporte electrónico más rápido ocurre en las películas más delgadas. Sin embargo es necesario tener en cuenta que en las películas mesoporosas las uniones de los nanocristales constituyen barreras que retardan el transporte electrónico. Entonces, un frente de fotoelectrones generados en una película de mayor espesor presenta un mayor tiempo para alcanzar el contacto. En las nanovarillas esta característica no está presente dado que cada nanovarilla constituye una columna cristalina individual. Los electrones generados en la superficie de la nanovarilla transitan hasta el contacto sin atravesar uniones de grano. Por otro lado, nanovarillas de mayor longitud presentan mayor área y mayor absorbancia y por lo tanto mayor capacidad de fotogenerar electrones, como se mostró en las curva IV y en el MEC.

Entonces puede decirse que en las nanovarillas de ZnO que presentan longitud en un rango de  $0,2 \mu\text{m}$  hasta  $1,7 \mu\text{m}$  con diámetros de  $50 \text{ nm}$  o menores el área presenta un rol doble. Por un lado la mayor cantidad de área incrementa la capacidad de la nanovarilla de absorber fotones y generar fotoelectrones. Por otro lado las nanovarillas de mayor longitud presentan menor relación  $\frac{A}{V}$ . Cuando la longitud de la nanovarilla disminuye el nanocrystal comienza a presentar una gran cantidad de defectos superficiales, debido a que la relación  $\frac{A}{V}$  aumenta. Como se mostró en base a los resultados expuestos en la figura 3.30, para una mayor densidad de estados superficiales el tiempo de transporte es mayor. Se observa en el gráfico 3.32 que cuando el área de la nanovarilla disminuye el tiempo de transporte se incrementa y por lo tanto el coeficiente de difusión disminuye.

### 3.6. Conclusiones parciales del capítulo 3

Se optimizaron dos metodologías, una hidrotérmica y otra electroquímica, para la síntesis de nanovarillas de ZnO hexagonales sobre ITO.

En la electrodeposición de nanovarillas la etapa de semillado electroquímica permitió obtener arreglos de nanovarillas densos y con diámetros y longitudes del orden de  $100 \text{ nm}$ .

La etapa de semillado en el crecimiento hidrotérmico permitió controlar el diámetro de las nanovarillas entre  $30$  y  $55 \text{ nm}$ , mientras que el tiempo de crecimiento permitió obtener nanovarillas con distinta longitud. Las muestras preparadas mediante crecimiento hidrotérmico presentaron propiedades ópticas dependientes de la morfología debido al dopado generado por los estados superficiales.

Se caracterizaron las propiedades ópticas dependientes del potencial de nanovarillas evidenciándose el corrimiento de Burstein-Moss al aplicar un potencial menor al potencial de circuito abierto. El corrimiento de Burstein-Moss fue mayor cuando la muestra presentó menor diámetro y la inyección electrónica afectó más las propiedades ópticas de nanovarillas de menor longitud.

Se determinaron las propiedades fotoelectroquímicas de nanovarillas de distinta longitud, observándose que el área de los nanocrystal está involucrada en las propiedades de transporte de las nanovarillas. El arreglo de nanovarillas que presenta las mejores propiedades fotoelectroquímicas son aquellas que presentan una gran área superficial pero presentan una relación  $\frac{A}{V}$  para la cual el efecto de los estados superficiales no es predominante. Estas características hacen que al arreglo de nanovarillas pueda generar gran cantidad de fotoelectrones y además presentar menor tiempo de transporte.

## Referencias Bibliográficas

- [1] M. Azizar Rahman, John A. Scott, A. Gentle, Matthew R. Phillips y Cuong Ton-That. «A facile method for bright, colour-tunable light-emitting diodes based on Ga-doped ZnO nanorods». En: *Nanotechnology* 29.42 (2018), pág. 425707.

- [2] Shuang Qiao, Jihong Liu, Guangsheng Fu, Kailiang Ren, Zhiqiang Li, Shufang Wang y Caofeng Pan. «ZnO nanowire based CIGS solar cell and its efficiency enhancement by the piezo-phototronic effect». En: *Nano Energy* 49 (2018), págs. 508-514. ISSN: 22112855.
- [3] A. B. Djuric, A. M.C. Ng y X. Y. Chen. «ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications». En: *Progress in Quantum Electronics* 34.4 (2010), págs. 191-259.
- [4] Dae-yong Son, Jeong-hyeok Im, Hui-seon Kim y Nam-gyu Park. «11 % Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.30 (2014), págs. 16567-16573.
- [5] Joel Jean, Sehoon Chang, Patrick R. Brown, Jayce J. Cheng, Paul H. Rekemeyer, Mounqi G. Bawendi, Silvija Gradečak y Vladimir Bulović. «ZnO Nanowire Arrays for Enhanced Photocurrent in PbS Quantum Dot Solar Cells». En: *Advanced Materials* 25.20 (2013), págs. 2790-2796.
- [6] Abdo Hezam, K. Namratha, Q. A. Drmosh, Bananakere Nanjegowda Chandrashekar, Kishor Kumar Sadasivuni, Z. H. Yamani, Chun Cheng y K. Byrappa. «Heterogeneous growth mechanism of ZnO nanostructures and the effects of their morphology on optical and photocatalytic properties». En: *CrystEngComm* 19.24 (2017), págs. 3299-3312.
- [7] L. E. Greene, B. D. Yuhas y Matt Law. «Solution-grown zinc oxide nanowires». En: *Inorganic Chemistry* 45.19 (2006), págs. 7535-43.
- [8] P. W. Tasker. «The stability of ionic crystal surfaces». En: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12.22 (1979), págs. 4977-4984.
- [9] Jialun He, Xuanli Zheng, Xuda Hong, Weiping Wang, Yiyan Cao, Ting Chen, Lijing Kong, Yaping Wu, Zhiming Wu y Junyong Kang. «Enhanced field emission of ZnO nanowire arrays by the control of their structures». En: *Materials Letters* 216 (2018), págs. 182-184.
- [10] Woong Lee, Min Chang Jeong y Jae Min Myoung. «Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) and thermal evaporation». En: *Acta Materialia* 52.13 (2004), págs. 3949-3957.
- [11] Zhiwen Qiu, Haibo Gong, Xiaopeng Yang, Zichao Zhang, Jun Han, Bingqiang Cao, Daisuke Nakamura y Tatsuo Okada. «Phosphorus Concentration Dependent Microstructure and Optical Property of ZnO Nanowires Grown by High-Pressure Pulsed Laser Deposition». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), págs. 4371-4378.
- [12] Lori E. Greene, Matt Law, Dawud H. Tan, Max Montano, Josh Goldberger, Gabor Somorjai y Peidong Yang. «General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds». En: *Nano Letters* 5.7 (2005), págs. 1231-1236.
- [13] Teng Ma, Min Guo, Mei Zhang, Yanjun Zhang y Xidong Wang. «Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays». En: *Nanotechnology* 18.3 (2007).
- [14] Magdalena Skompska y Kamila Zarebska. «Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates-a review». En: *Electrochimica Acta* 127 (2014), págs. 467-488.

- [15] Sophie Peulon y Daniel Lincot. «Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films». En: *Advanced Materials* 8.2 (1996), pág. 166.
- [16] Mohammad Reza Khajavi, Daniel John Blackwood, German Cabanero y Ramon Tena-Zaera. «New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions». En: *Electrochimica Acta* 69.3 (2012), págs. 181-189.
- [17] C. V. Manzano, O. Caballero-Calero, S. Hormeo, M. Penedo, M. Luna y M. S. Martín-González. «ZnO morphology control by pulsed electrodeposition». En: *Journal of Physical Chemistry C* 117.3 (2013), págs. 1502-1508.
- [18] Kuveshni Govender, David S. Boyle, Peter B. Kenway y Paul O'Brien. «Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution?» En: *Journal of Materials Chemistry* 14.16 (2004), págs. 2575-2591.
- [19] Min Guo, Peng Diao y Shengmin Cai. «Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions». En: *Journal of Solid State Chemistry* 178.6 (2005), págs. 1864-1873.
- [20] Puigdomenech. *HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs*. <http://www.kemi.kth.se/medusa>. 2000.
- [21] G. Amin, M. H. Asif, A. Zainelabdin, S. Zaman, O. Nur y M. Willander. «Influence of pH, precursor concentration, growth time, and temperature on the morphology of ZnO nanostructures grown by the hydrothermal method». En: *Journal of Nanomaterials* 2011 (2011).
- [22] G. R. Li, T. Hu, G. L. Pan, T. Y. Yan, X. P. Gao y H. Y. Zhu. «Morphology-function relationship of ZnO: Polar planes, oxygen vacancies, and activity». En: *Journal of Physical Chemistry C* 112.31 (2008), págs. 11859-11864.
- [23] Sunandan Baruah y Joydeep Dutta. «Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods». En: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 50.3 (2009), págs. 456-464.
- [24] Aleksandra B. Djuri y Yu Hang Leung. «Optical properties of ZnO nanostructures». En: *Small* 2.8-9 (2006), págs. 944-961.
- [25] Lukas Schmidt-Mende y Judith L. MacManus-Driscoll. «ZnO - nanostructures, defects, and devices». En: *Materials Today* 10.5 (2007), págs. 40-48.
- [26] P. Hoyer, R. Eichberger y H. Weller. «Spectroelectrochemical Investigations of Nanocrystalline ZnO Films». En: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 97.4 (1993), págs. 630-635.
- [27] Gareth Redmond, Angela O'Keeffe, Carol Burgess, Ciara MacHale y Donald Fitzmaurice. «Spectroscopic determination of the flatband potential of transparent nanocrystalline zinc oxide films». En: *The Journal of Physical Chemistry* 97.42 (1993), págs. 11081-11086.
- [28] P. Hoyer y H. Weller. «Size-dependent redox potentials of quantized zinc oxide measured with an optically transparent thin layer electrode». En: *Chemical Physics Letters* 221.5-6 (1994), págs. 379-384.

- [29] P. Hoyer y H. Weller. «Size-dependent redox potentials of quantized zinc oxide measured with an optically transparent thin layer electrode». En: *Chemical Physics Letters* 221.5-6 (1994), págs. 379-384.
- [30] P. Hoyer y H. Weller. «Potential-Dependent Electron Injection in Nanoporous Colloidal ZnO Films». En: *The Journal of Physical Chemistry* 99.38 (1995), págs. 14096-14100.
- [31] T. Jesper Jacobsson y Tomas Edvinsson. «A Spectroelectrochemical Method for Locating Fluorescence Trap States in Nanoparticles and Quantum Dots». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.10 (2013), págs. 5497-5504.
- [32] T. Jesper Jacobsson y Tomas Edvinsson. «Quantum confined stark effects in ZnO quantum dots investigated with photoelectrochemical methods». En: *Journal of Physical Chemistry C* 118.22 (2014), págs. 12061-12072.
- [33] Clayton J. Dahlman, Yizheng Tan, Matthew A. Marcus y Delia J. Milliron. «Spectroelectrochemical Signatures of Capacitive Charging and Ion Insertion in Doped Anatase Titania Nanocrystals». En: *Journal of the American Chemical Society* 137.28 (2015), págs. 9160-9166.
- [34] Jacob A. Fauchaux y Prashant K. Jain. «Plasmons in Photocharged ZnO Nanocrystals Revealing the Nature of Charge Dynamics». En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.18 (2013), págs. 3024-3030.
- [35] Simon C. Boehme, Hai Wang, Laurens D A Siebbeles, Daniel Vanmaekelbergh y Arjan J. Houtepen. «Electrochemical charging of CdSe quantum dot films: Dependence on void size and counterion proximity». En: *ACS Nano* 7.3 (2013), págs. 2500-2508.
- [36] Carolyn N. Valdez, Alina M. Schimpf, Daniel R. Gamelin y James M. Mayer. «Proton-Controlled Reduction of ZnO Nanocrystals: Effects of Molecular Reductants, Cations, and Thermodynamic Limitations». En: *Journal of the American Chemical Society* 138.4 (2016). PMID: 26730853, págs. 1377-1385.
- [37] Anita Solbrand, Karin Keis, Sven So, Henrik Lindstro, Sten-eric Lindquist y Anders Hagfeldt. «Charge transport properties in the nanostructured ZnO thin film electrode electrolyte system studied with time resolved photocurrents». En: *Solar Energy Materials* 60 (2000), págs. 181-193.
- [38] Azimah Omar y Huda Abdullah. «Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014), págs. 149-157.
- [39] Juan Bisquert, Peter Cendula, Luca Bertoluzzi y Sixto Gimenez. *Encyclopedia of Electrochemistry*. Ed. por Allen J. Bard. Vol. 5. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, págs. 205-207.
- [40] Emil Enache-Pommer. «Electron Transport and Recombination in Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells». En: February (2010).
- [41] P. J. Cameron y L. M. Peter. «How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells?» En: *Journal of Physical Chemistry B* 109.15 (2005), págs. 7392-7398.

- [42] Anita Solbrand, Henrik Lindström, Håkan Rensmo, Anders Hagfeldt, Sten-Eric Lindquist y Sven Södergren. «Electron Transport in the Nanostructured TiO<sub>2</sub> -Electrolyte System Studied with Time-Resolved Photocurrents». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 101.14 (1997), págs. 2514-2518.

## Capítulo 4

# Síntesis y Aplicaciones seleccionadas de Nanotubos de $\text{TiO}_2$

Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se estudian para un gran número de aplicaciones entre las cuales se pueden mencionar la fotocatalisis, celdas solares, dispositivos electrocrómicos, cubrimientos biomédicos y sensores [1].

En este capítulo se comenta el mecanismo de formación de arreglos nanotubulares por anodizado electroquímico y luego se muestran resultados de preparación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante esta metodología.

En el marco de este capítulo se evaluaron algunas propiedades seleccionadas de las membranas de nanotubos sintetizadas, a saber:

- 1) Adsorción y fotodegradación de un colorante redox sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .
- 2) Desarrollo de un sensor optoquímico para la cuantificación in-situ de la adsorción y fotodegradación de un colorante redox.
- 3) Producción fotoelectroquímica de hidrógeno por ruptura de agua catalizada por nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Este estudio fue realizado en la universidad Federal do Rio Grande do Sul, en el grupo de investigación del Prof. Dr. Weibel, Daniel, en el marco de un programa de cooperación internacional.

### 4.1. Preparación de nanotubos de $\text{TiO}_2$ mediante anodizado electroquímico

Los arreglos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  altamente ordenados y orientados verticalmente a la superficie de un electrodo pueden prepararse mediante anodizado electroquímico de una superficie de Ti metálico. Este arreglo nanotubular constituye una arquitectura que ofrece un gran área superficial por lo cual es utilizado en fotocatalisis [2] y como fotoánodos para la generación de hidrógeno mediante ruptura fotoelectroquímica del agua [3]. Debido a su gran ordenamiento, los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  brindan excelentes caminos de percolación para la transferencia de carga entre interfaces debido a la vectorización del transporte electrónico. Además, los arreglos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  presentan gran fotoestabilidad. Estas propiedades son óptimas para ser

utilizados como fase conductora de electrones en celdas solares sensibilizadas [4], como se mencionó en la sección 1.4.

La metodología de anodizado electroquímico permite controlar distintos parámetros que influyen en la morfología y ordenamiento de los nanotubos tales como el potencial de anodizado, la composición del electrolito, la temperatura y el tiempo de anodizado. Mediante un ajuste de este conjunto de parámetros es posible controlar el largo de los nanotubos, el diámetro del tubo y el espesor de la pared del tubo. De este modo, el anodizado electroquímico es un procedimiento versátil para obtener materiales con propiedades controladas y específicas.

#### 4.1.1. Mecanismo de formación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>

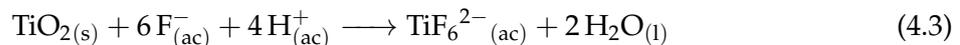
El anodizado electroquímico es un proceso electrolítico que crea una capa de óxido sobre una superficie metálica mediante la aplicación de un potencial. El metal que se busca oxidar se conecta a la terminal positiva de una fuente de corriente continua constituyendo un ánodo, mientras que en la terminal negativa se conecta un electrodo metálico que funciona como un cátodo. Ambos electrodos son sumergidos en un electrolito capaz de atacar químicamente el óxido formado. Existen distintos compuestos que pueden introducirse en electrolito y pueden cumplir este propósito; por ejemplo NH<sub>4</sub>F, HF, HCl, y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [5]. En particular la formación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> a partir de un electrodo de Ti en un electrolito que contiene fluoruro y agua ocurre a partir de tres procesos simultáneos. Estos procesos son enumerados a continuación con la correspondiente reacción química asociada a cada uno [6]:

1) Oxidación asistida por campo eléctrico del Ti metálico para formar TiO<sub>2</sub>.



2) Ruptura del enlace Ti-O en el óxido.

3) Disolución química de TiO<sub>2</sub> por complejamiento con iones F<sup>-</sup>.



La hemireacción 4.1, que corresponde al primer proceso, produce la oxidación de los átomos metálicos de Ti por aplicación de potencial. Los átomos de Ti entregan electrones al circuito y reaccionan con una molécula de agua incorporando el ión óxido. Los electrones que pasan a través de la fuente llegan al cátodo donde, si el pH del electrolito es apropiado, reaccionan con iones H<sup>+</sup> para formar H<sub>2(g)</sub> de acuerdo a la hemireacción 4.2.

Una vez formado el óxido, sobre la interfaz óxido|electrolito existe un gran campo eléctrico que polariza y debilita el enlace Ti-O. Este campo eléctrico favorece la disolución de Ti<sup>4+</sup>. Los aniones O<sup>2-</sup> remanentes migran hacia la interfaz metal|óxido por efecto del campo eléctrico donde pueden reaccionar con los átomos metálicos de Ti para formar TiO<sub>2</sub>.

Simultáneamente, mientras el TiO<sub>2</sub> se forma, en presencia de HF se produce la disolución química del mismo por acomplejamiento con el F<sup>-</sup> como se muestra en la ecuación química 4.3.

Este último proceso es clave para la formación de arreglos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , ya que sin su presencia, en un proceso de anodizado de Ti se forma una superficie porosa desordenada.

A continuación, se muestra el mecanismo de formación de nanotubos establecido en bibliografía [7], desde el momento de formación de la capa de óxido hasta la obtención de nanotubos, que se basa en los 3 procesos descritos anteriormente.

Al comenzar el anodizado se genera una capa fina de óxido como se esquematiza en la figura 4.1a de acuerdo a la ecuación química 4.1. Luego, sobre esta capa de óxido se forman pequeños poros (pits) debido a la disolución localizada del óxido asistida por campo eléctrico como se esquematiza en la figura 4.1b. Los pits actúan como centros generadores de poros distribuidos uniformemente sobre la superficie. Los poros crecen a partir de los pits debido al movimiento de la capa de óxido en la base del poro (donde se encuentra la capa barrera) hacia el seno del electrodo por los procesos asistidos por campo eléctrico (ver figura 4.1c). Los iones  $\text{Ti}^{4+}$  que migran desde el metal hacia la interfaz óxido|electrolito se disuelven por acción del  $\text{F}^-$  de acuerdo a la ecuación química 4.3. La velocidad de crecimiento del óxido en la interfaz metal|óxido y la velocidad de disolución en la interfaz óxido|electrolito eventualmente se igualan de modo que la capa barrera retiene el mismo espesor, pero se traslada hacia el interior del metal incrementando la profundidad del poro como se muestra en la figura 4.1d. El incremento en la profundidad de estos poros se traducen en la formación de nanotubos.

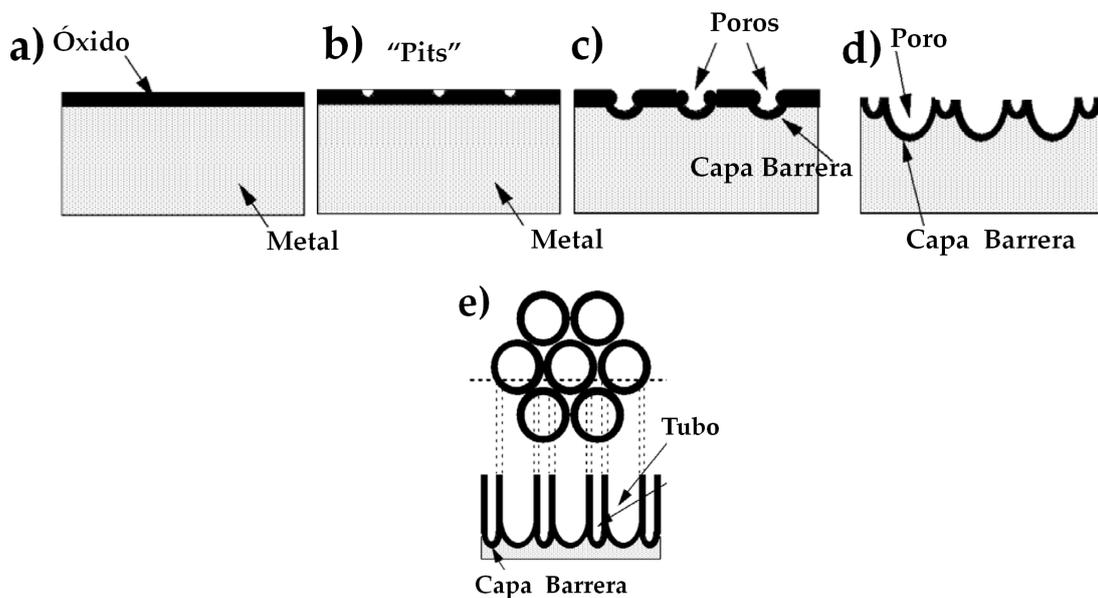


FIGURA 4.1: Representación esquemática de las distintas etapas involucradas en la formación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado electroquímico en presencia de fluoruros.

La profundidad de los poros aumenta hasta que la velocidad de disolución química de óxido en las bocas de los nanotubos se iguala al movimiento hacia el seno del electrodo de la capa barrera metal|óxido en la base del tubo. Luego, esta profundidad es lo que se caracteriza como largo de los nanotubos. Potenciales más grandes de anodizado incrementan la disolución asistida por campo eléctrico, lo cual permite obtener arreglos nanotubulares más largos antes de llegar al equilibrio con el proceso de disolución química. Una vez alcanzado este equilibrio el

largo de los nanotubos es independiente del tiempo de anodizado para un dado electrolito y potencial. En la figura 4.1e se muestra a modo esquemático una vista lateral y superficial de un arreglo nanotubular.

El control en los parámetros del anodizado permite variar el tamaño del poro de 12 nm a 350 nm, el diámetro exterior de 48 a 256 nm y el grosor de las paredes de 5 nm a 34 nm. La longitud de los nanotubos está principalmente influenciada por el potencial y el tiempo de anodizado, como así también por el contenido de agua en el electrolito. Al disminuir el contenido de agua la incorporación de iones  $\text{O}^{2-}$  es menos favorable resultando en una tendencia reducida a formar óxido; esto da lugar a una capa barrera más delgada que permite un mejor transporte iónico y un corrimiento más rápido de la capa barrera hacia el interior del metal. Por otro lado, el diámetro de las bocas de los nanotubos aumenta con el tiempo de anodizado y con la concentración de  $\text{F}^-$  en solución [7].

#### 4.1.2. Preparación y caracterización morfológica de nanotubos de $\text{TiO}_2$

El anodizado electroquímico para preparar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se realizó a partir de un electrodo de titanio de acuerdo a un procedimiento reportado [8]. En primer lugar se pulió un electrodo de Ti de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie con lija al agua (granulación 2000) hasta lograr una superficie visualmente homogénea. El electrodo pulido se lavó con la siguiente secuencia de solventes durante 5min en ultrasonido: isopropanol, acetona, etanol y agua deionizada.

El electrolito utilizado para la síntesis fue 2% p/p de agua deionizada, 0,3% p/p  $\text{NH}_4\text{F}$  usando etilenglicol como solvente. La síntesis se llevó a cabo a  $25^\circ\text{C}$  bajo agitación constante. La temperatura se controló con un baño termostatzado conectado a la camisa de la celda utilizada. Se aplicó un potencial de anodización de 40V con una fuente de alta potencia y se utilizó un contraelectrodo de Au. Se controló la corriente durante todo el proceso de anodizado utilizando un multímetro conectado a una computadora para registrar la dependencia de la corriente con el tiempo. Se conectó el electrodo de  $\text{TiO}_2$  a la salida positiva de la fuente, mientras que el contraelectrodo se conectó a la salida negativa. Una vez enfrentados los electrodos adecuadamente se procedió a agregar la cantidad correspondiente de electrolito y se dejó reaccionar durante un tiempo determinado desde 1 h hasta 4 h.

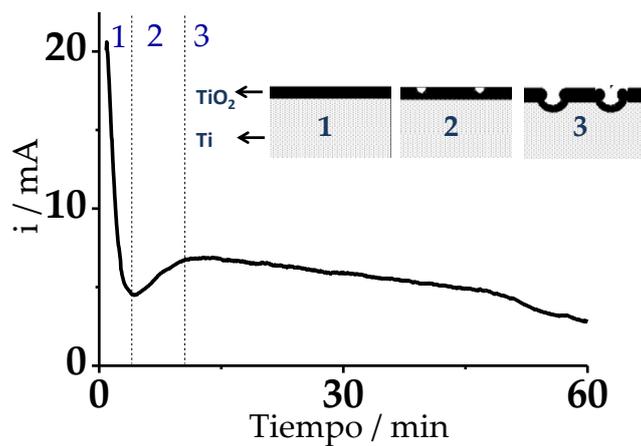


FIGURA 4.2: Corriente observada durante anodizado a 40 V de un electrodo de Ti en presencia de fluoruro disuelto en etilenglicol. El inset corresponde a la esquematización de las etapas indicadas.

Una vez terminado el proceso se enjuagó el electrodo con abundante agua deionizada y se llevó al ultrasonido durante 2 min en etanol. Posteriormente, se realizó un templado térmico del material, llevándolo a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 h en aire en un horno. Este tratamiento asegura que el  $\text{TiO}_2$  se transforme al estado cristalino anatasa, de mayor conductividad que el  $\text{TiO}_2$  amorfo.

En la figura 4.2 se muestra un perfil de corriente típico durante el anodizado de un electrodo de Ti. Este perfil de corriente es observado comúnmente durante el anodizado de Ti. La etapa denominada 1 consiste en la formación de óxido. Debido a que el óxido es un material de menor conductividad da lugar a un decaimiento de la corriente en la medida en que se va formando. Luego, durante la etapa 2 se ve un aumento de corriente. Este aumento de corriente se debe a la formación de pits que da lugar a un aumento del área superficial y por lo tanto de la corriente. Luego se observa un valor constante de corriente en la etapa 3 que se debe al corrimiento de la barrera óxido metal que genera mayor profundidad en los poros de acuerdo a los mostrado en la sección anterior [9].

A continuación se muestran las imágenes SEM de membranas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  preparadas mediante distintos tiempos de anodizado:

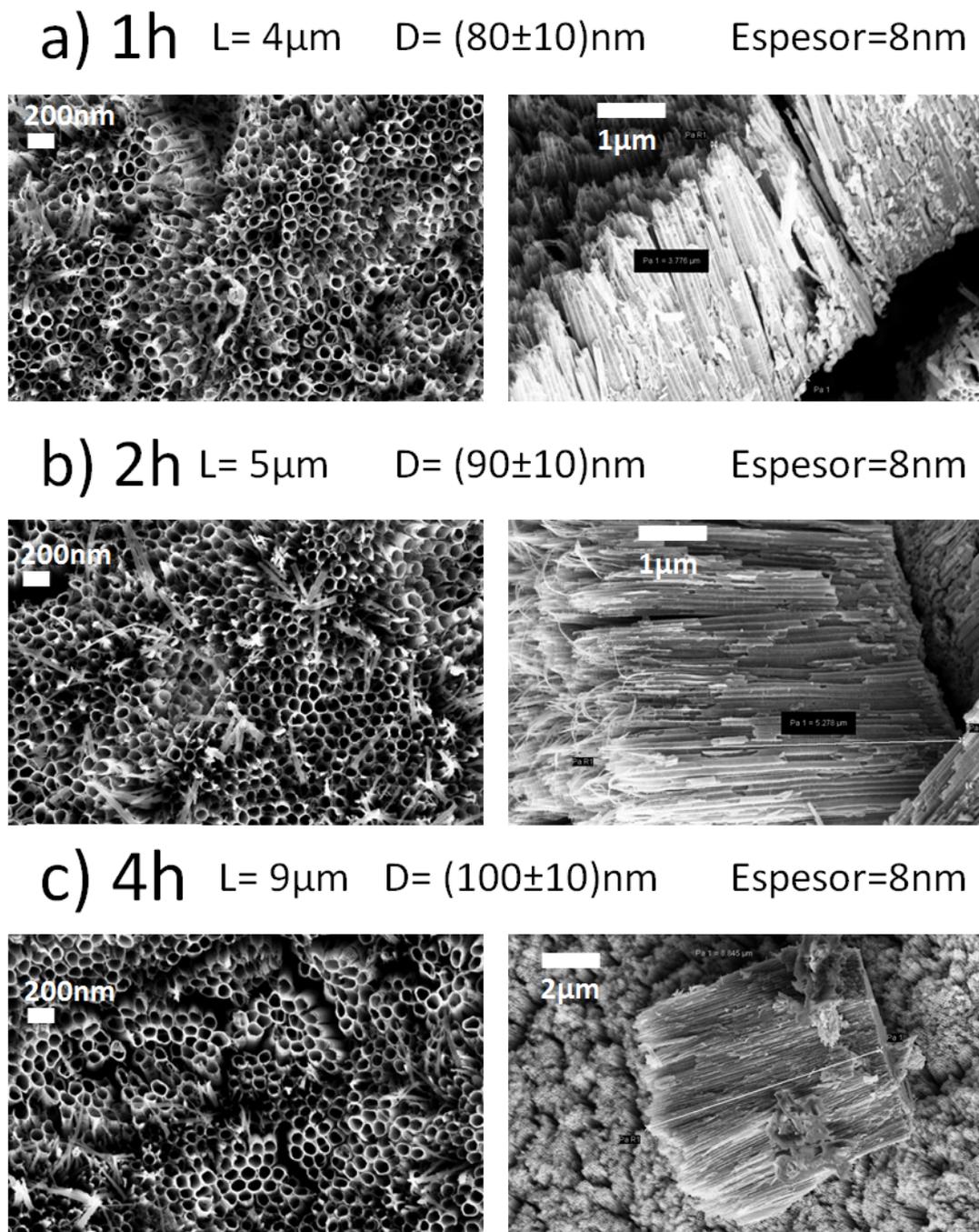


FIGURA 4.3: Imágenes SEM de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , vista frontal y lateral para a) 1 h b) 2 h y c) 4 h de anodizado electroquímico.

En la figura 4.3 se muestran microscopías de barrido de distintas membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  preparadas para distintos tiempos de anodizado. La microscopía electrónica de barrido permite visualizar la morfología de las membranas. Mediante una vista frontal se puede observar las bocas de los nanotubos, como se muestra en las microscopías a la izquierda de la figura 4.3. A partir de estas imágenes es posible determinar el diámetro de los nanotubos y realizar una estimación del espesor de las paredes. Se observa que para tiempos de anodizado desde 1h hasta 4h el diámetro aumenta de 80nm a 100nm.

Por otra parte, se puede realizar un corte en el extremo del electrodo y orientar el porta-muestra de modo que quede paralelo al haz de electrones. Con esta última configuración es posible determinar el largo de los nanotubos ya que permite una vista lateral de la membrana como se muestra en las imágenes a la derecha en las figuras 4.3a y b. Sin embargo, en algunos casos el mismo corte en el extremo del electrodo genera el desprendimiento de una parte de la membrana que queda localizada sobre otras partes del electrodo. En estos casos, como se observa en la figura 4.3c, es posible determinar el largo de los nanotubos con una vista frontal. A partir de esta modalidad se determinaron largos y se observa que de 1 h a 4 h el largo aumentó de 4  $\mu\text{m}$  a 9  $\mu\text{m}$ .

## 4.2. Fotodegradación de azul de toluidina utilizando nanotubos de TiO<sub>2</sub>

En esta sección se presentan resultados de la fotodegradación de azul de toluidina (AT) mediante el uso de nanotubos de TiO<sub>2</sub> preparados mediante anodizado potencioestático y nanopartículas comerciales de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación ultravioleta. Este colorante fue elegido porque es utilizado ampliamente en la industria textil, pudiendo encontrarse en los efluentes [10], por lo cual optimizar procesos de degradación de éste es de interés. Para la caracterización de la interacción del colorante azul de toluidina con las distintas nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> se optimizó un sensor basado en fibra óptica.

### 4.2.1. Empleo de TiO<sub>2</sub> para fotodegradación de colorantes

Los residuos industriales de aguas que contienen colorantes pueden ser altamente tóxicos ya que el 20 % de colorantes industriales son perdidos durante el proceso y liberado a efluentes [11]. La detección, cuantificación y eliminación de colorantes es de gran interés [12].

La eliminación de un poluto de un sitio contaminado es una fase importante en el proceso de remediación. La catálisis heterogénea basada en semiconductores ha atraído gran atención ya que permite la eliminación de compuestos orgánicos indeseados en fase acuosa mediante fotodegradación. Dentro de la variedad de óxidos metálicos semiconductores utilizados, el TiO<sub>2</sub> es ampliamente elegido dado que es un compuesto estable, de bajo costo, reusable, no tóxico y es capaz de degradar la mayoría de los polutos orgánicos cuando es irradiado con luz ultravioleta. En particular, dentro de las distintas nanoestructuras de este material, los arreglos nanotubulares son de gran interés debido a que presentan gran área superficial lo cual es un parámetro de importancia para la catálisis mediada por fotodegradación [13].

Como se describió en la sección 1.3, cuando un óxido metálico semiconductor absorbe un fotón con energía igual o superior a la de su  $E_g$ , un electrón puede ser promovido de la banda de valencia a la banda de conducción resultando en un par electrón-hueco que puede moverse a través del semiconductor y alcanzar la superficie del catalizador participando en reacciones redox con las especies adsorbidas en la superficie. En la figura 4.4 se esquematizan algunas reacciones que ocurren tras la generación del par electrón-hueco en nanotubos de TiO<sub>2</sub> y que dan lugar a la degradación de un poluto orgánico. En esta figura se observa que un dado poluto

puede degradarse mediante la reacción directa con el hueco remanente en la banda de valencia del semiconductor. Si hay agua u oxígeno adsorbido sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , éstos pueden reaccionar con el hueco o el electrón, respectivamente, formando especies radicales. Estas especies también pueden degradar el poluto orgánico [14].

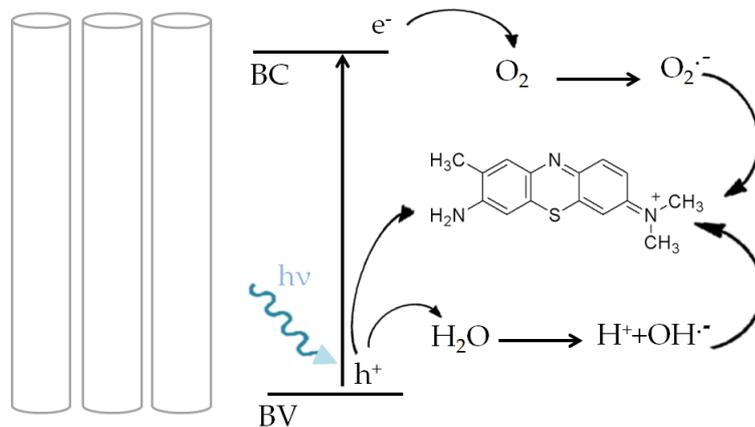


FIGURA 4.4: Representación esquemática de reacciones que ocurren sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  luego de la absorción de un fotón.

Las caracterizaciones de fotodegradación son realizadas normalmente exponiendo una solución de colorante que contiene  $\text{TiO}_2$  particulado (nano, micro) a luz ultravioleta. Para cuantificar la concentración de colorante remanente posterior a un evento de fotodegradación es necesario extraer alícuotas de la solución para su centrifugación, filtración y medición de absorbancia mediante espectrofotometría. Este paso es necesario debido a la alta dispersión de luz que generan las nanopartículas dispersas en la fase acuosa, que no permite un registro correcto del espectro de absorción del colorante.

Existen pocos reportes de técnicas que permitan el monitoreo in situ de la concentración de colorantes en un medio acuoso con alta turbidez [15-17]. Estos pasos pueden evitarse mediante la utilización de un sensor optoquímico basado en fibra óptica que permita la cuantificación de la concentración de colorante (sin realizar un pretratamiento) de modo continuo y en tiempo real.

#### 4.2.2. Desarrollo de sensor optoquímico basado en fibra óptica para la determinación de azul de toluidina en medios de alta turbidez

El principio físico en el cual se basa el sensor consiste en la interacción de la luz transmitida a través de la fibra óptica con el entorno. La fibra óptica es un medio de transmisión de luz formado por un corazón de material que presenta un índice de refracción mayor al del recubrimiento, donde la luz se propaga por reflexión interna total.

En una fibra óptica existe una onda evanescente que se genera en la interfaz de los materiales que la componen. Si se desgasta la fibra óptica, y se arquea, se favorece la interacción de la onda evanescente con el medio que rodea la fibra. De este modo, la fibra óptica modificada es sensible a cambios en el entorno.

La fabricación del sensor se llevó a cabo utilizando una fibra óptica comercial compuesta de un núcleo de  $920\ \mu\text{m}$  de polimetilmetacrilato (PMMA), y un recubrimiento de un polímero fluorado con un grosor de  $20\ \mu\text{m}$ . Los índices de refracción del núcleo y del recubrimiento fueron de 1,49 y 1,46 respectivamente. En una pieza de 10 cm se decaparon 3 cm cuidadosamente para exponer parcialmente el núcleo de la fibra. La pieza entera fue doblada en forma de U con la zona decapada en la zona curvada. La fibra curvada fue inmovilizada en un soporte de poliamida, donde un extremo fue conectado a un LED y el otro a un espectrómetro como se muestra en figura 4.5.

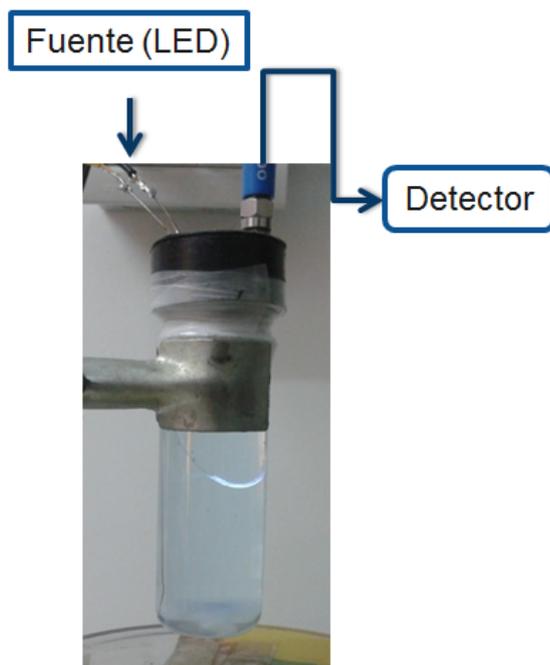


FIGURA 4.5: Fotografía tomada del arreglo experimental utilizado donde se muestra el sensor de fibra óptica sumergido en una solución diluida de azul de toluidina en buffer de  $\text{pH}=7,0$ .

El sensor fue limpiado y reusado luego de varios experimentos. El proceso de limpieza consistió en un lavado en solución buffer durante 20-30 min bajo agitación, y luego una limpieza suave de la fibra con papel tissue. Entre medidas esta fue reservada en un buffer de fosfato monoácido/fosfato diácido de concentración analítica 10 mM de  $\text{pH}=7,0$ .

En primer lugar, se evaluó la interacción de la fibra óptica con azul de toluidina. Para ello, el arreglo experimental fue montado de acuerdo a lo mostrado en la figura 4.5, y se tomó una línea de base para el espectrómetro con la fibra sumergida en el buffer. Luego, se realizó un agregado de azul de toluidina. En la figura 4.6a se muestra que al agregar una alícuota de azul de toluidina se genera una atenuación óptica en la luz transmitida desde el LED hacia el espectrómetro.

Al comparar el espectro del colorante en solución (medido por espectrofotometría) puede decirse que esta atenuación óptica corresponde al colorante azul de toluidina, presentando un corrimiento en su forma espectral hacia menores longitudes de onda. La figura 4.6a muestra entonces dos estados moleculares del azul de toluidina: azul de toluidina adsorbido sobre la

fibra óptica (línea negra) y azul de toluidina en solución (línea roja) respectivamente. El cambio espectral, es decir el cambio de la posición del máximo de absorción de 632 nm a 565 nm evidencia que la respuesta analítica de la fibra óptica es producido por una interacción entre la onda evanescente y la molécula de azul de toluidina adsorbida sobre la fibra resultando en un corrimiento hipsocrómico del espectro.

La fuerza iónica, el valor de pH y la temperatura fueron controlados y mantenidos constantes durante el experimento. Los cambios espectrales no pueden ser explicados en término de equilibrio ácido-base, ni por cambios dados por reacciones acopladas; el cambio corresponde a la interacción de las moléculas en la superficie de la fibra donde el entorno presenta propiedades eléctricas diferentes.

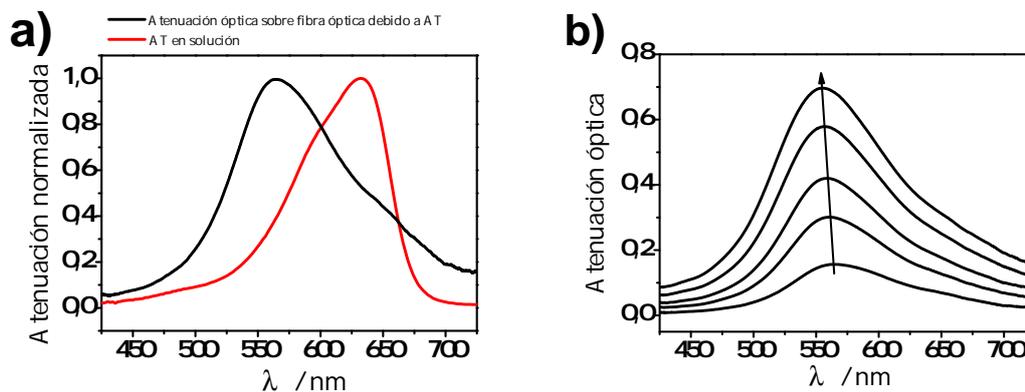


FIGURA 4.6: a) Espectro de azul de toluidina en medio acuoso medido con espectrofotómetro y medido sobre la fibra óptica por interacción con onda evanescente. b) Espectro medido con fibra óptica para concentraciones crecientes de azul de toluidina.

La figura 4.6b muestra la actuación del sensor de fibra óptica para detectar distintos niveles de concentración de azul de toluidina (2,5  $\mu$ M; 5,0  $\mu$ M; 19,0  $\mu$ M ; 30,0  $\mu$ M y 90,0  $\mu$ M).

Todos los espectros mostrados en esta figura se realizaron en un experimento de un paso durante el cual se realizaron agregados de una solución estándar de azul de toluidina. Es claro que el incremento en la señal esta dado por el agregado de colorante, evidenciado por el perfil característico de azul de toluidina adsorbido sobre la fibra. No se observaron cambios en la línea de base o en otras zonas del espectro.

La figura 4.7a muestra el cambio continuo de atenuación óptica a  $\lambda = 565$  nm (máximo de atenuación óptica generado por AT) bajo agregados secuenciales de azul de toluidina. La señal fue registrada en función del tiempo alcanzando un valor de atenuación óptica estacionario luego de 10 min de realizado el agregado. Este experimento fue realizado mediante la adición de alícuotas de 5  $\mu$ L de solución estándar 2,5 mM de azul de toluidina con agitación constante en buffer fosfato a pH=7,0. Los valores estacionarios de atenuación óptica para cada agregado, son mostrados en la figura 4.7b en función de la concentración final de azul de toluidina en solución. Se observa que el perfil que se define presenta la forma de una isoterma, e indica claramente que el colorante adsorbido está siendo testeado por la onda evanescente de la fibra óptica.

Se evaluó el desempeño analítico del sensor de fibra óptica considerando la adsorción de azul de toluidina, y se determinó que el sensor presentó una respuesta lineal en un rango de  $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  a  $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , con una sensibilidad de  $7,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$  y un límite de detección de  $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  ( $r^2=0,995$ ; coeficiente de variación de 3,7% para cuatro experimentos consecutivos)

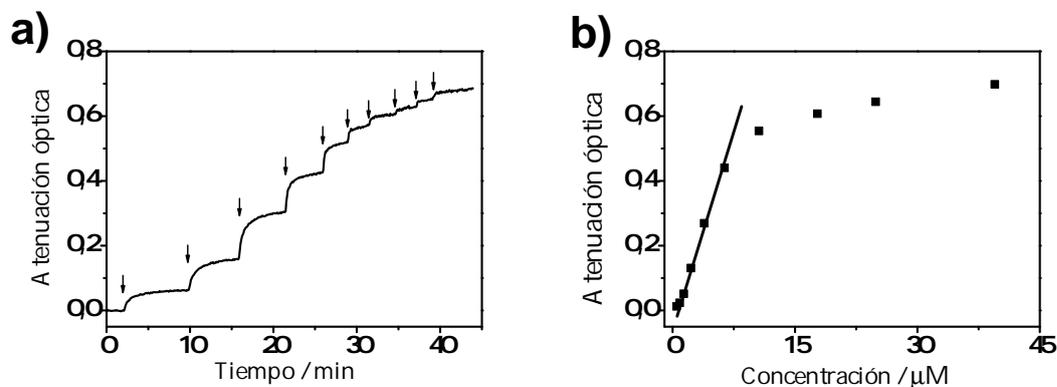


FIGURA 4.7: a) Atenuación óptica registrada a 565 nm para distintos agregados de azul de toluidina en función del tiempo. b) Atenuación óptica neta en función de la concentración de azul de toluidina.

El propósito del sensor estudiado es la detección de azul de toluidina en medios de alta turbidez ya que se busca la cuantificación de este colorante durante el proceso de adsorción y fotodegradación sobre nanopartículas y nanotubos de TiO<sub>2</sub> en suspensión.

Para evaluar la posibilidad de cuantificar AT en presencia de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, se llevó a cabo el siguiente experimento. Se realizó un agregado de AT (20 µL; concentración 2,5 mM) y una vez que se obtuvo una señal óptica estacionaria, se realizó un agregado de 10 mg de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatasa (Sigma, Aeroxide P25, tamaño de nanopartícula medio 25 nm). En la figura 4.8a se muestra la atenuación óptica del sensor ante un agregado de azul de toluidina y luego ante un agregado de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en el tiempo. Puede observarse que hay un claro decaimiento en la señal observada luego del agregado de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que alcanza un valor estacionario luego de 5 min. Los puntos marcados corresponden a un tiempo en el cual la señal es estacionaria luego de cada agregado, y los espectros obtenidos para cada uno de esos puntos se muestran en la figura 4.8b. En base a los espectros que se observan en la figura 4.8b puede decirse que la disminución de la señal se debe a la adsorción de azul de toluidina sobre las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. La forma espectral del colorante no cambió luego de la adición de nanopartículas, lo cual indica la capacidad del sensor para detectar azul de toluidina aún en un medio de alta turbidez. Es decir que cualquier cambio que ocurriera en la atenuación óptica generada por las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fue despreciable respecto a la señal de atenuación óptica dada por las concentraciones de colorante utilizadas.

Considerando estas dos evidencias, puede ser concluido que la señal del sensor está correlacionada con la cantidad de colorante en solución y no está afectada por la presencia de nanopartículas. Inclusive, el cambio de la señal puede ser utilizado para cuantificar la cantidad de colorante adsorbido sobre las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

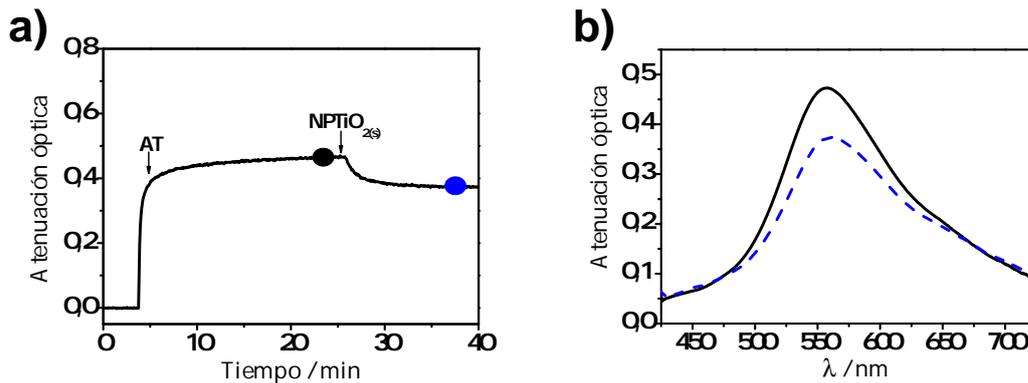


FIGURA 4.8: a) Atenuación óptica medida para un agregado de azul de toluidina y luego un agregado de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . b) Espectros estacionarios obtenidos para los puntos marcados en la figura a) antes y después del agregado de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Para caracterizar la interacción de azul de toluidina con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se determinó la isoterma de adsorción de azul de toluidina sobre estas nanopartículas mediante espectrofotometría y utilizando el sensor de fibra óptica.

La determinación de la isoterma de adsorción utilizando espectrofotometría involucró la preparación de distintas soluciones de azul de toluidina con distintas concentraciones conocidas. El espectro de absorción de estas soluciones fue medido y luego se agregaron distintas masas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  P25 anatasa. Estas mezclas se agitaron en oscuridad durante varias horas para asegurar que la adsorción llegara al equilibrio. Luego se tomó una alícuota de cada mezcla, se centrifugó a 8000 rpm y se midió el espectro de absorción del sobrenadante. De esta manera se determinó la concentración analítica en equilibrio con una dada cantidad nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . A partir de la diferencia del espectro de absorción de azul de toluidina inicial pudo determinarse el número de moles de azul de toluidina adsorbido sobre la masa de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizada.

En base a estas mediciones fue posible construir la isoterma de adsorción de AT sobre estas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  la cual se muestra en la 4.9b (puntos color negro). En este gráfico se muestra la cantidad de moles de colorante adsorbido por gramo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la solución en función de la concentración analítica de azul de toluidina en equilibrio.

Por otro lado se realizó la determinación de la isoterma de adsorción utilizando el sensor de fibra óptica. En primer lugar se estableció el rango lineal de respuesta. Luego de esta medida se realizó nuevamente pero en este caso los agregados de azul de toluidina fueron realizados en presencia de una masa dada de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  agregadas previamente. En la figura 4.9a se muestra la respuesta del sensor en estas dos condiciones. En este caso, dado que se conoce la concentración añadida de azul de toluidina, y puede cuantificarse la concentración en equilibrio final mediante la respuesta del sensor, es posible calcular por diferencia los moles adsorbidos sobre las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

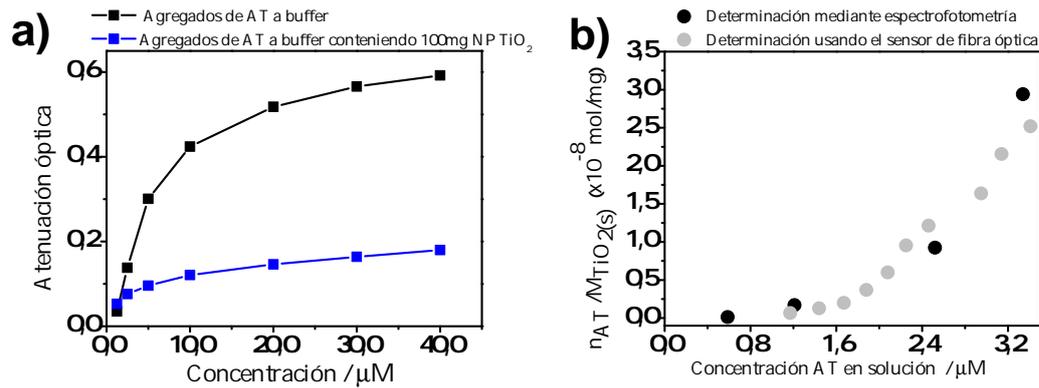


FIGURA 4.9: a) Atenuación óptica medida para distintas concentraciones de azul de toluidina en ausencia y presencia de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en medio acuoso. b) Isotherma de adsorción de azul de toluidina sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  determinada mediante espectrofotometría y utilizando el sensor de fibra óptica.

En la figura 4.9b se compara la isoterma de adsorción obtenida mediante ambos procedimientos. Hay una buena coincidencia de ambas curvas obtenidas para el intervalo de concentración en el rango de  $1,0 \mu\text{M}$  a  $3,4 \mu\text{M}$  de concentración en solución. Este resultado confirma nuevamente que el sensor se encuentra optimizado para la cuantificación de azul de toluidina en solución in situ en un medio de alta turbidez.

#### 4.2.3. Cinética de fotodegradación de azul de toluidina utilizando distintas nanoestructuras y fases de $\text{TiO}_2$

Como fue mencionado anteriormente, el colorante azul de toluidina puede ser degradado en condiciones ambientales si es adsorbido sobre  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación ultravioleta, siendo este atributo una vía interesante para remediación de un entorno acuoso contaminado. La posibilidad de monitorear in-situ este proceso permite una caracterización cuantitativa de la fotodegradación de este colorante con nanoarquitecturas de  $\text{TiO}_2$  y por lo tanto, de la acción de remediación. A continuación se muestran los resultados obtenidos en el monitoreo in situ de la fotodegradación heterogénea de azul de toluidina sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

La figura 4.10 muestra la respuesta a  $\lambda = 565\text{nm}$  en un experimento de tres pasos para evaluar la fotodegradación de este colorante adsorbido sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . En el primer paso, se realizó un control de calibración adicionando 4 alícuotas de  $20 \mu\text{L}$  de solución estándar de azul de toluidina de concentración  $2,5 \text{mM}$  para cubrir el rango dinámico del sensor.

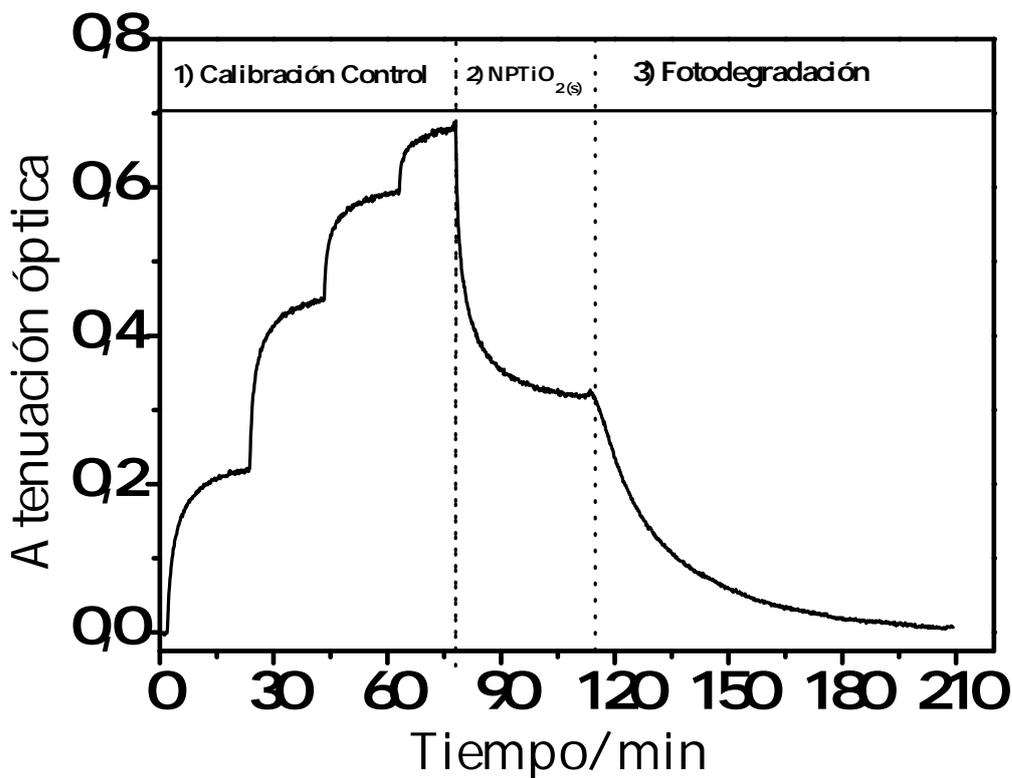


FIGURA 4.10: Determinación con fibra óptica de 1) aumento de concentración de azul de toluidina por agregados de una solución estándar. 2) Disminución de concentración de azul de toluidina por agregado de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  3) Fotodegradación de azul de toluidina mediada por irradiación ultravioleta de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$

Luego se agregaron 100mg de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para lo cual se observa una consecuente disminución de la atenuación óptica descrita anteriormente por adsorción del colorante sobre las nanopartículas. Cuando la adsorción llegó a un equilibrio, es decir, la atenuación óptica llegó a un estado estacionario se procedió a realizar el tercer paso del experimento que se inició cuando el sistema fue irradiado con luz ultravioleta. Se utilizó una lámpara OSRAM de 300 W Ultra Vitalux como fuente de irradiación ultravioleta visible. En este punto, la atenuación óptica decrece debido a la disminución de absorción de azul de toluidina. Esta evidencia sugiere que las moléculas de colorante sufrieron fotodegradación y la variación de atenuación óptica puede utilizarse para describir la cinética de este proceso.

Para describir la actividad fotocatalítica de distintas nanoarquitecturas, se realizaron varios experimentos utilizando nanopartículas comerciales anatasa y rutilo, y nanotubos de  $\text{TiO}_2$  preparados mediante el procedimiento descrito en la sección 4.1. Se utilizaron nanotubos de fase amorfa (sin tratamiento térmico luego del anodizado) y de fase anatasa (con tratamiento térmico luego del anodizado). Los nanotubos fueron retirados del electrodo mecánicamente. La figura 4.11 muestra la fotodegradación de azul de toluidina con los distintos sustratos mencionados. En estos gráficos se muestra solamente la atenuación óptica a partir del agregado de nanoestructura de  $\text{TiO}_2$ , es decir para cuando el último agregado de azul de toluidina llegó a

su valor estacionario de atenuación óptica. La flecha azul indica el comienzo de la irradiación ultravioleta.

La figura 4.11a i) muestra un experimento control donde no se observa fotólisis de azul de toluidina cuando es irradiado con iluminación ultravioleta. Las curvas ii, e iii indican la fotodegradación con nanotubos amorfos ( $0,35 \text{ mgmL}^{-1}$ ) y anatasa ( $0,35 \text{ mgmL}^{-1}$ ) respectivamente. En esta figura puede observarse que el azul de toluidina se adsorbe mucho más fuertemente sobre nanotubos de fase anatasa que de fase amorfa. Esto puede ser inferido a partir del cambio de atenuación óptica al realizar el agregado de cada sólido. En el caso de la curva ii, la disminución de atenuación óptica es mucho menor que en el caso caso de la curva iii. La misma tendencia puede ser inferida del paso de fotodegradación; es mucho más rápida y casi completa para la fase anatasa de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Los nanotubos amorfos no muestran actividad catalítica. Se encuentra bien establecido que la actividad fotocatalítica de la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  es muy eficiente (en términos termodinámicos y cinéticos) que otras estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$  [18].

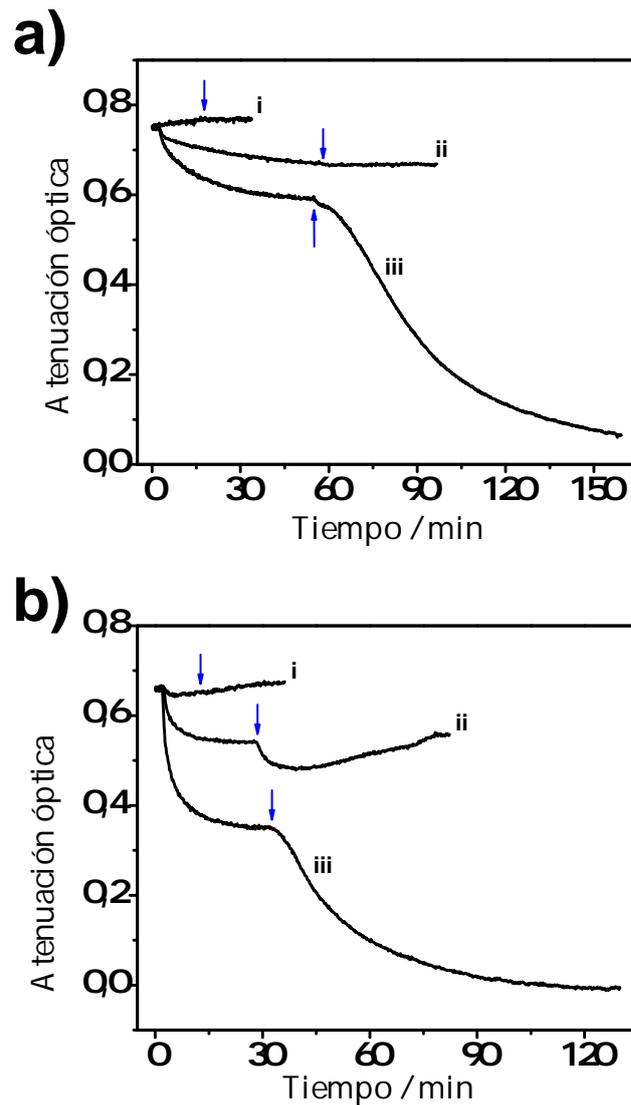


FIGURA 4.11: a) Atenuación óptica debida a azul de toluidina bajo irradiación con luz UV i) en ausencia de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> ii) en presencia de nanotubos de TiO<sub>2</sub> amorfos (0,35 mgmL<sup>-1</sup>) iii) en presencia de nanotubos de TiO<sub>2</sub> anatasa (0,35 mgmL<sup>-1</sup>). b) Atenuación óptica debida a azul de toluidina bajo irradiación con luz UV i) en presencia de nanopartículas de rutilo de TiO<sub>2</sub> (0,5 mgmL<sup>-1</sup>) ii) en presencia de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> rutilo (5,0 mgmL<sup>-1</sup>) iii) en presencia de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatasa (0,5 mgmL<sup>-1</sup>). (La flecha azul indica el comienzo de la irradiación UV)

Por otro lado se probaron también dos sustratos de nanopartículas esféricas de TiO<sub>2</sub> (Sigma); las respuestas obtenidas se encuentran en la figura 4.11b. Las curvas **i** y **ii** corresponden a 0,5 mgmL<sup>-1</sup> y 5,0 mgmL<sup>-1</sup> de nanoesferas de TiO<sub>2</sub> fase rutilo (tamaño medio 100 nm) respectivamente y la curva **iii** corresponde a 0,5 mgmL<sup>-1</sup> de nanoesferas en fase anatasa (tamaño medio 25 nm). Hay diferencias claras en la cantidad de colorante adsorbido. La adsorción sobre nanopartículas en fase anatasa es mucho mayor que en la fase rutilo, aún cuando se incremente la cantidad del último en un orden de magnitud. Bajo irradiación ultravioleta, las nanoesferas anatasa catalizan la degradación completa de azul de toluidina en aproximadamente 1 h mientras que las nanopartículas de fase rutilo no inducen la fotodegradación del colorante.

Un aspecto a ser resaltado, es que la fase anatasa de TiO<sub>2</sub> presenta una actividad catalítica muy similar para azul de toluidina independientemente de la geometría utilizada. Las estructuras cristalinas amorfa y rutilo no exhibieron propiedades fotocatalíticas.

Es posible obtener el valor de concentración de AT durante todo el tiempo de la fotodegradación convirtiendo el valor de atenuación óptica a concentración. Esto se obtiene a partir del calibrado realizado antes de comenzar con la fotodegradación como se mostró en la figura 4.10. La curva de decaimiento de concentración de azul de toluidina en función del tiempo durante la fotodegradación puede ser ajustada con una exponencial simple lo cual sugiere una cinética de pseudo primer orden [19]. Por lo tanto, mediante el ajuste en base a la siguiente expresión:

$$\ln([AT]) = -kt + \ln([AT_0]) \quad (4.4)$$

es posible obtener un valor de constante cinética. Para las condiciones experimentales utilizadas se obtuvo una constante cinética del orden de  $1.10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para ambas nanoarquitecturas fase anatasa lo cual está dentro del orden reportado en bibliografía para condiciones experimentales similares [18] para la fotodegradación de colorantes con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

En base a los resultados mostrados puede decirse que los nanotubos de TiO<sub>2</sub> preparados mediante anodizado electroquímico son tan eficientes como las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para la fotodegradación de azul de toluidina bajo irradiación ultravioleta. Esto pudo ser caracterizado con el sensor optoquímico que permitió realizar los experimentos de tres pasos detallados sin llevar a cabo procesos de centrifugación, filtración o dilución.

### 4.3. Generación de hidrógeno por ruptura fotoelectroquímica de agua utilizando nanotubos de TiO<sub>2</sub>

En esta sección se muestran los resultados de la ruptura fotoelectroquímica del agua con una membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub> como fotoánodo con irradiación ultravioleta. En primer lugar se comentan algunos aspectos teóricos que conciernen el proceso de ruptura fotoelectroquímica del agua. Luego se muestran los detalles experimentales utilizados para la medición fotoelectroquímica y la cuantificación de H<sub>2(g)</sub>. Por último se muestran los resultados de obtención de hidrógeno para distintos potenciales bajo oscuridad e irradiación y el rendimiento de las medidas realizadas bajo iluminación.

#### 4.3.1. Obtención de hidrógeno mediante ruptura fotoelectroquímica del agua

El hidrógeno constituye una fuente de energía alternativa y limpia en relación a los actualmente utilizados combustibles fósiles. La clave de la utilización del hidrógeno como combustible es su producción de modo eficiente, con bajo costo y en base a una fuente de energía renovable sin la utilización de combustibles fósiles. Si bien hay diferentes formas de producir hidrógeno, la ruptura fotoelectroquímica del agua está vista como una técnica viable [20].

Un sistema fotoelectroquímico combina el aprovechamiento de la energía solar con la electrólisis o ruptura electroquímica del agua. En términos sencillo el principio de la ruptura fotoelectroquímica de agua está basada en la conversión de energía lumínica en fotocorriente en

una celda que involucra dos electrodos sumergidos en un electrolito acuoso. La fotocorriente se usa para convertir H<sup>+</sup> en H<sub>2(g)</sub> de modo de almacenar la energía eléctrica en energía química. Luego, el hidrógeno producido debe ser almacenado y puede ser utilizado para obtener energía en celdas de combustible basadas en membranas intercambiadoras de protones (PEM) [21].

El desempeño de una celda fotoelectroquímica está determinado principalmente por las propiedades del fotoelectrodo, por lo cual el material semiconductor utilizado debe presentar ciertas características que se enumeran a continuación:

1) Los materiales deben presentar estabilidad en las condiciones utilizadas comúnmente para la electrólisis que son altamente corrosivas.

2) El material semiconductor debe presentar una energía de *band gap* determinada. Considerando que la energía necesaria para la ruptura electroquímica de agua precisa de un potencial mínimo (termodinámico) de 1,23 eV y teniendo en cuenta las pérdidas, un semiconductor debería tener un  $E_g$  con energía mayor a 2,0 eV [22]. Al mismo tiempo, si el  $E_g$  del semiconductor es muy grande, mayor a 3,0 eV, se desaprovecha la parte visible del espectro de irradiación solar.

3) Si bien algunos semiconductores pueden presentar una energía de  $E_g$  adecuada es necesario también que los bordes de banda presenten un valor de energía absoluto determinado, relacionados con los potenciales de oxidación y reducción del agua.

A partir del trabajo pionero de Fujishima y Honda [23] se han demostrado las excelentes propiedades del TiO<sub>2</sub> para la construcción de fotoánodos. Si bien presenta una energía de  $E_g$  grande (3,0 eV) y no permite aprovechar gran parte del espectro de energía solar, este material ha mostrado gran resistencia a la corrosión. Uno de los mayores desafíos en la actualidad consiste en modificar la estructura electrónica del TiO<sub>2</sub> mediante dopado con otros elementos, a fin de ampliar el rango de aprovechamiento de energía solar [24].

Los nanotubos de TiO<sub>2</sub> presentan grandes áreas superficiales, que permite un gran área de contacto con el electrolito y excelentes propiedades de transporte electrónico. Es por esto que es de interés evaluar las propiedades fotoelectroquímicas para electrólisis del agua de los arreglos nanotubulares preparados en el marco de esta tesis.

El mecanismo de reacción de la ruptura fotoelectroquímica del agua mediada por un fotoánodo de TiO<sub>2</sub> incluye las siguientes etapas:

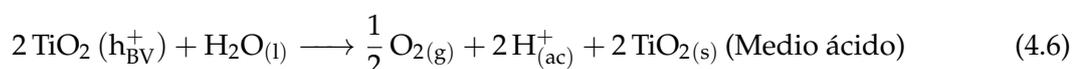
1) Generación de un par electrón hueco en el fotoánodo por absorción de un fotón que presenta energía igual o mayor a la energía de *band gap* lo cual se representa mediante la siguiente ecuación química:

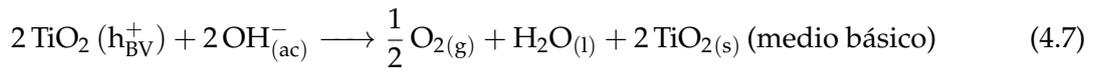


en la cual  $h$  y  $\nu$  son la constante Planck y la frecuencia del fotón, respectivamente.

2) Transporte de carga por la migración de los electrones a través del circuito externo hacia el cátodo mientras los huecos permanecen en la interfaz semiconductor|electrolito.

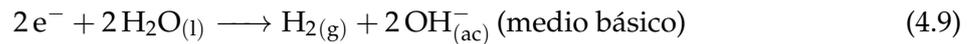
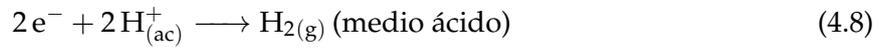
3) Oxidación de agua en el fotoánodo por reacción con los huecos remanentes en la interfaz semiconductor|electrolito de acuerdo a la siguiente reacción:



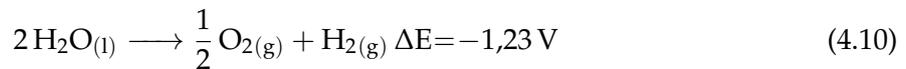


4) Transporte de los iones H<sup>+</sup> desde el fotoánodo al cátodo.

5) Reducción de H<sup>+</sup> o H<sub>2</sub>O en el cátodo por los electrones de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción de celda finalmente se expresa:



De acuerdo a la ecuación química 4.10, la descomposición electroquímica del agua es posible cuando a una celda se le aplica una fuerza electromotriz de 1,23V. Cuando se irradia una celda electroquímica con un fotoánodo, ésta desarrolla un fotopotencial. El máximo valor de fotovopotencial obtenido típicamente cuando se ilumina un fotoelectrodo de TiO<sub>2</sub> es -0,7 V a -0,9 V [22]; consecuentemente, para lograr la ruptura del agua utilizando este material es necesario aplicar un sobrepotencial adicional (bias) al que se desarrolla espontáneamente a la celda por irradiación. Este potencial puede aplicarse externamente mediante una fuente o mediante la imposición de un potencial interno mediante el uso de distintas concentraciones de H<sub>(ac)</sub><sup>+</sup> en los compartimientos donde se encuentran el fotoánodo y el cátodo.

#### 4.3.2. Arreglo experimental: reactor fotoelectroquímico y cuantificación de H<sub>2(g)</sub>

El reactor empleado para la obtención de H<sub>2</sub> por ruptura fotoelectroquímica del agua se muestra esquematizado en la figura 5.2. Éste consistió en un tubo de cuarzo el cual fue sellado mediante un septum. Como fotoánodo se utilizó una membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub> de 5 μm de espesor. Como cátodo se utilizó una placa de Pt. El electrolito utilizado fue una solución acuosa de KOH 1,0 M. Para irradiar el fotoánodo se utilizó una lámpara de arco de Xenón de 150W de potencia y los nanotubos de TiO<sub>2</sub> fueron orientados hacia la fuente de irradiación.

El electrolito debió ser purgado con N<sub>2(g)</sub> durante 15 min antes de comenzar con la medición electroquímica. Esto se debe a que el platino puede reducir fácilmente el O<sub>2(g)</sub> disuelto en el electrolito, proceso que compite con la reacción de evolución de hidrógeno. [25].

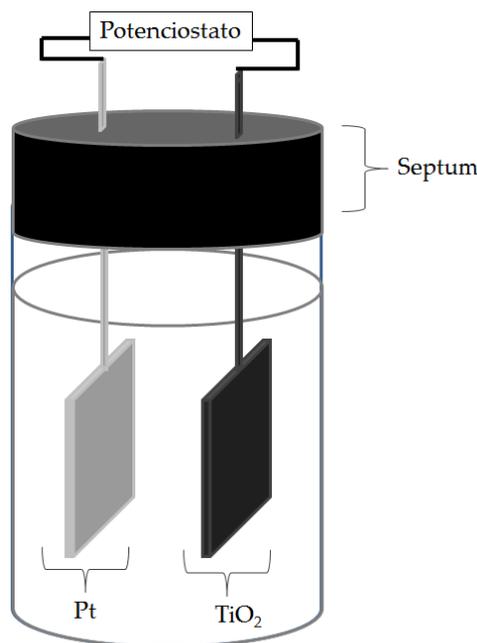


FIGURA 4.12: Esquema de reactor utilizado para ruptura fotoelectroquímica de agua.

Para determinar la cantidad de moles de hidrógeno producidos se utilizó cromatografía gaseosa. Se tomaron alícuotas de 500  $\mu\text{L}$  de la fase gaseosa del reactor con una jeringa Hamilton para gases. Las condiciones para la cuantificación de H<sub>2</sub> se detallan en el siguiente cuadro:

CUADRO 4.1: Condiciones utilizadas para cuantificación de H<sub>2</sub> mediante cromatografía gaseosa.

Columna	Empaquetada, porapak Q (T=80°C)
Gas carrier	Argón (T=100°C)
Detector	conductividad térmica (T=100°C)
Flujo	25 mLmin <sup>-1</sup>
Factor de conversión	2.10 <sup>-7</sup> $\mu\text{mol}$

El volumen muerto (volumen de fase gaseosa dentro del reactor) fue de 10 mL.

#### 4.3.3. Generación de H<sub>2</sub> mediante ruptura fotoelectroquímica del agua utilizando electrodos de nanotubos de TiO<sub>2</sub>

La caracterización del proceso de ruptura fotoelectroquímica del agua con una membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo realizando distintas cronoamperometrías. Se realizaron cronoamperometrías de 20 min bajo irradiación y oscuridad en un rango de potencial de 0,00 V a 1,75 V. Una vez finalizado el proceso electroquímico se tomó una alícuota de la fase gaseosa y mediante cromatografía gaseosa fue posible determinar el número de moles de hidrógeno formado en el volumen libre del reactor. En la figura 4.13 se muestra un cromatograma de una alícuota extraída del reactor luego de un procedimiento de electrólisis. Para las condiciones

utilizadas, el tiempo de retención de  $\text{H}_2$  fue de 0,8 min, el de  $\text{O}_2$  fue de 1,5 min y el de  $\text{N}_2$  fue de 2,9 min como se observa en la figura 4.13. En base al área integrada de  $\text{H}_2$ , el factor de conversión, y la relación del volumen muerto respecto al volumen de la alícuota extraída fue posible determinar el número total de moles producidos.

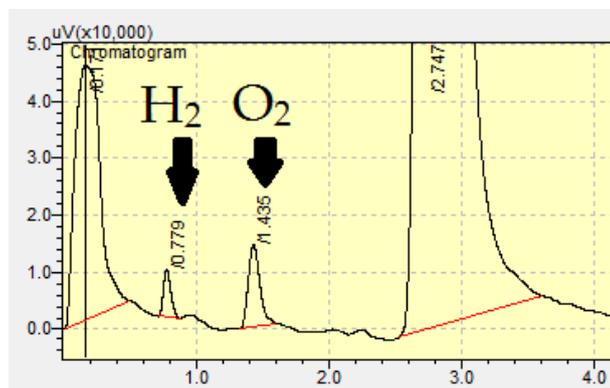


FIGURA 4.13: Cromatograma para alícuota tomada del reactor luego de electrólisis.

En la figura 4.14 se muestra el perfil de corriente de distintas cronoamperometrías realizadas bajo iluminación y se indican el respectivo número de moles de  $\text{H}_2$  determinados. Al aplicar 0,00 V no se detectó generación de  $\text{H}_2$ . Esto puede deberse a que en estas condición la energía provista por la iluminación sea insuficiente para la ruptura fotoelectroquímica del agua, de acuerdo a lo explicado en la sección anterior. Se observa que para 0,5V se generó  $\text{H}_2$ . Para un mayor potencial de 1,00 V, la fotocorriente aumentó y consecuentemente, también aumentó la cantidad de moles de  $\text{H}_2$  producidos. Es decir que para las condiciones utilizadas, fue posible observar generación de  $\text{H}_2$  del agua aplicando un potencial de 0,50V. Para potenciales mayores a este el número de moles de  $\text{H}_2$  aumentó de acuerdo al aumento de la fotocorriente.

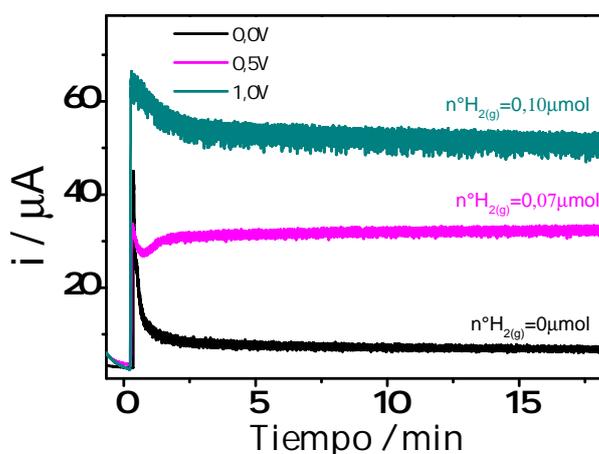


FIGURA 4.14: Perfil de corriente bajo iluminación ultravioleta de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  para distintos potenciales. Para cada medición se encuentra indicado el número de moles de  $\text{H}_2$  generados.

En la figura 4.15 se muestra una comparación de los moles generados de  $\text{H}_2$  con aplicación de distintos potenciales bajo iluminación y oscuridad. En esta figura se observa que en oscuridad fue necesario aplicar un potencial de 1,75V para generar  $\text{H}_2$ . Es decir, que además de la energía requerida para realizar la ruptura electroquímica del agua fue necesario entregar más energía. Esta diferencia se encuentra asociada a resistencias de la celda electroquímica y sobrepotenciales cinéticos propios del proceso. Hay pérdidas inherentes asociadas a cualquier proceso de conversión energética lumínica que involucra a los materiales. Por ejemplo, existen pérdidas debidas al transporte electrónico durante la separación de carga y debido a calentamiento por el flujo de electrones por el circuito externo. También, existen resistencias debidas a los contactos realizados para la conexión eléctrica propias de la celda. En una celda electroquímica estas pérdidas pueden ser de 0,8 V [22]. Existen diversas estrategias para disminuir estas resistencias. En primer lugar es posible aumentar la conductividad eléctrica del fotoánodo. Puede incrementarse la movilidad de los portadores de carga disminuyendo el tamaño de los nanocristales que forman los nanotubos [26]. El uso de electrolitos concentrados y con gran movilidad iónica también es un factor que ayuda a disminuir la resistencia del transporte iónico en el electrolito. Por último, una optimización del armado de la celda también permite disminuir la resistencia que surge de la misma [27].

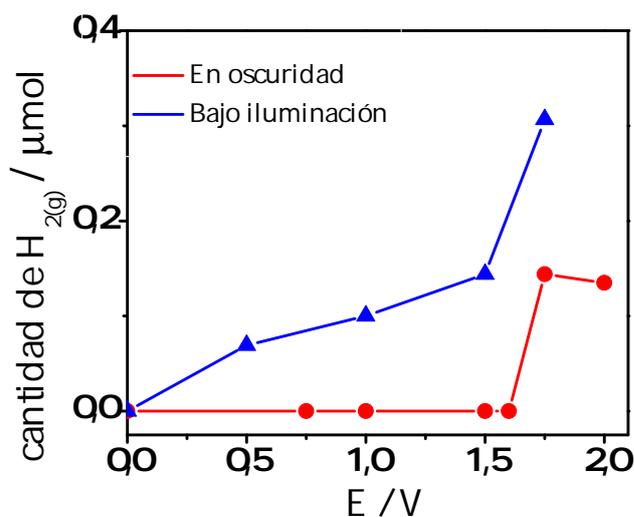


FIGURA 4.15: Número de moles generados mediante aplicación de distintos potenciales en oscuridad y bajo irradiación ultravioleta utilizando nanotubos de  $\text{TiO}_2$  como fotoánodo.

Se observa que es posible obtener hidrógeno para menores potenciales cuando el fotoánodo es irradiado. Esto indica que parte de la energía es suplida por la absorción de fotones. Entonces esta figura muestra cómo la irradiación permite disminuir el potencial externo que debe ser aplicado para obtener hidrógeno para este arreglo electroquímico utilizado. En particular se observó que es posible disminuir el potencial aplicado de 1,75 V a 0,50 V mediante irradiación ultravioleta.

Para calcular el rendimiento del proceso de ruptura fotoelectroquímica de agua en las condiciones experimentales utilizadas se realizó un cálculo del porcentaje de moles de hidrógeno

teóricos que podrían producirse en base a la carga transferida durante la cronoamperometría (Q) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$n^{\circ} \text{ moles teóricos de } H_2 = \frac{Q}{2F} \quad (4.11)$$

Donde F es la constante de Faraday. Q se obtiene mediante la integral de la corriente en función del tiempo durante la cronoamperometría. A partir de esta información fue posible calcular el rendimiento del procedimiento en relación al número de moles medidos por cromatografía gaseosa. En la figura 4.16 se muestran los valores de rendimiento obtenidos para la ruptura fotoelectroquímica de agua con el arreglo experimental utilizado.

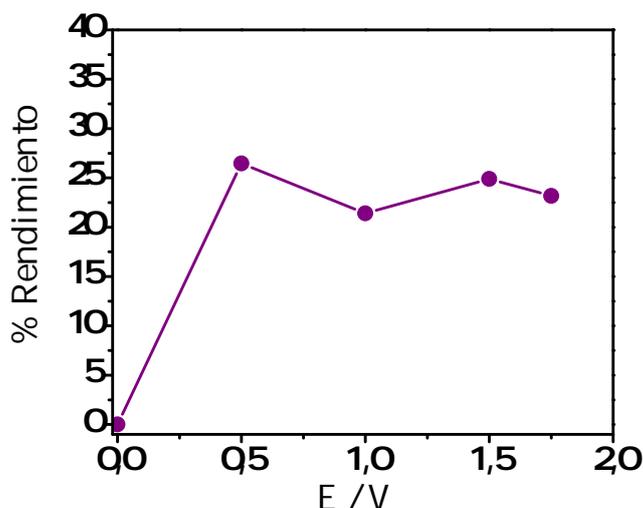


FIGURA 4.16: Rendimiento calculado entre los moles generados

Se observa que el rendimiento presenta un valor casi constante de entre 20 % y 25 %. Es decir, que si bien, mediante el aumento de potencial, es posible generar mayor número de moles debido al aumento de fotocorriente, esto no se traduce necesariamente en un mayor rendimiento de generación de  $H_2$ .

En base a los resultados mostrados, puede decirse que se evidenció el efecto de la irradiación en la ruptura fotoelectroquímica de agua utilizando un fotoánodo de nanotubos de  $TiO_2$ , que permitió obtener  $H_2$  con un menor potencial aplicado comparado a la misma medición en oscuridad y con rendimientos de alrededor del 25 %.

#### 4.4. Conclusiones parciales del capítulo 4

El anodizado electroquímico del titanio llevado a cabo en un electrolito conteniendo fluoruros permite obtener membranas de nanotubos de  $TiO_2$  altamente ordenadas, empaquetadas y con gran área superficial.

La fotodegradación de azul de toluidina mediada por nanotubos de  $TiO_2$  preparados mediante anodizado potencioestático es tan eficiente como la llevada a cabo con nanopartículas de

TiO<sub>2</sub> comerciales. La optimización de un sensor de fibra óptica permitió caracterizar la fotodegradación de azul de toluidina in-situ durante todo el proceso [28].

Fue posible generar H<sub>2</sub> utilizando un fotoánodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante ruptura fotoelectroquímica del agua.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Poulomi Roy, Steffen Berger y Patrik Schmuki. «TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications». En: *Angewandte Chemie - International Edition* 50.13 (2011), págs. 2904-2939.
- [2] Alexandre G. S. Prado y Leonardo L. Costa. «Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO<sub>2</sub> nanotubes». En: *Journal of Hazardous Materials* 169.1-3 (2009), págs. 297-301.
- [3] Xijian Liu, Qian Wang, Chun Li, Rujia Zou, Bo Li, Guosheng Song, Kaibing Xu, Yun Zheng y Junqing Hu. «missing nanoparticles: a low-toxic and efficient difunctional nanoplatform for chemo-photothermal therapy under near infrared light radiation with a safe power density». En: *Nanoscale* 8 (), págs. 4361-4370.
- [4] Xiaoguang Liang, Yuanhang Cheng, Xiuwen Xu, Ruoting Dong, Dapan Li, Ziyao Zhou, Renjie Wei, Guofa Dong, Sai Wing Tsang y Johnny C. Ho. «Enhanced performance of perovskite solar cells based on vertical TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with full filling of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>». En: *Applied Surface Science* 451 (2018), págs. 250-257.
- [5] Craig Grimes y Gopal K. Mor. *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays*. 2009, págs. 1-358.
- [6] G. K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Niloy Mukherjee y Craig A. Grimes. «Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes». En: *Journal of Materials Research* 18.11 (2003), págs. 2588-2593.
- [7] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose y Craig A. Grimes. «Transparent highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays via anodization of titanium thin films». En: *Advanced Functional Materials* 15.8 (2005), págs. 1291-1296.
- [8] Haripriya E. Prakasam, Karthik Shankar, Maggie Paulose, Oomman K. Varghese y Craig A. Grimes. «A New Benchmark for TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Growth by Anodization». En: *Society* (2007), págs. 7235-7241.
- [9] V. P. Parkhutik y V. I. Shershulsky. «Theoretical Modelling of Porous Oxide Growth on Aluminium». En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 25.8 (1992), págs. 1258-1263.
- [10] N. Neelakandeswari, G. Sangami, N. Dharmaraj, Nam Ki Taek y Hak Yong Kim. «Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method». En: *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 78.5 (2011), págs. 1592-1598.
- [11] Ioannis K. Konstantinou y Triantafyllos A. recyclable catalyst Albanis. «TiO<sub>2</sub> assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review». En: *Applied Catalysis B: Environmental* 49.1 (2004), págs. 1-14.

- [12] B. Renganathan y A.R. Ganesan. «Fiber optic gas sensor with nanocrystalline ZnO». En: *Optical Fiber Technology* 20.1 (2014), págs. 48-52.
- [13] Leonardo L. Costa y Alexandre G. S. Prado. «TiO<sub>2</sub> nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 201.1 (2009), págs. 45-49.
- [14] Marye Anne Fox y Maria T. Dulay. «Heterogeneous Photocatalysis». En: *Chemical Reviews* 93.1 (1993), págs. 341-357.
- [15] Walter Z. Tang y Huren An. «UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions». En: *Chemosphere* 31.9 (1995), págs. 4157-4170.
- [16] H.K. Singh, M. Saquib, M.M. Haque y M. Muneer. «Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions». En: *Chemical Engineering Journal* 136.2 (2008), págs. 77-81.
- [17] N. Guettaï y H. Ait Amar. «Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study». En: *Desalination* 185.1 (2005). *Desalination and the Environment*, págs. 427-437.
- [18] A. Bojinova, R. Kralchevska, I. Poullos y C. Dushkin. «Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry». En: *Materials Chemistry and Physics* 106.2-3 (2007), págs. 187-192.
- [19] Tianyong Zhang, Toshiyuki Oyama, Akio Aoshima, Hisao Hidaka, Jincai Zhao y Nick Serpone. «Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under UV irradiation». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140.2 (2001), págs. 163-172.
- [20] A. C. Grimes y O. K. Varghese. *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. 2008, págs. 1-561.
- [21] Claude Lamy. «From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell: Some considerations on the energy efficiencies». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.34 (2016), págs. 15415-15425.
- [22] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas y C.C. Sorrell. «Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 27.10 (2002), págs. 991-1022.
- [23] Akira Fujishima y Kenichi Honda. «Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode». En: *Nature* 238.5358 (1972), págs. 37-38.
- [24] Gopal K. Mor, Haripriya E. Prakasam, Oomman K. Varghese, Karthik Shankar y Craig A. Grimes. «Vertically oriented Ti-Fe-O nanotube array films: Toward a useful material architecture for solar spectrum water photoelectrolysis». En: *Nano Letters* 7.8 (2007), págs. 2356-2364.
- [25] Adriana Paracchino, Vincent Laporte, Kevin Sivula, Michael Grätzel y Elijah Thimsen. «Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction». En: *Nature Materials* 10.6 (2011), págs. 456-461.

- [26] Jiaqin Liu, Mengjia Dai, Jian Wu, Ying Hu, Qi Zhang, Jiewu Cui, Yan Wang, Hark Hoe Tan y Yucheng Wu. «Electrochemical hydrogenation of mixed-phase TiO<sub>2</sub> nanotube arrays enables remarkably enhanced photoelectrochemical water splitting performance». En: *Science Bulletin* 63.3 (2018), págs. 194-202.
- [27] N. Nagai. «Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 28.1 (2003), págs. 35-41.
- [28] Victoria Benavente Llorente, Eustaquio M. Erro, Ana M. Baruzzi y Rodrigo A. Iglesias. «Optochemical fiber sensor for Toluidine Blue detection in high turbidity media». En: *Sensors and Actuators B: Chemical* 216 (2015), págs. 316-320.

## Capítulo 5

# Síntesis, Caracterización y Modificación de nanocristales de CdSe y CdTe

Existen diversos procedimientos para obtener nanocristales de calcogenuros de cadmio. Mediante una precipitación controlada o mediante electrodeposición es posible obtener nanocristales soportados sobre una superficie, mientras que la síntesis organometálica permite obtener estos nanocristales de forma coloidal [1]. En particular, en esta trabajo de tesis se ha optado por la síntesis de nanocristales de CdSe y CdTe mediante el método de inyección en caliente, que es una variante sencilla de síntesis organometálica, ya que permite obtener nanocristales con baja dispersión de tamaños y con la posibilidad de su posterior manipulación y modificación.

En este capítulo se describen distintos protocolos llevados a cabo para la síntesis de nanocristales coloidales de CdSe y CdTe mediante el método de inyección en caliente. Luego, se detallan los resultados de modificaciones superficiales post-sintéticas de los nanocristales de CdSe y el efecto de éstas sobre las propiedades ópticas. Parte de la síntesis y modificaciones post-sintéticas de nanopartículas de CdSe fueron llevadas a cabo en la Universidad Technischer Universität Dresden, en el grupo del Prof. Dr. Alexander Eychmüller. Esta estadía fue financiada por el servicio de intercambio alemán (DAAD) mediante una beca ALE-ARG.

Por último, se muestran los resultados de estudios de la interacción de QDots de CdTe con heterociclos azufrados.

### 5.1. Fundamentos del método de inyección en caliente

Uno de los procedimientos más utilizados para la preparación de nanocristales de calcogenuro de cadmio es el método de inyección en caliente [2] debido a que permite obtener nanocristales con muy baja dispersión de tamaños, menor al 10 %. El método para preparar nanocristales de CdSe y CdTe involucra la inyección de una solución de moléculas precursoras a temperatura ambiente en un medio de reacción a altas temperaturas (220°C-360°C). Los precursores se preparan por la reacción del metal u óxido metálico con agentes complejantes o estabilizantes.

Un aspecto importante por el cual se obtiene monodispersión de tamaños con este procedimiento consiste en la separación temporal de la etapa de nucleación y crecimiento. LaMer et al. [3] propusieron el concepto de *Burst Nucleation*. En este proceso, un gran número de núcleos son generados rápidamente al mismo tiempo y éstos comienzan a crecer sin nucleación adicional. Este es el aspecto central que hace posible controlar la distribución de tamaños de un conjunto

de nanopartículas. Esto puede ser logrado utilizando la nucleación homogénea que consiste en la generación de semillas en solución. La etapa de nucleación ocurre al alcanzar una concentración mínima de precursores en condición de sobresaturación. Al alcanzar esta concentración en el medio de reacción se da lugar a la formación de pequeños núcleos o semillas estables.

La velocidad de crecimiento para un modelo de crecimiento limitado por la difusión de los precursores depende del tamaño del nanocrystal, considerando la ecuación de Gibbs-Thomson [4]:

$$S_{NC} = S_B * \exp \frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad (5.1)$$

En esta ecuación,  $S_{NC}$  es la solubilidad del nanocrystal,  $S_B$  es la solubilidad del material masivo o bulk,  $\sigma$  es un parámetro relacionado con la energía superficial del nanocrystal,  $V_m$  es el volumen molar del material,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $r$  es el radio del nanocrystal. Esta ecuación define una dependencia de la solubilidad del nanocrystal con el tamaño, lo cual lleva a definir la siguiente expresión en el marco de un modelo de crecimiento controlado por difusión:

$$\frac{dr}{dt} = K \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right) \left( \frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (5.2)$$

Esta expresión matemática es la velocidad de crecimiento  $\frac{dr}{dt}$  obtenida en un modelo difusional. La velocidad de crecimiento depende inversamente del tamaño del nanocrystal y de  $\delta$  que es el grosor de la capa de difusión. El valor de  $r^*$  consiste en un radio crítico para el cual la solubilidad del nanocrystal es igual a la concentración de los precursores. Bajo esta condición a cualquier concentración de precursores existe un tamaño crítico que se encuentra en equilibrio respecto al proceso de precipitación y disolución de precursores sobre la superficie. Cuando  $\delta \rightarrow \infty$  y los nanocristales presentan tamaños apenas mayores al tamaño crítico ocurre un proceso de *focusing* que lleva a la disminución de distribución de tamaños. En estas condiciones, la velocidad de crecimiento es inversamente proporcional al radio, con lo cual los nanocristales más grandes crecen más lento y los más pequeños crecen más rápido. Esto favorece la disminución de la distribución de tamaños.

Por otro lado, cuando la concentración de precursores es disminuida debido al consumo de los precursores el tamaño crítico se vuelve mayor que al tamaño medio presente. En estas condiciones, se favorece la disolución de los nanocristales de tamaño menor al tamaño medio, modificando la concentración de precursores y favoreciendo el crecimiento de los nanocristales que presentan tamaños mayores. Este proceso es denominado maduración de Ostwald o *defocusing* [5] y favorece el aumento de la distribución de tamaños.

En base a lo descrito pueden identificarse dos etapas durante el crecimiento de nanocristales coloidales: una etapa consiste en el crecimiento de nanocristales coloidales en solución acompañado de una disminución de la distribución de tamaños si la concentración de precursores es alta, y la otra etapa consiste en un incremento en la distribución de tamaños debido al proceso de maduración de Ostwald cuando la concentración de precursores disminuye a un determinado valor.

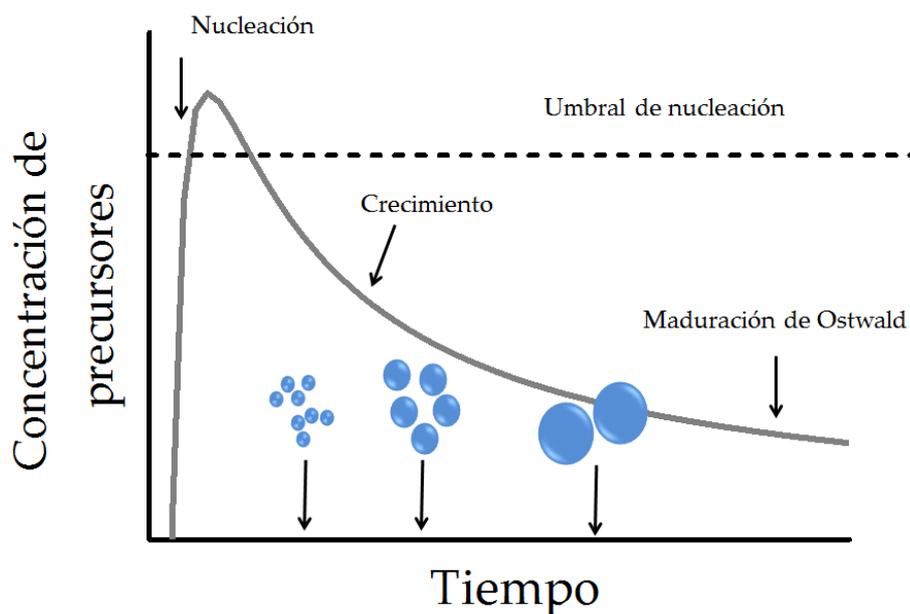


FIGURA 5.1: Representación esquemática de la variación de la concentración de precursores en función del tiempo durante el crecimiento de nanocristales en el método de inyección en caliente.

En el método de inyección en caliente la inyección da lugar a una alta concentración de precursores que induce una rápida nucleación. Además, la inyección de un precursor que se encuentra a temperatura ambiente a otro precursor a alta temperatura da lugar a una disminución de la temperatura del medio de reacción que detiene la nucleación. De este modo, se genera un sólo evento de nucleación que es seguido por el crecimiento de los núcleos en función del tiempo, como se esquematiza en la figura 5.1.

Uno de los primeros reportes de este método fue dado en 1993 por Bawendi et al. para la obtención de nanocristales monodispersos de CdSe, CdS y CdTe a partir de precursores organometálicos de dimetil cadmio [6]. El dimetil cadmio es un compuesto tóxico, inestable y explosivo por lo cual su manipulación es riesgosa y compleja. Es por esto que en el año 2001 Peng et al. propusieron la utilización de CdO como precursor de cadmio, cuyo uso involucra menores riesgos [7]. Debido a que la reactividad del CdO es mucho menor debe ser activado mediante la formación de un complejo entre  $\text{Cd}^{2+}$  y un ácido fosfónico o un ácido graso, generándose la especie complejada R-carboxilato/R-fosfonato de cadmio (siendo R una cadena alquílica).

Se han desarrollado diversos métodos de síntesis que involucran solventes de alto punto de ebullición los cuales pueden ser coordinantes, como el óxido de trioctilfosfina, o no coordinantes como el octadeceno [8-10].

## 5.2. Síntesis de nanocristales de CdSe

Se prepararon nanocristales de CdSe mediante tres protocolos de síntesis basados en el método de inyección en caliente adaptados de distintas fuentes. La tabla 5.1 resume los reactivos y

condiciones utilizadas para cada protocolo.

CUADRO 5.1: Reactivos y condiciones utilizadas para la síntesis de nanocristales de CdSe mediante distintos protocolos de método de inyección en caliente.

Protocolo	CdO	Se	Ligando	TOP *	Solvente	temperatura
1 [8]	0,0256 g	0,0125 g	0,8773 (AM) *	0,6 mL	22 mL (ODE) *	220°C
2 [9]	0,1017 g	0,0546 g	0,5764 g (AM)	2,0 mL	20 mL (ODE)	220°C
3[10]	0,0600 g	0,0580 g	0,2800 g (ODPA) *	1,8 mL	3,0 g (TOPO) *	360°C

\* **AM:** Ácido mirístico **ODPA:** Ácido octadecil fosfónico **TOP:** Trioctilfosfina **ODE:** 1n-Octadeceno **TOPO:** Óxido de trioctilfosfina. El protocolo número 3 fue realizado en la Technische Universität, Dresden.

El procedimiento general para llevar a cabo la síntesis de nanocristales de CdSe fue el siguiente: Se preparó un precursor de Se metálico en atmósfera inerte en una caja de guantes, en la cual se mezcló el Se metálico con TOP. Esta mezcla se dejó agitando durante 20 min hasta que se obtuvo una solución incolora. En este paso ocurrió la reducción del Se por parte de la TOP para formar el precursor TOPSe. Este precursor se mantuvo bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente hasta el momento de la inyección, ya que es susceptible a oxidarse con el oxígeno ambiental. La preparación del precursor de Cd se llevó a cabo en un balón de tres bocas de 50 mL donde se mezclaron las cantidades correspondientes de CdO, el ácido graso o fosfónico correspondiente y el solvente correspondiente.

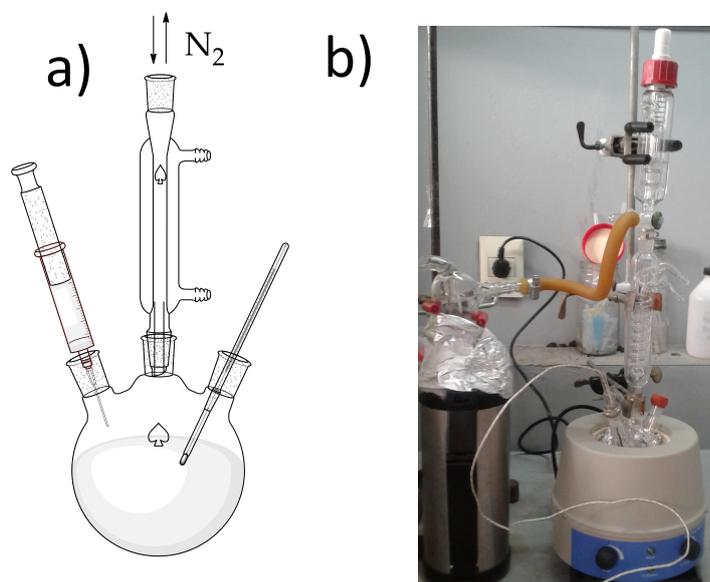


FIGURA 5.2: Reactor utilizado para síntesis de nanopartículas mediante método de inyección en caliente. a) representación esquemática b) Fotografía del reactor.

Se dispuso un termómetro en una de las bocas del balón; en otra boca se conectó un sistema que permitió la entrada y salida de nitrógeno. La tercer boca fue sellada con un septum para inyectar el TOPSe. Esta mezcla fue llevada bajo atmósfera de  $N_2$  a alta temperatura para la cual se observó la formación de una solución transparente que indica la formación del complejo de

$\text{Cd}^{2+}$  con el ácido correspondiente como se muestra en la figura 5.3. En el protocolo 3 se utilizó ácido octadecilfosfónico (ODPA) como ligando y la formación de la solución transparente ocurre alrededor de  $350^{\circ}\text{C}$ , mientras que en los protocolos 1 y 2 se utilizó ácido mirístico (AM) como ligando y se observó la disolución de CdO alrededor de los  $200^{\circ}\text{C}$ . Una vez obtenido este punto se realizó la inyección a la temperatura de cada protocolo, las cuales son indicadas en la tabla 5.1. La inyección se realizó de modo rápido y se visualizó inmediatamente que la mezcla se tornó de un color amarillento que fue modificándose con el tiempo hasta un color rojizo como se muestra en la figura 5.3. A partir del momento de la inyección se contabilizó el tiempo de reacción que correlaciona con el tiempo de crecimiento de los nanocristales. Para finalizar la reacción o bien se retiró el balón del manto calefactor para obtener gran cantidad de muestra o se tomaron alícuotas durante el crecimiento a distintos tiempos a partir de la inyección. La abrupta disminución de temperatura dada por cualquiera de estos caminos detuvo el crecimiento de los nanocristales.



FIGURA 5.3: De izquierda a derecha: Foto de la mezcla de CdO, OPDA y TOPO a temperatura ambiente; Foto de la misma mezcla a  $350^{\circ}\text{C}$ ; Foto tomada luego de la inyección del precursor de TOPSe y 20s de reacción

En el medio de reacción queda un excedente de reactivos y solvente por lo cual es necesario realizar una purificación. A continuación, se describe la purificación llevada a cabo para cada protocolo:

**Purificación protocolo 1 y 2:** Para purificar los nanocristales se realizó un método de extracción de no-solvente. Esto consiste en agregar un solvente que presenta baja afinidad con los ligandos, lo cual permite la floculación de los nanocristales y la separación del sobrenadante mediante centrifugación. Para ello se tomaron 3mL de volumen de crudo, se agregaron 9mL de acetona, 6mL de metanol y 6mL de hexano. La muestra fue centrifugada, y luego se descartó el sobrenadante. Se obtuvo un precipitado o en algunos casos una muestra oleosa, la cual se redispersó en 0,5mL de hexano, agregando luego 0,5mL de acetona y 0,5mL de metanol. La muestra fue centrifugada nuevamente. Luego de descartar el sobrenadante, el precipitado se redispersó fácilmente en tolueno.

**Purificación protocolo 3:** Para purificar los nanocristales se utilizó un método de extracción de no-solvente. Para ello se tomó toda la mezcla de reacción cuando aún se encontraba a  $60^{\circ}\text{C}$  y se agregaron 10mL de metanol. La muestra fue centrifugada y el sobrenadante fue eliminado. El precipitado se redispersó en 2-5mL de tolueno. A esta dispersión se le agregaron 2mL de metanol para repetir el paso de purificación. Se realizaron 3 pasos de purificación.

### 5.3. Caracterización de nanocristales de CdSe

Se prepararon nanopartículas de CdSe mediante los 3 protocolos mencionados a fin de comparar las características ópticas y morfológicas de los materiales obtenidos mediante los distintos procedimientos. La caracterización de propiedades ópticas consistió en la medida del espectro de absorción en el rango visible y de emisión fluorescente. Por otro lado se realizó microscopía de transmisión electrónica (TEM) que permitió obtener información acerca del tamaño y morfología de las nanopartículas.

En la figura 5.4 se muestran los espectros de absorción y emisión fluorescente obtenidos para nanocristales de CdSe preparados mediante el protocolo 1. Las muestras fueron extraídas de un mismo procedimiento de síntesis a distintos tiempos de reacción. El pico de absorbancia observado a menores longitudes de onda en los espectros corresponde a la transición  $1S_e - 1S_{\frac{3}{2}}$ , que consiste en la transición óptica de menor energía [11]. Esta se da mediante la excitación de un electrón por absorción de un fotón al estado de menor energía de la banda de conducción ( $1S_e$ ) dejando una vacancia electrónica o hueco en el estado de mayor energía de la banda de valencia ( $1S_{\frac{3}{2}}$ ). Este máximo se corre a mayores longitud de onda, y por lo tanto menores valores de energía, en la medida en que las muestras presentan mayor tiempo de síntesis. La determinación de la energía de band gap se realiza a partir de los espectros de absorbancia extrapolando el borde de absorción de menor energía hasta cortar con el eje de longitudes de onda, como se muestra en la figura 5.4. De esta forma, se obtiene la menor energía necesaria para la formación de un excitón, que corresponde a la energía de band gap ( $E_g$ ). Se observa entonces que  $E_g$  disminuye con muestras de mayor tiempo de síntesis, ya que el borde de absorción se encuentra a mayores longitudes de onda y por lo tanto a menores energías. La disminución del band gap se debe al efecto de confinamiento de los transportadores de carga que se generan en el proceso de absorción de fotones (ver sección 1.3.2). Para los tiempos de crecimiento indicados en la figura 5.4 se determinaron los siguientes tamaños: 2,7 nm(15 s), 2,8 nm(45 s) y 3,0 nm (90 s). Los tamaños indicados fueron determinados a partir del pico excitónico del espectro de absorción (corresponde a la transición  $1S_e - 1S_{\frac{3}{2}}$ ) de acuerdo a la relación empírica establecida por Yu et al [12]. Mayor tiempo de síntesis corresponde entonces a nanopartículas de mayor tamaño y menor  $E_g$ .

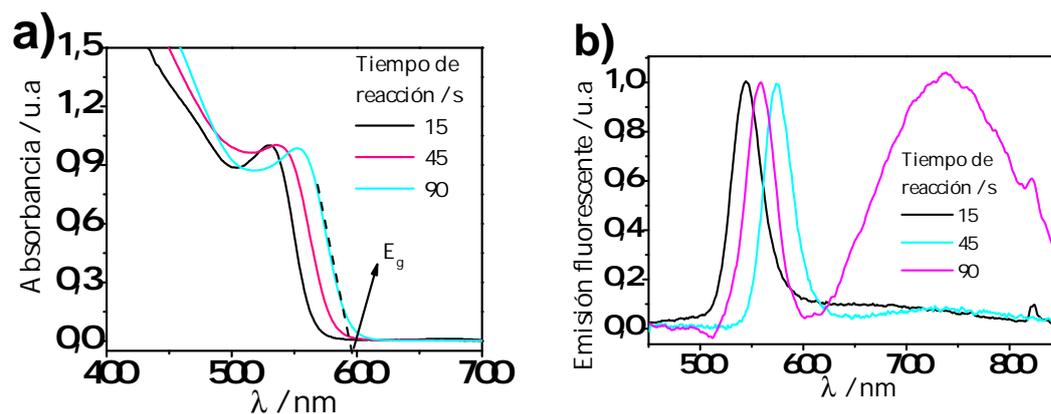


FIGURA 5.4: a) Espectros de absorción normalizados al máximo del pico excitónico de nanopartículas de CdSe de distintos tiempos de reacción dispersas en tolueno (protocolo 1). b) Espectros de emisión fluorescente normalizados al máximo para las mismas muestras (la fuente de excitación fue un LED con máximo de emisión a 410 nm).

El mismo efecto de confinamiento también puede apreciarse en los espectros de fluorescencia. El máximo de fluorescencia también se corre a mayores longitudes de onda en la medida en que aumenta el tiempo de síntesis. Esto coincide con lo observado en los espectros de absorbanza, ya que para nanopartículas de mayor tamaño la energía de band gap es menor y el máximo de emisión fluorescente se presentará del mismo modo a mayores longitudes de onda.

Los picos de emisión angostos evidencian una reducida distribución de tamaños, lo cual significa que cada muestra presenta un conjunto de nanocristales con una emisión característica. La medida del ancho a mitad del máximo de la señal de emisión fluorescente o FWHM por sus siglas en inglés *Full Width at Half maximum* permite estimar el grado de dispersión de tamaños. Muestras de baja dispersión de tamaños presentan típicamente FWHM en un rango de 20-30 nm correspondiendo a una dispersión menor al 10% [13]. Las muestras preparadas presentan FWHM de entre 35 nm y 38 nm, lo que indica que la dispersión de tamaños es mayor al 10%.

La muestra de 45s de tiempo de reacción presenta además del pico excitónico de emisión fluorescente una señal ensanchada a mayores longitudes de onda. Este espectro de emisión fluorescente indica la presencia de estados trampa en el nanocristal [14]. Estos estados se deben a imperfecciones superficiales que generan estados de energía intermedios en el band gap. Los estados trampa introducen caminos de relajación radiativa alternativos evidenciándose como emisiones de baja energía en el espectro de fluorescencia. Estos defectos pueden deberse a vacancias de selenio o especies adsorbidas sobre la superficie del nanocristal [15]. Esto puede ser observado a veces cuando algún precursor de la síntesis presenta algún grado de descomposición o impurezas. Sin embargo, dado que esta señal se encuentra sólo en una alícuota de una síntesis este no es el motivo de la aparición de estados trampa. Esto pudo deberse al proceso de purificación durante el cual se indujeron defectos superficiales o introdujo alguna especie que afectó la superficie de la nanopartícula.

En la figura 5.5 se presentan las imágenes TEM de los nanocristales preparados mediante el protocolo 1. En estas imágenes se observa que las nanopartículas preparadas presentan forma esférica. Se determinó el tamaño de las nanopartículas a partir de las imágenes TEM y son

acordes a lo estimado mediante el espectro de absorción. Para tiempos de reacción de entre 15 s y 90 s se obtienen nanopartículas esféricas con tamaños cercanos a 3 nm.

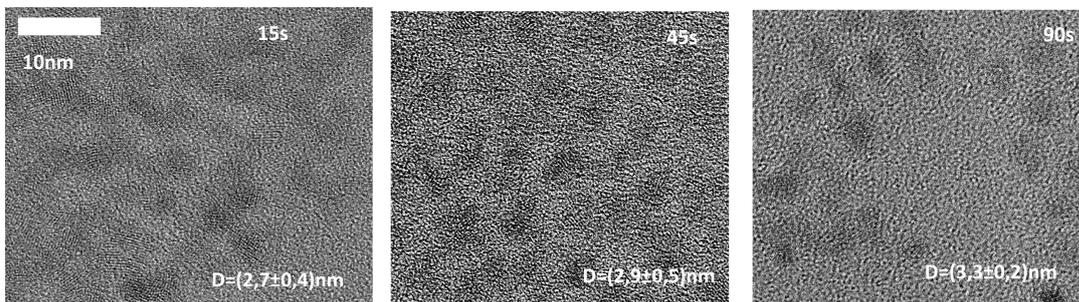


FIGURA 5.5: Imágenes TEM para las nanopartículas de CdSe preparadas mediante protocolo 1 para distintos tiempos de reacción.

En la figura 5.6 se muestran los espectros de absorción de nanopartículas de CdSe preparadas mediante el protocolo número 2 descrito en la sección anterior. En este caso tanto los ligandos como la temperatura de reacción son iguales al protocolo número 1. En este procedimiento los precursores están 4 veces más concentrados y se disminuye la cantidad relativa de ácido mirístico a Cd respecto al protocolo 1 (ver tabla 5.1). Los espectros que se muestran en la figura 5.6 corresponden a muestras de distintos tiempos de reacción. En todos los casos se finalizó la reacción mediante el enfriamiento del reactor.

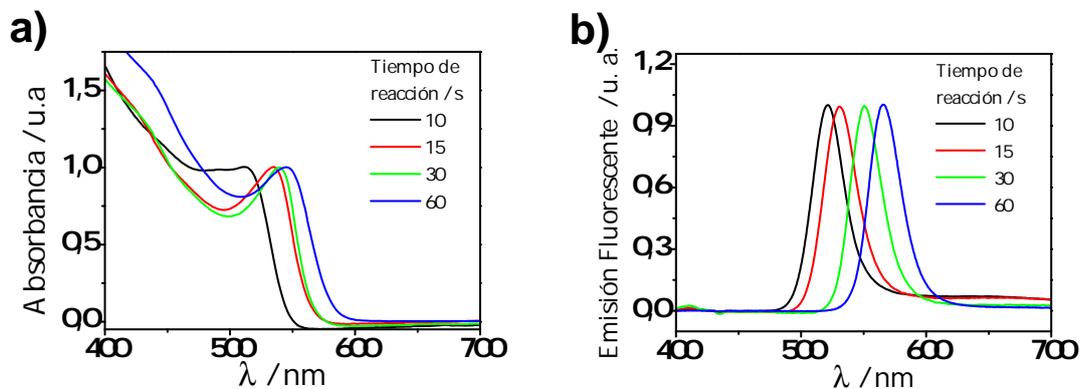


FIGURA 5.6: a) Espectros de absorción normalizados al máximo del pico excitónico de nanopartículas de CdSe de distintos tiempos de reacción dispersas en tolueno (protocolo 2). b) Espectros de emisión fluorescente normalizados al máximo para las mismas muestras (la fuente de excitación fue un LED con máximo de emisión a 410 nm).

Se observa que para distintos tiempos de reacción el máximo de absorbancia presenta mayores longitudes de onda, del mismo modo que el máximo de emisión fluorescente. Se realizó una determinación del tamaño a partir del máximo excitónico de absorción. Los FWHM determinados a partir del espectro de emisión fluorescente son entre 32-34 nm.

En la figura 5.7 se muestran imágenes TEM de las nanopartículas preparadas mediante el protocolo 2.

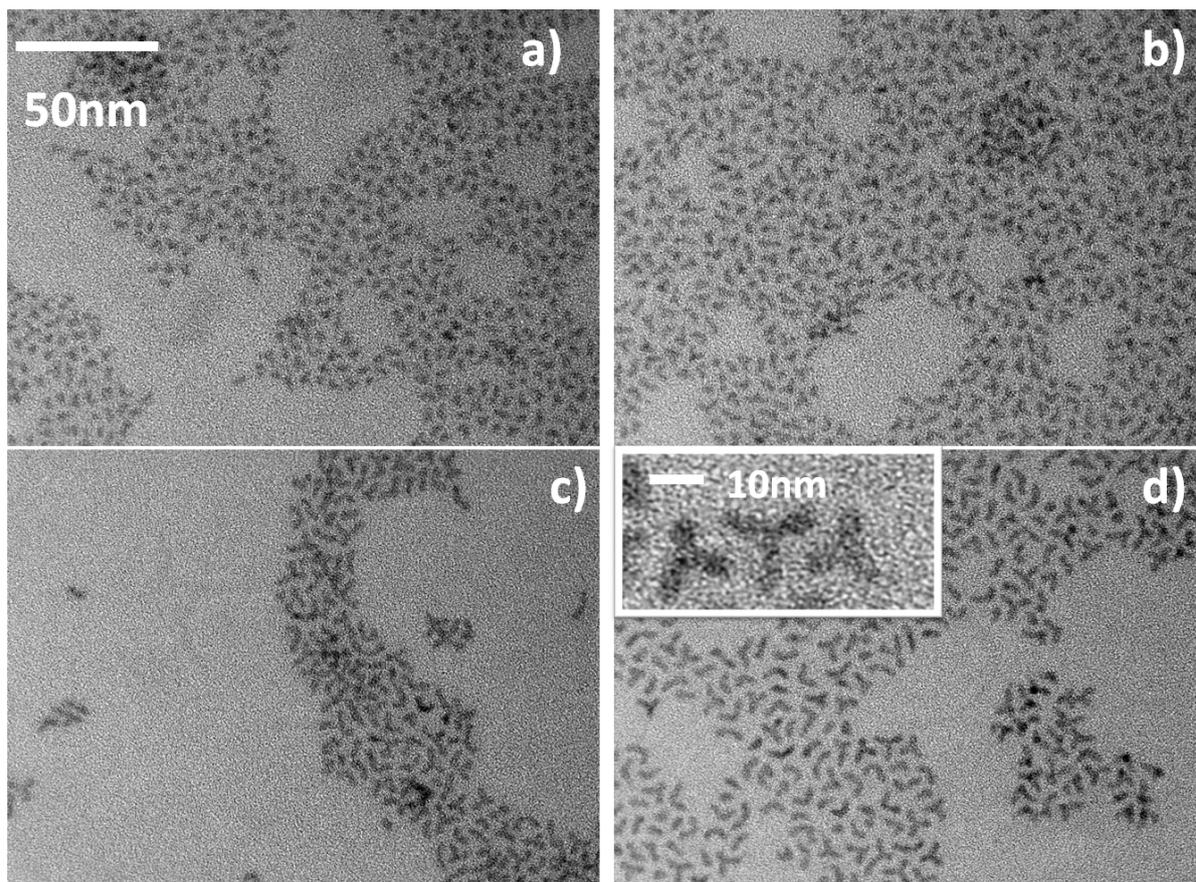


FIGURA 5.7: Imágenes TEM de nanopartículas de CdSe preparadas mediante protocolo 2 para los siguientes tiempos a) 10 s (200°C) b) 15 s c) 30 s d) 60 s.

Se observa que para tiempos muy cortos de reacción las nanopartículas presentan forma esférica como se observa en la figura 5.7a. Para tiempos de 15 s, (ver figura 5.7b) se observan nanopartículas con forma esférica, con forma de varilla y también se observan algunas nanopartículas con hasta tres elongaciones cortas. Para mayores tiempos de reacción se observan nanopartículas que presentan dos o tres elongaciones, y estas prolongaciones son más largas y se encuentran mejor definidas que a tiempos menores (ver figura 5.7c y 5.7d).

En base a estas imágenes TEM puede decirse que este protocolo de síntesis permite obtener nanopartículas con morfología tipo "tetrapods". Las estructuras de tetrapods de CdSe reportadas en bibliografía presentan dos estructuras cristalinas: un núcleo con estructura cristalina cúbica (esfalerita o blenda de zinc) que proyecta desde sus planos (111) 4 brazos con estructura cristalina hexagonal (wurtzita)[16]. La cara (111) de la fase blenda de zinc presenta una disposición atómica idéntica a las caras (0001) de la estructura hexagonal (wurtzita). En términos del crecimiento del nanocrystal, cuando la velocidad de transporte de precursores a la superficie es lo suficientemente rápida para no ser el paso limitante, el crecimiento está limitado por la reacción y puede volverse anisotrópico. En estas condiciones, en el núcleo esfalerita se ve favorecido cinéticamente el crecimiento de las caras (111) con estructura wurtzita. La velocidad de crecimiento puede aumentarse mediante un aumento en la concentración de precursores, una disminución de la viscosidad del solvente o una disminución en el largo de la cadena alquílica de los precursores organometálicos [17-19].

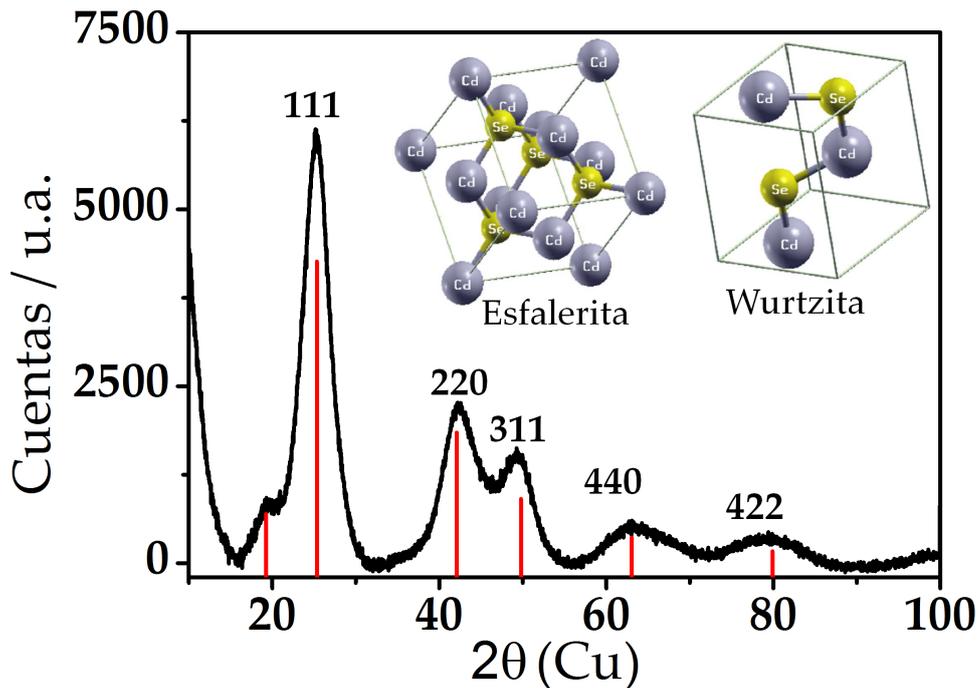


FIGURA 5.8: Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de CdSe preparadas utilizando el protocolo 2 a tiempos cortos de crecimiento (10 s, 200°C). Inset: Imagen de celda unidad de esfalerita y wurtzita de CdSe [20].

En la figura 5.8 se muestra un patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de CdSe para tiempos muy cortos de reacción <sup>1</sup>. En este difractograma se observan las señales típicas de la fase cúbica esfalerita <sup>2</sup>. En base a esta información puede decirse que a tiempos muy cortos se forma la estructura cristalina esfalerita que da lugar a mayor tiempo de reacción a la formación de tetrapods.

Entonces, el cambio de morfología de QDots a tetrapods con los mismos ligandos se debe a un incremento en la concentración de precursores. Esto favorece la difusión de los precursores e incrementa la velocidad de crecimiento.

En el siguiente cuadro se detallan los valores del ancho de las elongaciones ( $D$ ) y el largo de las mismas ( $L$ ) obtenidos a partir del análisis de las imágenes TEM:

CUADRO 5.2: Resumen de características morfológicas de nanocrisales preparados mediante protocolo 2.

Tiempo	Morfología predominante	D (nm)	L (nm)
10 s (200°C)	Esférica	$2,6 \pm 0,3$	-
15 s	Elongadas	$2,5 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,5$
30 s	Tetrapods	$2,8 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,5$
45 s	Tetrapods	$3,0 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$

<sup>1</sup>Equipo Bruker D2 Phaser, fuente de Cu operando a 30kV y 10mA, Technischer Universität Dresden.

<sup>2</sup>Las correspondientes referencias de la estructura esfalerita se obtuvieron de la base de datos *Powder Diffraction Files.*, código de referencia 00-019-0191

Se observa que entre 15 s y 60 s tanto el ancho como el largo de las elongaciones aumenta de tamaño. A tiempos más largos la forma de tetrapod está bien definida y es la morfología que predomina. Se observa que en este caso el tamaño determinado a partir del espectro de absorción coincide con la magnitud **D** determinada a partir de las imágenes TEM.

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de los nanocristales de CdSe preparados mediante protocolo 1 y 2 con el objetivo de determinar la cantidad de ligandos por nanocristal. A continuación se detalla el procedimiento realizado.

El análisis termogravimétrico se realizó en aire desde temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de barrido de 5 °Cmin<sup>-1</sup>. La preparación de la muestra de nanopartículas consistió en la evaporación de tolueno por vacío a temperatura ambiente hasta obtener un valor de peso constante de la muestra. Luego del secado, la muestra de nanocristales se dispuso sobre en un portamuestra de alúmina para su caracterización por TGA. En la figura 5.9 se muestran los análisis termogravimétricos de una muestra de QDots (protocolo 1) y otra muestra de tetrapods (protocolo 2).

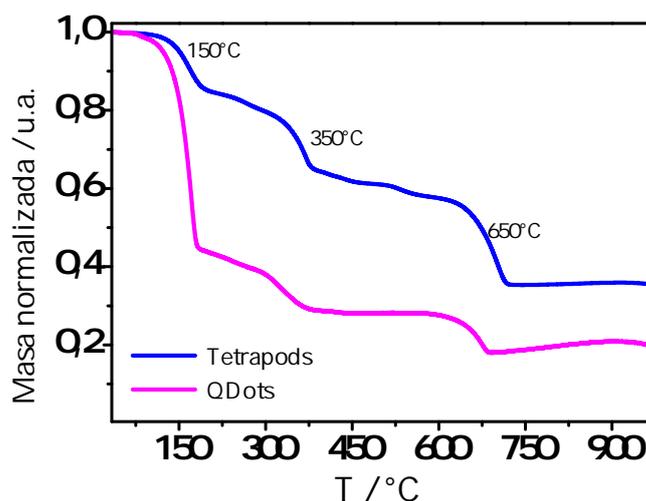


FIGURA 5.9: Análisis termogravimétrico en aire de nanopartículas de CdSe preparadas mediante protocolo 1 y 2. La masa se encuentra normalizada al valor inicial de cada muestra.

Se observa que en ambos TGA se identificaron pérdidas de masa a las mismas temperaturas. Como se mencionó anteriormente los protocolos 1 y 2 utilizan los mismos reactivos sólo que en distinta proporción. Las nanopartículas se encuentran formadas por un núcleo inorgánico de CdSe y ligandos de ácido mirístico y trioctilfosfina. Por lo tanto puede considerarse que los procesos que ocurren son los mismos para ambos tipos de morfología. La pérdida de masa que ocurre a una temperatura de 150°C fue considerada como la pérdida de restos de solvente que no se logró extraer durante la evaporación (la temperatura de ebullición del tolueno es de 110°C). La pérdida de masa que ocurre a 350°C corresponde a la pérdida de material orgánico por reacción con el O<sub>2</sub> presente durante la medición. La pérdida de masa que ocurre a 650°C corresponde al proceso de reacción del núcleo inorgánico remanente de CdSe con O<sub>2</sub> para formar CdO y SeO<sub>2</sub> [21]. La masa disminuye a esta temperatura debido a la sublimación de SeO<sub>2</sub>

( $T_{\text{sublimacion}}=317^{\circ}\text{C}$  [22]).

Considerando estos procesos que ocurren durante la termogravimetría, la masa perdida a  $350^{\circ}\text{C}$  puede considerarse como la cantidad de masa que corresponde a los ligandos que rodean al nanocristal. De este modo, la masa remanente corresponde al CdSe. A partir de estos datos es posible calcular el porcentaje de masa de ligandos respecto al núcleo inorgánico de CdSe. Las cantidades determinadas para cada medición se resumen en el siguiente cuadro:

CUADRO 5.3: Valores de masa (mg) de material orgánico e inorgánico determinados a partir de TGA para nanopartículas de CdSe

Protocolo	Masa inicial	Solvente	Ligandos	CdSe	% Ligandos
(1) QDots	2,5	1,20	0,35	0,94	27 %
(2) Tetrapods	9,99	1,30	2,17	6,42	26 %

A partir de los datos obtenidos del TGA se determinó el porcentaje de masa de ligandos sobre la masa total de las nanopartículas. El protocolo 1 presentó un 27 % de masa de ligandos sobre el total, mientras que las nanopartículas preparadas mediante el protocolo 2 presentaron un 26 %. Es decir que se obtienen las mismas relaciones de masa de ligandos aunque las cantidades iniciales en la síntesis fueron muy distintas y la morfología de los nanocristales también fue diferente.

Para determinar el cubrimiento superficial de ligandos en cada nanocristal se realizó el cálculo geométrico del área a partir de las dimensiones determinadas por SEM para cada una de las nanoestructuras. Luego, se calculó la masa de una nanopartícula individual, y a partir de la relación porcentual con la masa de ligandos se calculó el número de moléculas de ligando por nanopartícula. Para esto se aproximó que toda la masa de ligandos correspondió a ácido mirístico. En la siguiente figura se muestran los valores estimados:

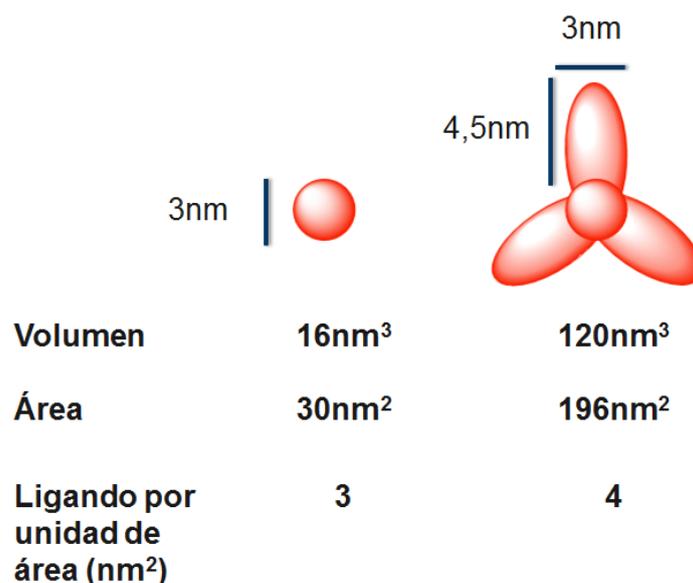


FIGURA 5.10: Valores obtenidos de volumen, área y número de ligandos para nanopartículas de CdSe con distinta morfología

Como se expone en la figura 5.10 ambos tipos de morfología presentaron entre 3 y 4 moléculas de ligando por  $\text{nm}^2$ . Estos valores se encuentran dentro de lo esperado para el cubrimiento de ligandos de cadena alifática para nanopartículas del mismo orden de tamaño. Por ejemplo, nanopartículas de oro de 3nm cubiertas con tioles de cadena alifática presentan 6 moléculas por  $\text{nm}^2$  [23].

En la figura 5.11 se muestran los espectros de absorción y emisión fluorescente de nanocristales de CdSe preparados mediante el protocolo 3 descrito en la sección anterior. En este procedimiento se modifica el ligando utilizado para activar el Cd, consistiendo en un ácido fosfónico. Por otro lado se utiliza otro solvente que es el óxido de tricotilfosfina, y la temperatura de inyección es de  $360^\circ\text{C}$ . En este caso se finalizó la reacción mediante enfriamiento de todo el reactor. Las muestras denominadas 1 y 2 fueron preparadas terminando la reacción 15s-20s transcurridos luego de la inyección. La muestra denominada 3 fue preparada concluyendo con la reacción inmediatamente después de la inyección.

Los espectros de absorción de los nanocristales obtenidos presentan además del pico excitónico otros picos definidos que corresponden a transiciones electrónicas de mayor energía [24]. Esto puede deberse a que esta reacción se lleva a cabo a mucho mayor temperatura, lo cual puede generar nanocristales con mayor ordenamiento en su estructura cristalina [25] y por lo tanto en sus propiedades ópticas. Los tamaños indicados en el espectro de absorción fueron determinados a partir del pico de absorción excitónico. En este caso, al interrumpir la reacción a los 15 s (síntesis 1 y 2) los tamaños fueron de alrededor de 3,5 nm, mientras que al interrumpir inmediatamente luego de la inyección (síntesis 3) se obtuvo un tamaño de 2,9 nm.

Los máximos de emisión fluorescente se corren a mayores longitudes de onda para tamaños mayores y presentan FWHM de entre 22 nm y 20 nm.

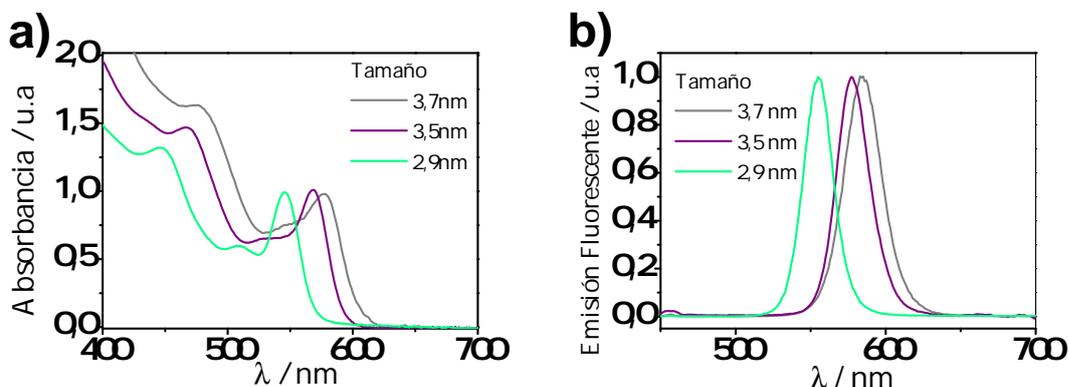


FIGURA 5.11: a) Espectros de absorción normalizados al máximo del pico excitónico de nanopartículas de CdSe de distintos tamaños dispersas en tolueno (protocolo 3). b) Espectros de emisión fluorescente normalizados al máximo para las mismas muestras (espectros medidos en espectrofluorímetro con  $\lambda$  de excitación de 410 nm y apertura de slits de 1 nm).

En la figura 5.12 se presentan imágenes de transmisión electrónica donde se observan nanopartículas con morfología esférica. Se determinaron los tamaños de las nanopartículas a partir de las imágenes TEM. Para la síntesis denominadas 1, 2 y 3 se determinaron los tamaños  $(4 \pm 1)\text{nm}$ ,  $(3,9 \pm 0,5)\text{nm}$ , y  $(3,5 \pm 0,4)\text{nm}$  respectivamente lo cual es acorde a lo determinado mediante el máximo de absorción excitónico.

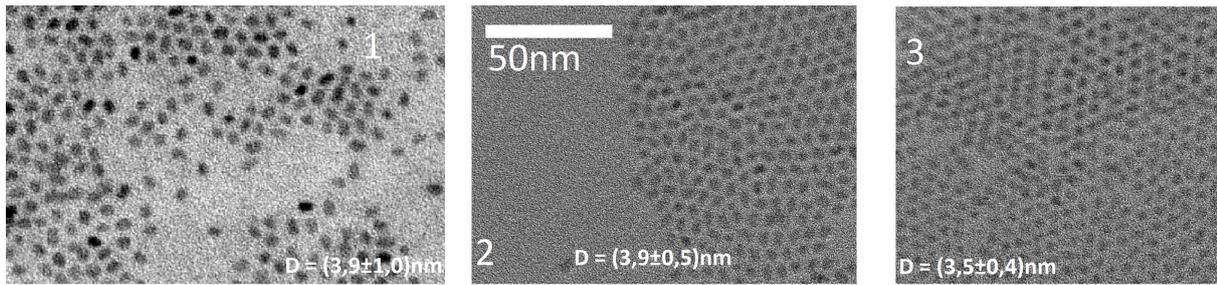


FIGURA 5.12: Imágenes TEM de QDots de CdSe sintetizados mediante el protocolo 3.

En la tabla 5.4 se resumen algunas características morfológicas y ópticas de los nanocristales preparados mediante los tres protocolos. Mediante todos los protocolos se obtuvieron nanocristales de CdSe con confinamiento cuántico ya que sus espectros de absorción y emisión fluorescente fueron dependientes del tamaño. El tamaño de los nanocristales pudo ser controlado mediante el tiempo de reacción en todos los casos presentando baja dispersión de tamaños.

CUADRO 5.4: Propiedades de nanocristales de CdSe obtenidos mediante los distintos protocolos de método de inyección en caliente.

Protocolo	Morfología	FWHM / nm
1	Esférica	30-34
2	Tetrapod	30-35
3	Esférica	22-30

Utilizando los mismos ligandos pero variando la concentración y relación molar fue posible controlar la morfología entre nanocristales esféricos y de tipo tetrapods. Al utilizar TOPO como solvente, y ácido octadecilfosfónico como especie complejante de Cd se obtuvieron nanopartículas esféricas con la menor distribución de tamaños de los 3 procedimientos presentados.

## 5.4. Síntesis de nanocristales de CdTe

Se llevó a cabo la síntesis de nanocristales de CdTe mediante el método de inyección en caliente adaptando un procedimiento reportado [26]. En primer lugar, se preparó un precursor de Te de modo similar al descrito para la preparación del precursor de TOPSe comentado en la sección anterior. Se mezclaron 0,0254 g (0,2 mmol) de telurio metálico, 5 mL de octadeceno y 0,5 mL de trioctilfosfina en atmósfera inerte dentro de una caja de guantes. Esta mezcla fue extraída de la caja de guantes y calentada hasta 200°C, manteniendo esta temperatura bajo flujo de N<sub>2</sub> durante 20-30 min hasta observar disolución del Te por acción de complejamiento con la trioctilfosfina y la formación de una solución amarilla.

En un balón de tres bocas se mezclaron 0,0514 g (0,4 mmol) de CdO, 15 mL de octadeceno y 0,2894 g (1,2 mmol) de ácido mirístico. Esta mezcla fue calentada hasta 220°C. Al alcanzar esta temperatura se inyectó rápidamente el precursor de Te y se dejó reaccionar un determinado tiempo, luego del cual se terminó la reacción retirando el balón de la manta calefactora. La purificación fue realizada mediante un método de extracción de no solvente agregando a un

volumen de la mezcla de reacción obtenida el mismo volumen de etanol 99,5%. La muestra fue centrifugada, observándose la separación de dos fases líquidas. Se descartó la fase incolora, y esto se repitió hasta observar un precipitado lo cual ocurrió normalmente luego de 5 ó 6 repeticiones de este paso de purificación. El precipitado fue dispersado en tolueno.

En la figura 5.13 se muestran los espectros de absorción y de emisión fluorescente de nanopartículas de CdTe preparadas para distintos tiempos de reacción. Se observa que el borde de absorción se corre a mayores longitudes de onda para tiempos crecientes de reacción. La determinación del tamaño de los QDots de CdTe a partir del máximo excitónico es posible, utilizando los parámetros experimentales determinados en el trabajo de Yu et al. [27]. Se determinaron tamaños de 2,9 nm (5 s), 3,4 nm (10 s), 3,6 nm (45 s) y 3,7 nm (120 s). Las nanopartículas de CdTe abarcan tanto en sus espectros de absorción como de emisión fluorescente mayores longitudes de onda en comparación con CdSe. Esto se debe a que el material masivo CdTe presenta una energía de band gap de 1,5 eV (826 nm) mientras que el CdSe masivo presenta 1,7 eV (729 nm).

Los espectros de emisión fluorescente presentan FWHM de entre 36 nm y 45 nm, lo cual muestra que la dispersión de tamaños es mayor al 10% [13].

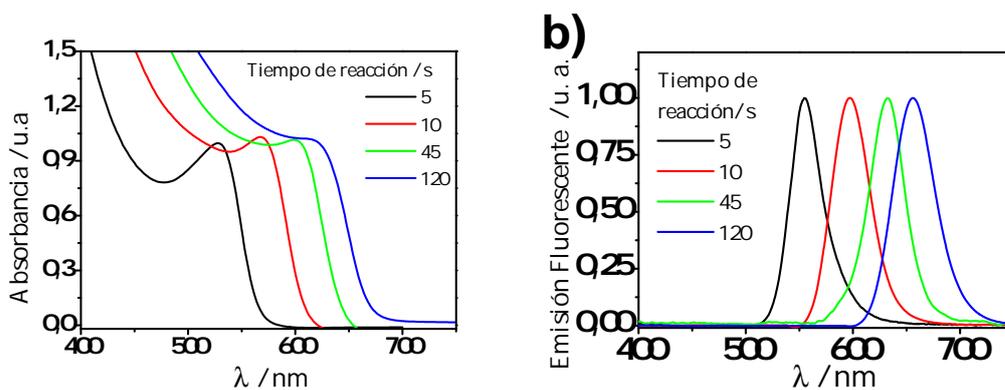


FIGURA 5.13: a) Espectros de absorción normalizados al máximo del pico excitónico de nanopartículas de CdTe de distintos tiempos de reacción dispersas en tolueno. b) Espectros de emisión fluorescente normalizados al máximo para las mismas muestras (la fuente de excitación fue un LED con máximo de emisión a 410 nm).

En la figura 5.14 se muestran imágenes TEM de las nanopartículas de CdTe preparadas. Las nanopartículas presentan una forma pseudoesférica y se observan agregados de nanopartículas sobre la grilla TEM.

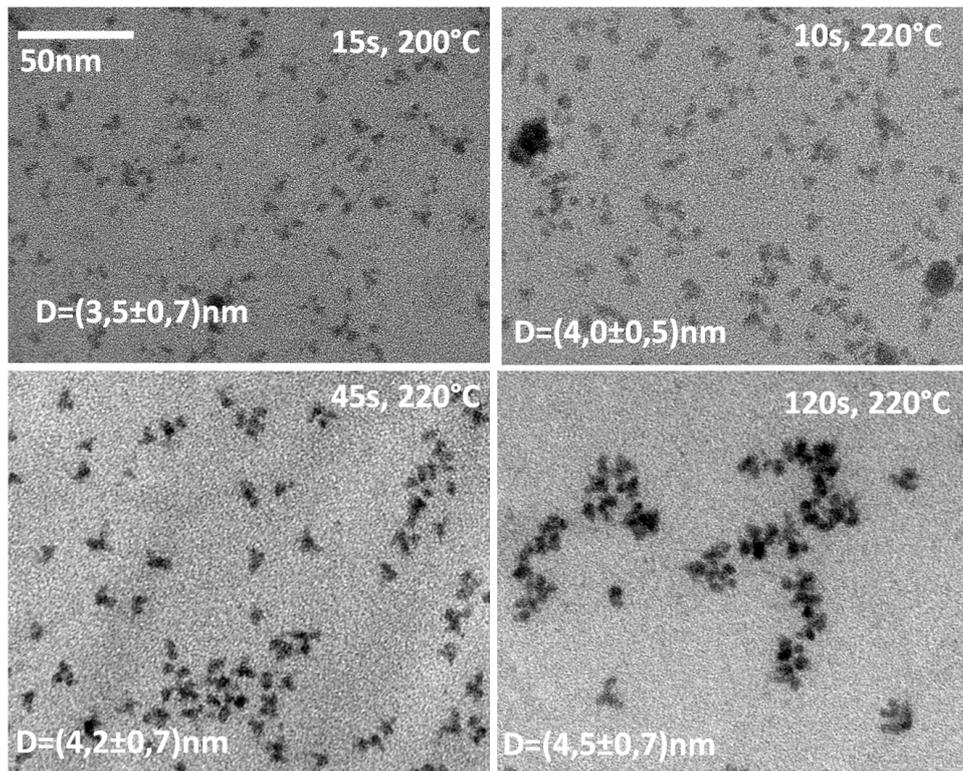


FIGURA 5.14: Imágenes TEM de nanopartículas de CdTe preparadas

Los tamaños determinados para las diferentes muestras a partir de las imágenes TEM fueron  $(3,5 \pm 0,7)$ nm,  $(4,0 \pm 0,5)$ nm,  $(4,2 \pm 0,7)$ nm y  $(4,5 \pm 0,7)$ nm para tiempos crecientes de síntesis. Los tamaños determinados a partir del pico excitónico se encuentran comprendidos en el rango de valores determinado a partir de las imágenes TEM. Se observa entonces que para tiempos de crecimiento de entre 10 s y 120 s el tamaño de los nanocristales varía desde 2,9 nm hasta 3,7 nm. Esto se encuentra de acuerdo a los espectros presentados en la figura 5.13 los cuales muestran un corrimiento tanto del máximo de absorción como del máximo de emisión fluorescente a mayores longitudes de onda al aumentar el tiempo de crecimiento.

## 5.5. Modificación superficial de nanopartículas CdSe

En esta sección se muestran los resultados de las modificaciones superficiales de nanocristales de CdSe preparados mediante los protocolos descritos en la sección anterior.

El conjunto de ligandos que coordina la superficie de un nanocristal forma una capa de moléculas orgánicas que protegen la nanopartícula de su entorno y controlan la nucleación y crecimiento durante la síntesis. Las moléculas orgánicas que forman esta capa alrededor del núcleo inorgánico presentan un grupo funcional que coordina los átomos superficiales y una cadena alquílica que provee estabilización estérica y permite la dispersión de los nanocristales en solventes apolares [28].

La modificación de los ligandos superficiales de nanocristales ha mostrado ser de gran importancia en el funcionamiento de fotoánodos sensibilizados con QDots [29, 30], por lo cual la

optimización de procedimientos para llevar a cabo estas modificaciones es de interés en este estudio.

Una de las estrategias utilizadas consiste en el intercambio de ligando. Este procedimiento se logra normalmente por redispersión de los mismos en medios con una alta concentración del ligando requerido o por usar ligandos con grupos químicos de mayor afinidad a la superficie del cristal (tioles, aminas, carboxilatos) [31]. También es posible el intercambio de ligando poniendo en contacto los nanocristales dispersos en una fase hidrofóbica con otra fase inmiscible polar que contenga una alta concentración de un agente de transferencia de fase (ligando que permite la transferencia de una fase a la otra) [32]. El impedimento estérico en la capa de ligandos favorece un camino disociativo en el cual es necesario que un ligando se desorba del nanocristal antes que uno nuevo de la solución ingrese y se enlace a la superficie. En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos al realizar intercambio de ligando empleando las dos estrategias mencionadas.

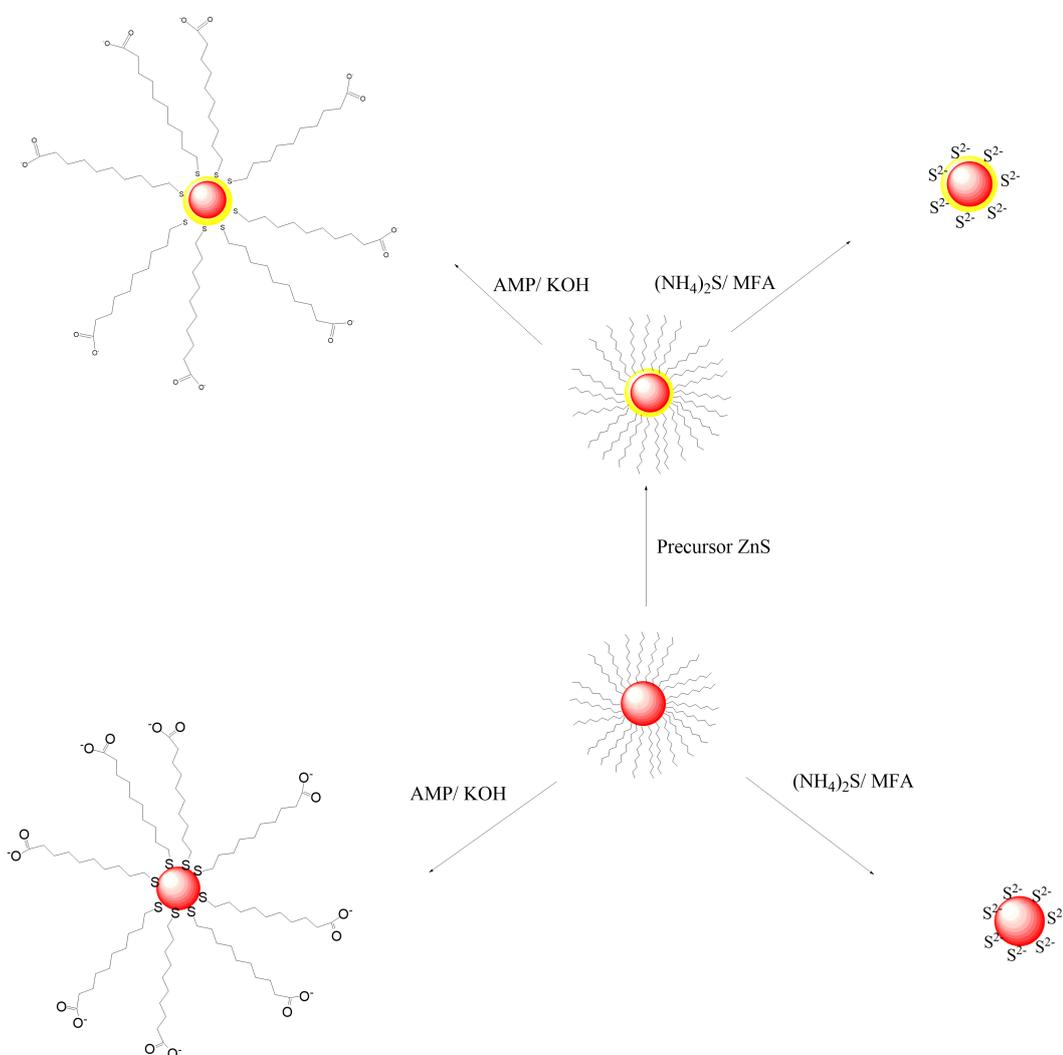


FIGURA 5.15: Esquema de las modificaciones realizadas sobre a) QDots de CdSe  
b) tetrapods de CdSe.

En la figura 5.15 se esquematizan algunas de las modificaciones realizadas sobre los nanocristales de CdSe. Como se observa en esta figura, a partir de los nanocristales de CdSe se prepararon estructuras de tipo core-shell de (CdSe)ZnS. La preparación de este tipo de estructuras es de interés ya que se ha demostrado que el crecimiento de una capa de un semiconductor de mayor band gap pasiva sitios superficiales de recombinación no radiativa, modificando el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia. Además, la utilización de una capa inorgánica es ventajosa por su tolerancia a modificaciones superficiales [33].

Tanto los nanocristales de CdSe como de (CdSe)ZnS fueron sometidos a intercambio de ligando. Como se esquematiza en figura 5.15 se utilizaron ligandos orgánicos como el ácido mercaptoundecanoico (MUA), y ligandos inorgánicos como el anión  $S^{2-}$ . EL uso de estos ligandos permite dispersar los nanocristales en solventes polares.

Los estudios en química superficial de QDots han mostrado que las propiedades ópticas de estos nanocristales son extremadamente sensibles a cualquier modificación superficial [34]. En particular la emisión fluorescente está relacionada con el estado de la superficie del nanocristal. Si bien las bandas de valencia y conducción se encuentran divididas en niveles discretos pueden existir sitios superficiales no coordinados que contribuyen a un conjunto de estados electrónicos cuyas energías se encuentran entre la banda de conducción y la banda de valencia. Estos estados actúan como trampas de electrones y huecos y dan lugar a la desactivación de la luminiscencia [35]. Debido a que las propiedades de luminiscencia son sensibles a los cambios superficiales el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia será un aspecto importante en la caracterización.

### 5.5.1. Síntesis y caracterización de estructuras núcleo-capa (CdSe)ZnS

En esta sección se muestran los resultados de la modificación de nanocristales de CdSe con una capa de ZnS. La modificación se realizó sobre los QDots de CdSe preparados mediante el protocolo 3 debido a que fueron los que presentaron menor dispersión en la distribución de tamaños. Esta bien establecido que el crecimiento de dos monocapas de ZnS es el grosor óptimo para mejorar las propiedades de rendimiento cuántico de fotoluminiscencia [36]. En este caso la definición de monocapa consiste en una capa de ZnS que presenta 0,31 nm (esta es la distancia entre dos planos consecutivos a lo largo del eje [002] en ZnS masivo de tipo wurtzita.)

La preparación de una capa inorgánica de ZnS sobre QDots de CdSe puede llevarse a cabo mediante la descomposición térmica de dietilditiocarbamato de zinc en un medio de síntesis que contenga los QDots de CdSe [37]. A continuación, se describen los detalles experimentales para llevar a cabo este procedimiento.

En primer lugar fue necesario calcular la cantidad necesaria de ZnS que representa dos monocapas de ZnS. Esto puede establecerse conociendo el radio y el número de moles de los Qdots a modificar. Conociendo el volumen de ZnS que rodea la nanopartícula de radio conocido es posible obtener a partir de un cálculo geométrico el número de unidades de ZnS. Para esto se tiene en cuenta que el espesor de una capa de ZnS es de 0,31 nm y que en un  $1 \text{ nm}^3$  de ZnS hay 25.3 unidades de ZnS. Si se conoce el número de moles totales de QDots, es posible entonces conocer el número de moles necesarios de ZnS. Dado que cada molécula de Zinc dietilditiocarbamato aporta una unidad de ZnS, el número de moles de ZnS determinado corresponderá a número de moles de dietilditiocarbamato de zinc.

Tanto el radio como el coeficiente de absorptividad molar para una muestra de QDots de CdSe se obtuvo utilizando el espectro de absorbanza de acuerdo a lo establecido por Jaseniak et al. [38]. De este modo, se pudo conocer el número de moles presentes en una dispersión. Para un procedimiento se utilizaron típicamente entre 0,3 y 0,4  $\mu\text{mol}$  de QDots CdSe que fueron mezclados con 3 L de ODE, 1 mL de TOP y 1 mL de oleilamina.

Por otro lado, la cantidad determinada de dietilditiocarbamato de zinc fue mezclada en una caja de guantes con 2 mL de TOP y 2 mL de oleilamina para ser luego dividida en dos jeringas que se mantuvieron en atmósfera inerte y temperatura ambiente.

Se calentó la mezcla que contiene los QDots de CdSe a 80 °C durante 30 min en vacío y luego se subió la temperatura a 120 °C. Una vez que se alcanzó esta temperatura se inyectó la cantidad que corresponde a una capa de ZnS preparada en una jeringa y se dejó reaccionar durante 30 min. Luego se llevó el sistema a 180 °C durante otros 30 min. Se llevó el reactor nuevamente a 120 °C y se inyectó la segunda alícuota correspondiente a la segunda capa de ZnS y se dejó reaccionar nuevamente por 30 min. Por último, se aumentó la temperatura hasta 180 °C nuevamente durante 30 min. La purificación se llevó a cabo agregando acetona, lo cual dio lugar a la agregación de los nanocristales, y centrifugando. Los nanocristales fueron fácilmente redispersables en tolueno.

En la figura 5.16 se resume la caracterización óptica de los nanocristales modificados con dos capas de ZnS sobre QDots de CdSe de dos tamaños distintos.

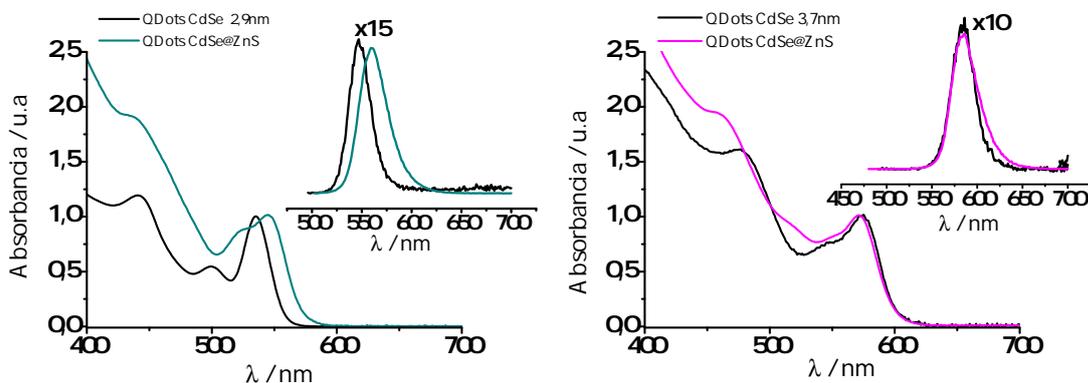


FIGURA 5.16: Espectros de absorción (normalizados en el pico excitónico) de: a) Nanocristales de 2,9 nm con dos capas de ZnS. b) Nanocristales de 3,7 nm modificados con dos capas de ZnS. Inset en ambas figuras: Espectros de emisión fluorescente medidos para obtención de %PLQY. Los espectros de las nanopartículas sin cubierta de ZnS se encuentran multiplicados por el factor correspondiente para mejor visualización.

Se observa que el espectro de absorción de los nanocristales de menor tamaño presenta un corrimiento a mayores longitudes de onda. Del mismo modo el espectro de emisión fluorescente también presenta un corrimiento a mayores longitudes de onda. Este corrimiento se debe a la posibilidad del excitón de deslocalizarse en la capa de ZnS. Está establecido que cuando en nanopartículas de tipo (CdSe)ZnS, la función de onda del electrón presenta una probabilidad de deslocalizar a la capa de ZnS por efecto túnel mientras que el hueco presenta una probabilidad despreciable de esparcirse en la capa de ZnS. El incremento en la deslocalización del electrón disminuye la energía de confinamiento, y por lo tanto del estado excitado [36]. Este

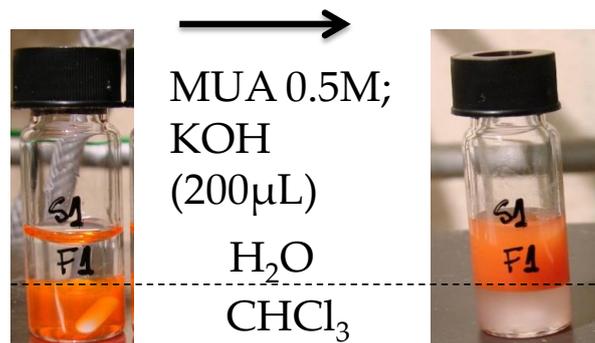


FIGURA 5.17: Fotografía tomada de la transferencia de QDots de CdSe desde fase orgánica a fase acuosa

efecto de corrimiento del borde de absorción y pico excitónico se ve mucho más marcado en las nanopartículas de menor tamaño, donde los efectos de confinamiento son mayores.

En ambos casos se observa un cambio en la forma espectral en la absorción. Ambas muestras de QDots mostraron un marcado incremento del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia medido relativo a rodamina 6G como se indicó en la sección 2.3.2. Los nanocristales de CdSe presentaron rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia de entre 3-5 % y luego de la formación de la capa de ZnS el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia aumentó a un 38 % en el caso de los nanocristales de 3,7 nm y de 42 % para los nanocristales de 2,9 nm.

### 5.5.2. Intercambio de ligando de nanocristales de CdSe y (CdSe)ZnS con ácido mercaptoundecanoico y sulfuro

Se realizó el intercambio de ligando mediante transferencia de fase utilizando por un lado ácido mercaptoundecanoico como ligando anfílico y por otro lado sulfuro como ligando inorgánico. Ambos intercambios de ligando permiten la transferencia de los nanocristales de una fase orgánica apolar a una fase polar. Este procedimiento se llevó a cabo en nanocristales de CdSe preparados mediante el procedimiento 3 y en nanocristales de (CdSe)ZnS.

En primer lugar se muestran los resultados del intercambio de ligando con ácido mercaptoundecanoico. Para llevar a cabo el intercambio de ligando se preparó una dispersión de QDots de CdSe o (CdSe)ZnS de 1,5 unidades de absorbancia en cloroformo. Por otro lado, se preparó una solución de 30 mg de KOH y 0,096 g de ácido mercaptoundecanoico en 1 mL de metanol según un procedimiento reportado [39]. De esta solución se tomaron 200  $\mu\text{L}$  y se agregaron a 1 mL de la dispersión de QDots de CdSe. Esta mezcla fue mezclada mediante agitador magnético, en primer lugar 2-3 min y luego fue puesta en contacto con 1 mL de agua deionizada durante 2-5 min continuando con agitación constante. Ocurrido el intercambio se observó la decoloración de la fase orgánica y la coloración de la fase acuosa como se muestra en la figura 5.17. La purificación se realizó precipitando los QDots en fase acuosa con un agregado de acetona. La muestra se dispersó en agua con buffer TRIS.

En la figura 5.18 se muestra la caracterización de las propiedades ópticas de nanocristales de CdSe y nanocristales (CdSe)ZnS luego de la transferencia a fase acuosa. Se observa que la forma espectral es invariable en ambos casos. Sin embargo el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia disminuye en ambos casos. La emisión fluorescente está desactivada casi totalmente en los nanocristales de CdSe en la fase acuosa, ya que el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia cae de un 4,2 % a un 0,1 %.

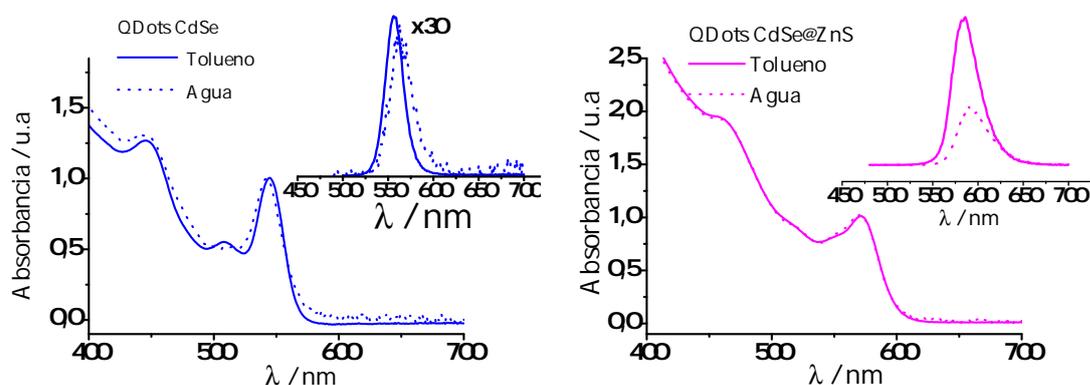


FIGURA 5.18: Espectros de absorción (normalizados en el pico excitónico) de a) QDots de CdSe en tolueno y transferidos a fase acuosa con ácido mercaptoundecanoico. b) QDots de (CdSe)ZnS en tolueno y transferidos a fase acuosa con ácido mercaptoundecanoico. Inset en ambas figuras: Espectros de emisión fluorescente medidos para obtención de %PLQY. El espectro de CdSe en fase acuosa con MUA se encuentra multiplicado por un factor para mejor visualización

La desactivación de la fotoluminiscencia en los nanocristales de CdSe se debe a la interacción de la superficie con el grupo funcional tiolato. En particular las moléculas con grupo funcional tiol son fácilmente oxidables y pueden inhibir la emisión fluorescente al reaccionar con los huecos que se encuentran en la superficie [35]. Esta interacción genera una disminución en el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

La transferencia a fase acuosa de los nanocristales de (CdSe)ZnS presentan una disminución del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (de un 38 % a un 11 %), pero en mucho menor grado que los nanocristales de CdSe. Esto puede deberse principalmente a lo mencionado anteriormente respecto a la deslocalización de la función de onda del hueco y el electrón en la capa de ZnS. El hueco presenta baja posibilidad de deslocalizarse por efecto túnel en la capa de ZnS, por lo cual tendrá menor posibilidad de interactuar con el grupo funcional tiolato, y por lo tanto de que se desactive la fotoluminiscencia.

Se realizó también la transferencia a fase polar utilizando  $S^{2-}$  como ligando inorgánico según un procedimiento reportado [40]. Este intercambio de ligando también se realizó sobre QDots de CdSe y de QDots de (CdSe)ZnS. Se tomaron alícuotas de 0,75 mL de soluciones madre de nanocristales dispersos en tolueno y se precipitaron mediante el agregado de metanol para redispersarlas luego en 200  $\mu L$  de hexano. Esta alícuota se puso en contacto con 600  $\mu L$  de metilformamida (MFA) a la cual se agregaron 20  $\mu L$  de  $(NH_4)_2S$  40-48 %. Se observó la decoloración de la fase hexano y la coloración de la fase de metilformamida como se observa en la figura 5.19. Los nanocristales fueron precipitados mediante el agregado de acetona, centrifugados, y luego de remover el sobrenadante fueron redispersados finalmente en metilformamida.

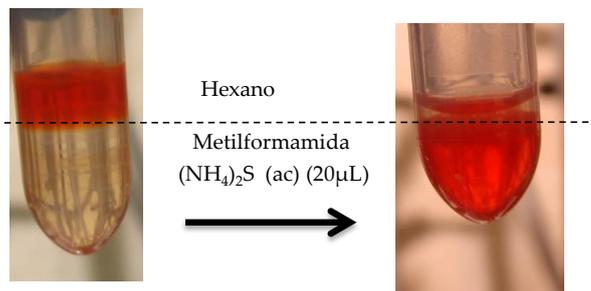


FIGURA 5.19: Fotografía tomada de la transferencia de QDots de CdSe desde fase orgánica apolar a fase orgánica polar con ligandos inorgánicos

En la figura 5.20 se muestra la caracterización de propiedades ópticas de nanocristales de CdSe y nanocristales (CdSe)ZnS luego del intercambio con  $S^{2-}$ . Se observa que el espectro de absorción presenta un corrimiento del borde de absorción y del pico excitónico en ambos casos, del mismo modo que el máximo de fotoluminiscencia cuando los nanocristales son transferidos a la fase metilformamida. El rendimiento cuántico disminuye en el caso de las nanopartículas de CdSe de 3,7 % a 0,1 %, mientras que disminuyen en el caso de las nanopartículas de (CdSe)ZnS de un 38 % a un 2 %.

Para el caso de los nanocristales de CdSe puede decirse que el intercambio de ligando afectó la superficie, debido a la disminución del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia. Es posible que el intercambio de ligando introdujera defectos superficiales. En el caso de los nanocristales de (CdSe)ZnS hay un gran corrimiento a menores energías tanto en el borde de absorción como en el máximo de emisión fluorescente. Esto da indicio, que en las condiciones utilizadas para el intercambio de ligando dieron lugar a una disminución del tamaño de los nanocristales o a la pérdida parcial de la capa de ZnS. Esto puede ocurrir por la pérdida de iones  $Cd^{2+}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Zn^{2+}$  o  $S^{2-}$  superficiales.

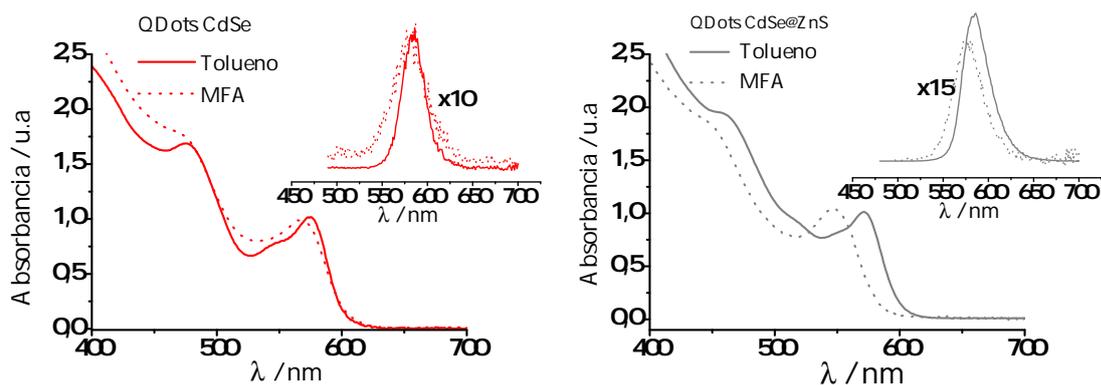


FIGURA 5.20: Espectros de absorción (normalizados en el pico excitónico) de a) QDots de CdSe en tolueno y QDots después de ser transferidos a metilformamida utilizando sulfuro. b) QDots de (CdSe)ZnS en tolueno y después de ser transferidos a metilformamida utilizando sulfuro. Inset en ambas figuras: Espectros de emisión fluorescente medidos para obtención de %PLQY. Los espectros de las nanopartículas en fase metilformamida se encuentran multiplicados por el factor correspondiente para mejor visualización.

En el caso del intercambio de ligando con MUA, el espectro de absorción no se modifica, mientras que las propiedades de emisión fluorescente sí se modifican. Esto sugiere que el intercambio de ligando no modifica el tamaño de los nanocrisales, pero introduce defectos superficiales que afectan las propiedades de emisión. Al mismo tiempo, las nanopartículas (CdSe)ZnS pueden ser transferidas a fase polar utilizando ácido mercaptoundecanoico manteniendo un 11 % del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

En el caso del intercambio con sulfuro, las condiciones en las cuales se llevó a cabo dio lugar a la disminución de tamaño de las nanopartículas de (CdSe)ZnS ya que se modificó el espectro de absorción y la emisión fluorescente, mostrando corrimientos hacia menores longitudes de onda.

### 5.5.3. Intercambio de ligando de nanocrisales de CdSe con piridina

Se realizó intercambio de ligando por piridina. Este ligando es de interés debido a que es un ligando orgánico polar que no presenta una cadena alquílica.

Para realizar el intercambio de ligando se tomó una muestra de 5 mg de nanocrisales de CdSe luego de síntesis y purificación. A esta cantidad se le agregaron 5 mL de piridina previamente destilada y esta mezcla se calentó durante 4 h a 60°C de acuerdo a un procedimiento reportado [9]. Una vez finalizado este tiempo la mezcla se dejó agitando durante la noche hasta el día siguiente. Para aislar los nanocrisales de la piridina se realizaron agregados de hexano a fin de precipitar los nanocrisales. Debido a que la piridina es un ligando polar, el agregado de hexano da lugar a la precipitación de los nanocrisales.

Este procedimiento fue realizado con nanocrisales de CdSe obtenidos por los tres protocolos de síntesis de CdSe. En el único caso en el cual se logró realizar el intercambio de ligando eficientemente fue con los nanocrisales preparados mediante el protocolo 2, es decir para los tetrapods de CdSe. En los otros casos, los QDots de CdSe se redispersaron en piridina, pero ante el agregado de hexano no se observó precipitación. Esto pudo deberse a un intercambio parcial

de los ligandos originales. Si el intercambio de ligando no es eficiente las nanopartículas retienen la mayoría de los ligandos nativos manteniendo las características apolares. Esto genera que no precipiten ante un agregado de solvente apolar.

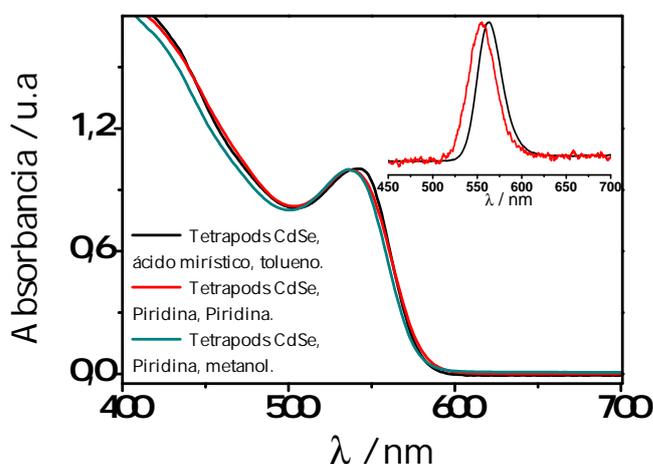


FIGURA 5.21: Espectro de absorción de nanocristales de CdSe con ligandos hidrofóbicos dispersados en tolueno, intercambiados por piridina dispersados por un lado en piridina y por otro lado redispersados en metanol.

En la figura 5.21 se observan los espectros de absorción de nanocristales tipo tetrapod antes y después del intercambio de ligando con piridina. En este caso, luego de aplicar el procedimiento de intercambio fue posible precipitar los nanocristales mediante el agregado de 6 partes de volumen de hexano por cada parte de volumen de nanocristales dispersos en piridina. El precipitado pudo ser redispersado en piridina o en metanol. Se observa un leve corrimiento de la absorción excitónica a menores longitudes de onda. Existen reportes que indican que luego de realizar intercambio con piridina es posible que algunos ligandos sean expulsados formando complejo con iones  $\text{Se}^{2-}$  o  $\text{Cd}^{2+}$ , generando una leve disminución del tamaño del QDot [41].

#### 5.5.4. Interacción entre QDots de CdTe con heterociclos azufrados

Los heterociclos azufrados con grupo tiona pueden formar moléculas pseudoaromáticas. En la figura 5.22 se muestran las estructuras de resonancia de este tipo de moléculas. Se observa que el átomo de azufre del grupo funcional tiona presenta una densidad de carga negativa y esto le confiere propiedades nucleofílicas y una reactividad muy similar a la del grupo funcional tiolato [42].

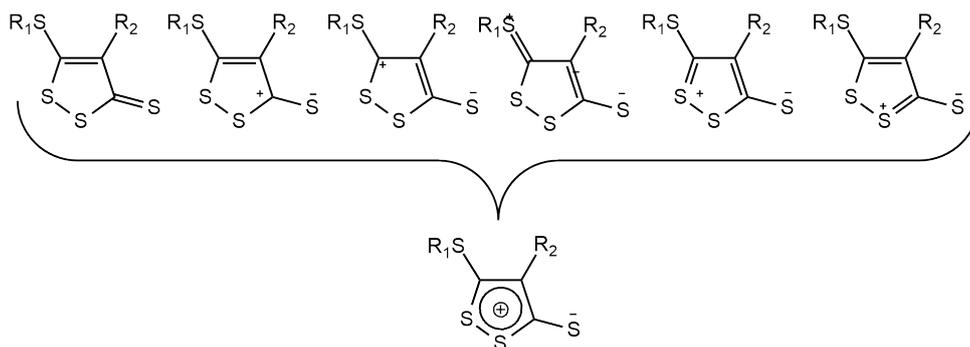


FIGURA 5.22: Estructuras de resonancia de moléculas de heterociclos azufrados con grupo funcional tiona.

Debido a las características mencionadas estas moléculas han sido utilizadas para funcionalizar nanopartículas de oro mediante intercambio de ligando [43]. Como se mostró en las secciones anteriores los QDots de calcogenuros de cadmio también pueden ser funcionalizados con moléculas con el grupo funcional tiolato, por lo cual resulta de interés evaluar si este tipo de heterociclos azufrados pueden interactuar con QDots. En base a resultados previos obtenidos en el grupo, se realizó un estudio de la interacción de dos moléculas diferentes de este tipo con QDots de CdTe.

Las moléculas utilizadas para este estudio fueron la 1,3-ditiol-2-tiona (T1) y 5-etil-3-metil-1,2-ditiociclopenteno-3-tiona (T2) debido a que presentan diferencias en su estructura química y en el momento dipolar del grupo tiona que podría afectar su reactividad. En la figura 5.23 se muestran los espectros de absorción de ambos compuestos y sus respectivas estructuras químicas donde se indica .

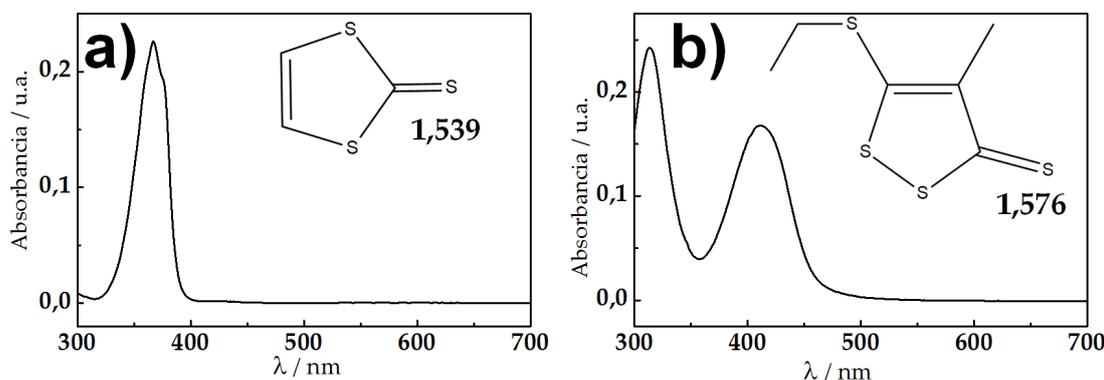


FIGURA 5.23: a) Espectro de T1 en tolueno ( $14\mu\text{M}$ ) b) Espectro de T2 en tolueno ( $14\mu\text{M}$ ). Inset en ambos gráficos: estructura química correspondiente. Se indica la densidad electrónica sobre el átomo de azufre del grupo funcional tiona determinado mediante el método de Hückel.

A continuación se detallan los resultados obtenidos en la caracterización de la interacción de T1 con QDots de CdTe.

Como se mostró en las secciones anteriores las propiedades de emisión fotoluminiscente de QDots son muy sensibles a los cambios superficiales. Es por esto que la primera determinación realizada consistió en la evaluación de la emisión fotoluminiscente de QDots de CdTe ante el agregado de una alícuota concentrada de T1 en tolueno. La concentración de QDots de CdTe

utilizada fue de  $0,35 \mu\text{M}$  (la concentración de QDots de CdTe fue determinada mediante el coeficiente de absortividad molar,  $\epsilon_{\lambda=585\text{nm}} = 1,54 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  de acuerdo al trabajo de Yu et al. [27], y el máximo del espectro de absorbanza). La concentración de T1 final obtenida fue de  $53 \mu\text{M}$ , es decir que se introdujo 10 veces mayor concentración de moléculas de T1 respecto a la concentración de QDots. Se registró el espectro de emisión fotoluminiscente para distintos tiempos antes y después del agregado de T1.

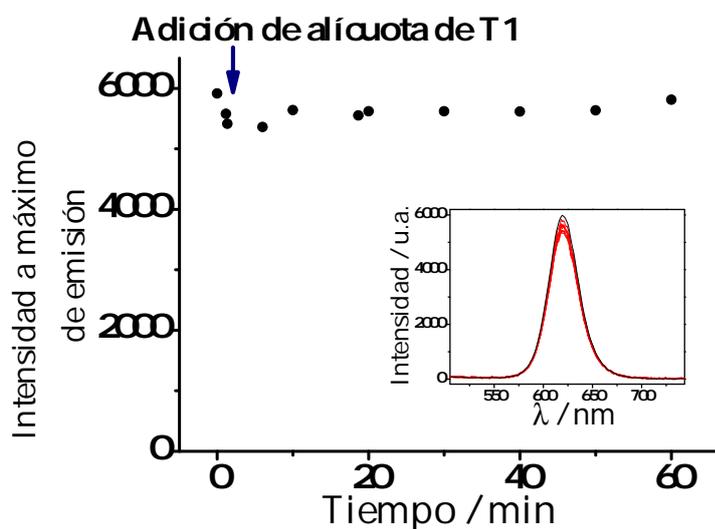


FIGURA 5.24: Emisión fluorescente en el máximo de fotoluminiscencia de QDots de CdTe en tolueno antes y después de un agregado de T1. Inset: Espectros de emisión fluorescente de QDots de CdTe en las mismas condiciones. La muestra fue irradiada con un LED de máximo de emisión a 410 nm, alimentado con 3,08 V por un generador de onda.

En la figura 5.24 se observa que los nanocristales de CdTe presentan un perfil de emisión fluorescente bien definido. Luego del agregado de la alícuota de T1 no se visualizaron cambios significativos en la forma espectral o magnitud de la emisión fluorescente de los QDots de CdTe durante 60 min.

El procedimiento se repitió para evaluar las propiedades de absorción de los QDots de CdTe en presencia de la molécula T1. Se preparó una nueva mezcla mediante el agregado de una alícuota de T1 a una dispersión de QDots de CdTe diluida en tolueno (se utilizaron las mismas cantidades descriptas anteriormente).

En la figura 5.25 se exponen los resultados obtenidos. En el espectro se observan dos bandas de absorción. La banda ubicada a  $\sim 590 \text{ nm}$  corresponde al pico excitónico de las nanopartículas de CdTe, mientras que la banda ubicada a  $\sim 375 \text{ nm}$  corresponde a T1. En la evolución temporal de los espectros no se aprecia ningún cambio en el pico de absorción de las nanopartículas de CdTe lo cual indica que las nanopartículas fueron estables en presencia de T1. Tampoco se observan cambios en la banda de absorción de T1.

Mediante ambas caracterizaciones, de fotoluminiscencia y absorbanza, puede decirse que no hubo evidencia de la interacción de T1 con QDots de CdTe ya que no se observaron cambios en las propiedades ópticas ni de los QDots ni de T1.

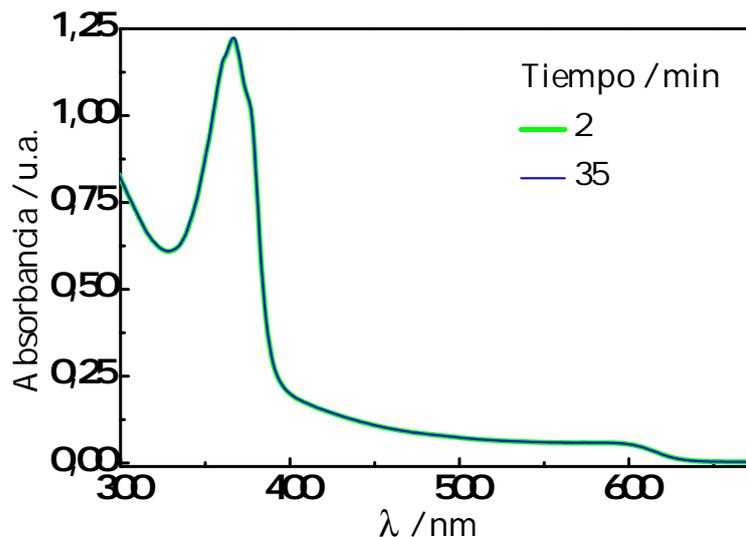


FIGURA 5.25: Espectros de absorbandia de QDots con un agregado de T1 para distintos tiempos.

El mismo tipo de experiencia se realizó con la molécula T2. Utilizando las mismas relaciones de concentración descritas se realizó un agregado de T2 a una dispersión de QDots de CdTe diluida en tolueno. Se registró el espectro de emisión fotoluminiscente antes y después del agregado de T2. En la figura 5.26 se exponen los resultados obtenidos. Se observa que luego del agregado de T2 la magnitud de la fotoluminiscencia decae casi por completo en alrededor de 10 min. Es decir que la presencia de T2 afecta la fotoluminiscencia de los QDots de CdTe.

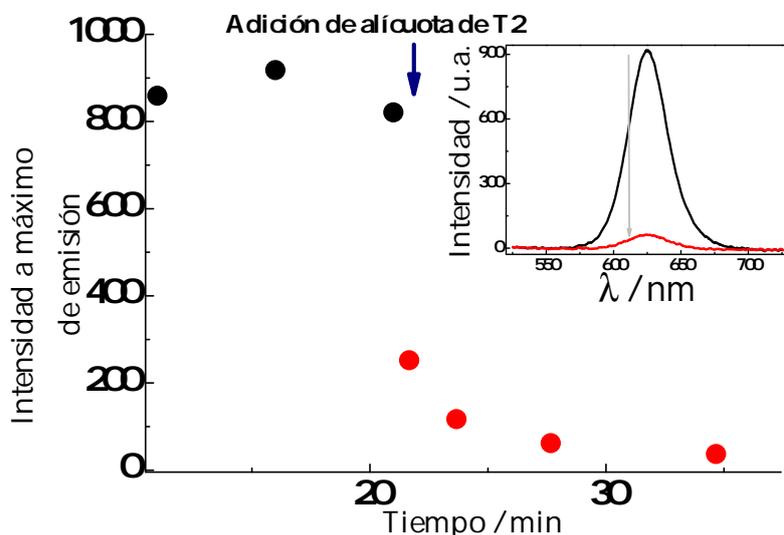


FIGURA 5.26: Emisión fluorescente en el máximo de fotoluminiscencia de QDots de CdTe en tolueno antes y después de un agregado de T2. Inset: Espectros de emisión fluorescente de QDots de CdTe en las mismas condiciones. La muestra fue irradiada con un LED de máximo de emisión a 410 nm, alimentado con 3,08 V por un generador de onda.

Se agregó una alícuota de T2 (concentración final  $1,28 \mu\text{M}$ ) a una dispersión diluida de QDots de CdTe (concentración final  $0,35 \mu\text{M}$ ) y se registró el espectro de absorción de la mezcla

para distintos tiempos. En la figura 5.27 se muestran los resultados obtenidos.

En el espectro se observan tres bandas de absorción. La banda ubicada a  $\sim 600$  nm corresponde al pico excitónico de las nanopartículas de CdTe, mientras que las dos bandas de mayor energía ubicadas a  $\sim 325$  nm y  $\sim 425$  nm corresponden a T2. En la evolución temporal de los espectros no se aprecia ningún cambio en el pico de absorción de las nanopartículas de CdTe lo cual indica que las nanopartículas fueron estables en presencia de T2; es decir que no cambian su tamaño ni su composición química. Sin embargo, se evidenció una disminución progresiva de la absorbancia de T2 a  $\sim 425$  nm y a  $\sim 325$  nm. Un aspecto notable es la existencia de cuatro puntos isobécticos durante el cambio espectral; dos de ellos muy precisamente definidos (puntos B y D). Los otros dos puntos isobécticos están menos definidos (puntos A y C) debido a la menor pendiente del perfil espectral en esas longitudes de onda. La existencia de estos puntos isobécticos da cuenta de la interconversión de al menos dos especies químicas relacionadas o vinculadas por un equilibrio definido. En estos puntos el coeficiente de absorción molar de las especies involucradas es el mismo.

Se observa que el proceso alcanza un equilibrio ya que la variación de absorbancia de T2 tiende a estabilizarse luego de transcurridos 35 min.

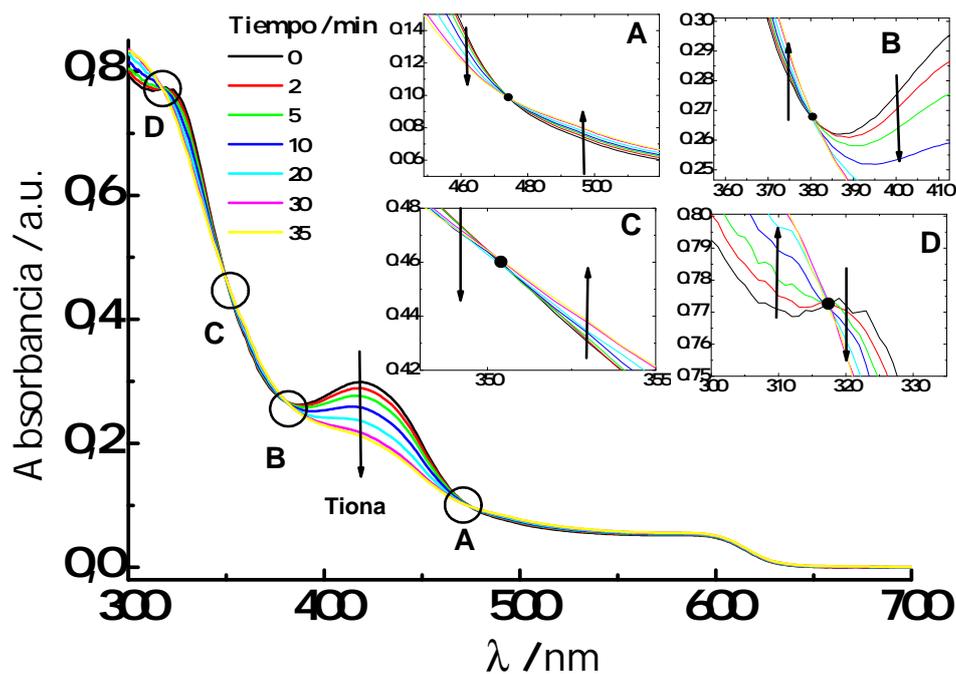


FIGURA 5.27: Espectros de absorción de QDots con un agregado de T2 para distintos tiempos. Insets: indicación de puntos isobécticos de los mismos espectros presentados.

En base a los resultados obtenidos puede decirse que existe una interacción entre los QDots de CdTe y T2 ya que se evidenciaron cambios tanto en las propiedades de emisión fotoluminiscente de los QDots como en el espectro de absorción de T2. Es posible que las moléculas de T2 se intercambien por el ácido mirístico o coordinen sitios no pasivados.

El grupo funcional tiolato es un ligando de tipo X según la clasificación de Owen et al. [44]. Es un ligando nucleofílico que otorga un electrón para establecer una interacción tipo complejo

de coordinación con  $\text{Cd}^{2+}$  superficial. Dado que se observa la desactivación de la emisión fotoluminiscente y el espectro de absorción de los QDots de CdTe no se modifica en presencia de T2, se propone que T2 interactúa con la superficie del QDot. Considerando que la reactividad del grupo tiona es similar a la del grupo tiolato puede pensarse que la molécula T2 interacciona con  $\text{Cd}^{2+}$  superficial en los QDots de CdTe. Es posible que esta interacción se observe para T2 pero no para T1 por la diferencia en la densidad electrónica del átomo de azufre en grupo funcional tiona. Este grupo funcional presenta una mayor densidad electrónica sobre el átomo de azufre en T2 (como se indicó en la figura 5.23) y por lo tanto es una especie con mayor carácter nucleofílico en comparación a T1.

Teniendo en cuenta la información obtenida a partir de la figura 5.27 se propone que el espectro de la molécula de T2 se modifica cuando se encuentra interaccionando con la superficie del QDot. En particular, la absorbancia que corresponde al pico de absorción de T2 a 425 nm puede describirse en presencia de los QDots de CdTe del siguiente modo:

$$Abs_{\lambda=425\text{ nm}} = Abs_{QDot} + Abs_{T2} + Abs_{QDot-T2} \quad (5.3)$$

es decir como la suma de las contribuciones de la absorbancia de los QDot de CdTe ( $Abs_{QDot}$ ), la absorbancia de T2 en solución ( $Abs_{T2}$ ) y la absorbancia de T2 interaccionando con la superficie del QDot ( $Abs_{QDot-T2}$ ). En la figura 5.27 se mostró que la absorbancia de los QDots de CdTe no se modifica en presencia de T2. Por otro lado la gran disminución en la absorbancia para  $\lambda = 425$  nm puede indicar que el coeficiente de absortividad molar de la tiona en solución es mucho mayor que el coeficiente de absortividad molar de la tiona interactuando con el QDot, es decir  $\epsilon_{\lambda=425\text{ nm}, T2} > \epsilon_{\lambda=425\text{ nm}, T2-QDOT}$ .

En base a estas suposiciones, puede asociarse la disminución en la absorbancia a 425 nm con la concentración de moléculas de T2 que disminuye en solución debido a la interacción con la superficie del QDot. Estas aproximaciones permitieron realizar una estimación del número de moléculas T2 que puede soportar una nanopartícula de CdTe. Para esto se mezclaron QDots de CdTe con T2 con concentraciones finales de 65 nM y 59  $\mu\text{M}$ , respectivamente. Se midió el cambio espectral de T2 hasta que no hubo más variación temporal.

A partir del cambio de absorbancia de T2, y conociendo el número de moles de QDots presentes en la mezcla se estimó entonces el número de moléculas que cada nanopartícula puede adsorber en su superficie. Los resultados se muestran en la siguiente figura:

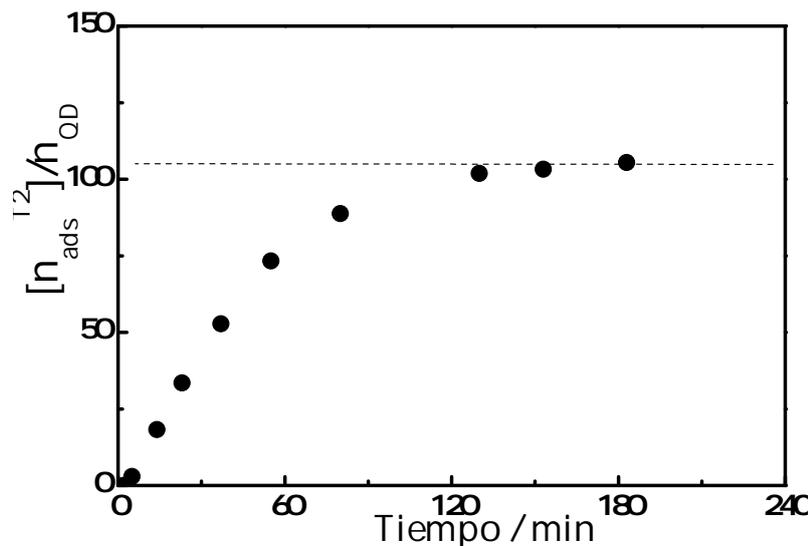


FIGURA 5.28: Número de moléculas de T2 adsorbidas sobre QDot de CdTe obtenidas por variación temporal de espectro de absorción de T2 en presencia de nanopartículas de CdTe.

El equilibrio es alcanzado luego de 2 h de realizada la mezcla de T2 con los QDots de CdTe. A partir de este registro se determinó que en las condiciones realizadas cada nanopartícula puede adsorber alrededor de 104 moléculas de tiona en su superficie.

En base a los resultados obtenidos puede decirse que T1 no presenta interacción con nanocrisales de CdTe mientras que T2 sí presenta interacción con estos nanocrisales. T2 puede intercambiarse o coordinar sitios no pasivados en la superficie de los QDots de CdTe.

## 5.6. Conclusiones parciales del capítulo 5

Se logró la síntesis de nanocrisales de CdSe con confinamiento cuántico de distintos tamaños a través del método de inyección en caliente. Los nanocrisales de distinto tamaño presentan características ópticas diferenciadas. Utilizando ácido mirístico como ligando y octadeceno como solvente fue posible preparar QDots de CdSe. Al incrementar la concentración de precursores se obtuvieron nanocrisales con morfología de tetrapod. La utilización de ácido octadecilfosfónico y TOPO como solvente permitió obtener nanocrisales de CdSe con menor dispersión de tamaños.

Se logró la preparación de nanocrisales núcleo-capa de (CdSe)ZnS mediante el crecimiento de una capa de ZnS sobre los nanocrisales de CdSe preparados. La capa de ZnS modificó las propiedades ópticas de los nanocrisales de CdSe, incrementando notablemente el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, y generando un corrimiento hacia mayores longitudes de onda del pico excitónico de absorción y del máximo de emisión fotoluminiscente.

Fue posible transferir a fase polar nanocrisales de CdSe y (CdSe)ZnS mediante intercambio de ligando con ácido mercaptoundecanoico y sulfuro. Estos intercambio de ligando afectaron las propiedades ópticas tanto de los nanocrisales de CdSe como de las estructuras núcleo-capa.

Se logró el intercambio de los ligandos hidrofóbicos de los tetrapods de CdSe por piridina, y su posterior dispersión en solventes polares.

Por último, Se evidenció la interacción del heterociclo azufrado T2 (5-etil-3-metil-1,2-ditiociclopenteno-3-tiona) con la superficie de QDots de CdTe.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Prashant V. Kamat. «Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics». En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.6 (2013), págs. 908-918.
- [2] Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon, Youngjin Jang y Taeghwan Hyeon. «Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals». En: *Angewandte Chemie International Edition* 46.25 (2007), págs. 4630-4660.
- [3] V. K. LaMer y R. H. Dinegar. «Theory, production and mechanism of formation of mono-dispersed hydrosols». En: *Journal of the American Chemical Society* 72.8 (1950), págs. 4847-4854.
- [4] Tadao Sugimoto. «Preparation of monodispersed colloidal particles». En: *Advances in Colloid and Interface Science* 28.C (1987), págs. 65-108.
- [5] Xiaodan Huang, Lihong Jing, Stephen V. Kershaw, Xiaojun Wei, Haoran Ning, Xiaodan Sun, Andrey L. Rogach y Mingyuan Gao. «Narrowing the Photoluminescence of Aqueous CdTe Quantum Dots via Ostwald Ripening Suppression Realized by Programmed Drop-wise Precursor Addition». En: *Journal of Physical Chemistry C* 122.20 (2018), pág. 11109.
- [6] C. B. Murray, D. J. Norris y M. G. Bawendi. «Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites». En: *Journal of the American Chemical Society* 115.19 (1993), págs. 8706-8715.
- [7] Z. A. Peng y X. Peng. «Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor [6]». En: *Journal of the American Chemical Society* 123.1 (2001), págs. 183-184.
- [8] Karen J. Nordell, Elizabeth M. Boatman y George C. Lisensky. «A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals». En: *Journal of Chemical Education* 82.11 (2005), pág. 1697.
- [9] Irina Lokteva, Nikolay Radychev, Florian Witt, Holger Borchert, Jürgen Parisi y Joanna Kolny-Olesiak. «Surface Treatment of CdSe Nanoparticles for Application in Hybrid Solar Cells: The Effect of Multiple Ligand Exchange with Pyridine». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.29 (2010), págs. 12784-12791.
- [10] Luigi Carbone, Concetta Nobile, Milena De Giorgi, Fabio Della Sala, Giovanni Morello, Pierpaolo Pompa, Martin Hytch, Etienne Snoeck, Angela Fiore, Isabella R. Franchini, Monica Nadasan, Albert F. Silvestre, Letizia Chiodo, Stefan Kudera, Roberto Cingolani, Roman Krahne y Liberato Manna. «Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach». En: *Nano Letters* 7.10 (2007), págs. 2942-2950.

- [11] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina y Al. L. Efros. «Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions». En: *J. Opt. Soc. Am. B* 10.1 (1993), págs. 100-107.
- [12] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo y Xiaogang Peng. «Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals». En: *Chemistry of Materials* 15.14 (2003), págs. 2854-2860.
- [13] C. De Mello Donega, Stephen G. Hickey, Sander F. Wuister, Daniel Vanmaekelbergh y A. Meijerink. «Single-step synthesis to control the photoluminescence quantum yield and size dispersion of CdSe nanocrystals». En: *Journal of Physical Chemistry B* 107.2 (2003), págs. 489-496.
- [14] David R. Baker y Prashant V. Kamat. «Tuning the Emission of CdSe Quantum Dots by Controlled Trap Enhancement». En: *Langmuir* 26.13 (2010), págs. 11272-11276.
- [15] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, William L. Wilson y L. E. Brus. «Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states». En: *The Journal of Chemical Physics* 96.2 (1992), págs. 946-954.
- [16] Michael J. Enright y Brandi M. Cossairt. «Synthesis of tailor-made colloidal semiconductor heterostructures». En: *Chemical Communications* 54.52 (2018), págs. 7109-7122.
- [17] Z. a Peng y X. Peng. «Nearly monodisperse and shape controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: nucleation and growth». En: *J. Am. Chem. Soc.* 124.8 (2002), pág. 3343.
- [18] Wen Yin Lynn Ko, Hitesh G. Bagaria, Subashini Asokan, Kuan-Jiuh Lin y Michael S. Wong. «CdSe tetrapod synthesis using cetyltrimethylammonium bromide and heat transfer fluids». En: *Journal of Materials Chemistry* 20.12 (2010), pág. 2474.
- [19] Tobias Morris y Tykhon Zubkov. «Steric effects of carboxylic capping ligands on the growth of the CdSe quantum dots». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 443 (2014), págs. 439-449.
- [20] A. Abbassi, Z. Zarhri, Ch Azahaf, H. Ez-Zahraouy y A. Benyoussef. «Boltzmann equations and ab initio calculations: comparative study of cubic and wurtzite CdSe». En: *SpringerPlus* 4.1 (dic. de 2015), pág. 543.
- [21] S. Wageh, Mai Maize, A. M. Donia, Ahmed A. Al-Ghamdi y Ahmad Umar. «Synthesis and Characterization of Mercaptoacetic Acid Capped Cadmium Sulphide Quantum Dots». En: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15.12 (2015), págs. 9861-9867.
- [22] James Speight. *Lange's Handbook Of Chemistry, Sixteenth Edition*. 2005, pág. 1000.
- [23] Antonella Badia, Louis Cuccia, Linette Demers, Fred Morin y R. Bruce Lennox. «Structure and dynamics in alkanethiolate monolayers self-assembled on gold nanoparticles: A DSC, FT-IR, and deuterium NMR study». En: *Journal of the American Chemical Society* 119.11 (1997), págs. 2682-2692.

- [24] Al Rogach. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Ed. por Andrey L. Rogach. Vienna: Springer Vienna, 2008.
- [25] Celso De Mello Donegá, Peter Liljeroth y Daniel Vanmaekelbergh. «Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals». En: *Small* 1.12 (2005), págs. 1152-1162.
- [26] J. Kolny-Olesiak, V. Kloper, R. Osovsky, A. Sashchiuk y E. Lifshitz. «Synthesis and characterization of brightly photoluminescent CdTe nanocrystals». En: *Surface Science* 601.13 (2007), págs. 2667-2670.
- [27] W. William Yu y Xiaogang Peng. «Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: Tunable reactivity of monomers». En: *Angewandte Chemie - International Edition* 41.13 (2002), págs. 2368-2371.
- [28] Sherif Elbasuney. «Sustainable steric stabilization of colloidal titania nanoparticles». En: *Applied Surface Science* 409 (2017), págs. 438-447.
- [29] Wei-Lu Ding, Xing-Liang Peng, Zhu-Zhu Sun y Ze-Sheng Li. «The electron injection rate in CdSe quantum dot sensitized solar cells: from a bifunctional linker and zinc oxide morphology». En: *Nanoscale* 9.43 (2017), págs. 16806-16816.
- [30] Javier Amaya Suárez, Jose J. Plata, Antonio M. Márquez y Javier Fdez. Sanz. «Effects of the capping ligands, linkers and oxide surface on the electron injection mechanism of copper sulfide quantum dot-sensitized solar cells». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.22 (2017), págs. 14580-14587.
- [31] Ji Hyuk Choi, Han Wang, Soong Ju Oh, Taejong Paik, Pil Sung Jo, Jinwoo Sung, Xingchen Ye, Tianshuo Zhao, Benjamin T. Diroll, Christopher B. Murray y Cherie R. Kagan. «Exploiting the colloidal nanocrystal library to construct electronic devices». En: *Science* 352.6282 (2016), págs. 205-208.
- [32] Meng Qiao Dai y Lin Yue Lanry Yung. «Ethylenediamine-assisted ligand exchange and phase transfer of oleophilic quantum dots: Stripping of original ligands and preservation of photoluminescence». En: *Chemistry of Materials* 25.11 (2013), págs. 2193-2201.
- [33] D. Vasudevan, Rohit Ranganathan Gaddam, Adrian Trinchi e Ivan Cole. «Core-shell quantum dots: Properties and applications». En: *Journal of Alloys and Compounds* 636 (2015), págs. 395-404.
- [34] Jordi Aguilera-Sigalat, Juan M. Casas-Solvas, Maria C. Morant-Miñana, Antonio Vargas-Berenguel, Raquel E. Galian y Julia Pérez-Prieto. «Quantum dot/cyclodextrin supramolecular systems based on efficient molecular recognition and their use for sensing». En: *Chemical Communications* 48.20 (2012), págs. 2573-2575.
- [35] Sander F. Wuister, Celso De Mello Donegá y Andries Meijerink. «Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of CdTe and CdSe quantum dots». En: *Journal of Physical Chemistry B* 108.45 (2004), págs. 17393-17397.

- [36] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen y M. G. Bawendi. «(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 101.46 (1997), págs. 9463-9475.
- [37] Johannes R. Dethlefsen y Anders Døssing. «Preparation of a ZnS shell on CdSe quantum dots using a single-molecular ZnS precursor». En: *Nano Letters* 11.5 (2011), págs. 1964-1969.
- [38] Jacek Jasieniak, Lisa Smith, Joel van Embden, Paul Mulvaney y Marco Califano. «Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.45 (2009), págs. 19468-19474.
- [39] J. Aldana, Y. A. Wang y X. Peng. «Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols». En: *Journal of the American Chemical Society* 123.36 (2001), pág. 8844.
- [40] Angshuman Nag, Maksym V. Kovalenko, Jong-Soo Lee, Wenyong Liu, Boris Spokoyny y Dmitri V. Talapin. «Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals:  $S_2^-$ ,  $HS^-$ ,  $Se_2^-$ ,  $HSe^-$ ,  $Te_2^-$ ,  $HTe^-$ ,  $TeS_3^{2-}$ ,  $OH^-$ , and  $NH_2^-$  as Surface Ligands». En: *Analytical Chemistry* 133.27 (2011), págs. 10612-10620.
- [41] Xiangdong Luo, Peisheng Liu, Nguyen Tam Nguyen Truong, Umme Farva y Chinho Park. «Photoluminescence blue-shift of CdSe nanoparticles caused by exchange of surface capping layer». En: *Journal of Physical Chemistry C* 115.43 (2011), págs. 20817-20823.
- [42] Mario L. Aymar, Jerónimo Kreiker y Rita H. de Rossi. «One-pot synthesis of 3H-1,2-dithiole-3-thione derivatives from dithiolmalonic esters». En: *Tetrahedron Letters* 43.11 (2002), pág. 1947.
- [43] Anabel E. Lanterna, Eduardo A. Coronado y Alejandro M. Granados. «When nanoparticle size and molecular geometry matter: Analyzing the degree of surface functionalization of gold nanoparticles with sulfur heterocyclic compounds». En: *Journal of Physical Chemistry C* 116.11 (2012), págs. 6520-6529.
- [44] J. Owen. «(metal coordination complex )The coordination chemistry of nanocrystal surfaces». En: *Science* 347.6222 (2015), págs. 615-616.

## Capítulo 6

# Determinación de Bordes de Banda en Nanocristales de CdSe y CdS

En este capítulo se describen los resultados de la preparación de electrodos de ITO modificados con nanocristales de CdSe y CdS. También se resume la caracterización de estos electrodos mediante técnicas espectroelectroquímicas y fotoelectroquímicas para determinación del potencial que corresponde a la banda de valencia y banda de conducción.

### 6.1. Técnicas para determinación de borde de banda

La base de la aplicación de los materiales semiconductores nanoestructurados está dada por su estructura electrónica. La posición en energía de los bordes de banda constituye un parámetro de gran importancia para el entendimiento de las propiedades fisicoquímicas y fotoquímicas de estos materiales. Por lo tanto, es de interés la optimización de técnicas que permitan determinar los bordes de banda de conducción y valencia de semiconductores nanoestructurados.

La caracterización óptica de materiales semiconductores con confinamiento cuántico permite determinar el tamaño de los nanocristales y la energía de band gap como se mostró en la sección anterior, pero no permite conocer el valor absoluto de la energía asociada a los bordes de banda. Las técnicas comúnmente utilizadas para determinar los bordes de banda son la espectroscopía fotoelectrónica en aire (PESA)[1], la espectroscopía fotoelectrónica Ultra violeta (UPS) [2] y la voltametría cíclica (VC) [3]. Existen estudios recientes que demuestran que la estructura electrónica de los nanocristales está fuertemente asociada a sus características de química superficial [4]. Por otro lado, dado que estos nanocristales semiconductores presentan aplicación en dispositivos en los cuales se encuentran en contacto con un electrolito como se explicó en la sección 1.4, es de interés conocer sus niveles de energía en contacto con un electrolito. La técnica UPS permite determinar el borde de banda de valencia pero es realizada en alto vacío y puede modificar la química superficial debido a la desorción de especies. Por otro lado, la técnica PESA es realizada en aire, por lo cual no es representativa del semiconductor en contacto con un electrolito. En este sentido, la voltametría cíclica presenta una gran ventaja ya que permite determinar los niveles de energía sin modificar la química superficial y los valores obtenidos pueden ser asociados a un potencial de referencia. Es decir que las técnicas electroquímicas proveen información de los materiales en condiciones reales de funcionamiento y los valores obtenidos pueden referenciarse a una escala de energía absoluta.

La voltametría cíclica ha sido utilizada durante varias décadas en la determinación del “highest occupied molecular orbital” (HOMO) y el “lowest unoccupied molecular orbital” (LUMO) de especies moleculares con actividad redox [5]. Las nanopartículas semiconductoras también poseen niveles electrónicos discretos por lo cual esta técnica también es viable para su caracterización y se espera que los nanocristales sufran transferencia de carga en los bordes de banda de valencia y conducción [6].

La evaluación electroquímica de los nanocristales en dispersión presenta algunas desventajas: las nanopartículas presentan poca dispersión en los solventes polares utilizados normalmente en electroquímica, las concentraciones molares que pueden ser obtenidas en solución son muy bajas y los coeficientes de difusión son mucho menores comparados a los de las moléculas o iones en solución. En estas condiciones, la respuesta obtenida mediante voltametría cíclica es muy pequeña. Es por esto, que la mayoría de los reportes de evaluación electroquímica de nanocristales consiste en la caracterización de films de nanocristales soportados sobre un electrodo inerte como platino o carbono vítreo [3, 7]. Cuando el potencial aplicado mueve el nivel de Fermi del electrodo a un valor por encima del borde inferior de la banda de conducción puede observarse un proceso de reducción mediante la inyección electrónica a la banda de conducción como se esquematiza en la figura 6.1. Cuando el nivel de Fermi del electrodo se lleva a valores de energía menores al borde superior de la banda de valencia puede ocurrir un proceso de oxidación mediante la inyección de un hueco en la banda de valencia (o extracción de un electrón).

De acuerdo a lo descrito, durante una voltametría cíclica, la aparición de un pico de corriente de reducción a potenciales negativos permite obtener una energía para la banda de conducción y un pico de corriente de oxidación a potenciales positivos permite obtener un valor de energía para el borde de la banda de valencia.

Como se explicó en la sección 2.2, las técnicas espectroelectroquímicas han tomado relevancia en los últimos años debido a que se adiciona a la medida electroquímica un monitoreo en los cambios en la transmisión o luminiscencia como función del potencial aplicado a la muestra. Con este complemento es posible distinguir sin ambigüedad los niveles de energía de un material semiconductor [8]. En particular, las mediciones de absorbancia para estas técnicas involucran la preparación de un electrodo de trabajo con alta transmitancia. Por lo general, este electrodo consiste en un vidrio conductor con una película de nanopartículas.

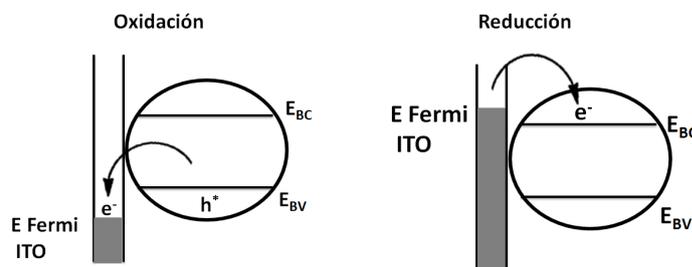


FIGURA 6.1: Representación esquemática de proceso de oxidación electroquímico y proceso de reducción electroquímico de un Quantum Dot soportado sobre un ITO.

Por otro lado, las técnicas fotoelectroquímicas permiten obtener fácil y rápidamente información acerca del borde de la banda de conducción. En este caso, la fotogeneración de portadores de carga da lugar a cambios en parámetros fotoelectroquímicos que pueden ser asociados con el valor de energía de la banda de conducción como se describirá en este capítulo.

Por lo comentado anteriormente se ha optado por la exploración, de técnicas tanto espectroelectroquímicas como fotoelectroquímicas para la caracterización de bordes de banda. En primer lugar, se describirán los procedimientos utilizados para la preparación de films nanocristalinos sobre ITO, tanto de CdSe como de CdS. Luego, se mostrarán los resultados obtenidos en la caracterización de estos electrodos mediante técnicas espectroelectroquímicas y fotoelectroquímicas.

## 6.2. Determinación de bordes de banda en nanocristales de CdSe mediante espectroelectroquímica

En esta sección se describe la caracterización electroquímica acoplada al registro del espectro de absorción de un ITO modificado con una película de QDots de CdSe coloidales preparados mediante el protocolo 1 descrito en la sección 5.2. Los nanocristales fueron dispuestos sobre el ITO mediante deposición electroforética. Este procedimiento permite obtener una película de QDots de CdSe sobre el ITO de modo homogéneo, sencillo y rápido [9, 10]. Como se observa en la figura 6.2 el espectro de absorción de nanocristales de CdSe no se modificó al ser depositados sobre ITO.

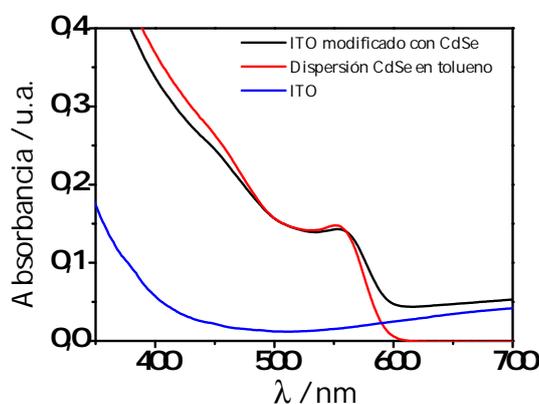


FIGURA 6.2: Espectro de absorción de nanocristales de CdSe depositados mediante electroforesis sobre ITO desde una mezcla de acetonitrilo/tolueno 1:5 (v/v) con aplicación de 20 V entre dos ITOs.

Este electrodo fue caracterizado en primera instancia realizando cronoamperometrías a distintos potenciales positivos durante un tiempo prolongado. El cambio en la densidad óptica que se muestra en la figura 6.3a fue registrado luego de 30 min de aplicación de potencial constante. Se observa que al aplicar 0,5 V ó 1,0 V no hubo cambios en la densidad óptica de la película de nanocristales de CdSe. Cuando se aplicó durante el mismo tiempo un potencial de 1,5 V se observó una variación en la densidad óptica del electrodo. Esto sugiere que hay un cambio en el espectro de absorción inducido electroquímicamente para potenciales de por lo menos 1,5 V.

Se identifica una disminución en la densidad óptica que corresponde con el máximo de absorción de los nanocristales de CdSe en dispersión de tolueno y también hay un aumento de la densidad óptica en todo el rango de longitudes de onda registrado. Esto sugiere la oxidación electroquímica del CdSe (generando una disminución de  $\Delta DO$ ), que posiblemente de lugar a la formación de productos en la película (dando lugar a un aumento de  $\Delta DO$ ) con diferentes propiedades ópticas. La oxidación de la película de nanocristales puede dar lugar a especies que o bien absorban o dispersen luz en el rango visible dando lugar a un aumento en  $\Delta DO$ .

Se llevó a cabo una deconvolución de la señal óptica obtenida para estimar la cantidad de densidad óptica de CdSe perdida por oxidación electroquímica. Para esto se consideró que la señal de  $\Delta DO$  obtenida en la medida espectroelectroquímica es la suma de dos contribuciones:

$$\Delta DO_{Total} = \Delta DO_{CdSe} + \Delta DO_{Productos} \quad (6.1)$$

En la expresión 6.1  $\Delta DO_{CdSe}$  es negativa y  $\Delta DO_{Productos}$  es positiva. La contribución  $\Delta DO_{CdSe}$  se estimó tomando como referencia una línea de base que consiste en la extrapolación del espectro total en el rango de longitud de onda en que los QDots de CdSe no absorben como se muestra en la figura 6.3b. Considerando esta línea de base se estima la  $\Delta DO_{CdSe}$  tomando como referencia el espectro en solución de los QDots de CdSe. Para obtener la contribución  $\Delta DO_{Productos}$  se procedió del siguiente modo:

$$\Delta DO_{Total} - \Delta DO_{CdSe} = \Delta DO_{Productos} \quad (6.2)$$

En la figura 6.3b se muestra a modo de ejemplo la deconvolución de un cambio de señal óptica en sus dos contribuciones.

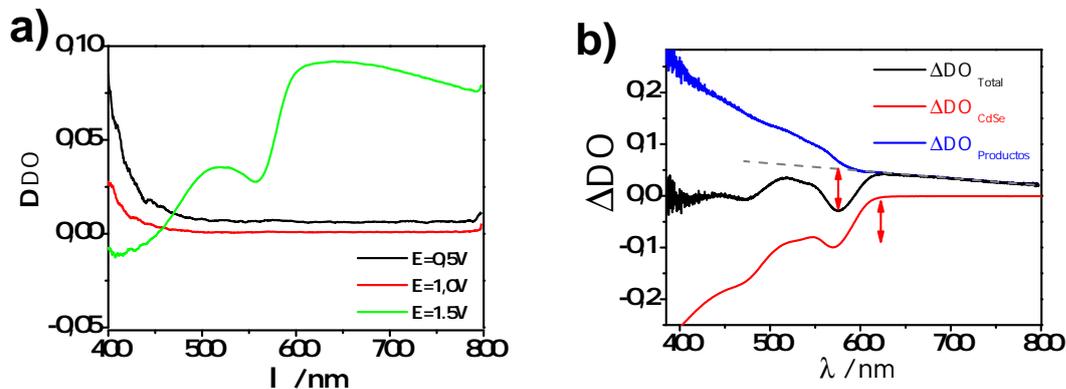


FIGURA 6.3: a) Variación en densidad óptica luego de 30 min de cronamperometría para cada potencial de electrodo de ITO|CdSe en  $\text{LiClO}_4$  0,1 M en acetronitrilo; Electrodo de referencia  $\text{Ag}_{(s)}$ ; Contraelectrodo  $\text{Pt}_{(s)}$ . b) Ejemplo de deconvolución de  $\Delta DO_{Total}$  en las contribuciones propuestas.

Para analizar en mayor profundidad el proceso de oxidación electroquímica de los QDots de CdSe se preparó un nuevo electrodo de ITO con nanocristales de CdSe y se analizaron los cambios en densidad óptica durante una cronamperometría realizada a 2,0 V.

En la figura 6.4 se muestra el perfil de corriente obtenido durante la aplicación de potencial. En el inset de la figura se muestran las contribuciones al cambio óptico para distintos tiempos obtenidos a partir de la deconvolución de  $\Delta DO_{Total}$ .

El perfil de corriente durante la cronoamperometría muestra un aumento hasta alcanzar un máximo alrededor de 5min de aplicación de potencial y luego una disminución de corriente. Se observa que la variación en densidad óptica que corresponde a los nanocristales de CdSe es cero hasta que se alcanza el máximo de corriente. Del mismo modo, el cambio en señal óptica que corresponde a los productos comienza a desarrollarse luego del máximo de corriente. Luego, en la medida que la corriente disminuye ambas contribuciones a  $\Delta DO_{Total}$  alcanzan un valor estacionario.

Los resultados obtenidos pueden interpretarse del siguiente modo: al aplicar un potencial de oxidación por un tiempo prolongado la superficie se hace más susceptible a la transferencia de carga y la corriente aumenta. Esto podría deberse a la oxidación de los ligandos de los QDots de CdSe que se encuentran en contacto con el ITO. Esto permitiría un mejor contacto eléctrico entre el núcleo inorgánico de los QDots y el ITO. Llegado este punto de mejora en el contacto eléctrico es posible la inyección de huecos en la banda de valencia de CdSe, u oxidación de los QDots de CdSe. Esto se encuentra evidenciado por la pérdida de señal óptica identificada de los QDots de CdSe que comienza luego del máximo de corriente. La corriente asociada al proceso de oxidación decae mientras el tiempo de aplicación de potencial transcurre, mientras que los cambios en densidad óptica alcanzan un valor estacionario como se observa en el inset de la figura 6.4.

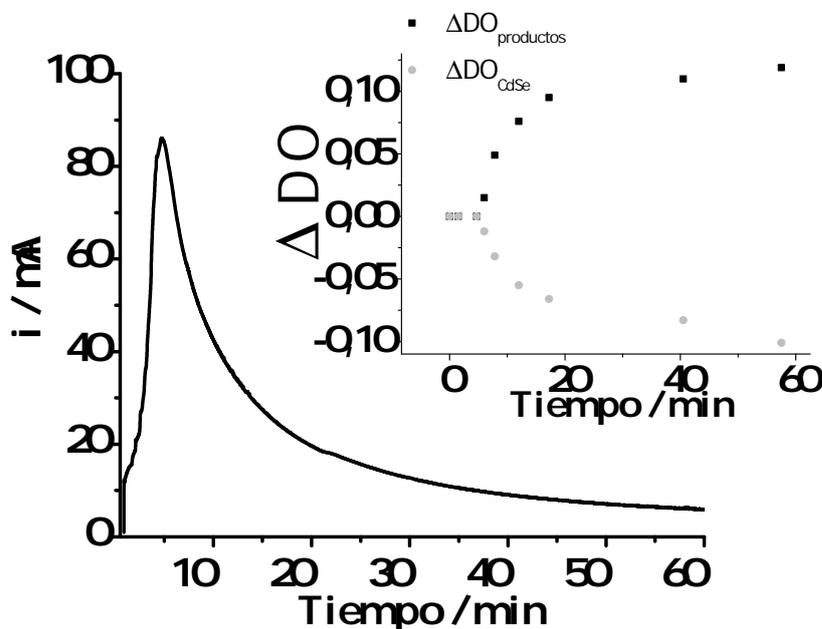


FIGURA 6.4: Perfil de corriente durante cronoamperometría a 2,0V de electrodo de ITO|CdSe en  $\text{LiClO}_4$  0,1M en acetonitrilo. Inset:  $\Delta DO_{\text{Productos}}$  y  $\Delta DO_{\text{CdSe}}$  ( $\lambda=528\text{nm}$ ) obtenidos de la deconvolución de  $\Delta DO_{\text{Total}}$  a distintos tiempos durante la cronoamperometría.

Respecto a los productos formados puede considerarse que la inyección de huecos en los

QDots puede producir la oxidación del  $\text{Se}^{2-}$  a selenio metálico. Por otro lado, si en la etapa inicial de la cronoamperometría se pierde material orgánico o ligandos pueden quedar sitios superficiales expuestos. En este caso, especies de  $\text{Cd}^{2+}$  superficiales pueden reaccionar para formar CdO. Tanto el Se metálico como el CdO absorben en el rango visible [11, 12]. Si bien esto constituye una explicación plausible, no es el objetivo de esta tesis la determinación de las especies formadas durante la medida electroquímica.

En las condiciones de medida utilizadas fue posible identificar la oxidación electroquímica de QDots de CdSe, lo cual fue evidenciado por los cambios en las propiedades ópticas de los nanocristales. El potencial que corresponde a la banda de valencia en las condiciones utilizadas es de 1,5 V.

### 6.3. Determinación de borde de banda en nanocristales de CdS

#### 6.3.1. Espectroelectroquímica de nanocristales de CdS

En la sección anterior se mencionó que los ligandos provenientes del medio de síntesis de nanocristales coloidales de CdSe podrían ser un impedimento para la transferencia de carga y evaluación electroquímica de este material. Por lo tanto, se optó por el estudio de nanocristales de CdS preparados mediante *SILAR* (Successive Ioinic Layer Adsorption and Reaction) que consiste en un proceso que no involucra el uso de ligandos orgánicos.

El procedimiento *SILAR* es llevado a cabo en solución, permite la deposición de variados materiales, y es utilizado comúnmente para la preparación de películas delgadas de semiconductores. El sustrato sobre el cual se soporta el film es sumergido secuencialmente en una solución que contiene  $\text{Cd}^{2+}$  y luego en otra que contiene  $\text{S}^{2-}$  [13], realizando lavados con agua deionizada entre cada paso de inmersión. El propósito de este enjuague es remover iones que no se encuentran adsorbidos específicamente, dejando una monocapa de iones específicamente adsorbidos sobre el sustrato (más los contraiones que neutralizan esta monocapa). La monocapa de iones adsorbidos reacciona químicamente con los iones de carga opuesta durante la segunda inmersión formando idealmente una monocapa de CdS. Estos pasos se consideran un ciclo *SILAR* y el proceso es repetido hasta obtenerse el espesor de película requerido. Este procedimiento sencillo permite la preparación de nanocristales de CdS sobre un sustrato [14].

Se llevó a cabo este procedimiento sobre un electrodo de ITO utilizando soluciones de acetato de cadmio 0,01 M y sulfuro de sodio 0,01 M en medio acuoso. El electrodo se dejó sumergido durante 2 min en cada solución con agitación constante y se enjuagó con agua deionizada durante 10 s entre soluciones. En la figura 6.5 se muestra el espectro de absorción de un electrodo de ITO sobre el cual se realizaron 60 ciclos *SILAR* utilizando las concentraciones descriptas.

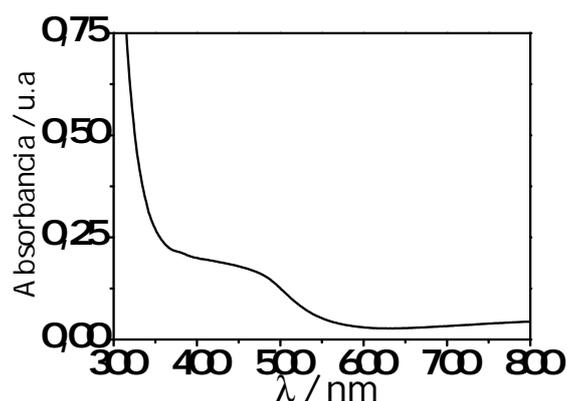


FIGURA 6.5: Espectro de absorción de película de CdS preparada sobre ITO mediante la técnica SILAR.

Se realizó la caracterización espectroelectroquímica del ITO sobre el cual se depositaron nanocristales de CdS. Se realizó una voltametría cíclica en acetonitrilo purgado con  $N_2$  y se registró durante toda la medida la densidad óptica del electrodo de trabajo. En la figura 6.6 se muestran los resultados obtenidos.

En primer lugar, se realizó una voltametría cíclica (VC1, ver figura 6.6a) con sentido de barrido negativo desde 0,5 V hasta -1,0 V. Durante el barrido en este rango de potencial no se registraron señales de reducción u oxidación. Luego se realizó una voltametría cíclica (VC2, 2 ciclos) desde 0,0 V hasta 2,5 V en el barrido directo y luego hasta -0,25 V en el barrido inverso. En el primer ciclo, se observó una señal de oxidación. Respecto al registro óptico, se evidenció una variación en la densidad óptica durante la VC2 durante el primer ciclo; este resultado se muestra en la figura 6.6b. En este gráfico se observa que las propiedades ópticas del film permanecieron constantes hasta que se alcanzó un potencial de 2,0 V. A partir de este potencial se evidenció la disminución de señal óptica al máximo de absorbancia del CdS (450 nm) hasta alcanzar un potencial de 2,5 V. En el barrido inverso en dirección negativa no se observó la recuperación de la señal óptica por lo cual este cambio fue irreversible. En el segundo ciclo de la VC2 el pico de oxidación ya no se visualizó.

Por último, luego de realizar la VC2, se realizó una tercera voltametría cíclica, VC 3, que fue llevada a cabo desde 0,5 V hasta -1,0 V. En esta última no se evidenciaron señales de corriente de oxidación o reducción. Tampoco se evidenciaron cambios ópticos en el electrodo de trabajo, con lo cual, la señal óptica asociada a CdS no fue recuperada.

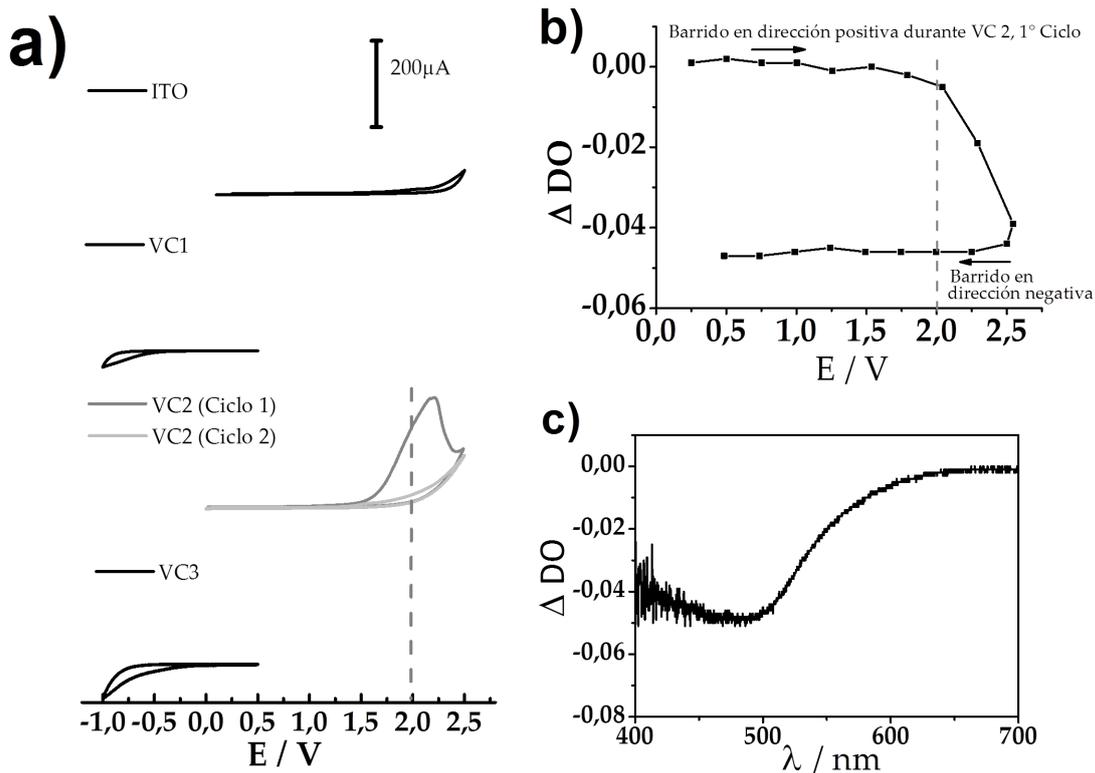
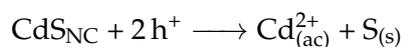


FIGURA 6.6: a) VC de ITO modificado con nanocristales de CdS. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}_{(s)}$ ; Contraelectodo:  $\text{Pt}_{(s)}$ , electrolito  $\text{LiClO}_4$  0,5 mM en acetonitrilo, atmósfera de  $\text{N}_2(g)$ , Velocidad de barrido  $25 \text{ mVs}^{-1}$  b) Variación de densidad óptica registrada a 450 nm durante VC2, primer ciclo. c) Espectro de variación de densidad óptica en luego de VC2.

En la figura 6.6c se muestra todo el espectro de la variación en densidad óptica del electrodo luego de realizados los 2 ciclos de la VC2. Se observó la pérdida de densidad óptica que presenta la misma forma espectral de absorción del CdS sobre ITO, sin observarse otros cambios. Esto sugiere el CdS se oxidó a partir de 2,0 V. La siguiente reacción muestra las especies que pueden obtenerse tras la inyección de huecos en los nanocristales de CdS:



Es posible decir entonces que en estas condiciones de medida se logró inyectar huecos en los nanocristales, lo cual fue evidenciado por el pico de oxidación y la pérdida de densidad óptica. De esta manera fue posible estimar el potencial de la banda de valencia de nanocristales de CdS en las condiciones de medida que fue de 2,0V.

Respecto al barrido en sentido catódico, no se observó inyección electrónica en la banda de conducción evidenciada ya sea por un pico de corriente negativa, o por la observación de corrimiento de Burstein-Moss durante las VC1 y VC3.

En base a los resultados obtenidos puede decirse que fue posible la identificación del borde de banda de valencia para CdS lo cual se confirma por la forma espectral de la variación de densidad óptica que se corresponde con la del CdS y una clara señal electroquímica de oxidación.

### 6.3.2. Foelectroquímica de nanocristales de CdS sobre ITO

Debido a que las técnicas espectroelectroquímicas derivaron en una pérdida del material de estudio por inestabilidad de los mismos en las condiciones de medición, se recurrió a la utilización de técnicas fotoelectroquímicas. Las técnicas fotoelectroquímicas permiten determinar el valor de la banda de conducción fácilmente. Es por esto que se preparó una nueva superficie mediante 60 ciclos SILAR de CdS para realizar la caracterización fotoelectroquímica.

En primer lugar se caracterizaron las propiedades fotoelectroquímicas de la superficie. Se realizó una curva de corriente potencial bajo iluminación y en oscuridad. Para esto se realizó una cronoamperometría y se realizó una medida de fotocorriente como se describió en la sección 2.1.3. Se iluminó la superficie para evaluar la fotocorriente en un rango de potencial de  $-0,7$  V a  $0,2$  V y en base a esta información se construyó la curva IV.

En la figura 6.7 se muestran los resultados obtenidos. En primer lugar, se muestra la medida de la corriente bajo iluminación utilizando una lámpara de arco de Xe. En este caso el electrolito utilizado fue  $\text{Na}_2\text{S}_{(\text{ac})}$   $1,0$  M y el electrodo de referencia  $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{S}$ .

La curva IV corresponde con el comportamiento descrito en la sección 2.1.1 para un semiconductor en contacto con un electrolito al ser iluminado.

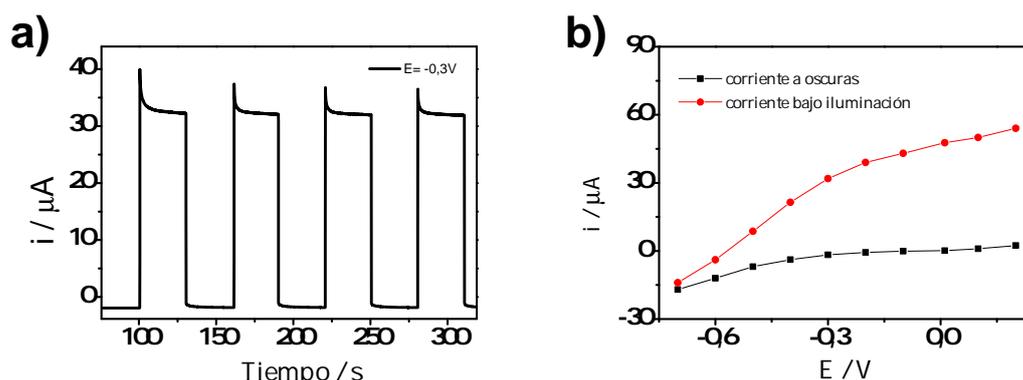


FIGURA 6.7: a) Fotocorriente medida en electrodo de ITO modificado con nanopartículas de CdS a  $-0,3$  V b) Curva IV para electrodo de ITO modificado con nanopartículas de CdS

Un método sencillo para obtener el borde de banda de conducción es a través de la dependencia de la fotocorriente con el potencial. En un electrodo que presenta nanocristales la separación de cargas fotogeneradas no está controlada por un gradiente de potencial sobre la región de carga espacial dado que el tamaño de los nanocristales es muy pequeño para sostener una capa de agotamiento efectiva. En este caso, la fotocorriente está determinada por la eficiencia de transferencia del electrón y el hueco al electrolito o al circuito externo. Normalmente, se considera que los huecos reaccionan inmediatamente en la superficie de estas partículas y los electrones pueden ser transferidos al electrodo que soporta al semiconductor asumiendo que el nivel de Fermi del ITO es lo suficientemente positivo respecto a la banda de conducción del semiconductor. Al mover el potencial de Fermi en sentido catódico, éste alcanza el valor de la banda de conducción del material semiconductor [15]. Dado que en este caso no está favorecida, la colección de electrones la fotocorriente se ve inhibida como se muestra esquemáticamente en la figura 6.8.

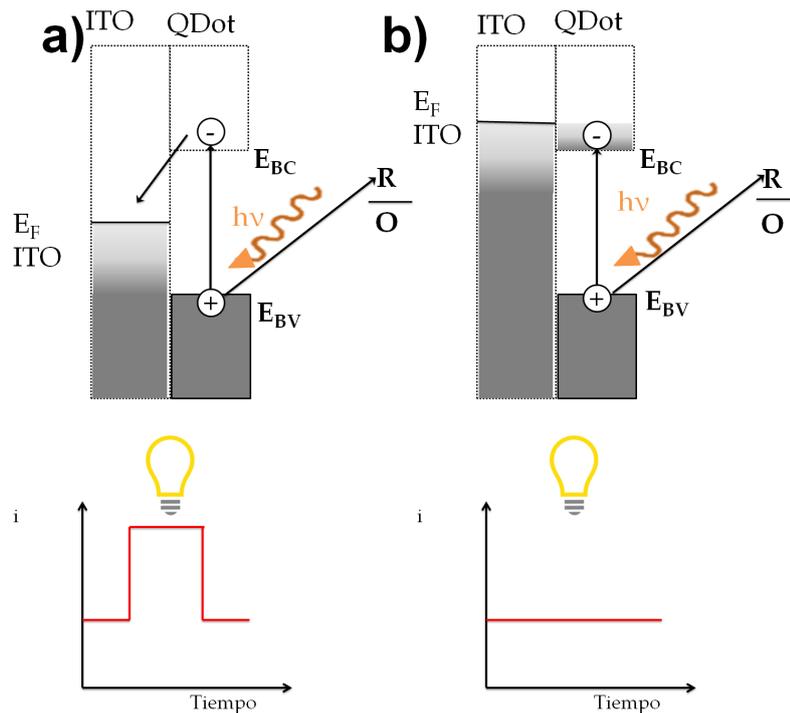


FIGURA 6.8: Esquema de bandas y señal de corriente esperada cuando a) el nivel de Fermi se encuentra en el band gap b) llega al valor de banda de conducción

Para realizar la caracterización del comienzo de fotocorriente en el electrodo de nanocristales de CdS sobre ITO se procedió a realizar 3 barridos lineales (BL) con dirección de barrido negativa con ciclos de iluminación oscuridad. En primer lugar se realizó un barrido lineal a una velocidad de  $5\text{mVs}^{-1}$  en un rango de 0,3 V hasta -1,0 V (BL1). Esto permitió obtener una primera aproximación acerca de la zona de potencial en la cual se inhibe la fotocorriente. En este barrido se observa que la fotocorriente se inhibe en un rango de potencial de entre -0,6 V y -0,8 V. Es por esto que se realizó un nuevo barrido lineal pero a una menor velocidad de barrido,  $1\text{mVs}^{-1}$  para obtener mayor resolución, desde -0,5 V hasta -1,0 V (BL 2). En este caso se obtiene información en un rango de potencial más acotado. Por último, se realizó un tercer barrido lineal (BL3) a  $1\text{mVs}^{-1}$  para determinar el valor de potencial más cercano en un rango de -0,75 V a -0,9 V. Este barrido se muestra aumentado en el inset de la figura 6.9 y muestra claramente cuál es el valor de potencial al cual comienza la fotocorriente.

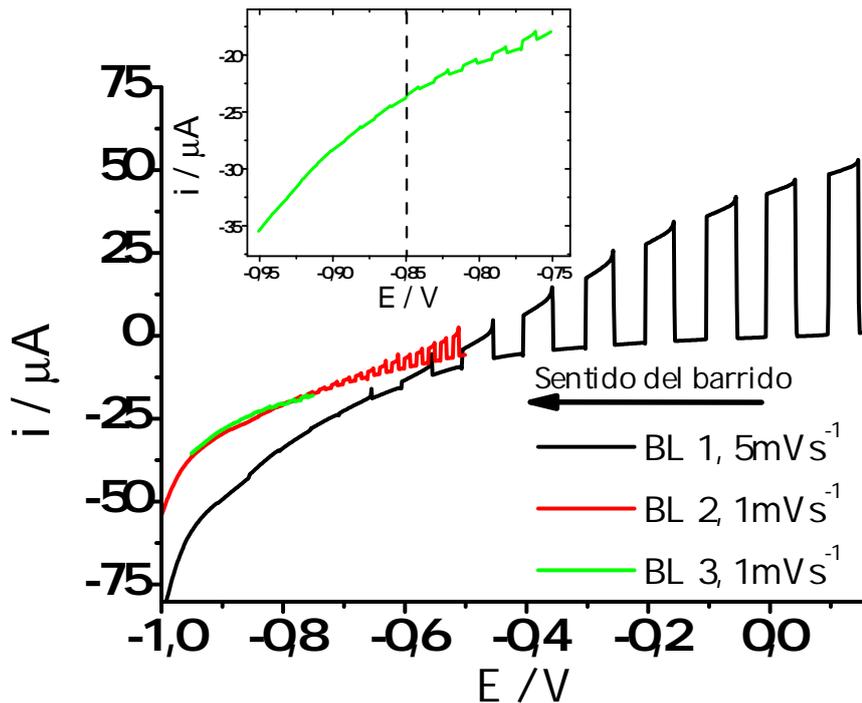


FIGURA 6.9: Barrido lineal realizado con ciclos de luz oscuridad para electrodo de ITO con CdS

A partir del BL 3 puede determinarse que el comienzo de la fotocorriente ocurre a un potencial de  $-0,85\text{V}$ , lo cual significa que para ese potencial ya se alcanzó el borde de banda de conducción.

#### 6.4. Conclusiones parciales del capítulo 6

Se logró la preparación de films de nanocristales coloidales de CdSe sobre ITO mediante deposición electroforética. Estas superficies pudieron ser caracterizadas mediante técnicas espectroelectroquímicas en medio orgánico. La exposición de este film por un tiempo prolongado a un potencial oxidativo dio lugar a la oxidación de los nanocristales que fue evidenciada por cambios en la densidad óptica del film. Este estudio permitió estimar el valor de borde de banda de valencia de QDots de CdSe en medio orgánico a  $1,5\text{V}$ .

Se logró la preparación de films de nanocristales de CdS sobre ITO mediante el procedimiento de SILAR. Estas superficies fueron caracterizadas mediante técnicas espectroelectroquímicas que permitieron estimar el valor de borde de banda de valencia de nanocristales de CdS en medio orgánico a  $2,0\text{V}$ . Por otro lado, se estimó el valor de la banda de conducción de los nanocristales de CdS mediante técnicas fotoelectroquímicas, que presentó un valor de  $-0,85\text{V}$  en medio acuoso.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Jacek Jasieniak, Marco Califano y Scott E. Watkins. «Size-dependent valence and conduction band-edge energies of semiconductor nanocrystals». En: *ACS Nano* 5.7 (2011), págs. 5888-5902.
- [2] Quinten A. Akkerman, Marina Gandini, Francesco Di Stasio, Prachi Rastogi, Francisco Palazon, Giovanni Bertoni, James M. Ball, Mirko Prato, Annamaria Petrozza y Liberato Manna. «Strongly emissive perovskite nanocrystal inks for high-voltage solar cells». En: *Nature Energy* 2.2 (2017), págs. 1-7.
- [3] Erol Kucur, Jürgen Riegler, Gerald A. Urban y Thomas Nann. «Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry». En: *Journal of Chemical Physics* 119.4 (2003), págs. 2333-2337.
- [4] Patrick R. Brown, Donghun Kim, Richard R. Lunt, Ni Zhao, Mounqi G. Bawendi, Jeffrey C. Grossman y Vladimir Bulović. «Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange». En: *ACS Nano* 8.6 (2014), págs. 5863-5872.
- [5] Rebecca Y. Lai, James J. Fleming, Brad L. Merner, Rudolf J. Vermeij, Graham J. Bodwell y Allen J. Bard. «Electrogenerated Chemiluminescence. 74. Photophysical, Electrochemical, and Electrogenerated Chemiluminescent Studies of Selected Nonplanar Pyrenophanes». En: *Journal of Physical Chemistry A* 108.3 (2004), págs. 376-383.
- [6] L. E. Brus. «A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites». En: *The Journal of Chemical Physics* 79.11 (1983), págs. 5566-5571.
- [7] Nikolai Osipovich, Sergey K. Poznyak, Vladimir Lesnyak y Nikolai Gaponik. «Cyclic voltammetry as a sensitive method for in-situ probing of chemical transformations in quantum dots». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016), págs. 1-6.
- [8] R. Clayton Shallcross, Yilong Zheng, S. Scott Saavedra y Neal R. Armstrong. «Determining Band-Edge Energies and Morphology-Dependent Stability of Formamidinium Lead Perovskite Films Using Spectroelectrochemistry and Photoelectron Spectroscopy». En: *Journal of the American Chemical Society* 139.13 (2017), págs. 4866-4878.
- [9] Khatijah A. Yaacob, Liang Shu Yi y Muhamad Nizam Ishak. «Deposition and characterization of CdSe nanoparticles layer on ITO/PET flexible substrate by electrophoretic deposition». En: *AIP Conference Proceedings* 1865 (2017), págs. 1-6.
- [10] Shengguo Jia, Sarbajit Banerjee e Irving P. Herman. «Mechanism of the electrophoretic deposition of CdSe nanocrystal films: Influence of the nanocrystal surface and charge». En: *Journal of Physical Chemistry C* 112.1 (2008), págs. 162-171.
- [11] A. J. Varkey y A. F. Fort. «Transparent conducting cadmium oxide thin films prepared by a solution growth technique». En: *Thin Solid Films* 239.2 (1994), págs. 211-213.
- [12] M. A. Gilleo. «Optical absorption and photoconductivity of amorphous and hexagonal selenium». En: *The Journal of Chemical Physics* 19.10 (1951), págs. 1291-1297.

- 
- [13] Elena Rabinovich y Gary Hodes. «Effective bandgap lowering of CdS deposited by successive ionic layer adsorption and reaction». En: *Journal of Physical Chemistry C* 117.4 (2013), págs. 1611-1620.
- [14] Cecilia I. Vázquez, Ana M. Baruzzi y Rodrigo A. Iglesias. «Charge Extraction from TiO<sub>2</sub> Nanotubes Sensitized with CdS Quantum Dots by SILAR Method». En: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.6 (2016), págs. 1515-1521.
- [15] Gokul V. Govindaraju, Garrett P. Wheeler, Dongho Lee y Kyoung Shin Choi. «Methods for electrochemical synthesis and photoelectrochemical characterization for photoelectrodes». En: *Chemistry of Materials* 29.1 (2017), págs. 355-370.



## Capítulo 7

# Caracterización Fotoelectroquímica de Nanotubos de $\text{TiO}_2$ Sensibilizados con Nanocristales de CdSe

En este capítulo se expone el estudio de sensibilización óptica de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con nanocristales de CdSe. Se muestran los resultados de caracterización fotoelectroquímica de membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizadas con nanocristales de CdSe mediante adsorción directa. Se muestran los resultados de la sensibilización con nanocristales de CdSe que presentan distinta morfología. Por último, se exhiben resultados de la sensibilización con nanocristales de CdSe que presentan piridina en su capa pasivante.

### 7.1. Modificación de nanotubos de $\text{TiO}_2$ por adsorción directa de nanocristales de CdSe de distinta morfología.

El fotoánodo de una celda solar sensibilizada con QDots se obtiene mediante la modificación superficial de un óxido semiconductor nanoestructurado con QDots que presentan la correcta alineación de bandas y absorción óptica en el rango visible. El cubrimiento superficial es un factor relacionado a la eficiencia ya que cuanto mayor es la cantidad de sensibilizador óptico en el fotoánodo mayor es la cantidad de fotones que pueden ser absorbidos para generar corriente [1].

Los QDots pueden disponerse sobre el fotoánodo a partir de precursores en solución como es el caso de SILAR [2], deposición de baño químico [3] o electrodeposición [4]. Aunque estas técnicas permiten obtener grandes cubrimientos y un contacto directo con la película de  $\text{TiO}_2$  es más dificultoso el control preciso del tamaño de las partículas y su cristalinidad, y por lo tanto de sus propiedades fisicoquímicas. La deposición coloidal es una metodología simple que permite disponer QDots uniformemente distribuidos sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  mediante la adsorción directa de nanocristales coloidales [5]. La adsorción directa de QDots de CdSe sobre nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  se logra al sumergir un electrodo en una dispersión concentrada de nanocristales de CdSe. La adsorción de estos nanocristales sobre el  $\text{TiO}_2$  presenta un comportamiento de Langmuir [6].

En esta sección se muestran los resultados de la sensibilización de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con nanocristales de CdSe que presentan distinta morfología mediante adsorción directa.

En primer lugar se realizó la modificación de membranas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> de longitud de 4 μm con QDots de CdSe (protocolo 1). Para esto se sumergió un electrodo con una membrana de nanotubos en una dispersión concentrada de QDots en tolueno. Para monitorear la adsorción de QDots sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub> se registró la absorbancia de la dispersión de nanocristales de CdSe en función del tiempo de inmersión del electrodo.

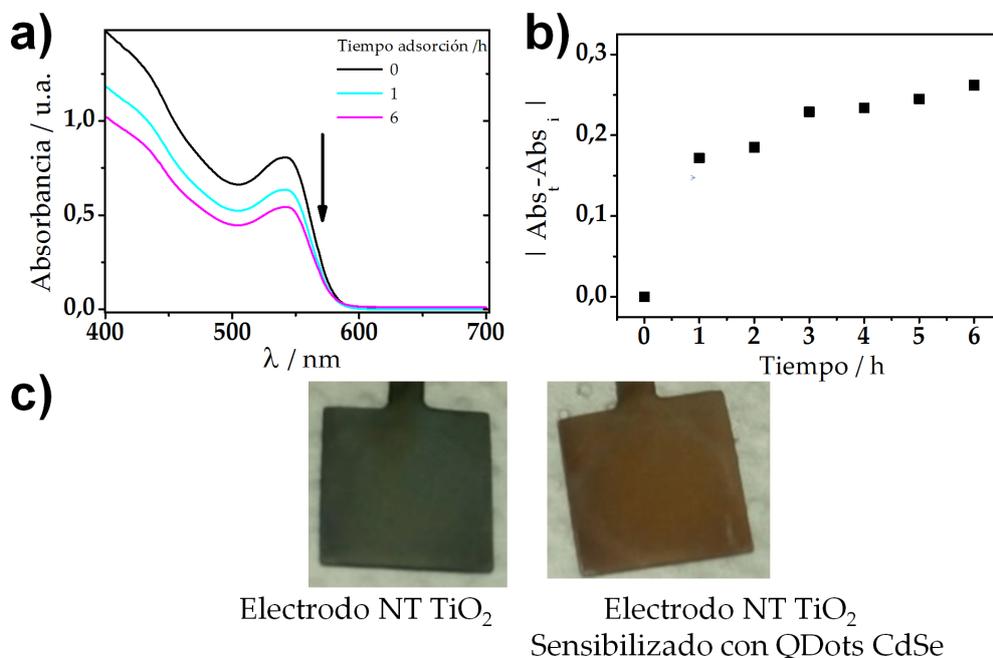


FIGURA 7.1: a) Espectros de absorción de dispersión de nanocristales de CdSe expuesta a electrodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. b) Variación de la absorbancia de nanocristales de CdSe en función del tiempo. c) Fotografía de electrodo de NT de TiO<sub>2</sub> y NT de TiO<sub>2</sub> sensibilizados con QDots de CdSe.

En la figura 7.1a se observa que la absorbancia correspondiente a los nanocristales dispersos en tolueno decrece cuando se expone a una membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Esto muestra que los nanocristales de CdSe pasan de la dispersión a la superficie de los nanotubos. En la figura 7.1b se muestra que la disminución de absorbancia llega a un valor estacionario alrededor de 6 horas de exposición a la membrana. Se observa que el electrodo presenta, luego de la inmersión, la coloración propia de los QDots (Ver figura 7.1c).

Se realizó la curva IV de la membrana de nanotubos antes de la exposición a los QDots y luego de ser expuesta a la dispersión de QDots. Para esto se dispuso el electrodo en una celda electroquímica. En esta celda, se utilizó Na<sub>2</sub>S<sub>(ac)</sub> 1,0M como electrolito, un electrodo de referencia de Ag|Ag<sub>2</sub>S y un contraelectrodo de platino.

Para determinar la curva IV del fotoánodo en la celda electroquímica se midieron los perfiles de corriente bajo ciclos de iluminación oscuridad en un rango de potencial desde -100 mV hasta 600 mV. Algunos de estos perfiles se muestran en la figura 7.2a.

La curva IV obtenida a partir de los perfiles de fotocorriente estacionarios se muestra en la figura 7.2b. En la misma figura se muestra la curva IV en las mismas condiciones del electrodo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> antes de ser sensibilizado.

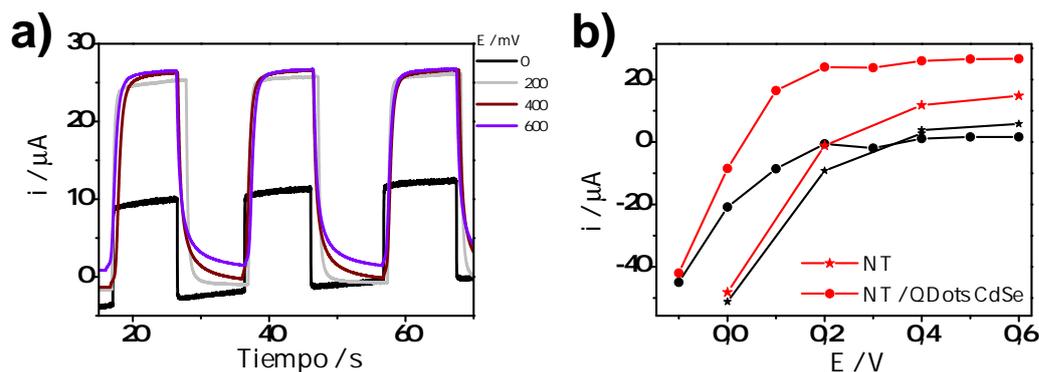


FIGURA 7.2: a) Perfiles de corriente a distintos potenciales de fotoánodo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados con QDots de CdSe b) Curva IV de membrana de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y de la misma membrana luego de ser sensibilizada con QDots de CdSe. Se muestra la corriente a oscuras (Negro) y bajo iluminación (Rojo)

Se observa en la curva IV que luego de la adsorción de QDots de CdSe la fotocorriente se incrementa. Esto muestra que la sensibilización óptica de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fue posible mediante la adsorción directa de QDots de CdSe. La fotocorriente depende del potencial aplicado y se incrementa al aplicar un potencial de 200 mV, presentando un valor constante de fotocorriente para mayores potenciales aplicados.

Se utilizaron nanocristales coloidales de CdSe con morfología de tipo tetrapods para modificar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a fin de establecer si existe un efecto de la morfología en el proceso de adsorción sobre  $\text{TiO}_2$ . Para esto se realizó la sensibilización del mismo electrodo para evitar variabilidad. La sensibilización se llevó a cabo sumergiendo la membrana de nanotubos en 1,5 mL de una dispersión de nanocristales de CdSe de 1,5 unidades de absorbancia durante 6 h.

En primer lugar se realizó la sensibilización con QDots de CdSe y la caracterización fotoelectroquímica. En este caso la disminución de absorbancia de la dispersión fue de 0,27. Para poder reutilizar el mismo electrodo y comparar la respuesta de fotocorriente fue necesario remover el depósito de QDots entre medidas. Para ello se realizó una limpieza que consistió en el lavado de la membrana de nanotubos en  $\text{HNO}_3$  1 M durante 4 horas y posteriormente un tratamiento térmico durante 4 h a  $400^\circ\text{C}$ . Esta limpieza permite la remoción completa de nanocristales de CdSe sin la modificación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y por lo tanto, la reutilización del electrodo de nanotubos [7].

Luego, el electrodo de nanotubos fue sumergido en una dispersión de tetrapods de CdSe durante 6 h. En este caso, la variación de absorbancia de la dispersión fue de 0,23 unidades de absorbancia. En la figura 7.3 se muestra la respuesta de fotocorriente para el mismo electrodo sensibilizado con QDots y con tetrapods de CdSe.

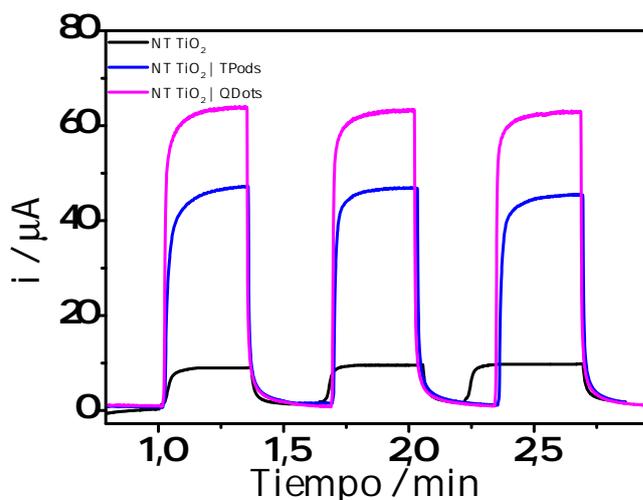


FIGURA 7.3: Perfiles de corriente bajo luz y oscuridad de fotoánodo polarizado a 300 mV de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con distintas morfologías de CdSe.

Ambas morfologías permiten sensibilizar los nanotubos ya que la corriente aumentó luego de la adsorción de los nanocristales sobre  $\text{TiO}_2$ . En el caso mostrado se observa que la fotocorriente medida es mayor para los QDots respecto a los tetrapods. Esto puede relacionarse con la variación de absorbancia de la dispersión en la cual se sumergió el electrodo ya que hubo mayor variación de absorbancia en la dispersión de QDots. Esto significa que habrá mayor absorción de fotones en el electrodo sensibilizado con QDots.

Los nanocristales utilizados para esta comparación presentan el mismo ligando y el mismo cubrimiento superficial. Las muestras utilizadas para esta medición fueron caracterizadas mediante análisis termogravimétrico y los resultados fueron expuestos en el capítulo 5. Se determinó que ambas morfologías presentaron el mismo cubrimiento superficial de moléculas orgánicas.

Durante el proceso de purificación es posible extraer parte de la capa de ligandos de los nanocristales. La interacción de QDots de CdSe sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se ve fuertemente influenciada por el número de pasos de purificación. La adsorción de nanocristales sobre  $\text{TiO}_2$  se incrementa notablemente cuando el número de pasos de purificación aumenta [6]. Es decir que para establecer comparaciones es necesario controlar rigurosamente la purificación luego de la síntesis. Este fue el caso para los resultados mostrados, donde las muestras utilizadas fueron purificadas con exactamente el mismo número de pasos de limpieza y la misma relación de volúmenes. Los análisis de termogravimetría permitieron establecer cubrimientos del mismo orden, de alrededor de 3 y 4 moléculas de ácido mirístico por  $\text{nm}^2$ .

Es por esto que puede decirse que los QDots presentaron mayor adsorción sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y por lo tanto presentaron mejor sensibilización que los tetrapods. Esta diferencia en la adsorción no está dada por diferencias en la capa de ligandos de cada morfología ya que presentaron los mismos pasos de purificación y fue probado mediante TGA que presentaban el mismo cubrimiento superficial.

## 7.2. Modificación de nanotubos de $\text{TiO}_2$ por adsorción directa de nanocristales de CdSe con piridina como ligando.

Los QDots preparados mediante el método de inyección en caliente presentan ligandos que provienen del medio de síntesis y son comúnmente moléculas de largas cadenas alifáticas. Estas cadenas pueden dificultar el contacto de los QDots con el  $\text{TiO}_2$  y por lo tanto obstaculizar la transferencia electrónica al  $\text{TiO}_2$ . Watson et al. han demostrado un aumento en la velocidad de inyección de carga desde QDots de CdSe a  $\text{TiO}_2$  en la medida en que disminuye el largo de la cadena alifática que pasiva la superficie de los nanocristales de CdSe [8]. El uso de moléculas bifuncionales que permitan un anclaje covalente sobre el óxido, si bien permiten un control minucioso del cubrimiento muestran menores velocidades de inyección electrónica [6].

En base a lo expuesto, resulta de interés el estudio de la sensibilización óptica del óxido semiconductor desde un enfoque de los ligandos que rodean a los QDots. Por este motivo, se llevó a cabo la sensibilización óptica de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con nanocristales de CdSe con distintas moléculas orgánicas en su capa de ligandos.

Como se comentó en el capítulo 5, los nanocristales coloidales de CdSe preparados mediante el método de inyección en caliente presentan ácido mirístico como ligando luego de la purificación. En la sección 5.5.3 del mismo capítulo, fue mostrado que es posible intercambiar el ácido mirístico por piridina en tetrapods de CdSe. La piridina es un ligando de mucho menor tamaño que el ácido mirístico utilizado en la síntesis, ya que consiste en un heterociclo de 6 átomos, mientras que el ácido mirístico presenta una cadena alifática de 14 carbonos. Resulta de interés estudiar la interacción de nanocristales de CdSe que presenten piridina como ligando sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Cuando la piridina intercambia el ácido mirístico sobre nanocristales tipo tetrapods, éstos pueden dispersarse en piridina y metanol. Esto implica que la nueva capa de ligandos modificó las características de los nanocristales, dando lugar a una interacción favorable con solventes polares. Los nanocristales de CdSe que presentan piridina como ligando en su capa pasivante se designan como CdSe@PI.

En primer lugar, se evaluó si era viable la adsorción de estos nanocristales sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Para esto se sumergió un electrodo de nanotubos en una dispersión de tetrapods de CdSe@PI utilizando piridina como solvente (1,5 unidades de absorbancia). La caracterización fotoelectroquímica se muestra en la figura 7.4 donde se observa que la fotocorriente aumentó cuando el electrodo fue expuesto a la dispersión de nanocristales descripta. Es decir que se logró sensibilización óptica con los nanocristales CdSe@PI mediante adsorción directa. Esto indica que aún cuando los nanocristales modificaron sus características de polaridad, continúan interactuando por adsorción sobre el  $\text{TiO}_2$ .

Se evaluó también la adsorción de CdSe@PI utilizando metanol como solvente. Para esto se expuso el mismo electrodo (luego de remover los nanocristales adsorbidos anteriormente) en dispersión de CdSe@PI en metanol (1,5 unidades de absorbancia). Se observa en la figura 7.4 que hay un incremento de la fotocorriente luego de que el electrodo fue expuesto a esta dispersión por lo cual también hay adsorción de los nanocristales cuando son dispersos en metanol.

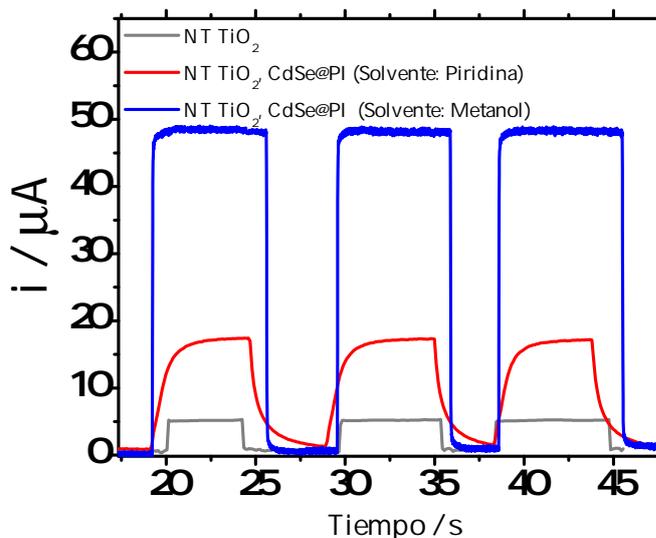


FIGURA 7.4: Respuesta de fotocorriente para fotoánodo sensibilizado con nanocristales tetrapod de CdSe@PI desde distintos solventes

Puede observarse que se obtiene mayor cantidad de fotocorriente cuando los nanocristales se redispersan en metanol que cuando se dispersan en piridina. Una posible explicación para esta observación puede darse desde el punto de vista de la solubilidad de los nanocristales en cada solvente. Torresan et al. [9], mostraron que la cantidad de QDots adsorbidos sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puede ser controlada mediante la polaridad del solvente. En su trabajo expusieron que hay un aumento en el cubrimiento cuando la polaridad del solvente se incrementa. En base a un análisis de las distintas interacciones que existen en el proceso de adsorción (Adsorbato-Adsorbente-Solvente), identificaron como posible causa la interacción adsorbato-solvente. Los QDots presentaban ligandos apolares, por lo cual el incremento en la polaridad del solvente pudo causar una disminución de la solubilidad de los QDots. Como se mencionó en la sección 1.2, un no solvente es aquel que presenta una interacción desfavorable con la parte del ligando que queda expuesta al solvente, y no favorece la dispersión o solubilidad de los nanocristales. En el caso mencionado, el aumento de la polaridad del solvente se realiza con no solventes. Esto favoreció la adsorción de QDots de CdSe sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , ya que la interacción de los ligandos con el solvente fue menos favorable.

Este trabajo permitiría explicar los resultados obtenidos en esta tesis. Es posible que los nanocristales con ligandos de piridina presenten mayor solubilidad en piridina que en metanol. Si bien las constantes dieléctricas de ambos solventes difieren notablemente ( $\epsilon_{\text{piridina}} = 13$  ;  $\epsilon_{\text{metanol}} = 32$ ), el metanol es buen solvente para los nanocristales con piridina ya que se dispersan fácilmente en éste. Sin embargo, cuando se utiliza piridina como solvente la interacción es mucho más favorable con el solvente debido a que actúa a su vez como ligando y los nanocristales se adsorben en menor cantidad sobre los nanotubos.

Dado que Torresan et al. demostraron que el agregado de un no solvente incrementa la adsorción de nanocristales de CdSe con ligandos apolares sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , resulta de interés evaluar cuál es el efecto de un no solvente en la adsorción cuando se presentan ligandos

polares, como es el caso de los nanocristales de  $\text{CdSe@PI}$ . Esto puede realizarse mediante la adsorción desde un solvente que presente menor polaridad que la piridina. El hexano es un no solvente para los nanocristales de  $\text{CdSe@PI}$ , ya que es utilizado como solvente para precipitar los nanocristales y purificarlos luego del intercambio de ligando. El hexano presenta una constante dieléctrica de 2, mientras que la piridina presenta una constante dieléctrica de 13 y estos solventes son miscibles [10].

Para determinar si esta estrategia puede ser utilizada para los nanocristales preparados se evaluó la sensibilización desde una mezcla de hexano/piridina 30 % v/v.

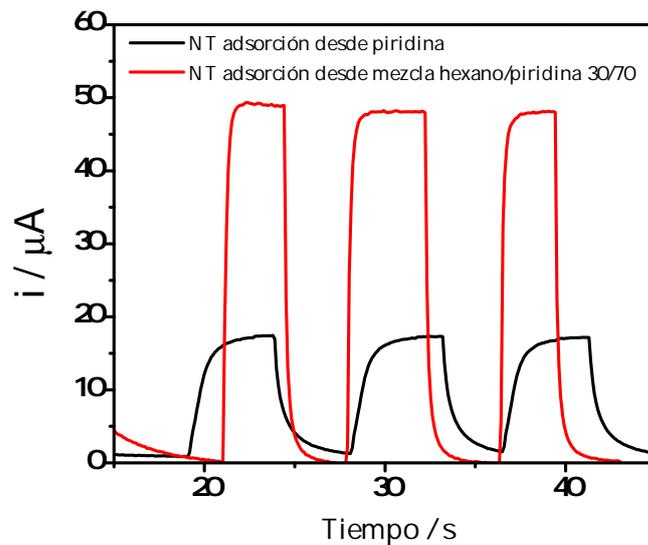


FIGURA 7.5: Respuesta de fotocorriente para fotoánodo sensibilizado con nanocristales  $\text{CdSe@PI}$  desde piridina y mezcla hexano/piridina 30%v/v

Se observa en la figura 7.5 que la sensibilización utilizando un solvente de menor polaridad da lugar a una mayor fotocorriente. Este resultado indica que hay mayor adsorción de nanocristales de  $\text{CdSe}$  sobre el  $\text{TiO}_2$ . Es decir que cuando los ligandos son polares es posible controlar la adsorción de nanocristales de  $\text{CdSe}$  sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante la disminución de la polaridad del solvente.

Estos resultados muestran que los ligandos afectan el proceso de preparación de un fotoánodo. Esto se debe a que la interacción del ligando con el solvente es un aspecto crucial en la sensibilización por adsorción directa.

Otra estrategia utilizada para incrementar la fotocorriente en un fotoánodo sensibilizado con nanocristales de  $\text{CdSe}$  consiste en el tratamiento térmico del fotoánodo luego de la sensibilización. El tratamiento térmico bajo ciertas condiciones permite una pérdida parcial de ligandos y reacomodamiento de los mismos que favorece el contacto eléctrico con el óxido [11]. En base a las condiciones reportadas se evaluó si el tratamiento térmico, podía utilizarse como una alternativa para mejorar el fotoánodo basado en nanocristales de  $\text{CdSe}$  con ligandos de piridina.

Para esto se realizó la sensibilización utilizando piridina como solvente, y luego se realizó un tratamiento térmico a  $250^\circ\text{C}$  durante 2h. La caracterización de fotocorriente en este electrodo antes y después del tratamiento térmico se muestran en la siguiente figura:

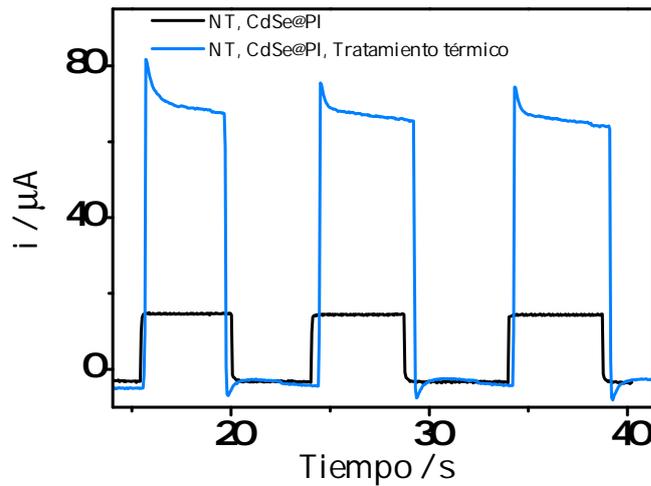


FIGURA 7.6: Respuesta de fotocorriente para fotoánodo sensibilizado con nanocristales CdSe@PI antes y después de un tratamiento térmico

En la figura 7.6 se observa que al realizar el tratamiento térmico de un electrodo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sensibilizados con nanocristales de CdSe@PI la cantidad de la fotocorriente se incrementa. Esto muestra que a pesar de haber realizado el intercambio de ligando por una molécula de mucho menor tamaño, el contacto se incrementa notablemente cuando estas son parcialmente removidas o reacomodadas. En este caso, dado que la piridina presenta un punto de ebullición de  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , podría dar lugar a la pérdida de esta molécula de la capa de ligandos por efecto de la temperatura. Esto significa que es necesario continuar con estudios relativos al proceso de adsorción directa de nanocristales coloidales y modificaciones posibles que permitan mayor conectividad con el  $\text{TiO}_2$ .

### 7.3. Conclusiones parciales del capítulo 7

En base a los resultados expuestos puede decirse que se logró sensibilizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con nanocristales de CdSe de distintas morfologías, y con distintos ligandos.

La adsorción de CdSe@PI sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  puede incrementarse mediante el agregado de un no solvente como hexano.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Justin B. Sambur, Shannon C. Riha, Daejin Choi y B. A. Parkinson. «Influence of surface chemistry on the binding and electronic coupling of cdse quantum dots to single crystal  $\text{TiO}_2$  Surfaces». En: *Langmuir* 26.7 (2010), págs. 4839-4847.
- [2] Jianjun Tian, Rui Gao, Qifeng Zhang, Shengen Zhang, Yanwei Li, Jolin Lan, Xuanhui Qu y Guozhong Cao. «Enhanced Performance of CdS / CdSe Quantum Dot Cosensitized Solar Cells via Homogeneous Distribution of Quantum Dots in  $\text{TiO}_2$  Film». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), págs. 18655-18662.

- [3] Hua Wang, Yusong Bai, Hao Zhang, Zhonghao Zhang, Jinghong Li y Lin Guo. «CdS Quantum Dots-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanorod Array on Transparent Conductive Glass Photoelectrodes». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.39 (2010), págs. 16451-16455.
- [4] Jin Ho Bang y Prashant V. Kamat. «Solar Cells by Design: Photoelectrochemistry of TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays Decorated with CdSe». En: *Advanced Functional Materials* 20.12 (2010), págs. 1970-1976.
- [5] Y. Shen, J. Bao, N. Dai, J. Wu, F. Gu, J. C. Tao y J. C. Zhang. «Speedy photoelectric exchange of CdSe quantum dots/mesoporous titania composite system». En: *Applied Surface Science* 255.6 (2009), págs. 3908-3911.
- [6] Douglas R. Pernik, Kevin Tvrdy, James G. Radich y Prashant V. Kamat. «Tracking the adsorption and electron injection rates of CdSe quantum dots on TiO<sub>2</sub>: Linked versus direct attachment». En: *Journal of Physical Chemistry C* 115.27 (2011), págs. 13511-13519.
- [7] Cecilia I. Vázquez, Ana M. Baruzzi y Rodrigo A. Iglesias. «Charge Extraction from TiO<sub>2</sub> Nanotubes Sensitized with CdS Quantum Dots by SILAR Method». En: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.6 (2016), págs. 1515-1521.
- [8] Rachel S. Dibbell y David F. Watson. «Distance-Dependent Electron Transfer in Tethered Assemblies of CdS Quantum Dots and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.22 (2009), págs. 13511-13519.
- [9] María F. Torresan, Ana M. Baruzzi y Rodrigo A. Iglesias. «Enhancing the adsorption of CdSe quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanotubes by tuning the solvent polarity». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 164.November 2016 (2017), págs. 107-113.
- [10] Ch. Wohlfarth. *Supplement to IV/6*. Ed. por M.D. Lechner. Vol. 17. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [11] María F. Torresan, Ana M. Baruzzi y Rodrigo A. Iglesias. «Thermal annealing of photanodes based on CdSe Qdots sensitized TiO<sub>2</sub>». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 155 (2016), págs. 202-208.



## Capítulo 8

# Modulación Electroquímica de Propiedades Ópticas de Nanocristales de Calcogenuros de Cobre

El trabajo que se muestra en este capítulo fue realizado en el marco de una estadía de investigación de 5 meses en el grupo de profesor Alexander Eychmüller en la Technische Universität Dresden. Este grupo presenta experiencia en la síntesis y caracterización de propiedades ópticas de materiales semiconductores nanoestructurados.

En este capítulo se describe la preparación de nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  y  $\text{CuS}$  que son materiales semiconductores que presentan propiedades fotofísicas como la resonancia de plasmón superficial localizada. Se presenta la optimización de una metodología para evaluar las propiedades ópticas de estos nanocristales durante mediciones electroquímicas. Utilizando esta metodología se realizó un estudio espectroelectroquímico de los nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  y  $\text{CuS}$  preparados.

Por último, se muestran los resultados de la síntesis y evaluación espectroelectroquímica de nanocristales de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Este material también es un semiconductor, pero no presenta resonancia de plasmón superficial localizada.

### 8.1. Resonancia de plasmón superficial en nanocristales semiconductores

La resonancia de plasmón superficial es un fenómeno que ocurre en un metal cuando un campo electromagnético induce la oscilación colectiva de electrones de la banda de conducción, es decir electrones que presenten movilidad. Metales como el oro o la plata, por ejemplo, presentan electrones d que aportan a la banda de conducción y son móviles. En nanopartículas metálicas con tamaños menores a la longitud de onda incidente estos modos de oscilación se encuentran confinados al tamaño de la partícula. Por esta razón, en nanopartículas metálicas este modo oscilatorio es denominado *Localized Surface Plasmon Resonance* o resonancia de plasmón superficial localizada (RPSL) [1]. La manifestación de este fenómeno en las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas como Au, Ag y Cu bien separadas y que presenten tamaños menores a los de la longitud de onda de excitación, están caracterizadas por una intensa y ancha banda de absorción en el rango visible [2].

Gustav Mie fue el primero en introducir una explicación teórica en 1908 para esta banda de absorción, debido a la cual partículas coloidales de oro presentaban un color rojizo distinto al color amarillo del oro masivo [3]. En su teoría consideró que el material y el entorno son homogéneos, y que el metal puede ser descrito con una función dieléctrica del material masivo. Al resolver las ecuaciones de Maxwell para este sistema se llega a una expresión para la sección efectiva de extinción ( $\sigma_{(ext)}$ ) de nanopartículas metálicas como la sumatoria de todas las oscilaciones eléctricas y magnéticas. Para nanopartículas que son significativamente más pequeñas que la longitud de onda incidente ( $\lambda \gg 2R$ ,  $R$  el radio de la nanopartícula) la teoría de Mie[4] se reduce a:

$$\sigma_{(ext)} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{\frac{3}{2}} V \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + (\epsilon_2(\omega))} \quad (8.1)$$

En la ecuación 8.1  $\omega$  es la frecuencia de irradiación,  $V$  el volumen de una nanopartícula esférica,  $\epsilon_m$  la permitividad dieléctrica del medio,  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  la componente real e imaginaria respectivamente de la permitividad dieléctrica del material. A partir de la ecuación 8.1 puede inferirse que la sección efectiva presentará una resonancia cuando la expresión llegue a su valor máximo, que se alcanza cuando el denominador presenta un mínimo. Esta condición se cumple cuando  $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$  (siempre y cuando  $\epsilon_2(\omega)$  pueda ser despreciada. Cuando  $\sigma_{(ext)}$  alcanza un máximo el material presenta una banda de absorción debida a RPSL. Esto evidencia que la banda de absorción RPSL depende de la permitividad dieléctrica del material, la permitividad dieléctrica del medio en el cual se encuentra embebida la nanopartícula y el tamaño de la misma [5].

El modelo de Drude ofrece una fórmula para describir la permitividad dieléctrica de metales. Este modelo describe las propiedades ópticas de los metales considerando un modelo de plasma, donde un gas de electrones con número de densidad  $n$  se mueve sobre una red rígida de iones positivos. Los electrones oscilan en respuesta a un campo electromagnético aplicado y su movimiento es disminuido mediante colisiones con una frecuencia característica  $\gamma$ . La siguiente fórmula utilizada en este modelo describe la permitividad dieléctrica para un metal:

$$\epsilon = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (8.2) \quad \omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m} \quad (8.3)$$

El modelo asume que el movimiento colectivo de los electrones libres determina la respuesta óptica mediante la frecuencia  $\omega_p$  del plasma, el parámetro  $\gamma$  y una constante dieléctrica de fondo  $\epsilon_\infty$ . La frecuencia de plasma depende de  $n_e$  que es la densidad de portadores de carga libres y de  $m$  que es su masa efectiva.

Si bien esta expresión describe el comportamiento óptico de materiales metálicos, también es válida para cualquier material que presente portadores de carga libres, como por ejemplo semiconductores dopados. Esto lleva a definir que la condición de un material para que se comporte como un metal en sus propiedades ópticas consiste en que la componente real de su permitividad sea negativa. Dado que los portadores de carga contribuyen con un término que se hace negativo en la dirección de fotones de menor energía, para todos los materiales conductores existe una frecuencia por debajo de la cual la parte real de la permitividad se torna negativa. Esta frecuencia depende de  $\gamma$  y de la frecuencia de plasma que depende a su vez de la

concentración de portadores de carga libre, su masa efectiva y otros parámetros como se mostró en la expresión 8.3. Para obtener un comportamiento metálico por debajo de una frecuencia el número de portadores de carga debe ser al menos:

$$n_{min} = \frac{\epsilon_{\infty}\epsilon_0 m}{e^2} (\omega_c^2 + \gamma^2) \quad (8.4)$$

En base a los conceptos introducidos puede decirse entonces que un factor determinante para establecer si un material puede presentar RSLP consiste en la densidad de portadores de carga libres. En el caso de los materiales semiconductores dopados, la principal diferencia respecto a un metal (como oro o plata) es que presentan una reducida densidad de portadores de carga libre. Esto genera que en semiconductores dopados la observación del RPSL se presente como una banda de absorción a menores energías respecto a los metales nobles, encontrándose en la zona del infrarrojo cercano (NIR). En la figura 8.1 se observa como varía la frecuencia de RSPL respecto a la densidad de portadores de carga.

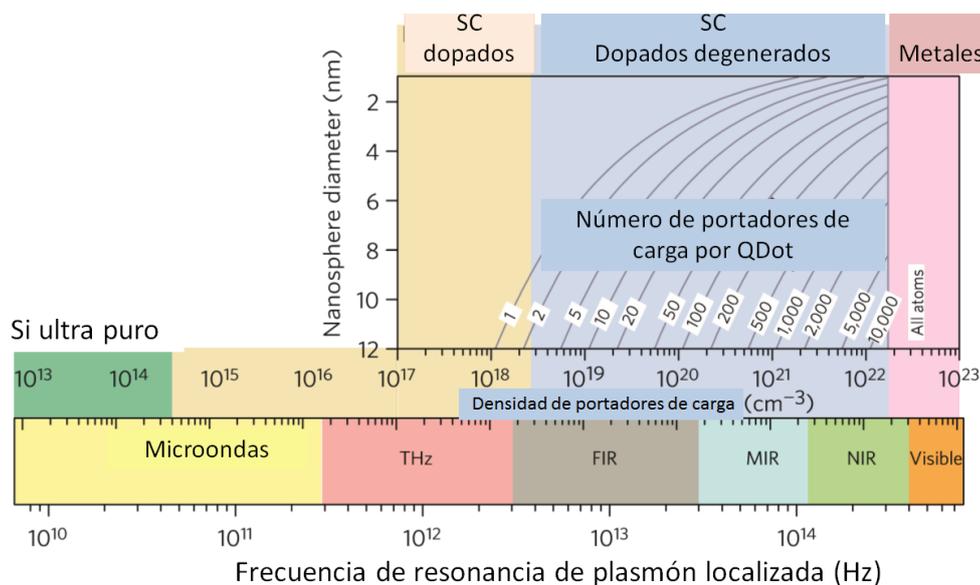


FIGURA 8.1: Esquema de variación de la frecuencia de RSPL respecto a la densidad de portadores de carga [6]

En los últimos años surgieron metodologías de síntesis que permiten la preparación de nanocristales semiconductores dopados que presentan RPSL [7-12]. Esta característica en conjunto con las propiedades de confinamiento cuántico provee una herramienta adicional para controlar y mejorar las propiedades optoelectrónicas de estas nanopartículas.

En 2009, Zhao et al. interpretaron la absorción óptica de nanopartículas de Cu<sub>2-x</sub>S en la zona del espectro del infrarrojo cercano como una RPSL [13]. Esto fue confirmado más tarde por el grupo de Alivisatos [6]. A diferencia de las nanopartículas de metales nobles, donde la resonancia de plasmón está generada por la oscilación colectiva de electrones interactuando con la luz visible, en los calcogenuros de cobre no estequiométricos los portadores de carga libre son huecos en la banda de valencia. Estos huecos están asociados con vacancias de cobre(I)

en los compuestos subestequiométricos  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  [14, 15],  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [14, 16-18] y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  [14, 19], o deslocalizados sobre la banda de valencia como es el caso de nanocristales de  $\text{CuS}$  [20, 21] tipo covelita o  $\text{CuSe}$  [22] tipo klocmanita. Los calcogenuros de cobre no estequiométricos son también denominados “auto-dopados” o semiconductores dopados degeneradamente debido a su característica de albergar un gran número de vacancias de cobre en su estructura cristalina.

La facilidad de auto-dopado hace posible un control fino en la posición e intensidad relativa de la banda de RPSL de estos nanocristales mediante la variación del número de vacancias, que se relaciona directamente con el número de portadores de carga libre.

Este control es logrado comúnmente por un tratamiento químico de los nanocristales con agentes oxidantes o reductores [9, 14-16, 23]. En este caso, el proceso de oxidación resulta en la formación de vacancias de  $\text{Cu(I)}$  que da lugar a un incremento de intensidad de la banda de absorción plasmónica con un corrimiento gradual a longitudes de onda más cortas, mientras que la reducción da lugar a la pérdida de huecos libres que corre la banda de absorción a menores energías y la inhibe completamente. Al exponer una película de nanocristales de  $\text{CuSe}$  al aire Riha et al. demostraron un incremento en la conductividad de 3000 veces [24] acompañado por cambios en el comportamiento óhmico en el semiconductor [25].

En la figura 8.2 se observa el efecto de la generación de vacancias de cobre en nanocristales de  $\text{Cu}_2\text{S}$  mediante oxidación con  $\text{O}_2$  ambiental.

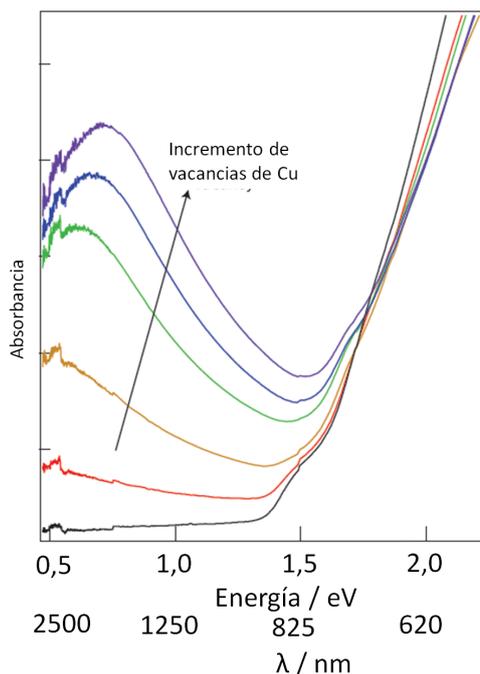


FIGURA 8.2: Modificación del espectro de absorción de  $\text{Cu}_2\text{S}$  al inducir vacancias de cobre [6].

El primer cambio reversible en el control de RPSL fue demostrado por Dorfs et al. en nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  tratados con  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (oxidante) o simplemente expuesto al aire induciendo una lenta oxidación, o con  $\text{Cu(I)}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  (reductor) en solución [16]. En este caso se reportó la eyección de pequeños nanocristales de  $\text{CuO}$  con  $\text{Cu}^{2+}$  en la oxidación de nanocristales de  $\text{CuSe}$ . En este escenario la adición de un agente reductor ( $\text{Cu(I)}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ )

lleva a la reinsertión de los iones  $\text{Cu}^+$  al nanocristal [16]. Existen otros reportes que indican que en la oxidación las especies de cobre forman una capa superficial de  $\text{CuO}$  o una monocapa de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  unidos a ligandos superficiales en el nanocristal [14].

Entre los factores que afectan la RPSL de las nanopartículas de calcogenuro de cobre están su tamaño [6, 14], su forma [26-28] así como las propiedades dieléctricas del medio [6, 29], de modo similar a los metales nobles. Por ejemplo, la RPSL de  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  se corre a mayores energías cuando el tamaño de los nanocristales se incrementa [6, 14]. También el tratamiento post-sintético como intercambio de ligando conlleva a un cambio en la posición de la banda de absorción de RPSL. De este modo, la modificación con ligandos aceptores o donores de electrones en  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  generó un corrimiento en el RPSL de aproximadamente 200 nm debido al cambio en la densidad de portadores de carga [19, 29, 30].

En la literatura comentada anteriormente, todas las estrategias post-sintéticas para control del RPSL en calcogenuros de cobre involucran su oxidación/reducción química en solución y por lo tanto una variación en su composición. Al mismo tiempo, no existen reportes de estudios publicados del impacto de la extracción o inyección de portadores de carga en las propiedades ópticas de nanocristales de estos materiales mediante metodologías electroquímicas.

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización espectroelectroquímica de distintos calcogenuros de cobre. Para la caracterización se eligieron tres materiales: nanopartículas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{CuS}$  estequiométricas tipo covelita, y de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Se comparan primero los resultados obtenidos en la evaluación espectroelectroquímica de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  y  $\text{CuS}$  que presentan RPSL, y por otro lado se muestran los resultados obtenidos en la evaluación espectroelectroquímica de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , que no presenta RPSL.

## 8.2. Síntesis y caracterización de nanocristales de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ y $\text{CuS}$

Las nanopartículas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  pueden sostener un gran número de vacancias de cobre en su estructura cristalina. Estas vacancias son responsables de un gran dopado tipo-p que da lugar a una banda de absorción de RLSP en la región del infrarrojo cercano. De hecho, las nanopartículas sintetizadas presentan alrededor de un tercio menos de átomos de cobre ( $x=0,4$ ) [18] respecto a la fórmula estequiométrica. En las nanopartículas de covelita de  $\text{CuS}$  (que es un compuesto estequiométrico) las vacancias están ausentes y los huecos están deslocalizados en la banda de valencia debido a peculiaridades de su estructura cristalina resultando en un material descrito como metálico. Fue demostrado que la incorporación de iones  $\text{Cu}^+$  en estas partículas resulta en un rearrreglo de la estructura cristalina con una transformación a fase calcocita con composición cercana a  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Aquí se nota que aunque  $\text{CuS}$  pareciera presentar iones  $\text{Cu}^{2+}$  de acuerdo a su estequiometría, de hecho está formado por cationes  $\text{Cu}^+$  presentando iones sulfuro con una carga promedio cercana a -1 [20].

A pesar que ambos miembros de la familia de los calcogenuros de cobre presentan RPSL con similar posición en el rango de 1100-1200 nm la relación entre sus estructura cristalina y electrónica es diferente. Es por esto que resulta de interés comparar el comportamiento óptico de ambos nanocristales en respuesta a la inyección/extracción de carga.

La síntesis de nanopartículas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  se llevó a cabo mediante un método de inyección en caliente [18] utilizando una línea Schlenck. En primer lugar, se preparó un precursor de Se mezclando 0,79 g (10 mM) de Se, 5 mL de dodecanotiol y 5 mL de oleilamina. Esta mezcla fue llevada a vacío durante 40 min a 50°C para lo cual se observó que el Se se disolvió por completo formando una solución de color marrón. Esta solución se llevó a temperatura ambiente y se guardó en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Por otro lado, se preparó un precursor de  $\text{Cu}^+$  en un balón de 50 mL a partir de 0,2626 g (1 mmol) de  $\text{Cu}(\text{acetilacetato})_2$ , 3 mL de dodecanotiol y 9,5 mL de oleilamina. Esta mezcla fue llevada a vacío durante 40 min a 60°C. La temperatura fue aumentada a 220°C en un intervalo de 3-4 min en atmósfera inerte, durante el cual la mezcla se tornó de un color amarillento/anaranjado. En este punto se inyectaron 2 mL del precursor de Se (2 mmol) mezclados con 3 mL de dodecanotiol. Se observó un cambio repentino de color a un marrón verdoso. La reacción fue mantenida a 220°C durante 4 min y luego se disminuyó la temperatura retirando el reactor de la manta calefactora. La mezcla fue centrifugada a 8000 rpm durante 8 min. El sobrenadante fue eliminado y el precipitado fue redispersado en 2 mL de tolueno. Esta dispersión fue nuevamente precipitada mediante el agregado de metanol y centrifugada a 8000 rpm por 8 min. Este paso fue repetido una vez más y el precipitado final fue dispersado en 2 mL de tolueno.

La síntesis de nanocristales de  $\text{CuS}$  se realizó mediante la modificación de un procedimiento reportado [20]. En primer lugar se preparó un precursor de S a partir de 0,032 g (1 mmol) de S, 2,5 mL de oleilamina y 2,5 mL de octadeceno. Esta mezcla fue llevada a vacío a 60°C durante 30 min. La preparación del precursor de Cu fue llevada a cabo del siguiente modo: en un balón de tres bocas de 25 mL se mezclaron 2,5 mL de oleilamina y 2,5 mL de octadeceno que fue llevado a vacío por 30 min a 70°C. A este balón fueron transferidos 0,05 g (0,5 mmol) de  $\text{CuCl}$  bajo atmósfera inerte que formó una solución de color verde. Esta mezcla fue luego calentada hasta 200°C tornándose transparente. El precursor de S fue calentado hasta 100°C e inyectado bajo atmósfera inerte en el balón que contenía el  $\text{CuCl}$ . La mezcla se tornó de un verde oscuro y se mantuvo a 200°C durante 5 min. La mezcla fue llevada a temperatura ambiente y centrifugada a 5000 rpm por 20 min. El sobrenadante es descartado y los nanocristales son redispersados en 3 mL de tolueno. Luego esta dispersión es precipitada mediante el agregado de 2 mL de metanol, centrifugada nuevamente y redispersados finalmente en 1,5 mL de tolueno.

En la figura 8.3 se muestran los espectros de absorción en el rango VIS-NIR e imágenes TEM de ambos compuestos preparados. Los nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  obtenidos por la metodología descrita presentaron una banda de absorción correspondiente a la RPSL con un máximo a 1150 nm. El pico que se observa entre 1600 y 1800 nm son restos de tolueno de la dispersión original al diluir en tetracloroetileno. Como se puede apreciar en la imagen TEM las nanopartículas obtenidas presentaron morfología pseudoesférica con un tamaño determinado a partir de estas imágenes de  $(12 \pm 1)$  nm.

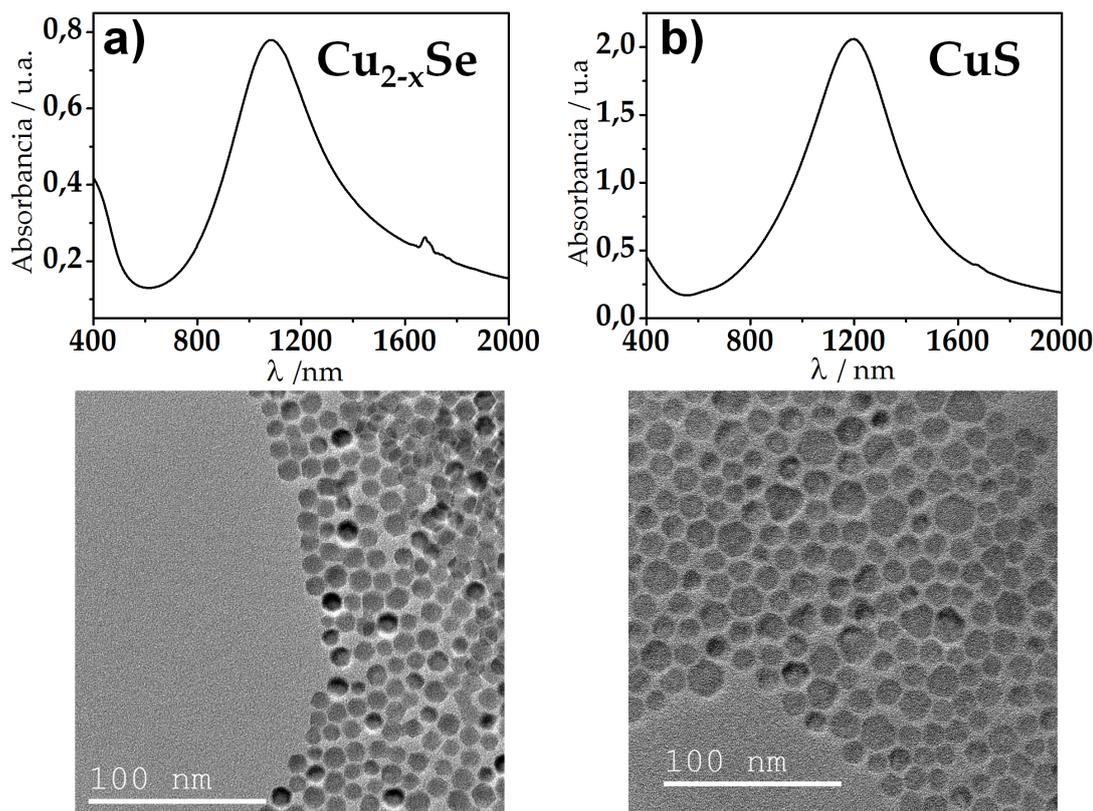


FIGURA 8.3: Espectros de absorción en el rango VIS-NIR e imágenes TEM de a) nanopartículas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  y b) nanopartículas de  $\text{CuS}$ . En ambos casos las nanopartículas se encuentran dispersas en tetracoloroetileno.

Los nanocristales de  $\text{CuS}$  obtenidos presentaron una banda de absorción correspondiente a la RPSL con un máximo a 1200 nm. Como se puede apreciar en la imagen TEM las nanopartículas obtenidas presentaron morfología pseudoesférica con un tamaño determinado a partir de estas imágenes de  $(14 \pm 1)\text{nm}$ . A pesar que ambos miembros de la familia de los calcogenuros de cobre presentan RPSL con similar posición en el rango de 1100-1200 nm la relación entre su estructura cristalina y electrónica es diferente. Es por esto que resulta de interés comparar la espectroelectroquímica de ambos materiales.

### 8.3. Preparación y caracterización electroquímica de película de nanopartículas en Nafion

A fin de realizar el estudio espectroelectroquímico fue necesario buscar condiciones adecuadas para fijar las nanopartículas a un ITO.

Para fijar los nanocristales en el ITO y protegerlos del electrolito utilizado fueron incorporados en un film del ionómero Nafion. El Nafion es una resina perfluorosulfonada utilizada ampliamente en estudios electroquímicos de membranas para celdas de combustible debido a su gran capacidad conductora de protones [31]. Se evaluaron distintas formas de preparar un film mediante la mezcla directa de Nafion y las nanopartículas dispersas en tolueno. Se evaluaron diversas cantidades relativas de Nafion y dispersión de tolueno y distintas formas de

aplicación sobre ITO. El mejor resultado obtenido fue la mezcla del doble de volumen de Nafion en su forma comercial (Nafion® DE 520, Concentración de 5 % p/p en solución de agua (45 % v/v) y alcoholes alifáticos) respecto al volumen de nanopartículas dispersas en tolueno. Esta mezcla pudo ser dispuesta sobre un ITO mediante "dropcasting" de modo homogéneo (ver figura 8.4). Para la preparación de un electrodo se procedió a la mezcla en ultrasonido durante 10 min de 50  $\mu\text{L}$  de nanopartículas disueltas en tolueno y 100  $\mu\text{L}$  de Nafion. Estas condiciones permitieron colocar una película sobre la superficie de ITO o carbono vítreo que fue estable para la realización de las medidas electroquímicas y espectroelectroquímicas. De este modo fue posible la preparación de una celda electroquímica con las nanopartículas fijadas al electrodo en una película estable, como se esquematiza en la figura 8.4.

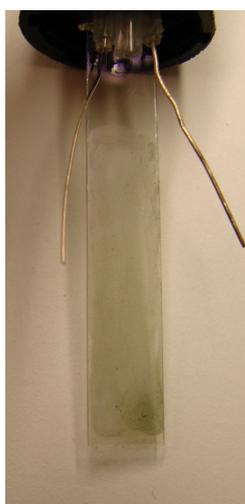


FIGURA 8.4: fotografía de un ITO modificado con los nanocristales en Nafion.

El film obtenido mantuvo el mismo color verde oscuro de los nanocristales sintetizados y fue estable en diclorometano. En la figura 8.5 se observa que, si bien en el espectro de absorción de los nanocristales en Nafion se identifica que el RPSL se ensanchó y presentó un leve corrimiento a mayores longitudes de onda en relación a los nanocristales en solución, la banda plasmónica se preservó presentando gran intensidad. Estos cambios pueden atribuirse a un agregado parcial de los nanocristales en la mezcla tolueno/Nafion/alcohol/agua o bien a un efecto donador de electrones de los grupos funcionales de Nafion.

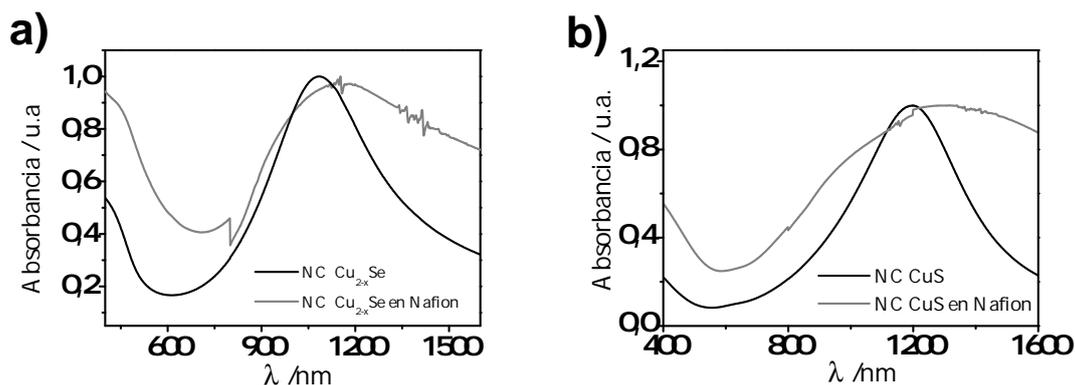


FIGURA 8.5: Espectro de nanocrisales en solución y en film de Nafion sobre ITO de a)  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  y b)  $\text{CuS}$ .

También se realizó un estudio de XPS tanto de los nanocrisales preparados como de éstos inmovilizados en Nafion a fin de evaluar el entorno químico de los nanocrisales en Nafion. Se midieron las siguientes muestras: 1) nanocrisales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  dispuestos en el portamuestra directamente desde la dispersión en tolueno 2) nanocrisales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en Nafion soportados sobre ITO 3) solución comercial de Nafion puro dispuesta directamente sobre el portamuestra.

Los espectros de emisión fotoelectrónica fueron llevados a cabo en un equipo ESCALAB 250 chi X-ray Photoelectron Spectrometer Microprobe (Thermo Scientific). La resolución espectral fue de 0,5 eV provista por una fuente de rayos X la cual fue monocromatizada por un monocromador  $\text{Al K}\alpha$  ( $h\nu = 1486,6\text{eV}$ ). A fin de prevenir cualquier posible cargado de las muestras, se realizó un *flooding* con electrones de baja energía cinética. La deconvolución y cuantificación de los espectros fueron llevados a cabo utilizando el software Advantage Data System (Thermo Scientific). Para la calibración de las energía de los elementos se utilizó la posición del pico de C 1s correspondiendo al enlace C-C a 284,5 eV como referencia.

En la figura 8.6 se muestran los espectros XPS de los nanocrisales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , y las mismas nanopartículas en Nafion sobre un ITO. Puede apreciarse que la señal de los elementos presentes en las nanopartículas fueron intensas permitiendo su caracterización. En todas las muestras conteniendo nanopartículas se detectó la presencia de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Se}^{2-}$ . Al observar el rango de la señal 2p de Cu (la deconvolución de sólo una parte del doblete es mostrada en la figura para mejor comprensión de la figura 8.6) revela que la señal 2p contiene una asimetría u hombro (denotada como b) que coincide en energía con  $\text{Cu}^{2+}$  (corrida 0,5 eV hacia mayores energías de la señal principal denotada A), aún cuando no hay señales satélite características del  $\text{Cu}^{2+}$  en el espectro. Esta característica está presente en los espectros que contienen nanocrisales. Incluso, la misma tendencia es observada para el nivel core de Se 3d. Estos espectros contienen dos contribuciones con los mismos corrimientos para las dos muestras, tanto para la señal de Cu como para la señal de Se 3p. El componente adicional con 0,5-1,0 eV mayor energía respecto al pico principal de XPS es observado frecuentemente en nanocrisales y está normalmente asociado a especies superficiales, que se encuentran en un entorno químico diferente respecto a los que se encuentran en el seno de las nanopartículas [32].

En el caso de las nanocrisales en Nafion las señales están corridas 0,3 eV hacia mayores energías respecto a los nanocrisales de referencia que no se encuentran embebidos en Nafion.

No se considera que esto se deba a un cargado de las nanopartículas en Nafion durante la medida de fotoemisión, dado que no hay indicios de cargado de los espectros XPS en los ligandos de las nanopartículas (C 1s, no mostrado). Generalmente, mayores energías significan mayor carga positiva en las especies medidas.

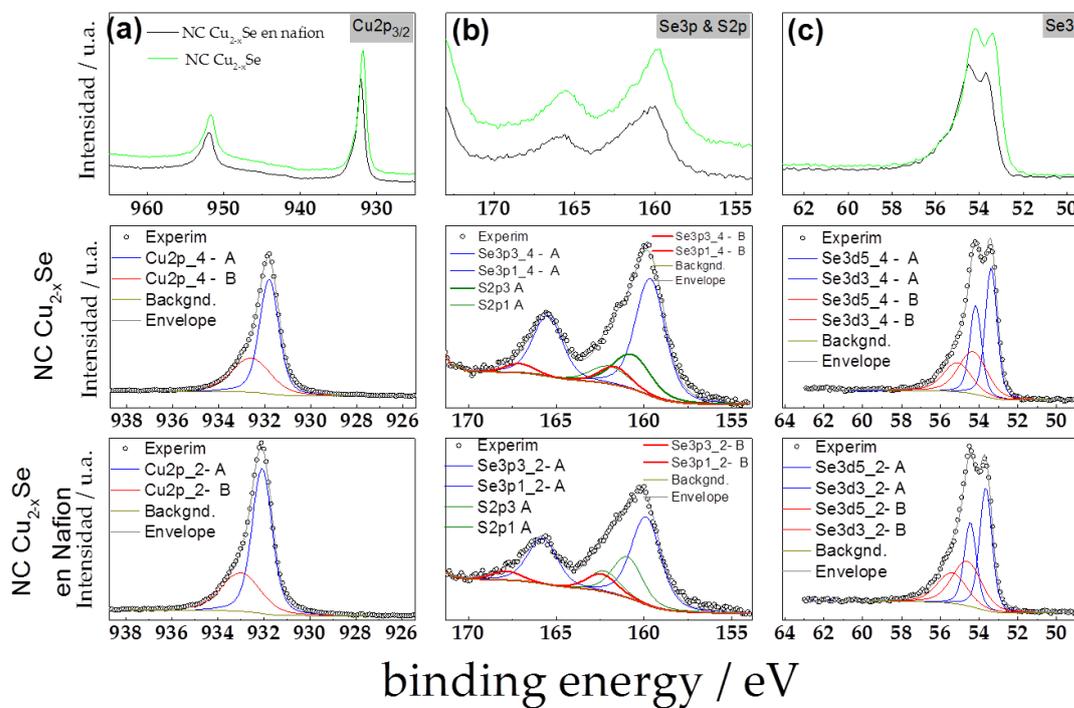


FIGURA 8.6: Espectros XPS de nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  coloidales y en Nafion. Los espectros mostrados corresponden al rango de energía de enlace de a) Cu 2p b) Se 3p y S 2p y c) Se 3d.

En el rango de Se 3p también hay una contribución de S 2p del ligando (dodecanotiol) unido a la superficie del nanocrystal encontrada a 162-163 eV. Es interesante observar, que la señal relacionada a S de Nafion a 170 eV (resultado no mostrado) desaparece en el espectro de los nanocristales en Nafion. Esto podría estar relacionado a la interacción de grupos funcionales que contienen azufre del Nafion con la superficie de los nanocristales. Esto está apoyado a su vez en la observación de un incremento en la intensidad relativa del doblete de  $\text{S}^{2-}$  a 162-163 eV. Inclusive, se observó la señal de F 1s de Nafion (no mostrada) corrida a menores energías en los nanocristales en Nafion, que podría resultar del polímero soportando mayor carga negativa, comparado al polímero puro (Espectro no mostrado).

En conclusión, el análisis químico por XPS no muestra cambios en el estado de oxidación de los nanocristales inmovilizados en Nafion. Es por esto que la evaluación electroquímica con los nanocristales en Nafion puede realizarse preservando las mismas propiedades químicas que cuando se encuentran en solución.

Como parte de la caracterización electroquímica de los materiales se realizaron voltametrías cíclicas de las nanopartículas depositadas sobre electrodos de carbono vítreo. Los voltagramas fueron registrados utilizando un potencióstato autolab, con un electrodo de carbono vítreo (área

geométrica de  $0,07 \text{ cm}^2$ ) como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia [33]. Previo a la modificación del electrodo de carbono vítreo con las nanopartículas éste fue pulido con sílica de  $5 \mu\text{m}$  de tamaño de partícula, lavado con agua deionizada y secado con  $\text{N}_2$ . Para cada medición se depositaron  $2 \mu\text{L}$  de una muestra diluida de nanopartículas directo sobre la superficie del carbono vítreo. El mismo procedimiento fue realizado para depositar las nanopartículas en Nafion sobre el electrodo de carbono vítreo. Como electrolito para el estudio de las nanopartículas se utilizó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP), disuelto en acetonitrilo (10 mM) mientras que para la caracterización del film de nanopartículas en Nafion se utilizó el mismo electrolito en diclorometano. La celda electroquímica fue desoxigenada purgando con  $\text{N}_2$  por aproximadamente 10 min previos a la medida electroquímica. Se realizó una voltametría cíclica con velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ .

El programa de potencial se comenzó desde potencial a circuito abierto con dirección de barrido hacia potenciales negativos y luego revertido hasta potencial positivo. La medida se realizó de este modo debido a que los nanocristales preparados pueden definirse en un estado inicial "oxidado" por lo cual deben ser reducidos en primera instancia.

La figura 8.7 muestra una voltametría cíclica de los nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  depositados sobre carbono vítreo cuando el potencial es barrido desde el potencial a circuito abierto hacia potenciales negativos, seguido de un segundo barrido en dirección positiva y finalmente seguido de un nuevo barrido en sentido negativo. Durante el primer barrido se observa una corriente de reducción moderada por debajo de 0,4 V. Sin embargo, a medida que el potencial aumenta durante el segundo barrido se desarrolla un pico de oxidación A1, es decir que el número de vacancias aumenta (es decir que el valor  $x$  en  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  aumenta). Durante el tercer barrido las vacancias creadas en el proceso de oxidación pueden ser reducidas mediante dos procesos catódicos, A2 y A3 a un potencial de 0,30 V y -0,37 V, respectivamente. Este comportamiento cambia progresivamente mientras el potencial es barrido durante ciclos subsiguientes (no mostrados en el gráfico), revelando una continua disolución (liberación de la superficie al electrolito o descomposición) de las partículas. Esta observación está de acuerdo con reportes previos que sugieren que los nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  se pueden liberar  $\text{CuO}$  al reaccionar con  $\text{O}_2$  [16].

Para estabilizar las partículas, las mismas fueron embebidas en Nafion. La mezcla de nanopartículas en Nafion fue colocada sobre el electrodo de carbono vítreo mediante *dropcasting*. Como se observa en la figura 8.7, aún cuando el comportamiento general de la voltametría cíclica es similar a la de los nanocristales "desprotegidos", las condiciones de entorno dadas mediante la encapsulación en Nafion cambia el potencial de circuito abierto del electrodo. El  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en Nafion exhibe un potencial de circuito abierto localizado a potenciales más positivos respecto al rango en el cuál el material puede ser oxidado. Es por esto que, al barrer hacia potenciales negativos comenzando desde 0,6V, se observa un pico de reducción durante el primer barrido correspondiente a la inhibición de huecos presentes en los nanopartículas sintetizadas al comenzar la medida. De modo similar, durante el barrido en dirección positiva sólo un proceso de oxidación se observa (alrededor de 0,6 V), el cuál vuelve a regenerar las vacancias en el material. Debe ser notado que el proceso de reducción-oxidación puede ser realizado en varios ciclos sucesivos cuando las nanopartículas se encuentran embebidas en Nafion (ver siguiente

sección), lo cuál es inviable en el caso de las partículas desprotegidas. Por lo tanto, mediante la inmovilización de los nanocristales en Nafion es posible reducirlas y oxidarlas electroquímicamente evitando su descomposición y permitiendo la utilización de este arreglo experimental para evaluar el efecto del potencial electroquímico en las propiedades ópticas.

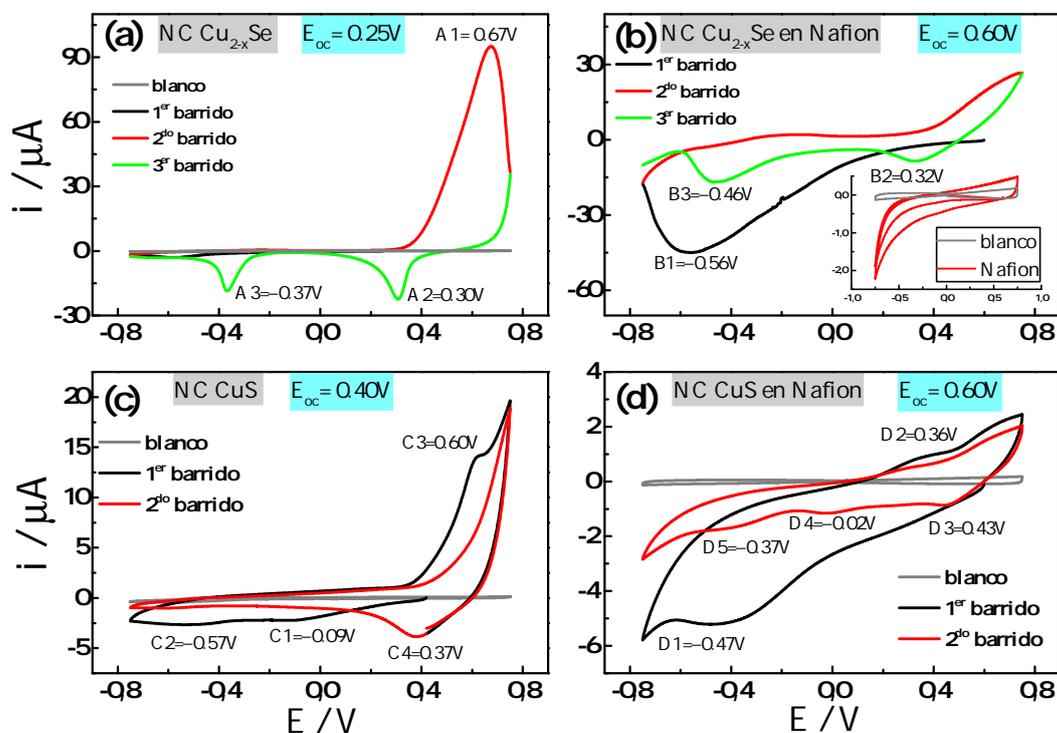


FIGURA 8.7: Voltagrama de nanocristales y nanocristales en Nafion sobre electrodo de carbono vítreo.

La voltametría cíclica de los nanocristales de CuS muestra dos picos menos resueltos a potenciales de  $-0,09$  V (C1) y  $-0,57$  V (C2) y un pico de oxidación a  $0,60$  V (C3) en el primer barrido seguidos por un pico de reducción adicional a  $0,37$  V (C4) en el segundo barrido.

Los voltagramas de los nanocristales en Nafion exhiben una diferencia remarcable respecto a las partículas desprotegidas. En el primer barrido evaluado para  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en Nafion se observan sólo dos picos de reducción, a  $-0,56$  V (B1) y  $-0,14$  V (B2), muestras de los procesos de reducción y oxidación respectivamente. En el segundo barrido dos picos adicionales de reducción a  $0,32$  V (B3) y a  $-0,46$  V (B4) aparecen en el voltagrama. El voltagrama de nanocristales de CuS en Nafion muestran un pico de reducción  $-0,47$  V (D1) y uno de reducción a  $-0,02$  V (D2), señales que son acompañadas en el primer barrido con tres señales de reducción  $0,43$  V (D3),  $-0,02$  V (D4), y  $-0,37$  V (D5) identificadas luego en el segundo barrido.

Comparando los dos conjuntos de voltagramas, se nota la diferencia en la relación de cantidad de corriente entre las señales de reducción y oxidación entre los nanocristales desprotegidos y aquellos embebidos en Nafion. Mientras que los nanocristales desprotegidos exhiben un proceso de oxidación pronunciado, cuando se encuentran en Nafion las intensidades de la reducción son más pronunciadas. Inclusive, las señales de corriente del voltagrama de los nanocristales en Nafion no se encuentran tan bien definidas. Estas observaciones implican que los

procesos de oxidación son más prominentes en los nanocristales desprotegidos, mientras que en el caso de estar embebidas en Nafion el proceso de reducción está más favorecido. Aunque los mecanismos de transporte en Nafion han sido ampliamente investigados [34], resulta de gran complejidad realizar una interpretación exacta de los mecanismos que ocurren en este particular sistema en base a la información electroquímica presentada. Sin embargo, puede afirmarse a partir de estas mediciones que las nanopartículas de  $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  embebidas en la matriz de Nafion se encuentran en contacto con el electrodo de trabajo y pueden ser polarizadas al aplicar un potencial electroquímico.

#### 8.4. Caracterización espectroelectroquímica de nanopartículas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ y $\text{CuS}$ en nafion

En la sección anterior se mostró que fue posible fijar las nanopartículas de  $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en Nafion reteniendo sus propiedades ópticas de RPSL. Las voltametrías cíclicas mostraron además que ambos materiales son susceptibles a presentar procesos redox por lo cual se procedió a evaluar simultáneamente las propiedades ópticas durante una medida electroquímica.

Para poder realizar la medida espectroelectroquímica fue necesario adaptar la celda electroquímica a una celda convencional de cuarzo de 1 cm de largo para utilizarla en un espectrofotómetro de rango UV-VIS-NIR. Se construyó una celda de tres electrodos dentro de una cubeta de cuarzo de 1cm de paso óptico con cierre hermético. Se utilizaron alambres de platino y plata como contraelectrodo y electrodo de pseudoreferencia, respectivamente. La celda fue purgada con Ar durante 5min antes de cada medición espectroelectroquímica.

El electrodo de trabajo fue preparado del siguiente modo: vidrios conductores de ITO fueron limpiados en los solventes isopropanol, acetona, etanol y agua deionizada durante 5 min en ultrasonido. Luego, se realizó un dropcasting de 20  $\mu\text{L}$  de la mezcla de las nanopartículas con Nafion sobre el ITO esperando a la evaporación de los solventes para su uso. El electrolito utilizado fue TBAHFP 0, en diclorometano. La celda fue introducida en el portacelda de un espectrofotómetro Cary 5000 (Varian) UV-VIS-NIR. Se registró el espectro del electrodo de trabajo en el rango de 400–2000 nm utilizando una velocidad de barrido de 2000  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  y se aplicaron pasos de potencial de -0,75 V y 0,75 V alternativamente.

En la figura 8.8 se observa que la aplicación de un potencial catódico a los nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en Nafion conllevó a un corrimiento gradual de la banda de RPSL hacia mayores longitudes de onda. Este cambio estuvo acompañado por una disminución en su intensidad, hasta que la señal fue eliminada por completo. Por otro lado, el borde de absorción característica en la región visible también mostró un corrimiento gradual a menores longitudes de onda. Al aplicar un potencial positivo de 0,75 V el RPSL comenzó a incrementarse gradualmente hasta recuperar el valor original y la forma espectral. La absorción en la región visible también retornó a su forma inicial. Este ciclo pudo ser repetido varias veces simplemente cambiando el potencial del electrodo de trabajo.

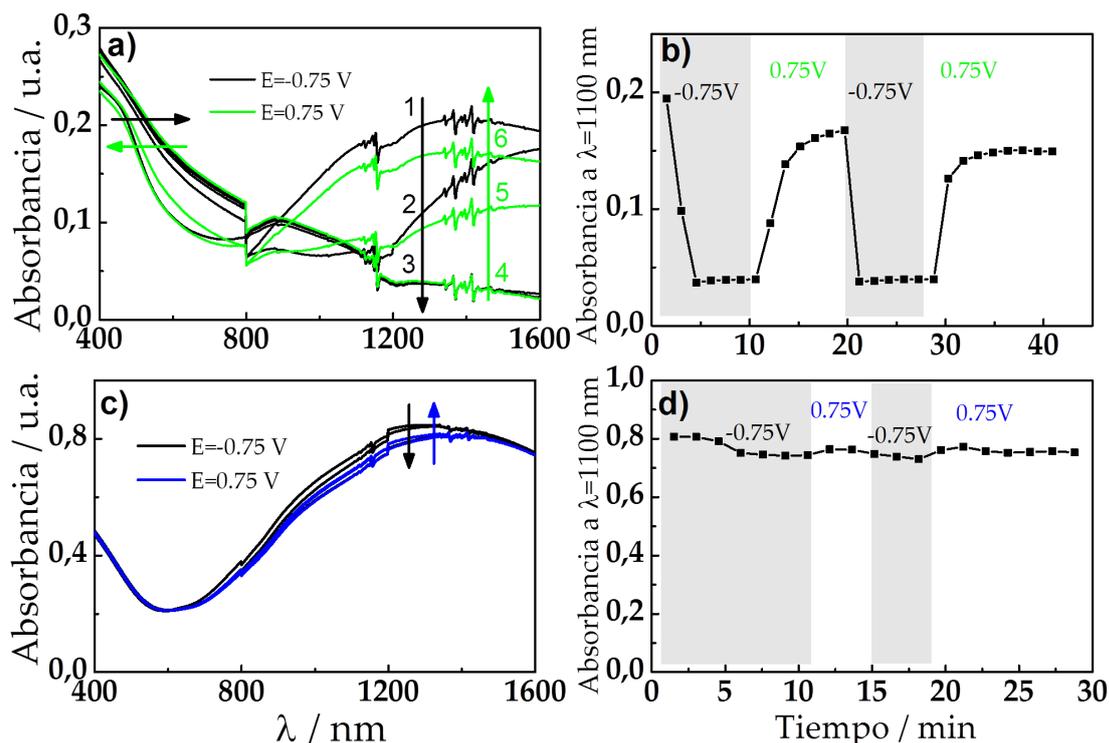


FIGURA 8.8: Espectros durante aplicación de pulsos de potencial de a) nanopartículas de  $\text{Cu}_2-x\text{Se}$  en Nafion c) nanopartículas de  $\text{CuS}$  en Nafion. Absorbancia al máximo de absorción de RPSL durante aplicación de potencial de b) nanopartículas de  $\text{Cu}_2-x\text{Se}$  en Nafion y d) nanopartículas de  $\text{CuS}$  en Nafion.

La aplicación de los mismos potenciales a nanopartículas de  $\text{CuS}$  en Nafion no dio lugar a cambios tan prominentes en el espectro de absorción y sólo una modulación leve fue lograda. Esto sugiere que la ausencia de vacancias de cobre en  $\text{CuS}$  hace una estructura menos flexible y no es susceptible a un control marcado de las propiedades optoelectrónicas, un comportamiento similar al de nanocristales plasmónicos de metales nobles. Por ejemplo, películas de  $\text{Au}$  mesoporoso exhibieron un cambio marcado del 30% en su transmitancia en la región del infrarrojo cercano aplicando un potencial de 0,90 V dando lugar a un cambio correspondiente en densidad de portadores de carga del 8% [24]. Por otro lado, el cargado/descargado de una película de nanopartículas de  $\text{Au}$  con tamaños de 60 nm sobre un ITO mostró cambios de un 7% en el coeficiente de extinción de su banda de absorción plasmónica en un rango de potencial de 2,25 V a -2,25 V comparado en su estado inicial a 0,00 V [35].

Entonces, bajo las condiciones experimentales utilizadas en este tesis se alteró muy poco la concentración de portadores de carga libre en la estructura semimetálica de covelita, ya sea mediante reducción u oxidación electroquímica. Esto está en contraste a resultados recientes obtenidos por Kalanur et al. [36] sobre películas delgadas de  $\text{CuS}$  preparadas por un baño de deposición química. En ese trabajo los autores lograron disminuir la intensidad de la banda de absorción de RPSL mediante inyección electrónica en el sistema. En este caso particular sin embargo, la película se encontraba en contacto directo con una solución de 0,1 M de ácido perclórico, el cuál por si mismo podría causar cambios irreversibles en el film y por lo tanto en su respuesta óptica.

Para investigar el efecto de la concentración del electrolito en la modulación de la absorción de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en Nafion se realizó el mismo experimento utilizando los mismos potenciales pero con una concentración creciente de TBAHFP para cada ciclo. Los resultados se muestran en la figura 8.9a. Los cambios en el espectro de absorción, su amplitud y velocidad de cambio permanecieron iguales, sugiriendo que estos cambios son independientes de la concentración del electrolito. Esta observación implica que los iones tetrabutilamonio no participan directamente en el llenado de vacancias de cobre en los nanocristales, ya que de lo contrario, debería observarse dependencia de la velocidad de la modulación espectral en función de la concentración del electrolito. Para sustentar esta afirmación también se realizaron mediciones adicionales en presencia de moléculas que contienen zinc (dietilditiocarbamato de zinc) y cobre (acetil acetato de cobre) (resultados no mostrados). Ambos compuestos podrían participar de procesos redox liberando cationes  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Zn}^{2+}$ , los cuáles podrían llenar las vacancias de  $\text{Cu}^+$  en  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . En nuestro caso, no se observó diferencia en el cambio espectral durante la medida espectroelectroquímica en presencia de estos compuestos, lo cual sugiere que aún cuando estos cationes pudieran formarse en el electrolito no pueden alcanzar la superficie de los nanocristales embebidos en el ionómero.

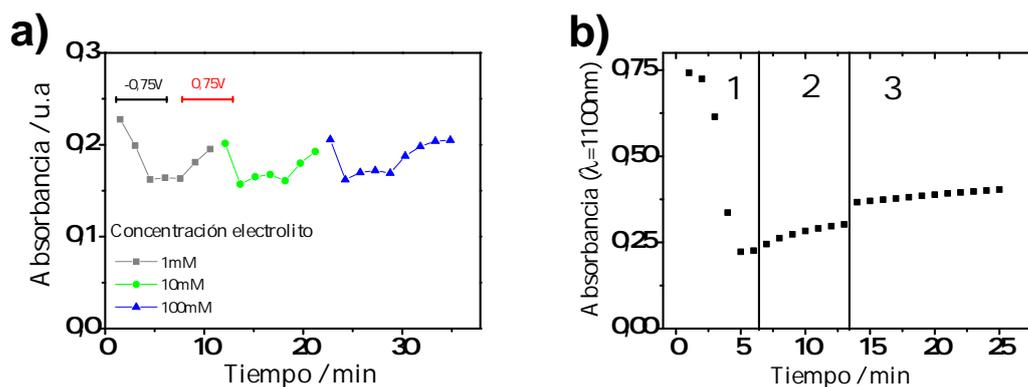


FIGURA 8.9: a) Absorbancia a máximo de absorción de plasmón de nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  durante reducción-oxidación con distintas concentraciones de electrolito b) Absorbancia a máximo de absorción de plasmón de nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  durante 1) reducción electroquímica 2) a circuito abierto después de la reducción electroquímica 3) al remover electrolito de la cubeta.

Luego de la reducción electroquímica de la muestra, el espectro de absorción fue registrado bajo condición de circuito abierto durante un cierto tiempo (ver figura 8.9b). Mientras que la reducción dio lugar a la disminución de la intensidad de la banda de la RPSL, una vez que el potencial no fue aplicado, la intensidad de absorción de esta banda comenzó a aumentar gradualmente. Cuando el electrolito fue removido de la celda, la superficie se encontró en contacto con aire y la intensidad de absorción de esta banda continuó aumentando. Esta medida muestra que la disminución de la intensidad de la banda de RPSL mediante reducción electroquímica puede ser revertida de modo espontáneo y lento, ya sea en el mismo electrolito o por exposición al aire resultando en la reoxidación de los nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . La última es una vía ya establecida para generar vacancias en nanopartículas de calcogenuros de cobre, ambos en solución y en estado sólido, como fue mencionado en la primera sección de este capítulo.

Para detallar mejor el comportamiento de la RPSL dependiente del potencial aplicado, se combinó la medida de voltametría cíclica midiendo la absorción *in situ* de las nanopartículas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en Nafion. Si bien el espectro de absorción fue registrado durante todo el barrido voltamétrico sólo se muestran los espectros que corresponden a cambios relevantes. Dado que la medida se realizó en un rango de 400 nm a 2000 nm cada espectro llevó un tiempo considerable. En el voltagrama se indica el intervalo de tiempo durante el cual fue tomado cada espectro. El espectro número 1 fue adquirido antes de comenzar el barrido de potencial. En la figura 8.10 se observa que para un potencial de alrededor de 0,2 V el máximo de RPSL comenzó a correrse a mayores longitudes de onda y su intensidad comenzó a decrecer con una inhibición completa de la banda cuando el potencial alcanzó valores debajo de -0,75 V. La regeneración de la RPSL comenzó cuando el potencial alcanzó un valor de 0,25 V en el barrido inverso y fue restaurado para un potencial positivo de 1,0 V a casi la misma intensidad inicial con un leve corrimiento a menores longitudes de onda (ver espectro 6 en figura 8.10a). Debe notarse que estos picos no estuvieron presentes en el ITO cubierto con Nafion. Estas señales pueden estar relacionadas directamente con los cambios ópticos dado que la regeneración del RPSL ocurre aproximadamente a ese potencial.

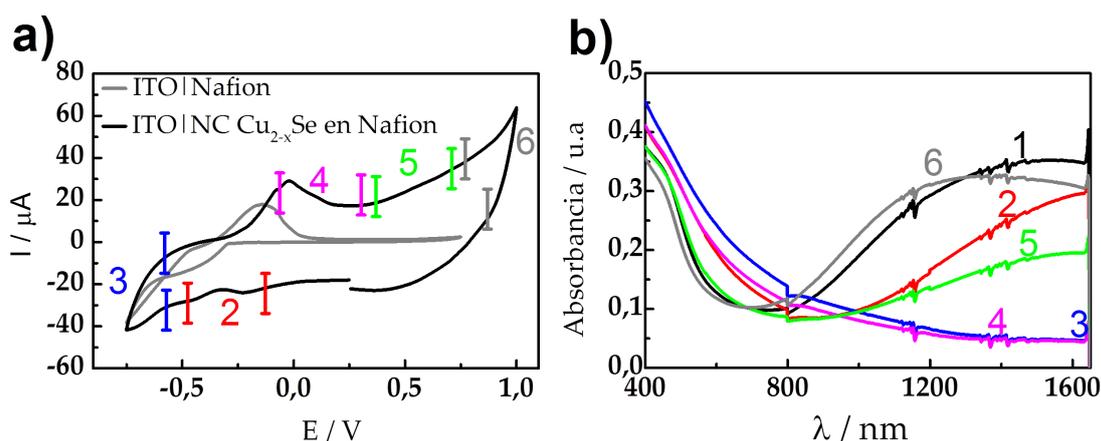


FIGURA 8.10: a) voltagrama de nanocrisales en Nafion sobre ITO. b) Espectro de absorción durante voltametría cíclica.

Con esta información es posible corroborar la información propuesta en la sección anterior, donde los correspondientes picos de oxidación y reducción están mejor definidos. De esta curva puede verse más claramente que para un potencial por debajo de -0,2 V un proceso de reducción comienza y alcanza su mayor intensidad alrededor de -0,37 V (A3) (ver figura 8.7) con el próximo pico prominente a 0,57V correspondiendo a la desaparición completa de la banda plasmónica en el espectro de absorción 3 de la figura 8.10. Luego revirtiendo el potencial en dirección positiva la banda de absorción se intensifica gradualmente y se corre a longitudes de onda menores (espectros 4-6) alcanzando su máximo al potencial de 0,6V, correspondiendo al pico de oxidación A1 alrededor de 0,67 V en la figura 8.7.

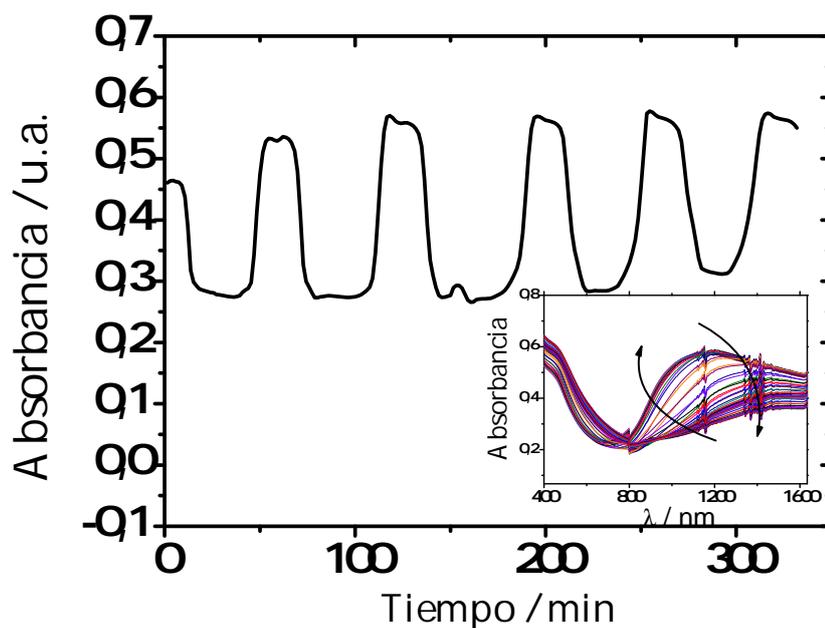


FIGURA 8.11: Variación de absorbancia a 1100 nm de nanocrisales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en Nafion durante varios ciclos de voltametría cíclica, velocidad de barrido  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Inset. Algunos espectros de absorbancia registrados durante la VC.

Mediante el control del potencial en el rango de entre  $-0,6 \text{ V}$  y  $0,7 \text{ V}$  es posible modular reversiblemente la banda de plasmón desde un estado donde presenta su máxima intensidad hasta un estado donde se encuentra completamente inhibido. Un control aún más fino de la banda de absorción del plasmón puede ser obtenido mediante numerosos ciclos utilizando barrido lento de  $1 \text{ mVs}^{-1}$  como se muestra en la figura 8.11.

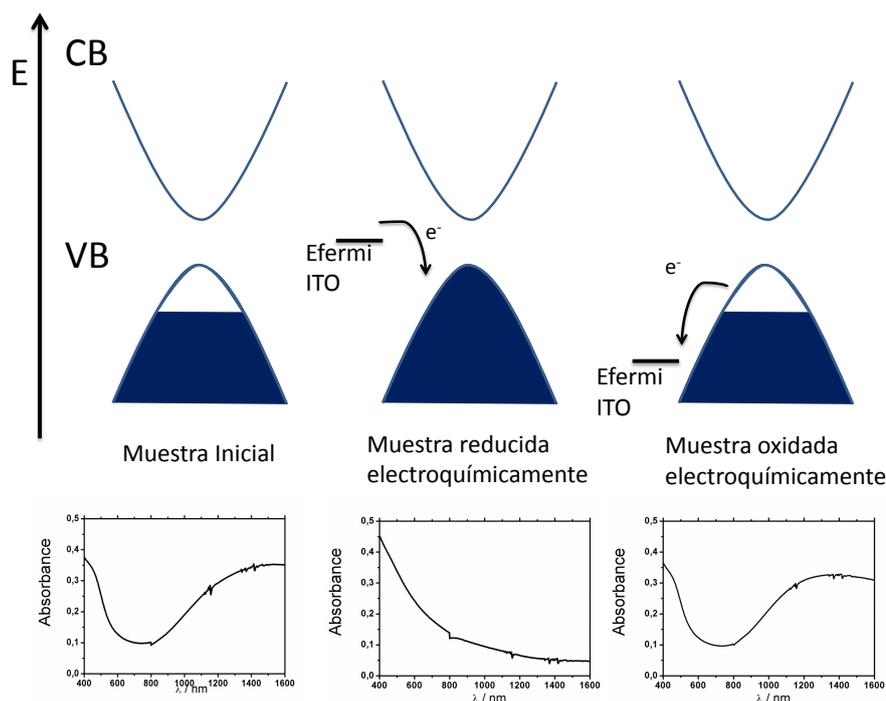


FIGURA 8.12: Esquema de inyección electrónica en banda de valencia de nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  asistida por potencial.

En base a estas observaciones de los cambios ópticos del sistema al aplicar un potencial podemos atribuir el control de la banda de absorción del plasmón a la inyección electrónica en la banda de valencia de los nanocristales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  durante la reducción con la subsecuente extracción de electrones durante la oxidación electroquímica. Los cambios en la región visible son acordes a lo observado, ya que al reducir la muestra, se observa un corrimiento del borde de absorción a mayores longitudes de onda o menores energías. Al inyectar electrones en la banda valencia, se obtiene un menor band gap óptico por efecto de corrimiento de Burstein-Moss, como se esquematiza en la figura 8.12. Luego esto es revertido al extraer los electrones por oxidación, para lo cual se observa que el borde de banda vuelve a menores longitudes de onda o mayores energías.

## 8.5. Síntesis y evaluación electroquímica de nanocristales de $\text{Cu}_2\text{S}$

En la sección anterior se mostró la modulación electroquímica de propiedades ópticas de calcogenuros de cobre presentaban absorción correspondiente a RPSL. Para  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  se observó la eliminación completa de la banda plasmónica mediante aplicación de un potencial de reducción. Se eligió evaluar la respuesta electroquímica de nanocristales de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Este material es estequiométrico por lo cual no muestra banda de absorción de RPSL debido a que no presenta vacancias de cobre.

La síntesis de nanocrisales de  $\text{Cu}_2\text{S}$  se llevó a cabo mediante un método de termólisis [37]. Para esto se mezclaron 131 mg (0,5 mmol) de  $\text{Cu}(\text{acetilacetato})_2$ , 19 mg (0,25 mmol) de tiourea, 5 mL oleilamina y 2,5 mL de dodecanotiol en un balón de tres bocas de 25 mL. Esta mezcla se llevó a vacío durante 30 min a  $70^\circ\text{C}$ . La mezcla se llevó a  $170^\circ\text{C}$  en un intervalo de 4 min y se mantuvo a esta temperatura por 30 min. Luego de transcurridos los 30 min se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se purificó mediante el agregado de 10 mL de metanol y centrifugación a 8000 rpm por 10 min. Luego se descartó el sobrenadante y se dispersó el precipitado en 2 mL de tolueno, se agregaron 5 mL de metanol y se centrifugó nuevamente a 8000 rpm por 8 min. El sobrenadante se descartó y el precipitado se redispersó en 2 mL de tolueno. Esta alícuota fue centrifugada durante 30 s a 3000 rpm. En este último paso se recolectó el sobrenadante ya que el precipitado contiene nanopartículas de mayor tamaño también generadas durante la termólisis.

En la figura 8.13 se muestra el espectro de absorción y las imágenes TEM de las nanopartículas obtenidas mediante esta síntesis. Se observa que las nanopartículas presentan forma esférica y tamaños de  $(6,6 \pm 0,5)\text{nm}$  determinados a partir de las imágenes TEM. En su espectro de absorción no se observa señal de absorción de RPSL en la zona del NIR.

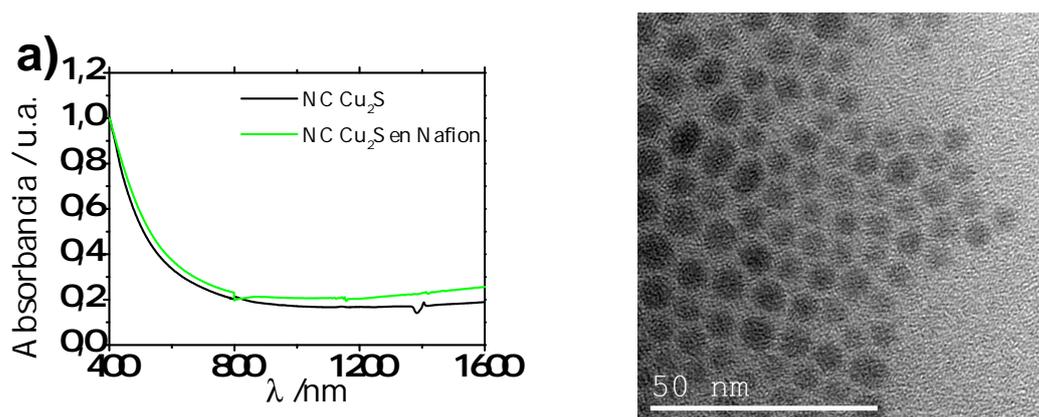


FIGURA 8.13: a) Espectro de absorción de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  dispersas en tetracloroetileno, y espectro de nanopartículas en Nafion sobre ITO. b) Imágen TEM de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Para realizar la evaluación espectroelectroquímica de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  se realizó el mismo procedimiento con Nafion descrito anteriormente. Se mezclaron durante 10 min en ultrasonido  $50 \mu\text{L}$  de dispersión de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en tolueno con  $100 \mu\text{L}$  de Nafion. La mezcla fue colocada sobre un electrodo ITO mediante dropcasting y fue estable al exponerlo a diclorometano. En la figura 8.13 se observa que las nanopartículas en el composite de Nafion retienen sus propiedades ópticas.

Debido a que en las nanopartículas que presentaban RSPL y vacancias de cobre, se observó la eliminación de la banda RPSL mediante reducción, estas nanopartículas se sometieron en primer lugar a oxidación, a fin de evaluar si era posible la inducción electroquímica de RSPL. Se sometió este electrodo a potenciales de oxidación crecientes partiendo de  $0,50 \text{ V}$  hasta  $1,50 \text{ V}$  mediante distintas cronoamperometrías. En la figura 8.14 se muestran la caracterización espectroelectroquímica de las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en Nafion.

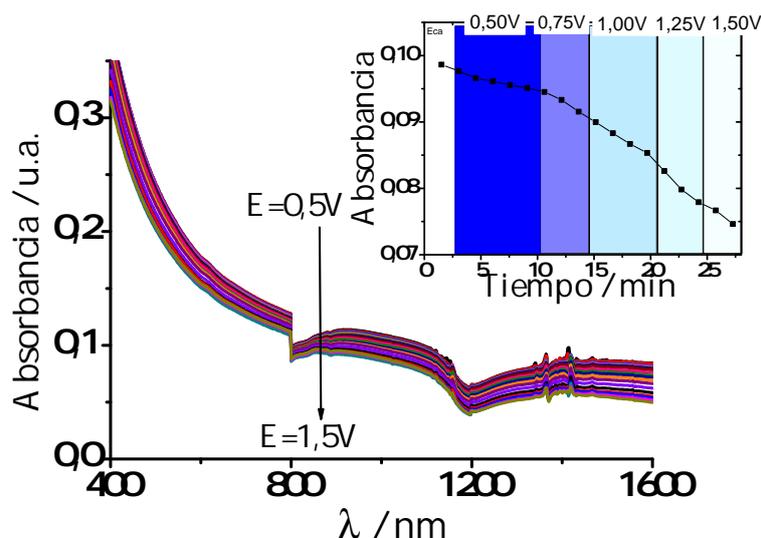


FIGURA 8.14: Absorbancia durante medición cronoamperometría.

En la figura 8.14 se muestran los espectros de la película al aplicar distintos potenciales en cronoamperometrías sucesivas. Se observa una inhibición de absorbancia en todo el rango registrado. Esto sugiere que el material se pierde de la superficie, lo cual puede darse por oxidación electroquímica y consecuente solubilización de las especies obtenidas luego de la oxidación.

Esto sugiere que la modificación de la absorción mediante electroquímica de este tipo de materiales se encuentra facilitada cuando hay vacancias de cobre. Es por esto que se procedió a modificar las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en busca de inducir vacancias de cobre.

Estas nanopartículas se trataron con nitrato de amonio Ce(IV) (CNA). Este agente permite oxidar calcogenuros de cobre estequiométricos de una forma controlada [16]. Se sabe que mediante la utilización de CNA en calcogenuros de cobre es posible generar vacancias de cobre lo cual da lugar a la aparición de la banda de absorción de RPSL debido a la presencia de huecos en la banda de valencia. Dorfs et al. reportaron que la utilización de CNA no genera la formación de  $\text{CuO}$ , ni tampoco da lugar a intercambio de catión de  $\text{Ce}^{3+}$  por  $\text{Cu}^+$  [16].

El tratamiento se realizó mediante la mezcla de  $250 \mu\text{L}$  de una solución de CNA en metanol  $0,1 \text{ M}$  con  $250 \mu\text{L}$  de la solución madre de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  dispersas en tolueno. Esta mezcla se agitó durante 30 min y luego fue centrifugada. El precipitado pudo ser disperso en  $250 \mu\text{L}$  de tolueno y de este modo se eliminaron los restos de CNA y metanol.

En la figura 8.15 se observa que luego del tratamiento con CNA las nanopartículas sufren una modificación en su espectro de absorción. Se identifica una banda de absorbancia con el máximo a  $1400 \text{ nm}$  que corresponde a absorción de la RPSL. Por otro lado se genera un corrimiento en el borde de absorción en el rango visible. Este corrimiento está de acuerdo con la generación de huecos en la banda de valencia, dando lugar a una mayor energía de banda gap intrínseco y por lo tanto a un corrimiento del borde de absorción a menores longitudes de onda.

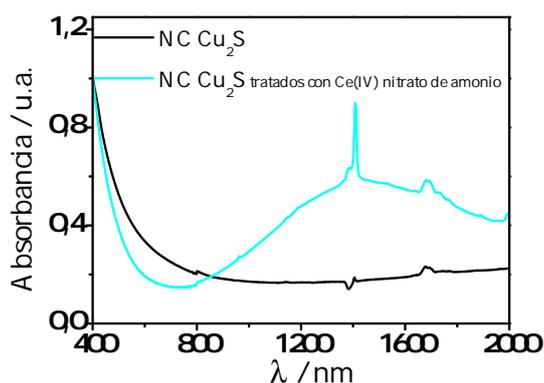


FIGURA 8.15: Espectro de absorción de nanocrisales de  $\text{Cu}_2\text{S}$  originales y tratados con cerio nitrato de amonio

Mediante este tratamiento se generan nanopartículas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , es decir no estequiométricas, lo cual puede inferirse en base a los cambios en el espectro de absorción.

Se realizó la mezcla de esta muestra de nanopartículas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  con Nafion a fin de realizar la evaluación electroquímica. La mezcla fue menos homogénea que las logradas anteriormente con las otras sustancias, y al colocar el ITO con el film de nanopartículas en Nafion, éstas se disolvieron en el diclorometano haciendo inviable su evaluación electroquímica. El tratamiento con CNA modificó no sólo las propiedades ópticas de las nanopartículas sino sus propiedades químicas, no permitiendo la mezcla /interacción con Nafion. Es por esto que no pudo evaluarse con la misma metodología si las nanopartículas oxidadas de modo químico, con inducción de vacancias de  $\text{Cu}^+$  podían ser reducidas electroquímicamente como los otros compuestos.

## 8.6. Conclusiones parciales del capítulo 8

Se optimizó una metodología para el estudio electroquímico de nanocrisales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ , mediante la mezcla de las nanopartículas con una formulación comercial de Nafion. Esta mezcla fue apta para preparar un film homogéneo sobre ITO que fue estable en diclorometano.

Mientras que los nanocrisales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  mostraron ser aptos para modular su banda de absorción de RPSL electroquímicamente y reversiblemente, los nanocrisales estequiométricos de  $\text{CuS}$  mostraron menor capacidad de ser susceptibles a cambios, mostrando ligeras variaciones en su espectro [38].

Las nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  no mostraron ningún cambio en su espectro de absorción al ser oxidadas electroquímicamente en distintas condiciones. Entonces, aún cuando todos los materiales contengan iones de  $\text{Cu}^+$  que son susceptibles de ser oxidados, sólo fue posible su control electroquímico marcado en el caso de los nanocrisales de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

## Referencias Bibliográficas

- [1] Stefan A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, NY: Springer US, 2007.
- [2] Susie Eustis y Mostafa A. El-Sayed. «Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes». En: *Chem. Soc. Rev.* 35.3 (2006), págs. 209-217.
- [3] Gustav Mie. «Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen». En: *Annalen der Physik* 330.3 (1908), págs. 377-445.
- [4] Uwe Kreibig y Michael Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Vol. 25. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [5] Eliza Hutter y Janos H. Fendler. «Exploitation of localized surface plasmon resonance». En: *Advanced Materials* 16.19 (2004), págs. 1685-1706.
- [6] Joseph M. Luther, Prashant K. Jain, Trevor Ewers y A. Paul Alivisatos. «Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots». En: *Nature Materials* 10.5 (2011), págs. 361-366.
- [7] Yixin Zhao y Clemens Burda. «Development of plasmonic semiconductor nanomaterials with copper chalcogenides for a future with sustainable energy materials». En: *Energy Environ. Sci.* 5.2 (2012), págs. 5564-5576.
- [8] Alberto Comin y Liberato Manna. «New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals». En: *Chem. Soc. Rev.* 43.11 (2014), págs. 3957-3975.
- [9] Tracy M. Mattox, Xingchen Ye, Karthish Manthiram, P. James Schuck, A. Paul Alivisatos y Jeffrey J. Urban. «Chemical Control of Plasmons in Metal Chalcogenide and Metal Oxide Nanostructures». En: *Advanced Materials* 27.38 (2015), págs. 5830-5837.
- [10] Xijian Liu, Qian Wang, Chun Li, Rujia Zou, Bo Li, Guosheng Song, Kaibing Xu, Yun Zheng y Junqing Hu. «missing nanoparticles: a low-toxic and efficient difunctional nanoplatform for chemo-photothermal therapy under near infrared light radiation with a safe power density». En: *Nanoscale* 8 (), págs. 4361-4370.
- [11] Jacob A. Fauchaux, Alexandria L D Stanton y Prashant K. Jain. «Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities». En: *Journal of Physical Chemistry Letters* 5.6 (2014), págs. 976-985.
- [12] Ilka Kriegel, Francesco Scotognella y Liberato Manna. «Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives». En: *Physics Reports* 674 (2017), págs. 1-52.
- [13] Yixin Zhao, Hongcheng Pan, Yongbing Lou, Xiaofeng Qiu, Junjie Zhu y Clemens Burda. «Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S nanocrystals: Optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides». En: *Journal of the American Chemical Society* 131.12 (2009), págs. 4253-4261.

- [14] Ilka Kriegel, Chengyang Jiang, Jessica Rodríguez-Fernández, Richard D. Schaller, Dmitri V. Talapin, Enrico Da Como y Jochen Feldmann. «Tuning the excitonic and plasmonic properties of copper chalcogenide nanocrystals». En: *Journal of the American Chemical Society* 134.3 (2012), págs. 1583-1590.
- [15] Pearl L Saldanha, Rosaria Brescia, Mirko Prato, Hongbo Li, Mauro Povia, Liberato Manna y Vladimir Lesnyak. «Generalized One-Pot Synthesis of Copper Sulfide, Selenide-Sulf de, and Telluride-Sulfide Nanoparticles». En: *Chemistry of Materials* 26 (2014), págs. 1442-1449.
- [16] Dirk Dorfs, Thomas Härtling, Karol Miszta, Nadja C. Bigall, Mee Rahn Kim, Alessandro Genovese, Andrea Falqui, Mauro Povia y Liberato Manna. «Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  nanocrystals». En: *Journal of the American Chemical Society* 133.29 (2011), págs. 11175-11180.
- [17] Vladimir Lesnyak, Rosaria Brescia, Gabriele C. Messina y Liberato Manna. «Cu Vacancies Boost Cation Exchange Reactions in Copper Selenide Nanocrystals». En: *Journal of the American Chemical Society* 137.29 (2015), págs. 9315-9323.
- [18] Vladimir Lesnyak, Chandramohan George, Alessandro Genovese, Mirko Prato, Alberto Casu, S. Ayyappan, Alice Scarpellini y Liberato Manna. «Alloyed copper chalcogenide nanoplatelets via partial cation exchange reactions». En: *ACS Nano* 8.8 (2014), págs. 8407-8418.
- [19] Wenhua Li, Reza Zamani, Pilar Rivera Gil, Beatriz Pelaz, Maria Ibáñez, Doris Cadavid, Alexey Shavel, Ramon A Alvarez-puebla, Wolfgang J Parak, Jordi Arbiol, Andreu Cabot, Beatriz Pelaz y Maria Ibáñez. «CuTe Nanocrystals : Shape and size control , plasmonic properties , and use as SERS probes and photothermal agents CuTe Nanocrystals : Shape and size control , plasmonic properties , and use as SERS probes and photothermal agents». En: *J. Am. Chem. Soc.* 135.19 (2013), págs. 1-4.
- [20] Yi Xie, Andreas Riedinger, Mirko Prato, Alberto Casu, Alessandro Genovese, Pablo Guardia, Silvia Sottini, Claudio Sangregorio, Karol Miszta, Sandeep Ghosh, Teresa Pellegrino y Liberato Manna. «Copper sulfide nanocrystals with tunable composition by reduction of covellite nanocrystals with  $\text{Cu}^+$  ions». En: *Journal of the American Chemical Society* 135.46 (2013), págs. 17630-17637.
- [21] Yi Xie, Luigi Carbone, Concetta Nobile, Vincenzo Grillo, Stefania D'Agostino, Fabio Della Sala, Cinzia Giannini, Davide Altamura, Christian Oelsner, Carola Kryschi y P. Davide Cozzoli. «Metallic-like stoichiometric copper sulfide nanocrystals: Phase- and shape-selective synthesis, near-infrared surface plasmon resonance properties, and their modeling». En: *ACS Nano* 7.8 (2013), págs. 7352-7369.
- [22] Sergey Vikulov, Francesco Di Stasio, Luca Ceseracciu, Pearl L. Saldanha, Alice Scarpellini, Zhiya Dang, Roman Krahne, Liberato Manna y Vladimir Lesnyak. «Fully Solution-Processed Conductive Films Based on Colloidal Copper Selenide Nanosheets for Flexible Electronics». En: *Advanced Functional Materials* 26.21 (2016), págs. 3670-3677.
- [23] Prashant K. Jain, Karthish Manthiram, Jesse H. Engel, Sarah L. White, Jacob A. Faucheaux y A. Paul Alivisatos. «Doped nanocrystals as plasmonic probes of redox chemistry». En: *Angewandte Chemie - International Edition* 52.51 (2013), págs. 13671-13675.

- [24] D. Jalas, L.-H. Shao, R. Canchi, T. Okuma, S. Lang, A. Petrov, J. Weissmüller y M. Eich. «Electrochemical tuning of the optical properties of nanoporous gold». En: *Scientific Reports* 7.March (2017), pág. 44139.
- [25] Shannon C. Riha, Derek C. Johnson y Amy L. Prieto. «Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles with tunable electronic properties due to a controlled solid-state phase transition driven by copper oxidation and cationic conduction». En: *Journal of the American Chemical Society* 133.5 (2011), págs. 1383-1390.
- [26] Ilka Kriegel, Jessica Rodríguez-Fernández, Andreas Wisnet, Hui Zhang, Christian Waurisch, Alexander Eychmuller, Aliaksei Dubavik, Alexander O. Govorov y Jochen Feldmann. «Shedding light on vacancy-doped copper chalcogenides: Shape-controlled synthesis, optical properties, and modeling of copper telluride nanocrystals with near-infrared plasmon resonances». En: *ACS Nano* 7.5 (2013), págs. 4367-4377.
- [27] Su-Wen Hsu, Kathy On y Andrea R. Tao. «Localized Surface Plasmon Resonances of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals». En: *Journal of the American Chemical Society* 133.47 (2011), págs. 19072-19075.
- [28] Su-Wen Hsu, Whitney Bryks y Andrea R. Tao. «Effects of Carrier Density and Shape on the Localized Surface Plasmon Resonances of Nanodisks». En: *Chemistry of Materials* 24.19 (2012), págs. 3765-3771.
- [29] Yufeng Liu, Wenjing Dong, Yun Zhang, Chanyan Huang, Yan Sun, Xin Chen y Ning Dai. «Surface-Dependent Localized Surface Plasmon Resonances in CuS Nanodisks Surface-Dependent Localized Surface Plasmon Resonances in CuS Nanodisks». En: *ACS Applied Material & Interfaces* 5.21 (2013), págs. 10473-10477.
- [30] Olexiy A. Balitskii, Mykhailo Sytnyk, Julian Stangl, Daniel Primetzhofer, Heiko Groiss y Wolfgang Heiss. «Tuning the Localized Surface Plasmon Resonance in Cu<sub>2-x</sub>Se Nanocrystals by Postsynthetic Ligand Exchange». En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6.20 (2014), págs. 17770-17775.
- [31] Kenneth A. Mauritz y Robert B. Moore. «State of understanding of Nafion». En: *Chemical Reviews* 104.10 (2004), págs. 4535-4585.
- [32] H. Borchert, D. V. Talapin, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, A. R.B. De Castro, T. Möller y H. Weller. «High resolution photoemission study of CdSe and CdSe/ZnS core-shell nanocrystals». En: *Journal of Chemical Physics* 119.3 (2003), págs. 1800-1807.
- [33] György Inzelt, Andrzej Lewenstam y Fritz Scholz. *Handbook of Reference Electrodes (Google eBook)*. 2013, pág. 356.
- [34] Ahmet Kusoglu y Adam Z. Weber. «New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers». En: *Chemical Reviews* 117.3 (2017), págs. 987-1104.
- [35] Ana M. Brown, Matthew T. Sheldon y Harry A. Atwater. «Electrochemical tuning of the dielectric function of Au nanoparticles». En: *ACS Photonics* 2.4 (2015), págs. 459-464.
- [36] Shankara S. Kalanur y Hyungtak Seo. «Tuning plasmonic properties of CuS thin films via valence band filling». En: *RSC Adv.* 7.18 (2017), págs. 11118-11122.

- [37] Quinten A. Akkerman, Alessandro Genovese, Chandramohan George, Mirko Prato, Iwan Moreels, Alberto Casu, Sergio Marras, Alberto Curcio, Alice Scarpellini, Teresa Pellegrino, Liberato Manna y Vladimir Lesnyak. «From Binary Cu<sub>2</sub>S to Ternary Cu–In–S and Quaternary Cu–In–Zn–S Nanocrystals with Tunable Composition via Partial Cation Exchange». En: *ACS Nano* 9.1 (2015), págs. 521-531.
- [38] Victoria Benavente Llorente, Volodymyr M. Dzhagan, Nikolai Gaponik, Rodrigo A. Iglesias, Dietrich R.T. Zahn y Vladimir Lesnyak. «Electrochemical Tuning of Localized Surface Plasmon Resonance in Copper Chalcogenide Nanocrystals». En: *Journal of Physical Chemistry C* 121.33 (2017), págs. 18244-18253.



## Parte III

# Conclusiones

*«La misión del científico rebelde es estudiar con toda seriedad y usando todas las armas de la ciencia, los problemas del cambio de sistema social, en todas sus etapas y en todos sus aspectos, teóricos y prácticos. Esto es hacer ciencia politizada»*

Varsavsky, Oscar. (Ciencia, política y cientificismo (1969))



## Capítulo 9

# Conclusiones

### 9.1. Conclusiones finales

El objetivo general de esta tesis consistió en la optimización de técnicas espectroelectroquímicas y fotoelectroquímicas para caracterización de semiconductores nanoestructurados empleados en celdas solares sensibilizadas con QDots. Para esto se llevó cabo en primer lugar la optimización de preparación de distintos semiconductores nanoestructurados. Por un lado se prepararon nanovarillas de ZnO y nanotubos de TiO<sub>2</sub> para el estudio de fases conductora de electrones. Por otro lado se optimizaron procedimientos para la preparación e intercambio de ligando de QDots de distintos calcogenuros de Cd. Los materiales nanoestructurados preparados fueron caracterizados con técnicas espectroelectroquímicas y fotoelectroquímicas para obtener información de sus propiedades electrónicas. La caracterización espectroelectroquímica fue extendida al estudio de nanocristales de calcogenuros de cobre no estequiométricos, en el marco de una estadia de investigación en el grupo del profesor Eychmüller en la Technische Universität, Dresden, Alemania.

Se optimizaron dos metodologías basadas en solución, crecimiento hidrotérmico y electrodeposición, para la preparación de nanovarillas alineadas verticalmente sobre ITO. En ambos procedimientos se observó que la etapa de semillado fue necesaria para obtener arreglos de nanovarillas densos y con diámetros en el orden nanométrico. Para las condiciones exploradas, la síntesis química permitió un mejor control en el cubrimiento y las dimensiones, dando lugar a arreglos de nanovarillas verticales sobre ITO con baja dispersión de tamaños. Regulando parámetros en la etapa de semillado y en el tiempo de crecimiento fue posible controlar el diámetro y la longitud de las nanovarillas de ZnO. Se observó que el  $E_g$  de las nanovarillas fue mayor para las nanovarillas de mayor relación área sobre volumen (menor diámetro), debido a una mayor cantidad de estados superficiales que actúan como estados dopantes.

Se caracterizaron las propiedades ópticas dependientes del potencial de nanovarillas evidenciándose el corrimiento de Burstein-Moss al aplicar un potencial menor al potencial de circuito abierto. Los cambios ópticos pudieron observarse a potenciales apenas menores a los del potencial a circuito abierto, indicando la capacidad de las nanovarillas de recibir electrones inyectados electroquímicamente. Esto indicó que las nanovarillas preparadas presentaron una gran cantidad de estados para aceptar electrones que están relacionados con la gran área superficial de estas nanovarillas. A su vez, el corrimiento de Burstein-Moss presentó distintas magnitudes que dependieron de la morfología de las nanovarillas. La inyección electrónica afectó

más las propiedades ópticas de nanovarillas de menor longitud.

También se caracterizaron las propiedades de transporte y recombinación electrónica mediante técnicas fotoelectroquímicas. De esta caracterización se concluyó que los tiempos de recombinación son independientes de las dimensiones, indicando que sólo dependen del material, que en este caso en particular presenta una cinética lenta de recombinación ( $\sim 100$ s). Esto a su vez confirma la capacidad del ZnO de acumular electrones en su banda de conducción observado en las determinaciones espectroelectroquímicas.

La caracterización de transitorios de fotocorriente de nanovarillas de ZnO mostró, en las condiciones de medida utilizadas, un menor tiempo de transporte para mayores longitudes. Esta tendencia puede explicarse en relación al área sobre volumen de las nanovarillas de distinta longitud, donde las muestras que presentan mayores relaciones área sobre volumen muestran menor tiempo de transporte. Esto indica que los estados superficiales juegan un rol importante en el transporte electrónico.

En conclusión, a la hora de estudiar nanovarillas de ZnO, es importante tener en cuenta el rol de los estados superficiales que afectan tanto sus propiedades ópticas como electrónicas.

Se logró la preparación de membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  altamente ordenadas, empaquetadas y con gran área superficial mediante el anodizado electroquímico del titanio con un electrolito conteniendo fluoruros. Estos nanotubos mostraron buenas propiedades fotocatalíticas para la fotodegradación de azul de toluidina bajo irradiación UV. Se desarrolló un sensor optoquímico que permitió la caracterización de la cinética de fotodegradación in-situ y continua del colorante azul de toluidina utilizando distintas nanoarquitecturas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa. A partir de los resultados obtenidos se evidenció que las nanoarquitecturas tubulares de  $\text{TiO}_2$  presentan una cinética de fotodegradación de pseudoprimer orden, y con una constante de velocidad que es del mismo orden determinado en las mismas condiciones utilizando nanopartículas comerciales de  $\text{TiO}_2$ .

Las membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  también fueron utilizadas para el estudio de la generación de  $\text{H}_2$  utilizando un fotoánodo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante ruptura fotoelectroquímica del agua. Estos estudios se llevaron a cabo en el marco de una colaboración con el grupo del Prof. Daniel Weibel en la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Las actividades experimentales llevadas a cabo muestran que las membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  pueden ser utilizados en aplicaciones catalíticas y fotoelectroquímicas.

Se logró la síntesis de nanocristales coloidales de tipo QDots y tetrapods de CdSe con confinamiento cuántico mediante el método de inyección en caliente. La modificación superficial de los nanocristales mediante intercambio de ligando afectó considerablemente sus propiedades ópticas. Esto indicó que este procedimiento afectó la superficie de los nanocristales. Mediante la preparación de una capa de ZnS sobre los QDots fue posible disminuir los efectos del intercambio de ligando.

Se observó la interacción de QDots de CdTe con 5-etil-3-metil-1,2-ditiociclopenteno-3-tiona, que podría explicarse como un intercambio de los ligandos nativos por estas moléculas nuevas.

La caracterización espectroelectroquímica de los QDots coloidales fue posible mediante la deposición electroforética sobre un ITO. La exposición de esta película por un tiempo prolongado a un potencial oxidativo dio lugar a la oxidación de los nanocristales que fue evidenciado

por cambios en la densidad óptica. Este estudio permitió estimar el valor de borde de banda de valencia de nanocristales de CdSe en medio orgánico a 1,5 V. Por otro lado, la preparación de QDots mediante SILAR sobre ITO permitió determinar el borde de banda de valencia mediante una caracterización espectroelectroquímica y el borde de banda de conducción mediante técnicas fotoelectroquímicas.

Se logró la sensibilización óptica de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> con nanocristales de CdSe de distintas morfologías y con distintos ligandos. Este procedimiento parece ser muy sensible a la relación entre los ligandos de los nanocristales y el solvente utilizado. En particular se observó que la adsorción de nanocristales de CdSe pasivados con piridina puede incrementarse mediante la disminución de la polaridad del solvente.

Las caracterización espectroelectroquímica se extendió a materiales semiconductores nanoestructurados de calcogenuros de cobre no estequiométricos que presentan una banda de absorción de resonancia de plasmón superficial localizado.

Se logró la preparación de una película homogénea de nanopartículas de Cu<sub>2-x</sub>Se, CuS y Cu<sub>2</sub>S mediante una mezcla de las nanopartículas con Nafion en su formulación comercial. La optimización de esta película permitió observar diferencias en las propiedades espectroelectroquímicas de los distintos materiales. Mientras que los nanocristales de Cu<sub>2-x</sub>Se mostraron ser aptos para modular su banda de absorción de RPSL electroquímicamente y reversiblemente, los nanocristales estequiométricos de CuS mostraron menor capacidad de ser susceptibles a cambio, mostrando ligeros cambios en su espectro. Este fue el primer reporte de control electroquímico y reversible del RPSL en nanopartículas de Cu<sub>2-x</sub>Se.

En conclusión, en el desarrollo de este trabajo de tesis se logró la preparación de diversas nanoestructuras semiconductoras que presentan potencial aplicación en celdas solares sensibilizadas con QDots. Mediante las distintas técnicas espectroelectroquímicas y fotoelectroquímicas utilizadas fue posible obtener información de distintas propiedades electrónicas de los diversos semiconductores nanoestructurados preparados.

## 9.2. Perspectivas a futuro

A cotinuación se comentarán las perspectivas a futuro del trabajo realizado, indicando algunos aspectos que podrían profundizarse o continuarse estudiando de los sistemas abordados.

En primer lugar, dado que se optimizaron las condiciones para preparar de modo controlado nanovarillas de ZnO alineadas verticalmente de diferentes relaciones de aspecto, se considera que es interés el estudio de la preparación y caracterización de fotoánodos sensibilizados de estas nanoestructuras. En este sentido, puede ser interesante la evaluación de los estados trampa en las propiedades fotoelectroquímicas de nanovarillas de ZnO sensibilizadas ópticamente con diferentes relaciones de aspecto.

Por otro lado, se considera que es de interés profundizar y ampliar los estudios de la adsorción de nanopartículas de CdSe con ligandos piridina sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Sería interesante evaluar el efecto de este ligando (en relación a los ligandos originales) en la eficiencia de sensibilización con los distintos ligandos. Para realizar esta comparación sería necesario adsorber

cantidades iguales de los nanocrisales con los distintos ligandos. Este estudio puede complementarse con una caracterización de la recombinación y el transporte mediante el método de extracción de carga y técnicas de transitorios de fotocorriente respectivamente.

Por último, se considera un tema interesante para abordar y profundizar el estudio de la interacción de los heterociclos azufrados con las nanopartículas de CdTe. Para obtener mayor evidencia de esta interacción sería necesario caracterizar la capa de ligandos orgánicas luego de la exposición de las nanopartículas a las moléculas de tiona. Además, a fin de ahondar en los aspectos básicos fisicoquímicos de esta interacción, podría evaluarse la interacción con otros heterociclos azufrados.

A modo de cierre de esta tesis, se comentarán los desafíos principales en términos generales para la aplicación de materiales semiconductores nanoestructurados en celdas solares.

La investigación en semiconductores nanoestructurados para celdas solares sensibilizadas con QDots continúa su camino y sigue mostrando avances en distintas direcciones. La celda solar basada en QDot de mayor eficiencia hasta la actualidad presentó una eficiencia certificada del 13,4% [1]. Si bien representa un gran incremento de eficiencia desde el último reporte del alrededor del 10,6% en el año 2016 [2], aún resta alcanzar la eficiencia del 30% de las celdas solares de silicio comerciales.

Dos estrategias son prometedoras para incrementar la eficiencia: el “band gap engineering” (ingeniería de band gap) y la mejora de la pasivación de los QDots. La ingeniería de band gap contempla el ajuste preciso entre las bandas de los sensibilizadores y las fases que deben extraer las cargas fotogeneradas. No sólo el tamaño permite controlar el  $E_g$  y la alineación de las bandas, sino la utilización de ligandos inorgánicos permiten también modificar el valor de  $E_g$  y la alineación de bandas. En los últimos años, la pasivación con haluros inorgánicos ha demostrado cumplir ambos roles, de pasivar más efectivamente la superficie, y de ser una herramienta útil para modificar  $E_g$  [2].

El descubrimiento reciente de la posibilidad de preparar tintas con materiales semiconductores nanoestructurados parece un campo donde también hay trabajo para realizar. Los nanocrisales pueden ser preparados mediante métodos de química coloidal y ser concentrados en forma de tintas [3]. Estas tintas pueden ser depositadas sobre un sustrato mediante el uso de impresión a chorro o *inkjet printing*. Si bien esta técnica se encuentra aún en escala de laboratorio, es una idea simple que permite escalar la preparación de sustratos fotovoltaicos con un bajo costo de operación.

Otro aspecto que aún debe mejorarse es la estabilidad de las celdas solares basadas en QDots. Es necesario buscar materiales más estables que mejoren la vida útil de este tipo de celdas solares.

Una perspectiva interesante de la utilización de QDots en dispositivos fotovoltaicos es el uso de estos nanocrisales como concentradores de luz solar luminiscentes (LSC). Los LSC consisten en colectores de luz que reemiten por fluorescencia fotones de menor energía que son guiados por reflexión interna total hasta una celda fotovoltaica. Este tipo de arreglos podrían utilizarse por ejemplo en ventanas y prometen la reducción del costo de la energía solar mediante una colección más eficiente de la luz [4]. En la figura 9.1 se muestra un LSC desarrollado por Klimov en su grupo en Los Alamos.



FIGURA 9.1: Fotografía de vidrio modificado con QDots que actúan como concentradores de luz luminiscentes. Le emisión fluorescente de los nanocristales puede ser conducida por reflexión total interna hasta un dispositivo fotovoltaico.

Por último, es necesario avanzar en el desarrollo de QDots que no presenten materiales tóxicos como el  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , como los *Green QDots* que están basados normalmente en compuestos ternarios y cuaternarios de Ag-In-Cu-S. En este campo aún resta mucho trabajo por hacer, dado que aún en el año 2017 las celdas solares basadas en Green QDots presentaron eficiencias de alrededor del 3 % [5].

En conclusión, es necesario avanzar en el desarrollo de materiales no tóxicos y eficientes, buscando el escalado de la producción desde el laboratorio a un proceso industrial.

### 9.3. Publicaciones producto de este trabajo de tesis

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se publicaron los siguientes trabajos:

- Llorente, V. B., Erro, E. M., Baruzzi, A. M., & Iglesias, R. A. (2015). Optochemical fiber sensor for Toluidine Blue detection in high turbidity media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 316–320. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.085>
- Llorente, V. B., Dzhagan, V. M., Gaponik, N., Iglesias, R. A., Zahn, D. R. T., & Lesnyak, V. (2017). Electrochemical Tuning of Localized Surface Plasmon Resonance in Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(33), 18244–18253. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b05334>

Por otro lado se encuentra redactado un trabajo con los resultados obtenidos de la caracterización fotoelectroquímica y espectroelectroquímica de ZnO- El título del trabajo es “*Charge transport on vertically aligned ZnO nanorods of different aspect ratios*” y se busca su pronta publicación.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Erin M. Sanehira, Ashley R. Marshall, Jeffrey A. Christians, Steven P. Harvey, Peter N. Ciesielski, Lance M. Wheeler, Philip Schulz, Lih Y. Lin, Matthew C. Beard y Joseph M. Luther. «Enhanced mobility CsPbI<sub>3</sub> quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells». En: *Science Advances* 3.10 (2017), eaao4204.
- [2] Xinzheng Lan, Oleksandr Voznyy, F. Pelayo García De Arquer, Mengxia Liu, Jixian Xu, Andrew H. Proppe, Grant Walters, Fengjia Fan, Hairen Tan, Min Liu, Zhenyu Yang, Sjoerd Hoogland y Edward H. Sargent. «10.6 % Certified Colloidal Quantum Dot Solar Cells Via Solvent-Polarity-Engineered Halide Passivation». En: *Nano Letters* 16.7 (2016), págs. 4630-4634.
- [3] Mengxia Liu, Oleksandr Voznyy, Randy Sabatini, F. Pelayo García De Arquer, Rahim Munir, Ahmed Hesham Balawi, Xinzheng Lan, Fengjia Fan, Grant Walters, Ahmad R. Kirmani, Sjoerd Hoogland, Frédéric Laquai, Aram Amassian y Edward H. Sargent. «Hybrid organic-inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids». En: *Nature Materials* 16.2 (2017), págs. 258-263.
- [4] Hongbo Li, Kaifeng Wu, Jaehoon Lim, Hyung-Jun Song y Victor I. Klimov. «Doctor-blade deposition of quantum dots onto standard window glass for low-loss large-area luminescent solar concentrators». En: *Nature Energy* 1.12 (2016), pág. 16157.
- [5] Steven M. Kobosko, Danilo H. Jara y Prashant V. Kamat. «AgInS<sub>2</sub>-ZnS Quantum Dots: Excited State Interactions with TiO<sub>2</sub> and Photovoltaic Performance». En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 9.39 (2017), págs. 33379-33388.