



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

“CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO, SEMICONDUCTORES Y PEROVSKITAS, EVALUACIÓN DE SU APLICACIÓN EN CONVERSIÓN DE ENERGÍA”

LEUNAM FERNÁNDEZ IZQUIERDO

**Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en Química**

**Directores de Tesis: Dr. Rodrigo R. del Rio Quero
Dr. Samuel A. Hevia Zamora**

Santiago, Marzo 2020

DIRECCION DE INVESTIGACION Y POSTGRADO

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO**

**“CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS BASADOS EN NANOTUBOS
DE CARBONO, SEMICONDUCTORES Y PEROVSKITAS,
EVALUACIÓN DE SU APLICACIÓN EN CONVERSIÓN DE ENERGÍA”**

Tesis presentada por:
LEUNAM FERNÁNDEZ IZQUIERDO

Para optar al Grado Académico de
Doctor en Química.

APROBADA POR:

Dr. Enrique A. Dalchiele

Prof. Examinador

.....

Dr. Ricardo Schrebler

Prof. Examinador

.....

Dr. Mauricio Isaacs

Prof. Examinador

.....

Dr. Néstor Escalona

Prof. Examinador

.....

Dr. Rodrigo R. Del Rio

Prof. Director de Tesis

.....

Dr. Samuel A. Hevia

Prof. Director de Tesis

.....

Santiago, Marzo 2020

Dedicatoria

El presente trabajo está dedicado a mi familia por haber sido mi apoyo a lo largo de toda mi carrera universitaria y de mi vida. A todas las personas especiales que me han acompañado en estos años, aportando a mi formación profesional y como ser humano.

Agradecimientos

En estos momentos, donde termina uno de los últimos ciclos de formación, vienen a mi mente todas aquellas personas que me entregaron sus conocimientos y energías para lograr este objetivo (Doctorado), me es difícil nombrarlos a todos; por lo que quiero agradecer a cada persona que el destino puso en mi camino sobre todo en estos últimos cinco años.

También quiero agradecer a mis tutores de tesis, el profesor Samuel Hevia y el profesor Rodrigo del Rio, quienes me aceptaron como su estudiante. Al profesor Samuel por aceptar amablemente en su laboratorio de físicos a un químico. Ambos me apoyaron durante todos estos años en la realización de la tesis, congresos y que me ayudaron a crecer como investigador

Agradecer al profesor Manuel y su grupo por la grata experiencia que tuve al realizar mi estadía doctoral en *The University of Texas at Dallas*. Agradecer a todos mis compañeros del Hevia Lab y del laboratorio de Electroquímica. Realmente me sentí parte de las dos facultades, de la Facultad de Química y de Farmacia y de la Facultad de Física.

Y por último agradecer a mi núcleo más cercano que son mi familia y mis amigos. Estos últimos realmente jugando un papel muy importante en los últimos años, y de los cuales no tengo que decir los nombres porque ellos saben quiénes son. Muchas gracias por su apoyo en las buenas y en las malas.

Agradecer a la Beca de Doctorado Nacional de CONICYT (No. 21160370) por el financiamiento durante estos años, por los gastos operacionales, la pasantía doctoral y el financiamiento de termino de tesis. Agradecer al CIEN-UC por su apoyo en estos años y también agradecer al proyecto FONDECYT (No. 1161614) y a los proyectos FONDEQUIP (EQM150101, EQM150020 y EQM170087).

Lista de Abreviaciones

AAO	<i>Anodic Aluminium Oxide</i>
CNTs	<i>Carbon Nanotubes</i>
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
PEC	<i>Photoelectrochemical</i>
TCO	<i>Transparent conductive oxides</i>
TC	<i>Thermal to Chemical</i>
CST	<i>Concentrated Solar Thermal</i>
ITO	<i>Tin doped Indium Oxide</i>
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i>
TDMAT	<i>Tetrakis(dimethylamido) titanium(IV)</i>
BV	<i>Banda de Valencia</i>
BC	<i>Banda de Conducción</i>
PSC	<i>Perovskite Solar Cell</i>
ESL	<i>Electron Selective Layer</i>
HSL	<i>Hole Selective Layer</i>
CSS	<i>Close Space Sublimation</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
DRX	<i>Difracción de Rayos X</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
AnPMAn	<i>Annealing, Pulido Mecánico, Annealing</i>
EP	<i>Electropulido</i>
AnEP	<i>Annealing, Electropulido</i>
AnPMEP	<i>Annealing, Pulido Mecánico, Electropulido</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
HOPG	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i>
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
PL	<i>Photoluminescence</i>
TRPL	<i>Time-Resolved Photoluminescence</i>
t_R	<i>Rise time</i>
t_D	<i>Decay time</i>
PESA	<i>Photoelectron Spectroscopy in Air</i>
V_{oc}	<i>Open-Circuit Voltage</i>
J_{sc}	<i>Short-Circuit Current Density</i>
FF	<i>Fill Factor</i>

Índice General

Lista de Abreviaciones	i
Índice General	ii
Índice de Tablas	iv
Índice de Figuras	v
Resumen	xii
Abstract	xiii
Capítulo I. Introducción	1
I.1 Energías renovables y energía solar	1
I.2 Foelectrólisis del agua	3
I.3 Celdas Foelectroquímicas y fotocatalizadores	4
I.4 Fe_2O_3 , TiO_2 , CNTs y nanoestructuras híbridas	7
I.5 Plantillas de óxido de aluminio anodizado	10
I.6 Celdas fotevoltaicas y materiales empleados	14
I.7 Perovskitas como material fotoactivo	16
I.8 Propuestas	19
I.9 Hipótesis	21
I.10 Objetivos	22
Capítulo II. Materiales y métodos	23
II.1 Reactivos	23
II.2 Equipos	24
II.3 Síntesis de las AAO mediante anodización	25
II.4 Síntesis de CNTs mediante CVD	26
II.5 Síntesis de hematita mediante CVD	27
II.6 Síntesis de hematita mediante ALD	28
II.7 Síntesis de dióxido de titanio mediante ALD	29
II.8 Obtención de películas de CsPbBr_3 mediante sublimación	30
II.9 Caracterización de los nanomateriales obtenidos	31
II.10 Absorción óptica	33
II.11 Transporte eléctrico	34
II.12 Evaluación de la respuesta fotelectrocatalítica	34
II.13 Evaluación de la respuesta fotevoltaica	35
Capítulo III. Resultados y Discusión	38
III.1 Síntesis y caracterización de las AAO	39
III.1.1 Preparación de la superficie de aluminio	39
III.1.2 Anodización de la superficie de aluminio	41
III.1.3 Eliminación de la capa barrera de las AAO	44
III.2 Síntesis y caracterización de CNTs	46
III.2.1 Estudio de la influencia de la temperatura en la síntesis de los CNTs	46
III.2.2 Estudio de la influencia del flujo de gas precursor en la síntesis de los CNTs	51

III.2.3 Estudio de la influencia del dopaje con nitrógeno en la síntesis de CNTs	55
III.2.4 Influencia del espesor de pared de los CNTs en las propiedades eléctricas	64
III.3 Síntesis y caracterización de Fe ₂ O ₃ sobre FTO	67
III.3.1 Influencia del espesor del depósito de hematita en la fotocorriente	67
III.4 Síntesis y caracterización de Fe ₂ O ₃ sobre CNTs@AAO	78
III.4.1 <i>Chemical Vapor Deposition</i> (CVD)	78
III.4.2 <i>Atomic Layer Deposition</i> (ALD)	80
III.5 Síntesis y caracterización de TiO ₂ sobre CNTs@AAO	83
III.5.1 <i>Atomic Layer Deposition</i> (ALD)	83
III.6 Síntesis y caracterización de películas de CsPbBr ₃	89
III.6.1 Estudio de la influencia del tiempo de depósito	89
III.6.2 Fabricación de un diodo de heterojuntura p-n empleando la perovskita CsPbBr ₃	92
Capítulo IV. Conclusiones	104
Recomendaciones	106
Bibliografía	
Anexos	

Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen de resultados obtenidos con las 50 caracterizaciones realizadas para los CNTs sintetizados a diferentes temperaturas.

Tabla 2. Resumen de resultados obtenidos con las 54 caracterizaciones realizadas para los CNTs sintetizados a diferentes flujos de acetileno.

Tabla 3. Resumen de resultados obtenidos con las 60 caracterizaciones realizadas para los CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopajes con nitrógeno.

Tabla 4. Resumen de parámetros de celdas, de algunos 103 dispositivos basados en películas delgadas de CsPbBr₃.

Índice de Figuras

- Figura 1.** Vías de producción de hidrógeno utilizando energía solar y agua. Donde TC es la conversión de energía térmica en energía química, CST es un concentrador solar térmico y PEC es una celda fotoelectroquímica. [Tomado del Proyecto Fondecyt # 1161614]. 2
- Figura 2.** Estructura básica de una celda solar basada en perovskitas. Donde el óxido conductor transparente puede ser ITO o FTO, la capa conductora de electrones generalmente son semiconductores de tipo n (TiO_2 , ZnO , etc.), la capa conductora de huecos se emplean polímeros, materiales carbonáceos, entre otros y como electrodo superior generalmente se emplean metales nobles como el oro y la plata. 3
- Figura 3.** Esquema de una célula fotoelectroquímica (izquierda) y el diagrama de energía correspondiente (derecha). [Tomado del Proyecto Fondecyt # 1161614]. 5
- Figura 4.** Celdas fotoelectroquímicas: (A) celda con fotoelectrodo de configuración monolítica, (B) celdas con fotoelectrodos basados en óxidos metálicos como semiconductores, (C) celdas con fotoelectrodos basados en TiO_2 sensibilizado con colorantes. [Tomado del Proyecto Fondecyt # 1161614]. 6
- Figura 5.** (a) Imagen SEM de un arreglo de CNTs altamente ordenados crecidos en una plantilla de AAO, (b) vista superior y (c) vista lateral del arreglo de CNTs después de removida la plantilla de AAO [54]. 9
- Figura 6.** Estructura de la membrana de alúmina porosa (lado izquierdo). Sección transversal con variables geométricas (lado derecho) [62]. 11
- Figura 7.** Relación lineal entre el voltaje aplicado y la distancia entre poros, para distintos electrolitos [64]. 12
- Figura 8.** Imágenes SEM que muestra el diámetro de poros obtenido en ácido sulfúrico a 25V (izquierda), ácido oxálico a 40 V (centro) y ácido fosfórico a 195 V (derecha). La escala gráfica es la misma para las 3 imágenes [64]. 13

- Figura 9.** Récorde de eficiencia en distintas tecnologías de celdas solares. El círculo punteado señala la progresión de las celdas de perovskita. Tomado de www.nrel.gov. 16
- Figura 10.** Estructura atómica general de las perovskitas. El átomo A sería el catión monovalente el cual puede ser orgánico o inorgánico; el átomo B sería el catión divalente que generalmente es inorgánico, siendo el más conocido el plomo; el átomo X sería el anión monovalente. 17
- Figura 11.** Arreglo de nanotubos de carbono CNTs decorados en su interior con (a) dióxido de titanio y (b) hematita en una plantilla de óxido de aluminio anodizado (AAO). [Tomado del Proyecto Fondecyt # 1161614]. 19
- Figura 12.** Estructura del diodo que se emplea como celda solar de perovskita. Conformado por una capa de un óxido conductor transparente (ITO), posteriormente una capa de óxido de galio (semiconductor tipo n), después una capa de la perovskita en estudio (semiconductor tipo p) y finalmente un contacto metálico (oro). 20
- Figura 13.** Esquema del proceso de anodización de aluminio. Se emplea como electrolito el ácido oxálico con una concentración de 0.3 molL^{-1} . Se realizan dos anodizaciones con la finalidad de obtener un arreglo vertical de poros en la AAO. 26
- Figura 14.** Esquema de síntesis de los CNTs mediante CVD. Se emplea el acetileno como precursor de carbono y el argón como gas portador. 27
- Figura 15.** Esquema de síntesis de las películas delgadas de Hematita mediante CVD. Se emplea el ferroceno como precursor de hierro, el oxígeno como gas oxidante y el argón como gas portador. 28
- Figura 16.** Esquema de síntesis de las películas delgadas de Hematita mediante ALD. Se emplea el ferroceno como precursor de hierro, el ozono como precursor de oxígeno y el nitrógeno como gas portador. 29

- Figura 17.** Esquema de síntesis de las películas delgadas de dióxido de titanio mediante ALD. Se emplea el TDMAT como precursor de titanio, el agua como precursor de oxígeno y el nitrógeno como gas portador. 30
- Figura 18.** Esquema de síntesis de las películas delgadas de perovskitas mediante CSS. Se controlan las temperaturas del precursor y el sustrato para lograr una película uniforme. 31
- Figura 19.** Micrografías SEM de las superficies de aluminio (a) sin tratamiento, (b) recocido, (c) recocido + pulido mecánico, (d) recocido + pulido mecánico + recocido, (e) electropulido, (f) recocido + electropulido, (g) recocido + pulido mecánico + electropulido. La escala es la misma para todas las micrografías. 40
- Figura 20.** Micrografías SEM de las superficies de aluminio (a) recocido + pulido mecánico + recocido, (b) electropulido, (c) recocido + electropulido, (d) recocido + pulido mecánico + electropulido. La escala es la misma para todas las micrografías. 41
- Figura 21.** Curvas de corriente *versus* tiempo (a) primera anodización, (b) segunda anodización. [En los gráficos se emplea la siguiente leyenda: (AnPMA_n) recocido + pulido mecánico + recocido, (EP) electropulido, (AnEP) recocido + electropulido, (AnPMEP) recocido + pulido mecánico + electropulido]. 43
- Figura 22.** Micrografías SEM de las AAO sobre las superficies de aluminio (a) recocido + pulido mecánico + recocido, (b) electropulido, (c) recocido + electropulido, (d) recocido + pulido mecánico + electropulido. La escala es la misma para todas las micrografías. 44
- Figura 23.** Micrografías SEM de las AAO con tiempos diferentes de tratamiento de ensanchamiento de poros (a) cara superior 40 minutos, (b) cara superior 50 minutos, (c) cara superior 60 minutos, (d) cara superior 70 minutos, (e) cara inferior 40 minutos, (f) cara inferior 50 minutos, (g) cara inferior 60 minutos, (h) cara inferior 70 minutos. La escala es la misma para todas las micrografías. 45
- Figura 24.** Micrografías TEM de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas. Las temperaturas en las micrografías corresponden a la cual se realizó la síntesis corresponden a los volúmenes de acetonitrilo empleados en la síntesis. 47

- Figura 25.** Espectros Raman de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas. Las temperaturas en los espectros Raman corresponden a la cual se realizó la síntesis. 49
- Figura 26.** Variación del logaritmo de la resistencia ($\log(R)$) y el espesor de pared de los CNTs en función de la temperatura de síntesis de los CNTs. 50
- Figura 27.** Micrografías TEM de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes flujos de acetileno. Los flujos en las micrografías corresponden a los flujos del gas precursor de carbono empleado en la síntesis. 52
- Figura 28.** Espectros Raman de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes flujos de acetileno. Los flujos en las micrografías corresponden a los flujos del gas precursor de carbono empleado en la síntesis. 53
- Figura 29.** Variación del logaritmo de la resistencia ($\log(R)$) y el espesor de pared de los CNTs en función del flujo de acetileno en la síntesis de los CNTs. 55
- Figura 30.** Micrografías TEM de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopaje con nitrógeno. Las temperaturas en las micrografías corresponden a las temperaturas empleadas en la síntesis y los volúmenes corresponden a los volúmenes de acetonitrilo empleados en la síntesis. 57
- Figura 31.** Espectros Raman de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopaje con nitrógeno. Las temperaturas en los espectros corresponden a las temperaturas empleadas en la síntesis y los volúmenes corresponden a los volúmenes de acetonitrilo empleados en la síntesis. 59
- Figura 32.** Variación del logaritmo de la resistencia ($\log(R)$) y el espesor de pared de los CNTs en función del dopaje con nitrógeno de los CNTs. 61

- Figura 33.** Espectros XPS de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopaje con nitrógeno, (a) XPS C1s-650°C, (b) XPS C1s-650°C, (c) XPS C1s-0.25mL, (d) XPS C1s-1mL, (e) XPS N1s-0.25mL y (f) XPS N1s-1mL. Las temperaturas en los espectros corresponden a las temperaturas empleadas en la síntesis y los volúmenes corresponden a los volúmenes de acetonitrilo empleados en la síntesis. 63
- Figura 34.** Curvas de conductancia en función de la temperatura para la muestra de CNTs sintetizada a 650 °C (a) y 800 °C (b). Los puntos son las medidas de conductancia a potencial cero a distintas temperaturas y las líneas de colores son los ajustes de los modelos correspondientes. 66
- Figura 35.** Espectros UV-Vis de los electrodos. Los números en la leyenda corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado. 68
- Figura 36.** Espectros Raman de los electrodos. Los números en la leyenda corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado. 70
- Figura 37.** Micrografías SEM de los electrodos. Los números en las micrografías corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado. Las escalas son las mismas. 71
- Figura 38.** Espectros XPS de los electrodos, los números en los espectros corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado, (a) XPS Fe2p y (b) XPS O1s. Descomposición de los espectros de la muestra 16, (c) XPS Fe2p y (d) XPS O1s. 73
- Figura 39.** Difractogramas de las muestras de hematita obtenidas mediante CVD sobre sustratos de FTO / vidrio, (a) muestra 20; (b) muestra 16 y (c) muestra 12. El patrón JCPDS de la hematita, marcado con los planos cristalográficos correspondientes se muestra para comparación en la parte inferior de cada gráfico. Los símbolos (●) y (*) indican los picos de difracción originados de la fase de hematita y del sustrato SnO₂: F, respectivamente. 75
- Figura 40.** Curvas de densidades de corriente contra potencial de los electrodos. Los números en los gráficos corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado. 77

Figura 41. Espectros Raman de los CNTs dopados con nitrógeno empleando como molde la AAO y la hematita sintetizada mediante CVD sobre la muestra de CNTs dopados con nitrógeno.	80
Figura 42. Espectros Raman de los CNTs dopados con nitrógeno empleando como molde la AAO y la hematita sintetizada mediante ALD sobre la muestra de CNTs dopados con nitrógeno.	82
Figura 43. Espectros Raman de los CNTs dopados con nitrógeno empleando como molde la AAO y el dióxido de titanio sintetizado mediante ALD sobre la muestra de CNTs dopados con nitrógeno.	85
Figura 44. Micrografías TEM, (a) muestra de CNTs dopaje con nitrógeno, (b) muestra de CNTs dopaje con nitrógeno modificados con dióxido de titanio sintetizado mediante ALD, (c) patrón SAED, (d) imagen con contraste de SAED.	86
Figura 45. Espectro XPS de la muestra de CNTs-N-TiO ₂ , (a) XPS Ti 2p y (b) XPS O 1s.	87
Figura 46. Curvas de densidades de corriente contra potencial de los electrodos, (a) FTO-TiO ₂ y (b) CNTs-N-TiO ₂ .	88
Figura 47. Espectros UV-Vis de las películas de CsPbBr ₃ . Los números en la leyenda corresponden a los tiempos de depósito.	90
Figura 48. Espectros Raman de las películas de CsPbBr ₃ . Los números en la leyenda corresponden a los tiempos de depósito.	91
Figura 49. Micrografías SEM de las películas. Los números en la leyenda corresponden a los tiempos de depósito.	92
Figura 50. Difractogramas del precursor (cristales de CsPbBr ₃) y la película obtenida por CSS.	93
Figura 51. Espectros XPS del precursor (cristales de CsPbBr ₃) y la película obtenida por CSS. Descomposición de las señales de XPS del Cs 3d, Pb 4f y Br 3d de la película (a, b, c) y el precursor (d, e, f).	95
Figura 52. Micrografías SEM y AFM de la película obtenida por CSS. (a) SEM vista superior, (b) SEM vista lateral, (c) SEM vista lateral después de tratamiento de planarización, (d) AFM sin tratamiento de planarización, (e) AFM con tratamiento de planarización.	96

- Figura 53.** Espectros UV-Vis y PL de la película obtenida por CSS. (a) espectros UV-Vis y PL de la película de CsPbBr₃, (b) gráfico de Tauc, (c) gráfico de TRPL. 97
- Figura 54.** Diodo de la película obtenida por CSS. (a) curva Densidad de Corriente vs. Voltaje en oscuridad del diodo, en el inserto se muestra el gráfico de Capacitancia vs. Voltaje, (b) diagrama de bandas del diodo. 100
- Figura 55.** Respuesta espectral del diodo de película delgada Ga₂O₃ / CsPbBr₃ (a) y Estimación del tiempo de subida / bajada (b). 101
- Figura 56.** Curvas de Densidad de Corriente vs. Voltaje. Las mediciones se realizaron bajo iluminación del diodo de CsPbBr₃. Las curvas presentadas son de dos celdas distintas con la misma estructura. 102

Resumen

La captura eficiente de energía solar, para generar dihidrógeno a partir de la fotoelectrólisis del agua o generar corriente empleando celdas solares sigue siendo uno de los mayores desafíos a los que se enfrenta la ciencia hoy en día. Los compuestos fotoactivos actualmente disponibles para ser empleados en la fotólisis y en las celdas solares tienen una baja eficiencia debido principalmente a que utilizan apenas al 4% de la energía solar total incidente en la superficie terrestre. Lo que podría aumentar mediante dispositivos que sean capaces de tener la menor cantidad de pérdidas por conducción eléctrica. El objetivo de tesis fue la fabricación de dispositivos nanoestructurados empleando nanotubos de carbono, semiconductores y perovskitas, con buenas propiedades fotoelectrocatalíticas y/o fotovoltaicas. Para fabricar los dispositivos propuestos con propiedades fotoelectrocatalíticas se utilizaron capas delgadas de óxido de aluminio anodizado como plantilla, las cuales permitieron fabricar arreglos ordenados de nanotubos de carbono decorados con hematita y/o dióxido de titanio. Para los dispositivos con propiedades fotovoltaicas se utilizó las junturas p-n para obtener diodos empleando como semiconductor tipo n el óxido de galio y como semiconductor tipo p la perovskita inorgánica de cesio, plomo y bromo. Para caracterizar adecuadamente los materiales involucrados en los dispositivos se utilizaron difracción de Rayos-X, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, etc. La evaluación de las propiedades fotoelectrocatalíticas y fotovoltaicas de los dispositivos se realizó en base a medidas de densidad de corriente en función del voltaje.

Abstract

The efficient capture of solar energy, to generate hydrogen from the photoelectrolysis of water or to generate current using solar cells, remains one of the most significant challenges facing science today. The photoactive compounds currently available for use in photolysis and solar cells have a low efficiency mainly because they use only 4% of the total solar energy incident on the earth's surface, so devices that are capable of having the least amount of losses due to electric conduction. The objective of this research was the manufacture of nanostructured devices using carbon nanotubes, semiconductors and perovskites, with good photoelectrocatalytic and/or photovoltaic properties. To make the proposed devices with photocatalytic features, thin layers of anodized aluminium oxide were used as a template, which allows making ordered arrangements of carbon nanotubes decorated with hematite and/or titanium dioxide. For devices with photovoltaic properties, we used the p-n junctions to obtain diodes using gallium oxide as a semiconductor type and as cesium, lead and bromine inorganic perovskite-type p semiconductor. To accurately characterize the materials involved in the devices, we used X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, etc. The evaluation of the photoelectrocatalytic and photovoltaic properties of the devices was carried out based on measurements of current density depending on the voltage.

Capítulo I. Introducción

I.1 - Energías renovables y energía solar

La contaminación atmosférica es uno de los problemas medioambientales que se extiende con mayor rapidez. Dada la gran emisión de gases como los óxidos de carbono, el metano, el dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno y otros gases nocivos que se liberan a la atmósfera en la actualidad, es necesario llevar a cabo alguna acción.

Para disminuir la contaminación se emplean las llamadas “energías renovables”, ellas engloban una serie de fuentes energéticas que en teoría no se agotan con el paso del tiempo. Las energías renovables (energía solar, eólica, geotérmica, hidráulica y procedente de la biomasa), son una alternativa que producen un impacto ambiental mínimo. Los requisitos exigidos a la obtención de energía a partir de fuentes de energía renovables no sólo implican altas eficiencias, sino también la aplicación de materiales de bajo costo, y disponible en abundancia [1-3].

La captura eficiente de energía solar mediante la utilización de semiconductores para generar hidrógeno a partir de la fotoelectrólisis del agua, sigue siendo uno de los mayores desafíos hoy en día. El hidrógeno producido de esta manera puede ser utilizado como combustible limpio, siendo una alternativa a las fuentes basadas en combustibles fósiles. En este contexto, la descomposición de agua con la luz del sol se convierte en un concepto muy interesante debido a que ambos son recursos renovables, abundantes y baratos [4-6]. La producción de hidrógeno a partir de la energía solar y el agua puede ser llevada a cabo siguiendo varias rutas de conversión (Figura 1), aunque una de las más eficientes y menos costosas es la producción mediante celdas fotoelectroquímica (PEC) [7].

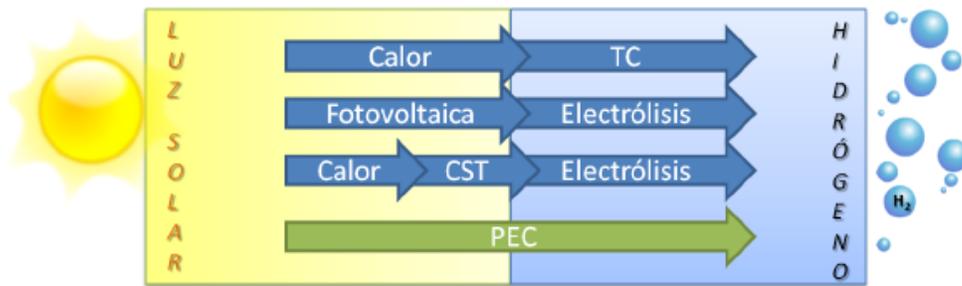


Figura 1. Vías de producción de hidrógeno utilizando energía solar y agua. Donde TC es la conversión de energía térmica en energía química, CST es un concentrador solar térmico y PEC es una celda fotoelectroquímica. [Tomado del Proyecto Fondecyt # 1161614].

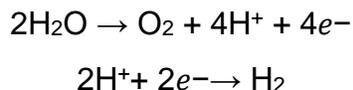
Otra vía de poder aprovechar la energía solar es mediante el empleo de celdas solares, siendo las de perovskitas unas de las más estudiadas en los últimos tiempos debido a sus elevados porcentajes de eficiencia [8, 9]. La generación de corriente eléctrica empleando celdas solares es una fuente limpia de producción de corriente eléctrica, ayudando así a disminuir la generación de gases contaminantes de nuestra atmósfera. Por lo que el estudio de diferentes tipos de perovskitas y métodos de obtención son necesarios para el desarrollo de esta línea de celdas solares en total crecimiento [10, 11]. La arquitectura de las celdas solares de perovskitas es similar a las celdas de heterojunturas $p-n$ (Figura 2). Sobre un sustrato de vidrio se depositan películas delgadas de un óxido conductor transparente (TCO), generalmente sobre el TCO se ubica un material que sea conductor de electrones (semiconductor de tipo n), posteriormente sobre el conductor de electrones se obtiene la perovskita en estudio y finalmente el conductor metálico. De ser necesario se emplea un material conductor de huecos que permite al mismo tiempo conducir los huecos y planarizar la superficie para la posterior impresión de contactos metálicos [10].



Figura 2. Estructura básica de una celda solar basada en perovskitas. Donde el óxido conductor transparente puede ser ITO o FTO, la capa conductora de electrones generalmente son semiconductores de tipo n (TiO_2 , ZnO , etc.), la capa conductora de huecos se emplean polímeros, materiales carbonáceos, entre otros y como electrodo superior generalmente se emplean metales nobles como el oro y la plata.

I.2 - Fotoelectrólisis del agua.

La obtención de hidrógeno por descomposición de agua en sus elementos constituyentes hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) se realiza mediante un proceso de óxido-reducción, donde las semi-reacciones asociadas están dadas por:



El proceso de electrólisis si es llevado a cabo en condiciones estándar de presión y temperatura (1 bar y 25°C , respectivamente) tiene un cambio en la energía libre de Gibbs de $\Delta G = 237,18 \text{ kJ/mol}$. Como es un valor positivo, esta es una reacción no espontánea, lo que quiere decir que se requerirá energía para llevar a cabo dicha reacción.

Para generar estas reacciones de oxidación-reducción se utiliza una celda electrolítica, compuesta por dos electrodos metálicos sumergidos

en un electrolito. La energía equivalente al cambio en la energía libre de Gibbs puede suministrarse a través de una diferencia de potencial entre estos dos electrodos. El potencial necesario para que esta reacción se lleve a cabo sería de 1,23 V.

En la práctica, esta diferencia de potencial puede ser obtenida mediante una batería o directamente desde el suministro eléctrico, como es el caso de los electrolizadores. Pero a través de una celda fotoelectroquímica (PEC), en que al menos uno de los electrodos metálicos es reemplazado por un material semiconductor, es posible obtener la energía necesaria desde una fuente renovable, abundante y sin costo como lo es la energía solar [12].

I.3 - Celdas Fotoelectroquímicas y fotocatalizadores.

Las celdas fotoelectroquímicas (Figura 3) consisten en un fotoelectrodo y un contraelectrodo (generalmente de platino). El componente principal del fotoelectrodo es el semiconductor, que convierte los fotones incidentes en pares electrón-hueco. Los electrones y los huecos se separan espacialmente el uno del otro debido a la brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor (gap). Los electrones se mueven por el circuito hacia el cátodo donde reducen al agua para formar dihidrógeno, mientras que los huecos fotogenerados migran hacia la interfaz semiconductor-electrolito donde se produce la oxidación del agua para formar dióxígeno [13].

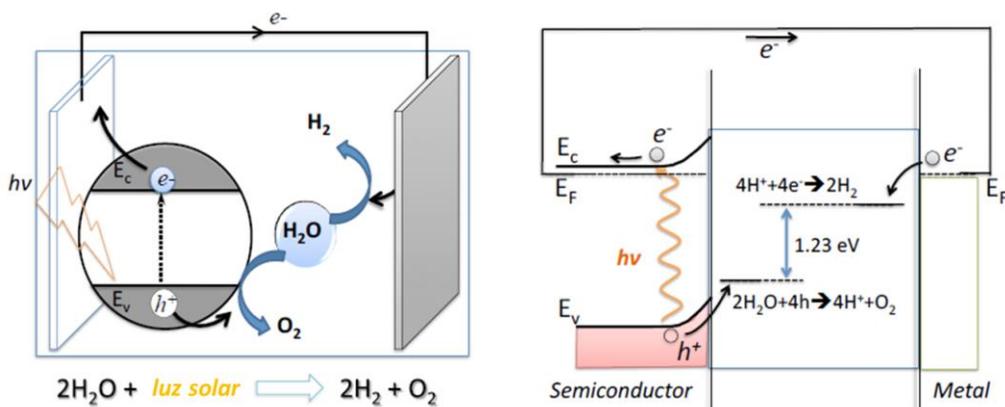


Figura 3. Esquema de una célula fotoelectroquímica (izquierda) y el diagrama de energía correspondiente (derecha). [Tomado del Proyecto Fondecyt # 1161614].

Los fotocatalizadores actualmente disponibles para ser empleados en fotólisis tienen una baja eficiencia debido principalmente a que utilizan la porción ultravioleta de espectro solar, la que corresponde apenas al 4% de la energía solar total incidente en la superficie terrestre. La luz visible que es menos energética pero más abundante, constituye cerca del 43% de la energía solar total incidente. Por lo tanto, cualquier tecnología futura que emplee la fotólisis del agua para la producción de dihidrógeno en una manera viable, debería ser capaz de utilizar una fracción substancial del espectro solar visible [4].

Existen tres requerimientos fundamentales que deben cumplir los dispositivos fotoelectrocatalíticos utilizados para convertir y almacenar energía solar. El primero consiste en optimizar el proceso de absorción de la luz en el fotocatalizador, de modo de conseguir una conversión eficiente de los fotones del espectro visible en estados electrónicos excitados. El segundo consiste en lograr una separación espacial de electrones y huecos para prevenir su recombinación. Y el tercero está en transformar la energía de los portadores foto-excitados en reacciones químicas deseadas, en este caso, descomponer la molécula de agua en dihidrógeno y dióxígeno [14]. Por otra parte, el electrodo tiene que ser

estable en disolución acuosa y tener un bajo costo de producción, como no siempre los materiales semiconductores pueden cumplir con todas estas exigencias lo que se plantea es el desarrollo de fotoelectrodos de materiales compuestos.

En la actualidad se estudian diferentes tipos de celdas fotoelectroquímicas. Un ejemplo son las celdas de configuración monolítica (Figura 4A) basadas en un fotocátodo de GaInP₂ (tipo p) y GaAs (tipo p y n), con las cuales se obtienen una eficiencia en la conversión de energía solar en dihidrógeno de un 12.4% sin embargo, presentan limitaciones como la pobre estabilidad de los semiconductores empleados en agua y el elevado costo de producción [9]. Otro ejemplo son las celdas de TiO₂ nanoporoso sensibilizado con colorantes (Figura 4C) basados en complejos de rutenio, estos sistemas tienen como retos mejorar el rendimiento que en la actualidad es de 1% y la degradación de los colorantes [15].

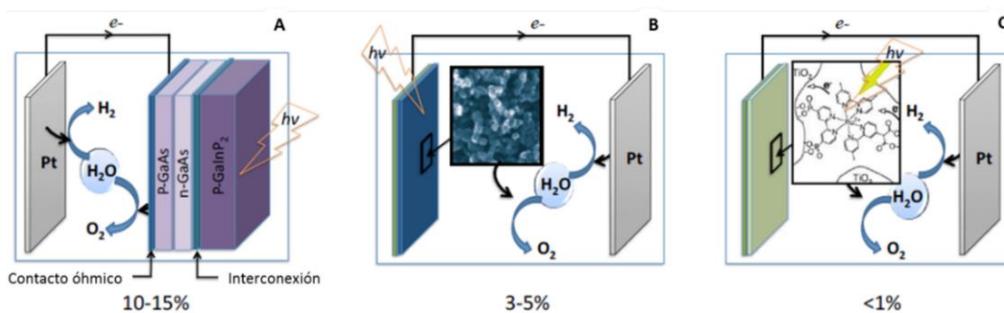


Figura 4. Celdas fotoelectroquímicas: (A) celda con fotoelectrodo de configuración monolítica, (B) celdas con fotoelectrodos basados en óxidos metálicos como semiconductores, (C) celdas con fotoelectrodos basados en TiO₂ sensibilizado con colorantes. [Tomado del Proyecto Fondecyt # 1161614].

Desde el descubrimiento de la electrólisis de agua asistida con luz solar usando fotoelectrodos de TiO₂ en 1972 [16], hay un gran interés en los óxidos en la fotólisis porque generalmente son estables en agua y

resistentes a la fotocorrosión. Varios óxidos como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 , InVO_4 , SrTiO_3 , KTaO_3 y muchos otros han sido identificados para sostener la fotólisis del agua (Figura 4B) [15-28]. Estos óxidos tienen una eficiencia modesta (1-5%), debido principalmente a que presentan un gap mayor que 1.5-1.7 eV que es el valor óptimo para proporcionar 1,23 eV de energía para la electrólisis del agua [29-31]. Esencialmente, estos óxidos son óptimos para la absorción de la radiación ultravioleta desaprovechando la porción visible del espectro de radiación solar. Por lo tanto, la disminución de la banda prohibida por el dopaje con impurezas como Ti [32, 33], Si [34, 35] o Ni [36], y la modificación superficial con nanopartículas metálicas [37], pueden ser los retos para desarrollar celdas fotoelectroquímicas más eficientes a base de óxidos.

I.4 - Hematita, dióxido de titanio, nanotubos de carbono y nanoestructuras híbridas.

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y el dióxido de titanio (TiO_2) son materiales muy atractivos para ser empleados como fotoánodos, ya que poseen un gap de 2,1 y 3,2 eV respectivamente. En el caso de la hematita se utiliza el 16% de la energía solar incidente pues absorbe parte del espectro visible. De esta manera el par electrón-hueco generado tiene la energía suficiente para favorecer la disociación del agua. Además, son químicamente estables en solución acuosa y son de un costo relativamente bajo [38, 39]. Uno de los principales inconvenientes de los semiconductores es que la longitud de difusión del hueco es relativamente corta comparada con la profundidad de penetración de la luz, ocasionando que la mayor parte de los pares electrón-hueco se recombinen si estos no son generados cerca de la interfase [40, 41]. Debido a lo anterior, la utilización de los semiconductores es eficiente solo en películas con espesor en el rango de los nanómetros [38].

En la actualidad se emplean varias técnicas para fabricar los fotoelectrodos de hematita y dióxido de titanio por ejemplo síntesis mediante técnicas electroquímicas [42], spray pirolisis [43], sol-gel [44], CVD [45], ALD [46]. Las técnicas de CVD y ALD permiten controlar muy bien el espesor de los depósitos, lo cual es un factor muy importante para tener en cuenta como se había hecho mención anteriormente [38]. Como precursores para realizar los depósitos de hematita y dióxido de titanio tanto por ALD como por CVD, se emplea ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) y tetrakis (dimetilamido) titanio (TDMAT) respectivamente, debido principalmente a que presentan temperaturas de ebullición bajas lo cual le permite distribuirse de forma homogénea en el interior del reactor.

En general, las morfologías nanoestructuradas se pueden utilizar para tratar algunas de las limitaciones intrínsecas del material [47, 48]. Otra ventaja de emplear morfologías nanoestructuradas es la ampliación de la superficie específica. El aumento en el número de sitios de la superficie mejora considerablemente la cinética global de transferencia de carga en la interfaz semiconductor-electrolito. Además, los materiales nanoestructurados pueden estar en contacto con otros materiales distintos.

Por lo tanto, a través de la combinación de diferentes nanoestructuras, es posible modular el rendimiento de los dispositivos de recolección de luz. La ventaja de esta arquitectura híbrida se puede observar en las celdas fotoelectroquímica [49]. Nanopartículas de semiconductores pueden ser soportadas en nanotubos para proporcionar una forma conveniente para el transporte de la carga fotogenerada, evitando la recombinación electrón-hueco. Un comportamiento ideal para la colección y transporte de cargas es a través de nanotubos de carbono (CNTs), debido a sus propiedades electrónicas únicas y a la estabilidad electroquímica [50-52].

Los nanotubos de carbono pueden ser sintetizados por diferentes métodos como por ejemplo ablación láser, descarga por arco, CVD, etc. [53]. Si se emplea el CVD como método de síntesis, como gas precursor del carbono se pueden emplear hidrocarburos como el metano, etano, eteno, etino, etc. [53]. Para obtener CNTs alineados sobre un sustrato (Figura 5) y controlar las propiedades físicas a través de la modificación de las dimensiones de los nanotubos, la técnica más frecuentemente empleada es CVD usando plantillas de óxido de aluminio anodizado (AAO) [53-55]. Al emplear las plantillas de AAO hay que tener en cuenta que en la superficie se depositan capas de carbón que pueden impedir la modificación posterior del interior del poro, por lo que hay que intentar remover todo el carbón que queda expuesto en la superficie, esto puede llevarse a cabo mediante técnicas como bombardeo con iones de argón (Ar^+), plasma de oxígeno, etc. [54, 55].

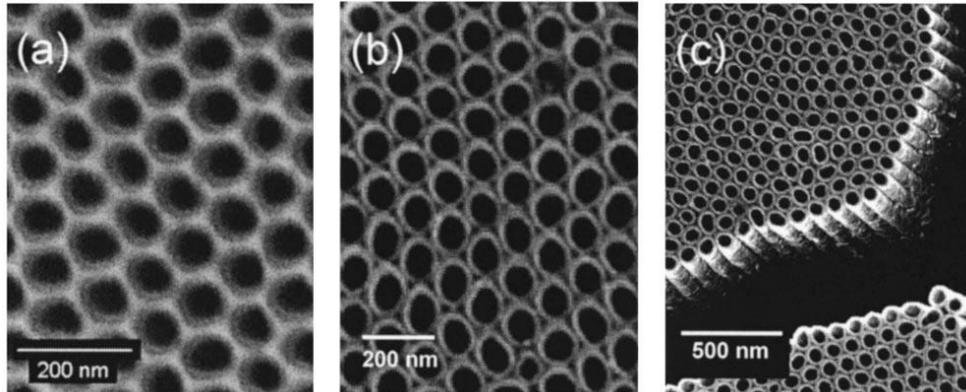


Figura 5. (a) Imagen SEM de un arreglo de CNTs altamente ordenados crecidos en una plantilla de AAO, (b) vista superior y (c) vista lateral del arreglo de CNTs después de removida la plantilla de AAO [54].

I.5 - Plantillas de óxido de aluminio anodizado.

La alúmina porosa u óxido de aluminio anodizado (AAO por sus siglas en inglés) fue descubierta a mediados del siglo pasado [56]. Pero no fue hasta la década del 90, cuando encontraron que podía auto-ensamblarse formando un arreglo hexagonal de poros altamente ordenados [57]. La AAO es uno de los materiales porosos más utilizados, debido a que es fabricado por un método electroquímico relativamente simple de implementar, siendo un nanomaterial muy versátil ya que es de bajo costo su obtención y muchos materiales de escala nanométrica pueden sintetizarse usándolo como molde [58].

Para obtener las AAO con superficies con pocas irregularidades es necesario realizar tratamientos previos a las láminas de aluminio antes de realizar el procedimiento de anodización. Estos tratamientos pueden ser: recocido del aluminio, pulido mecánico, electropulido o combinaciones de estos tratamientos [59-60].

La síntesis se lleva a cabo a través de un proceso electroquímico conocido como anodización, el cual consiste en aplicar un voltaje constante entre dos electrodos metálicos inmersos en un electrolito, para producir la oxidación de uno de ellos. Este proceso depende de varios factores, entre ellos el electrolito y su concentración, el voltaje utilizado y la temperatura. Dependiendo del electrolito utilizado, dos tipos de crecimiento del óxido pueden producirse. Un crecimiento tipo barrera (película homogénea), que se produce en electrolitos con valores de pH entre 5 y 7, donde el óxido es completamente insoluble, como el ácido bórico. Por otro lado, el crecimiento de una membrana porosa puede obtenerse utilizando un electrolito en el cual el óxido sea ligeramente soluble, tales como ácido sulfúrico, crómico, oxálico o fosfórico (pH ácidos) [61].

La geometría de la membrana de alúmina porosa, puede ser representada como una estructura compacta de canales verticales formando un arreglo hexagonal de celdas, cada una de ellas conteniendo un poro cilíndrico en el centro, como se muestra en la Figura 6. A partir de esta geometría se pueden definir ciertas variables como el diámetro del poro (D_p), el ancho de la pared (W), la distancia entre poros (D_{int}), el ancho de la capa barrera en el fondo del poro ($t_{barrera}$) y el espesor final de la membrana (L).

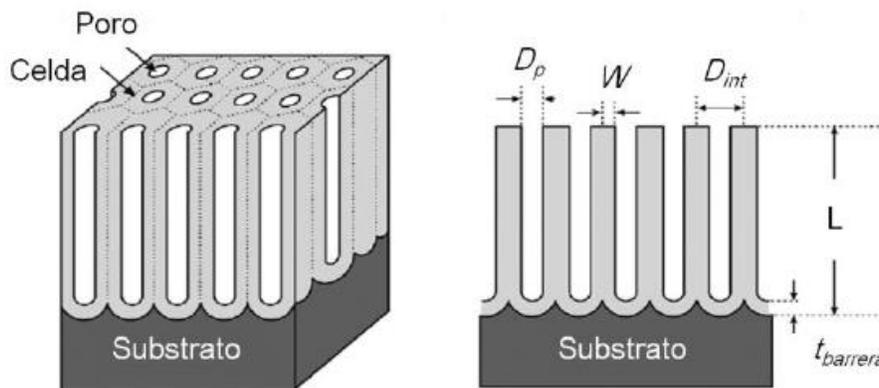


Figura 6. Estructura de la membrana de alúmina porosa (lado izquierdo). Sección transversal con variables geométricas (lado derecho) [62].

Estas propiedades geométricas de la membrana dependen fuertemente de las condiciones de anodización. La distancia entre poros, por ejemplo, es determinada por el voltaje aplicado usado durante la anodización. El diámetro de poro depende de varios parámetros como el electrolito (que puede modificar por completo el tipo de crecimiento), la temperatura, el tiempo de anodización y el voltaje. El espesor de la membrana puede alcanzar desde unos cientos de nanómetros e incluso hasta cientos de micrones luego de largos períodos de anodización [62].

Estudios previos indican que la separación entre poros depende linealmente con el voltaje aplicado, esto es [56, 63]:

$$D_{\text{int}} = kU$$

con un valor de la constante de proporcionalidad k entre 2,5 – 2,8 nm/V. El espesor de la capa barrera puede ser aproximado como la mitad de esta distancia. Este espesor, junto con la temperatura (asociada a la cinética del proceso) y el tiempo de anodización, determinan el espesor final L de la membrana.

Ahora, dependiendo del electrolito utilizado, el voltaje requerido para la formación de poros será menor mientras mayor sea la conductividad de éste. Estas condiciones específicas de anodización que pueden verse en la Figura 7, es lo que se encuentra en la literatura como regímenes de auto-ordenamiento y muestran el comportamiento lineal de la distancia entre poros con el voltaje aplicado, que predice la ecuación anteriormente mostrada [64].

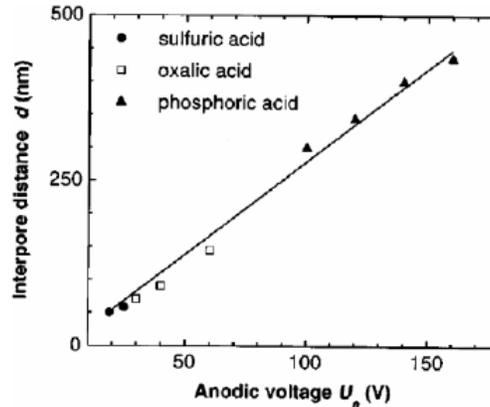


Figura 7. Relación lineal entre el voltaje aplicado y la distancia entre poros, para distintos electrolitos [64].

Como la conductividad del ácido sulfúrico es mayor que la del ácido oxálico, y esta a su vez, es mayor que la del ácido fosfórico, se obtiene que el voltaje utilizado se encuentra en torno a los 25 V, 40 V y mayores a 100V, respectivamente.

El correspondiente rango de diámetros de poro obtenido para cada electrolito puede ser visto en la Figura 8. Considerando esto, dependiendo de la aplicación, podrá ser conveniente utilizar alguno de estos electrolitos.

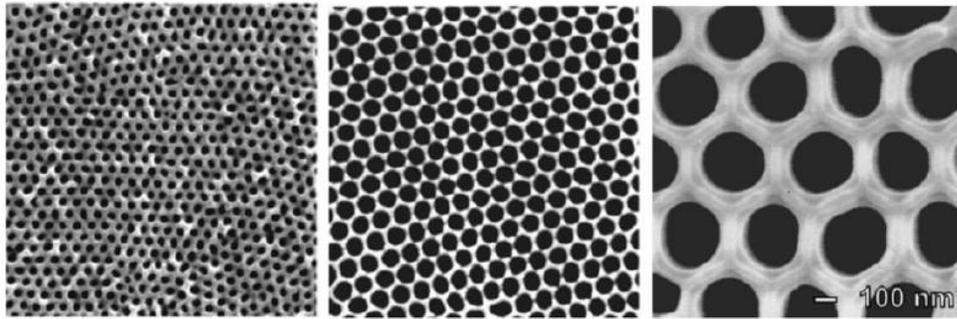


Figura 8. Imágenes SEM que muestra el diámetro de poros obtenido en ácido sulfúrico a 25V (izquierda), ácido oxálico a 40 V (centro) y ácido fosfórico a 195 V (derecha). La escala gráfica es la misma para las 3 imágenes [64].

Al realizar el proceso de anodización, el fondo del poro queda cerrado debido a la capa barrera como pudimos ver anteriormente. En la mayoría de los usos de la membrana de alúmina porosa se requiere que esta capa barrera sea removida. Para eso se realiza un proceso de *etching* químico en una disolución de ácido fosfórico al 5 %m/m a temperatura ambiente durante varios minutos para obtener poros abiertos a ambos lados de la membrana. Este proceso extendido por más tiempo es usado para ensanchar los poros a una tasa de 8 nm/min, sin afectar la periodicidad. Bajo las condiciones de fabricación descritas, se obtienen membranas altamente ordenadas con un diámetro de poro entre 50 - 80 nm [65].

I.6 - Celdas fotovoltaicas y materiales empleados

El efecto fotovoltaico consiste en la generación de una fuerza electromotriz en un material al hacer incidir sobre él fotones que interactúan con su configuración electrónica generando pares electrón-hueco que darán lugar a una fotocorriente. La teoría de bandas puede explicar este efecto fotovoltaico en materiales sólidos: Los enlaces entre los átomos de un cristal, así como los fenómenos de transporte eléctrico se deben a interacciones entre los electrones más alejados del núcleo (electrones de valencia) de los diferentes átomos. De esta manera, forman una red y crean un campo de niveles accesibles (bandas electrónicas). En el cero absoluto, los electrones de valencia llenan la banda de energía más baja, conocida como banda de valencia (BV). Los niveles energéticos superiores no ocupados por electrones se denominan banda de conducción (BC). La diferencia de energía entre la BV y la BC es conocida como banda prohibida o band gap. El band gap determinará la absorción de la luz [66].

Cuando un material absorbe la luz, los electrones se excitan desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Considerando que la radiación que llega a la superficie terrestre emitida por el Sol sólo engloba una región del espectro electromagnético (ultravioleta, visible e infrarrojo cercano) es necesario utilizar materiales con un band gap que permita aprovechar esta región del espectro en términos energéticos. En concreto, los materiales empleados para aplicaciones fotovoltaicas (semiconductores) necesitan presentar un band gap de 0.5-3 eV para poder absorber fotones visibles [67].

En los últimos años, el mercado fotovoltaico se ha basado en la utilización de paneles de silicio para producir energía solar con una eficiencia máxima de alrededor del 22%. Las celdas solares de silicio cristalino y policristalino (primera generación de celdas solares) y las celdas de capa

finas de silicio amorfo, arseniuro de galio, etc. (segunda generación) han tenido una limitación ligada a los altos costes de fabricación del material fotovoltaico, que impiden su introducción completa en el mercado y en la sociedad. Como consecuencia de ello, las últimas décadas se han caracterizado por la búsqueda y estudio de otras alternativas con menor costo y mayor versatilidad en el mercado (dispositivos flexibles, integración en edificios, etc.).

Estas alternativas se engloban en las conocidas como celdas solares de tercera generación, que incluyen a las celdas orgánicas, las celdas híbridas sensibilizadas de colorante y las celdas de perovskita (PSC). La aparición de esta tercera generación de tecnologías emergentes de energía solar en los años 90 ha favorecido el crecimiento del empleo y el estudio de la energía solar fotovoltaica a nivel mundial, así como un incremento espectacular del interés mostrado por parte de la comunidad científica y del sector industrial [68].

Algunas de las propiedades optoelectrónicas que han hecho de las perovskitas un material muy relevante para su utilización en dispositivos solares es su alta capacidad para la absorción de luz y sus favorables propiedades electrónicas (baja energía excitónica y largas longitudes de difusión).

Por todo ello, las celdas solares de perovskita se han convertido en una de las tecnologías más prometedoras en los últimos tiempos. De hecho, es de destacar que en tan solo unos pocos años se ha conseguido pasar de un 3.8% de eficiencia (primera celda de perovskita reportada) en el año 2009 hasta un 22.3% de eficiencia en 2018, igualando de este modo a otras tecnologías fotovoltaicas (GaAs, CdTe, etc.).

La revolución que ha supuesto la aparición de las PSC se presenta en la Figura 9, donde se observa ese rápido crecimiento en términos de eficiencia nunca visto anteriormente hasta la fecha por ninguna otra tecnología fotovoltaica.

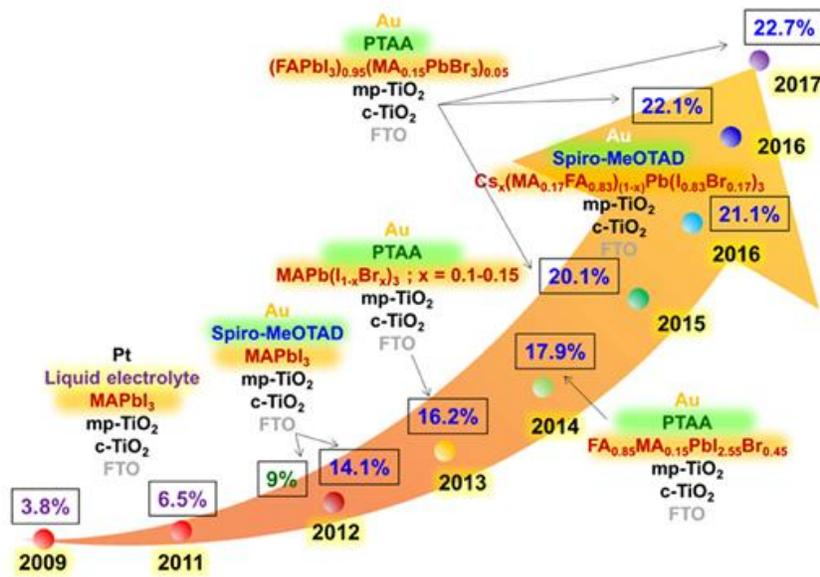


Figura 9. Estructura de las celdas solares de perovskitas (sustrato, material extractor de electrones, perovskita empleada, material extractor de huecos y contacto metálico) y la progresión de la eficiencia de las celdas solares. Información tomada de www.nrel.gov.

I.7 - Perovskitas como material fotoactivo

Los materiales tipo perovskita utilizados para fabricar celdas solares fotovoltaicas se caracterizan por tener una fórmula química genérica ABX_3 , donde A es un catión voluminoso orgánico o inorgánico como el metilamonio o el cesio, B es un catión metálico como el plomo y X un anión haluro como el bromo o el yodo.

El factor de tolerancia para las perovskitas se calcula empleando la siguiente ecuación: (las [r] son los radios iónicos de los iones según la estructura ABX_3).

$$t. f. = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} (r_B + r_X)}$$

Si el valor del factor de tolerancia está entre 0.75 y 1.00 se puede decir que es posible conformar la perovskita con los iones propuestos. Para el caso de la perovskita de CsPbBr_3 el factor de tolerancia es de 0.85.

En la Figura 10 se muestra la estructura cristalina de este material. La simetría de esta estructura sugiere que los principales sistemas cristalográficos en los que las perovskitas se pueden encontrar son el cúbico, el tetragonal o el ortorrómbico. Las transiciones entre estas estructuras dependen de la temperatura [69].

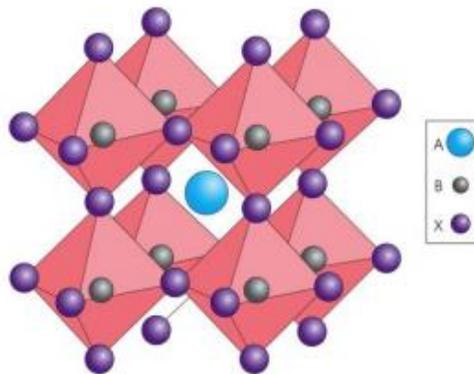


Figura 10. Estructura atómica general de las perovskitas. El átomo A sería el catión monovalente el cual puede ser orgánico o inorgánico; el átomo B sería el catión divalente que generalmente es inorgánico, siendo el más conocido el plomo; el átomo X sería el anión monovalente.

De manera genérica, estos materiales presentan un band gap que les permite absorber de forma eficiente la luz en la zona del visible. Este hecho y las propiedades optoelectrónicas que presentan (elevado coeficiente de absorción; amplio espectro de absorción; elevada movilidad intrínseca de portadores libres; baja tasa de recombinación; baja concentración de defectos y una alta tolerancia a los mismos) las hacen ideales para su utilización como materiales fotovoltaicos. Cabe destacar que el alto coeficiente de absorción de las perovskitas permite que estas celdas se puedan considerar de capa fina (*thin-film*), ya que

con sólo 400 nm de grosor se puede sintetizar una capa activa idónea para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y su relativamente fácil proceso de fabricación, las celdas solares de perovskita están consideradas como opción atractiva para su comercialización. A pesar de las fabulosas características de la perovskita como material fotovoltaico, para su aplicación en una celda solar se requiere de unos contactos selectivos que permitan llevar a cabo tal separación de carga. En concreto, como se ha comentado anteriormente, son necesarios un contacto selectivo de electrones (*Electron Selective Layer*, ESL) y otro de huecos (*Hole Selective Layer*, HSL). Esto constituye un dispositivo solar complejo, con una estructura en multicapa, en el que el correcto funcionamiento está basado en interfases o “uniones” entre materiales semiconductores [70]. Sin embargo, a pesar de este espectacular avance, las PSC presentan una gran desventaja que limita su desarrollo industrial y comercialización: la inestabilidad en condiciones de operación y bajo determinados factores ambientales (humedad, temperatura, etc.). Tales efectos vienen determinados por las características intrínsecas de la perovskita, como por ejemplo su composición. Actualmente, las celdas solares de perovskita más estudiadas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) están formadas por metilamonio como catión orgánico monovalente, Pb^{2+} como catión metálico y yoduro como anión haluro. También se han estudiado profusamente perovskitas orgánicas e inorgánicas basadas en otros cationes y/o haluros con el objetivo de estabilizar la estructura de la perovskita e intentar solventar así este problema. Sin embargo, la modificación de la composición química no solo determina la estabilidad de la perovskita, sino también a las propiedades optoelectrónicas de la misma que determinará el rendimiento fotovoltaico en las PSC [71].

I.8 – Propuestas

Debido a lo anteriormente expuesto se plantean dos propuestas:

I) Emplear la hematita y/o el dióxido de titanio como material fotoactivo en la celda fotoelectroquímica. Los materiales obtenidos estarán formados por una estructura híbrida CNTs-semiconductor. El empleo de los CNTs como sustrato en el crecimiento del semiconductor permitirá una mayor movilidad electrónica y evitar la recombinación (Figura 11). Por otro lado, el semiconductor obtenido deberá tener un espesor de aproximadamente 10 nm lo que garantizará la generación del par electrón-hueco cerca de la interfaz semiconductor-electrolito. La geometría planteada permitirá aumentar significativamente la superficie efectiva para que ocurra la reacción química deseada.

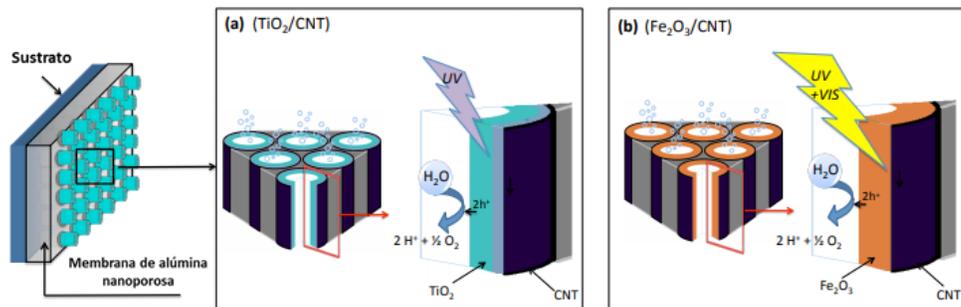


Figura 11. Arreglo de nanotubos de carbono CNTs decorados en su interior con (a) dióxido de titanio y (b) hematita en una plantilla de óxido de aluminio anodizado (AAO). [Tomado del Proyecto Fondecyt # 1161614].

Para fabricar este fotocatalizador, se utilizarán capas delgadas de óxido de aluminio anodizado (AAO) como plantilla para sintetizar los nanotubos de carbono con dimensiones controladas en su interior. Una de las principales ventajas del uso de las plantillas de AAO es la eficiencia de la síntesis, además tienen un bajo costo y se pueden controlar las dimensiones y densidad de los poros [72]. En trabajos anteriores del

grupo de investigación se han utilizado estas membranas con este propósito, utilizando la técnica CVD, incluso se ha logrado incorporar nanopartículas de oro y paladio dentro de los nanotubos de carbono [73-75]. En este caso particular se explorará la incorporación de hematita y/o dióxido de titanio dentro de los nanotubos de carbono mediante CVD y/o ALD. La técnica CVD la hemos utilizado con anterioridad para fabricar películas delgadas de hematita sobre vidrios transparentes conductores.

II) Emplear la perovskita inorgánica CsPbBr_3 como material fotoactivo en la celda fotovoltaica. En el diodo construido (Figura 12) existen varios materiales, cada uno de ellos tiene una aplicación importante en el funcionamiento del dispositivo. El ITO (óxido de estaño dopado con indio) tiene como función permitir la conducción de electrones y al ser transparente permite que la radiación electromagnética llegue al material fotoactivo. El óxido de galio (Ga_2O_3) es un semiconductor de tipo n y su función es ser la capa conductora de electrones. La perovskita es el material fotoactivo y en donde se produce la separación del par electrón-hueco. El oro es el contacto metálico para movilizar los huecos.

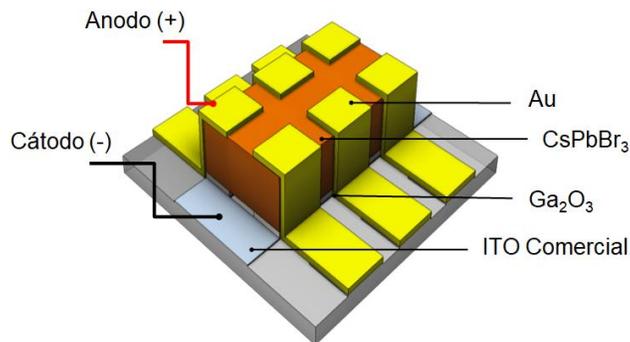


Figura 12. Estructura del diodo que se emplea como celda solar de perovskita. Conformado por una capa de un óxido conductor transparente (ITO), posteriormente una capa de óxido de galio (semiconductor tipo n), después una capa de la perovskita en estudio (semiconductor tipo p) y finalmente un contacto metálico (oro).

Para fabricar este diodo, se emplea un vidrio con un patrón de ITO para permitir tener los contactos del ánodo y del cátodo para las mediciones. Posteriormente se deposita una capa de un semiconductor tipo n para lograr la movilidad de los electrones hacia él. La película de la perovskita CsPbBr_3 se realizará por un método libre de disolventes y en un solo paso, siendo esto un gran desafío pues en la actualidad la mayoría de los métodos para obtener películas delgadas de perovskitas son en dos pasos [8-11].

I.9 – Hipótesis

La hematita y el dióxido de titanio son potenciales catalizadores para la electrofotólisis de agua, y es posible sintetizarlos mediante CVD y/o ALD. Por otra parte, nanotubos de carbono de capas múltiples pueden ser sintetizados al interior de una plantilla de alúmina porosa, lo que permite controlar sus dimensiones. Por lo tanto, mediante el uso de la técnica CVD y/o ALD se espera depositar los semiconductores en sistemas híbridos de alúmina porosa con nanotubos de carbono. Se espera que estos sistemas híbridos nanoestructurado presenten un buen desempeño como fotocatalizador en el proceso de la fotólisis de agua.

Las perovskitas son materiales con potenciales aplicaciones en los dispositivos fotovoltaicos y es posible sintetizarlas mediante *Close Spaced Sublimation* (CSS) en un solo paso de síntesis. Por lo tanto, empleando las películas de perovskitas y un semiconductor complementario se puede construir el diodo correspondiente. Se espera que estos diodos presenten un buen desempeño como celda fotovoltaica.

I.10 – Objetivos

Objetivo general

Fabricar dispositivos nanoestructurados empleando nanotubos de carbono, semiconductores y perovskitas, con buenas propiedades fotoelectrocatalíticas y/o fotovoltaicas.

Objetivos específicos

1. Fabricar películas delgadas de AAO con dimensiones controladas.
2. Fabricar CNTs mediante la técnica CVD utilizando las AAO como plantillas.
3. Sintetizar mediante CVD y/o ALD hematita y dióxido de titanio dentro de los nanotubos de carbono soportados en la membrana de alúmina porosa.
4. Caracterizar el nanomaterial compuesto mediante SEM, TEM, espectroscopía Raman, DRX, XPS, UV-Vis y transporte eléctrico.
5. Evaluar las propiedades fotoelectrocatalíticas de los fotoánodos obtenidos en base a medidas de densidad de corriente.
6. Fabricar películas delgadas de CsPbBr_3 con dimensiones controladas.
7. Caracterizar las películas de CsPbBr_3 mediante SEM, espectroscopía Raman, DRX, XPS, AFM, UV-Vis, PL y transporte eléctrico.
8. Evaluar las propiedades fotovoltaicas de los diodos obtenidos, en base a medidas de densidad de corriente.

Capítulo II. Materiales y Métodos

II.1 - Reactivos

- En el proceso de anodización se emplearon láminas de aluminio de la empresa Alfa Aesar, con un 99.99% de pureza. Además se emplearon reactivos adquiridos en la empresa Aldrich como ácido perclórico, ácido oxálico, ácido fosfórico, óxido de cromo(VI), ácido clorhídrico, cloruro de cobre(II), todos con calidad p.a.
- En las síntesis de los CNTs todos los gases empleados (argón, acetileno, oxígeno) fueron adquiridos en INDURA. En el caso de los CNTs dopados con nitrógenos se empleó como fuente de nitrógeno acetonitrilo con calidad p.a., adquirido en Aldrich.
- En la obtención de hematita por CVD y ALD se empleó como precursor de hierro el ferroceno adquirido en Aldrich. En proceso de limpieza del tubo de cuarzo después de la síntesis se empleó ácido clorhídrico grado técnico.
- En la obtención de TiO_2 por ALD se empleó como precursor de titanio el TDMAT y como precursor de oxígeno el agua, ambos adquirido en Aldrich.
- Para la síntesis de las perovskitas, se emplearon las sales correspondientes, bromuro de cesio y bromuro de plomo. Ambas se adquirieron en Aldrich con una calidad p.a.
- Además, también se emplearon disolventes como etanol, acetona, metanol, isopropanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, todos adquiridos en Aldrich. El agua empleada para preparar las disoluciones para la anodización, las medidas electroquímicas y la limpieza de sustratos y equipos fue agua *Milli-Q*.

II.2 – Equipos

- Espectroscopía UV-Visible: Los espectros de UV-Vis fueron medidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600, controlado por el software Shimadzu UVProbe 2.62.
- Espectroscopía Raman: Los espectros de Raman fueron medidos en el equipo Raman-AFM Alpha 300 RA de Witec. Se emplearon los láseres de 532 y 785 nm.
- Microscopía Electrónica de Barrido: Las micrografías de las muestras se obtuvieron en el FE-SEM (Quanta 250 de FEI) y en el SEM (Supra-40 de Zeiss).
- Difracción de Rayos X: Los difractogramas fueron medidos en los difractómetros Philips PW1840 y Rigaku Ultima III X-ray, en ambos casos con las siguientes condiciones de medición (30 kV, 40 mA, Cu K α con radiación $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).
- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X: Los espectros fueron medidos en el PHI 5000 Versaprobe II. Se utilizó una fuente de radiación monocromática de Al K α ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) con un tamaño de paso de 0.1 eV y una energía de paso de 23.50 eV.
- Microscopía Electrónica de Transmisión: Las micrografías se obtuvieron empleando el microscopio TEM, FEI Tecnai ST F20.
- Medidas de Fotoluminiscencia: Los espectros de fotoluminiscencia se registraron en un sistema construido en el laboratorio, utilizando filtros de densidad neutra, un láser de 405 nm y monocromador de Ocean Optics.
- Medidas fotoelectroquímicas: Las medidas de densidad de corriente se realizaron empleando un potenciostato EZstat-Pro de NuVant System Inc y un simulador solar 96000 de Newport-Oriel Instruments.

II.3 - Síntesis de las AAO mediante anodización

Las plantillas de alúmina porosa se fabrican mediante un proceso de anodización de una película de aluminio (Figura 13). Este proceso se realiza en varios pasos, un primer paso donde se utiliza la película de aluminio como el ánodo, un plato de acero inoxidable como cátodo a un voltaje constante de 40 V y empleando como electrolito el ácido oxálico 0.3 M a una temperatura de 5°C.

Después de la primera anodización la película de aluminio se pone en contacto con una mezcla de ácido fosfórico y ácido crómico con el objetivo de remover los poros desordenados y dejar un patrón de poros para la segunda anodización.

La segunda anodización se realiza en las mismas condiciones y controlando el tiempo se controla el espesor de la plantilla. Finalmente, los poros se pueden ampliar empleando una disolución de ácido fosfórico. El voltaje y la corriente son monitoreados durante todo el proceso de anodización, de esta manera es posible controlar el espesor de la capa de aluminio anodizado, calculando la carga total que pasa a través del área anodizada. Es posible modificar controladamente algunas características y dimensiones de los poros en la AAO, variando los parámetros del proceso, como lo son el voltaje de anodización, la concentración o la temperatura del electrolito.

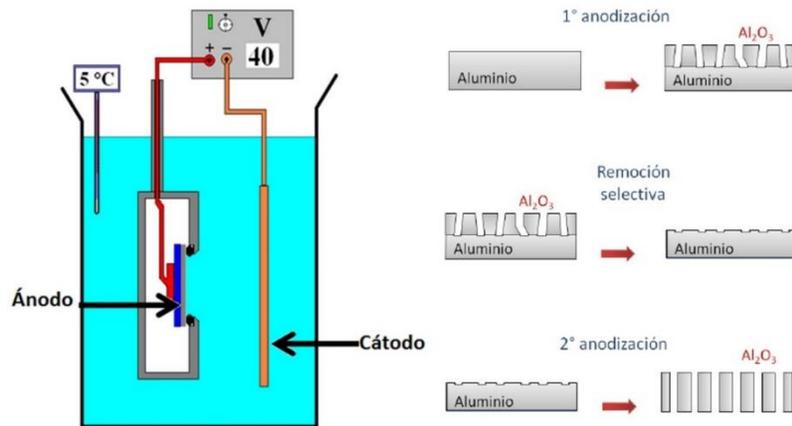


Figura 13. Esquema del proceso de anodización de aluminio. Se emplea como electrolito el ácido oxálico con una concentración de 0.3 molL^{-1} . Se realizan dos anodizaciones con la finalidad de obtener un arreglo vertical de poros en la AAO.

II.4 - Síntesis de CNTs mediante CVD

Para sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple utilizando las membranas de alúmina porosa como plantilla, empleamos la técnica CVD (Figura 14). El equipo de CVD se compone esencialmente de un horno horizontal equipado con un tubo de cuarzo. La síntesis de los CNTs se realiza entre los $600\text{--}800^\circ\text{C}$, con concentraciones de precursor de carbono (acetileno o etino) entre 2-15 % respecto a una atmósfera de argón y un tiempo entre 15-60 minutos. Todas estas condiciones pueden ser controladas empleando reguladores de flujo electrónicos y los controladores de temperatura y tiempo del horno.

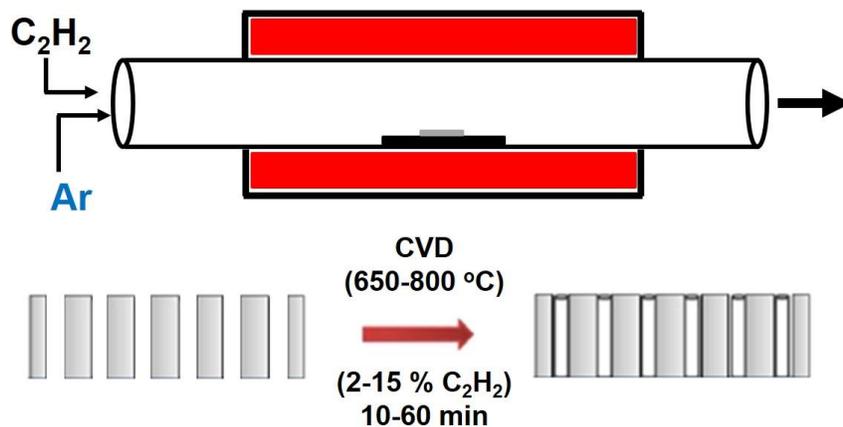


Figura 14. Esquema de síntesis de los CNTs mediante CVD. Se emplea el acetileno como precursor de carbono y el argón como gas portador.

II.5 - Síntesis de hematita mediante CVD

Los depósitos de hematita sobre sustratos de FTO y las muestras de CNTs, fueron realizados empleando la técnica CVD (Figura 15). La síntesis de la hematita se realiza en dos etapas, la primera que es la volatilización y descomposición el precursor (ferroceno) en una atmósfera de argón a 500°C y posteriormente la formación de la hematita en una atmósfera de oxígeno a 550°C, ambas experiencias por un tiempo de 30 minutos. Todas estas condiciones pueden ser controladas empleando reguladores de flujo electrónicos y los controladores de temperatura y tiempo del horno.

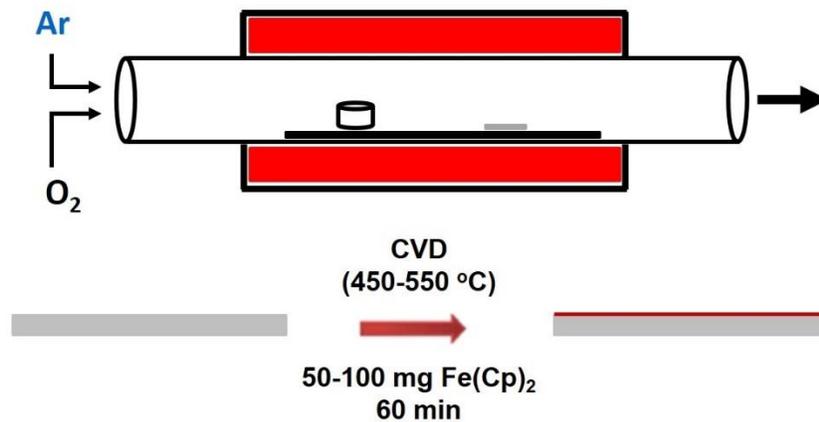


Figura 15. Esquema de síntesis de las películas delgadas de Hematita mediante CVD. Se emplea el ferroceno como precursor de hierro, el oxígeno como gas oxidante y el argón como gas portador.

II.6 - Síntesis de hematita mediante ALD

Los depósitos de hematita sobre las muestras de CNTs, fueron realizados empleando la técnica ALD (Figura 16). La síntesis de la hematita se realiza en dos pasos, el primero que es poner en contacto el precursor de hierro (ferroceno) con la muestra y el segundo poner en contacto el ozono con el precursor de hierro. Estos ciclos se realizan un total de 1000 veces con la finalidad de obtener un depósito de aproximadamente 10 nm. La síntesis se realiza bajo un flujo de nitrógeno de 20 sccm, una temperatura de reacción de 200 °C. Todas estas condiciones pueden ser controladas empleando reguladores de flujo electrónicos y los controladores de temperatura y tiempo del equipo empleado.

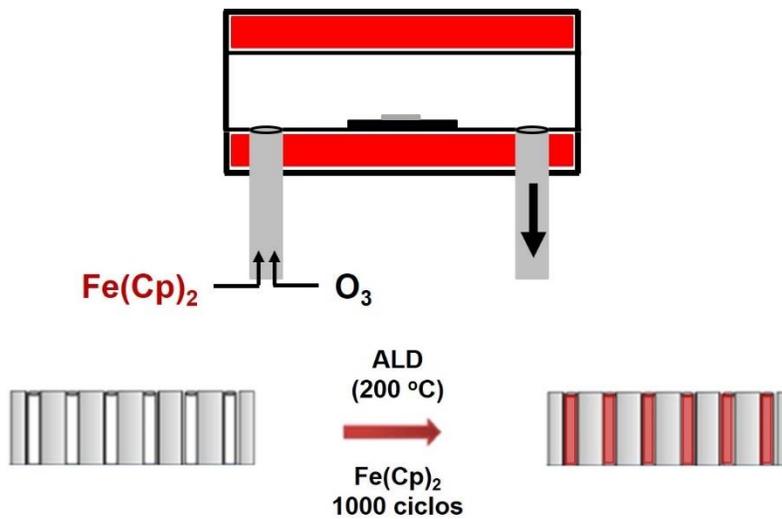


Figura 16. Esquema de síntesis de las películas delgadas de Hematita mediante ALD. Se emplea el ferroceno como precursor de hierro, el ozono como precursor de oxígeno y el nitrógeno como gas portador.

II.7 - Síntesis de dióxido de titanio mediante ALD

Los depósitos de dióxido de titanio sobre las muestras de CNTs y FTO, fueron realizados empleando la técnica ALD (Figura 17). La síntesis del dióxido de titanio se realiza en dos pasos, el primero que es poner en contacto el precursor de titanio (TDMAT) con la muestra y el segundo poner en contacto el agua con el precursor de titanio. Estos ciclos se realizan un total de 300 veces con la finalidad de obtener un depósito de aproximadamente 10 nm. La síntesis se realiza bajo un flujo de nitrógeno de 20 sccm, una temperatura de reacción de 250 °C. Todas estas condiciones pueden ser controladas empleando reguladores de flujo electrónicos y los controladores de temperatura y tiempo del equipo empleado.

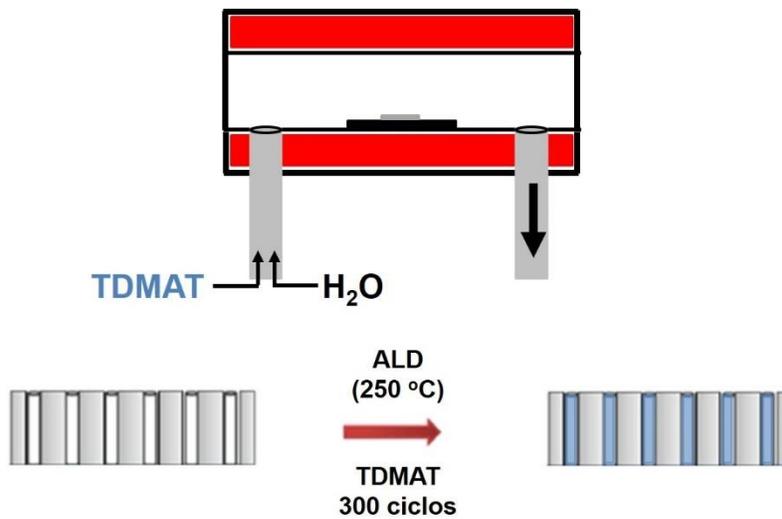


Figura 17. Esquema de síntesis de las películas delgadas de dióxido de titanio mediante ALD. Se emplea el TDMAT como precursor de titanio, el agua como precursor de oxígeno y el nitrógeno como gas portador.

II.8 - Obtención de películas de CsPbBr₃ mediante sublimación

Empleamos la sublimación para obtener las películas delgadas de la perovskita en estudio CsPbBr₃ (Figura 18). El equipo de sublimación se compone esencialmente de una cámara de reacción equipada con una bomba de vacío. La síntesis de las películas de perovskitas se realiza entre los 400–600°C, con los precursores correspondientes y un tiempo entre 15-60 minutos. Todas estas condiciones pueden ser controladas empleando los controladores de temperatura y tiempo del equipo empleado.

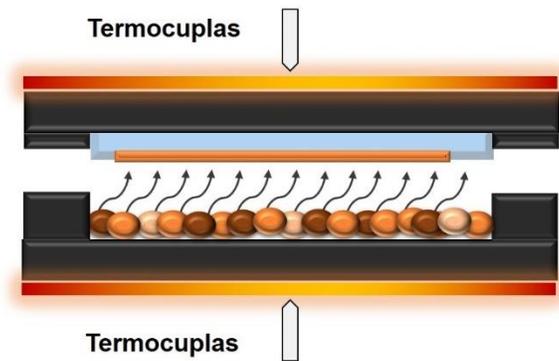


Figura 18. Esquema de síntesis de las películas delgadas de perovskitas mediante CSS. Se controlan las temperaturas del precursor y el sustrato para lograr una película uniforme.

II.9 - Caracterización de los nanomateriales obtenidos

Para desarrollar esta investigación, es crucial contar con técnicas adecuadas para caracterizar tanto la morfología como la composición química de las muestras que hemos propuesto fabricar. Las técnicas que se utilizan son difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Los difractogramas para el caso de las películas de hematita se realizaron empleando un difractómetro PW1840 (30 kV, 40 mA, Cu K α con radiación $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y para las películas de perovskitas se realizaron empleando un difractómetro Rigaku Ultima III X-ray (30 kV, 40 mA, Cu K α con radiación $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Los tamaños de cristalito para las películas de perovskitas se determinaron empleando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el FWHM del pico de difracción, θ es el ángulo de Bragg y D es el tamaño promedio de cristalito.

Los espectros Raman se realizaron empleando el equipo Witec Alpha 300, el láser utilizado dependía de la muestra medida. La selección del láser se realiza en dependencia si la muestra presenta fluorescencia a la longitud de onda del láser ocupado. Las muestras de CNTs y de TiO₂ se midieron con el láser de 532 nm, mientras que las muestras de Hematita y de CsPbBr₃ se midieron con el láser de 785 nm. Para las muestras de CNTs se realiza una deconvolución de las señales D y G del carbón para poder encontrar las posiciones de los máximos señalados, los anchos a media altura y las relaciones de intensidad entre ellos.

Las micrografías de SEM se realizaron con los microscopios FE-SEM (Quanta 250 de FEI) y el SEM (Supra-40 de Zeiss). Para los materiales poco conductores (AAO, Hematita, perovskitas) se realizaron con tratamiento de muestras, se les depositó una película delgada de oro con la finalidad de que las muestras no se cargaran con el haz de electrones. Las muestras de CNTs no necesitaron tratamiento de muestra pues son conductoras y no se cargan con el haz de electrones.

Las micrografías de TEM se realizaron con el microscopio TEM, FEI Tecnai ST F20. A las muestras de CNTs para medirlas en el HRTEM se les realizó la siguiente preparación, se pusieron en contacto con una disolución de NaOH 3.5 M por 2 horas, posteriormente se enjuagaron con agua desionizada y finalmente se dispersaron los CNTs en 2-propanol. Una vez obtenida la suspensión de CNTs se gotearon las suspensiones en las grillas de cobre. Las medidas de los espesores de pared de los CNTs se obtuvieron empleando el software ImageJ, se medían los diámetros externos e internos de los CNTs y así se obtenían los espesores de pared.

Las mediciones de XPS se realizaron utilizando el PHI 5000 Versa Probe II. Todos los análisis se tomaron en un ángulo de despegue de 90° con respecto a la superficie de la muestra. Se utilizó una fuente de radiación monocromática de Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) con un tamaño de paso de 0.1 eV y una energía de paso de 23.50 eV. La presión base en la cámara de análisis fue de 1.6×10^{-8} Torr. Todas las energías de enlace informadas diferentes al carbón son relativas al pico C 1s a 284.8 eV.

II.10 - Absorción óptica

La espectroscopia de absorción UV-Vis es una técnica común para la caracterización de absorción óptica y la determinación del intervalo de banda semiconductor. Para sustratos transparentes una configuración de transmisión es adecuada para realizar estas mediciones. En el caso de sustratos no transparentes y muestras rugosas la mejor manera de medir es una configuración de reflectancia difusa. Debido a la naturaleza de nuestras muestras podemos utilizar la configuración de transmisión para estudiar la modulación de banda prohibida de los semiconductores depositados.

Después de obtenidos los espectros de absorbancia o transmitancia en función de la longitud de onda, se construye el gráfico de Tauc, donde se grafica $(\alpha h\nu)^n$ vs. $h\nu$. Donde α es el coeficiente de absorción del material, h la constante de Planck, ν la frecuencia de radiación y el valor del exponente n denota la naturaleza de la transición ($n=1/2$ transición directa permitida y $n=2$ transición indirecta permitida).

En la gráfica resultante se puede encontrar un intervalo lineal que denota el inicio de la absorción. Por lo tanto, si se extrapola esta región lineal al eje x podemos encontrar la energía del gap del material estudiado.

II.11 - Transporte eléctrico

Las medidas de transporte eléctrico de las muestras se llevan a cabo ubicando la muestra a medir entre dos electrodos, los cuales están conectados a un electrómetro KEITHLEY 6517B. Al estar preparado todo el montaje se obtienen las curvas I vs. V a temperatura ambiente, a partir de las cuales se puede determinar la conductancia de la muestra. Con estos resultados se puede tener información de las propiedades de transporte de electrones de los materiales obtenidos.

Las curvas I-V para las muestras de CNTs fueron registradas a temperatura ambiente, con la Ley de Ohm podemos ver la relación que existe entre la corriente (I) y el voltaje (V) de estos gráficos:

$$I = \frac{1}{R} \cdot V$$

De las pendientes de dichas curvas (1/R) se obtuvieron los valores de resistencia eléctrica de los distintos CNTs.

II.12 - Evaluación de la respuesta fotoelectrocatalítica

La evaluación de las propiedades fotoelectrocatalíticas de estos nanomateriales se realiza en base a medidas de fotocorriente. El montaje experimental para mediciones de fotocorriente consiste esencialmente de un potenciostato (EZstat-Pro de NuVant System Inc) con una celda de tres electrodos equipada con una ventana de cuarzo, un alambre de platino como contra electrodo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y los electrodos de hematita o el sistema nanohíbrido como fotoánodo (electrodo de trabajo). Un simulador solar (96000 de Newport-Oriel Instruments) de AM 1.5G se utilizará como fuente de luz, y una disolución

de NaOH 1 M (muestras de hematita) o KCl 0.1 M (muestras de dióxido de titanio) como electrolito.

Los cálculos de eficiencia de fotoconversión de energía solar a energía química se realizaron empleando la siguiente ecuación:

$$\eta(\%) = \frac{j_{fc} \cdot E_{rev}^o}{I_o} \cdot 100$$

Donde j_{fc} es la densidad de fotocorriente en mA/cm², I_o es la intensidad de la luz incidente en mW/cm² y E_{rev}^o es el voltaje termodinámico requerido para la reacción de descomposición del agua de 1,23 V vs NHE.

Como la mayoría de los materiales que satisfacen varios de los requerimientos para ser fotocatalizadores requieren ser asistidos por un voltaje externo para que sea posible la reacción de descomposición del agua, es necesario restar esta contribución al cálculo de la eficiencia, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\eta(\%) = \frac{j_{fc} \cdot (1.23 - |E_{ap}|)}{I_o} \cdot 100$$

Donde $E_{ap} = E_{med} - E_{OCP}$ (ambos vs Ag/AgCl), donde E_{med} corresponde al potencial del electrodo de trabajo (vs Ag/AgCl) correspondiente a la densidad de fotocorriente medida y E_{OCP} es el potencial de circuito abierto (vs Ag/AgCl) bajo condiciones de iluminación.

II.13 – Evaluación de la respuesta fotovoltaica

Las mediciones de corriente vs. voltaje se realizan en una *glovebox* en atmósfera de dinitrógeno, en la oscuridad o bajo la iluminación de un

simulador solar de clase AAA (*Abet Technologies*) con un filtro AM 1.5G 100 mWcm⁻². Para las mediciones I vs. V se emplea una unidad de medida y fuente de bajo ruido (2635A, Keithley).

Para realizar las mediciones se usa una máscara de metal con un área activa de 0.11 cm² con el objetivo de evitar fenómenos de dispersión de luz que pudieran falsear las medidas realizadas. Las curvas I-V son obtenidas aplicando un barrido de potencial y registrando la fotocorriente obtenida por parte del dispositivo bajo iluminación.

A partir de la curva I-V se pueden obtener los parámetros fotovoltaicos característicos del dispositivo:

- Voltaje a circuito abierto (V_{oc}): Se define como el máximo valor de voltaje que se registra cuando el dispositivo se encuentra en condiciones de circuito abierto ($R = \infty$, $I = 0$). Este valor está condicionado por el grado de iluminación y los procesos de recombinación.

- Densidad de corriente a cortocircuito (J_{sc}): Determinada por el máximo valor de corriente que difunde por el dispositivo en condiciones de circuito cerrado ($V = 0$, $R = 0$). Este valor está condicionado por la absorbancia de la perovskita, la inyección electrónica en el ESL a través de la interfase con la perovskita y la capacidad de los electrones y de los huecos para alcanzar el contacto antes de recombinarse.

- Potencia máxima de salida del dispositivo por unidad de área ($P_{mp}/\text{área}$): Definido como el producto del valor de voltaje en el punto de máxima potencia (V_{mp}) y la corriente en el punto de máxima potencia (J_{mp}).

$$\frac{P_{mp}}{\text{área}} = J_{mp} \cdot V_{mp}$$

A partir de estos parámetros se puede obtener la eficiencia de conversión del dispositivo (*Power Conversion Efficiency (PCE) - η*):

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{sun}} \cdot 100$$

Donde FF es el factor de forma de la celda y P_{sun} es la potencia de luz incidente. A su vez, el factor de llenado viene dado por la siguiente relación:

$$FF = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

El factor de forma revela información sobre la forma de la curva característica del dispositivo solar y de cuánto se aproxima a su forma idealizada, definida como un rectángulo con vértices, $(0,0)$, $(0, J_{sc})$, $(V_{oc}, 0)$ y (J_{sc}, V_{oc}) .

Capítulo III. Resultados y Discusión

Los laboratorios de los profesores Rodrigo del Rio y Samuel Hevia de la Facultad de Química y de Farmacia y de la Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile, tienen una amplia experiencia en el campo de los nanomateriales y las energías renovables [42, 73-75]. Diversos nanomateriales han sido obtenidos y estudiados en los laboratorios de los académicos antes mencionados, dentro de los cuales se encuentran los CNTs y semiconductores. En los últimos años también han incursionado en la modificación de la superficie de sistemas nanoestructurados [42, 73-75].

Además de abordar las metodologías para la obtención de los nanomateriales, también se ha buscado las posibles aplicaciones de estos sistemas nanoestructurados. Todo esto con el fin de dar un aporte a la ciencia y la sociedad.

Se ha tratado de extender estas experiencias con la combinación de CNTs con semiconductores y estudiar su comportamiento como fotoánodo en la reacción de ruptura de agua. Además, hemos trabajado en la obtención de nuevos materiales para el grupo (perovskitas) y dispositivos para ser empleados como celdas solares.

Por ello, se plantearon como estrategias: sintetizar CNTs para modificarlos con óxidos semiconductores pudiendo emplear estos sistemas en la reacción de ruptura de agua y obtener dispositivos conformados por perovskitas y semiconductores para ser utilizados como celdas solares.

III.1 - Síntesis y caracterización de AAO

III.1.1 - Preparación de la superficie de aluminio

Las superficies de aluminio se tratan con diferentes procedimientos para lograr una superficie plana y regular, y de esta manera obtener una superficie lo menos rugosa posible. Las láminas de aluminio fueron sometidas a tratamientos de recocido, pulido mecánico, electropulido o combinaciones de los anteriores. El tratamiento de recocido se realiza en un horno tubular de cuarzo, la lámina de aluminio se somete a un flujo de argón de 200 sccm y una temperatura de 300 °C por 120 minutos. Después de terminado el tiempo de calentamiento se espera que las muestras se enfríen hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de argón. El tratamiento de pulido mecánico se realiza con un paño de rayón sintético el cual con ayuda de una herramienta rotativa multifuncional se desplaza sobre la superficie de las láminas de aluminio a pulir. En el proceso de pulido se emplean suspensiones de alúmina de 0.3 y 0.05 μm de diámetro. El tratamiento de electropulido se realiza en una mezcla de ácido perclórico : etanol (1 : 4) a una temperatura de 5 °C y un voltaje de anodización de 20 V durante 5 min [59].

III.1.1.1 - Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante SEM se pueden ver los perfiles superficiales de las láminas de aluminio con diferentes tratamientos. Al comparar la lámina de aluminio sin tratamiento (Figura 19a) con los seis procedimientos seguidos para lograr la planarización de la superficie del aluminio, como se observa en la Figura 19, cuatro son las que presentan mejor apariencia. Las muestras que se le realizaron las combinaciones de tratamientos son las

que presentan una superficie más plana: de recocido, pulido mecánico y recocido; electropulido; recocido y electropulido; recocido, pulido mecánico y electropulido.

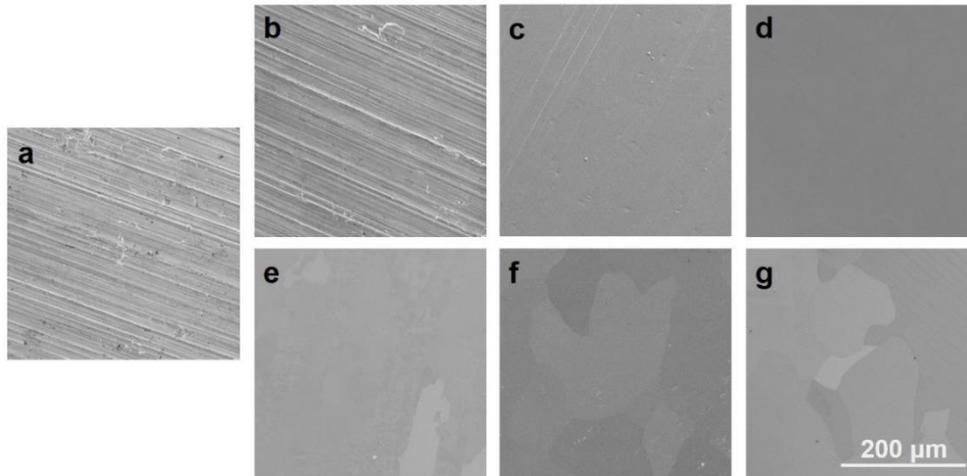


Figura 19. Micrografías SEM de las superficies de aluminio (a) sin tratamiento, (b) recocido, (c) recocido + pulido mecánico, (d) recocido + pulido mecánico + recocido, (e) electropulido, (f) recocido + electropulido, (g) recocido + pulido mecánico + electropulido. La escala es la misma para todas las micrografías.

Es importante destacar que de las cuatro muestras que presentan una superficie más homogénea a la magnificación a la cual se tomaron las micrografías SEM de la Figura 19, a mayores magnificaciones presentan diferencias. Como se observa en la Figura 20, las muestras que fueron sometidas a tratamientos de electropulido presentan hendiduras en la superficie del metal, causadas por el proceso de electropulido [59].

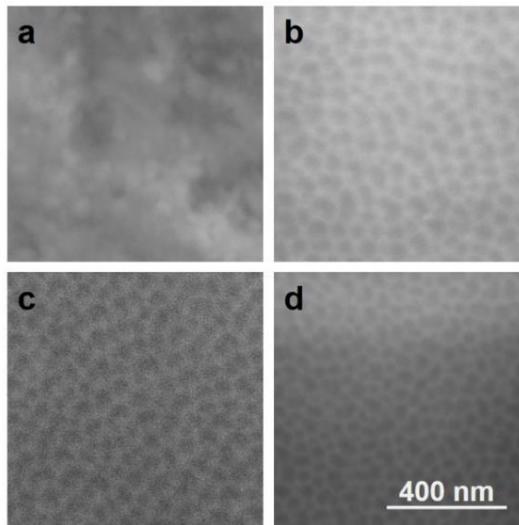


Figura 20. Micrográficas SEM de las superficies de aluminio (a) recocido + pulido mecánico + recocido, (b) electropulido, (c) recocido + electropulido, (d) recocido + pulido mecánico + electropulido. La escala es la misma para todas las micrográficas.

III.1.2 - Anodización de la superficie de aluminio

Se realiza un proceso de anodización en dos etapas para preparar el óxido de aluminio anodizado nanoporoso (AAO). Como ánodo se utiliza una lámina de aluminio (0,1 mm de espesor, 99,997 % de pureza) con un tratamiento previo para que la superficie esté lo más plana y regular posible. La anodización se realiza en ácido oxálico 0,3 mol/L a una temperatura de 5 °C y un voltaje de anodización de 40 V durante 13 h. La película de alúmina preparada se retira sumergiéndola en una mezcla de ácido fosfórico (6 % m/m) y ácido crómico (1,8 % m/m) a una temperatura de 60 °C. La muestra se anodiza nuevamente en las mismas condiciones experimentales durante 11 min [57].

III.1.2.1 - Curvas de corriente *versus* tiempo

Mediante estas curvas se puede explicar el mecanismo formación de los poros. Este mecanismo se compone de un transiente (etapas I, II y III) seguido por un proceso estacionario (IV). Como se puede apreciar en la Figura 21, al comienzo del proceso (etapa I), una capa no conductora de óxido es formada rápidamente lo que se refleja en una caída en la corriente igual a lo reportado por Parkhutik and Shershulsky [76]. Esto es seguido por una disolución parcial del óxido formado en la interfaz óxido/electrolito (etapa II) hasta alcanzar un valor mínimo de corriente. Luego, la corriente comienza a subir (etapa III) por la recuperación del óxido en la interfaz metal/óxido mientras la disolución parcial del óxido en la interfaz óxido/electrolito es impulsada por la distribución del campo eléctrico al interior de la capa de óxido, dando así inicio a la formación del poro. Este último proceso continúa hasta alcanzar el estado estacionario (etapa IV) en que se alcanza un equilibrio entre el crecimiento del óxido en la interfaz metal/óxido y la disolución parcial en la interfaz óxido/electrolito [76].

En la Figura 21a se puede observar que las tres láminas de aluminio tratadas con electropulido presentan una forma similar entre ellas y distinta de la lámina que no tuvo tratamiento con electropulido y esto es debido a que el electropulido deja un patrón de hendiduras sobre la superficie que funcionan como centros de nucleación para la formación de poros. Si se comparan las curvas de la Figura 21a con las de la Figura 21b se observa que las curvas correspondientes a la segunda anodización tienen una corriente mínima mayor y alcanzan el estado estacionario más rápido. Este comportamiento es debido a que, al realizar la remoción de la alúmina de la primera anodización, sobre la superficie quedan agujeros pre-marcados que actúan como centros de nucleación para formar un arreglo ordenado de poros [76].

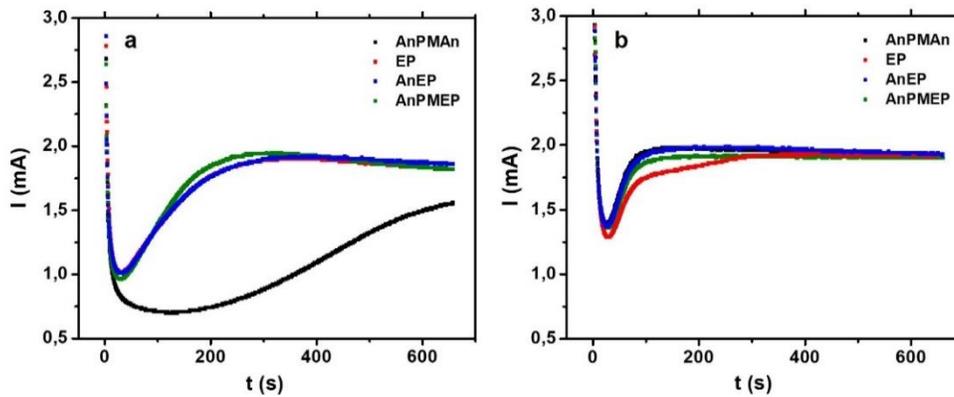


Figura 21. Curvas de corriente *versus* tiempo (a) primera anodización, (b) segunda anodización. [En los gráficos se emplea la siguiente leyenda: (AnPMAAn) recocido + pulido mecánico + recocido, (EP) electropulido, (AnEP) recocido + electropulido, (AnPMEP) recocido + pulido mecánico + electropulido].

III.1.2.2 - Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante las micrografías SEM se puede observar la formación de poros en las láminas de aluminio anodizado (Figura 22), entre los diferentes tratamientos previos de las láminas de aluminio no se nota una diferencia significativa después de la anodización. Con la magnificación de 15000x se puede tener una visión de una región de la muestra y se observa la presencia de poros y que existen dominios de poros. Los dominios de poros pueden deberse a los tamaños de grano del aluminio. Con la magnificación de 120000x se logra observar el arreglo hexagonal presente en las AAO, este arreglo es debido a la aparición de tensiones en la interfaz metal/óxido debido a la expansión volumétrica durante la formación de los poros [77]. Los poros tienen un tamaño de aproximadamente 25 ± 2 nm, los poros son pequeños porque aún no tienen el procedimiento de ensanchamiento de poros.

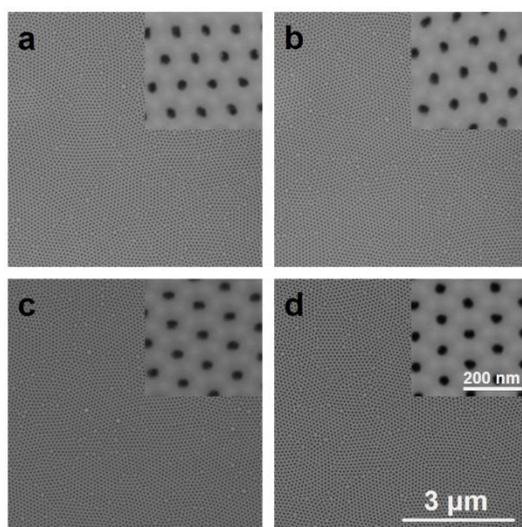


Figura 22. Micrografías SEM de las AAO sobre las superficies de aluminio (a) recocido + pulido mecánico + recocido, (b) electropulido, (c) recocido + electropulido, (d) recocido + pulido mecánico + electropulido. La escala es la misma para todas las micrografías.

III.1.3 - Eliminación de la capa barrera de las AAO

Las AAO se sumergen en una disolución de ácido fosfórico 5 % en peso a una temperatura de 25 °C. Con el tiempo de ensanchamiento de poros se controla el diámetro de los poros de la AAO que se emplean como plantillas para la síntesis de los CNTs.

III.1.3.1 - Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido

Mediante las micrografías SEM se puede hacer un análisis del tiempo ideal de ensanchamiento de poro, para que los diámetros de poro en ambas caras sean similares y el ancho de pared sea adecuado para poder soportar los tratamientos posteriores de la muestra. Como se puede apreciar en la Figura 23, al aumentar el tiempo de exposición de la AAO a la disolución de ácido fosfórico 5 % los diámetros de los poros

aumentan. Para las muestras con tiempos de ensanchamiento de poro de 60 y 70 minutos (Figura 23 c y d) en la cara superior se observa que los anchos de las paredes son muy pequeños, lo que causa que las plantillas sean más frágiles y por lo tanto no sean muy adecuadas para para realizar crecimientos de materiales que pueden llegar a destruir la plantilla. La muestra con tiempo de ensanchamiento de poro de 40 minutos presenta una diferencia marcada entre los diámetros de poro de la cara superior e inferior. Debido a lo anterior la plantilla con ese tratamiento no es la más adecuada pues esa diferencia en la geometría de los poros puede causar al realizar depósitos de materiales que la cara inferior se cierre totalmente. Por lo tanto, el tiempo de ensanchamiento más adecuado sería el de 50 minutos, con el cual se logra que los poros tengan un diámetro similar en la cara superior e inferior. Además, los espesores de pared según se observa en la Figura 23 b y f son mayores a los de las muestras de más tiempo de ensanchamiento.

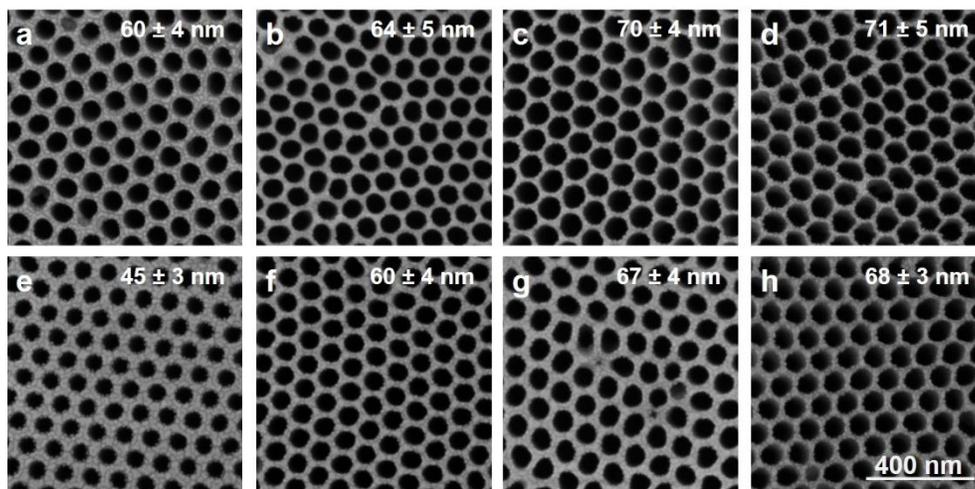


Figura 23. Micrografías SEM de las AAO con tiempos diferentes de tratamiento de ensanchamiento de poros (a) cara superior 40 minutos, (b) cara superior 50 minutos, (c) cara superior 60 minutos, (d) cara superior 70 minutos, (e) cara inferior 40 minutos, (f) cara inferior 50 minutos, (g) cara inferior 60 minutos, (h) cara inferior 70 minutos. La escala es la misma para todas las micrografías.

III.2 - Síntesis y caracterización de CNTs

III.2.1 - Estudio de la influencia de la temperatura en la síntesis de los CNTs

Los CNTs se sintetizan según métodos reportados y según procedimientos del laboratorio [73]. Los parámetros utilizados para realizar el estudio de la influencia de la temperatura en la síntesis de CNTs son, un flujo de argón y acetileno de 200 sccm y 25 sccm respectivamente, temperaturas de síntesis de 650, 700, 750 y 800 °C alcanzada a una tasa de calentamiento de entre 20 - 30 °C/min, y un tiempo de síntesis de 30 minutos. El procedimiento es el siguiente: la muestra (AAO) es dispuesta dentro del horno, antes y durante el incremento de la temperatura se hace pasar un flujo de argón para eliminar la atmósfera de oxígeno, al alcanzar la temperatura de síntesis se abre el flujo de 25 sccm de acetileno durante 30 minutos, tras los cuales se corta el flujo de acetileno y se espera que las muestras se enfríen hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de argón.

III.2.1.1 - Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Transmisión

Mediante TEM se obtuvieron los espesores de pared de los CNTs sintetizados a diferentes temperaturas. Como se observa en la Figura 24 con el incremento de la temperatura, los espesores de pared también aumentan. Los CNTs sintetizados a 650 °C son muy delgados por lo que al preparar las muestras los CNTs colapsan, la evidencia es que presentan un diámetro externo superior al diámetro de los poros de la AAO que se emplean para preparar las muestras. Las muestras sintetizadas entre los 700 y 800 °C mantienen la estructura y el diámetro

externo es igual al diámetro de los poros de la plantilla utilizada. Los valores de los espesores de pared se encuentran en la Tabla 1.

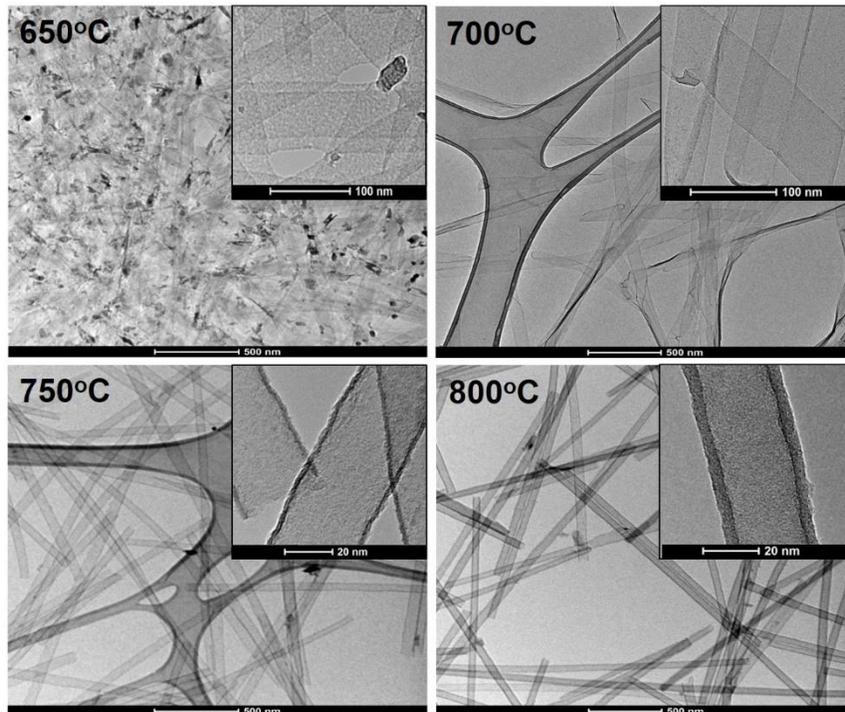


Figura 24. Micrografías TEM de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas. Las temperaturas en las micrografías corresponden a la cual se realizó la síntesis.

III.2.1.2 - Caracterización mediante Espectroscopia Raman

Al realizar las mediciones centramos nuestra atención principalmente en el intervalo de desplazamientos Raman $1000-1800\text{ cm}^{-1}$, donde los materiales carbonáceos muestran resonancias características. Como se muestra en la Figura 25 a los espectros Raman se les realizaron deconvoluciones de los posibles máximos presentes con funciones Lorentzianas [78].

Todas las muestras exhiben las resonancias características G y D. Ambas están vinculadas a modos vibracionales de átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 . La línea G se observa a 1603 cm^{-1} , en un

cristal de grafito perfecto es generada por el modo vibracional E_{2g} . Esta banda es generada por el movimiento de estiramiento de enlace de un par atómico C – C, que ocurre incluso sin la presencia de los anillos aromáticos de seis miembros. La resonancia D, vinculada a una banda Raman inducida por el desorden y relacionada con un modo vibracional A_{1g} , aparece alrededor 1326 cm^{-1} , este valor depende de la longitud de onda de excitación. Además de las bandas ya mencionadas también se aprecia la presencia de otras dos bandas a las cuales llamaremos $7A_1$ y $5A_1$, las cuales se pueden atribuir a los modos vibracionales de anillos de siete y cinco miembros respectivamente [78].

Las relaciones de los anchos a media altura de las bandas D y G, FWHM (D) y FWHM (G), son indicadores de que las estructuras grafiticas de las muestras presentan defectos. Al relacionar estos parámetros de los espectros Raman se puede concluir que al aumentar la temperatura de síntesis la grafitización de los CNTs no cambia considerablemente.

Cuando la temperatura de síntesis se eleva de 650 a 800 °C la relación $I(D) / I(G)$ se mantiene casi sin cambio alguno con un valor de aproximadamente uno, excepto para la muestra de 800 °C presentando un valor menor (0.88). La relación de intensidad de estos picos, $I(D) / I(G)$, se ha utilizado como una indicación de la calidad cristalina de las nanofibras y los nanotubos. Sin embargo, la relación entre este cociente y la calidad cristalina de una nanoestructura de carbono con defectos no es única. En general, depende de la configuración geométrica de los átomos de carbono. Por ejemplo, en el caso del grafito nanocristalino, un aumento en esta relación es una indicación de desorden en la red, pero lo contrario es el caso del carbono amorfo. El valor de 0.88 de la muestra de 800 °C nos puede indicar que esta muestra es más grafitica.

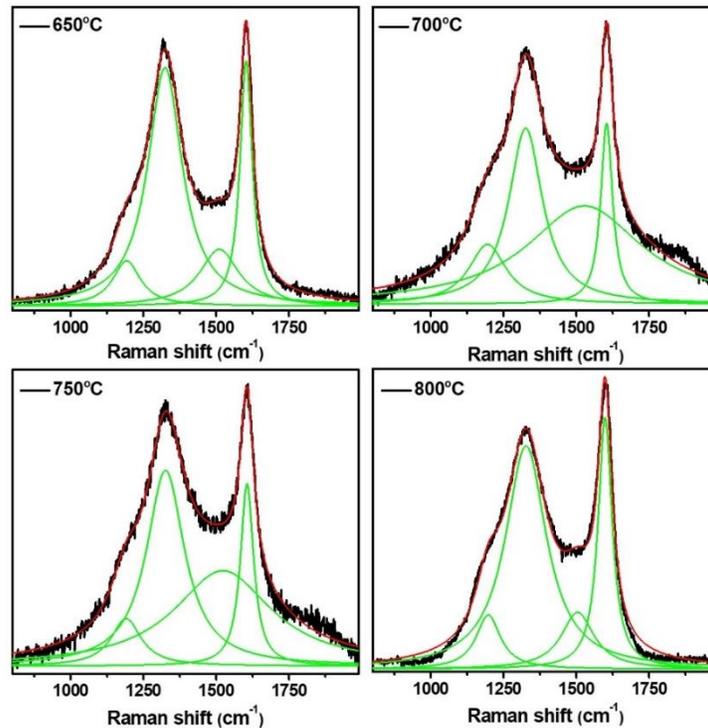


Figura 25. Espectros Raman de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas. Las temperaturas en los espectros Raman corresponden a la cual se realizó la síntesis.

Además de las caracterizaciones mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia Raman, se realizaron mediciones de la resistencia eléctrica de los CNTs sintetizados. Los valores de las resistencias de CNTs y los parámetros que se pueden obtener de las caracterizaciones realizadas a los nanomateriales obtenidos (relación de intensidades $I(D) / I(G)$, posiciones los máximos D y G, anchos a media altura de las bandas D y G, y los espesores de pared) se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de resultados obtenidos con las caracterizaciones realizadas para los CNTs sintetizados a diferentes temperaturas.

T (°C)	Flujo C ₂ H ₂ (scc m)	Raman					Espesor de pared (nm)	R (Ω)
		I(D) / I(G)	D (cm ⁻¹)	FWHM D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	FWHM G (cm ⁻¹)		
650	25	0.98	1326	143.28	1603	51.17	~ 0.7	2·10 ⁶
700	25	0.97	1326	144.19	1603	50.16	1.8 ± 0.2	6·10 ³
750	25	1.08	1326	158.57	1603	54.82	3.2 ± 0.4	3·10 ³
800	25	0.88	1326	169.06	1603	57.34	9.0 ± 2.0	2·10 ¹

Al relacionar los parámetros medidos de los CNTs, como se puede observar en la Figura 26, existe una relación evidente entre el espesor de pared de los nanotubos y la resistencia de los nanomateriales. Al aumentar el espesor de pared de los CNTs desde paredes muy delgadas hasta los 9 nm aproximadamente, la resistencia disminuye en cinco órdenes de magnitud.

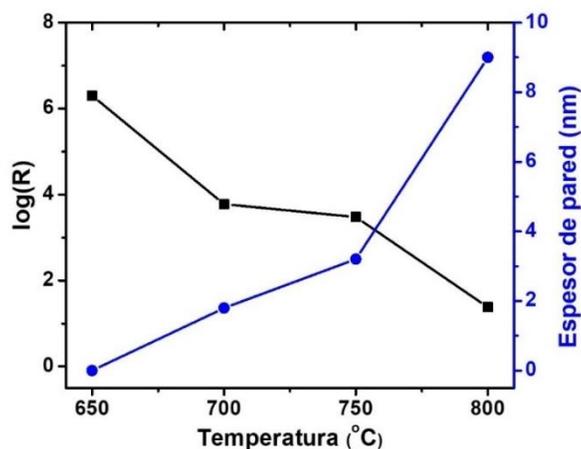


Figura 26. Variación del logaritmo de la resistencia (log(R)) y el espesor de pared de los CNTs en función de la temperatura de síntesis de los CNTs.

III.2.2 - Estudio de la influencia del flujo de gas precursor en la síntesis de los CNTs

Los CNTs se sintetizan según métodos reportados y según procedimientos del laboratorio [73]. Los parámetros utilizados para realizar el estudio de la influencia del flujo de gas precursor en la síntesis de CNTs son, un flujo de argón de 200 sccm y una temperatura de síntesis de 800 °C alcanzada a una tasa de calentamiento de entre 20 - 30 °C/min, el flujo del gas precursor de carbono (acetileno) de 10, 15, 20 y 25 sccm y un tiempo de síntesis de 30 minutos. El procedimiento es el siguiente: la muestra (AAO) es dispuesta dentro del horno, antes y durante el incremento de la temperatura se hace pasar un flujo de argón para eliminar la atmósfera de oxígeno, al alcanzar la temperatura de síntesis se abre el flujo de acetileno durante 30 minutos, tras los cuales se corta el flujo de acetileno y se espera que las muestras se enfríen hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de argón.

III.2.2.1 - Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Transmisión

Mediante TEM se obtuvieron los espesores de pared de los CNTs sintetizados a diferentes flujos de acetileno. Como se observa en la Figura 27 con el incremento del flujo del gas precursor de carbono, los espesores de pared también aumentan.

Los CNTs fueron todos sintetizados a 800 °C, es importante destacar que con los cuatro flujos diferentes de acetileno (10, 15, 20, 25 sccm), se obtienen nanotubos con espesores de pared entre los 4 y 9 nm. En todos los casos el diámetro externo de los CNTs es igual al diámetro de los poros de la plantilla de AAO utilizada como molde. Los valores de los espesores de pared se encuentran en la Tabla 2.

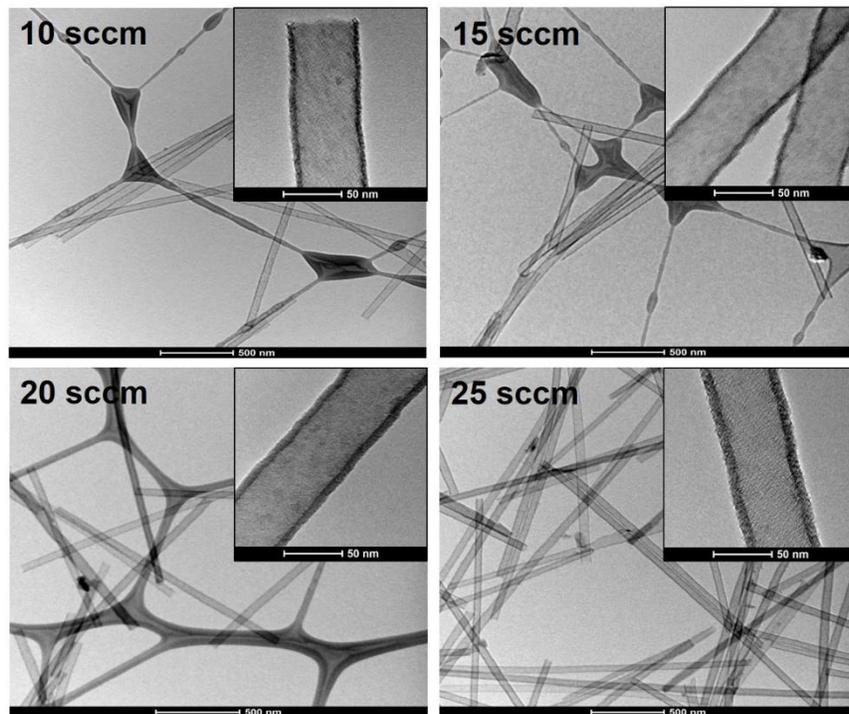


Figura 27. Micrografías TEM de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes flujos de acetileno. Los flujos en las micrografías corresponden a los flujos del gas precursor de carbono empleado en la síntesis.

III.2.2.2 - Caracterización mediante Espectroscopia Raman

Al realizar las mediciones centramos nuestra atención principalmente en el intervalo de desplazamientos Raman $1000-1800\text{ cm}^{-1}$, donde los materiales carbonáceos muestran resonancias características. Como se muestra en la Figura 28 a los espectros Raman se les realizaron deconvoluciones de los posibles máximos presentes con funciones Lorentzianas [78].

Todas las muestras exhiben las resonancias características G y D. Ambas están vinculadas a modos vibracionales de átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 . La línea G se observa a 1603 cm^{-1} , es generada por el modo vibracional E_{2g} . La resonancia D, vinculada a una banda Raman inducida por el desorden y relacionada con un modo vibracional A_{1g} , aparece alrededor 1326 cm^{-1} , este valor depende de la

longitud de onda de excitación. Además de las bandas ya mencionadas también se aprecia la presencia de otras dos bandas a las cuales llamaremos $7A_1$ y $5A_1$, las cuales se pueden atribuir a los modos vibracionales de anillos de siete y cinco miembros respectivamente [78]. Las relaciones de los anchos a media altura de las bandas D y G, FWHM (D) y FWHM (G), son indicadores de que las estructuras gráficas de las muestras presentan defectos.

Cuando el flujo de acetileno se eleva de 10 a 25 sccm la relación $I(D) / I(G)$ se mantiene casi sin cambio alguno con un valor superior a uno, excepto para la muestra de 25 sccm presentando un valor menor (0.88). Los valores superiores a 1.0 de las muestras con menos de 25 sccm nos indica que estas muestras son menos gráficas que la de 25 sccm.

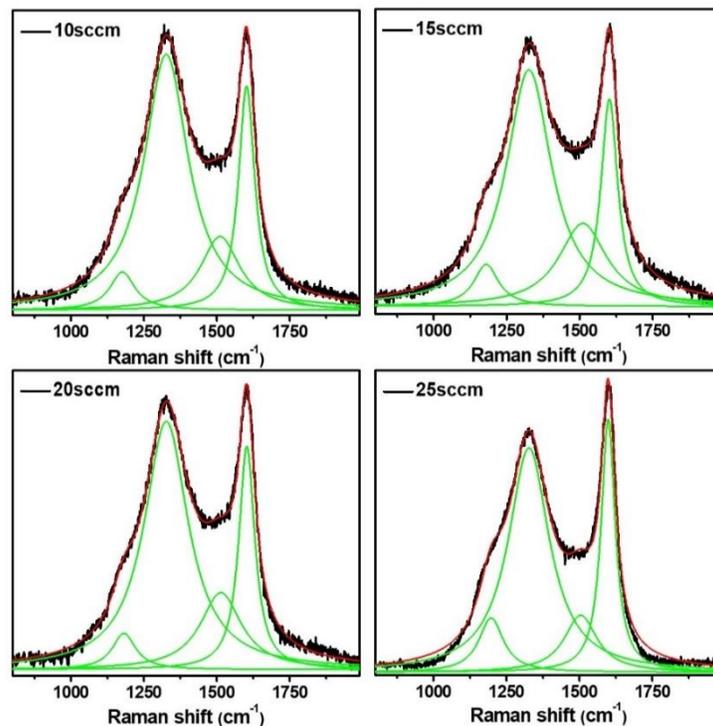


Figura 28. Espectros Raman de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes flujos de acetileno. Los flujos en las micrografías corresponden a los flujos del gas precursor de carbono empleado en la síntesis.

Además de las caracterizaciones mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia Raman, se realizaron mediciones de la resistencia eléctrica de los CNTs sintetizados. Los valores de las resistencias de CNTs y los parámetros que se pueden obtener de las caracterizaciones realizadas a los nanomateriales obtenidos (relación de intensidades $I(D) / I(G)$, posiciones los máximos D y G, anchos a media altura de las bandas D y G, y los espesores de pared) se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de resultados obtenidos con las caracterizaciones realizadas para los CNTs sintetizados a diferentes flujos de acetileno.

T (°C)	Flujo C ₂ H ₂ (sccm)	Raman					Espesor de pared (nm)	R (Ω)
		I(D) / I(G)	D (cm ⁻¹)	FWHM D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	FWHM G (cm ⁻¹)		
800	10	1.14	1326	185.94	1603	66.41	4.0 ± 1.0	2 · 10 ³
800	15	1.15	1326	191.86	1603	72.44	5.0 ± 1.0	1 · 10 ³
800	20	1.12	1326	183.38	1603	66.02	7.0 ± 1.0	1 · 10 ²
800	25	0.88	1326	169.06	1603	57.34	9.0 ± 2.0	2 · 10 ¹

Al relacionar los parámetros medidos de los CNTs, como se puede observar en la Figura 29, existe una relación evidente entre el espesor de pared de los nanotubos y la resistencia de los nanomateriales. Al aumentar el espesor de pared de los CNTs desde los 4 nm hasta los 9 nm aproximadamente, la resistencia disminuye en dos órdenes de magnitud.

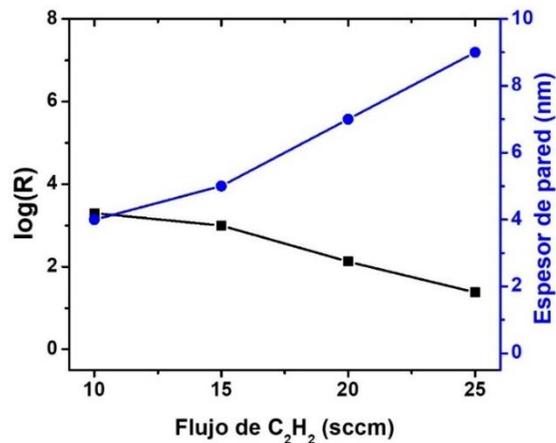


Figura 29. Variación del logaritmo de la resistencia ($\log(R)$) y el espesor de pared de los CNTs en función del flujo de acetileno en la síntesis de los CNTs.

III.2.3 - Estudio de la influencia del dopaje con nitrógeno en la síntesis de CNTs

Los CNTs se sintetizan según métodos reportados y según procedimientos del laboratorio [73]. Los parámetros utilizados para realizar el estudio de la influencia del dopaje con nitrógeno en la síntesis de CNTs son, un flujo de argón y acetileno de 200 sccm y 25 sccm respectivamente, temperaturas de síntesis de 650 °C alcanzada a una tasa de calentamiento de entre 20 - 30 °C/min, y un tiempo de síntesis de 30 minutos. El procedimiento es el siguiente: la muestra (AAO) es dispuesta dentro del horno, antes y durante el incremento de la temperatura se hace pasar un flujo de argón para eliminar la atmósfera de oxígeno, al alcanzar la temperatura de síntesis se abre el flujo de 25 sccm de acetileno durante 30 minutos, tras los cuales se corta el flujo de acetileno. Posteriormente se hace pasar un flujo de argón de 200 sccm a través de un volumen establecido de acetonitrilo precalentado a 60 °C durante 30 min y se espera que las muestras se enfríen hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de argón.

III.2.3.1 - Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Transmisión

Mediante TEM se obtuvieron los espesores de pared de los CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopados con nitrógeno. Como se observa en la Figura 30 con el incremento de la temperatura desde 650 a 800 °C, los espesores de pared aumentan considerablemente. Al dopar los CNTs con nitrógeno, como se puede observar en la Figura 30, el espesor de los nanotubos de las muestras dopadas con 0.25 y 1.00 mL es similar a las muestras de nanotubos sintetizadas a 700 °C (Figura 24).

Los CNTs que se doparon con nitrógeno, presentan un espesor de aproximadamente 2 nm, este valor se encuentra entre los CNTs sintetizados a 650 °C y 800 °C. En todos los casos el diámetro externo de los CNTs es igual al diámetro de los poros de la plantilla de AAO utilizada como molde. Los valores de los espesores de pared se encuentran en la Tabla 3.

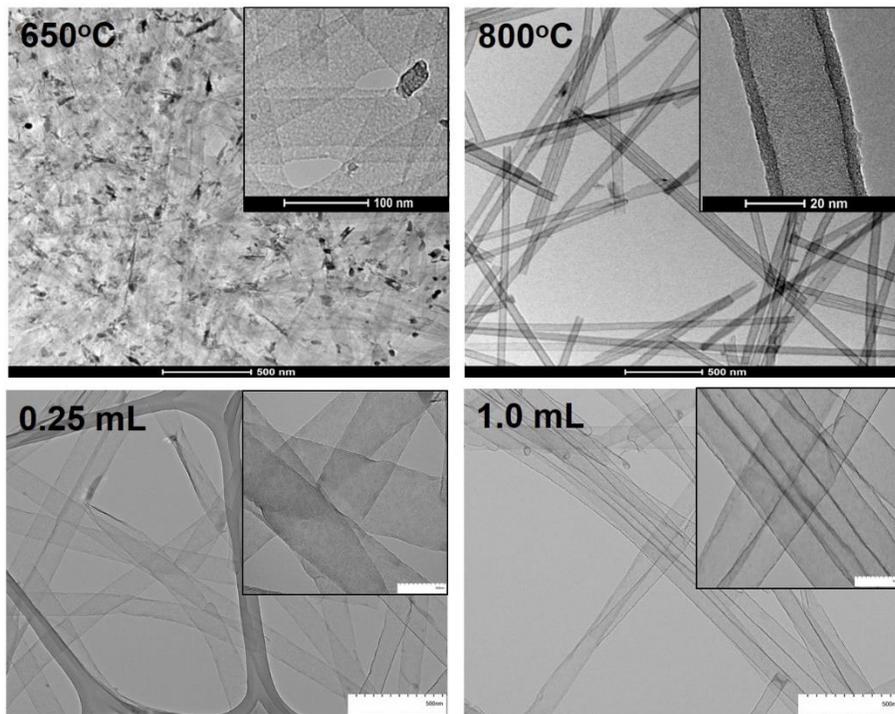


Figura 30. Micrografías TEM de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopaje con nitrógeno. Las temperaturas en las micrografías corresponden a las temperaturas empleadas en la síntesis y los volúmenes corresponden a los volúmenes de acetonitrilo empleados en la síntesis.

III.2.3.2 - Caracterización mediante Espectroscopia Raman

Al realizar las mediciones centramos nuestra atención principalmente en el intervalo de desplazamientos Raman $1000-1800\text{ cm}^{-1}$, donde los materiales carbonáceos muestran resonancias características. Como se muestra en la Figura 31 a los espectros Raman se les realizaron deconvoluciones de los posibles máximos presentes con funciones Lorentzianas [78].

Todas las muestras exhiben las resonancias características G y D. Ambas están vinculadas a modos vibracionales de átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 . La línea G se observa a 1603 cm^{-1} para las dos muestras sintetizadas a diferentes temperaturas, sin embargo,

para las muestras dopadas con nitrógeno se observa a los 1593 cm^{-1} . La banda G en un cristal de grafito perfecto es generada por el modo vibracional E_{2g} . Esta banda es generada por el movimiento de estiramiento de enlace de un par atómico C – C, que ocurre incluso sin la presencia de los anillos aromáticos de seis miembros. La resonancia D, vinculada a una banda Raman inducida por el desorden y relacionada con un modo vibracional A_{1g} , aparece alrededor 1326 cm^{-1} para las dos muestras sintetizadas a diferentes temperaturas, sin embargo, para las muestras dopadas con nitrógeno se observa a los 1350 cm^{-1} .

Además de las bandas ya mencionadas también se aprecia la presencia de otras dos bandas a las cuales llamaremos $7A_1$ y $5A_1$, las cuales se pueden atribuir a los modos vibracionales de anillos de siete y cinco miembros respectivamente [78]. Las relaciones de los anchos a media altura de las bandas D y G, FWHM (D) y FWHM (G), son indicadores de que las estructuras gráficas de las muestras presentan defectos y que fueron dopadas con nitrógeno [79].

Cuando el porcentaje de nitrógeno incorporado en las muestras aumenta la relación $I(D) / I(G)$ aumenta. La relación de intensidad de estos picos, $I(D) / I(G)$, se ha utilizado como una indicación de la calidad cristalina de las nanofibras y los nanotubos. Sin embargo, la relación entre este cociente y la calidad cristalina de una nanoestructura de carbono con defectos no es única. En general, depende de la configuración geométrica de los átomos de carbono. Por ejemplo, en el caso del grafito nanocristalino, un aumento en esta relación es una indicación de desorden en la red, pero lo contrario es el caso del carbono amorfo. El cambio que se logra observar en el cociente de intensidades es importante, al aumentar el porcentaje de nitrógeno incorporado a la red se crean deformaciones en la red las cuales son evidentes en el espectro Raman.

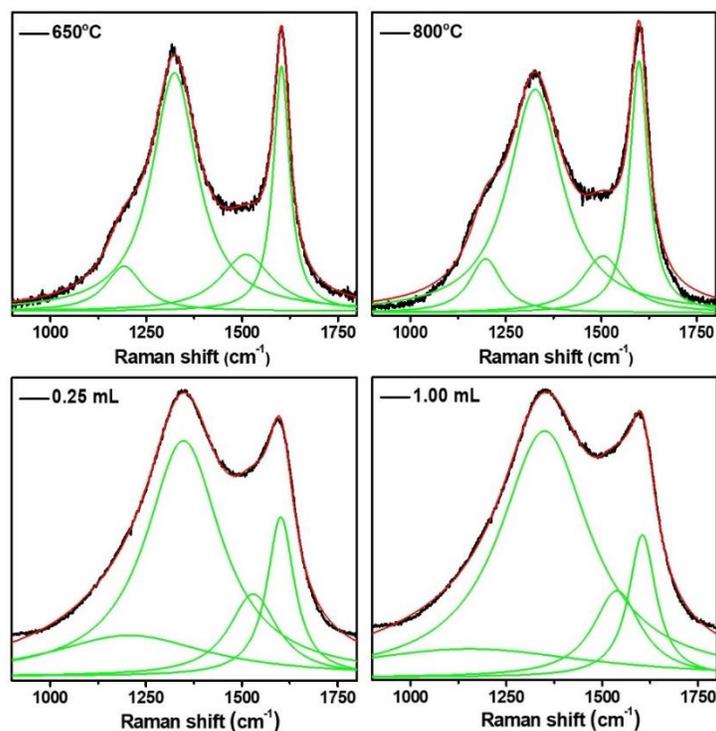


Figura 31. Espectros Raman de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopaje con nitrógeno. Las temperaturas en los espectros corresponden a las temperaturas empleadas en la síntesis y los volúmenes corresponden a los volúmenes de acetonitrilo empleados en la síntesis.

Además de las caracterizaciones mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia Raman, se realizaron mediciones de la resistencia eléctrica de los CNTs sintetizados. Los valores de las resistencias de CNTs y los parámetros que se pueden obtener de las caracterizaciones realizadas a los nanomateriales obtenidos (relación de intensidades $I(D) / I(G)$, posiciones los máximos D y G, anchos a media altura de las bandas D y G, y los espesores de pared) se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resumen de resultados obtenidos con las caracterizaciones realizadas para los CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopajes con nitrógeno.

T (°C)	Flujo C ₂ H ₂ (sccm)	Vol. dop. (mL)	Raman					Espesor de pared (nm)	R (Ω)
			I(D) / I(G)	D (cm ⁻¹)	FWHM D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	FWHM G (cm ⁻¹)		
650	25	0	0.98	1326	143.28	1603	51.17	~ 0.7	2·10 ⁶
800	25	0	0.88	1326	169.06	1603	57.34	9.0 ± 2.0	2·10 ¹
650	25	0.25	1.61	1349	201.51	1593	69.57	1.5 ± 0.1	1·10 ²
650	25	1.00	2.10	1351	232.70	1593	83.96	2.3 ± 0.3	1·10 ¹

Al relacionar los parámetros medidos de los CNTs sintetizados a 650 °C y los dopados con nitrógeno, como se puede observar en la Figura 32, existe una relación evidente entre el espesor de pared de los nanotubos y la resistencia de los nanomateriales. Al aumentar el espesor de pared de los CNTs desde paredes muy delgadas hasta los 2 nm aproximadamente, la resistencia disminuye en cinco órdenes de magnitud. Resultado similar al obtenido cuando se aumentaba la temperatura hasta los 800 °C, pero es importante destacar que existe una diferencia considerable en los espesores de pared de los CNTs.

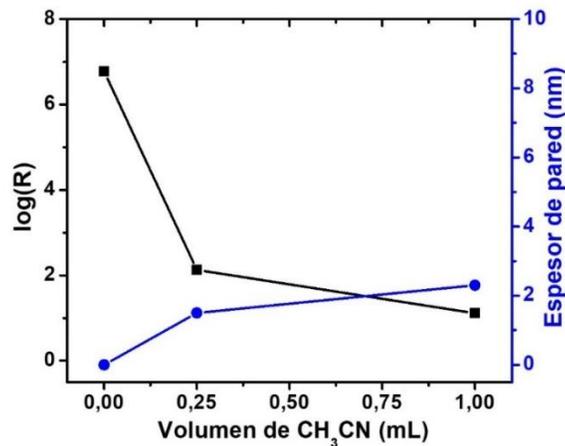


Figura 32. Variación del logaritmo de la resistencia ($\log(R)$) y el espesor de pared de los CNTs en función del dopaje con nitrógeno de los CNTs.

III.2.3.3 - Caracterización mediante Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Mediante XPS podemos determinar la composición superficial de los CNTs. En la Figura 33 a-d se muestran los espectros del C 1s, la posición de pico a 284.3 eV para los CNTs sintetizados a 650 y 800 °C es muy cerca del valor reportado de 284.3 eV para enlaces de carbonos con hibridación sp^2 puro del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), lo que indica que los átomos de carbono son casi exclusivamente con hibridación sp^2 en los CNTs sintetizados a 650 y 800 °C. Las posiciones de los picos de los CNTs dopados con nitrógeno se desplazaron a 284.5 eV (0.25 mL de acetonitrilo) y 285.0 eV (1.00 mL de acetonitrilo). Estos cambios de 0.3 eV y 0.8 eV para los CNTs dopados con nitrógeno está de acuerdo con un mayor desorden estructural, es decir, más interrupciones en la organización de carbonos sp^2 al incorporarse el nitrógeno en la red gráfica [80].

En todos los espectros XPS C 1s (Figura 33 a-d) se observa que los espectros son asimétricos, la asimetría se debe a la presencia a mayores energías de bandas asignables a grupos funcionales con oxígeno (con

simple y doble enlace carbono-oxígeno). Los grupos funcionales con oxígeno son visibles en ~ 285.5 eV (C-O) y en el intervalo de 286-289 eV (C=O), región del hombro de la asimetría. Aproximadamente en los 291 eV aparece una banda que también ayuda a la asimetría, esta banda se asigna a la interbanda $\pi-\pi^*$, una característica común en el grafito [80]. La señal asignable a C 1s se ensancha y se vuelve ligeramente más asimétrica con el aumento de contenido de nitrógeno. Los FWHM para el pico de C 1s presentan un incremento con el dopaje. Es importante destacar que el FWHM reportado para el HOPG es de 0.6 eV, sin embargo, las muestras que no están dopadas con nitrógeno presentan un FWHM mayor al reportado para el HOPG. Este ensanchamiento se debe a una banda lateral a 285.6 eV que surge del desorden del enrejado y de la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 [80].

Se obtuvieron los espectros XPS N 1s para demostrar la presencia de nitrógeno y además identificar el tipo de enlace mayoritario del nitrógeno en los CNTs. En la Figura 33 e-f se muestran los espectros N 1s para los CNTs dopados con nitrógeno. Los espectros XPS N 1s presentan cuatro picos intensos aproximadamente en 398, 400, 401 y en un intervalo entre 402-405 eV. El máximo de 398 eV está asociado a modificaciones de la superficie del carbono con grupos piridínicos (N-py), en los cuales el nitrógeno tendría una hibridación sp^2 y existiría una ruptura en la estructura de los depósitos de carbón. La muestra dopada con 0.25 mL de acetonitrilo (Figura 33e) presenta una banda en 398.5 eV que es asignable a la presencia de grupos piridínicos en la estructura carbonácea. Además, presenta otros tres máximos los cuales están ubicados en 400.0 eV, 401.2 y otro en 402.5 eV, los cuales son asignables a grupos pirrólicos (N-pyr), sustituciones en la estructura gráfica (N-gra) y grupos piridínicos oxidados (N-py_ox) respectivamente. Los CNTs dopados con 1.00 mL de acetonitrilo (Figura 33f) presenta una banda en 398.4 eV que es asignable a la presencia de grupos piridínicos

(N-py), los otros tres máximos los cuales están ubicados en 399.6 eV, 401.0 y otro en 402.4 eV, los cuales son asignables a grupos pirrólicos (N-pyr), sustituciones en la estructura gráfica (N-gra) y grupos piridínicos oxidados (N-py_ox) respectivamente. [80].

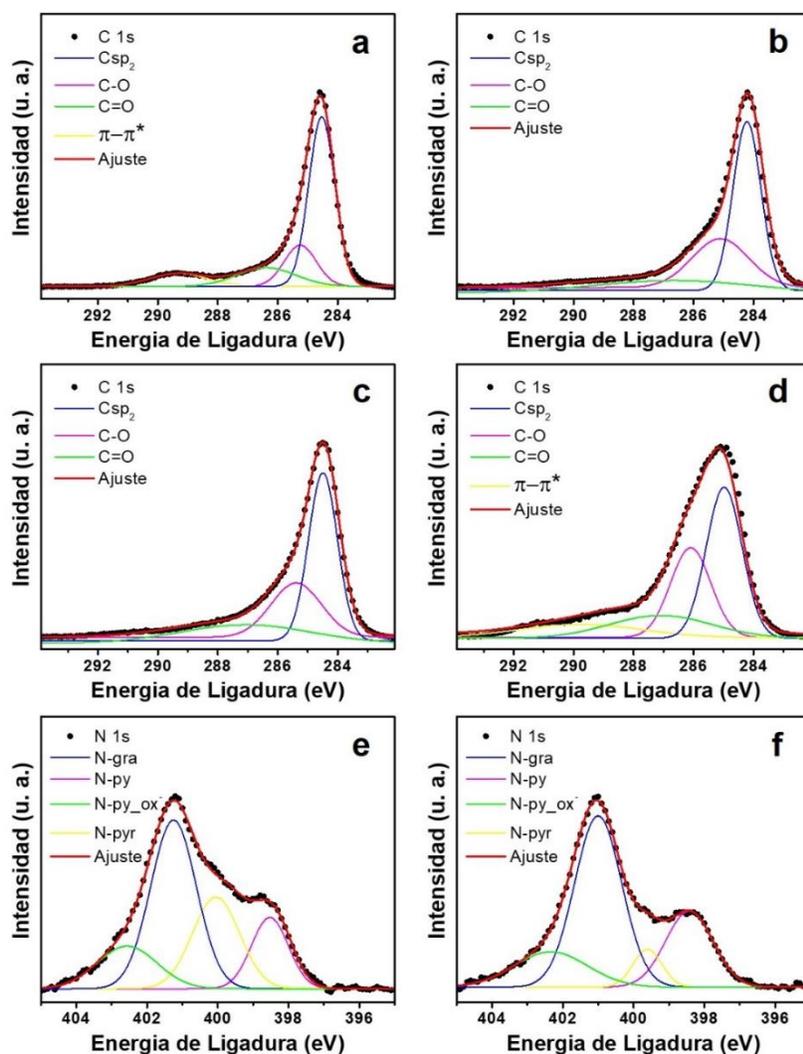


Figura 33. Espectros XPS de las muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas y dopaje con nitrógeno, (a) XPS C1s-650°C, (b) XPS C1s-650°C, (c) XPS C1s-0.25mL, (d) XPS C1s-1mL, (e) XPS N1s-0.25mL y (f) XPS N1s-1mL. Las temperaturas en los espectros corresponden a las temperaturas empleadas en la síntesis y los volúmenes corresponden a los volúmenes de acetonitrilo empleados en la síntesis.

III.2.4 – Influencia del espesor de pared de los CNTs en las propiedades eléctricas

Como se puede observar en las Tablas 1 y 2, las resistencias de los CNTs cambian en cinco ordenes de magnitud según las condiciones de síntesis empleadas, mientras que los espesores de pared solo cambian en un orden de magnitud.

Teniendo en cuenta que los CNTs son cilindros huecos podemos decir que la resistencia de uno de los tubos puede expresarse de la siguiente manera:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{\pi(b^2 - a^2)}$$

Donde R es la resistencia, σ la conductividad del material, l el largo del CNTs, b el diámetro externo del CNTs y a el diámetro interno del CNTs. Al realizar un reordenamiento y sustitución de valores conocidos de los CNTs empleados podemos llegar a la siguiente expresión:

$$R = \frac{7.46}{\sigma} \frac{1}{t}$$

Donde R es la resistencia, σ la conductividad del material y t es el espesor de pared de los CNTs. Esta ecuación nos indica que el número de ordenes que cambie el espesor de pared de los CNTs es el número de ordenes que debiese cambiar la resistencia del material.

Los valores de resistencia de los CNTs van desde los 20 Ω hasta los 2 M Ω , lo cual no podría explicarse con este modelo clásico. Para buscar una explicación a lo que estaba ocurriendo se realizaron mediciones de la conductancia (G) de los CNTs a distintas temperaturas desde 10 hasta 300 K. Estas mediciones están en el marco de la tesis doctoral del

estudiante de Doctorado en Física, Álvaro Rodrigo Adrián Formas, la cual será defendida en el año en curso.

Como se observa en la Figura 34, se realizaron mediciones con el fin de encontrar la tendencia de la conductancia de la muestra en función de la temperatura (de 10 a 300 K), a un voltaje de polarización cero, en condiciones de alto vacío.

La conductancia en función de la temperatura para la muestra de CNTs sintetizada a 650 °C (con espesor de pared de 0.5 nm aproximadamente) como se muestra en la Figura 34a, presenta un comportamiento mezclado entre metálico y no metálico a medida que aumenta la temperatura. Su conductancia puede explicarse utilizando los modelos Tipo-Metálico (G_M) y *Variable Range Hopping* (G_H) en el que los portadores de carga se mueven por caminos metálicos y por salto asistido por fonón entre estados localizados respectivamente [74].

Mientras que para la muestra de CNTs sintetizada a 800 °C (con espesor de pared de 4.7 nm aproximadamente) como se muestra en la Figura 34b, presenta un comportamiento metálico. La conductancia de esta muestra se explica por el modelo Tipo-Metálico (G_M), presentando un transporte metálico intrínseco [74].

Los modelos G_M y G_H presentan las siguientes expresiones:

$$G_M = (R_o + \alpha T)^{-1}$$
$$G_H = \frac{G_o}{e^{(T_o/T)^{1/4}}}$$

Como se puede observar en ambas expresiones se relacionan la conductancia y la temperatura en estudio.

Con los cambios de espesor de pared de los CNTs se obtienen materiales que presentan comportamiento eléctrico diferentes, esta evidencia nos

permite entender el comportamiento observado y los cambios de cinco ordenes de magnitud de las resistencias reportadas en las Tablas 1 y 2.

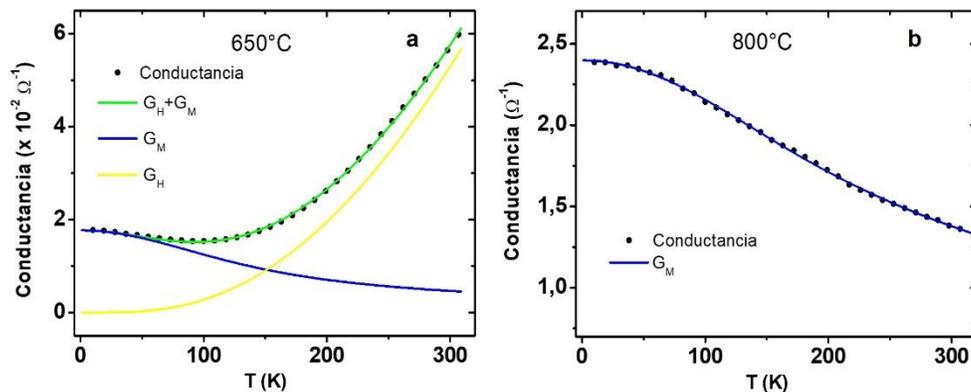


Figura 34. Curvas de conductancia en función de la temperatura para la muestra de CNTs sintetizada a 650 °C (a) y 800 °C (b). Los puntos son las medidas de conductancia a potencial cero a distintas temperaturas y las líneas de colores son los ajustes de los modelos correspondientes.

Después de los estudios realizados de influencia de la temperatura, el flujo de gas precursor y un agente dopante de los CNTs, se lograron encontrar las condiciones experimentales para obtener el material que estábamos buscando. Logramos obtener CNTs con paredes delgadas y conductores, empleando las AAO como molde para su crecimiento, lo cual se confirmó con el uso de las técnicas de microscopia y espectroscopía empleadas.

III.3 - Síntesis y caracterización de hematita sobre FTO

III.3.1 - Influencia del espesor del depósito de hematita en la fotocorriente

Los depósitos de hematita se sintetizan según procedimientos del laboratorio. El parámetro utilizado para realizar el estudio de la influencia del espesor en la fotocorriente de los electrodos fue la distancia de los electrodos del precursor de hierro. Primeramente, se emplea un flujo de argón de 200 sccm y una masa de ferroceno de 100 mg aproximadamente, la temperatura de síntesis es de 500 °C alcanzada a una tasa de calentamiento de entre 40-50 °C/min, y un tiempo de síntesis de 30 minutos. En un segundo paso de la síntesis se emplea un flujo de oxígeno de 200 sccm, la temperatura de síntesis es de 550 °C alcanzada a una tasa de calentamiento de entre 5 °C/min, y un tiempo de síntesis de 30 minutos. El procedimiento es el siguiente: los electrodos se disponen dentro del horno controlando la distancia entre cada electrodo y la fuente del precursor de hierro, antes y durante el incremento de la temperatura se hace pasar un flujo de argón para eliminar la atmósfera de oxígeno. Cuando se comienza a incrementar la temperatura con la finalidad de llegar a los 550 °C, el flujo de argón se cambia por el de oxígeno y se espera que las muestras se enfríen hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de oxígeno.

III.3.1.1 - Caracterización mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible

Al realizar el análisis de la caracterización óptica de los electrodos, centramos nuestra atención en el intervalo visible del espectro electromagnético. Para las cuatro mediciones se emplea como blanco un

electrodo con el depósito de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), pues los depósitos de hematita se realizan sobre el FTO. Al observar los espectros de la Figura 35, podemos concluir que la muestra 24 tiene un depósito muy delgado pues la absorción del material es muy débil y en la muestra 12 presenta un depósito más grueso y opaco por lo que ocurre dispersión de la luz [36].

Para realizar el estudio de los bordes de absorción para los electrodos, es necesario determinar su gap óptico (E_g). Para determinar los E_g se realizaron los gráficos Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs. la energía de los fotones incidentes $h\nu$. Los gaps ópticos determinados después de realizar los gráficos y ajustes no presentan tanta diferencia estando entre los 2.06 y 2.14 eV [36].

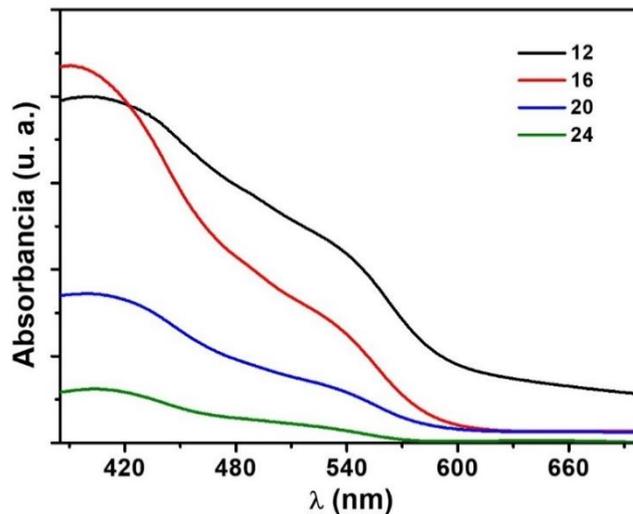


Figura 35. Espectros UV-Vis de los electrodos. Los números en la leyenda corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado.

III.3.1.2 - Caracterización mediante Espectroscopia Raman

Al realizar las mediciones centramos nuestra atención principalmente en el intervalo de desplazamientos Raman 200-750 cm^{-1} , donde los óxidos

de hierro y principalmente la hematita muestra los modos de vibración característicos. Como se muestra en la Figura 36 se presentan los espectros de las muestras 12, 16 y 20, donde se pueden observar siete máximos espectrales que nos permiten identificar la fase de hematita del óxido de hierro. Existe un cambio evidente entre el sustrato limpio (FTO) y los diferentes espesores de hematita. Con el aumento de los espesores, las intensidades de los picos de los modos vibracionales correspondientes aumentan, lo que confirma que hay más material depositado.

Los máximos que se encuentran a 227 cm^{-1} y 498 cm^{-1} se asignan a los modos A_{1g} . Los cinco restantes en 247 , 294 , 301 , 412 y 613 cm^{-1} se asignan a los modos E_g . Esto indica que el calentamiento durante 30 minutos a 550 °C es adecuado para transformar las películas precursoras de hierro iniciales completamente en hematita, solo quedaría explicar la presencia del pico a 660 cm^{-1} .

El pico de 660 cm^{-1} a menudo se encuentran en la hematita. Algunos investigadores atribuyen la posición de este máximo a la presencia de maghemita o magnetita, pero los resultados más recientes muestran que se debe al modo Raman prohibido ($LO E_u$). Se supone que el desorden de la superficie del nanomaterial induce la ruptura de las propiedades de simetría para dispersar el fonón LO [81].

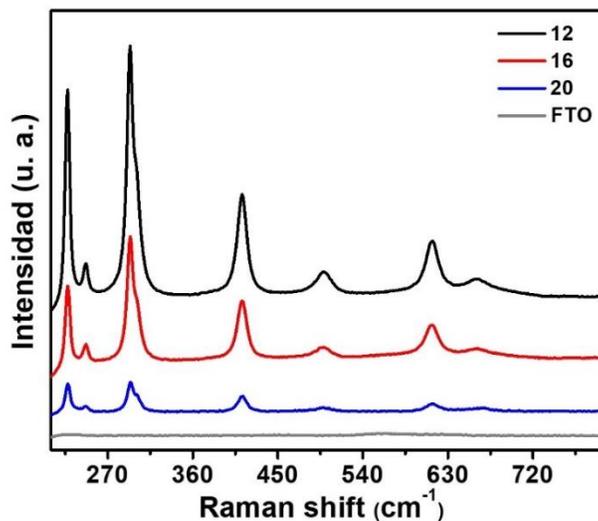


Figura 36. Espectros Raman de los electrodos. Los números en la leyenda corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado.

III.3.1.3 - Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante las micrografías SEM de vista superior se puede observar (Figura 37) la formación de estructuras que no son puntuales y están unidas entre sí, dando la impresión de un crecimiento en forma de racimos donde los extremos superiores pueden tener una misma rama de partida [34, 38]. Al realizar un análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) en iguales condiciones para todas las muestras se observa que efectivamente con el aumento de la absorbancia a 500 nm (Figura 35) hay un aumento del porcentaje de hierro en la muestra siendo de 2, 4 y 5 % para las muestras 20, 16 y 12 respectivamente. Al realizar micrografías SEM de vista lateral de los electrodos (insertos en la Figura 37), se puede observar que existe un incremento en el espesor de la hematita a medida que aumenta las medidas de absorbancia material a 500 nm. Los depósitos de FTO tienen

un espesor de 380 nm y los depósitos de hematita tiene un espesor de 362, 222 y 122 nm para los electrodos 12, 16 y 20 respectivamente.

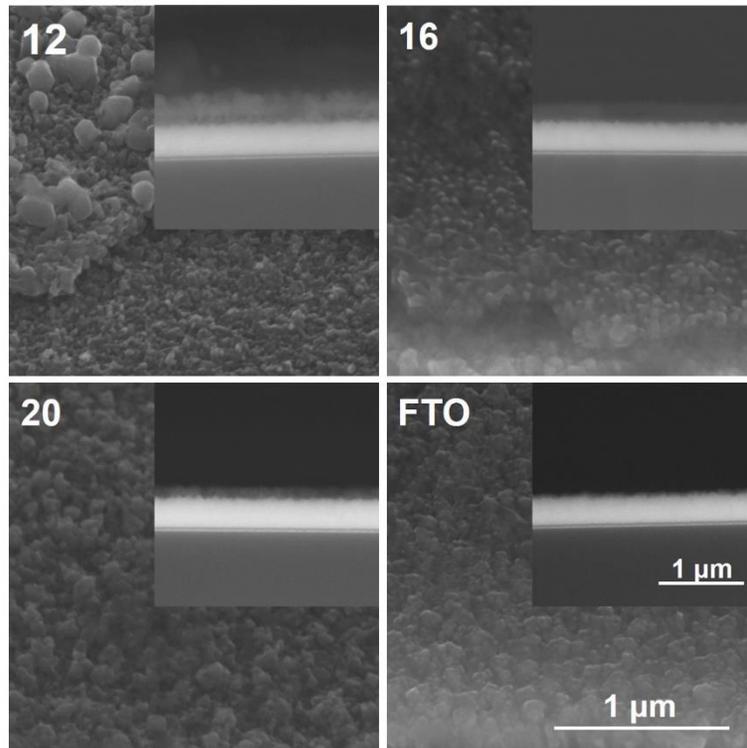


Figura 37. Micrografías SEM de los electrodos. Los números en las micrografías corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado. Las escalas son las mismas.

III.3.1.4 - Caracterización mediante Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Los espectros XPS de las muestras indicaron la presencia de Fe, O y C, este último en menor proporción. En la Figura 38a es posible ver los espectros XPS del Fe 2p, las energías de ligadura de Fe 2p_{1/2} y Fe 2p_{3/2}. Estas energías son características de Fe (III) en la hematita [81].

Además, en la Figura 38b podemos observar los espectros XPS del O1s, la energía de ligadura del pico principal O1s corresponde al enlace Fe(III)-O [81].

En la Figura 38c se observa la descomposición del espectro XPS del Fe 2p para la muestra 16, las energías de ligadura de Fe(III) 2p_{1/2} y Fe(III) 2p_{3/2} aparecen en 723.9 y 710.5 eV, respectivamente. Es importante destacar que la relación entre las áreas bajo las curvas del ajuste coinciden con una relación 1 : 2 (2p_{1/2} : 2p_{3/2}). Además, se pueden observar otros dos máximos a 730.6 y 716.0 eV los cuales corresponden a dos picos satélites.

Además, en la Figura 38d podemos observar el espectro XPS del O1s, en el cual al descomponer la señal podemos ver claramente la presencia de tres contribuciones. La contribución ubicada a menor energía de ligadura 529.2 eV corresponde a los átomos de oxígeno de la red que se encuentran enlazados al Fe(III). La contribución de mediana energía de ligadura (530.0 eV) se atribuye al enlace O-H que se produce por la adsorción química de especies hidroxilo en la superficie. Por último, la contribución de mayor energía de ligadura (533.9 eV) corresponde al enlace moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie. Estos resultados confirman, una vez más, que nuestra muestra está formada exclusivamente por hematita

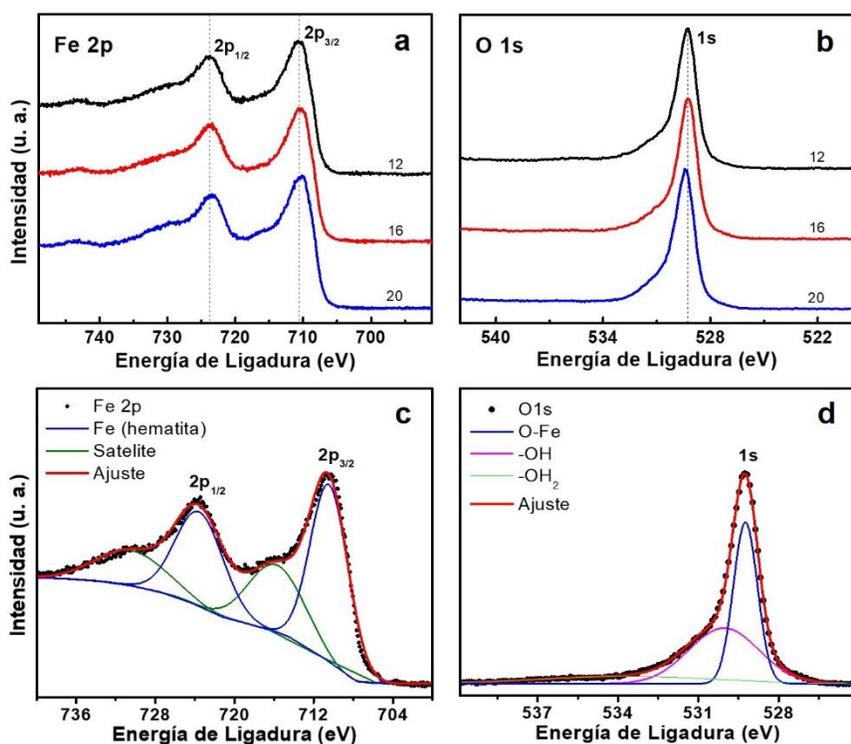


Figura 38. Espectros XPS de los electrodos, los números en los espectros corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado, (a) XPS Fe2p y (b) XPS O1s. Descomposición de los espectros de la muestra 16, (c) XPS Fe2p y (d) XPS O1s.

III.3.1.5 – Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX)

Con la finalidad de estudiar las propiedades estructurales de las películas de hematita, se realizaron los experimentos de difracción de rayos X. En la Figura 39 se observan los difractogramas de las muestras de óxido de hierro obtenidas por CVD sobre los sustratos de FTO / vidrio. Se puede observar que todos los picos de difracción (excepto los picos del sustrato), se corresponden a la estructura de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Todas las muestras son policristalinas, y la ampliación de los picos de difracción demuestra el carácter nanocristalino de las capas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoestructuradas.

Se podría obtener un tamaño promedio de cristalita utilizando la fórmula de Scherrer, siendo los valores de cristalita de 25 nm para todas las películas de hematita independientemente de la posición en el horno. El pico de difracción utilizado para realizar el cálculo del tamaño de cristalita es el (110) pues es el pico más intenso del difractograma.

Además, se puede apreciar en los difractogramas de la Fig. 39, que en contraste con el difractograma de la ficha JCPDS de la α -Fe₂O₃, la intensidad relativa del plano (110) es anómala con respecto a los otros planos, lo que evidencia una orientación cristalográfica preferencial a lo largo del eje de dirección [110] vertical al sustrato. Lo que indica que las películas de hematita crecen a lo largo de la dirección cristalográfica [110], es decir, el eje de crecimiento está a lo largo de la dirección c. Esta orientación preferencial trae consigo que la hematita tenga una buena conductividad eléctrica, y es buena para el proceso fotoelectroquímico. Tanto los electrones como los huecos pueden fluir a través del plano basal (001) (debido a la conductividad anisotrópica del óxido de hierro hematita), pudiendo así alcanzar los electrones el FTO y los huecos la interfaz semiconductor-electrolito.

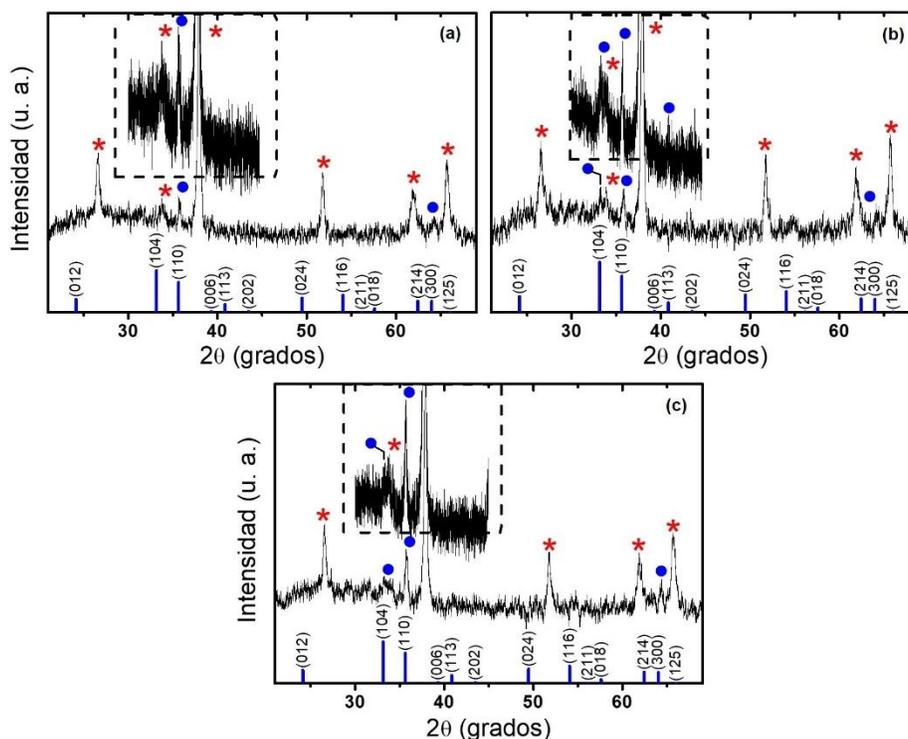


Figura 39. Difractogramas de las muestras de hematita obtenidas mediante CVD sobre sustratos de FTO / vidrio, (a) muestra 20; (b) muestra 16 y (c) muestra 12. El patrón JCPDS de la hematita, marcado con los planos cristalográficos correspondientes se muestra para comparación en la parte inferior de cada gráfico. Los símbolos (●) y (*) indican los picos de difracción originados de la fase de hematita y del sustrato SnO₂: F, respectivamente.

III.3.1.6 - Caracterización electroquímica (curvas de densidad de corriente contra potencial)

Como se observa en la Figura 40 a los electrodos se les mide la densidad de corriente a diferentes potenciales en presencia y ausencia de iluminación. El aumento de la densidad de corriente del electrodo observada bajo iluminación confirmó que la película de hematita es fotoelectroquímicamente activa. En la Figura 40 se pueden observar las curvas de densidad de corriente contra potencial para las muestras 12, 16 y 20. El inicio de la fotocorriente, es decir, el potencial al cual la

densidad de corriente comienza a aumentar es diferente para la muestra 16 siendo de 0.76 V, mientras que para las muestras 12 y 20 es de 1.00 y 1.07 V respectivamente. A las muestras se les determino el porcentaje de eficiencia de fotocorriente siendo de 0.45, 0.98 y 0.50 % para la muestra 12, 16 y 20 respectivamente.

Los distintos espesores de las muestras pueden explicar las diferencias en los porcentajes de eficiencia de la fotocorriente. Cuando la luz incide sobre la película de hematita y se genera el par electrón-hueco, los electrones migran a FTO y los huecos a la superficie. Cuando la película es muy delgada, se produce la formación de pocos excitones, mientras que cuando el espesor es muy grueso, la separación está limitada por la larga distancia de difusión que deben recorrer los portadores de carga. Al realizar un cálculo de la absorción efectiva (A_E) [82], que depende de la absorción del material y del flujo de fotones solares, se obtuvo que el valor superior fue el de la muestra 16 siendo de 75% mientras que para las muestras 12 y 20 era del orden del 60%. Por lo que al parecer la muestra 16 tiene el espesor mas adecuado de las tres muestras en estudio.

En la Figura 40 se muestra un gráfico comparando las tres muestras, en el cual se grafica la diferencia de la densidad de corriente bajo iluminación y oscuridad contra potencial. En el cual se observa claramente que la muestra 16 presenta mayor fotocorriente a todos los potenciales particularmente a 1.23 y 1.58 V presenta 0.93 y 1.77 mA/cm². El carácter anódico de la fotocorriente indica que la película exhibe fotoactividad con comportamiento de tipo n. El principal defecto en la hematita son las vacantes de oxígeno, que son responsables del comportamiento de tipo n, por los electrones que son donados a la banda conducción [35, 42].

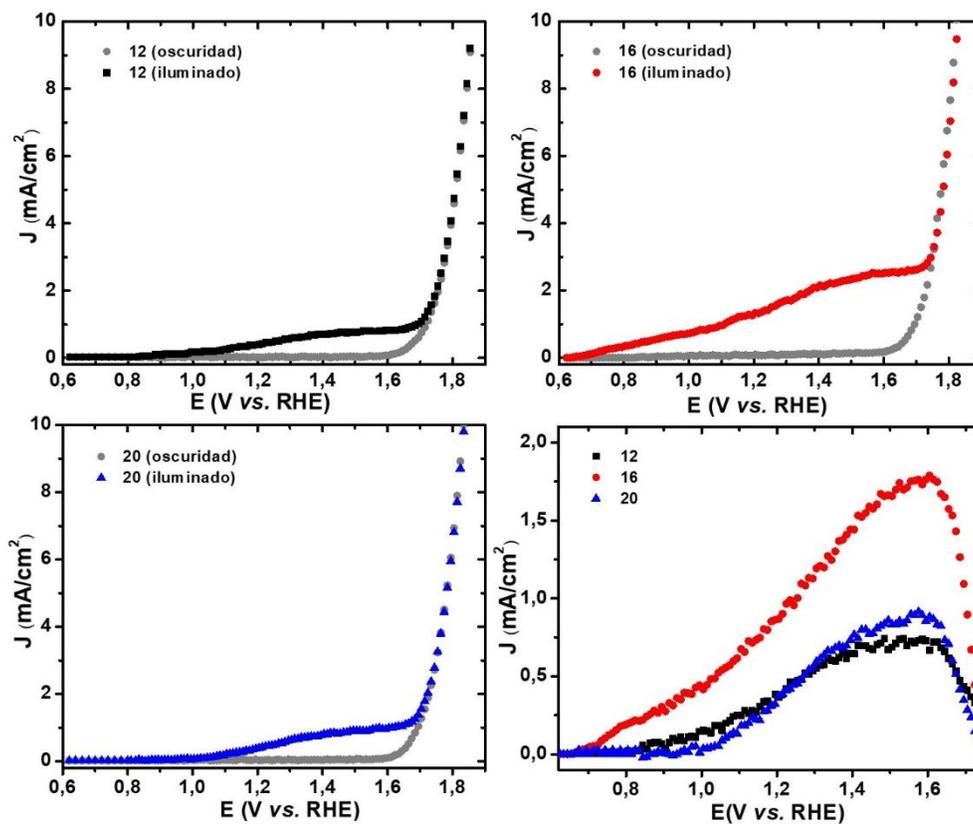


Figura 40. Curvas de densidades de corriente contra potencial de los electrodos. Los números en los gráficos corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado.

III.4 – Síntesis y caracterización de hematita sobre CNTs@AAO

III.4.1 – *Chemical Vapor Deposition (CVD)*

Los depósitos de hematita se sintetizan según procedimientos del laboratorio. Primeramente, se emplea un flujo de argón de 200 sccm y una masa de ferroceno de 100 mg aproximadamente, la temperatura de síntesis es de 500 °C alcanzada a una tasa de calentamiento de entre 40-50 °C/min, y un tiempo de síntesis de 30 minutos. En un segundo paso de la síntesis se emplea un flujo de oxígeno de 200 sccm, la temperatura de síntesis es de 550 °C alcanzada a una tasa de calentamiento de entre 5 °C/min, y un tiempo de síntesis de 30 minutos. El procedimiento es el siguiente: la muestra de CNTs se disponen dentro del horno a la distancia a la cual se obtienen depósitos más fotoactivos (a 18 cm de la fuente del precursor de hierro), antes y durante el incremento de la temperatura se hace pasar un flujo de argón para eliminar la atmósfera de oxígeno. Cuando se comienza a incrementar la temperatura con la finalidad de llegar a los 550 °C, el flujo de argón se cambia por el de oxígeno y se espera que las muestras se enfríen hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de oxígeno.

III.4.1.1 - Caracterización mediante Espectroscopia Raman

Al realizar las mediciones centramos nuestra atención en dos intervalos de desplazamientos Raman, el primero entre 200-750 cm^{-1} , donde los óxidos de hierro y la hematita principalmente muestra los modos de vibración característicos y el segundo entre 1000-1800 cm^{-1} , donde los materiales carbonáceos muestran resonancias características. En la Figura 41 podemos observar el espectro Raman antes de realizar el depósito de hematita, la muestra exhibe las resonancias características

G y D en zona entre 1000-1800 cm^{-1} , mientras que en la zona entre 200-750 cm^{-1} no se observa presencia de ningún máximo. Ambas están vinculadas a modos vibracionales de átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 . La línea G se observa a 1593 cm^{-1} característico de las muestras dopadas con nitrógeno. La banda G es generada por el modo vibracional E_{2g} . La resonancia D, vinculada a una banda Raman inducida por el desorden y relacionada con un modo vibracional A_{1g} , aparece alrededor 1351 cm^{-1} característico de las muestras dopadas con nitrógeno [78, 79].

Después de realizar el depósito de hematita mediante CVD realizamos nuevamente un espectro Raman (Figura 41). La muestra no exhibe ningún máximo en ninguna de las dos zonas de interés. Al parecer al estar en contacto el depósito de carbón con el hierro, en presencia de oxígeno y a 550 °C hace que el depósito de carbón reaccione con el oxígeno produciendo CO y/o CO_2 . Existen reportes que para CNTs cristalinos al exponerlos a una atmósfera de oxígeno e incrementar la temperatura se observa una pérdida de aproximadamente un 5% de la masa de partida a los 350 °C atribuible al carbono amorfo presente. Sobre los 550 °C (temperatura de síntesis empleada) la pérdida de masa puede ser de aproximadamente un 50%, para finalmente terminar de perder toda la masa sobre los 600 °C [83, 84]. Es importante destacar que los nanotubos obtenidos son de baja cristalinidad, por lo que se pudiera esperar que se comporten como un depósito de carbón amorfo.

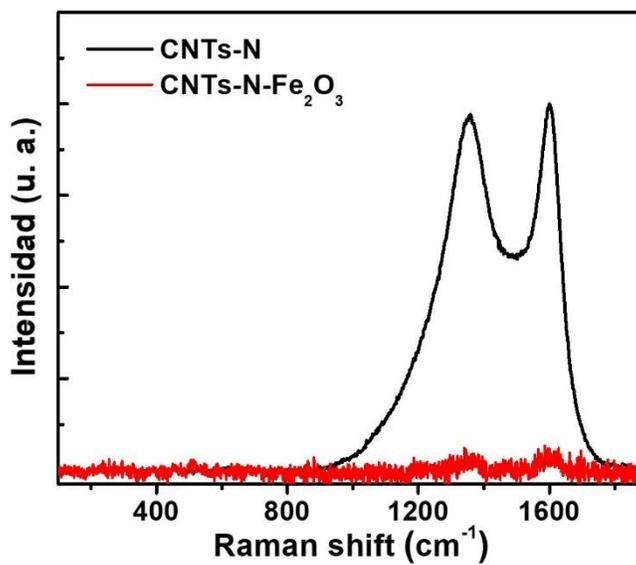


Figura 41. Espectros Raman de los CNTs dopados con nitrógeno empleando como molde la AAO y la hematita sintetizada mediante CVD sobre la muestra de CNTs dopados con nitrógeno.

III.4.2 – Atomic Layer Deposition (ALD)

Los depósitos de hematita se sintetizan según procedimientos del laboratorio de ALD. Se emplea un equipo Savannah S-100 de la empresa Cambridge Nanotech, y como precursores el ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) y ozono O_3 (que es generado en el laboratorio mediante un generador de ozono que convierte el oxígeno diatómico O_2 en ozono O_3). El ferroceno es mantenido a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ para poder tener el precursor en estado gaseoso, mientras que el ozono es mantenido a temperatura ambiente pues está en estado gaseoso a temperatura ambiente. La cámara del reactor donde se produce el proceso de depósito está a $200\text{ }^\circ\text{C}$, las válvulas y conductos del equipo a $130\text{ }^\circ\text{C}$, un flujo de dinitrógeno de 20 sccm y una presión entre 1 y $0,1$ torr. Se realizan 1000 ciclos de depósito, cada ciclo estando compuesto por: un pulso de ferroceno de 2 segundos, un tiempo de exposición de 35 segundos, un pulso de ozono de $0,2$ segundos y un tiempo de exposición de 30 segundos. La tasa de

depósito de hematita siguiendo esta metodología es de aproximadamente 0,012 nm/ciclo.

III.4.2.1 - Caracterización mediante Espectroscopia Raman

Al realizar las mediciones centramos nuestra atención en dos intervalos de desplazamientos Raman, el primero entre 200-750 cm^{-1} , donde los óxidos de hierro y la hematita principalmente muestra los modos de vibración característicos y el segundo entre 1000-1800 cm^{-1} , donde los materiales carbonáceos muestran resonancias características. En la Figura 42 podemos observar el espectro Raman antes realizar el depósito de hematita, la muestra exhibe las resonancias características G y D en zona entre 1000-1800 cm^{-1} , mientras que en la zona entre 200-750 cm^{-1} no se observa presencia de ningún máximo. Ambas están vinculadas a modos vibracionales de átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 . La línea G se observa a 1593 cm^{-1} característico de las muestras dopadas con nitrógeno. La banda G es generada por el modo vibracional E_{2g} . La resonancia D, vinculada a una banda Raman inducida por el desorden y relacionada con un modo vibracional A_{1g} , aparece alrededor 1351 cm^{-1} característico de las muestras dopadas con nitrógeno [78, 79].

Después de realizar el depósito de hematita mediante ALD realizamos nuevamente un espectro Raman (Figura 42). La muestra no exhibe ningún máximo en ninguna de las dos zonas de interés. Al parecer al estar en contacto el depósito de carbón con el ozono en presencia del ferroceno y a 200 °C hace que el depósito de carbón (por la presencia de dobles enlaces) reaccione con el ozono produciendo moléculas orgánicas volátiles. Existen reportes de CNTs cristalinos al ser expuestos a una atmósfera de ozono se observa la aparición de grupos funcionales oxigenados y la ruptura de la estructura cristalina del CNTs [85, 86].

Como los CNTs obtenidos en el grupo son de baja cristalinidad podemos pensar que la reacción entre el depósito de carbón y el ozono está ocurriendo y destruyéndose así todo el depósito de carbón.

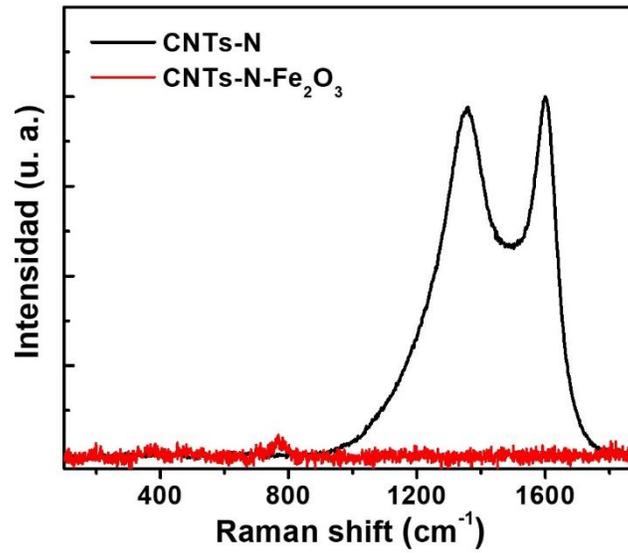


Figura 42. Espectros Raman de los CNTs dopados con nitrógeno empleando como molde la AAO y la hematita sintetizada mediante ALD sobre la muestra de CNTs dopados con nitrógeno.

III.5 – Síntesis y caracterización de dióxido de titanio sobre CNTs@AAO

III.5.1 – Atomic Layer Deposition (ALD)

Los depósitos de dióxido de titanio se sintetizan según procedimientos del laboratorio de ALD. Se emplea un equipo Savannah S-100 de la empresa Cambridge Nanotech, y como precursores el tetrakis (dimetilamido) titanio (TDMAT) y agua (H₂O). El TDMAT es mantenido a una temperatura de 80 °C para poder tener el precursor en estado gaseoso, mientras que el agua es mantenida a temperatura ambiente. La cámara del reactor donde se produce el proceso de obtención del dióxido de titanio está a 250 °C, las válvulas y conductos del equipo a 150 °C, un flujo de dinitrógeno de 20 sccm y una presión entre 1 y 0,1 torr. Se realizan 300 ciclos de depósito, cada ciclo estando compuesto por: un pulso de TDMAT de 0,10 segundos, un tiempo de exposición de 5 segundos, un pulso de agua de 0,015 segundos y un tiempo de exposición de 5 segundos. La tasa de depósito de dióxido de titanio siguiendo esta metodología es de aproximadamente 0,04 nm/ciclo.

III.5.1.1 - Caracterización mediante Espectroscopia Raman

Al realizar las mediciones centramos nuestra atención en dos intervalos de desplazamientos Raman, el primero entre 200-750 cm⁻¹, donde los óxidos metálicos y exactamente el dióxido de titanio muestra los modos de vibración característicos y el segundo entre 1000-1800 cm⁻¹, donde los materiales carbonáceos muestran resonancias características. En la Figura 43 podemos observar el espectro Raman antes realizar el depósito de dióxido de titanio, la muestra exhibe las resonancias características G y D en zona entre 1000-1800 cm⁻¹, mientras que en la

zona entre 200-750 cm^{-1} no se observa presencia de ningún máximo. Ambas están vinculadas a modos vibracionales de átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 . La línea G se observa a 1593 cm^{-1} característico de las muestras dopadas con nitrógeno. La banda G es generada por el modo vibracional E_{2g} . La resonancia D, vinculada a una banda Raman inducida por el desorden y relacionada con un modo vibracional A_{1g} , aparece alrededor 1351 cm^{-1} característico de las muestras dopadas con nitrógeno [78].

Después de realizar el depósito de dióxido de titanio mediante ALD realizamos nuevamente un espectro Raman (Figura 43). La muestra sigue teniendo los máximos característicos de los materiales carbonáceos en la región entre 1000-1800 cm^{-1} . Además, en la zona entre los 200-750 cm^{-1} presenta cuatro máximos ubicados en los 147, 393, 518 y 633 cm^{-1} que son asignables a los modos de vibración E_g , B_{1g} , $\text{A}_{1g}/\text{B}_{1g}$ y E_g respectivamente del dióxido de titanio [87, 88, 89]. Podemos decir entonces que logramos depositar una capa de dióxido de titanio sobre el depósito de carbón dopado con nitrógeno.

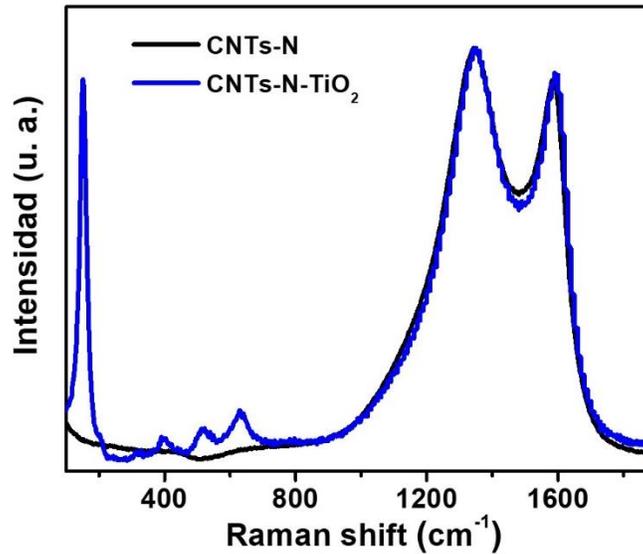


Figura 43. Espectros Raman de los CNTs dopados con nitrógeno empleando como molde la AAO y el dióxido de titanio sintetizado mediante ALD sobre la muestra de CNTs dopados con nitrógeno.

III.5.1.2 - Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Transmisión

Mediante TEM se obtuvieron los espesores de pared de los CNTs dopados con nitrógeno y los modificados con dióxido de titanio. Como se observa en la Figura 44a los espesores de pared de los CNTs dopados con nitrógeno son delgados de aproximadamente 2 nm y el diámetro externo de los CNTs es igual al diámetro de los poros de la plantilla de AAO utilizada como molde. Al modificar los CNTs dopados con nitrógeno con dióxido de titanio como se puede observar en la Figura 44b hay una conformación de granos al parecer del dióxido de titanio depositado y el espesor de pared aumentó a 6 nm aproximadamente. Para comprobar que exactamente en el interior de los CNTs existe una película de dióxido de titanio se realiza un análisis de EDS de la muestra demostrando que efectivamente hay presencia de carbono, nitrógeno, oxígeno y titanio como esperábamos.

Además, se realizó Difracción de Electrones de Área Seleccionada (SAED) observándose como se puede ver en la Figura 44c y 44d que los pequeños granos presentes dentro de los CNTs son exactamente dióxido de titanio correspondiendo el plano de difracción más intenso (101) de la fase anatasa del dióxido de titanio [90, 91].

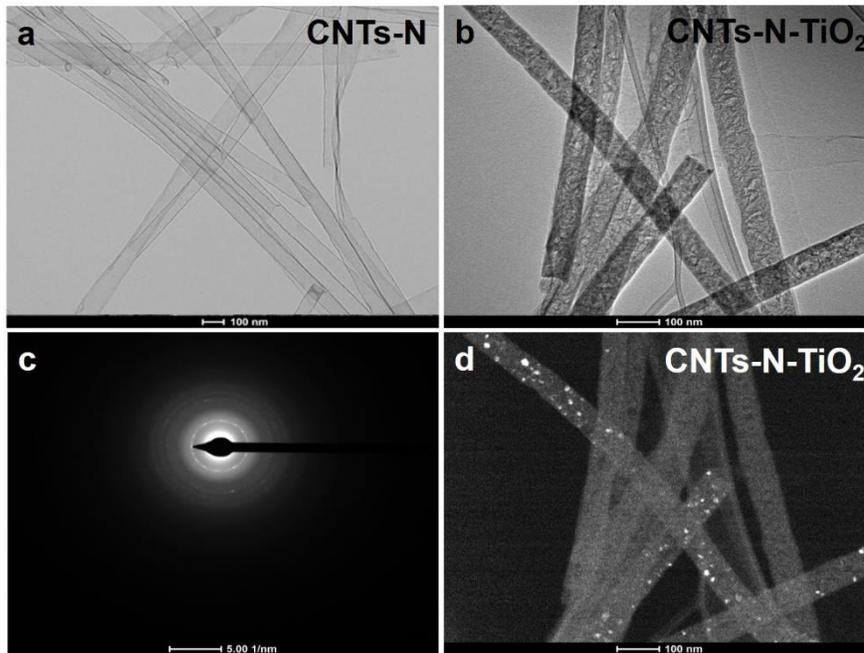


Figura 44. Micrografías TEM, (a) muestra de CNTs dopaje con nitrógeno, (b) muestra de CNTs dopaje con nitrógeno modificados con dióxido de titanio sintetizado mediante ALD, (c) patrón SAED, (d) imagen con contraste de SAED.

III.5.1.3 – Caracterización mediante Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Los espectros XPS de la muestra indicaron la presencia de Ti, O y C, este último en menor proporción. En la Figura 45a es posible ver el espectro XPS del Ti 2p, las energías de ligadura de $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$ y $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ aparecen en 464.7 y 458.9 eV, respectivamente. Estas energías son características de Ti(IV) en el óxido de titanio [92], lo cual es consistente

con los resultados obtenidos por Raman. Además, se pueden observar otros dos máximos a 462.8 y 457.4 eV los cuales corresponden a las energías de ligadura de $\text{Ti}^{3+} 2p_{1/2}$ y $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ respectivamente. Es importante destacar que en ambos casos la relación entre las áreas bajo las curvas del ajuste coinciden con una relación 1 : 2 ($2p_{1/2} : 2p_{3/2}$).

Además, en la Figura 45b podemos observar el espectro XPS del O1s, en el cual al descomponer la señal podemos ver claramente la presencia de tres contribuciones. La contribución ubicada a menor energía de ligadura 530.5 eV corresponde a los átomos de oxígeno de la red que se encuentran enlazados al Ti^{4+} . La contribución de mediana energía de ligadura (531.6 eV) se atribuye a los átomos de oxígeno de la red que se encuentran enlazados al Ti^{3+} . Por último, la contribución de mayor energía de ligadura (532.5 eV) corresponde al enlace O-H que se produce por la adsorción química de especies hidroxilo en la superficie. Estos resultados confirman, que los nanotubos de carbono están modificados con TiO_2 [92].

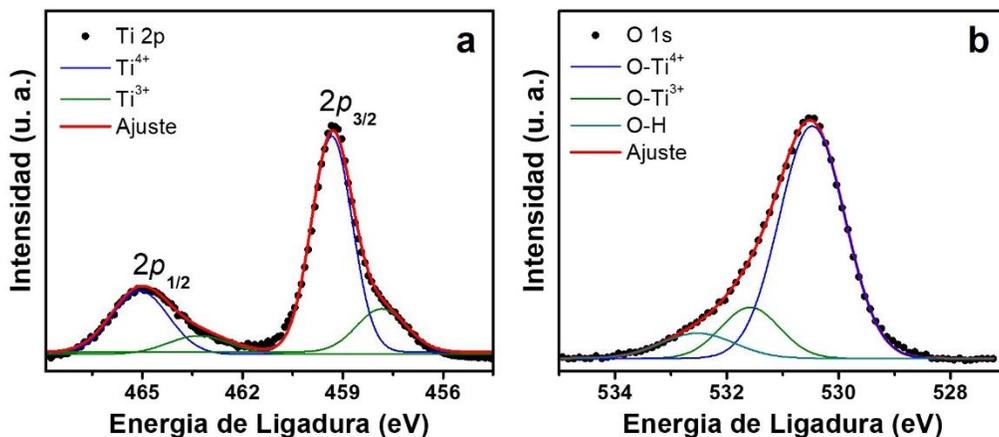


Figura 45. Espectro XPS de la muestra de CNTs-N- TiO_2 , (a) XPS Ti 2p y (b) XPS O 1s.

III.5.1.4 – Caracterización electroquímica (curvas de densidad de corriente contra potencial)

Como se observa en la Figura 46 a las muestras con TiO_2 se les mide la densidad de corriente a diferentes potenciales en presencia y ausencia de iluminación. El aumento de la densidad de corriente del electrodo observada bajo iluminación confirmó que la película de dióxido de titanio es fotoelectroquímicamente activa. En la Figura 46 se pueden observar las curvas de densidad de corriente contra potencial para las muestras de dióxido de titanio sobre FTO y CNTs. A las muestras se les determinó el porcentaje de eficiencia de fotocorriente siendo de 0.02 y 0.10 % para la muestra FTO- TiO_2 y CNTs-N- TiO_2 respectivamente.

El carácter anódico de la fotocorriente indica que la película exhibe fotoactividad con comportamiento de tipo n. El principal defecto en el dióxido de titanio son las vacantes de oxígeno, que son responsables del comportamiento de tipo n, por los electrones que son donados a la banda conducción [93].

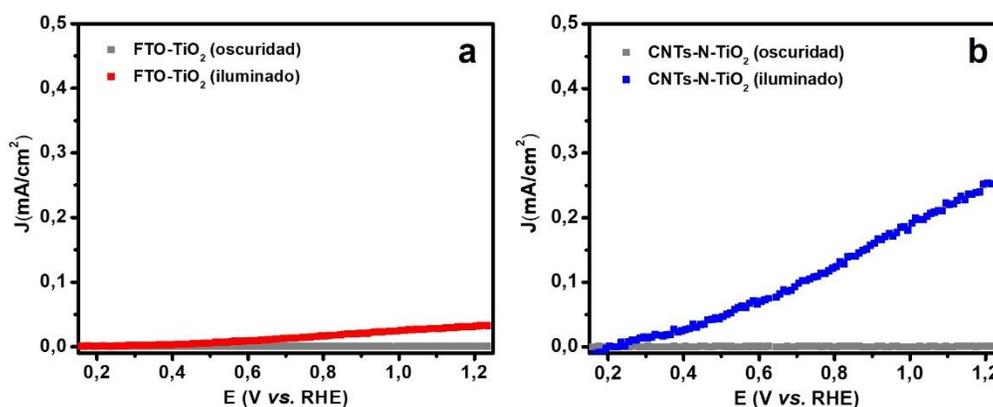


Figura 46. Curvas de densidades de corriente contra potencial de los electrodos, (a) FTO- TiO_2 y (b) CNTs-N- TiO_2 .

III.6 – Síntesis y caracterización de películas de CsPbBr₃

III.6.1 – Estudio de la influencia del tiempo de depósito

Las películas delgadas de CsPbBr₃ se sintetizan en un solo paso y variando el tiempo de depósito se logra variar el espesor de la película. Se emplea la técnica de *Close Spaced Sublimation* (CSS) y como precursor se emplea polvo de cristales de la perovskita CsPbBr₃. Se utilizan aproximadamente 100 mg del polvo en cada depósito y se varía el tiempo entre los 30 y los 60 minutos, el precursor se mantiene a 450 °C y el sustrato a 250 °C, mientras la presión de la cámara está a 80 mTorr.

III.6.1.1 – Caracterización mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible

Al realizar el análisis de la caracterización óptica de las películas de CsPbBr₃, centramos nuestra atención en el intervalo visible del espectro electromagnético. Para las tres mediciones se emplea como blanco un vidrio de la misma marca de los que se emplearon para realizar los depósitos de CsPbBr₃. Al observar los espectros de la Figura 47, podemos concluir que existe una diferencia entre los espesores de las muestras sintetizadas, pues a medida que aumenta el tiempo de depósito disminuye la transmitancia de la muestra.

Para realizar el estudio de los bordes de absorción para las películas, es necesario determinar su gap óptico (E_g). Para determinar los E_g se realizaron los gráficos *Tauc Plot* de $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía de los fotones incidentes $h\nu$. Los gaps ópticos determinados después de realizar los gráficos y ajustes no presentan tanta diferencia estando entre los 2.29 y 2.32 eV [94].

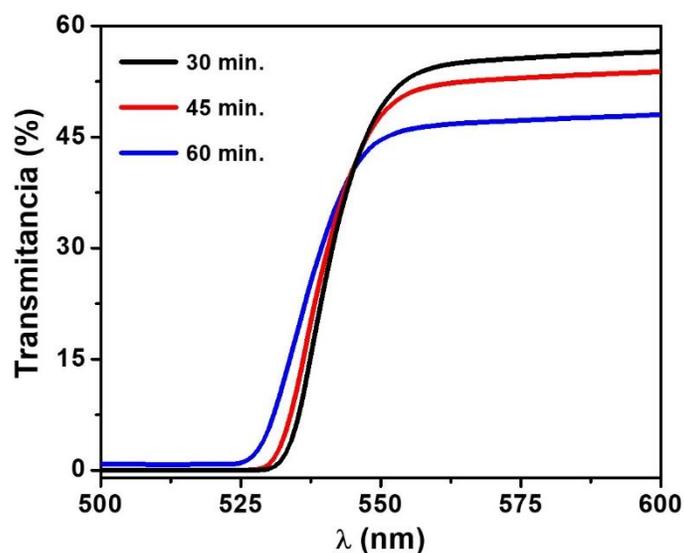


Figura 47. Espectros UV-Vis de las películas de CsPbBr₃. Los números en la leyenda corresponden a los tiempos de depósito.

III.6.1.2 – Caracterización mediante Espectroscopia Raman

Al realizar el análisis de las mediciones centramos nuestra atención principalmente en el intervalo de desplazamientos Raman 0-300 cm⁻¹, donde las perovskitas y exactamente la perovskita CsPbBr₃ presenta los modos de vibración característicos. En los espectros Raman de las películas delgadas podemos observar los modos de vibración entre el haluro y los metales en la estructura de la perovskita. La Figura 48 muestra los espectros de la perovskita CsPbBr₃ que se midieron con un láser de 785 nm a temperatura ambiente. Principalmente se observan cuatro señales en el espectro Raman, a 52, 74, 127 y 151 cm⁻¹. Estas señales se pueden asignar a los modos de estiramiento Pb-Br horizontal o vertical debido a la rígida estructura 3D de perovskita [95, 96].

A través del análisis del espectro Raman podemos determinar que las películas delgadas presentan la fase de CsPbBr₃, por los máximos que presenta. Podemos descartar la presencia de Cs₄PbBr₆ porque esta

estructura presenta modos vibracionales en 86, 126 y 144 cm^{-1} . Podemos concluir que tenemos la fase CsPbBr_3 y la diferencia en los tiempos de depósito no afecta la estructura del material [95, 96].

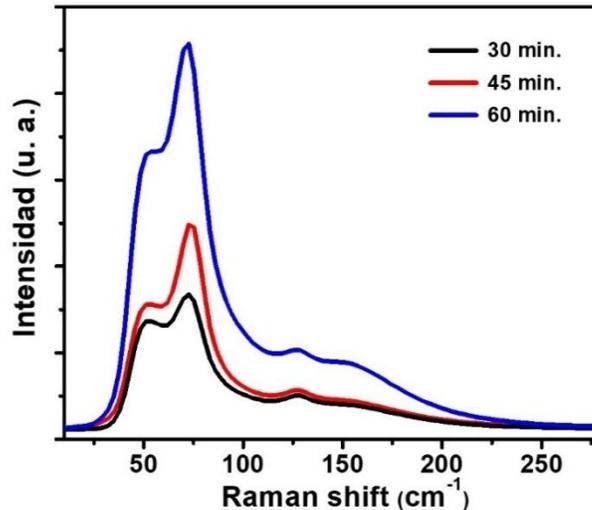


Figura 48. Espectros Raman de las películas de CsPbBr_3 . Los números en la leyenda corresponden a los tiempos de depósito.

III.6.1.3 - Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante las micrografías SEM de vista superior se puede observar (Figura 49) la formación de estructuras al parecer en forma de columnas y están unidas entre sí. Al realizar micrografías SEM de vista lateral de las películas se puede observar que existe un incremento en el espesor de la perovskita a medida que aumenta el tiempo de depósito, este comportamiento también se evidenció mediante las medidas realizadas con el perfilómetro. Los depósitos de la perovskita tienen un espesor de 5, 9 y 15 μm para los depósitos de 30, 45 y 60 minutos respectivamente.

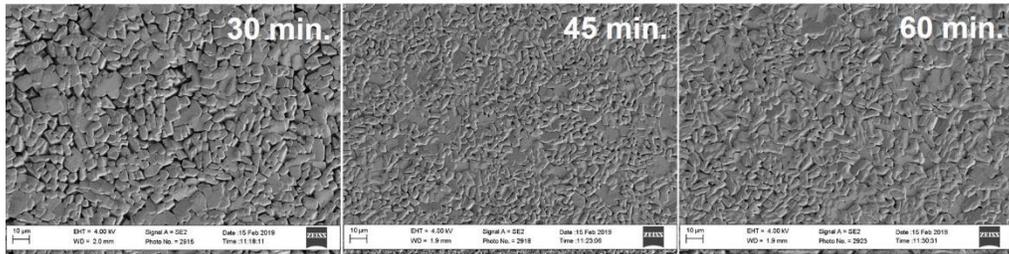


Figura 49. Micrografías SEM de las películas. Los números en la leyenda corresponden a los tiempos de depósito.

III.6.2 – Fabricación de un diodo de heterojuntura p-n empleando la perovskita CsPbBr₃

Las películas delgadas de CsPbBr₃ se sintetizan en un solo paso durante 45 minutos de depósito para lograr películas de 9 μm aproximadamente, que permitan realizar un proceso de planarización de la superficie para poder evaporar los contactos metálicos correspondientes. Se emplea la técnica de *Close Spaced Sublimation*, (CSS) como precursor se emplea polvo de cristales de la perovskita CsPbBr₃ y como sustratos unos vidrios con un patrón de ITO con una película delgada de un semiconductor de tipo n o p según la necesidad. Se utilizan aproximadamente 100 mg del polvo en cada depósito, el precursor se mantiene a 450 °C y el sustrato a 250 °C, mientras la presión de la cámara está a 80 mTorr.

III.6.2.1 - Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX)

Las películas de CsPbBr₃ se depositan mediante el proceso CSS utilizando cristales de CsPbBr₃ como precursor. Para una comparación, los difractogramas de los cristales (medidos en modo de polvo) y la correspondiente película depositada por CSS se muestran en la Figura 50. Evidentemente, la película de CsPbBr₃ conserva la estructura cristalográfica y la fase del material de origen. Los difractogramas registrados con un ángulo de incidencia alto (2 grados) confirmaron la

pureza de fase en las películas. Una comparación con los patrones de las fases ortorrómbica (ICSD # 97851), cúbica (ICSD # 29073) y tetragonal (ICSD # 109295) revela que los difractogramas de las películas depositadas por CSS coinciden con la estructura ortorrómbica de la perovskita CsPbBr_3 [97, 98].

La ausencia de máximos de difracción a valores 2-theta informados para los polimorfos Cs_4PbBr_6 y CsPb_2Br_5 muestra la pureza de las películas depositadas. El tamaño de los cristalitas es de aproximadamente 245 nm y las constantes de red son $a = 8.205$, $b = 11.694$ y $c = 8.268$ Å. Las constantes de red de las películas y los cristales son idénticas, además los valores coinciden con los informados para la fase ortorrómbica del CsPbBr_3 [97, 98].

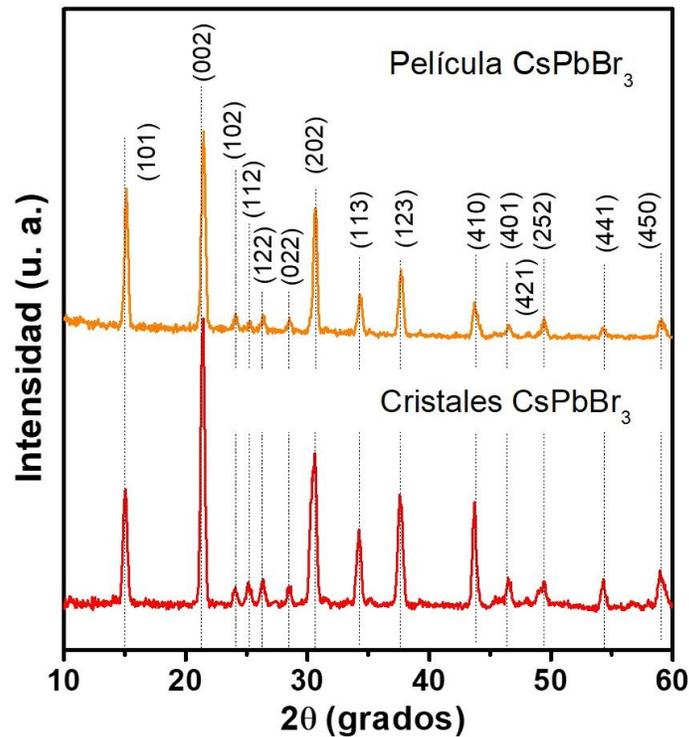


Figura 50. Difractogramas del precursor (cristales de CsPbBr_3) y la película obtenida por CSS.

III.6.2.2 - Caracterización mediante Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Los resultados de XPS para la película de CsPbBr₃ y el cristal correspondiente se muestran en la Figura 51. Las energías de enlace para Cs 3d, Pb 4f y Br 3d coinciden con los valores esperados para CsPbBr₃ y son consistentes con lo reportado para las películas procesadas en disolución y co-evaporadas CsPbBr₃ [99, 100].

En la Figura 51 a y d se muestran los espectros del Cs 3d para la película y el precursor respectivamente, en ambos casos la relación entre las áreas bajo las curvas del ajuste coinciden con una relación 2 : 3 (3d_{3/2} : 3d_{5/2}).

Los espectros del Pb 4f de la película y el precursor se pueden observar en la Figura 51 b y e respectivamente, en ambos casos la relación entre las áreas bajo las curvas del ajuste coinciden con una relación 3 : 4 (4f_{5/2} : 4f_{7/2}). Pero además se puede observar que el precursor presenta cuatro curvas en su ajuste, correspondiendo el par de menor área a posible contaminación de PbBr₂ ocluido entre los cristales.

Para la región de energías correspondiente al halógeno empleado, podemos ver en la Figura 51 c y f los espectros del Br 3d para la película y el precursor respectivamente, en ambos casos la relación entre las áreas bajo las curvas del ajuste coinciden con una relación 2 : 3 (3d_{3/2} : 3d_{5/2}).

Además, las energías de enlace para cada región estudiada son exactamente las mismas tanto para el precursor empleado (cristales de CsPbBr₃) como para la película, lo que indica que la estequiometría CsPbBr₃ se mantiene después del proceso de CSS.

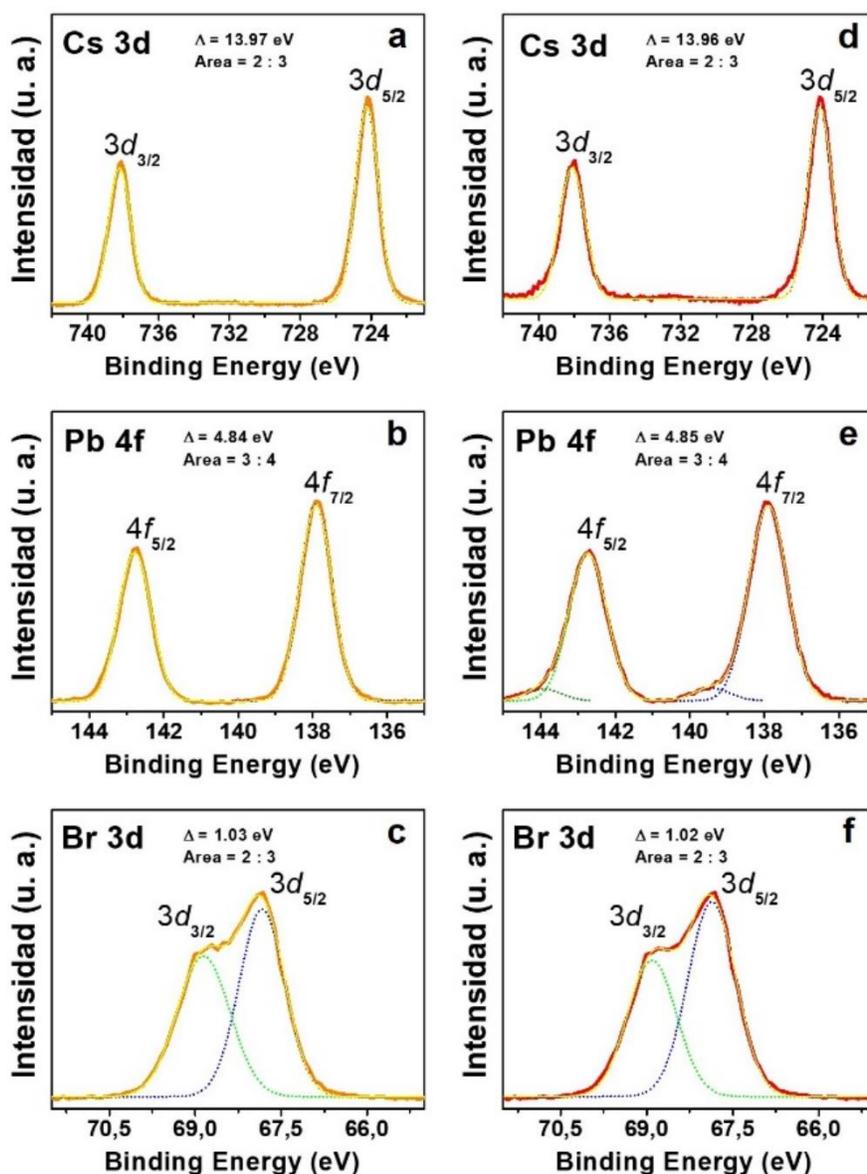


Figura 51. Espectros XPS del precursor (cristales de CsPbBr_3) y la película obtenida por CSS. Descomposición de las señales de XPS del Cs 3d, Pb 4f y Br 3d de la película (a, b, c) y el precursor (d, e, f)

III.6.2.4 - Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La morfología de la superficie de la película depositada (Figura 52a) muestra granos con un tamaño promedio de $2.5 \times 6.5 \mu\text{m}$ con un

crecimiento columnar denso como se ve en la sección transversal en la Figura 52b. La recristalización es evidente después del recocido a 400 °C durante 30 minutos, pues ocurre un aumento del tamaño de grano y las películas se vuelven más densas (Figura 52c). Una mayor rugosidad de la superficie de la película procesada con CSS puede dar lugar a discontinuidades en el contacto metálico superior y provocar mediciones eléctricas erróneas, por lo que es importante implementar un método de planarización de la superficie. Desarrollamos un proceso de pulido que redujo la rugosidad de la superficie de una película con un grosor de ~ 9 μm de 270 nm (Figura 52d) a ~ 50 nm (Figura 52e) sin dañar la película, y con una pérdida mínima de material.

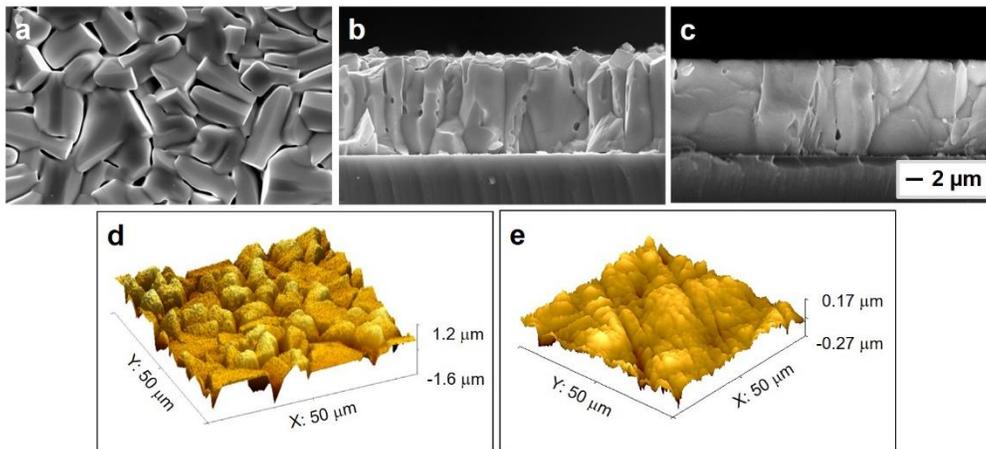


Figura 52. Micrografías SEM y AFM de la película obtenida por CSS. (a) SEM vista superior, (b) SEM vista lateral, (c) SEM vista lateral después de tratamiento de planarización, (d) AFM sin tratamiento de planarización, (e) AFM con tratamiento de planarización.

III.6.2.3 - Caracterización mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis) y Fotoluminiscencia (PL)

El espectro de absorción de la película de CsPbBr_3 se muestra en la Figura 53a empleando estos valores se genera el gráfico de T_{auc} (Figura 53b). Empleando el gráfico T_{auc} se estima que el gap del material de la

película delgada es de 2,32 eV. El espectro de fotoluminiscencia (PL) de las películas muestran una fuerte emisión centrada en 526 nm con un hombro débil a 546 nm (Figura 53a). En las perovskitas, una banda débil en el lado de baja energía de la emisión de PL cerca del borde de la banda, como la observada a 546 nm, se ha asociado a varios fenómenos como las diferencias estructurales entre la superficie y el volumen [101] y defectos debidos a la falta de homogeneidad del tamaño del grano o trazas de precursor [102]. Con base en el análisis de SEM y DRX (ángulos de incidencia de 0.5 y 2.0 grados), descartamos la falta de homogeneidad del tamaño de grano y los rastros de precursor. El estudio de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo (TRPL) muestra dos procesos de decaimiento (Figura 53c) en la película con tiempos de vida de 1.37 y 4.28 ns que son consistentes con los tiempos de decaimiento reportados para los cristales individuales de CsPbBr₃ (1.2 y 8.65 ns) y puntos cuánticos (3.5 y 11.4 ns) [95, 103].

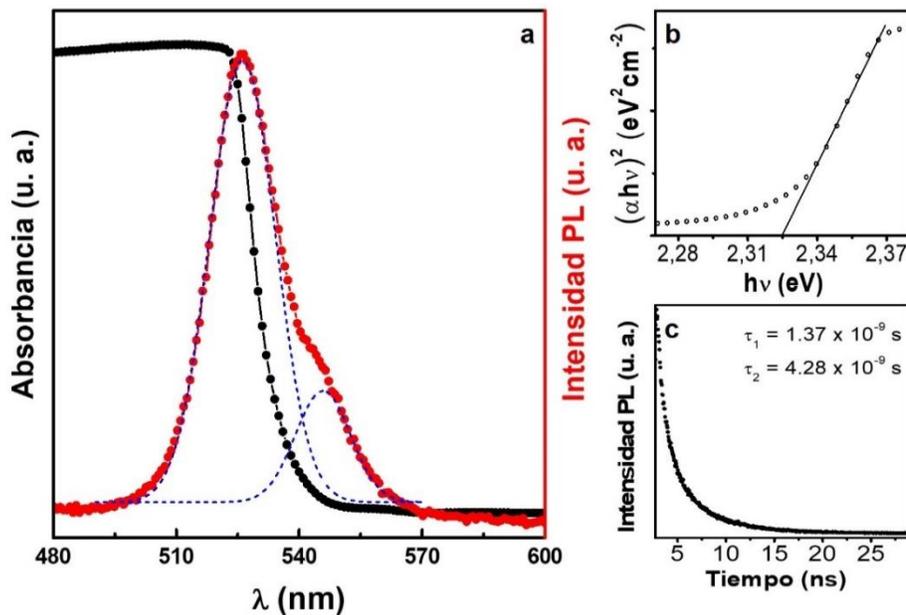


Figura 53. Espectros UV-Vis y PL de la película obtenida por CSS. (a) espectros UV-Vis y PL de la película de CsPbBr₃, (b) gráfico de Tauc, (c) gráfico de TRPL.

III.6.2.5 – Comportamiento del diodo

Se fabrican diodos de unión p-n con la configuración ITO/Ga₂O₃/CsPbBr₃/Au. Previo a la conformación de los diodos se realizan mediciones de efecto Hall donde se demuestra que existe un contacto óhmico entre el oro y la perovskita estudiada, además se encontró que el tipo de portadores de carga son los huecos por lo tanto es un semiconductor de tipo p.

Los diodos resultantes muestran una corriente de fuga inversa de 5×10^{-8} A/mm² a -5 V (Figura 54a), una capacitancia de 15 pF en un diodo casi completamente agotado (inserto Figura 54a) y una histéresis J vs. V insignificante.

Como se muestra en la Figura 54a se pueden observar cuatro regiones en la curva J-V hacia voltajes positivos. La primera de las regiones sería muy cerca del cero, donde la corriente se ve afectada principalmente por la corriente derivada del potencial de polarización aplicado; con el aumento de voltaje de polarización, la corriente de recombinación es mucho mayor que la corriente de difusión obteniéndose una dependencia J-V característica de las celdas solares de perovskitas planas. La segunda estaría entre los 0.2 - 0.7 V, en este caso la corriente está controlada por la corriente de recombinación. La tercera entre los 0.7 - 2.0 V el incremento de la pendiente de la curva es debido a la corriente de difusión. Finalmente, en la cuarta a potenciales superiores la curva solo está controlada por la corriente de difusión y limitada por la resistencia en serie del diodo [104].

El comportamiento de la curva I-V de la heterojuntura Ga₂O₃/CsPbBr₃ fue examinado utilizando el modelo de emisión termiónica [105]. De acuerdo con este modelo, la unión bajo polarización directa tiene la relación I-V siguiente:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$

donde V es el voltaje de polarización aplicado (en V), I es la corriente medida, I_s es la corriente de saturación, q es el valor absoluto de la carga electrónica (en C), T y k son la temperatura absoluta y la constante de Boltzmann, respectivamente, y n es el factor de idealidad (en el caso ideal $n = 1$, si el mecanismo de transporte no se rige exclusivamente por un proceso de emisión termoiónica, $n > 1$). La corriente de saturación I_s se expresa como:

$$I_s = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right)$$

donde A es el área de unión, A^* es la constante efectiva de Richardson y Φ_B es la altura de la barrera en la interfaz $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CsPbBr}_3$. De la pendiente y el intercepto del ajuste lineal entre 0.7 a 2.0 V en la gráfica del $\ln(I)$ vs. V obtenemos el factor de idealidad, $n = 5.1$, y la altura de la barrera, $\Phi_B = 0.9$ eV. El valor del factor de idealidad aclara que el comportamiento del diodo se desvía del ideal [105]. Esto puede deberse a la presencia de estados superficiales en los materiales empleados. El valor de Φ_B corresponde a la diferencia energética entre los fondos de las bandas de conducción de la perovskita y el óxido de galio.

En la Figura 54b se muestra la estructura de bandas del diodo, las posiciones del borde de la banda de la película delgada CsPbBr_3 se determinaron experimentalmente utilizando *Photoelectron Spectroscopy in Air (PESA)*, *Kelvin Probe* y las mediciones de transmitancia óptica, los valores correspondientes a el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia son -3.0 y -5.3 eV, respectivamente. Las alineaciones de banda favorables y el valor de gap del Ga_2O_3 permitieron una baja corriente de fuga y una rectificación de diodos superior a cuatro órdenes de magnitud (Figura 54a), que es significativamente superior a

la reportada para el diodo CsPbBr₃/ZnO [106]. El valor de la diferencia entre los fondos de las bandas de conducción de la perovskita y el óxido de galio concuerda con el encontrado al examinar la heterojuntura utilizando el modelo de emisión termiónica, siendo en ambos casos de 0.9 eV.

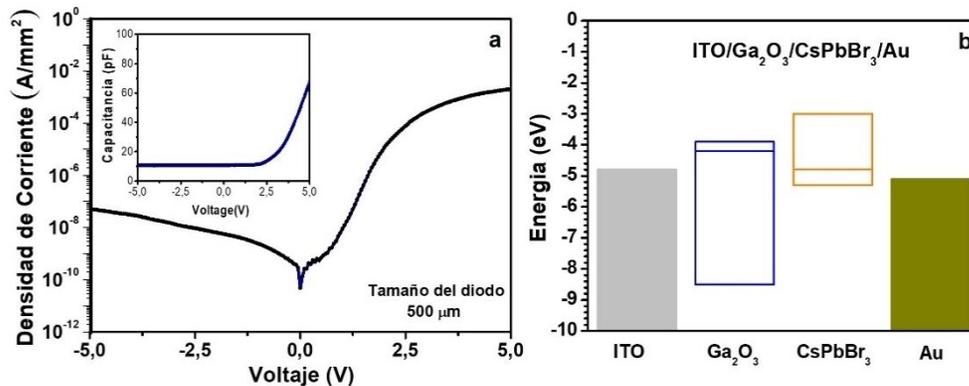


Figura 54. Diodo de la película obtenida por CSS. (a) curva Densidad de Corriente vs. Voltaje en oscuridad del diodo, en el inserto se muestra el gráfico de Capacitancia vs. Voltaje, (b) diagrama de bandas del diodo.

III.6.2.6 – Respuesta espectral

La respuesta espectral y los tiempos en el aumento y la disminución de la fotocorriente se muestran en la Figura 55.

La respuesta espectral es la relación entre la corriente generada por la celda solar y la energía incidente en la celda solar. El máximo de la respuesta espectral es a 528 nm que coincide con el espectro de absorción (Figura 53a). La respuesta espectral está limitada a longitudes de onda largas por la incapacidad de los semiconductores para absorber fotones con energías menores a la energía del gap.

La medición del tiempo en la subida y bajada de la fotocorriente se midieron exponiendo el dispositivo a un láser de 405 nm (Figura 55). El tiempo de subida se define como el tiempo requerido para que la

fotocorriente aumente del 10% al 90% del valor máximo, mientras que el tiempo de bajada es el tiempo que tarda la fotocorriente para disminuir del 90% al 10% en el período de apagado. El tiempo estimado de aumento/disminución de los diodos fue de 190/460 μs , que es mucho más corto que el informado anteriormente para diodos basados en CsPbBr_3 [106, 107] y fotoresistores [108]. El rendimiento superior de los dispositivos fabricados, incluso sin una capa de transporte de huecos, se atribuye a la pureza de fase CsPbBr_3 , los grandes granos columnares de las películas depositadas por CSS y la película de semiconductor tipo n (Ga_2O_3) de banda ancha.

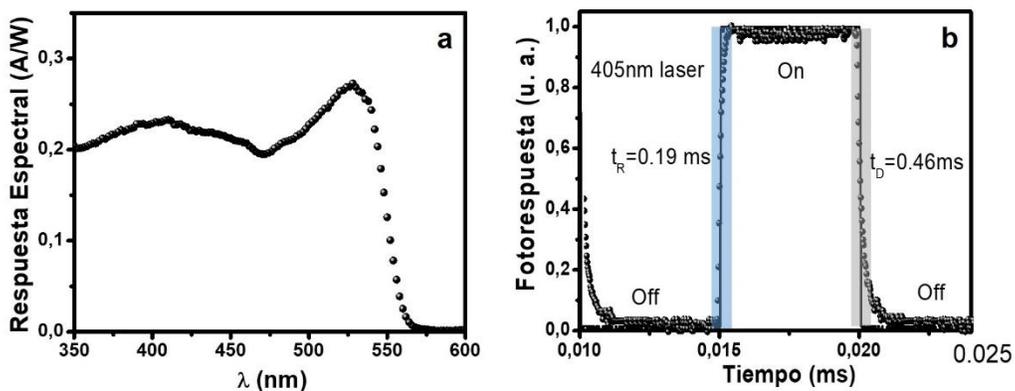


Figura 55. Respuesta espectral del diodo de película delgada $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{CsPbBr}_3$ (a) y Estimación del tiempo de subida / bajada (b).

III.6.2.7 – Evaluación de la respuesta fotovoltaica del diodo

Se estudia el comportamiento fotovoltaico del diodo de CsPbBr_3 , el dispositivo presenta una configuración $\text{ITO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CsPbBr}_3/\text{Au}$. Se demuestra que el dispositivo bajo la iluminación de AM 1.5G, tiene un rendimiento adecuado y los resultados de las curvas de Densidad de Corriente vs. Voltaje para dos de las celdas se muestran en la Figura 56. Los valores promedios de los distintos parámetros calculados a partir de

la curva J vs. V de las diferentes celdas testeadas son las siguientes: $V_{oc} = 1.21$ V, $J_{sc} = 4.5$ mA/cm², $FF = 50\%$, $\eta = 2.8\%$.

La curva J - V muestra corriente de saturación en una polarización directa. En general, la saturación se debe a una barrera para la corriente del diodo, una posible explicación es la existencia de una barrera de contacto posterior. Es por eso que, al aumentar la polarización eléctrica directa, la corriente directa se satura exhibiendo una forma plana [109, 110].

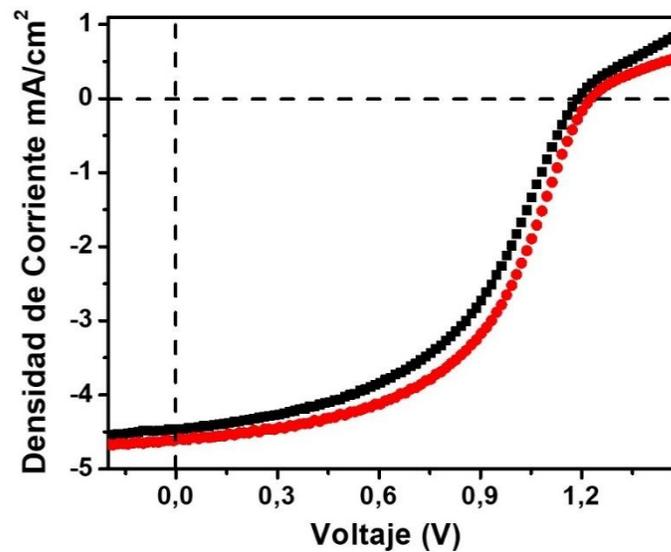


Figura 56. Curvas de Densidad de Corriente vs. Voltaje. Las mediciones se realizaron bajo iluminación del diodo de CsPbBr₃. Las curvas presentadas son de dos celdas distintas con la misma estructura.

En la Tabla 4 se muestra un resumen de algunos dispositivos conformados con la misma perovskita estudiada por nosotros (CsPbBr₃), aunque obtenida por otros métodos de síntesis como la co-evaporación y disolución. Se proporcionan los parámetros de celdas solares estudiados por nosotros con la finalidad de realizar una comparación como: la eficiencia de conversión de energía (PCE), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el factor de llenado (FF).

Tabla 4. Resumen de parámetros de celdas, de algunos dispositivos basados en películas delgadas de CsPbBr₃.

Dispositivos	PCE (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Ref.
ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr ₃ /PCBM/Ag	3.9	0.94	5.9	70	[111]
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ QD/spiro-OMeTAD/Au	4.2	0.86	8.6	57	[112]
FTO/CsPbBr ₃ /C	2.4	1.05	4.6	48	[113]
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /C	5.4	1.13	6.8	70	[114]
ITO/Ga ₂ O ₃ /CsPbBr ₃ /Au	2.8	1.21	4.5	50	*

* Resultados de esta tesis doctoral

Al comparar los parámetros de celda obtenidos con los resultados de otros trabajos, podemos sacar como conclusión que es necesario el estudio de la incorporación de algún material extractor de huecos del material fotoactivo (CsPbBr₃) para lograr mejores porcentajes de eficiencia de conversión de energía.

En este trabajo de tesis se han estudiado factores que pueden afectar el crecimiento, las propiedades y estructura de los CNTs. Se estudiaron varios métodos de síntesis para varios semiconductores para poder conformar un material compuesto con el fin de ser empleado como fotoánodo en la reacción de fotólisis de agua.

Además, se implementó un método novedoso para obtener películas delgadas de perovskitas con las propiedades y estructura necesarias para conformar un diodo de juntura p-n. Fue evaluado el desempeño como celda solar del diodo obtenido.

Capítulo IV. Conclusiones

Se fabricaron películas delgadas de alúmina porosa (AAO) con dimensiones controladas. Se demostró que el tratamiento de recocido y electropulido a las láminas de aluminio antes de las anodizaciones, es adecuado para obtener superficies planas y regulares. El tiempo más adecuado para el ensanchamiento de poro de las AAO es 50 minutos, pues los poros en ambas caras presentan un diámetro similar (~60 nm) y la membrana sigue siendo robusta.

Se fabricaron nanotubos de carbono (CNTs) mediante la técnica CVD utilizando las membranas de alúmina porosa como plantilla. Se demostró la influencia de la temperatura de síntesis, el flujo de gas precursor de carbono y el dopaje con nitrógeno en las propiedades eléctricas de dichos materiales. Sintetizando nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, logramos obtener CNTs delgados (~2 nm de espesor de pared) y con baja resistencia eléctrica (~10 Ω).

Se obtuvieron películas delgadas de hematita mediante la técnica CVD, utilizando sustratos transparentes conductores (FTO). Se realizó un estudio de la influencia de la distancia entre el material precursor y los sustratos, sobre las propiedades fotoelectrocatalíticas, encontrándose una distancia óptima para el crecimiento del semiconductor. Ubicando los sustratos a 18 cm del material precursor se logra obtener una película de hematita con un espesor de alrededor de 220 nm y un valor máximo de fotocorriente cercano a 2.5 mA/cm².

No se obtuvieron los depósitos de hematita en el interior de los CNTs por CVD, ni por ALD. Por CVD la temperatura y el oxígeno presente destruían los CNTs y mediante ALD el ozono reacciona con los CNTs y destruía el

depósito de carbón. En ambos casos se demostró por la desaparición de las bandas Raman características de los nanotubos de carbono entre los $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

Se lograron los depósitos de dióxido de titanio en el interior de los CNTs mediante ALD. Las muestras presentaban los máximos Raman correspondientes a la fase anatasa entre los $0 - 800 \text{ cm}^{-1}$ y los puntos característicos del plano cristalino (101) mediante SAED. Se comprobaron las propiedades fotoelectrocatalíticas de los fotoánodos conformados por CNTs y dióxido de titanio observándose un valor máximo de fotocorriente cercano a 0.25 mA/cm^2 .

Se fabricaron películas de buena calidad y con dimensiones controladas de CsPbBr_3 variando el tiempo de depósito. Se estableció un método para obtener películas de CsPbBr_3 en un solo paso empleando la técnica CSS. Las películas obtenidas con dimensiones entre los $5 - 15 \mu\text{m}$ presentan los difractogramas con los máximos entre los $10 - 60$ grados que corresponde a la fase ortorrómbica, lo cual fue ratificado por los máximos de los espectros Raman entre los $0 - 200 \text{ cm}^{-1}$.

Se fabricaron los diodos $\text{ITO/Ga}_2\text{O}_3/\text{CsPbBr}_3/\text{Au}$ con buenas características para ser empleados en distintas aplicaciones. Los dispositivos construidos tienen una buena respuesta espectral, con una absorción de la luz de longitudes de ondas inferiores a los 528 nm y un buen comportamiento como diodo p-n. Se comprobaron las propiedades fotovoltaicas de los diodos fabricados obteniéndose una eficiencia de conversión de energía de 2.8% .

Recomendaciones

Para lograr obtener los depósitos de hematita en el interior de los CNTs mediante ALD, se puede emplear como precursor de hierro el terc-butóxido de hierro(III). La temperatura de volatilización de este precursor es de 100 °C, reacciona con el agua y la temperatura de obtención de la hematita es de 170 °C. Por lo tanto, empleando la técnica ALD se podría obtener el fotoánodo conformado por CNTs y hematita y de esta manera obtener un buen valor de fotocorriente.

Los fotoánodos conformados por CNTs y dióxido de titanio presentan un valor máximo de fotocorriente cercano a 0.25 mA/cm². Modificando o dopando el semiconductor con nanopartículas de oro, iones cobalto(III), iones hierro(III), iones vanadio(IV), se pudiera incrementar la eficiencia de fotoconversión de energía solar a energía química. Este incremento es debido a que se crean nuevos niveles energéticos que hacen que disminuya la energía del gap del semiconductor.

Para mejorar la eficiencia de conversión de energía de los diodos obtenidos ITO/Ga₂O₃/CsPbBr₃/Au, se pudiera incorporar un extractor de huecos. Son varios los materiales que pueden emplearse con esta finalidad, spiro-OMeTAD, PTAA, pintura de carbón, etc. Con el uso de materiales extractores de huecos y electrones se puede mejorar el comportamiento de estos diodos.

Bibliografía

1. A. J. Roberts, R. C. T. Slade, "Synthesis of Birnessite Type MnO_2 Nanotubes and Their Application in Aqueous Supercapacitors", *ECS Trans.*, 28 (30), 33-46 (2010).
2. S. Chaudhari, D. Bhattacharjya, J.-S. Yu, "1-dimensional porous α - Fe_2O_3 nanorods as high performance electrode material for supercapacitors", *RSC Adv.*, 3 (47), 25120-25128 (2013).
3. J. Gemmer, Y. Hinrichsen, A. Abel, J. Bachmann, "Systematic catalytic current enhancement for the oxidation of water at nanostructured iron(III) oxide electrodes", *J. Catal.*, 290, 220-224 (2012).
4. N. S. Lewis, "Light work with water", *Nature*, 414 (6864), 589-590 (2001).
5. G. W. Crabtree, M. Kastner, Subcommittee on Facing our Energy Challenges in a New Era of Science, "New Science for a Secure and Sustainable Energy Future" (2008).
6. G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, "The Hydrogen Fuel Alternative", *MRS Bulletin*, 33 (4), 421-428 (2008).
7. L. Vayssieres, "On solar hydrogen and nanotechnology", John Wiley & Sons (2010).
8. J. Kim, A. Ho-Baillie, S. Huang, "Review of Novel Passivation Techniques for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells", *Sol. RRL*, 3, 1800302 (2019).
9. Y. Cai, L. Liang, P. Gao, "Promise of commercialization: Carbon materials for low-cost perovskite solar cells", *Chin. Phys. B*, 27, 018805 (2018).
10. B. Zong, W. Fu, H. Liu, L. Huang, H. Bala, X. Wang, G. Sun, J. Cao, Z. Zhang, "Highly stable hole-conductor-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskite solar cells with carbon counter electrode", *Journal of Alloys and Compounds*, 748, 1006-1012 (2018).
11. H. Chen and S. Yang, "Carbon-Based Perovskite Solar Cells without Hole Transport Materials: The Front Runner to the Market?", *Adv. Mater.*, 29, 1603994 (2017).

12. R. Van de Krol and M. Grätzel, "*Photoelectrochemical hydrogen production*", Springer (2012).
13. R. F. Pierret, "*Semiconductor Device Fundamentals*", Addison Wesley (1996).
14. O. Khaselev, J. A. Turner, "A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting", *Science*, 280, 425-427 (1998).
15. W. J. Youngblood, S. H. A. Lee, K. Maeda, T. E. Mallouk, "Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors", *Acc. Chem. Res.*, 42, 1966-1973 (2009).
16. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238 (5358), 37-38 (1972).
17. K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, "WO₃-Fe₂O₃ photoanodes for water splitting: a host scaffold, guest absorber approach", *Chem. Mater.*, 21, 2862-2867 (2009).
18. C. S. Enache, D. Lloyd, M. R. Damen, J. Schoonman, R. van de Krol, "Photo-electrochemical properties of thin-film InVO₄ photoanodes: the role of deep donor states", *J. Phys. Chem. C*, 113, 19351-19360 (2009).
19. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, "Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst", *Nature*, 414 (6864), 625-627 (2001).
20. Z. Zou, J. Ye, and H. Arakawa, "Structural properties of InNbO₄ and InTaO₄: correlation with photocatalytic and photophysical properties", *Chem. Phys. Lett.*, 332, 271-277 (2000).
21. G. B. Saupe, T. E. Mallouk, W. Kim, and R. H. Schmehl, "Visible Light Photolysis of Hydrogen Iodide Using Sensitized Layered Metal Oxide Semiconductors: The Role of Surface Chemical Modification in Controlling Back Electron Transfer Reactions", *J. Phys. Chem. B*, 101 (14), 2508-2513 (1997).
22. J. Yoshimura, Y. Ebina, et. al., "Visible light-induced photocatalytic behavior of a layered perovskite-type rubidium lead niobate, RbPb₂Nb₃O₁₀", *J. Phys. Chem.*, 97 (9), 1970-1973 (1993).

23. Z. Zou and H. Arakawa, "Direct water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts", *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.*, 158 (2), 145-162 (2003).
24. Z. Zou, J. Ye, and H. Arakawa, "Photocatalytic water splitting into H₂ and/or O₂ under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst", *Intern. J. Hydrogen Energy*, 28, 663-669 (2003).
25. Z. Zou, J. Ye, and H. Arakawa, "Photophysical and photocatalytic properties of InMO₄ (M = Nb⁵⁺, Ta⁵⁺) under visible light irradiation," *Materials Research Bulletin*, 36 (7), 1185-1193 (2001).
26. J. Ye, Z. Zou, M. Oshikiri, A. Matsushita, M. Shimoda, M. Imai, and T. Shishido, "A novel hydrogen-evolving photocatalyst InVO₄ active under visible light irradiation", *Chem. Phys. Lett.*, 356 (3), 221-226 (2002).
27. N. Daneshvar, D. Salari, and A. R. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂", *J. Photochem. Photobiol. A*, 162, 317-322 (2004).
28. B. Pal and M. Sharon, "Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process", *Mat. Chem. and Phys.*, 76, 82-87 (2002).
29. M. F. Weber, M. J. Dignam, "Splitting water with semiconducting photoelectrodes efficiency considerations", *Int. J. Hydrogen Energy*, 11, 225-232 (1986).
30. J. R. Bolton, S. J. Strickler, J. S. Connolly, "Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water", *Nature*, 316, 495-500 (1985).
31. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.*, 95 (3), 735-758 (1995).
32. D. Cao, W. Luo, J. Feng, X. Zhao, Z. Li, Z. Zou, "Cathodic shift of onset potential for water oxidation on a Ti⁴⁺ doped Fe₂O₃ photoanode by suppressing the back reaction", *Energy Environ. Sci.*, 7 (2), 752-759 (2014).
33. Z. Fu, T. Jiang, L. Zhang, B. Liu, D. Wang, L. Wang, T. Xie, "Surface treatment with Al³⁺ on a Ti-doped α-Fe₂O₃ nanorod array photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting", *J. Mater. Chem.*, A 2, 13705-13712 (2014).

34. A. Kay, I. Cesar, M. Grätzel, "New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ Films", *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (49), 15714-15721 (2006).
35. C.-Y. Lee, L. Wang, Y. Kado, R. Kirchgeorg, P. Schmuki, "Si-doped Fe₂O₃ nanotubular/nanoporous layers for enhanced photoelectrochemical water splitting", *Electrochem. Commun.*, 34, 308-311 (2013).
36. Y. Liu, Y.-X. Yu, W.-D. Zhang, "Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe₂O₃ thin films prepared by electrodeposition", *Electrochim. Acta*, 59, 121-127 (2012).
37. J. Li, S. K. Cushing, D. Chu, P. Zheng, J. Bright, C. Castle, A. Manivannan, N. Wu, "Distinguishing surface effects of gold nanoparticles from plasmonic effect on photoelectrochemical water splitting by hematite", *Journal of Materials Research*, 31 (11), 1608-1615, (2016).
38. A. Valdés, J. Brillet, M. Grätzel, H. Gudmundsdóttir, H. A. Hansen, H. Jónsson, Peter Klüpfel, G-J Kroes, et. al, "Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiments and theory", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 49-70 (2012).
39. D. A. Wheeler, G. Wang, Y. Ling, Y. Li, J. Z. Zhang, "Nanostructured hematite: synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties", *Energy Environ. Sci.*, 5, 6682-6702 (2012).
40. J. Kennedy and K. Frese, "Photooxidation of Water at α -Fe₂O₃ Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 125, 709-714 (1978).
41. I. Balberg and H. Pinch, "The Optical Absorption of Iron Oxides", *J. Magn. Magn. Mater.*, 7, 12-15 (1978).
42. R. Schrebler, C. Llewelyn, F. Vera, P. Cury, E. Muñoz, R. del Río, H. Gómez Meier, R. Córdova, and E. A. Dalchiele, "An Electrochemical Deposition Route for obtaining alpha-Fe₂O₃ Thin Films. II. EQCM Study and Semiconductor Properties", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (10), D95-D99 (2007).
43. A. A. Yadav, T. B. Deshmukh, R. V. Desmukh, D. D. Patil, U. J. Chavan, "Electrochemical supercapacitive performance of Hematite α -Fe₂O₃ thin films prepared by spray pyrolysis from non-aqueous medium", *Thin Solid Films*, 616, 351-358 (2016).

44. A. Mirzaei, K. Janghorban, B. Hashemi, M. Bonyani, S. G. Leonardi, G. Neri, "Highly stable and selective ethanol sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by Pechini sol–gel method", *Ceramics International*, 42 (5), 6136-6144 (2016).
45. A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W. N. Su, B. J. Hwang, "Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges", *Nanoscale Horizons*, 1, 243-267 (2016).
46. L. Steier, J. Luo, M. Schreier, M. T. Mayer, T. Sajavaara, M. Gratzel, "Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Crystalline and Photoactive Ultrathin Hematite Films for Solar Water Splitting", *ACS Nano*, 9 (12), 11775-11783 (2015).
47. R. Van de Krol, Y. Q. Liang, J. Schoonman, "Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides", *J. Mater. Chem.*, 18, 2311-2320 (2008).
48. A. Kay, I. Cesar, M. Grätzel, "New benchmark for water photooxidation by nanostructured alpha-Fe₂O₃ films", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15714-15721 (2006).
49. P. V. Kamat, "Harvesting photons with carbon nanotubes", *Nano today*, 1, 20-27 (2006).
50. S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices", *Phys. Rev. Lett.*, 58 (23), 2486-2489 (1987).
51. E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", *Phys. Rev. Lett.*, 58 (20), 2059-2062 (1987).
52. J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. H. Fan, "Photonic crystals: putting a new twist on light", *Nature*, 387 (6635), 830 (1997).
53. J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, "Methods for carbon nanotubes synthesis—review", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 15872-15884 (2011).
54. H. Gao, C. Mu, F. Wang, D. Xu, K. Wu, Y. Xie, S. Liu, E. Wang, J. Xu, D. Yu, "Field emission of large-area and graphitized carbon nanotube array on anodic aluminum oxide template", *Journal of Applied Physics*, 93 (9), 5602-5605 (2003).
55. M. Golshadi, L. K. Wright, I. M. Dickerson, M. G. Schrlau, "High-Efficiency Gene Transfection of Cells through Carbon Nanotube Arrays", *Small*, 12 (22), 3014-3020 (2016).

56. F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, "Structural features of oxide coatings on aluminum", *Journal of the Electrochemical Society*, 100 (9), 411-419 (1953).
57. H. Masuda, K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina", *Science*, 268 (5216), 1466-1468 (1995).
58. M. Alsawat, T. Altalhi, A. Santos, D. Losic, "Carbon Nanotubes–Nanoporous Anodic Alumina Composite Membranes: Influence of Template on Structural, Chemical, and Transport Properties", *J. Phys. Chem. C*, 121, 13634–13644 (2017).
59. D. Ma, S. Li, C. Liang, "Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions", *Corrosion Science*, 51, 713-718 (2009).
60. K. B. Kim, B. C. Kim, S. J. Ha, M. W. Cho, "Effect of pre-treatment polishing on fabrication of anodic aluminum oxide using commercial aluminum alloy", *Journal of Mechanical Science and Technology*, 31 (9), 4387-4393 (2017).
61. J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, "Anodic oxide films on aluminum", *Chemical Reviews*, 69 (3), 365-405 (1969).
62. R. B. Wehrspohn, "*Ordered porous nanostructures and applications*", Springer (2005).
63. J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, "Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium", *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 317 (1531), 511-542 (1970).
64. A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina", *Journal of Applied Physics*, 84 (11), 6023-6026 (1998).
65. T. Yanagishita, A. Kato, H. Masuda, "Preparation of ideally ordered through-hole anodic porous alumina membranes by two-layer anodization", *Japanese Journal of Applied Physics*, 56 (3), 035202 (2017).
66. R. Naumann, "*Introduction to the physics and chemistry of materials*", CRC Press (2009).

67. J. Nelson, "*The Physics of Solar Cells*", Imperial College Press (2003).
68. N. G. Park, "Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology", *Mater. Today*, 18 (2), 65-72 (2015).
69. D. Clark, C. Stoumpos, F. Saouma, M. G. Kanatzidis, and J. Jang, "Polarization-selective three-photon absorption and subsequent photoluminescence in CsPbBr₃ single crystal at room temperature", *Physical Review B*, 93 (19), 195202 (2016).
70. O. Grånäs, D. Vinichenko, and E. Kaxiras, "Establishing the limits of efficiency of perovskite solar cells from first principles modeling", *Scientific Reports*, 6 (1), 36108 (2016).
71. D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai and A. Uddin, "Stability of perovskite solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 147, 255-275 (2016).
72. S. Liu and K. Huang, "Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminum substrate", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 85, 125-131 (2005).
73. S. A. Hevia, P. Homm, A. Cortes, V. Núñez, C. Contreras, J. Vera and R. Segura, "Selective growth of palladium and titanium dioxide nanostructures inside carbon nanotube membranes", *Nanoscale Research Letters*, 7, 342-349 (2012).
74. R. Segura, C. Contreras, R. Henriquez, J. J. Sáez-Acuña, A. Adrian, P. Alvarez, S. A. Hevia, "Gold nanoparticles inside carbon nanotubes for gas sensing. Synthesis and electrical transport measurements", *Nanoscale Research Letters*, 9, 207 (2014).
75. Pia Homm Jara, "*Estudio de la fotoelectrólisis del agua utilizando un fotocatalizador basado en nanoestructuras híbridas de nanotubos de carbono, dióxido de titanio y membranas de alúmina porosa*", Tesis para optar al grado de Magister en Física, Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile (2013).
76. V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 25 (8), 1258 (1992).
77. O. Jessensky, F. Muller and U. Gösele, "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina", *Applied Physics Letters*, 72 (10), 1173-1175 (1998).

78. R. A. Segura, S. A. Hevia and P. Häberle, "Growth of Carbon Nanostructures Using a Pd-Based Catalyst", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 1–11 (2011).
79. Q. Yang, W. Xu, A. Tomita and T. Kyotani, "Double Coaxial Structure and Dual Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes Composed of Stacked Nitrogen-Doped and Undoped Multiwalls", *Chem. Mater*, 17, 2940-2945 (2005).
80. S. Maldonado, S. Morin and K. J. Stevenson, "Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping", *Carbon*, 44, 1429–1437 (2006).
81. Y. Y. Xu, D. Zhao, X. J. Zhang, W. T. Jin, P. Kashkarov, H. Zhang, "Synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoleaves", *Physica E*, 41, 806-811 (2009)
82. C. Lévy-Clément and J. Elias, "Optimization of the Design of Extremely Thin Absorber Solar Cells Based on Electrodeposited ZnO Nanowires", *ChemPhysChem*, 14, 2321-2330 (2013)
83. L. F. Giraldo, W. Brostow, E. Devaux, B. L. López and L. D. Pérez, "Scratch and Wear Resistance of Polyamide 6 Reinforced with Multiwall Carbon Nanotubes", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (5), 1-8 (2008).
84. G. King, L. McCafferty, V. Stolojan, S. R. P. Silva, "Highly aligned arrays of super resilient carbon nanotubes by steam purification", *Carbon*, 84, 130-137 (2015).
85. H. Xia, Y. Zhang, C. Chen, W. Wu, K. Yao, J. Zhangb, "Ozone-mediated Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes and Their Activities for Oxygen Reduction Reaction", *Journal of Materials Science & Technology*, 32, 533–538 (2016).
86. D. Iglesias, E. Senokos, B. Aleman, L. Cabana, C. Navío, R. Marcilla, M. Prato, J. J. Vilatela and S. Marchesan, "Gas-phase functionalization of macroscopic carbon nanotube fiber assemblies: reaction control, electrochemical properties, and use for flexible supercapacitors", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 5760–5770 (2018).
87. Y. Zhao, Y. Hu, Y. Li, H. Zhang, S. Zhang, L. Qu, G. Shi and L. Dai, "Super-long aligned TiO₂/carbon nanotube arrays", *Nanotechnology*, 21, 505702 (2010).

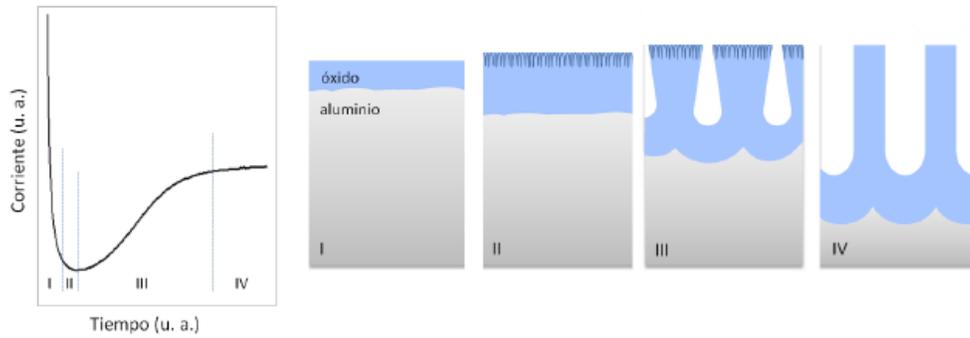
88. B. Wang, H. Xin, X. Li, J. Cheng, G. Yang and F. Nie, "Mesoporous CNT@TiO₂-C Nanocable with Extremely Durable High Rate Capability for Lithium-Ion Battery Anodes", *Sci Rep.*, 4, 3729 (2014).
89. L. Stagi, C. M. Carbonaro, R. Corpino, D. Chiriu and P. C. Ricci, "Light induced TiO₂ phase transformation: Correlation with luminescent surface defects", *Phys. Status Solidi B*, 252 (1), 124–129 (2015).
90. A. Yu, H. Xun and J. Yi, "Improving Hydrogen Sensing Performance of TiO₂ Nanotube Arrays by ZnO Modification", *Front. Mater.*, 6, 70 (2019).
91. W, Zhang, G. Li, H. Liu, J. Chen, S. Ma and T. An, "Micro/nano-bubble assisted synthesis of Au/TiO₂@CNTs composite photocatalyst for photocatalytic degradation of gaseous styrene and its enhanced catalytic mechanism", *Environ. Sci.: Nano*, 6, 948-958 (2019).
92. M. Chi, X. Sun, A. Sujan, Z. Davis, B. J. Tatarchuk, "A quantitative XPS examination of UV induced surface modification of TiO₂ sorbents for the increased saturation capacity of sulfur heterocycles", *Fuel*, 238, 454-461 (2019).
93. T. Das, S. Chakraborty, R. Ahuja, G. P. Das, "Functionalization and Defect-Driven Water Splitting Mechanism on a Quasi-Two-Dimensional TiO₂ Hexagonal Nanosheet", *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 5074-5082 (2019).
94. J. Ding, S. Du, Z. Zuo, Y. Zhao, H. Cui, and X. Zhan, "High Detectivity and rapid response in perovskite CsPbBr₃ single-crystal photodetector", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (9), 4917-4923 (2017).
95. J.-H. Cha et al., "Photoresponse of CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ perovskite single crystals", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8 (3), 565-570 (2017).
96. L. Zhang, Q. Zeng, and K. Wang, "Pressure-induced structural and optical properties of inorganic halide perovskite CsPbBr₃", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8 (16), 3752-3758 (2017).
97. M. I. Saidaminov et al., "Inorganic lead halide perovskite single crystals: phase-selective low-temperature growth, carrier transport properties, and self-powered photodetection", *Advanced Optical Materials*, 5 (2), 1600704 (2017).

98. A. Kostopoulou, M. Sygletou, K. Brintakis, A. Lappas, and E. Stratakis, "Low-temperature benchtop-synthesis of all-inorganic perovskite nanowires", *Nanoscale*, 9 (46), 18202-18207 (2017).
99. J. Endres et al., "Electronic structure of the CsPbBr₃/polytriarylamine (PTAA) system", *Journal of Applied Physics*, 121 (3), 035304 (2017).
100. Y. Hu et al., "Vacuum-evaporated all-inorganic cesium lead bromine perovskites for high-performance light-emitting diodes", *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (32), 8144-8149 (2017).
101. B. Wu et al., "Discerning the surface and bulk recombination kinetics of organic–inorganic halide perovskite single crystals", *Advanced Energy Materials*, 6 (14), 1600551 (2016).
102. M. Sebastian et al., "Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors CsPbBr₃ and CsPbCl₃", *Physical Review B*, 92 (23), 235210 (2015).
103. X. Li et al., "CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes", *Advanced Functional Materials*, 26 (15), 2435-2445 (2016).
104. P. Liao et al., "A New Method for Fitting Current–Voltage Curves of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells", *Nano-Micro Lett.*, 10 (5), (2018).
105. J. Rodríguez-Moreno et al., "Semitransparent ZnO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) based hybrid inorganic/organic heterojunction thin film diodes prepared by combined radio-frequency magnetron-sputtering and electrodeposition techniques", *Thin Solid Films*, 525, 88-92 (2012).
106. Y. Shen et al., "In situ formation of CsPbBr₃/ZnO bulk heterojunctions towards photodetectors with ultrahigh responsivity", *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (45), 12164-12169 (2018).
107. M. Xue et al., "Investigation of the stability for self-powered CsPbBr₃ perovskite photodetector with an all-inorganic structure", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 187, 69-75 (2018).
108. Y. Li et al., "High-performance perovskite photodetectors based on solution-processed all-inorganic CsPbBr₃ thin films", *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (33), 8355-8360 (2017).

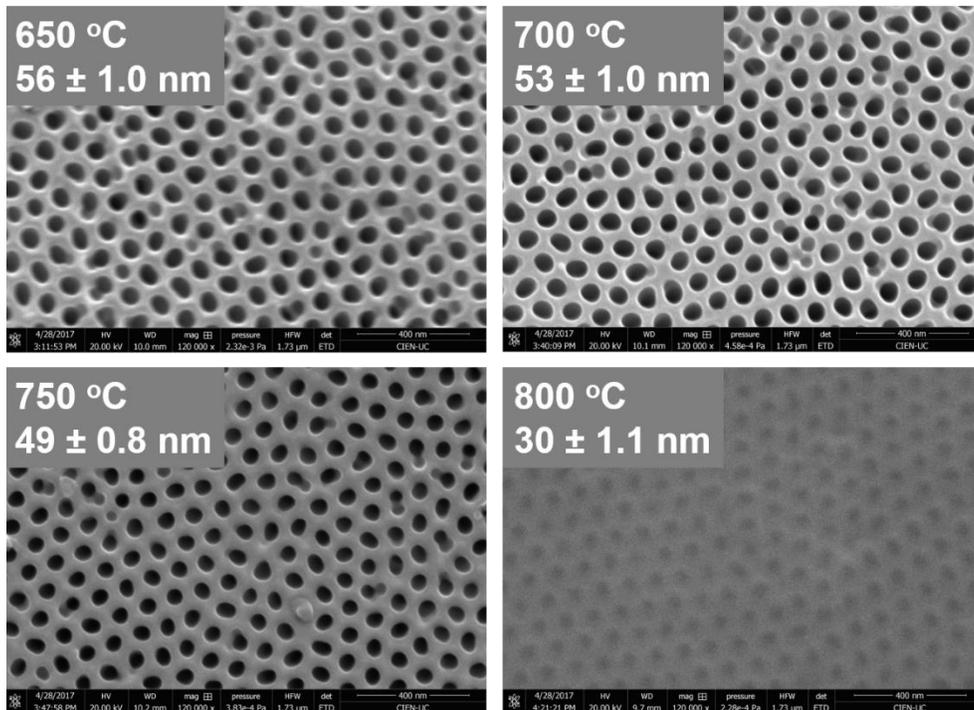
109. R. Scheer and H. W. Schock, "*Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*", Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA (2011).
110. T. C. Sum and N. Mathews, "*Halide Perovskites: Photovoltaics, Light Emitting Devices, and Beyond*", Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA (2019).
111. S. Y. Luchkin et al., "Spatially-resolved nanoscale measurements of grain boundary enhanced photocurrent in inorganic CsPbBr₃ perovskite films", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 171, 205-212 (2017).
112. S. Panigrahi et al., "Imaging the Anomalous Charge Distribution Inside CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Sensitized Solar Cells", *ACS Nano*, 11(10), 10214-10221 (2017).
113. J. Duan et al., "Simplified Perovskite Solar Cell with 4.1% Efficiency Employing Inorganic CsPbBr₃ as Light Absorber", *Small*, 14, 1704443-1704448 (2018).
114. J. Lei et al., "Efficient planar CsPbBr₃ perovskite solar cells by dual-source vacuum evaporation", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 187, 1-82 (2018).

Anexos

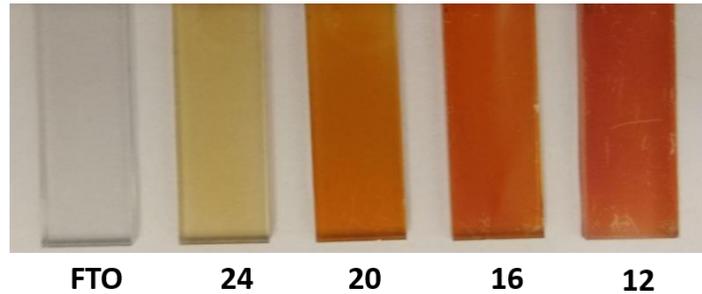
Anexo I: Modelo de curva de corriente en función del tiempo durante el proceso de anodización a voltaje constante y etapas de formación de poros propuesto. Así se puede entender el comportamiento de las curvas de anodización [75].



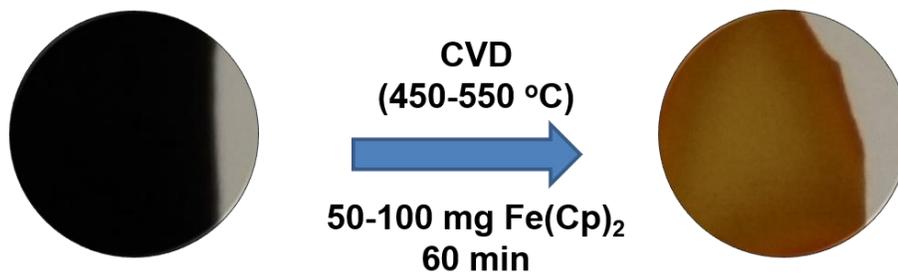
Anexo II: Micrografías SEM de muestras de CNTs sintetizados a diferentes temperaturas. Las temperaturas en las micrografías corresponden a la cual se realizó la síntesis y los valores a los diámetros promedios de poros.



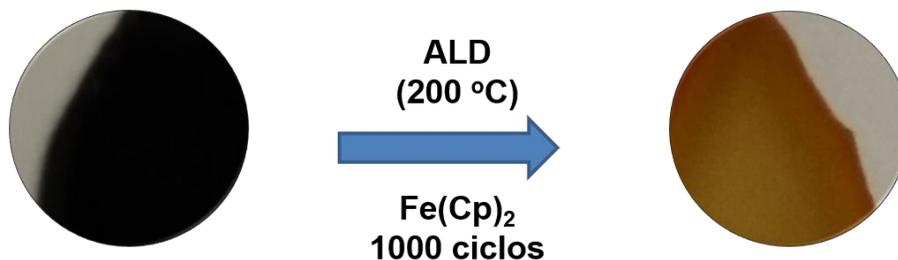
Anexo III: Imágenes de los electrodos FTO modificados con hematita. Todas las muestras tienen un color rojizo parecido al ladrillo, que se oscurece a medida que aumenta la distancia entre los sustratos y el precursor. Los números corresponden a la distancia en centímetros de la salida del horno tubular empleado.



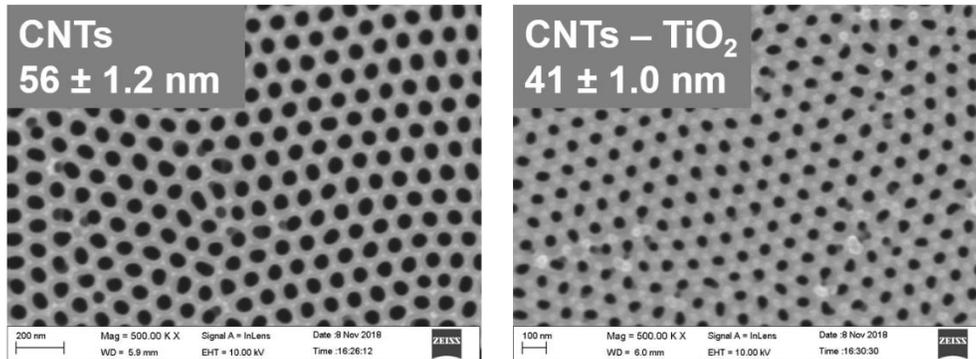
Anexo IV: Imágenes de las AAO con CNTs antes y después de realizar el depósito de hematita empleando la técnica CVD. Se emplea un horno tubular OTF-1200X de la empresa MTI KJ Group.



Anexo V: Imágenes de las AAO con CNTs antes y después de realizar el depósito de hematita empleando la técnica ALD. Se emplea un equipo Savannah S-100 de la empresa Cambridge Nanotech.



Anexo VI: Micrografías SEM de muestras de CNTs dopados con nitrógeno sin modificar y modificados con dióxido de titanio por ALD, los valores corresponden a los diámetros promedio de poros. Se emplea un equipo Savannah S-100 de la empresa Cambridge Nanotech.



Anexo VII: Imágenes de las películas de CsPbBr₃ con distintos tiempos de depósito los cuales se indican en la imagen. Todas las muestras tienen un color amarillo-naranja, que se oscurece a medida que aumenta el tiempo de exposición al precursor.

