



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

**Estructura, propiedades, modelado y  
funcionalidad de semiconductores de óxido de  
titanio y titanatos modificados para aplicaciones  
en celdas solares**

**Lic. Martín Esteves**

**Tesis de Doctorado**

Presentada como uno de los requisitos para el título de Doctor

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas

Septiembre del 2023



**Estructura, propiedades, modelado y  
funcionalidad de semiconductores de óxido de  
titanio y titanatos modificados para aplicaciones  
en celdas solares**

**Tribunal:**

Dr. Federico Iribarne

Dr. Alfredo Juan

Dr. Javier Pereyra

**Directores de Tesis:**

Dra. Luciana Fernández, directora de tesis

Dr. Alvaro Mombrú, director académico



*A mis padres, Alejandra y Mariano.*



## Agradecimientos:

Primeramente, agradezco a mis tutores; a la Dra. Luciana Fernández y al Dr. Alvaro Mombrú.

Luciana me viene acompañando desde que ingresé al Área Física con mi trabajo de tesina de grado, en mis primeros pasos en la enseñanza universitaria y durante todo mi tránsito por el posgrado. Siempre presente para guiarme y dispuesta a ayudarme tanto en lo referido a la tesis, a la enseñanza como a la vida misma. Quiero agradecerle también por siempre impulsarme a que explore aquellas aristas que me resultan más interesantes, pese a que haya veces que parecería alejarme de los objetivos escritos. Es quién me ha formado en la síntesis de titanatos, diversas caracterizaciones estructurales y físicas, al igual que su análisis. También le agradezco por ayudar a regular mis ansiedades (tanto académicas como personales) y brindarme su confianza y apoyo.

Alvaro ha sido el impulsor de esta línea de trabajo que realmente me ha maravillado desde el primer día, y pese a todas sus responsabilidades, siempre ha estado atento; supervisando y aportando activamente al desempeño de este trabajo, siempre con la mayor disposición. Es quien me ha introducido al mundo académico y al mundo de las celdas solares. Adicionalmente, esta tesis cuenta prácticamente con un tercer tutor, que por motivos burocráticos no figura formalmente. El Dr. Ricardo Faccio me ha acompañado en todo este proceso, participando de todas las discusiones tanto teóricas como experimentales. Ricardo es quién me ha formado en los temas vinculados a estructura electrónica y su simulación mediante metodologías DFT, así mismo en varias técnicas de caracterización de materiales, conceptos de la física y también en la enseñanza universitaria.

Quiero agradecer a todos mis compañeros del Área Física, por todo lo compartido, las excelentes discusiones y el trabajo diario: Dra. Helena Pardo, Dr. Mariano Romero, Dr. Dominique Mombrú, Lic. Benjamin Montenegro, Lic. Fernando Pignanelli y Tatiana Gregorio. En especial destaco el apoyo del Dr. Mariano Romero, quien me ha formado en técnicas de impedancia y SAXS al igual que en síntesis sol gel y ha participado en buena parte de las discusiones. También agradezco la contribución de la Dra. Dominique Mombrú y del Lic. Fernando Pignanelli, por sus valiosos aportes en las discusiones, con quienes hemos colaborado internamente con nuestras tesis y trabajamos juntos día a día. Agradezco también la ayuda del Lic. Benjamín Montenegro quien siempre ha estado dispuesto a dar una mano con las simulaciones computacionales.

A grupos colaboradores, como es el caso del Grupo de Física del Estado Sólido del IFFI. En particular al Dr. Ricardo Marotti y al Dr. Javier Pereyra quienes me ayudaron en cuanto a la metodología e interpretación del estudio de las propiedades ópticas de los materiales y propiedades de transporte en las celdas solares, también a la Dra. Sofia Favre y la Msc. Carla Yelpe por las pruebas en el criostato y los valiosos intercambios. Un agradecimiento especial a muy buenos amigos que me dio el IFFI. La Msc. Lucía Amy, con quien hemos trabajado juntos en nuestras tesis, pero también hemos trabajado juntos en extensión y enseñanza, una gran amiga que me dejó todo este proceso. También, a mis amigos Msc. Marcos Mazzini y al Ing. Nicolás Molina, que junto con Lucía me han acompañado y aguantado la cabeza más de una vez.

Agradecer la colaboración académica del Dr. Mauricio Rodríguez, de la Dra. Mariela Pistón, Msc. Marcelo Belluzzi y al Dr. Jorge Castiglioni. A la Dra. Julia Torres del área Química Inorgánica, que si bien no participó directamente en mi Tesis doctoral, confió en mí para establecer una colaboración internacional que me llevó a formarme en caracterizaciones eléctricas y metodologías de cálculo novedosas en Montpellier, Francia, que sin dudas se vieron volcadas indirectamente en este trabajo.

A mis padres, Alejandra y Mariano, quienes hicieron de mí una prioridad en sus vidas, siempre apoyaron y acompañaron todas mis ideas y procesos, y me formaron como la persona que soy. A mi familia en general que siempre está apoyando. Quiero destacar a mis tíos Alicia y Adrián, y mis primos Manuela y Pablo, que conjuntamente con mis padres, siempre están pendientes de mí, formando con mi abuela Blanca mi núcleo familiar más interno. También a la barra de primos Diego, Joaquín P., Federico W, Victoria, Guillermina, Nadia y Catalina; y a mis sobrinos Juan, Clarissa y Paz.

A mi amigo y colega Dr. Fernando Igoa, quien literalmente me acompañó en toda la carrera de grado y dimos conjuntamente los primeros pasos en la investigación científica, con quien pese a la distancia la cercanía se mantiene inalterada. También, agradecerles al resto de mis amigos más cercanos; Mariana B., Natalia, Antonella y Joaquín M, por todo lo compartido, quienes me acompañan en todas y con los que siempre puedo contar. Un agradecimiento especial también a Joaquín C. quién me acompañó gran parte de este proceso.

A la barra de la UTU que desde el bachillerato me acompañan y a sus docentes que sin dudas marcaron mi iniciación en la Química y la Física.

Por último, a las agencias financiadoras CAP, quien me becó como estudiante de Maestría y posteriormente como estudiante Doctorado, al PEDECIBA y a la ANII.

## Resumen:

En la presente tesis se realiza el estudio de diferentes modificaciones sobre titanatos laminares nanoestructurados, con alta relación de aspecto, obtenidas mayoritariamente por métodos hidrotermales. El objetivo de las modificaciones antes mencionadas es intentar lograr la correcta ingeniería de las propiedades físicas de los mismo apuntando a aplicaciones en energía solar.

Se presenta la preparación de los nanomateriales, su caracterización estructural y morfológica. Además, se evalúan las propiedades eléctricas, ópticas, optoelectrónicas, y se realizan los primeros ensayos en dispositivos fotovoltaicos. En paralelo, se desarrollan cálculos de primeros principios para obtener modelos que permitan establecer vínculos estructura-propiedad, de forma de ayudar a entender los procesos básicos que ocurren en el material y guiar eventualmente el diseño racional de los mismos.

Para la caracterización estructural se emplearon las técnicas de DRX, EXAFS y espectroscopía Raman. La morfología de los materiales fue evaluada mediante: SAXS, TEM y AFM. Las propiedades eléctricas fueron evaluadas por medio de espectroscopía de impedancia y las propiedades ópticas fueron estudiadas por técnicas de reflectancia difusa. Se emplearon también, espectroscopías IMVS e IMPS y curvas IV para el estudio de los prototipos de dispositivos fotovoltaicos.

En particular, se estudió la estructura y morfología de nanotubos de titanato de sodio (NaNT) proponiéndose un modelo estructural satisfactorio que permitiera explicar los complejos patrones de difracción y el espectro EXAFS. El modelo consiste en un dititanato  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  caracterizado por la presencia de pirámides de base cuadrada  $[\text{TiO}_5]$ . Una vez caracterizado completamente el sistema NaNT se procedió a estudiar modificaciones sobre los mismos con la intención de entender y manipular sus propiedades físicas, buscando el mejor aprovechamiento del espectro visible y la mejora en el transporte eléctrico. También, se buscó ensayar el desempeño fotovoltaico en celdas del tipo DSSC y QDSSC que utilizan como capa activa los semiconductores estudiados a lo largo de esta tesis.

A modo de resumen, las principales modificaciones ensayadas fueron: el dopado de nanotubos NaNT con metales de transición Fe, Cu y Ni, el decorado con puntos cuánticos CIS y puntos cuánticos NS-GQD, el intercambio iónico del catión presente en el espacio interlamina del NaNT por  $\text{Li}^+$ , así como ensayos preliminares de exfoliación sonoquímica asistida por surfactantes de los nanotubos NaNT.

En términos generales, se puede mencionar que se logró obtener sistemas que mejoran la conductividad eléctrica y el aprovechamiento de la radiación solar incidente en comparación con el sistema NaNT prístino, y en casi todos los casos se logró generar modelos DFT que ayudaran a comprender las nuevas propiedades.

Por último, en esta tesis se estudió a nivel teórico un sistema de titanato ultra miniaturizados formado por una cadena de poliedros  $[\text{TiO}_5]$ . Este sistema resulta un modelo básico de utilidad para entender sistemas más complejos basados en este tipo de poliedros, como lo son los estudiados en esta tesis.

## Abstract:

In the present thesis the study of different modifications on nanostructured lamellar titanates with high aspect ratio obtained mainly by hydrothermal methods is carried out. The objective of the modifications is to try to adjust their physical properties aiming to solar energy applications.

The thesis includes the preparation of nanomaterials, structural and morphological characterization, as well as electrical, optical, optoelectronic properties characterization and first tests on photovoltaic devices. In parallel, first principles calculations are carried out to obtain models that allow establishing structure-property links, in order to help to understand the basic processes that occur in the material and guide their rational design.

The techniques that were included for the structural characterizations were X-ray diffraction, EXAFS, and Raman spectroscopy. SAX, TEM and AFM were used for morphological characterizations. The study of electrical properties was carried out by means of impedance spectroscopy. Diffuse reflectance was used for the study of optical properties. IMVS/IMPS spectroscopies and IV curves were carried out for the study of devices.

In particular, the structure and morphology of sodium titanate (NaNT) nanotubes was studied, proposing a satisfactory model that would explain the complex diffraction patterns and the EXAFS pattern. The model consists of a dititanate  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$  characterized by the presence of square-based pyramids  $[\text{TiO}_5]$ . Once the NaNT system was characterized, modifications on them were studied with the intention of understanding and manipulating their physical properties, seeking the best use of the visible spectrum and the improvement in electrical transport. It was also sought to test the photovoltaic performance in cells of the DSSC and QDSSC type in cells that would have the semiconductors studied throughout this thesis as the active layers.

As a summary, the main modifications tested were the doping of NaNT nanotubes with transition metals Fe, Cu and Ni, the decoration with CIS quantum dots and NS-GQD quantum dots, the ion exchange of the cation present in the interlaminar space of the NaNT. by  $\text{Li}^+$ , as well as preliminary tests of surfactant-assisted sonochemical cleavage of NaNT nanotubes. In general terms, it can be mentioned that the modified systems could improve the electrical conductivity and the utilization of the incident solar radiation in comparison with the pristine NaNT system. In almost all the cases DFT models are presented in order to get better insights on the properties.

Finally, in this thesis an ultraminiaturized titanate system formed by a chain of polyhedra  $[\text{TiO}_5]$  was studied. This system is a basic utility model to understand more complex systems based on this type of polyhedra, such as those studied in this thesis.

# INDICE

INDICE .....	xi
Lista de abreviaturas: .....	xv
Capítulo I: Introducción, estado del arte y motivación de la tesis .....	1
1.1 Situación energética y cambio climático. ....	3
1.2 Breve reseña de las diferentes tecnologías de celdas fotovoltaicas.....	5
1.3 Estado del arte en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) y por puntos cuánticos (QDSSC).....	6
1.3.1 Generalidades de las celdas DSSC y QDSSC.....	6
1.3.2 Tendencias para el aumento de la eficiencia en DSSC y QDSSC.....	12
1.3.2.1 Co sensibilización .....	12
1.3.2.2 Dispersión de Luz.....	14
1.3.2.3 Construcción del fotoánodo.....	14
1.3.2.4 Ingeniería del semiconductor .....	16
1.3.2.5 Contraelectrodos: .....	18
1.3.2.6 Nuevos dispositivos: .....	19
1.4 Nanoestructuras derivadas de óxido de titanio .....	21
1.4.1 El dióxido de titanio .....	21
1.4.2 Estructuras laminares derivadas de óxido de titanio .....	25
1.5 Aspectos de Esta Tesis.....	28
1.6 Referencias.....	32
Capítulo II: Marco Teórico.....	35
2.1 Nanotecnología y propiedades emergentes de la nanoescala [1] .....	37
2.2 Comentarios acerca de la física de semiconductores.....	40
2.2.1 Semiconductores [2] .....	40
2.2.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos [2] .....	41
2.2.3 Junturas p-n en equilibrio [2] .....	42
2.2.4 Junturas p-n polarizadas [2] .....	44
2.2.5 Celdas solares de unión p-n [2] .....	47
2.2.6 Parámetros para la caracterización de performance en celdas solares.....	49
2.3 Celdas solares electrolíticas .....	50
2.3.1 Generalidades celdas DSSC y QDSSC .....	50
2.3.2 Transporte y separación de carga en celdas solares electrolíticas .....	54
2.4 Caracterización de celdas solares electrolíticas .....	56
2.4.1 Radiación solar y simuladores solares [15].....	56
2.4.2 Modelado eléctrico de una celda solar real .....	59

2.4.3 Espectroscopía de Impedancia[22] .....	62
2.5 Caracterización de propiedades de transporte en celdas solares.....	70
2.5.1 Procesos de recombinación.....	70
2.5.2 Tiempo de vida de los portadores .....	71
2.5.3 Dinámicas simples de generación de portadores [25].....	72
2.5.4 Modelado del transporte de carga en la celda. ....	73
2.5.5 Espectroscopias IMVS e IMPS .....	75
2.5.6 Solución a la ecuación de transporte para la respuesta IMVS e IMPS [25] .....	78
2.6 Propiedades Ópticas.....	79
2.6.1 Significado de las constantes ópticas [30].....	79
2.6.2 Propiedades ópticas de los semiconductores [32] .....	81
2.7 Teoría del Funcional de la Densidad.....	83
2.7.1 Fundamentos de DFT [34].....	83
2.7.2 Funcionales de Correlación e Intercambio [34].....	87
2.7.3 DFT+U[39] .....	88
2.7.4 Cálculo de propiedades ópticas en DFT [41].....	90
2.8 Referencias .....	94
<b>Capítulo III: Nanotubos de titanato de sodio como materiales semiconductores soporte en tecnologías fotovoltaicas. ....</b>	<b>97</b>
3.1 Introducción.....	99
3.2 Metodología.....	100
3.2.1 Síntesis .....	100
3.2.2 Caracterización Estructural y Morfológica .....	101
3.2.3 Caracterización eléctrica y óptica .....	102
3.2.4 Metodología computacional.....	103
3.3 Resultados y Discusión.....	104
3.3.1 Caracterización estructural.....	104
3.3.2 Determinación de Band gap óptico y modelado de la estructura electrónica ...	115
3.3.3 Propiedades eléctricas .....	116
3.3.4 Prototipo de celda solar .....	120
3.6 Conclusiones Parciales .....	126
<b>Capítulo IV: Propiedades ópticas y electrónicas de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y nanotubos de Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O dopados con metales de transición (Fe, Ni, Cu) .....</b>	<b>131</b>
4.1 Introducción.....	133
4.2 Metodología .....	134
4.2.1 Síntesis de los materiales.....	134

4.2.2 Caracterización estructural y morfológica .....	136
4.2.3 Propiedades ópticas.....	136
4.2.4 Propiedades eléctricas y dinámica de transporte .....	136
4.2.5 Simulación DFT de las propiedades electrónicas y ópticas .....	137
4.3 Resultados y Discusión.....	138
4.3.1 Caracterización estructural y morfológica de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> dopadas con Fe, Cu, Ni y nanotubos NaNT dopados con Fe, Cu, Ni .....	138
4.3.2 Propiedades ópticas de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> dopadas con Fe, Cu, Ni y nanotubos NaNT dopados con Fe, Cu, Ni .....	144
4.3.4 Modelos DFT .....	155
4.3.5 Propiedades eléctricas de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> dopadas con Fe, Cu, Ni y nanotubos NaNT dopados con Fe, Cu, Ni .....	162
4.3.6 Propiedades de transporte en celda NaNT-Ni.....	166
4.4 Conclusiones parciales .....	167
4.5 Referencias.....	169
<b>Capítulo V: Nanotubos de titanato de sodio decorados con puntos cuánticos inorgánicos (CIS) y grafénicos (NS-GQD).....</b>	<b>172</b>
5.1 Introducción.....	174
5.2 Metodología .....	175
5.2.1. Síntesis de los compósitos .....	175
5.2.1.1 Síntesis de nanotubos NaNT.....	175
5.2.1.2 Síntesis de puntos cuánticos CIS.....	175
5.2.1.3 Síntesis de puntos cuánticos de grafeno co-dopados con N,S [16] .....	176
5.2.1.4 Síntesis de compósitos NaNT-CIS.....	176
5.2.1.5 Síntesis de compósitos NaNT-NS-GQD [18].....	176
5.2.2 Caracterización de los compósitos .....	176
5.3 Discusión Sistema NaNT decorados con CIS.....	177
5.3.1 Caracterización estructural y morfológica sistema NaNT decorados con CIS. 177	
5.3.2 Caracterización óptica y eléctrica.....	184
5.4 Discusión compósitos NaNT-NS-GQD.....	191
5.4.1 Caracterización estructural y morfológica de compósitos NaNT-NS-GQD.....	191
5.4.2 Caracterización de propiedades ópticas y eléctricas de compósitos NaNT-NS-GQD.....	195
5.4.3 Ensayo de prototipo de celda.....	198
5.5 Conclusiones parciales: .....	202
5.5 Referencias.....	204
<b>Capítulo VI: Intercambio iónico en nanotubos de titanato de sodio con litio y ensayos de preparación de nanoláminas de titanato de sodio y litio.....</b>	<b>208</b>

<b>6.1</b>	<b>Introducción</b>	210
<b>6.2</b>	<b>Metodología</b>	210
6.2.1	Síntesis de nanoestructuras LiNT	210
6.2.2	Síntesis de nanoláminas de titanato de sodio	211
6.2.3	Preparación de nanotubos de titanato de hidrógeno	211
6.2.4	Preparación de nano láminas de LiNT a partir de síntesis hidrotermal.	211
6.2.5	Caracterización estructural y morfológica	211
6.2.6	Caracterización óptica y de dispositivos	212
<b>6.3</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	214
6.3.1	Estudio estructural y morfológico de nanotubos LiNT	214
6.3.2	Propiedades ópticas de nanotubos de titanato de litio e hidrógeno	217
6.3.3	Prototipo fotovoltaico para LiNT	218
6.3.4	Ensayo de preparación de nanoláminas de LiNT a partir de métodos hidrotermales:	222
<b>6.4</b>	<b>Conclusiones parciales</b>	225
<b>6.5</b>	<b>Referencias</b>	226
<b>Capítulo VII: Modelado de sistemas de baja dimensionalidad con entornos [TiO<sub>5</sub>]</b>		227
<b>7.1</b>	<b>Introducción</b>	229
<b>7.2</b>	<b>Metodología</b>	230
<b>7.3</b>	<b>Discusión</b>	232
7.2.1	Modelo Estructural	232
7.2.2	Propiedades mecánicas y enlace	235
7.2.3	Propiedades ópticas y electrónicas	239
7.2.4	Evaluación de la capacidad de sensibilización	241
<b>7.4</b>	<b>Conclusiones:</b>	244
<b>7.5</b>	<b>Referencias:</b>	246
<b>Capítulo VIII: Consideraciones generales, conclusiones globales y perspectivas</b>		249
<b>8.1</b>	<b>Consideraciones generales</b>	251
<b>8.2</b>	<b>Conclusiones globales</b>	253
<b>8.3</b>	<b>Perspectivas</b>	256
<b>8.4</b>	<b>Publicaciones en el marco de esta tesis</b>	257

## **Lista de abreviaturas:**

**CB:** banda de conducción

**CIS:** sulfuro de cobre e indio

**DFT:** teoría del funcional de la densidad

**DFTB:** teoría del funcional de la densidad basado en enlace fuerte

**DOS:** densidad de estados electrónica

**DRX:** difracción de rayos X

**DSSC:** celdas solares sensibilizadas por colorante

**EDS:** espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

**EI:** espectroscopía de impedancia

**EtOH:** etanol

**EXAFS:** espectroscopía de absorción de rayos X de estructura extendida.

**FF:** factor de llenado/fill factor

**FTO:** óxido de estaño dopado con flúor

**GGA:** aproximación de gradientes generalizados

**GQD:** punto cuántico de grafeno

**HNT:** nanotubo de titanato de hidrógeno

**HOMO:** orbital molecular más alto ocupado

**IMPS:** espectroscopía de fotocorriente modulada en intensidad

**IMVS:** espectroscopía de fotovoltaje modulada en intensidad

**IRENA:** International Renewable Energy Agency

**IV:** corriente voltaje

**LiNS:** nanoláminas de titanato de litio

**LiNT:** nanotubos de titanato de litio

**LUMO:** orbital molecular más bajo sin ocupar

**NaNs;** nanoláminas de titanato de sodio

**NaNt:** nanotubo de titanato de sodio

**NHE:** electrodo normal de hidrogeno

**NSGQD:** puntos cuánticos de grafeno dopado con nitrógeno y azufre.

**PAW:** método del proyector de ondas aumentadas

**PBE:** Perdew-Burke-Ernzerhof.

**PSC:** celdas solares de perovskitas

**QD:** quantum dot o punto cuántico

**QDSSC:** celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos

**SAXS:** dispersión de rayos X a bajo ángulo

**SEM:** microscopia electrónica de barrido

**SQ:** Shockley-Queisser

**TBA:** tetrabutil amonio

**TEM:** microscopia electrónica de transmisión

**TGA:** análisis termogravimétrico

**VASP:** Vienna Ab initio Simulation Package

**VB:** banda de valencia



# **Capítulo I: Introducción, estado del arte y motivación de la tesis**

**1.1 Situación energética y cambio climático**

**1.2 Breve reseña de las diferentes tecnologías de celdas  
fotovoltaicas**

**1.3 Estado del arte en celdas solares sensibilizadas por colorantes  
(DSSC) y por puntos cuánticos (QDSSC)**

**1.4 Nanoestructuras derivadas de óxido de titanio**

**1.5 Aspectos considerados en esta Tesis**

**1.6 Referencias**

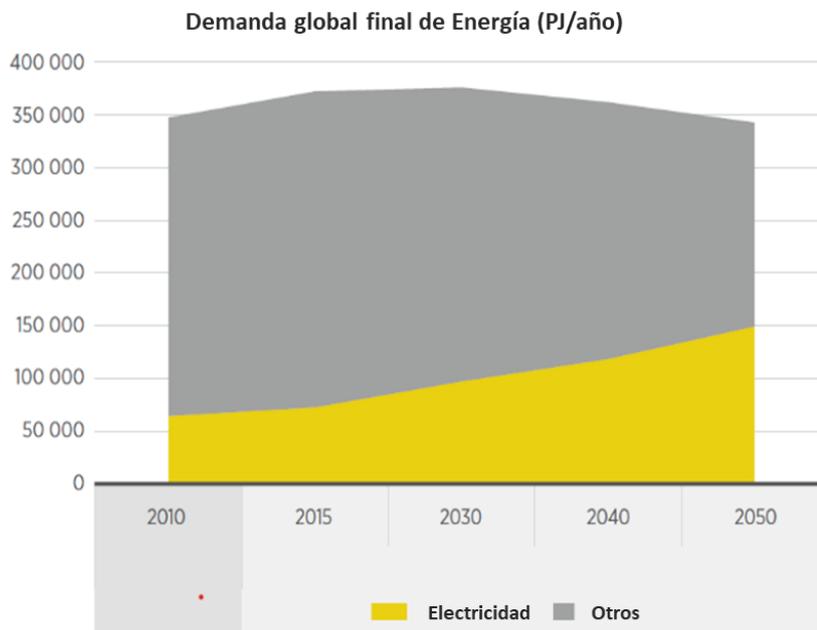


## 1.1 Situación energética y cambio climático.

A pesar de la creciente evidencia del cambio climático causado por la actividad humana, las emisiones globales de CO<sub>2</sub> han aumentado 1.5% anualmente en promedio durante la última década de acuerdo a los informes del *Global Carbon Project* [1].

Si esta situación no es atendida las emisiones podrían contribuir a un aumento de la temperatura de entre 4-5°C de calentamiento global en promedio para el año 2100, causando significantes impactos en el ambiente y los sistemas socio-económicos [2].

Para cumplir el objetivo propuesto por el *Acuerdo de París* de mantener el aumento de la temperatura global por debajo de 2°C es necesario que el sistema energético global experimente una transformación profunda. Esta transformación consistirá en pasar de un sistema basado en gran parte de los combustibles fósiles a uno que mejore la eficiencia energética y se base en energías renovables. La IRENA (International Renewable Energy Agency) en sus proyecciones realizadas en 2018 [2, 3] estima que para el año 2050 el consumo de energía eléctrica se verá prácticamente duplicada, debido al crecimiento industrial y poblacional (ver **Figura 1.1**).



**Figura 1.1** Proyección de la demanda de energía eléctrica y demanda energética global. (Fuente: modificado de IRENA2018).

Ante esta situación, se propone una hoja de ruta en la que se especifica que para poder mantenernos dentro del marco del *Acuerdo de París* el 65% de la energía debería provenir de fuentes renovables. En esta ruta, se explicita la importancia de que las estrategias de transformación de la matriz energética lleven consigo un proceso de descarbonización. Es importante agregar a lo antedicho que, si bien existe una demanda energética inminente en aumento, aún hoy en día existen 733 millones de personas (aprox. 10% de la población mundial) que no poseen acceso a la electricidad. Se espera que este número continúe disminuyendo progresivamente y de acuerdo con las actuales políticas se estima que para el año 2030 disminuirá a 660 millones (aprox 8% de la población mundial).

De entre todas las fuentes renovables se espera que las energías solar y eólica dominen el crecimiento de las fuentes renovables en el sector eléctrico contribuyendo a la descarbonización. Se estima que la capacidad fotovoltaica se incremente siete veces para el año 2030 y por veinte veces para el año 2050. En este contexto, se prevé que Asia continúe dominando el mercado con mayor crecimiento centrado en la India y China, generando el 50% de la capacidad fotovoltaica del planeta [3].

Aunque el desarrollo de la energía fotovoltaica ha progresado muy exitosamente en los últimos años, todavía continúan habiendo obstáculos para su crecimiento. Algunos de ellos vinculados al desarrollo de las propias tecnologías empleadas (tanto desde un punto de vista básico como aplicado), al almacenamiento de la energía generada, problemas de conexión con las redes, falta de personal calificado, y falta de políticas que propicien su desarrollo.

En el 2008 en nuestro país fue realizado el primer mapa solar, relevado por el grupo liderado por el Dr. Gonzalo Abal de la Facultad de ingeniería-Udelar, con el apoyo del MIEM (Ministerio de Industria, Energía y minería). En 2017, luego de 15 años de recolección de información satelital se elabora una segunda versión del mismo [4]. La caracterización del recurso a lo largo de todo el territorio nacional constituye un insumo fundamental para el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas.

## 1.2 Breve reseña de las diferentes tecnologías de celdas fotovoltaicas

El desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas tiene sus inicios en 1839 con Alexandre Becquerel, quien observó la aparición de corrientes eléctricas a partir de ciertas reacciones químicas bajo la acción de la luz. Observaciones similares fueron hechas durante varias décadas posteriores sobre muestras de selenio sólido. Pero no fue hasta después de 1940 donde se desarrollaron los primeros dispositivos a base de silicio, logrando eficiencias del 6% [5].

Todas las tecnologías relacionadas con la captación de energía solar para la generación de energía eléctrica se describen como fotovoltaicas. A su vez, dichas tecnologías se pueden subdividir en: cristalinas, de película delgada, semiconductores compuestos y basadas en nanotecnología [6].

La primera generación de celdas fotovoltaicas emplea uniones p-n de estructuras cristalinas de silicio. Entre ellas se distinguen las celdas de silicio monocristalinas, siendo las más eficientes, con eficiencias que alcanzan hasta el 25%, y las más abundantes del mercado. El proceso de preparación de estos monocristales se realiza por el método de Chocralsky [7] el cual lleva a elevados costos por lo que las tecnologías que empleaban silicio policristalino supieron competir en el mercado por su relativo bajo costo. Estas últimas celdas logran alcanzar eficiencias de 15% [6].

La segunda generación de celdas fotovoltaicas se basa en celdas del tipo película delgada o de capa fina. Esta generación tuvo por objetivo la reducción de costos respecto a la primera generación sin comprometer las eficiencias y cuidando al ambiente. A diferencia de las celdas basadas en silicio, donde las porciones de semiconductores son flanqueadas entre paneles de vidrio para crear los módulos, los films finos se depositan sobre vidrio o acero inoxidable mediante técnicas de sputtering. Estos films, suelen ser de espesor menor a 10  $\mu\text{m}$  (mientras que las de Si suelen tener varios cientos de micrómetros de espesor). Cuando los films son depositados sobre acero inoxidable los dispositivos ganan flexibilidad. Al emplear poco material y usar técnicas más económicas reducen considerablemente los costos de producción.

Sin embargo, al poseer un significativo menor espesor la absorción de luz resulta menos eficiente. Por esta razón suelen depositarse varias capas de materiales diferentes lo que ha permitido lograr evolucionar desde eficiencias casi nulas a eficiencias de entre 15-

20%. Entre las tecnologías de capa fina se destacan las de silicio amorfo, celdas finas policristalinas de Si sobre un sustrato de bajo costo, las basadas en heterouniones  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}_2$  y  $\text{CdTe}/\text{CdS}_2$  [6].

Las celdas solares de tercera generación están destinadas a lograr una alta eficiencia y un bajo costo. Para ello se utilizan nanopartículas semiconductoras, con las que se espera que esta tecnología sea capaz de superar el límite de eficiencia de Shockley-Queisser, que establece que para una unión p-n la máxima energía convertida sería del 33.7% para un band gap de 1.34 eV, aplicado a sistemas monocelulares [8, 9]. Las categorías de celdas solares de tercera generación incluyen celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC), celdas solares orgánicas y celdas solares de perovskita híbridas. Las mayores eficiencias obtenidas hasta ahora han alcanzado alrededor del 15 % en el caso de las DSSC [10], y para los QDSSC, se ha logrado entre el 8 y el 10 % [11]. Aún así, se cree que los esfuerzos en curso para lograr una mayor eficiencia utilizando colorantes, contraelectrodos y electrolitos novedosos conducirán a dispositivos altamente estables, de bajo costo y de mayor eficiencia. En el caso de las celdas solares orgánicas, un donante orgánico y moléculas aceptoras están actuando en la capa activa, ya sea como bicapa o heterounión bulk preparada a través de métodos de deposición basados en soluciones. Hasta la fecha, se ha logrado obtener eficiencias del orden de 10-15 % [12]. Las celdas solares de perovskita (PSC), de reciente aparición con haluros de perovskita orgánicos-inorgánicos híbridos, como  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) como capa activa, han logrado alcanzar una eficiencia superior al 20 % [13].

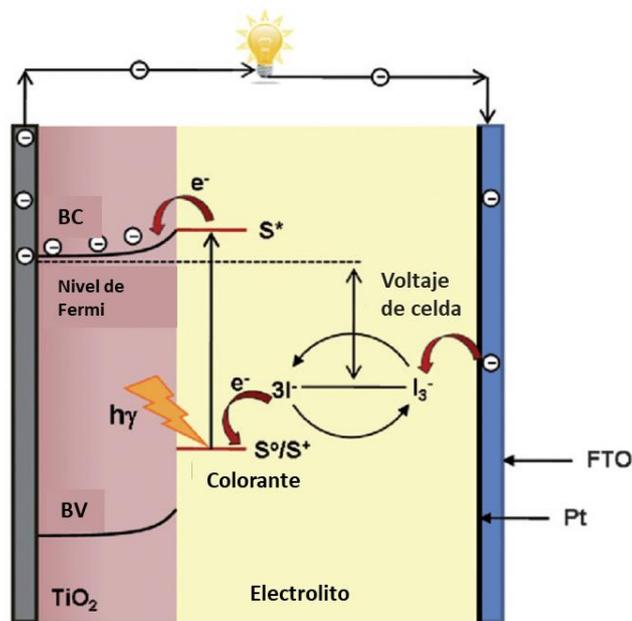
### **1.3 Estado del arte en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) y por puntos cuánticos (QDSSC)**

#### **1.3.1 Generalidades de las celdas DSSC y QDSSC.**

La ventaja comparativa de las celdas DSSC y QDSSC frente a las celdas convencionales basadas en silicio es la sustancial reducción de costos debido al uso de materiales económicos y procedimientos de manufacturación considerablemente más sencillos.

Las celdas solares sensibilizadas por colorante están compuestas principalmente por una capa de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como material semiconductor. El óxido de titanio es usualmente utilizado como base de pintura en la industria, y se caracteriza por su baja toxicidad.

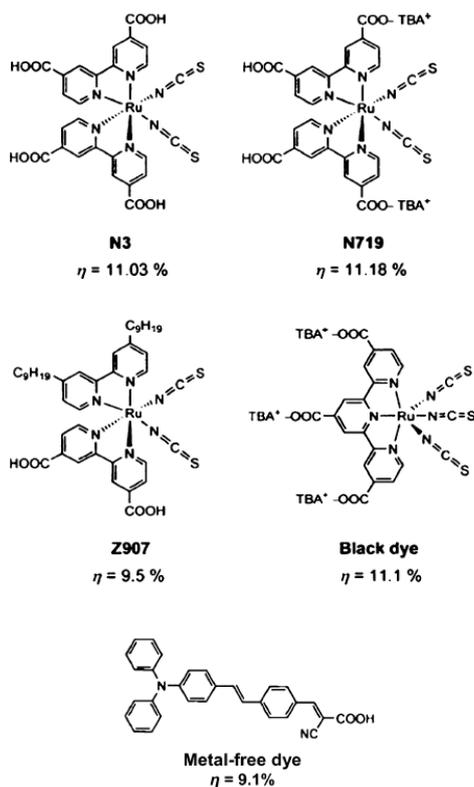
El principio de funcionamiento de las celdas DSSC se ilustra en la **Figura 1.2**. El dispositivo cuenta con un fotoánodo semiconductor nanoestructurado de óxido de titanio depositado sobre un sustrato conductor y recubierto por una monocapa de colorante. La fotoexcitación del colorante provoca una transición HOMO-LUMO en el mismo que luego resulta en la inyección de un electrón en la banda de conducción del semiconductor debido a la parcial superposición de las bandas LUMO entre el colorante y la banda de conducción del semiconductor. Para que esto sea posible se requiere que la energía del LUMO del colorante sea apenas mayor que la energía de la banda de conducción del semiconductor de óxido de titanio.



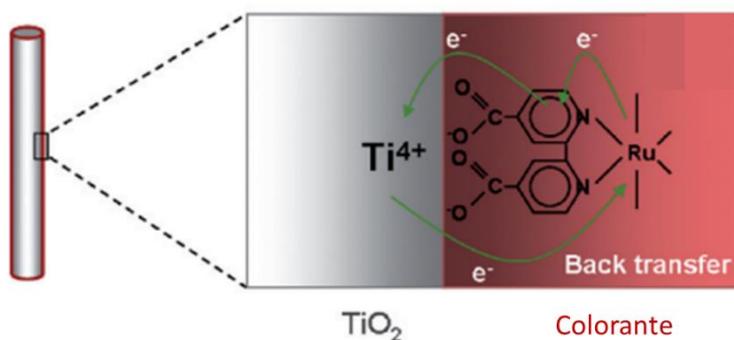
**Figura 1.2** Esquema básico de funcionamiento de una DSSC (modificado de[14]).

Los colorantes más empleados son complejos de rutenio, por ejemplo, el N719, N3, black-dye y Z907 (consultar estructuras en **Figura 1.3**), los cuales se anclan a la superficie de  $\text{TiO}_2$  mediante los grupos carboxilato de los ligandos del tipo bipyridina. La absorción en la región visible se debe a una transferencia de carga del tipo metal-ligando en el colorante. Los grupos carboxilato están directamente coordinados a los átomos de la superficie del semiconductor generando el contacto electrónico entre la molécula de

colorante y el semiconductor. La inyección electrónica se da desde el orbital del ligando bipyridina hacia los orbitales que conforman la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . En la reacción de recombinación (no deseada, ya que es perjudicial para el funcionamiento del dispositivo) los electrones se inyectan desde la banda de conducción a los orbitales d del  $\text{Ru}^{3+}$  (ver **Figura 1.4**).



**Figura 1.3.** Estructuras de algunos colorantes más destacados (modificado de [14]).



**Figura 1.4.** Transferencia electrónica en la interface correspondiente a un complejo de rutenio anclado a la superficie de  $\text{TiO}_2$  (modificado de [14]).

Debido al buen acoplamiento electrónico entre los orbitales mencionados, la inyección de electrones desde el colorante excitado hacia el  $\text{TiO}_2$  es del orden de los femto-segundos.

Por el contrario, la reacción de recombinación involucra a los orbitales d localizados en el metal del complejo de  $\text{Ru}^{3+}$ , cuyo solapamiento con la banda de conducción es pobre.

En el siguiente capítulo se desarrollará más exhaustivamente el estudio de la cinética y dinámica de inyección de carga.

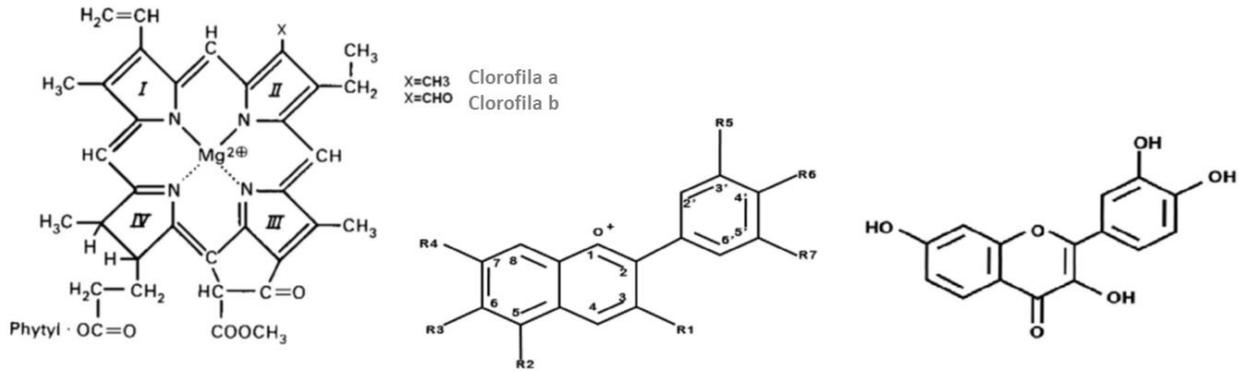
Luego de la inyección, el colorante es regenerado por un electrón donado por el electrolito, típicamente el par  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , convirtiéndose el  $\text{I}_3^-$  en  $\text{I}^-$ , luego el  $\text{I}_3^-$  se regenera por la adición de un electrón aportado por el cátodo, usualmente de platino depositado sobre un vidrio conductor. El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) queda determinado por la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito.

Estas celdas fueron primeramente introducidas por 1991 by O'Regan and Grätzel[15], el desarrollo y estudio de estas celdas permitió aumentar las eficiencias desde 7% en 1991 a 13% en 2014 [16].

Los sensibilizadores más exitosos en términos de eficiencia y estabilidad se basan en compuestos de rutenio (Ru) de bipyridilo por su estabilidad, mayor absorción en el rango visible del espectro solar, excelente inyección de electrones y transferencia eficiente de carga de metal a ligando llegando a ser capaces de lograr eficiencias de conversión superiores al 10% [17]. Sin embargo, la preparación normalmente requiere procedimientos de varios pasos y tiempo, métodos cromatográficos, además de relativos altos costos por la presencia del Ru [18].

Otra opción es emplear colorantes orgánicos como ftalocianina, cianina, xanteno, la cumarina, etc. Sin embargo, su performance es algo más deficiente debido a la baja energía de enlace con el  $\text{TiO}_2$ , relativa baja absorción de luz y la consecuente baja transferencia de carga [19]. Estos colorantes orgánicos utilizados en DSSC a menudo se parecen a los colorantes que están presentes en productos naturales como flores, hojas, frutas, etc. A diferencia de los colorantes sintéticos, los colorantes naturales están ampliamente disponibles, son fáciles de preparar, económicos, no tóxicos, respetuosos con el medio ambiente y completamente biodegradables. Sin embargo, haciendo uso de colorantes naturales se han logrado eficiencias relativamente bajas, que rondan el 2% [17].

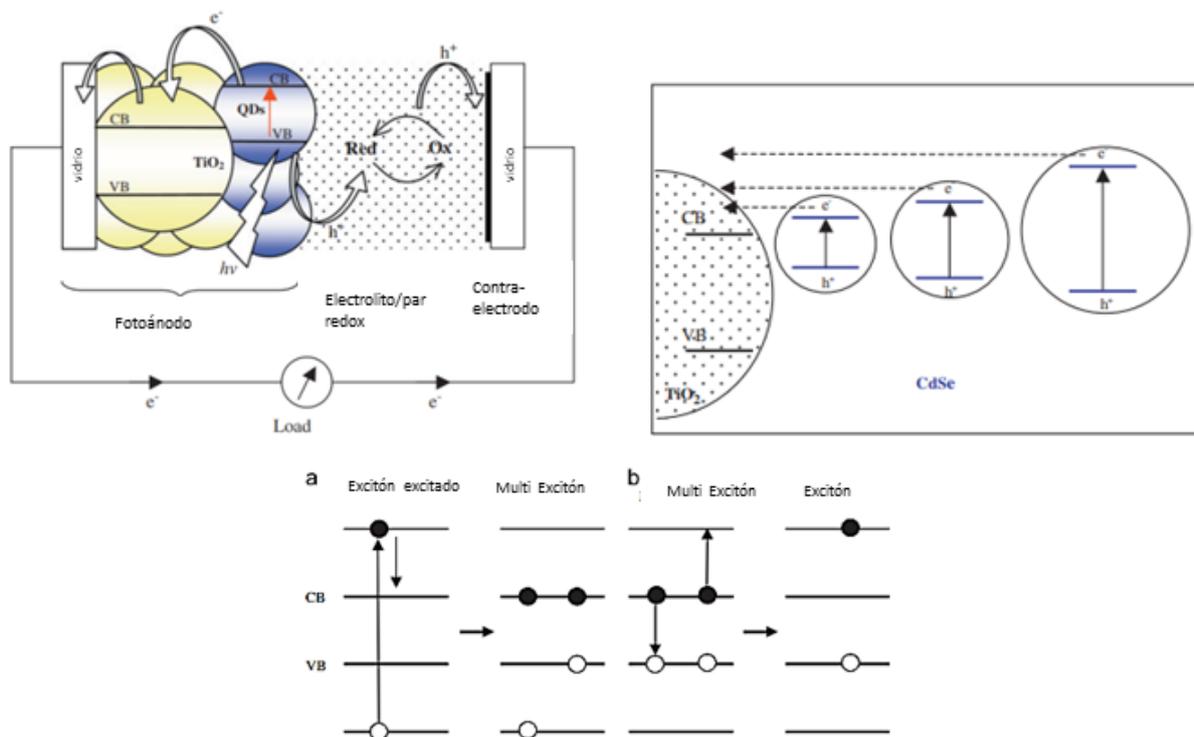
Los colorantes orgánicos más explorados suelen pertenecer a los grupos de las clorofilas, flavonoides y antocianinas. (ver estructuras en la **Figura 1.5**)



**Figura 1.5.** Clorofilas a y b (imagen de la izquierda). En la figura del medio se presenta la estructura base de la antocianina donde los grupos R pueden ser sustituidos por H, OH, OCH<sub>3</sub> dependiendo del colorante y los números pueden ser sustituidos por grupos hydroxílicos. La figura de la derecha se corresponde con la estructura de los flavonoides (modificado de [17]).

Las celdas solares sensibilizadas por quantum dots operan con un mecanismo completamente análogo al de las celdas DSSC, pero empleando puntos cuánticos inorgánicos en vez de complejos de coordinación como sensibilizantes (esquema en **Figura 1.6**). La utilización de puntos cuánticos permite la posibilidad de modificar la banda de absorción del sensibilizante, mediante la variación del tamaño del mismo, debido a efectos de confinamiento cuántico (a menor tamaño mayor ancho de band gap del quantum dot). Además algunos puntos cuánticos presentan la posibilidad de generar multiexcitones a partir de un único fotón incidente [20].

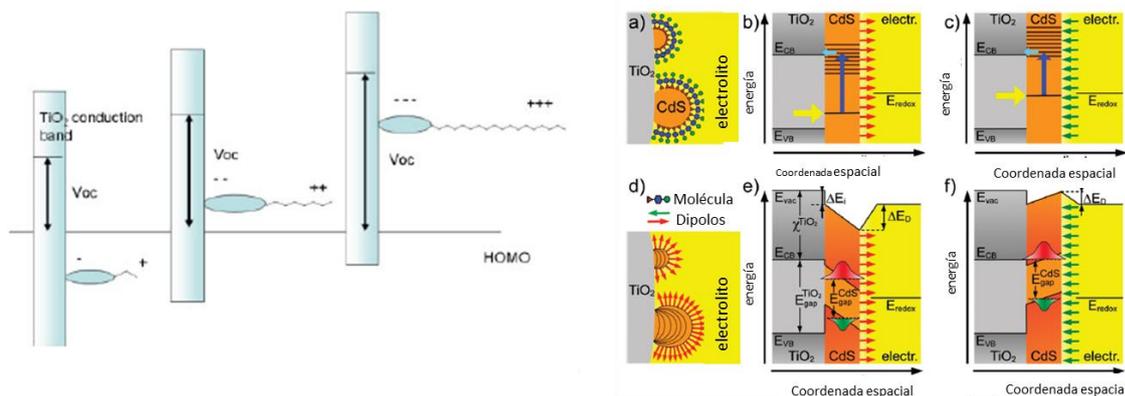
El mecanismo más común para la generación de multiexcitones se da mediante incidencia de un portador “caliente” que genera un impacto ionizante produciendo más de un par electrón-hueco. Cuando la radiación solar es absorbida, los fotones con energía mayor que la de la banda prohibida tienen la capacidad de generar electrones y huecos, el exceso de energía del fotón respecto a la banda prohibida, se manifiesta como energía cinética del portador y puede ser mayor a la de la red (de allí el término portador caliente). El proceso inverso recibe el nombre de Auger, donde a partir de varios pares electrón hueco, se puede generar un único par electrón-hueco energético. Queda claro que para un buen funcionamiento de una QDSSC multiexcitónica el proceso de generación de multiexcitones debe primar frente al Auger. Predicciones teóricas estiman una eficiencia de hasta 44% para celdas solares con generación de multiexcitones [21].



**Figura 1.6** A la izquierda esquema de funcionamiento de celda QDSSC. A la derecha diagrama ilustrativo del efecto de confinamiento cuántico (el tamaño de los círculos no condice con el tamaño del punto cuántico, es inversa la relación) y abajo esquema de generación de multiexcitones.(modificado de [20]).

Un aspecto interesante de estas tecnologías es la posibilidad de modificar el voltaje de circuito abierto mediante la introducción de los llamados band bendings. Está estudiado que la presencia de dipolos eléctricos adsorbidos sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  son capaces de generar corrimientos sistemáticos en el borde de la banda de conducción (ver **Figura 1.7**) [22]. Además, cuando se emplean puntos cuánticos estos también pueden ser recubiertos por moléculas dipolares y generar un band bending, esto puede ser aprovechado para mejorar los alineamientos entre los estados del quantum dot y la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Como tendencias generales se observa que cuando los momentos dipolares moleculares apuntan hacia a fuera del quantum dot los niveles del mismo se corren sistemáticamente a energías más bajas (**Figura 1.7 b**) y e)), si el dipolo se orienta de forma opuesta los niveles se corren sistemáticamente a energías superiores(**Figura 1.7 c**) y f)) [23], según se muestra en la **Figura 1.7**<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Notar que los dipolos en la Figura 1.7 se encuentran representados según la convención usual química, es decir desde la carga positiva a la carga negativa.



**Figura 1.7.** A la izquierda Band bending en TiO<sub>2</sub> debido a la presencia de dipolos moleculares en la superficie (modificado de [22]). A la derecha efecto de dipolos moleculares sobre superficie de quantum dot en los niveles energéticos del mismo con respecto a los del semiconductor (modificado de [23]).

### 1.3.2 Tendencias para el aumento de la eficiencia en DSSC y QDSSC

#### 1.3.2.1 Co sensibilización

Es deseable que el sensibilizante sea capaz de absorber radiación tanto en la región visible hasta el infrarrojo cercano hasta una longitud de onda de aproximadamente 920 nm. Como se mencionó en el apartado anterior los colorantes más empleados son del tipo complejos de rutenio, por ejemplo, el N719, N3, blackdye y Z907 por su buena capacidad de transferencia de carga. Sin embargo, su alto costo y disponibilidad limitada del Ru y los pasos sintéticos complejos para su producción hacen que sea deseable buscar nuevas alternativas. Por lo que se busca usar colorantes libres de metales.

Una estrategia es co-sensibilizar combinando dos colorantes de colores complementarios mediante una sensibilización pancromática. A modo de ejemplo se pueden obtener eficiencias de 7.8% combinando dos colorantes que por separado daban eficiencias de 3.5% y 7% [24]. Esta estrategia se puede ampliar y utilizar múltiples colorantes obteniéndose mejores resultados que con los colorantes individuales [25]. Es importante destacar que para obtener una efectiva cosensibilización no solo es importante la complementariedad de espectros, sino también debe existir una compatibilidad química con el óxido de titanio, un elevado coeficiente de extinción molecular para prevenir

posibles interferencias e idealmente debe prevenir la recombinación del electrón fotogenerado.

En algunos casos para prevenir la interacción entre los colorantes la estrategia consiste en separarlos espacialmente mediante capas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). De esta forma se obtiene un sistema del tipo  $\text{TiO}_2/\text{colorante}_1/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{colorantes}$  [26]. También es posible prescindir de esta capa intermedia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , haciendo uso de un principio similar al de la cromatografía aprovechando la distinta afinidad de los colorantes, los colorantes se adsorben secuencialmente mediante un procedimiento relativamente complejo pero logrando obtener eficiencias de 11.5% [27].

Otra estrategia consiste en co-sensibilizar utilizando puntos cuánticos de otros materiales semiconductores o grafénicos. La ventaja de estos materiales es que a diferencia de los colorantes orgánicos no se generan tan frecuentemente agregados de colorante en la superficie de  $\text{TiO}_2$  y poseen una mayor foto estabilidad. Aunque quizás las características más interesantes de los puntos cuánticos es la posibilidad de tunear el band gap de los mismos por efectos de confinamiento cuántico, la posibilidad de generar múltiples excitones a partir de un único electrón incidente y poseer coeficientes de extinción molecular aún más elevados que el de los colorantes tradicionales [28].

De los puntos cuánticos más comúnmente empleados, los calcogenuros de cadmio se destacan como son CdS, CdSe y CdTe. Incluso estos puntos cuánticos suelen emplearse en cascada  $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$  obteniéndose incluso mejores resultados debido a que las energías de las bandas de conducción siguen la tendencia  $\text{CdTe} > \text{CdS} > \text{TiO}_2$  lo que favorece la transferencia de carga muy eficientemente [29].

La co-sensibilización no solo tiene como efecto el aumento de la fotocorriente generada sino que también los sensibilizantes terminan formando una monocapa compacta en la superficie que previene la transferencia de electrones hacia el electrolito incrementando el voltaje de circuito abierto de la celda [30]. En este mismo sentido, se ven aumentados los tiempos de vida de los portadores de carga en el dispositivo [29].

### **1.3.2.2 Dispersión de Luz**

Para aumentar la capacidad de absorber luz del sistema una posible opción sería incrementar el espesor del film, pero esto contribuiría a aumentar la distancia de transporte de los electrones y por ende su tasa de recombinación. Una posible alternativa, es aumentar el camino óptico de la luz, mediante el aumento de la dispersión difusa en los films de TiO<sub>2</sub> [31].

Una posibilidad para aumentar la dispersión de luz es incorporar partículas más grandes que sean capaces de aumentar la dispersión de luz. Basados en la teoría de Mie y simulación computacional se vio que una posible mezcla de nanopartículas pequeñas del entorno de 20 nm de diámetro mezcladas con nanopartículas más grandes del entorno de 250-300 nm de diámetro puede provocar un aumento en la dispersión de la luz de hasta un 33% [32].

Además de introducirse partículas más grandes, existen otros mecanismos para favorecer la dispersión de la luz como agregar una capa de recubrimiento de TiO<sub>2</sub> encima de la capa activa para favorecer la dispersión. Teniendo en cuenta esto, se lograron obtener celdas con eficiencias de 11.5% [33]. Estrategias más recientes, consisten en emplear arreglos tridimensionales de TiO<sub>2</sub> (por ejemplo arreglos ordenados de nanotubos crecidos electroquímicamente) para aumentar la dispersión de la luz [31].

### **1.3.2.3 Construcción del fotoánodo**

Como se verá en mayor detalle en el próximo capítulo, las celdas DSSC y QDSSC se caracterizan por procesos de transferencia de carga interfaciales. Estos procesos cobran mayor protagonismo que en las celdas solares convencionales debido a la inmensa área superficial que aportan las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con permeación del electrolito.

Se ha estudiado que, bajo iluminaciones moderadas, trabajando en el punto de máxima potencia o en condiciones de circuito abierto la recombinación mayoritaria se da en la interfase FTO/electrolito en el fotoánodo. Para prevenir estos procesos, se suele emplear una capa compacta con nanopartículas de 100 nm de TiO<sub>2</sub> para bloquear el contacto directo entre el FTO y el electrolito [31]. También se han empleado capas compactas

basadas en óxido de zinc que además de bloquear los procesos de recombinación conducen a electrodos de muy baja resistencia y favorecen los procesos de transferencia de carga en la capa de  $\text{TiO}_2$ .

También para prevenir fenómenos de recombinación en la interfase  $\text{TiO}_2$ /electrolito se han ensayado exitosamente el recubrimiento con capas de aislantes como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ . La condición fundamental para el correcto funcionamiento de esta capa aislante es que la banda de conducción de estos óxidos sea más negativo que la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y el LUMO del colorante [34].

Otro aspecto interesante que ha logrado mejorar las propiedades foto catalíticas del  $\text{TiO}_2$  al igual que mejorar sus propiedades electrónicas es la hidrogenación parcial de los mismos. Dicha hidrogenación conduce a distorsiones reticulares en la superficie de las nanopartículas generando estados intermedios en el gap electrónico. Esto condujo a aumentos significativos de las fotocorrientes.

La mejora se atribuyó principalmente a la alta densidad de donores, la disminución de band gap y el corrimiento positivo de la energía de banda plana de H- $\text{TiO}_2$  que promueve la fuerza impulsora para la inyección de electrones.

Además de la hidrogenación, el tratamiento con ácido es un método alternativo para aumentar el rendimiento de las DSSC. El tratamiento con ácido introduce protones ( $\text{H}^+$ ) en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Este proceso de protonación cambia la morfología de la superficie, modifica la banda de conducción y mejora el acoplamiento electrónico con el colorante. Se encontró que la superficie de la capa compacta de  $\text{TiO}_2$  tratada con ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resultó en una superficie más rugosa y con mayor cantidad de grupos hidroxilo. La superficie rugosa aumentó el área de la superficie, mientras que los grupos hidroxilo dieron lugar a la formación de enlaces Ti-O-Ti que mejoraron la adherencia de la capa compacta con la película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . Se encontró que la protonación de la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$  provocó un cambio positivo del borde de la banda de conducción y una tasa de recombinación de carga más lenta en un factor de 5 así como un correspondiente aumento en el Voc de 50 mV (en torno al 10%) [35].

#### 1.3.2.4. Ingeniería del semiconductor

Como se comentó anteriormente la función del fotoánodo es la colección de los electrones foto inyectados desde el colorante, y su posterior transporte, por lo cual es fundamental que éste posea buenas propiedades de conducción. Para mejorar estas propiedades se deben disminuir al máximo defectos introducidos por fronteras de granos, imperfecciones superficiales, entre otros, que actúan como sitios trampa para los electrones, disminuyendo así la recolección efectiva de los mismos [14].

En esta línea, se propuso llevar adelante la síntesis de nanoestructuras de alta relación de aspecto, preferiblemente unidimensionales como son los nanotubos y los nanorods, ya que en dichas estructuras se favorece la conducción unidireccional y se disminuyen las interacciones intercrystalitas que empobrecían la conducción. Por lo que el control de la morfología del material nanoestructurado tiene un rol fundamental en el funcionamiento del dispositivo.

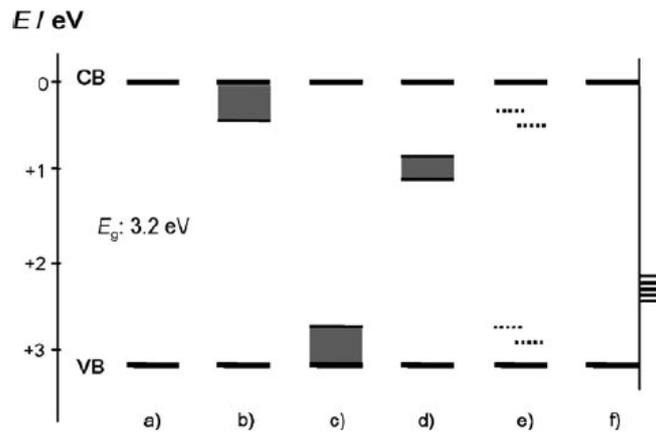
Entre los métodos de obtención de nanotubos se destacan los métodos de anodización electroquímica de titanio, que consiste en una compleja deposición de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos de titanio empleando electrolitos de flúor [36] y los métodos hidrotermales alcalinos primeramente propuestos por Kasuga y colaboradores [37].

Con respecto a estos últimos métodos, han surgido numerosos trabajos en los cuales se investiga la influencia de distintos parámetros de reacción en las características de los productos, siendo las conclusiones no siempre concordantes. Además, estudios han demostrado que el dopado de dióxido de titanio con litio mejora las propiedades de conducción debido a que los átomos de litio actúan pasivando los estados trampa y disminuyendo así la recombinación electrón-hueco [38]. Sin embargo, los nanotubos poseen una menor área superficial que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , por esta razón la cantidad de colorante a adsorberse puede verse resentida. Naturalmente, al aumentar el tamaño del tubo y diámetro de poro se pueden mejorar las áreas superficiales, además de mejorar los tiempos de vida de los electrones y las longitudes de difusión [39]. Otra opción para aumentar el área superficial es decorar los nanotubos con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , obteniendo eficiencias de 9.8% superiores a la eficiencia obtenida de 4.8% sin decorar [40].

Otra estrategia consiste en modificar las propiedades electrónicas del semiconductor. El dióxido de titanio se caracteriza por ser un semiconductor de tipo n con su banda de conducción dominada principalmente por estados 3d del Ti y su banda de valencia por estados 2p del O. El TiO<sub>2</sub> tanto para sus polimorfos rutilo y anatasa presentan un gap electrónico de aproximadamente 3.0 y 3.2 eV respectivamente [41], el cual es lo suficientemente grande como para poder ser activado bajo la incidencia de radiación visible, y este gap puede aumentar incluso por efectos de confinamiento cuántico. Es interesante entonces ensayar rutas que sean capaces de modificar esta estructura electrónica ya sea por la inclusión de bandas de dopaje o provocando corrimientos en las posiciones absolutas de las bandas de conducción y valencia que como se verá más adelante también repercutirán en parámetros como el Voc de la celda fotovoltaica.

Uno de los dopados más comunes es la formación de la especie Ti<sup>3+</sup> por la liberación irreversible de O<sub>2</sub> por calentamiento en atmosfera inerte. Estas especies, que suelen formarse en regiones superficiales, pueden llegar a sustituir hasta el 1% de las especies Ti<sup>4+</sup>. Los materiales reducidos suelen presentar mayores conductividades y mejor absorción de luz debido a la inclusión de nuevas bandas de dopaje en la estructura electrónica que se extiende aproximadamente 0.5 eV por debajo de la banda de conducción [41], ver **Figura 1.9 b** .

Se ha estudiado que el dopado con N y C es capaz de correr hacia energías mayores la banda de valencia por mezclado de estados (ver **Figura 1.9 c**) y se menciona como ejemplo de todas las posibles modificaciones ilustradas en la **Figura 1.9**.



**Figura 1.9.** Esquema ilustrativo donde se muestran las diferentes posibilidades para modificar la estructura de bandas del TiO<sub>2</sub>. a) estructura de TiO<sub>2</sub> prístino b) disminución del borde de la banda de conducción por mezclado de estados c) aumento del borde de la banda de valencia por mezclado de estados d) creación de bandas discretas en el gap e) dopaje discreto y f) dopados de superficie. (Imagen modificado de [41])

Entre los dopantes más estudiados se listan varios iones metálicos 3d (Cu, Co, Ni, V, Cr, Mn, Fe, Mo, Nb, Ru, Au, Ag, Pt) y no metales como (N, S, C, B, P, I, F). Se ha visto que la mayor reducción del gap electrónico se observa en los casos de dopado con N por un efectivo mezclado de estados 2p de O con los de N.

Los dopajes con metales de transición han mostrado la aparición de estados localizados alrededor del dopante [42]. A medida que aumenta el número atómico del dopante, el nivel localizado se desplaza hacia energías más bajas y las densidades electrónicas alrededor del dopante aumentan en la banda de valencia y disminuyen en la banda de conducción en comparación con el caso de TiO<sub>2</sub> prístino. Si bien varios autores han informado que el dopaje con iones metálicos mejora la fotoactividad de TiO<sub>2</sub>, también hay considerables inconvenientes como inestabilidad térmica y menor tiempo de vida de los electrones [43].

### 1.3.2.5 Contraelectrodos:

Las celdas solares DSSC y QDSSC pueden operar tanto en iluminación frontal como reversa. Se entiende por iluminación frontal cuando la celda es iluminada por el lado del sustrato y reversa cuando se la ilumina por el lado del electrolito.

En general las celdas solares nanoestructuradas suelen dar mayor eficiencia en iluminación frontal esto se debe a que la mayor parte de los procesos de separación de carga más eficientes se dan cerca del FTO. Este fenómeno es confirmado por los datos experimentales obtenidos por espectroscopia de intensidad modulada de fotocorriente (IMPS). Donde se comprobó que en las celdas iluminadas frontalmente el transporte comprende tanto procesos de difusión sin trampas como modos de difusión limitados por trampa, mientras que en condiciones de iluminación reversa los electrones en las celdas viajan solo por difusión limitada por trampas [44]. Además, el contraelectrodo de Pt depositado sobre el vidrio conductor posee una elevada reflectividad, por lo que también se pierde parte de la radiación aprovechable en iluminación reversa. En condiciones usuales estos contraelectrodos poseen una transmitancia del orden del 70%.

Es importante destacar que hay veces que los dispositivos no permiten otra iluminación diferente a la reversa, por ejemplo, cuando se emplean arreglos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crecidos electroquímicamente sobre un sustrato opaco. En estos casos el contraelectrodo debe tener una gran transparencia.

Otra alternativa es emplear materiales grafénicos que poseen una mayor transmitancia (>85%) en comparación con el Pt y una muy buena actividad fotocatalítica [31]. También se ha estudiado que la actividad fotocatalítica del grafeno en nanopellets es directamente proporcional a la cantidad de sitios activos (defectos de borde y presencia de grupos oxo) y es independiente del electrolito [45].

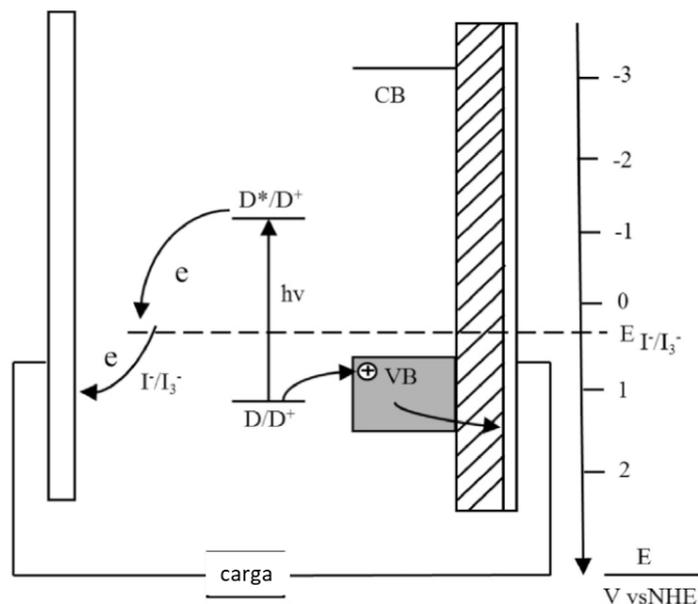
También, se estudian otras variantes de materiales carbonosos, como se reportó con films nanotubos de carbono ultra puros obteniéndose transmitancias de hasta 90% [46].

### **1.3.2.6 Nuevos dispositivos:**

#### **1.3.2.6.1 Celdas DSSC tipo p**

Las celdas solares DSSC usualmente son tipo n. En este nuevo tipo de celda el sistema de operación es inverso, donde la excitación del colorante es seguida por la rápida transferencia electrónica desde el semiconductor p al colorante. Esto es equivalente a la inyección del hueco desde el colorante fotoexcitado a la banda de valencia del semiconductor, y el colorante luego reduce al electrolito. El hueco es recolectado en la parte trasera del fotocátodo y transportado hasta el contraelectrodo donde oxida al

electrolito y se cierra el ciclo. El funcionamiento de este dispositivo se esquematiza en la **Figura 1.10**.



**Figura 1.10.** Esquema de funcionamiento de una celda DSSC tipo p (modificada de [31]).

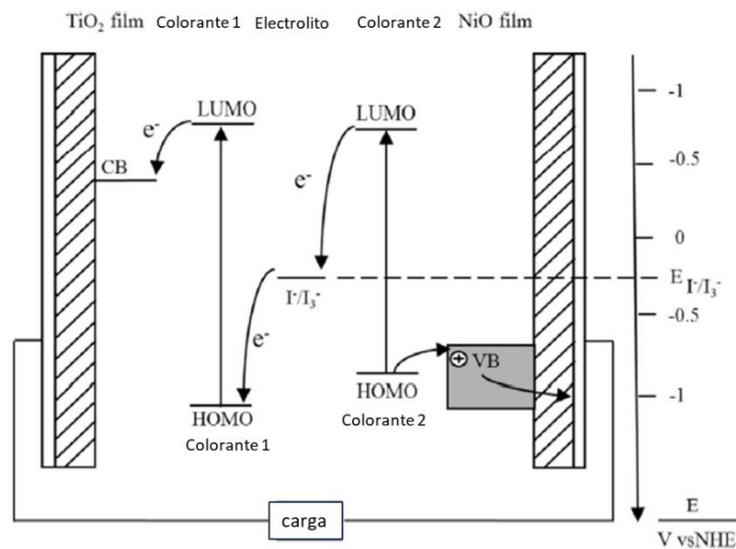
Existen muy pocos semiconductores de óxidos metálicos que sean tipo p y puedan ser empleados en esta tecnología, donde se destaca el NiO. Aunque estos dispositivos resultan novedosos conducen a eficiencias muy bajas, principalmente atribuidas a la falta de un buen sensibilizante adecuado para el sistema [31].

### 1.3.2.6.2 Celdas tándem DSSC tipo np

Otra manera alternativa para intentar aumentar la eficiencia es emplear celdas de estilo tándem. La idea de usar estas celdas tándem de multijunciones con el objetivo de aumentar el aprovechamiento de la radiación incidente por el uso de colorantes complementarios. La eficiencia teórica de este tipo de celdas aumenta del 30% en DSSC hasta 43% [47].

En general, los DSSC en tándem se pueden clasificar en tres grupos: una pila de dispositivos DSSC preensamblados, una combinación de fotocátodos sensibilizados por colorante con fotoánodos sensibilizados por colorante (pn-DSSC), y una combinación de celdas solares completas sensibilizadas por colorante con otros tipos de celdas solares (híbridas).

En este apartado solo se describirá brevemente el funcionamiento del segundo tipo de celdas. La **Figura 1.11** muestra un esquema de funcionamiento de este tipo de celda. El voltaje de circuito abierto queda definido por la diferencia entre la diferencia de potencial entre banda de valencia del semiconductor tipo p y la banda de conducción del semiconductor tipo n. La fotocorriente queda limitada por el electrodo más débil. La primera celda de este tipo fue preparada por He y colaboradores arrojando eficiencias relativamente bajas (0.39%) [48] y hasta el día de hoy no han logrado remontar eficiencias mayores a las de DSSC tipo n convencional, pero no por eso deja de ser un sistema de interés dado su gran potencial[31].



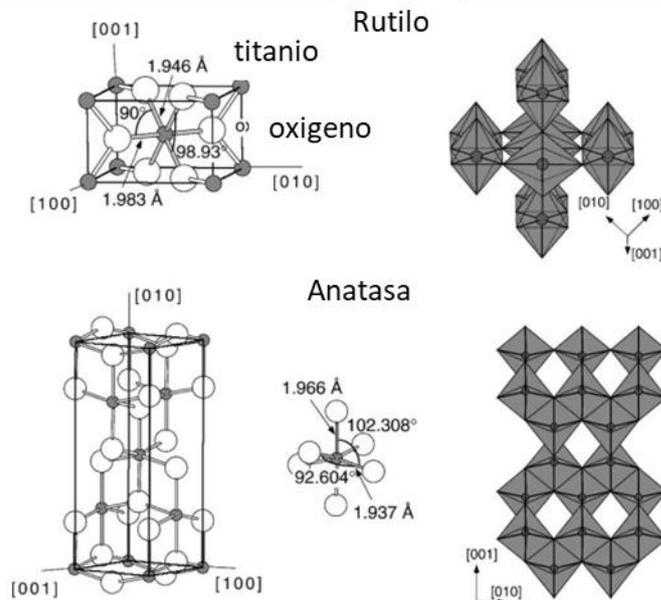
**Figura 1.11.** Esquema de funcionamiento de una celda solar DSSC tipo tándem p-n. (modificada de [31])

## 1.4 Nanoestructuras derivadas de óxido de titanio

### 1.4.1 El dióxido de titanio

El óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  puede presentarse en la naturaleza mayoritariamente en la forma de tres polimorfos; anatasa (estructura tetragonal,  $I4_1/amd$ ,  $a=b=3.782 \text{ \AA}$  y  $c=9.502 \text{ \AA}$ ), rutilo (estructura tetragonal  $P4_2/mnm$ ,  $a=b=4.587 \text{ \AA}$  y  $c=2.953 \text{ \AA}$ ) y brookita (romboédrico,  $Pbca$ ,  $a=5.436 \text{ \AA}$ ,  $b=9.166 \text{ \AA}$ ,  $c=5.135 \text{ \AA}$ ) [49]. Las tres estructuras cristalinas están compuestas por el mismo bloque de construcción correspondiente a octaedros  $[\text{TiO}_6]$  interconectados de diferentes formas y con la presencia de diferentes distorsiones en los

mismos. De los tres mencionados, la anatasa y el rutilo han sido los polimorfos más extensamente estudiados para aplicaciones fotovoltaicas y por ello se describirán brevemente sus propiedades. La **Figura 1.12** presenta la estructura cristalina para el rutilo y la anatasa



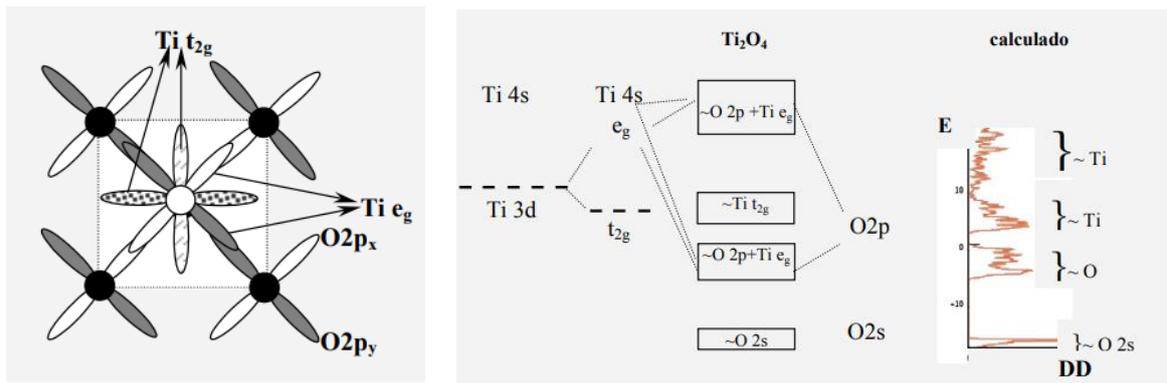
**Figura 1.12.** Estructura cristalina del rutilo y la anatasa (imagen modificada de [49]).

La estructura del rutilo puede ser interpretada como cadenas de octaedros que corren a lo largo del eje  $c$  compartiendo aristas. Estas cadenas se encuentran unidas entre sí mediante los vértices de los octaedros. Estos octaedros presentan una distorsión tal que los enlaces de Ti con los oxígenos apicales son levemente mayores ( $1.983\text{Å}$ ) que los que involucran a los oxígenos ecuatoriales ( $1.946\text{Å}$ ) (ver **Figura 1.12**) [49]. Octaedros adyacentes comparten un vértice a lo largo de las direcciones diagonales de cara, apilándose de forma de que su eje mayor se alterna  $90^\circ$ . Cada octaedro se encuentra en contacto con diez vecinos de los cuales comparte aristas con dos de ellos y vértices con los restantes ocho [50].

En la estructura de la anatasa, cada octaedro está en contacto con ocho vecinos, de los cuales con cuatro comparte aristas y con los otros cuatro comparte vértices. En este caso se observa una distorsión mayor en los octaedros siendo las distancias de enlace de Ti a los oxígenos apicales también levemente superior a la correspondiente a Ti-oxígenos ecuatoriales, a lo cual se suma una desviación en los ángulos de enlace, los cuales difieren de  $90^\circ$  (ver **Figura 1.12**) [50].

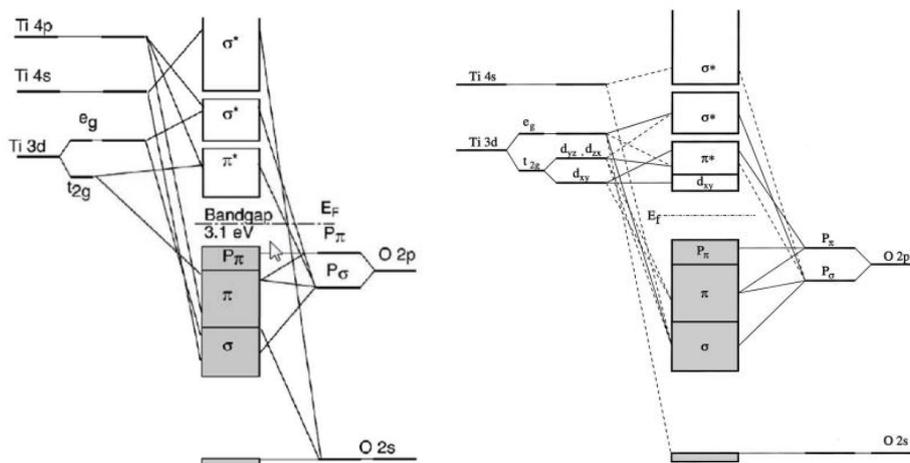
Naturalmente las diferencias estructurales derivan en diferencias en la densidad y estructura electrónica entre las fases.

Al considerar un octaedro  $[\text{TiO}_6]$  los cinco niveles  $d$  del Ti se desdoblan en tres niveles  $t_{2g}$  y dos niveles  $e_g$ . Debido a que los orbitales  $t_{2g}$  quedan orientados según las bisectrices de los ángulos Ti-O-Ti, estos no solapan efectivamente con simetría  $\sigma$  con los orbitales  $s$  o  $p$  del oxígeno. El solapamiento  $\pi$  es poco importante debido a que la extensión de los orbitales  $t_{2g}$  es pequeña. Por otro lado, el solapamiento de los orbitales  $e_g$  del Ti con los orbitales  $p$  del oxígeno resulta en una estabilización del O  $2p$  que adquiere un pequeño grado de Ti  $e_g$  y desestabiliza al Ti  $e_g$  que adquiere un pequeño grado de O  $2p$ . En lo que respecta a los orbitales  $2s$  del O y los  $4s$  del Ti, estos tienen escasa contribución al enlace [51]. La **Figura 1.13** esquematiza la representación de orbitales moleculares para la construcción cualitativa de las bandas y la densidad de estados.

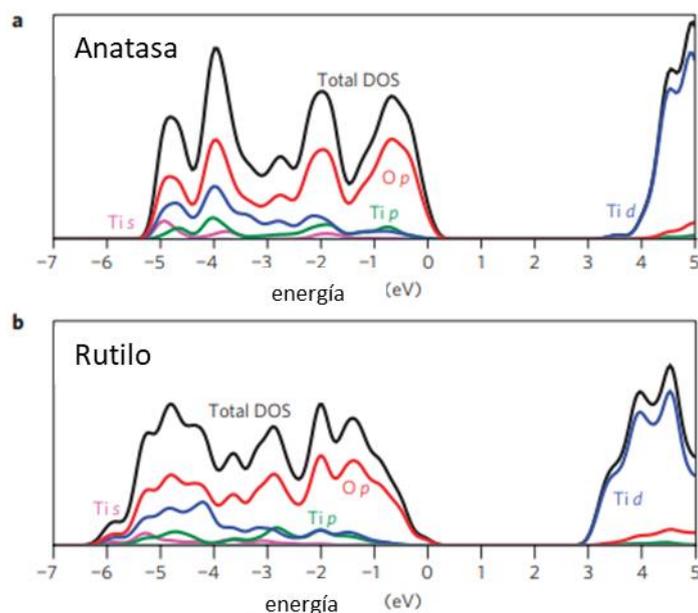


**Figura 1.13.** Estructura de orbitales moleculares para  $[\text{TiO}_6]$ , representación cualitativa de orbitales moleculares y densidad de estados (modificada de [51]).

Es importante mencionar que no solo la estructura electrónica debido al bloque  $[\text{TiO}_6]$  determinan las propiedades electrónicas, sino también como ellos se interconectan, por lo que la estructura electrónica de la anatasa y el rutilo presentan ligeras diferencias que se evidencian en el diagrama de orbitales moleculares de la **Figura 1.14** y en las densidades de estados de la **Figura 1.15**.



**Figura 1.14.** Diagrama de orbitales moleculares para el polimorfo anatasa (izquierda) y rutilo (derecha) (modificado de [52]).



**Figura 1.15.** Densidad de estados para la anatasa (a) y para el rutilo (b) HSE06 hybrid density funcional (modificado de [53]).

Estos materiales presentan un elevado band gap de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, tratándose en ambos casos de semiconductores indirectos [54].

El óxido de titanio es uno de los materiales más extensamente investigado para aplicaciones ambientales y en energía, debido a sus propiedades electrónicas y optoelectroquímicas. Sin embargo, es necesario seguir modificando dichas propiedades para poder dar respuesta a los problemas actuales. En este marco, numerosos esfuerzos se han realizado para obtener materiales nanoestructurados derivados de óxido de titanio

modificando su composición y morfología. Esto condujo al estudio intensivo de los llamados nanomateriales laminares derivados del  $\text{TiO}_2$ .

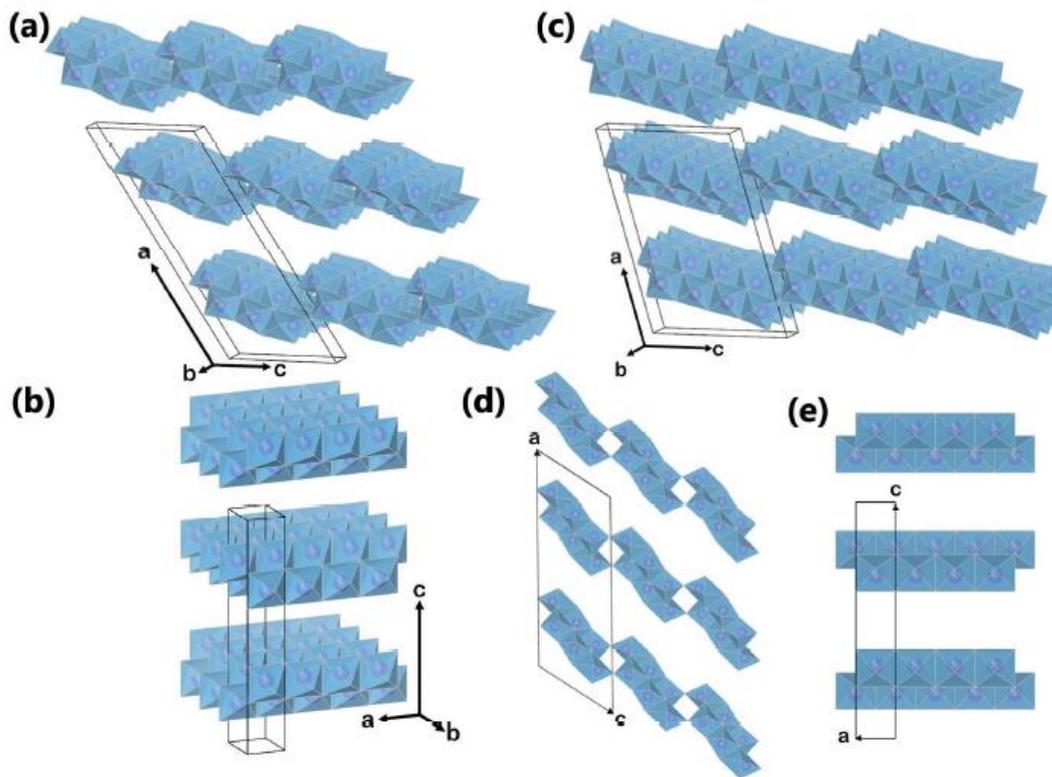
#### 1.4.2 Estructuras laminares derivadas de óxido de titanio

Los titanatos laminares poseen gran parecido estructural con el dióxido de titanio, ambos están compuestos por unidades de octaedros de  $[\text{TiO}_6]$  conectadas compartiendo esquinas y bordes. De hecho, la distinción los titanatos laminares y  $\text{TiO}_2$  no es muy clara, especialmente en la literatura temprana, y el término dióxido de titanio todavía se usa ocasionalmente para nombrar el material que debería llamarse más formalmente titanatos laminares [55].

Los titanatos laminares tienen características propias, que incluyen una capacidad de intercambio iónica extremadamente grande, una rápida difusión de iones e intercalación, y alta densidad de carga superficial. Estas favorables propiedades derivan de su estructura cristalina, donde las láminas bidimensionales formadas por unidades  $[\text{TiO}_6]$  cargadas negativamente se separan a una gran distancia por cationes intercambiables o pequeñas moléculas en el espacio interlaminar [55].

Los titanatos laminares tienen una fórmula general  $\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x/2+2y}\cdot z\text{H}_2\text{O}$  con ( $\text{M}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{etc}$ ). Estos materiales pueden ser divididos en dos subclases: monoclinicos y ortorrómbicos. Todas las estructuras monoclinicas tienen una naturaleza de zig-zag y pertenecen al grupo espacial  $C2/m$ . Cada una de las capas en zigzag se construye sobre la entidad estructural compuesta de varios octaedros de  $\text{TiO}_6$  colineales que comparten bordes que se encuentran en el plano (010). Cada entidad estructural individual está unida por una esquina a la otra entidad estructural relacionadas por una traslación en el eje  $c$ , y se une además por el borde a otras entidades estructurales relacionadas con él por operación de  $2_1$  (en  $a = \pm 1/4$ ,  $c = 1/2$ ), formando una lámina 2D continua. Las diversas estequiometrías de los titanatos monoclinicos están relacionadas con el número de octaedros  $[\text{TiO}_6]$  componiendo la entidad estructural. A modo de ejemplo en el titanato  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  la entidad estructural presenta 3 octaedros, mientras que en el  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  la entidad estructural posee 4 octaedros  $[\text{TiO}_6]$ . El resto de los titanatos ortorrómbicos comparten grupo espacial  $Imm$  que usualmente se denomina estructura lepidocrocítica (por su analogía con la estructura  $\gamma\text{-FeOOH}$ ). Aunque se encuentra en un sistema cristalino diferente, el arreglo  $[\text{TiO}_6]$  en el titanato ortorrómbico está estrechamente relacionado con

titanato monoclinico. De hecho, el titanato ortorrómbico puede ser visualizado como el titanato monoclinico con la entidad estructural compuesto de un número infinito de octaedros  $[\text{TiO}_6]$ . En efecto, la lámina de titanato ortorrómbica es recta y continua en la dirección cristalográfica  $a$ . Debido a la ausencia del compartimiento de esquinas, el saldo de carga tiene que mantenerse de la ocupación parcial de los sitios de Ti, lo que lleva a fórmula química  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (donde  $\square$  denota vacancia, y  $x$  está cerca de 0.7). La distinción entre las fases de titanato monoclinico y titanato ortorrómbico suele ser difícil, porque su cristalinidad es generalmente baja, y su similitud estructural da como resultado una estrecha similitud en los picos características de DRX [55].



**Figura 1.16.** Estructuras cristalinas para (a)  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  monoclinico, (b) titanato ortorrómbico  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$  (c) titanato monoclinico  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ . (d) Plano (010) para el titanato  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y (e) titanato ortorrómbico. Las esferas púrpuras los átomos de Ti y lo octaedros celestes representan los bloques  $[\text{TiO}_6]$  (modificado de [55]).

Estas estructuras presentan un gran momento dipolar, donde la capa de titanato cargada negativamente se equilibra con cationes que se encuentran en el espacio interlamina. Los titanatos laminares tienen gran capacidad de intercambio iónico[55]

La preparación de estos materiales requiere de las siguientes condiciones: 1) Precursor de titanio (TiO<sub>2</sub>, Ti, etc.), 2) medio alcalino de reacción 3) cambio en energía libre negativa para la reacción:



Con base en esta guía, los diseños experimentales hacia materiales de titanato multidimensionales (bulk, 0D, 1D, 2D y 3D) por medio de reacciones al estado sólido, reacción hidrotermales, espalación electroquímica, oxidación a alta temperatura, y otros enfoques han sido desarrollados [55].

La obtención de estos titanatos laminares permite la posterior exfoliación. El método más sencillo para lograr la exfoliación consiste en “hinchar” el material, en la mayoría de los casos la densidad de carga presente en las capas es tan alta que no es posible la exfoliación espontánea, por lo que se necesita un reactivo adecuado. En el caso de los cationes como ion intercambiable, el reactivo suele ser un catión orgánico voluminoso, como TBA<sup>+</sup> para disolventes acuosos y cadenas grandes orgánicas catiónicas para disolventes orgánicos [56]. La fuerza impulsora del proceso de hinchamiento es la solvatación de los reactivos de exfoliación a través de fuerzas dipolares con el solvente polar, y en el caso de un solvente no polar, el hinchamiento se debe a la interacción hidrófoba con las cadenas orgánicas largas. Vale la pena mencionar que la exfoliación en solventes polares como el agua son más fáciles de realizar y se usan con más frecuencia [56].

En el caso de los titanatos laminares, el gigantesco hinchamiento cuando se usa el reactivo TBA<sup>+</sup> en agua no se puede describir completamente en términos de interacciones dipolares, sino que una diferencia en la presión osmótica en el espacio entre las capas y el exterior funciona como una fuerza impulsora adicional [57].

También hay reportes de exfoliación con oligoammonio orgánico corto, en titanatos protonados. Estos titanatos ácidos como H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [58] y H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [59], donde el oligoammonio participa en una reacción de base ácida que conduce la hinchazón. Además, se puede usar TBAOH impulsado por ácido-base para mejorar el proceso de hinchamiento [60].

## 1.5 Aspectos de Esta Tesis

El objetivo general de esta tesis es avanzar en el conocimiento de nuevos materiales semiconductores de titanatos modificados para su uso en celdas solares de tecnologías accesibles y su interacción con los otros materiales que puedan formar parte de las mismas. Haciendo especial énfasis en los procesos fundamentales que ocurren en el material (eléctricos, ópticos, electrónicos y optoelectrónicos) y su transferencia a aplicaciones en dispositivos.

Los objetivos específicos de la tesis son:

1. Síntesis de materiales semiconductores basados en óxido de titanio y titanatos en diversas formas nano y microestructurales, diferentes polimorfos en los que se ensaye el decorado con puntos cuánticos inorgánicos y grafénicos, así como dopados con metales de transición 3d tales como: Fe, Ni y Cu con el fin de modificar las propiedades optoelectrónicas de los materiales.
2. Incursión en la obtención de los bloques de construcción de las estructuras de alta relación de aspecto. Láminas ultradelgadas de semiconductores y nanohilos a escala atómica.
3. Caracterización estructural, química y física de los nuevos materiales sintetizados, así como de sus bloques de construcción.
4. Simulación utilizando métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) buscando la retroalimentación entre los resultados teóricos y experimentales para lograr un cabal entendimiento de los nuevos materiales y su interacción con los restantes componentes.
5. Estudio de la funcionalidad de estos materiales a través del armado de celdas solares y determinación de su eficiencia a través del uso de un simulador solar AM 1.5 y sus características de recombinación y de inyección de cargas mediante espectroscopía-impedanciometría específica IMVS/IMPS.

La metodología de trabajo se estructura desde la preparación y caracterización, hasta la evaluación final de dispositivos con el correspondiente modelado computacional acompañando las distintas etapas:

#### I. Preparación de los materiales:

Las nanoestructuras de óxido de titanio y titanatos de partida se prepararán principalmente mediante síntesis hidrotermal bajo presión endógena y subsecuente intercambios iónicos mediante lavados, síntesis sol gel modificadas o exfoliación sonoquímica asistida con surfactantes.

#### II. Caracterización Químico-Estructural:

La caracterización se realizará en primera instancia mediante Difracción de Rayos X de polvo y microscopía Raman Confocal, equipos disponibles en el grupo de investigación. Se realizarán estudios de Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión (SEM/TEM) junto con medidas de Dispersión de rayos X a Bajo Ángulo (SAXS) con el fin de evaluar la dimensionalidad de las estructuras obtenidas.

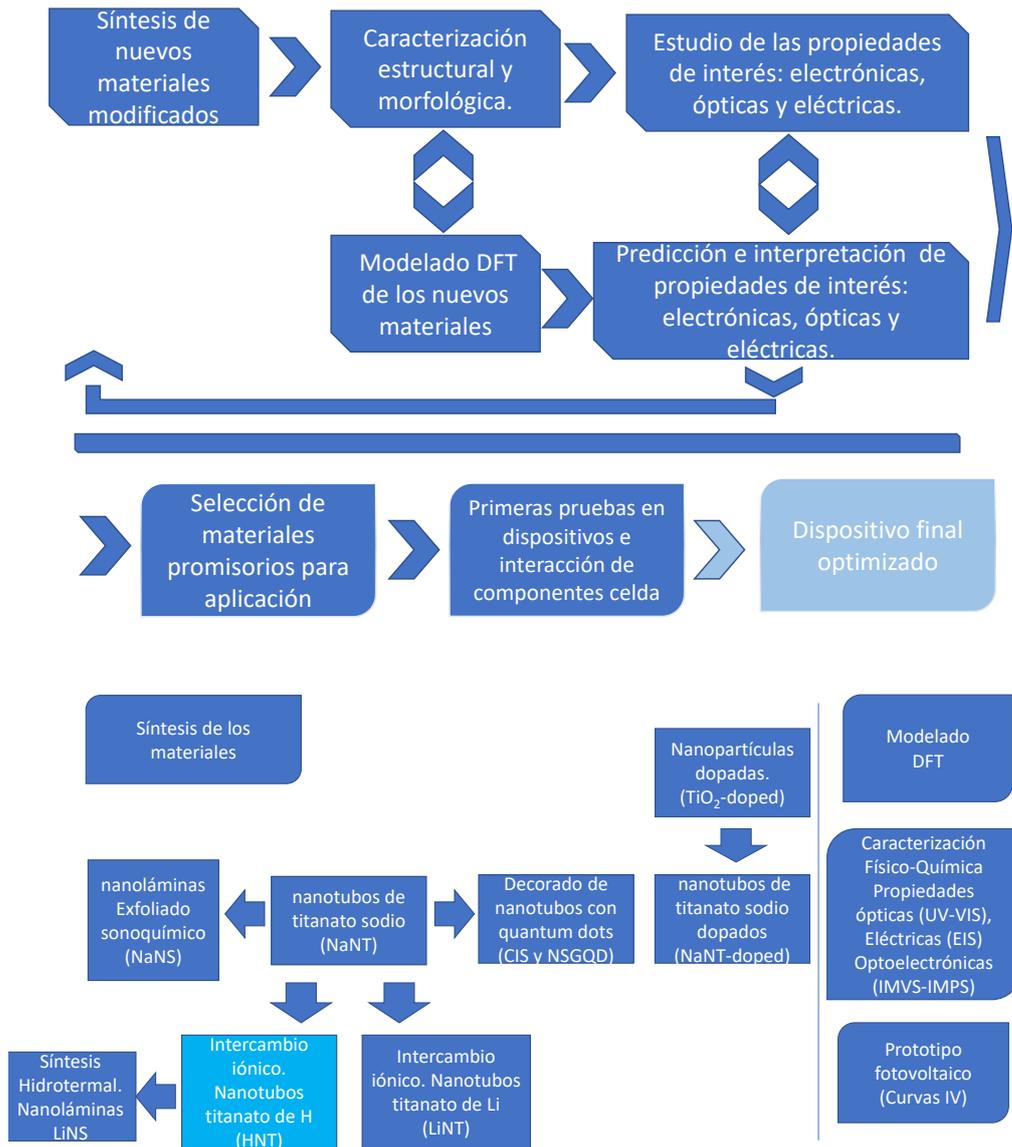
#### III. Simulación computacional mediante DFT:

Se utilizará la Teoría del Funcional de la Densidad implementada en el código VASP el cual utiliza el método de las ondas planas aumentadas y proyectadas (PAW). En base a los resultados experimentales, se propondrán variantes de estructura cristalina para los titanatos obtenidos. Estos titanatos serán optimizados geométricamente, para obtener los parámetros de red y posiciones atómicas. Posteriormente se determinarán las propiedades vibracionales, mediante la obtención del espectro fonónico, con lo cual a posterioridad se determinará el espectro Raman teórico a comparar con el experimento. Finalmente, se analizará la estructura electrónica, calculando las energías de gap y el espectro de absorción óptico de los compuestos.

El esquema general de esta tesis se resume en el siguiente esquema (**Figura 1.17**):

Primeramente, se estudiará completamente los nanotubos de titanato de sodio obtenidos por métodos hidrotermales. Una vez caracterizado estructuralmente y entendidas las

propiedades físicas base del material de origen, se procede a ensayar diferentes modificaciones racionales sobre el sistema con el fin entender como estas afectan la estructura y las propiedades fisicoquímicas del semiconductor, con miras en aplicaciones fotovoltaicas. Las modificaciones son, el dopado con metales de transición, exfoliación, decorado con puntos cuánticos e intercambios iónicos.



**Figura 1.17.** Esquema de trabajo de esta Tesis. La figura superior muestra las diferentes etapas metodológicas de la misma y la inferior resalta los diferentes sistemas trabajados y su vinculación entre sí.

El autor de esta Tesis llevó a cabo todas las síntesis de los sistemas derivados de óxido de titanio, las medidas de difracción (DRX) y dispersión a bajo ángulo (SAXS) realizadas en el difractómetro del Área Física. La espectroscopía Raman confocal y microscopia AFM, las medidas de reflectancia difusa en UV-vis, espectroscopía de impedancia, IMVS e IMPS. También construyó los primeros prototipos de celda y llevó adelante su caracterización eléctrica. En todos los casos anteriores realizó el análisis de todas las medidas experimentales. Además, realizó las simulaciones DFT y DFTB mediante los códigos VASP y DFTB+, respectivamente, elaborando los archivos de entrada, los intermedios y trabajando en la interpretación de los resultados.

## 1.6 Referencias

- [1] Global Carbon Project <https://www.globalcarbonproject.org/>, in.
- [2] I.R.E.A. IRENA (2018), Abu Dhabi., Power System Flexibility for the Energy Transition, Part 1: Overview for policy makers,, (2018).
- [3] I.R.E.A. IRENA (2022), Abu Dhabi, RE-organising power systems for the transition.
- [4] <https://www.energiasolar.gub.uy/index.php/investigacion-e-innovacion/recurso-solar/mapa-solar>, in.
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of applied physics*, 25 (1954) 676-677.
- [6] L. El Chaar, N. El Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renewable and sustainable energy reviews*, 15 (2011) 2165-2175.
- [7] R. Uecker, The historical development of the Czochralski method, *Journal of Crystal Growth*, 401 (2014) 7-24.
- [8] M.C. Beard, J.M. Luther, A.J. Nozik, The promise and challenge of nanostructured solar cells, *Nature nanotechnology*, 9 (2014) 951-954.
- [9] A. Rao, R.H. Friend, Harnessing singlet exciton fission to break the Shockley–Queisser limit, *Nature reviews materials*, 2 (2017) 1-12.
- [10] Y. Ren, D. Zhang, J. Suo, Y. Cao, F.T. Eickemeyer, N. Vlachopoulos, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells, *Nature*, 613 (2023) 60-65.
- [11] F.W. Low, C.W. Lai, Recent developments of graphene-TiO<sub>2</sub> composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 103-125.
- [12] W. Chen, J. Zhang, G. Xu, R. Xue, Y. Li, Y. Zhou, J. Hou, Y. Li, A semitransparent inorganic perovskite film for overcoming ultraviolet light instability of organic solar cells and achieving 14.03% efficiency, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1800855.
- [13] A. Dubey, N. Adhikari, S. Mabrouk, F. Wu, K. Chen, S. Yang, Q. Qiao, A strategic review on processing routes towards highly efficient perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 2406-2431.
- [14] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells, *Nanoscale*, 2 (2010) 45-59.
- [15] B. O'regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *nature*, 353 (1991) 737-740.
- [16] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature chemistry*, 6 (2014) 242-247.
- [17] S. Shalini, S. Prasanna, T.K. Mallick, S. Senthilarasu, Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51 (2015) 1306-1325.
- [18] A.I. Maldonado-Valdivia, E.G. Galindo, M.J. Ariza, M.J. Garcia-Salinas, Surfactant influence in the performance of titanium dioxide photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Solar energy*, 91 (2013) 263-272.
- [19] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell, *Solar energy*, 80 (2006) 209-214.
- [20] H. Jun, M. Careem, A. Arof, Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: a review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 (2013) 148-167.
- [21] M. Hanna, A. Nozik, Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 074510.
- [22] S.S. Pandey, K.-Y. Lee, A. Hayat, Y. Ogomi, S. Hayase, Investigating the Role of Dye Dipole on Open Circuit Voltage in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (2011) 06GF08.
- [23] M. Shalom, S. Ruhle, I. Hod, S. Yahav, A. Zaban, Energy level alignment in CdS quantum dot sensitized solar cells using molecular dipoles, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 9876-9877.

- [24] J.J. Cid, J.H. Yum, S.R. Jang, M.K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells, *Angewandte Chemie*, 119 (2007) 8510-8514.
- [25] Y. Chen, Z. Zeng, C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang, Highly efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes with plural organic dyes, *New journal of chemistry*, 29 (2005) 773-776.
- [26] J.N. Clifford, E. Palomares, M.K. Nazeeruddin, R. Thampi, M. Grätzel, J.R. Durrant, Multistep electron transfer processes on dye co-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 5670-5671.
- [27] Q. Miao, L. Wu, J. Cui, M. Huang, T. Ma, A New Type of Dye-Sensitized Solar Cell with a Multilayered Photoanode Prepared by a Film-Transfer Technique, *Advanced Materials*, 23 (2011) 2764-2768.
- [28] Y. Zhang, J. Zhu, X. Yu, J. Wei, L. Hu, S. Dai, The optical and electrochemical properties of CdS/CdSe co-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells prepared by successive ionic layer adsorption and reaction processes, *Solar Energy*, 86 (2012) 964-971.
- [29] S. Ananthakumar, D. Balaji, J. Ram Kumar, S. Moorthy Babu, Role of co-sensitization in dye-sensitized and quantum dot-sensitized solar cells, *SN Applied Sciences*, 1 (2019) 1-46.
- [30] M. Freitag, J. Teuscher, Y. Saygili, X. Zhang, F. Giordano, P. Liska, J. Hua, S.M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting, *Nature Photonics*, 11 (2017) 372-378.
- [31] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68 (2017) 234-246.
- [32] J. Ferber, J. Luther, Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54 (1998) 265-275.
- [33] Y.-J. Chang, E.-H. Kong, Y.-C. Park, H.M. Jang, Broadband light confinement using a hierarchically structured TiO<sub>2</sub> multi-layer for dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 9707-9713.
- [34] E. Palomares, J.N. Clifford, S.A. Haque, T. Lutz, J.R. Durrant, Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 475-482.
- [35] Z.-S. Wang, G. Zhou, Effect of surface protonation of TiO<sub>2</sub> on charge recombination and conduction band edge movement in dye-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 15417-15421.
- [36] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolytes, *Electrochemical and solid-state letters*, 6 (2003) B12.
- [37] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 14 (1998) 3160-3163.
- [38] L.-k. Tsui, M. Saito, T. Homma, G. Zangari, Trap-state passivation of titania nanotubes by electrochemical doping for enhanced photoelectrochemical performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 360-367.
- [39] X. Hou, K. Aitola, P.D. Lund, TiO<sub>2</sub> nanotubes for dye-sensitized solar cells—A review, *Energy Science & Engineering*, 9 (2021) 921-937.
- [40] J. Zhang, Q. Li, S. Li, Y. Wang, C. Ye, P. Ruterana, H. Wang, An efficient photoanode consisting of TiO<sub>2</sub> nanoparticle-filled TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for dye sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 268 (2014) 941-949.
- [41] Y.C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2698-2713.
- [42] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 1909-1920.
- [43] K. Wilke, H. Breuer, The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121 (1999) 49-53.
- [44] P.-T. Hsiao, Y.-L. Tung, H. Teng, Electron transport patterns in TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films of dye-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 6762-6769.
- [45] L. Kavan, J.H. Yum, M. Grätzel, Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets, *Acs Nano*, 5 (2011) 165-172.
- [46] J.E. Trancik, S.C. Barton, J. Hone, Transparent and catalytic carbon nanotube films, *Nano letters*, 8 (2008) 982-987.
- [47] J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, Dye-sensitized nanostructured p-type nickel oxide film as a photocathode for a solar cell, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 8940-8943.

- [48] J. He, H. Lindstrom, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, Dye-sensitized nanostructured tandem cell-first demonstrated cell with a dye-sensitized photocathode, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62 (2000) 265-273.
- [49] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface science reports*, 48 (2003) 53-229.
- [50] L. Fernandez Werner, Síntesis, caracterización estructural y modelado de nanoestructuras de dióxidos de titanio y titanatos con potencial aplicación en DSSC, (2013).
- [51] R.J. Candal, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, Semiconductores con actividad fotocatalítica, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, (2001) 79-101.
- [52] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>, *Physical Review B*, 61 (2000) 7459.
- [53] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>, *Nature materials*, 12 (2013) 798-801.
- [54] S.-D. Mo, W. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, 51 (1995) 13023.
- [55] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L.Y. Lim, W. Li, J. Deng, D. Gong, Y. Tang, Y. Lai, Z. Chen, Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review, *RSC advances*, 5 (2015) 79479-79510.
- [56] T. Nakato, Synthetic nanosheets from ion-exchangeable layered solids, in: *Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials*, Springer, 2017, pp. 55-100.
- [57] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, Reassembling process of colloidal single-layers of an exfoliated titanate, *Chemical Communications*, (1996) 229-230.
- [58] N. Miyamoto, K. Kuroda, M. Ogawa, Exfoliation and film preparation of a layered titanate, Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, and intercalation of pseudoisocyanine dye, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 165-170.
- [59] W. Sugimoto, K. Ohuchi, Y. Murakami, Y. Takasu, Incorporation of ethylenediamine as a bi-layer in the interlayer space of tetratitanic acid by re-stacking exfoliated nanosheets, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 78 (2005) 633-637.
- [60] H. Yuan, D. Dubbink, R. Besselink, J.E. ten Elshof, The Rapid Exfoliation and Subsequent Restacking of Layered Titanates Driven by an Acid-Base Reaction, *Angewandte Chemie*, 127 (2015) 9371-9375.

# **Capítulo II: Marco Teórico**

**2.1 Nanotecnología y propiedades emergentes de la nanoescala**

**2.2 Comentarios acerca de la física de semiconductores**

**2.3 Celdas solares electrolíticas**

**2.4 Caracterización de celdas solares electrolíticas**

**2.5 Caracterización de propiedades de transporte en celdas solares**

**2.6 Propiedades ópticas**

**2.7 Teoría del Funcional de la Densidad**

**2.8 Referencias**



## 2.1 Nanotecnología y propiedades emergentes de la nanoescala [1]

La nanotecnología es un término muy amplio, que refiere a un grupo de disciplinas científicas y tecnológicas que estudian materiales y fenómenos que ocurren en la escala nanométrica, es decir en el rango 100 a 1 nm. Estrictamente, la nanotecnología además de la miniaturización implica la manipulación a nivel atómico y molecular para diseñar y controlar las propiedades del nanomaterial, que son completamente diferentes a las del material en bulk.

Un ejemplo bien conocido es el del carbono: durante mucho tiempo se conocía la diferencia entre las formas alotrópicas diamante y grafito, cuyas propiedades eran radicalmente diferentes debido a su estructura. Las diferencias estructurales repercuten en enlaces de diferente naturaleza y por ende propiedades químicas y físicas completamente distintas. En las últimas décadas nuevas formas de carbono fueron descubiertas; fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno, entre otras, con propiedades radicalmente diferentes entre sí, y esto no es exclusivo de los materiales de carbono, sino de la materia en general. Las propiedades de los materiales no dependen solo de su composición, sino de su estructura, tamaño y hasta entorno, ya que, por ejemplo, no se comporta de igual manera un material depositado sobre diferentes sustratos.

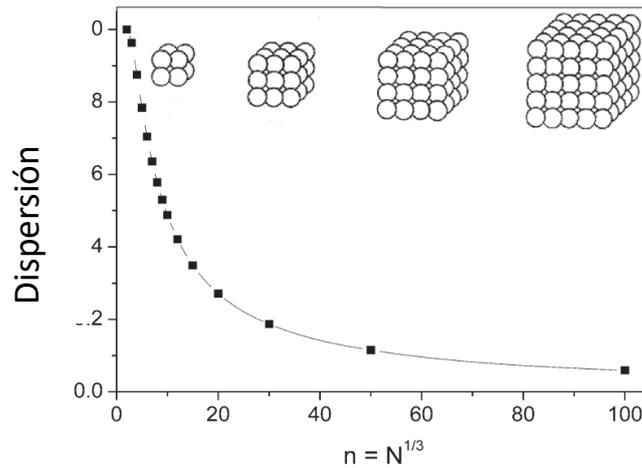
Podemos agrupar los efectos responsables de estas diferencias en las propiedades en dos grandes tipos de efectos, efectos de superficie y de confinamiento. Además, podemos identificar efectos dependientes del tamaño que varían suavemente con el tamaño y aquellos que lo hacen de forma discontinua.

Al estudiar los fenómenos de superficie, una magnitud de interés es la llamada dispersión  $F$ , entendida como la fracción de átomos en la superficie. Esta magnitud escala con la relación área volumen, es decir con  $N^{-1/3}$ , siendo  $N$  el número de átomos (esta relación se cumple para cubos, esferas, cilindros y discos).

Para el caso del cubo, por ejemplo, podemos definirlo como:

$$F = \frac{6n^2 - 12n + 8}{n^3} = \frac{6}{N^3} \left( 1 - \frac{2}{N} + \frac{8}{6N^2} \right) \approx \frac{6}{N^3} \quad (2.1)$$

Donde  $n$  son la cantidad de átomos en el lado del cubo. La **Figura 2.1** presenta un ejemplo de dispersión contra cantidad de átomos.



**Figura 2.1.** Relación del factor de dispersión F y la cantidad de átomos en el lado del cubo n (modificado de [1]).

Todas las propiedades que dependen de la dispersión son proporcionales a r (radio), d (distancia característica) y  $N^{1/3}$ .

Las partículas que se encuentran en la superficie tienen menos vecinos (menor número de coordinación), razón por la cual las superficies son más propensas a formar nuevos enlaces, e incluso muchas veces aún en condiciones de equilibrio existen átomos faltantes en las superficies y esquinas. El número de coordinación medio  $\langle N \rangle$  es proporcional a  $N^{1/3}$ .

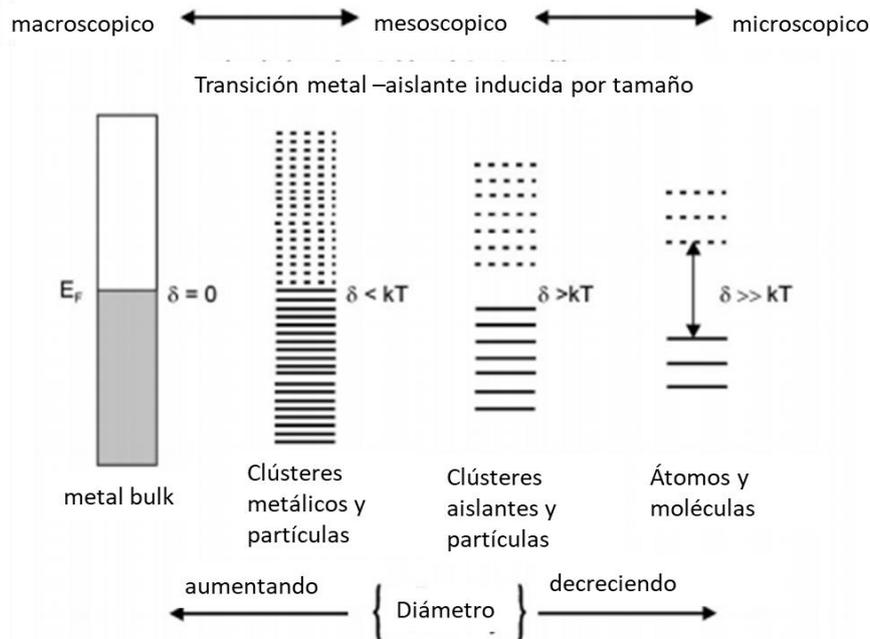
Es interesante pensar que los nanomateriales tienen un comportamiento que se acerca cada vez más al molecular (cuánto más pequeño) y se aleja del material bulk.

Muchos de los efectos de confinamiento cuántico tienen su origen por la disminución en la densidad de estados electrónicos (que se escala con N en sistemas con estructuras de banda extendidas). Acá nuevamente tenemos un escalado suave con el tamaño pero que sigue una nueva ley. El fenómeno como primera aproximación puede ser entendido en términos del modelo de la “partícula en la caja”, donde la energía de los estados permitidos está cuantizada y la separación de niveles de energía es inversa al tamaño de la caja.

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (2.2)$$

En la expresión anterior, h representa la constante de Planck, n el número cuántico principal, m la masa y L la longitud de la caja.

De esta forma los materiales bulk tienden a un continuo, mientras que las moléculas u átomos tienen espectros discretos en energía. Los nanomateriales, se encuentran en algún lugar entre ambos extremos. Un ejemplo particularmente ilustrativo, es la transición metal-aislante por miniaturización, esquematizada en la **Figura 2.2**.



**Figura 2.2** Esquema de transición metal-aislante por miniaturización (modificado de [1]).  $\delta$  representa el band gap y  $k_B T$  la energía térmica (siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann).

Por otra parte, puede suceder que al variar la cantidad de átomos se terminen de completar capas electrónicas para pasar a poblar nuevas, lo que da lugar a efectos dependientes del tamaño discontinuos, como podría ser la aparición de propiedades magnéticas.

Muchas veces los efectos cuánticos discontinuos se superponen con los efectos continuos, por lo que puede ser difícil en la práctica de distinguir de efectos superficiales.

Es por esto, que, a la hora de analizar las propiedades de los nanomateriales, es de suma importancia tener modelos que contemplen adecuadamente su tamaño y estructura, de forma de poder estudiar sus propiedades diferenciadas de lo que correspondería al material en bulk.

## 2.2 Comentarios acerca de la física de semiconductores

En esta sección se presentarán los fundamentos esenciales acerca de la física de semiconductores, intrínsecos y extrínsecos, las uniones p-n y finalmente las celdas solares de unión p-n. Todos estos conceptos serán de utilidad para establecer un marco general que luego permitirá establecer las similitudes y diferencias con el funcionamiento de las celdas electrolíticas que se estudiarán en esta tesis.

### 2.2.1 Semiconductores [2]

Un semiconductor es un material que presenta una pequeña banda prohibida entre la banda de los estados ocupados (llamada banda de valencia) y la banda de estados libres (llamada banda de conducción), donde no existen estados electrónicos. La banda prohibida o bandgap es caracterizada por su valor energético, que no es más que la diferencia entre la energía del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Dicha energía se corresponde a la energía mínima necesaria para promover a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Si el bandgap es demasiado elevado (en general mayor a 3.0 eV) el material es considerado aislante, aunque esta definición es arbitraria y tiene excepciones como es el caso del dióxido de titanio. En cambio, si el bandgap es muy pequeño o inexistente el material es metálico.

En condiciones de temperatura absoluta nula, el semiconductor se comporta como un aislante, pero a medida que la temperatura aumenta electrones de la banda de valencia son capaces de poblar la banda de conducción y conducir corrientes eléctricas al ser sometidos a diferencias de potencial. Cuando un electrón es promovido a la banda de conducción, se genera un hueco en la banda de valencia, dicho hueco es un nuevo portador de carga que se mueve de forma independiente al electrón.

Los materiales semiconductores se clasifican en directos o indirectos dependiendo de si la cantidad de momento cristal del máximo de la banda de valencia coincide con la del mínimo de conducción, o no respectivamente.

Se define la energía de Fermi  $E_F$  como la energía a la cual un estado electrónico tiene 50% de probabilidad de estar ocupado a una temperatura mayor a 0 K.

## 2.2.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos [2]

Los semiconductores puros son conocidos como semiconductores intrínsecos. La incorporación de estados impureza mediante el dopado de los semiconductores da lugar a los llamados semiconductores extrínsecos. Existen impurezas donantes de electrones a la banda de conducción, originando los llamados semiconductores tipo n, e impurezas aceptoras que donan huecos a la banda de valencia, dando lugar a los llamados semiconductores tipo p.

Para una temperatura dada la relación entre la concentración de portadores n (electrones) y de portadores p (huecos) viene dada por la ley de acción de masas:

$$np = n_i p_i = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Donde  $n_i$  y  $p_i$  son la concentración de electrones y huecos intrínseca (sin impurezas donantes, cabe destacar que en esas condiciones  $n_i = p_i$ ) respectivamente.  $E_g$  es el bandgap,  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta.  $N_c$  y  $N_v$  son las densidades de estados efectivas para la banda de conducción y valencia respectivamente.

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.4)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.5)$$

$h$  es la constante de Planck y  $m^*$  es la masa efectiva del portador, definida como:

$$m_{h/e}^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E_{v/c}}{dk^2}} \quad (2.6)$$

Donde  $E_{v/c}(k)$  representa la relación de dispersión de la banda de valencia o conducción.

La energía de Fermi intrínseca puede calcularse como:

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_c}{N_v}\right) \quad (2.7)$$

La energía de Fermi para un semiconductor tipo n viene dada por

$$E_F - \frac{E_g}{2} = k_B T \ln\left(\frac{n_0}{n_i}\right) \quad (2.8)$$

Y para un semiconductor tipo p

$$-E_F + \frac{E_g}{2} = k_B T \ln \left( \frac{p_0}{n_i} \right) \quad (2.9)$$

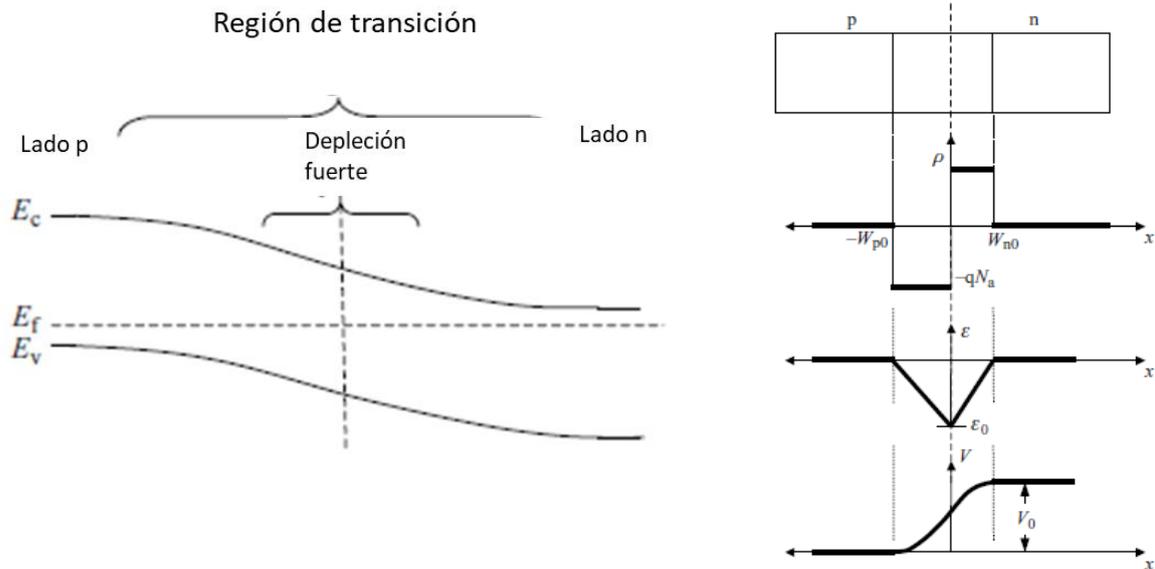
De forma que en un semiconductor tipo n el nivel de fermi se encontrará próximo a la banda de conducción, mientras que para un conductor tipo p se encontrará más próximo a la banda de valencia.

### 2.2.3 Junturas p-n en equilibrio [2]

Una juntura p-n se obtiene al poner en contacto un semiconductor tipo n con un semiconductor tipo p, obteniéndose así un semiconductor no homogéneo en el que las concentraciones de electrones y huecos varían con la posición, incluso en equilibrio termodinámico.

En la **Figura 2.3** se muestra el diagrama de bandas correspondiente a la unión p-n. En la región central el sistema se comporta de forma muy similar a un semiconductor intrínseco con su energía de Fermi próxima a la mitad del gap, es decir la concentración de portadores de carga es muy baja. Se dice que la región central es una región de depleción o agotamiento.

A medida que uno se mueve de la región central, las concentraciones vuelven a la concentración esperada para el semiconductor dopado y las bandas se vuelven horizontales.



**Figura 2.3.** A izquierda esquema de diagrama de bandas para unión p-n. Derecha esquema de la unión, densidad de carga, campo eléctrico y voltaje en función de la posición.( Figuras extraídas de [2]).

Cuando los semiconductores p y n son puestos en contacto los electrones de la región n y los huecos de la región p, difunden rápidamente a lo largo de la unión, aniquilándose mutuamente por recombinación y dejando un déficit de electrones y huecos en ambos lados de la unión respectivamente. En estas condiciones se generará un campo eléctrico interno a lo largo de la unión, que en el equilibrio compensará la corriente de difusión a lo largo de la unión.

La diferencia de potencial a lo largo de la unión vendrá dada por

$$V_0 = \frac{qN_d W_{n0}}{2\epsilon_0 \epsilon_r} W_0 = \frac{qN_a W_{p0}}{2\epsilon_0 \epsilon_r} W_0 \quad (2.10)$$

Siendo \$N\_d\$ y \$N\_a\$ la concentración de donores o aceptores en el lado n o p, respectivamente. \$W\_{n0}\$ y \$W\_{p0}\$ son los anchos de la zona de depleción del lado n y p mientras que \$W\_0\$ es el ancho total de la región de depleción \$W\_0=W\_{n0}+W\_{p0}\$. \$\epsilon\_0\$ es la permitividad eléctrica del vacío y \$\epsilon\_r\$ es la permitividad relativa del material.

$$W_{n0} = \frac{W_0 N_a}{N_a + N_d} \quad (2.11)$$

$$W_{p_0} = \frac{W_0 N_d}{N_a + N_d} \quad (2.12)$$

$$W_0 = \sqrt{\left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r V_0}{q}\right) \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d}\right)} \quad (2.13)$$

Además, las corrientes de difusión son:

$$J_n = qD_n \nabla n \quad (2.14) \text{ y}$$

$$J_p = -qD_p \nabla p \quad (2.15)$$

donde  $q$  es la carga del electrón y  $D$  el coeficiente de difusión, mientras que las corrientes de arrastre son  $J_{drift_n} = q\mu_n n \varepsilon$  (2.16) para los electrones y  $J_{drift_p} = -q\mu_p p \varepsilon$  (2.17) para los huecos.

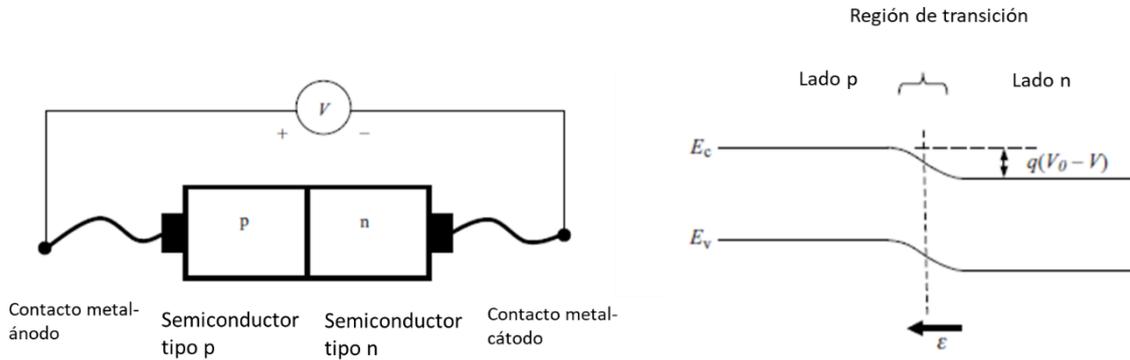
Donde  $\mu$  es la movilidad del portador de carga y  $\varepsilon$  es el campo eléctrico promedio dentro de la región de depleción  $\varepsilon_{prom} = V_0/W_0$  (2.18) (estrictamente  $\varepsilon = -\frac{dV}{dx}$ ).

En condiciones de equilibrio las corrientes de difusión compensan a las corrientes de deriva.

Cabe mencionar que los valores típicos de  $W_0$  son de unas pocas micras y los valores  $V_0$  son cercanos al voltio. Para que este modelo de cambio abrupto de concentraciones sea válido es necesario que la longitud en la que varía dicha concentración sea mucho más chica que  $W_0$  y que las concentraciones de portadores abruptamente caen a sus concentraciones de equilibrio en ambos lados de la unión.

#### 2.2.4 Junturas p-n polarizadas [2]

La **Figura 2.4** muestra una unión p-n conectada en polarización directa, donde el terminal positivo se conecta al semiconductor tipo p y la negativa al tipo n. En estas condiciones  $V > 0$ . Si la conexión se hiciera al revés estaría en condición de polarización inversa donde  $V < 0$ .

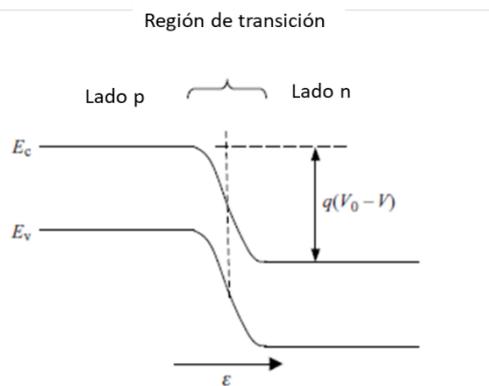


**Figura 2.4.** A la izquierda unión p-n conectada en polarización directa. A la derecha esquema de diagrama de bandas de la union p-n sometido a una polarización directa.(Figura basada en [2]).

Cuando la conexión se hace en polarización directa el voltaje aplicado repercutirá en una disminución de la barrera, al igual que disminuirá el campo eléctrico. La reducción en esta barrera resultará en una corriente neta ya que la corriente de deriva no será capaz de contrarrestar la corriente de difusión.

$$I = I_p \text{ difusión} + I_n \text{ difusión} - I_p \text{ arrastre} - I_n \text{ arrastre} > 0 \quad (2.19)$$

Si consideramos el caso de polarización inversa, la barrera de energía se verá incrementada al igual que aumentará el campo eléctrico (ver **Figura 2.5**). En este caso la corriente de deriva cancelará a la corriente de difusión. Sin embargo, existirá una pequeña corriente neta producto de la generación de portadores de carga térmicos minoritarios.



**Figura 2.5.** Diagrama de bandas de la unión p-n sometida a una polarización inversa.(basada en [2])

$$I = I_p \text{ difusión} + I_n \text{ difusión} - I_p \text{ arrastre} - I_n \text{ arrastre} < 0 \quad (2.20)$$

El valor de esta corriente será independiente del voltaje aplicado ya que será independiente del valor del campo eléctrico (debida a generación térmica). Esta corriente recibe el nombre de corriente reversa de saturación  $I_0$ .

Se puede demostrar que en condiciones de polarización:

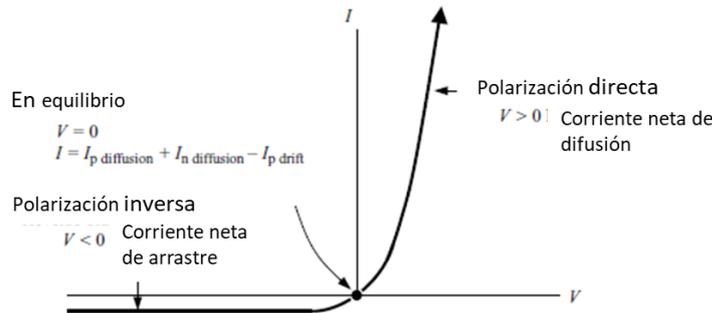
$$V_0 - V = \frac{qN_d W'_{n0}}{2\epsilon_0 \epsilon_r} W'_0 = \frac{qN_a W'_{p0}}{2\epsilon_0 \epsilon_r} W'_0 \quad (2.21)$$

Y además:

$$W'_0 = \sqrt{\left(\frac{2\epsilon_0 \epsilon_r (V_0 - V)}{q}\right) \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d}\right)} \quad (2.22)$$

$W'_{n0}$  y  $W'_{p0}$  se obtienen según ecuación (2.11) y ecuación (2.12), sustituyendo  $W_0$  por  $W'_0$

En resumen, el comportamiento de la unión p-n frente a la variación del potencial aplicado a la unión puede verse en la curva IV característica presentada en la **Figura 2.5**.



**Figura 2.5.** Curva IV para unión p-n. (Figura basada en [2])

Se puede demostrar que las corrientes siguen la llamada ecuación del diodo

$$I = qA \left( \frac{D_n}{L_n} n_p + \frac{D_p}{L_p} p_n \right) \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (2.23)$$

Donde  $L_{n/p}$  representa la longitud de difusión definida como

$$L_{n/p} = \sqrt{D_{n/p} \tau_{n/p}} \quad (2.24)$$

$\tau$  representa el tiempo de vida media del portador.  $n_p$  hace referencia a la concentración de electrones del lado p y  $p_n$  la concentración de huecos del lado n (concentración de portador minoritario en cada región) y A al área activa.

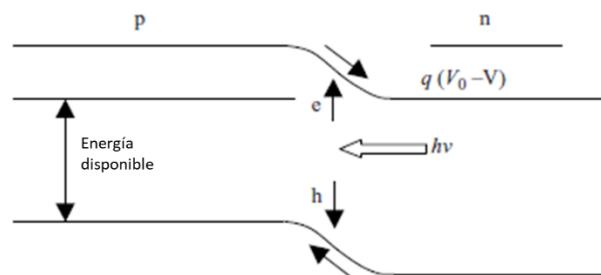
La corriente  $I_0 = qA \left( \frac{D_n}{L_n} n_p + \frac{D_p}{L_p} p_n \right)$  (2.25) es la llamada corriente de saturación reversa.

### 2.2.5 Celdas solares de unión p-n [2]

Las celdas solares pueden ser modeladas como una unión p-n en las que la luz solar incidente es capaz de generar pares electrón hueco (siempre y cuando los fotones tengan energía mayor a la banda prohibida), que son capaces de fluir a través de un circuito externo y ser empleados para realizar trabajo eléctrico.

Las celdas solares funcionan como una unión p-n con polarización directa, salvo que la corriente fluye en sentido opuesto. Esto se ilustra en la **Figura 2.6**. La luz entra a la unión p-n y alcanza la región de depleción, que es donde se generan los pares electrón hueco. Los portadores minoritarios generados serán arrastrados a su región mayoritaria. También es posible que los pares electrón hueco se generen a una distancia de difusión a ambos lados de las regiones de depleción y luego por difusión alcancen la región de agotamiento, donde por acción de la deriva serán capaces de atravesar dicha zona y convertirse en portadores mayoritarios en el lado opuesto de la unión.

Es importante prevenir la recombinación, ya que elimina a los portadores de carga fotogenerados y la energía se disipa en forma de calor.



**Figura 2.6.** Diagrama de bandas de una celda solar. Los portadores son arrastrados para convertirse en portadores mayoritarios (modificado de [2]).

La energía disponible también se puede optimizar minimizando la barrera potencial  $q(V_0 - V)$  que se requiere para facilitar el arrastre del portador a través de la región de depleción. La magnitud de  $q(V_0 - V)$  se resta de la banda prohibida del semiconductor, lo que reduce la diferencia de energía disponible entre los electrones y los huecos que viajan en el tipo n y el tipo p semiconductores respectivamente. Esto provoca una reducción en el voltaje

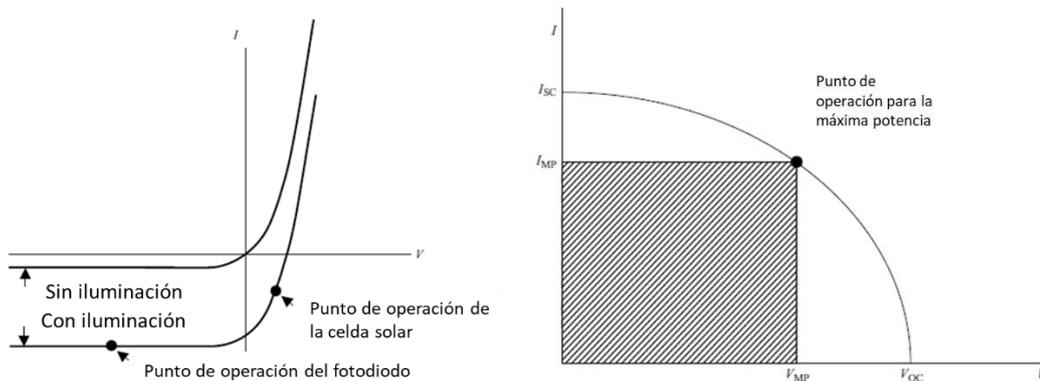
de operación de la celda. Sin embargo, si  $q(V_0 - V)$  es demasiado pequeño, los portadores no serán arrastrados por la zona de depleción de forma eficaz haciéndolos más susceptibles a la recombinación.

Las curvas IV características de una celda solar son las de una unión p-n sin iluminación. Si ahora además de aplicar una diferencia de potencial a la juntura se irradiara con luz, la corriente que circulará por el dispositivo será la suma de la corriente característica del diodo más una fotocorriente.

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{k_b T}} - 1 \right) - I_L \quad (2.26)$$

Siendo  $I_L$  el término correspondiente a la fotocorriente  $I_L = qAG(L_n + W + L_p)$  (2.27) y  $G$  la tasa de fotogeneración.

Debido a que la fotocorriente circula en dirección opuesta (de ahí el signo de menos en la ecuación 2.26) su efecto es el de desplazar la curva en el diagrama I-V hacia abajo como se muestra en la **Figura 2.7**.



**Figura 2.7.** A la izquierda curva IV para una celda bajo condiciones de oscuridad e iluminación. A la derecha cuarto cuadrante de la curva IV en una celda solar operativa, redibujada como primer cuadrante por conveniencia. (basado en [2]).

En la **Figura 2.7** también se indica el punto de operación de la celda solar. Cuando la celda opera en ese cuadrante observamos que la energía no está siendo utilizada, sino que por el contrario está siendo producida. También es posible observar que en el caso que no se aplique una diferencia de potencial igualmente circulará una corriente eléctrica por la unión, que obviamente será la fotocorriente producida por la radiación incidente.

Si uno se centra en el análisis en la región de operación de la celda solar, puede obtener la **Figura 2.7** al redibujar el cuarto cuadrante y tomarlo como el primero por conveniencia. Se pueden identificar los puntos de interés como la corriente de cortocircuito (corriente para  $V=0$ ,  $I_{SC}$ ) y el voltaje de circuito abierto de la celda (voltaje para  $I=0$ ,  $V_{OC}$ )

$$I_{SC} = I_L = qAG(L_n + W + L_p) \quad (2.28)$$

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (2.29)$$

### 2.2.6 Parámetros para la caracterización de performance en celdas solares

La potencia puede ser calculada como  $P=VI$  (2.30). Gráficamente es posible verlo como el área del rectángulo definido por el punto en cuestión. Existe un punto en la curva donde dicha área se maximiza, es decir, la potencia es máxima. Dicho punto lo identificaremos como  $(V_{MP}, I_{MP})$ . Con esto en mente podemos definir el llamado Fill Factor (FF) como sigue [2]:

$$FF = \frac{I_{MP}V_{MP}}{I_{SC}V_{OC}} \quad (2.31)$$

En las celdas de silicio el FF varía entre 0.7 y 0.85. Se entiende que el Fill Factor nos brinda información acerca de que tan apartado se encuentra el sistema del comportamiento ideal.

Por último, se puede definir la eficiencia de conversión fotovoltaica (llamada eficiencia PCE de sus siglas en inglés Power Conversion Efficiency) como la relación entre la máxima potencia extraíble sobre la potencia incidente.

$$\eta_{PCE} = \frac{P_{max}}{P_{fuente}} 100\% \quad (2.32)$$

Existen otras definiciones de eficiencia como la eficiencia de absorción [3]

$$\eta_{abs} = \frac{N^\circ \text{ fotones absorbidos}}{N^\circ \text{ fotones incidentes}} = (1 - R)(1 - e^{-\alpha d}) \quad (2.33)$$

Donde R es el coeficiente de reflexión (intensidad reflejada/intensidad incidente),  $\alpha$  el coeficiente de absorción y d el camino óptico de la celda.

Aún, aunque haya muchos fotones absorbidos no necesariamente todos serán capaces de producir pares de electrones huecos que contribuyen a la corriente. De esta forma se define la eficiencia cuántica externa (QE)

$$\eta_{QE} = \frac{N^{\circ} \text{ de pares electrón-hueco generados}}{N^{\circ} \text{ fotones incidentes}} \quad (2.34)$$

Existe otra eficiencia definida, en la que no se consideran las pérdidas causadas por reflexión, llamada eficiencia cuántica interna (IQE) [3]:

$$\eta_{IQE} = \frac{\eta_{QE}}{1-R} \quad (2.35)$$

Fácilmente se ve que  $\eta_{QE} < \eta_{IQE}$ .

## 2.3 Celdas solares electrolíticas

### 2.3.1 Generalidades celdas DSSC y QDSSC

Como se mostró en el apartado anterior el principio de funcionamiento de una celda solar de unión p-n se basa en la capacidad de la misma de simultáneamente absorber luz y separar carga mediante el campo eléctrico macroscópico existente en la unión.

En contraste, en las celdas solares electrolíticas sensibilizadas los procesos de absorción de luz y separación de carga están marcadamente diferenciados. Además, el campo eléctrico macroscópico es considerablemente pequeño, de forma que los portadores de carga son transportados por difusión y no por arrastre [4].

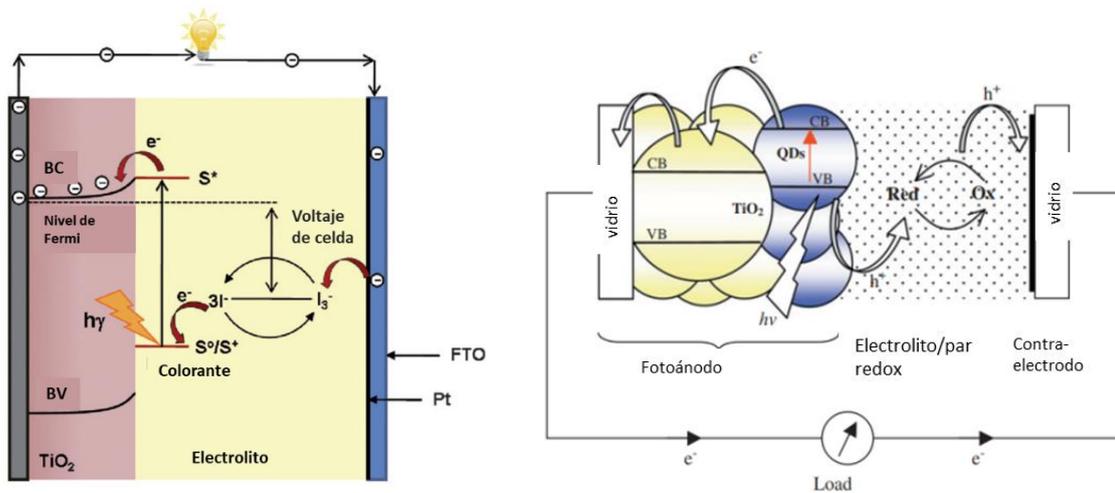
En este tipo de celdas el material semiconductor se emplea únicamente para el transporte de carga, la absorción de luz es responsabilidad del agente sensibilizante (colorante en el caso de las celdas DSSC o quantum dots en el caso de las celdas QDSSC) y la separación de carga se da en la interfase sensibilizante-semiconductor-electrolito [5].

El principio de funcionamiento de las celdas DSSC fue mencionado en el capítulo anterior y fue ilustrado en la **Figura 2.8**. En resumen, el dispositivo cuenta con un fotoánodo semiconductor nanoestructurado de dióxido de titanio (típicamente el más usado) depositado sobre un sustrato conductor y recubierto por una monocapa de colorante. La fotoexcitación del colorante, provoca una transición HOMO-LUMO en el mismo que luego resulta en la inyección de un electrón en la banda de conducción del semiconductor

debido a la superposición de las bandas LUMO entre el colorante y la banda de conducción del semiconductor. Para que esto sea posible se requiere que la energía del LUMO del colorante sea apenas mayor que la energía de la banda de conducción del semiconductor de óxido de titanio [6].

Como ya se mencionó, los colorantes (consultar **Figura 1.4**) se anclan a la superficie de  $\text{TiO}_2$  mediante los grupos carboxilato de los ligandos bipyridina. La absorción en la región visible se debe a una transferencia de carga del tipo metal-ligando. La inyección electrónica se da desde el orbital molecular con carácter  $\pi$  antienlazante asociado al ligando bipyridina hacia los orbitales que conforman la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ .

Debido al buen acoplamiento electrónico entre los orbitales mencionados, la inyección de electrones desde el colorante excitado hacia el  $\text{TiO}_2$  es del orden de los femto-segundos. Por el contrario, la reacción de recombinación involucra a los orbitales d localizados en el metal del complejo de  $\text{Ru}^{3+}$ , cuyo solapamiento con la banda de conducción es pobre.



**Figura 2.8.** Esquema básico de funcionamiento de una DSSC (derecha) y de una QDSSC (izquierda).

Luego de la inyección, el colorante es regenerado por un electrón donado por el electrolito, típicamente el par  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , convirtiéndose el  $\text{I}^-$  en  $\text{I}_3^-$ , luego el  $\text{I}^-$  se regenera por la adición de un electrón aportado por el cátodo de platino.

Para deducir la dependencia de la fotocorriente con el voltaje aplicado emplearemos argumentos de conservación [7], por lo que la densidad de electrones deberá seguir la siguiente relación:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -\frac{\partial J_n}{\partial x} + G(x) - U_n(x) \quad (2.36)$$

Donde  $J_n = -D_0 \frac{\partial n_c}{\partial x}$  (2.37) es la densidad de corriente dada por la primer Ley de Fick,  $G$  es la tasa de generación de fotoelectrones y  $U$  la tasa de recombinación. Al aplicar un voltaje el nivel de Fermi de los electrones se eleva sobre el potencial redox del electrolito según:

$$qV = E_{fn}(x = 0) - E_{redox} \quad (2.38)$$

En el equilibrio inicial  $E_{F0} = E_{redox}$ .

De forma que la concentración de electrones tendrá una dependencia análoga al caso de la celda p-n

$$n_c(x = 0) = n_{c0} e^{qV/k_bT} \quad (2.39)$$

A partir de esto se puede demostrar que la densidad de corriente de la forma [7] ajustando la convención de signos:

$$J = -J_{ph} + J_0 \left( e^{\frac{qV}{mk_bT}} - 1 \right) \quad (2.40)$$

Donde  $J_{ph}$  es la densidad de corriente fotogenerada y  $J_0$  la densidad de corriente de saturación análoga a la descrita en el apartado anterior. El factor  $m$  surge de la descripción de los fenómenos de recombinación.

El voltaje de circuito abierto queda determinado por la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito.

$$V_{oc} = \frac{1}{q} \left( E_{CB} + k_B T \ln \left( \frac{n}{N_c} \right) - E_{redox} \right) \quad (2.41)$$

Con este tipo de dispositivos se logran conversiones de fotones incidentes a corriente eléctrica a lo largo del rango del espectro comprendido desde la región UV hasta el IR cercano, dependiendo del colorante empleado, obteniendo una eficiencia de conversión de energía solar estándar AM 1.5 (esta condición será discutida más adelante) cercana a 13% [6].

Las celdas solares sensibilizadas por quantum dots operan con un mecanismo completamente análogo al de las celdas DSSC, empleando como sensibilizantes puntos cuánticos inorgánicos en vez de complejos de coordinación (esquema en **Figura 2.8**). Como ya se mencionó en el capítulo anterior, la utilización de puntos cuánticos permite la posibilidad de sintonizar la banda de absorción del sensibilizante, mediante la variación

del tamaño del mismo, debido a efectos de confinamiento cuántico, a menor tamaño mayor ancho de banda prohibida del quantum dot. Además algunos puntos cuánticos presentan la posibilidad de generar multiexcitones a partir de un único fotón incidente [8]. El mecanismo más común para la generación de multiexcitones se da mediante incidencia de un portador “caliente” que genera un impacto ionizante produciendo más de un par electrón-hueco. Cuando la radiación solar es absorbida, los fotones con energía mayor que la de la banda prohibida tienen la capacidad de generar electrones y huecos, el exceso de energía del fotón respecto a la banda prohibida se manifiesta como energía cinética del portador y puede ser mayor a la de la red (de allí el término portador caliente). El proceso inverso recibe el nombre de Auger, donde a partir de varios pares electrón hueco, se puede generar un único par electrón-hueco energético. Queda claro que para un buen funcionamiento de una QDSSC multiexcitónica el proceso de generación de multiexcitones debe primar frente al Auger. Predicciones teóricas estiman una eficiencia de hasta 44% para celdas solares con generación de multiexcitones, superando el límite propuesto por Shockley–Queisser [9].

Un aspecto interesante de estas tecnologías es la posibilidad de modificar el voltaje de circuito abierto mediante la introducción de band bendings, como se discutió en el capítulo anterior. Está estudiado que la presencia de dipolos eléctricos adsorbidos sobre el  $\text{TiO}_2$  son capaces de generar corrimientos sistemáticos en el borde de la banda de conducción (ver **Figura 1.7** izquierda) [10].

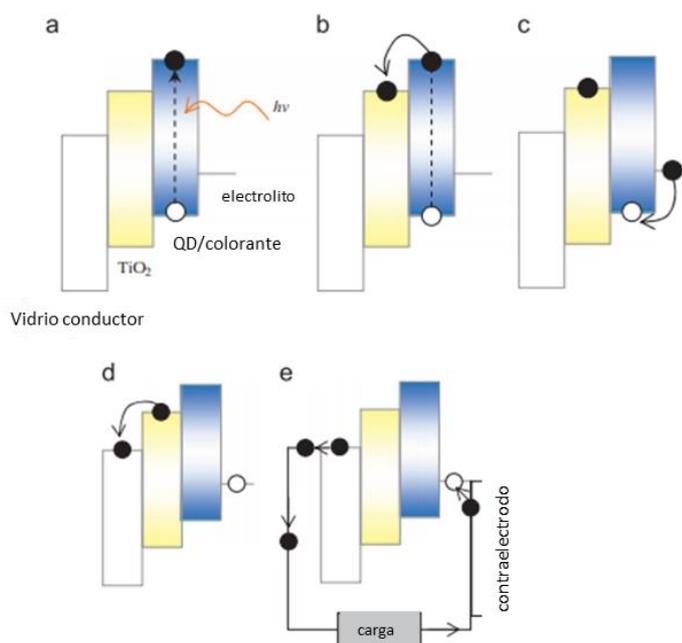
Si bien el mecanismo de funcionamiento de las celdas DSSC y QDSSC es aparentemente claro, en bibliografía no resulta concluyente cual es la fuerza impulsora que permite la separación de carga en este tipo de dispositivos aunque simulaciones numéricas muestran que el campo eléctrico macroscópico es relativamente bajo y por ende la mayor fuerza impulsora debería ser la difusión [4]. En las celdas solares usuales de tipo p-n la separación de carga se da debido al campo eléctrico generado en la zona de depleción, este campo logra separar al electrón-hueco y arrastrarlos hasta la zona donde son portadores mayoritarios como ya se describió con anterioridad. Sin embargo, en las celdas solares DSSC los campos eléctricos que surgen en las interfases son relativamente pequeños debido al apantallamiento de carga que produce el electrolito, por lo que hacer una extrapolación directa desde la unión p-n a este tipo de celdas puede resultar dificultoso. En las celdas convencionales p-n los procesos determinantes se dan en el bulk del material mientras que en las celdas DSSC y QDSSC se dan en las interfases. En los

últimos tipos de celdas, el electrón fotogenerado es inyectado en el semiconductor y el hueco en el electrolito, todos procesos que ocurren en las heterointerfases. Otro aspecto a considerar es que los procesos que ocurren bajo iluminación y en condiciones de oscuridad, son radicalmente diferentes, no como en el caso de las celdas de unión p-n, por lo que no tiene sentido analizar la corriente oscura para poder inferir datos sobre el funcionamiento de la celda, ya que en condiciones de oscuridad los portadores son inyectados desde los electrodos y en condiciones de iluminación son fotogenerados en el colorante e inyectados en el semiconductor (electrones) o electrolito (huecos), por lo que ambas corrientes recorrerán trayectorias significativamente diferentes. En condiciones de oscuridad las interfases semiconductor electrolito son muy resistivas, por lo que la conductividad será gobernada por el electrolito, mientras que en condiciones de iluminación tanto la concentración de portadores como los coeficientes de difusión en el  $\text{TiO}_2$  aumentan dramáticamente por encima del valor de equilibrio, por lo que la conducción a través de las interfases pasa a ganar un peso relativo importante [12].

Cuando el par electrón-hueco es generado, la atracción coulombiana entre ambas partículas es una fuente de recombinación. En las celdas convencionales p-n, esta fuerza es vencida por el campo eléctrico originado en la zona de depleción. En las celdas solares DSSC y QDSSC no existe un campo lo suficientemente intenso, sino que se genera un campo eléctrico transitorio durante la fotoinyección. Además, los iones móviles del electrolito son capaces de apantallar la atracción electrón-hueco

### **2.3.2 Transporte y separación de carga en celdas solares electrolíticas**

El siguiente esquema (**Figura 2.9**) muestra la dinámica de la separación de carga y transporte para las celdas electrolíticas sensibilizadas (el mismo mecanismo aplica tanto para celdas sensibilizadas por colorantes como por quantum dots).



**Figura 2.9.** Esquema de diagrama de bandas para celdas solares sensibilizadas. Proceso clave para la generación de la fotocorriente (a)-(e) (Figura modificada de [13]).

Las reacciones químicas generales que darán lugar a la fotocorriente serán [13]:

- i.  $TiO_2/Sens + hv \rightarrow TiO_2/Sens^*$
- ii.  $TiO_2/Sens^* \rightarrow TiO_2/Sens^+ + e^-$
- iii.  $TiO_2/Sens^+ + e^- \rightarrow TiO_2/Sens$
- iv.  $TiO_2/Sens^+ + \frac{3}{2}I^- \rightarrow TiO_2/Sens + \frac{1}{2}I_3^-$
- v.  $\frac{1}{2}I_3^- + e^- \rightarrow \frac{3}{2}I^-$
- vi.  $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$

Donde Sens hace referencia al agente sensibilizante. Cabe mencionar que el par redox del electrolito puede corresponder también a sistemas polisulfúricos [14].

Los primeros eventos del proceso de inyección del electrón en el semiconductor y la regeneración del sensibilizante ocurren en una escala temporal que varía entre femto a nano o micro segundos, mientras que la captura del electrón por el electrolito oxidado y la migración del electrón a lo largo de la nanoestructura se lleva adelante en un tiempo de mili hasta de segundos [5].

Para un funcionamiento eficiente del dispositivo, la velocidad de inyección del electrón ha de ser considerablemente más rápida que el decaimiento del sensibilizante excitado.

Además, la tasa de re-reducción del sensibilizante oxidado por parte del donador de electrones del electrolito, ha de ser más veloz que la reacción en la que el electrón inyectado en el semiconductor vuelve a recomponer el sensibilizante oxidado o al electrolito oxidado.

Las cinéticas de reacción en el contraelectrodo deben garantizar la rápida recuperación del electrolito.

## 2.4 Caracterización de celdas solares electrolíticas

### 2.4.1 Radiación solar y simuladores solares [15]

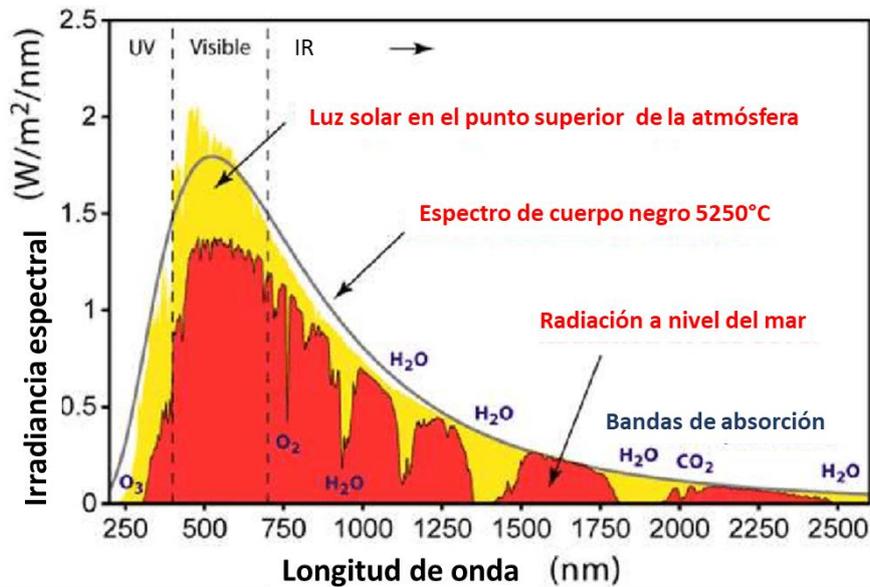
El sol se comporta prácticamente como un cuerpo negro ideal. De forma que su espectro de emisión es muy similar al propuesto por Planck y la potencia emitida ( $P_s$ ) es proporcional a  $T^4$  de acuerdo con la ley de Stefan-Boltzman.

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2 \left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (2.42)$$

$$P_s = 4\pi R_s^2 \sigma T_s^4 \quad (2.43)$$

Donde  $c$  la velocidad de la luz,  $\nu$  la frecuencia,  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzman  $T_s$  la temperatura absoluta del sol y  $R_s$  el radio del mismo.

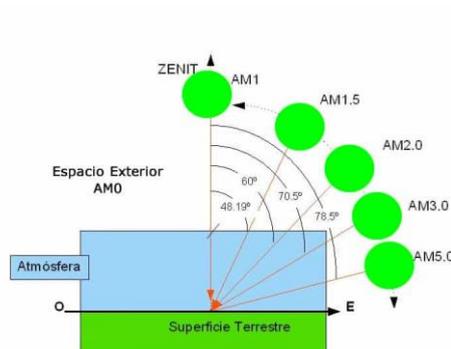
Sin embargo, la radiación solar atraviesa la atmósfera y debido a procesos de absorción y dispersión llega una porción menor al 80% al suelo. Además, el espectro del cuerpo negro se ve fuertemente alterado debido a la presencia de bandas de absorción del  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , entre otros gases presentes en la atmósfera según se ilustra en la **Figura 2.10**.



**Figura 2.10** Comparación entre el espectro de emisión del cuerpo negro y el espectro solar dentro y fuera de la atmósfera (modificado de [15]).

Cuando un haz de luz direccional incide sobre la atmósfera de forma oblicua, el recorrido será mayor con respecto a una incidencia normal, esto se puede ver representado en la **Figura 2.11**.

$$\frac{\text{Recorrido}_{oblicuo}}{\text{Recorrido}_{normal}} = m = 1 / \cos \theta \quad (2.44)$$



**Figura 2.11** Esquema Incidencia de luz a través de la atmósfera y concepto de masa de aire extraída de [15].

Se define entonces el parámetro  $m$  (ecuación 2.44) como la masa de aire (en inglés air mass AM) que mide la relación entre el recorrido de la luz incidente en la atmósfera respecto al recorrido que tendría un haz de luz de incidencia normal. El ángulo  $\theta$  se mide

respecto a la normal. Cuando  $\theta = 60^\circ$  se dice que trabaja en condiciones AM 2 y cuando  $\theta=48.19^\circ$  se trabaja en condiciones AM 1.5 ( $m=2$  y  $m=1.5$  respectivamente).

Cuando los ángulos de incidencia comienzan a ser considerablemente mayores debemos tener presente la curvatura de la tierra y la difracción que tiene lugar a bajas altitudes solares, por lo que  $m$  adopta una expresión más compleja. Una de las expresiones más utilizadas es la aproximación de Kasten y Young [16], que puede combinarse con una corrección que contempla la altura del observador sobre el nivel del mar [15]:

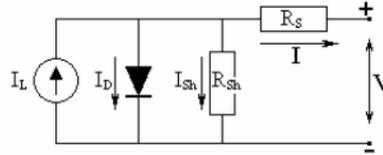
$$m = \frac{e^{-0.1184h}}{\cos \theta + 0.5057(96.080^\circ - \theta)^{-1.634}} \quad (2.45)$$

donde  $h$  es la altura del observador en km.

Las condiciones de masa de aire son cruciales a la hora de describir la atenuación de radiación solar incidente para la caracterización de las celdas. La condición más utilizada es AM 1.5 y es la que emplean la mayoría de los simuladores solares.

## 2.4.2 Modelado eléctrico de una celda solar real

La caracterización de las celdas solares implica medir la potencia entregada por la misma al ser iluminada por una fuente conocida. El modelo eléctrico que suele emplearse para estudiar estos dispositivos es el que se muestra a continuación en la **Figura 2.12** [17].



**Figura 2.12** Modelo eléctrico de una celda fotovoltaica [17].

El mismo consta de un diodo (una unión p-n) de comportamiento conocido, y una fuente de corriente ( $I_L$ ) en paralelo. Para ajustar más el modelo a la realidad se agregan corrientes de fuga lineales que atraviesan el diodo indicadas como una resistencia en paralelo  $R_{sh}$  y una resistencia en serie debida a contactos y al material en bulk indicada como  $R_s$ .

Al aplicar las leyes de Kirchoff se llega a la siguiente relación de corrientes [17]

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (2.46)$$

Donde  $I$  es la corriente que atraviesa  $R_s$ ,  $I_L$  es la corriente fotogenerada,  $I_D$  es la corriente del diodo.

Sustituyendo en la expresión de  $I_D$  y  $I_{SH}$  [17]

$$I = I_L - I_0 \left( e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (2.47)$$

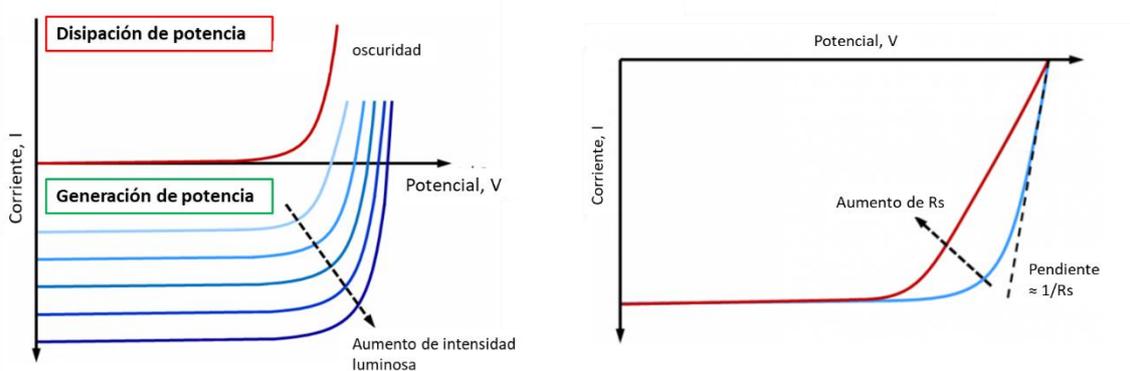
Donde  $I_0$  es la corriente de saturación y  $n$  es el factor de idealidad dependiente del diodo, que modela el apartamiento del mismo de su comportamiento ideal, su valor suele variar entre 1 y 2. Dicho parámetro depende de la relación entre el tiempo de vida media de los portadores en presencia y ausencia de estados trampa. También depende del ancho de la región de depleción y de la magnitud de la corriente.

Es interesante volver a comentar que es importante recordar que en los dispositivos electroquímicos los procesos de generación y separación de carga se encuentran marcadamente diferenciados.

Mediante el uso de un sistema que puede entregar un voltaje variable que se barre en un rango dado ( $V$ ) y midiendo la corriente generada ( $I$ ) bajo iluminación de intensidad

constante se construyen las curvas IV de las cuales es posible extraer parámetros de interés para la caracterización. La condición de iluminación más usual como se discutió con anterioridad es la AM 1.5 con una intensidad de  $1000 \text{ W/m}^2$  en el plano de trabajo.

A medida que la intensidad luminosa aumenta, la corriente fotogenerada es mayor y por ende la curva I-V (sin realizar el re-arreglo para que el cuarto cuadrante se convierta en el primero) se desplaza verticalmente a corrientes más negativas [18].



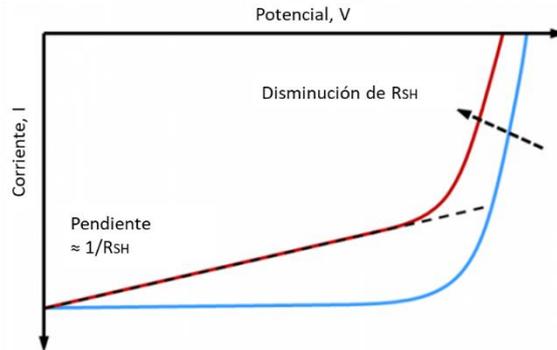
**Figura 2.13.** A la izquierda dependencia de la curva IV con la intensidad de iluminación. A la derecha dependencia de la curva IV con  $R_s$  (modificado de [18])

Como se mencionó con anterioridad existen efectos parásitos que son causados por resistencias internas conllevan pérdidas de potencia en la celda solar. El efecto de estas resistencias serie  $R_s$  se muestra en la **Figura 2.13** derecha.

Idealmente las resistencias  $R_s$  serían cero, sin embargo, la resistencia debido a contactos metálicos con el sustrato conlleva caídas de potencial adicionales. Como resultado la pendiente de la curva en la proximidad del  $V_{oc}$  decrece con un aumento de  $R_s$ . De esta forma el área debajo de la curva y la potencia máxima disminuyen. Es importante destacar que ni el  $V_{oc}$  ni la  $I_{sc}$  se ven afectadas por  $R_s$  [18].

La resistencia en paralelo  $R_{sh}$  puede ser estimada a partir del inverso de la pendiente en las proximidades de  $I_{sc}$  (Ver **Figura 2.14**). Cuanta más pequeña sea  $R_{sh}$  más grande será la pendiente en las proximidades de  $I_{sc}$ . Esto conlleva a una reducción en el  $V_{oc}$ . La interpretación de  $R_{sh}$  se debe a fugas de corriente por caminos alternos, causados por

defectos o impurezas durante el proceso de fabricación. Valores pequeños de  $R_{sh}$  afectan al FF y a la potencia máxima entregada [18].



**Figura 2.14.** Efecto de  $R_{sh}$  sobre la curva IV (extraído de [18]).

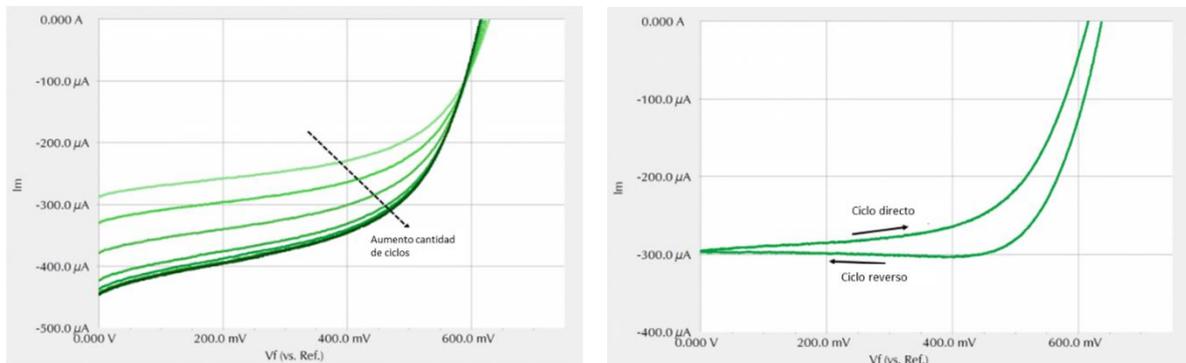
Los valores de  $R_s$  y  $R_{sh}$  pueden ser calculados de mejor manera resolviendo el circuito de la **Figura 2.12** y asumiendo algunas hipótesis como las presentadas en el modelo de *de Blas et al* [19]. Se trata de un modelo de 5 parámetros:  $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $m$  ( $m = (kn)/q$ ),  $I_0$  e  $I_L$ , que al ser aplicado devuelve errores inferiores al 1% comparado con el experimento.

Es interesante comentar que existen otros circuitos modelo para el estudio de las curvas IV, que pueden considerar la presencia de más de un diodo en serie con características diferentes. Naturalmente dichos modelos presentan más parámetros independientes, y muchas veces dependen fuertemente de los valores iniciales [20].

A la hora de realizar las mediciones de curvas IV es importante tener un control de la temperatura del dispositivo bajo iluminación, ya que esta afecta directamente su funcionamiento.

La variación de la temperatura en el semiconductor puede repercutir en una variación de su bandgap y aumentar su conductividad, lo cual repercute en una mayor corriente de cortocircuito, pero un menor voltaje de circuito abierto. La disminución del band gap por efecto de la temperatura puede ser interpretada considerando que a mayores temperaturas aumentará el espaciamiento medio entre las partículas debido a la dilatación de la red y esto terminará disminuyendo el potencial efectivo que actúa sobre los electrones, disminuyendo así el band gap [21]. En la **Figura 2.15** se muestra un ejemplo para una celda solar expuesta a sucesivos ciclos. A medida que la celda se va calentando, el voltaje

de circuito abierto y la corriente de corto circuito van corriéndose, hasta estabilizarse cuando la temperatura del dispositivo deja de aumentar. Además, se observan cambios de curvatura asociados a la dependencia con la temperatura de las resistencias  $R_s$  y  $R_{sh}$ .



**Figura 2.15.** A la izquierda efecto de sucesivos ciclos (calentamiento) sobre la curva IV de una celda solar. A la derecha efecto de histéresis entre un ciclo directo o reverso debido a la elevada velocidad de barrido. (Figura modificada de [18])

Otro aspecto interesante a tener en cuenta a la hora de medir curvas IV es la velocidad con la que se hace el barrido en voltajes. Si la velocidad de barrido es demasiado elevada pueden verse importantes histéresis, asociadas a efectos de polarización y cambios en la química del sistema por acción de la luz. Es recomendable probar diferentes velocidades de barrido hasta lograr que la histéresis sea lo menor posible, de forma de poder tener una mejor interpretación de los resultados. El empleo de velocidades de barrido bajas disminuye la histéresis y permite alcanzar el estado estacionario en el dispositivo [18].

### 2.4.3 Espectroscopía de Impedancia[22]

Otra técnica que resulta aportar mucha información tanto del comportamiento eléctrico de los materiales que la componen por separado, como de la celda en funcionamiento en su conjunto es la llamada espectroscopía de impedancia (IE). Esta técnica sencillamente mide la respuesta compleja que posee una cierta muestra ante la presencia de un campo eléctrico oscilante en un rango de frecuencias que abarcan desde los mHz hasta los MHz. La utilidad de esta técnica radica en el hecho que los procesos de polarización y conducción son altamente sensibles a la frecuencia de perturbación por lo que esta técnica aporta información significativa sobre el transporte y acumulación de carga.

La impedancia ( $\hat{Z}(\omega)$ ) se define como la relación entre una pequeña perturbación  $\hat{V}(\omega)$  y la corriente  $\hat{I}(\omega)$ :

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{V}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} \quad (2.48)$$

La impedancia compleja la podemos expresar en función de sus componentes reales e imaginarias según se muestra a continuación<sup>2</sup>:

$$\hat{Z}(\omega) = Z_{real}(\omega) + iZ_{imag}(\omega) \quad (2.49)$$

A partir de la impedancia compleja uno puede expresar las capacitancias y conductividades complejas:

$$\hat{C}(\omega) = \frac{1}{i\omega Z(\omega)} \quad (2.50)$$

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{d}{A} Z(\omega)^{-1} \quad (2.51)$$

La capacitancia se encuentra directamente vinculada con la función dieléctrica compleja

$$\hat{C}(\omega) = \frac{A\epsilon_0\epsilon(\omega)}{d} \quad (2.52)$$

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{real}(\omega) + i\epsilon_{imag}(\omega) \quad (2.53)$$

La parte real de la función dieléctrica está asociada a la acumulación de carga mientras que la parte imaginaria es conocida como la pérdida dieléctrica ya que es la responsable de los fenómenos disipativos. En el apartado de propiedades ópticas se explorará más en detalle conceptos referidos a la función dieléctrica.

Los datos de una medida de espectroscopia de impedancia pueden ser presentados de distintas formas. Una de las más comunes es en forma de una gráfica de Nyquist. Este tipo de gráfico compara la parte real de la impedancia contra su componente imaginaria. Así cada punto del gráfico de Nyquist representa una impedancia para una dada frecuencia del cual se puede obtener el módulo y la fase, pero no la frecuencia. Por esta razón se emplea también el gráfico de Bode que grafica frecuencia contra el módulo de la impedancia o alternativamente la fase.

Es usual emplear diagramas de bode para estudiar la dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica. Consideremos el ejemplo de un material

---

<sup>2</sup> se cambió la convención de signos de la referencia por consistencia interna con el resto de las referencias en la tesis.

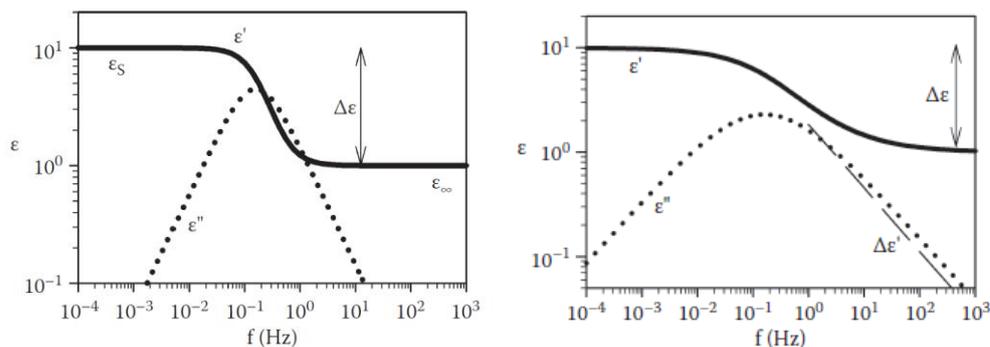
aislante, es decir que no posee portadores de carga libre. Aún en estas condiciones el material presenta una respuesta dinámica debido a oscilaciones dipolares y movimientos de portadores de corto alcance que provocan fenómenos de polarización dependientes de la frecuencia de excitación, que suelen ser englobados en los llamados fenómenos de relajación.

El modelo más sencillo para considerar es el modelo de Debye que considera dipolos permanentes e inducidos que son capaces de rotar y cambiar su orientación en respuesta del campo externo. El modelo considera que dichos dipolos se encuentran inmersos en un medio fluido.

Este modelo propone una relajación en la que la función dieléctrica adopta la siguiente forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{1 - i\omega\tau_d} \quad (2.54)$$

Donde  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica estática,  $\epsilon_{\infty}$  la constante dieléctrica a altas frecuencias y  $\tau_d$  es el tiempo característico de la relajación. La forma de esta función se muestra en la **Figura 2.16 (izquierda)**, donde se evidencia el pico característico simétrico presente en la parte imaginaria de la función dieléctrica a la frecuencia  $\omega_d = \tau_d^{-1}$  y un escalón que varía desde  $\epsilon_s$  a  $\epsilon_{\infty}$  en la parte real.



**Figura 2.16:** Parte real (continua) e imaginaria (punteada) de la función dieléctrica para el Modelo de Debye (izquierda) y para el modelo de Cole-Cole(derecha) (extraído de [22])

Un número importante de fenómenos pueden ser interpretados en términos de la relajación de Debye, como fenómenos de transporte de corta distancia de portadores de carga libres o ligados en aislantes o metales.

Existen además modelos fenomenológicos que se usan en la práctica para poder describir procesos de relajación en sistemas más complejos. Estos modelos en general contienen uno o dos parámetros extra con respecto al modelo de Debye. Entre ellos el más usado es el modelo de Cole-Cole, cuya función dieléctrica luce como en la ecuación (2.55)

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{1 - (i\omega\tau_c)^{1-\alpha}} \quad (2.55)$$

La función de Cole-Cole se caracteriza por presentar un pico de relajación dieléctrica más ancho y tener un rango más largo para el escalón  $\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$  (ver **Figura 2.16** derecha). El parámetro  $\tau_c$  representa el tiempo característico en la distribución y el parámetro  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) regula el ancho de la distribución.

La otra estrategia para analizar la información obtenida de los espectros de impedancia es trabajar con circuitos modelo. Para cualquier dispositivo de conversión las resistencias son magnitudes de crucial importancia ya que limitan la eficiencia y el funcionamiento en estado estacionario. Sin embargo, la respuesta de impedancia también posee información de la cinética de los procesos, cualquier fenómeno de relajación trae aparejada una respuesta imaginaria asociada a un comportamiento capacitivo. Podemos distinguir dos principales tipos de capacitancias. La primera, asociada a la presencia de un campo eléctrico producido por la separación de carga originada por procesos de relajación en bulk, bordes de granos, interfases, etc. El segundo tipo de capacitancia, llamada capacitancia química es debida a la variación del potencial químico o concentración de portadores en la distribución de los estados electrónicos [23].

A la hora de analizar los espectros de impedancia es muy frecuente que la respuesta pueda ser entendida en términos de la combinación de diferentes procesos. Uno podría escribir las ecuaciones de transporte y conservación, y resolverlas de forma analítica para pequeñas perturbaciones (como se mostrará más adelante para el estudio de las espectroscopias IMVS-IMPS). Sin embargo, la solución que se obtiene (en la mayoría de los casos) no es más que la combinación de resistencias y capacitores. Por esta razón, un modelo completo para la respuesta de impedancia puede ser tratado en términos de un circuito equivalente, que permite visualizar y comprender rápidamente la información experimental. Sin embargo, este abordaje presenta dos principales dificultades que deben ser tenidas en cuenta: primero, debemos recordar que la espectroscopía de impedancia es una medida de dos contactos. Es posible que no se separen diferentes elementos internos en la función de respuesta de frecuencia, de modo que la información de diferentes

regiones internas en la muestra pueda proporcionar un solo elemento al circuito equivalente. En este tipo de situaciones, no hay una atribución de diferentes elementos representativos del circuito en correspondencia con diferentes fenómenos internos. La impedancia mide solo el impedimento al flujo de corriente, no la composición geométrica o material interno. Segundo, la construcción de un modelo de impedancia no es única, dado puede interpretarse en términos de varias representaciones de circuitos equivalentes. Además, a la hora de realizar ajustes los modelos presentan muchos parámetros, lo cual puede conducir a ajustes con parámetros que carezcan de sentido fisicoquímico. Por lo que muchas veces es necesario realizar más experimentos que puedan verificar el sentido de los parámetros extraídos.

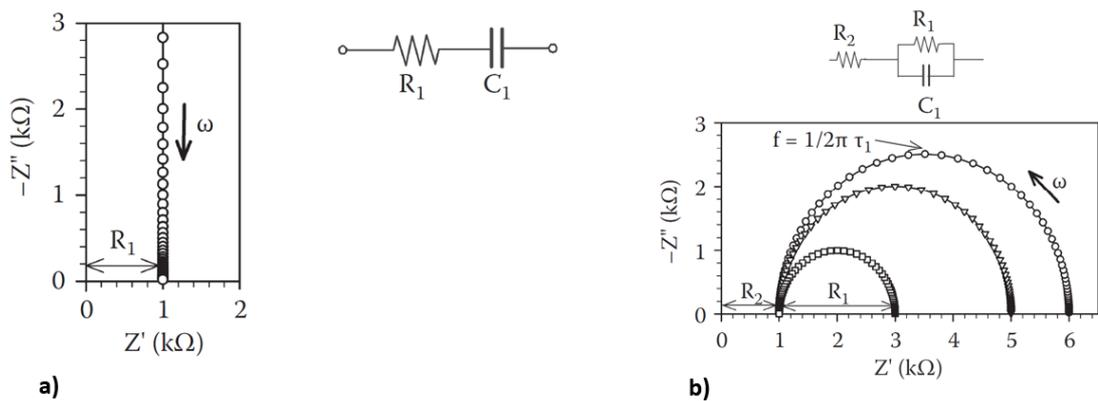
Los modelos más simples a considerar son circuitos RC serie (**Figura 2.17 a**), que resulta útil para el estudio de sistemas multicapa y RC en paralelo (**Figura 2.17 b**), que es adecuado para el estudio de interfases electroquímicas. La **Figura 2.17** muestra la representación de la parte imaginaria de la impedancia contra la real (Gráficos de Nyquist).

$$Z_{serie} = R_1 - \frac{1}{i\omega C_1} \quad (2.56)$$

$$Z_{paralelo} = R_2 + \frac{1}{R_1} - i\omega C_1 = R_2 - \frac{R_1}{i\omega\tau_1} \quad (2.57)$$

Donde  $\tau_1$  es el tiempo de relajación característico y se corresponde con la el inverso de la frecuencia del máximo de la parte imaginaria de la impedancia.

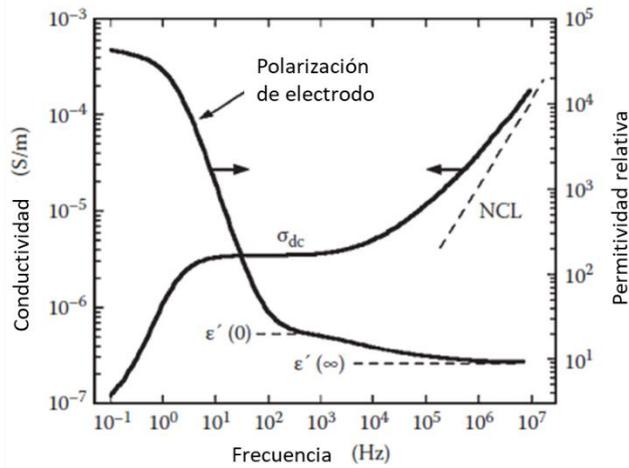
$$\tau_1 = R_1 C_1 = \frac{1}{\omega_1} \quad (2.58)$$



**Figura 2.17** a) Circuito equivalente y Nyquist plot característico para el sistema RC serie y b) Circuito Equivalente Paralelo. (Extraído y modificado [22])

Para realizar las medidas tanto al estado sólido como en solución, es necesario incorporar electrodos. Dicha configuración experimental conlleva a la aparición de polarizaciones propias de las interfases de los diferentes contactos. Las polarizaciones más usuales son la de Helmholtz, también conocida como capacitancia de doble capa, y la polarización de Mott-Schottky. En los sistemas conductores iónicos, la polarización de los electrodos está relacionada con el hecho de que los iones no pueden penetrar el contacto del colector metálico, por lo que la conductividad se bloquea a baja frecuencia. Por lo tanto, se observa una dramática disminución de la conductividad hacia la baja frecuencia, como se muestra en la **Figura 2.18** En un conductor iónico puro, la conductividad en realidad debe disminuir a un valor nulo a medida que la frecuencia tiende a cero.

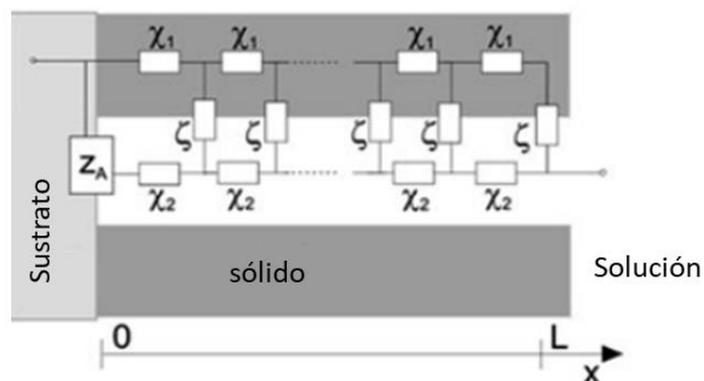
La acumulación de iones en la interfaz de contacto produce una capacitancia debido a la carga del espacio superficial. Esta capacitancia ocurre a una distancia corta del contacto (llamada distancia de Debye) y es independiente del espesor de la película  $d$  si la película es lo suficientemente gruesa. En un gráfico de permitividad, la polarización del electrodo da lugar a valores muy grandes de la permitividad aparente, como se muestra en la **Figura 2.18**, que se suma a la polarización de la conductividad que se indica como  $\epsilon'(0)$ . El gran aumento de  $\epsilon'$  es una característica típica de muchos tipos de sistemas iónicos.



**Figura 2.18.** Gráficos de conductividad y permitividad relativa contra frecuencia para una medida realizada a un material conductor típicamente iónico.

En particular es interesante ahora profundizar un modelo que resulta útil para estudiar las celdas solares electrolíticas mediante la técnica EI. La clave está en la gran porosidad de estos materiales y la elevada superficie de contacto semiconductor-electrolito. El electrodo puede ser estudiado en términos de un electrodo base (usualmente FTO) y un electrodo poroso (el semiconductor nanoestructurado) que limita el ingreso de iones por efectos de confinamiento, por lo que las reacciones que se den allí serán las que dominarán cinéticamente a la totalidad de los procesos.

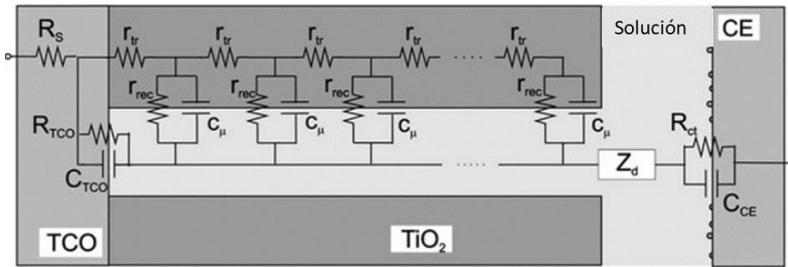
Podemos modelar estas interfases con una línea de transmisión desarrollada por Bisquert [24] ver **Figura 2.19**.



**Figura 2.19.** Circuito modelo para transporte eléctrico en semiconductor poroso embebido en un electrolito (modificado de [7]).

Donde  $L$  denota el largo del poro,  $Z_A$  representan las impedancias de la interfase del electrodo base,  $\chi_1$  representa la impedancia del electrodo sólido, mientras  $\chi_2$  representa la impedancia del electrolito y  $\xi$  representa la impedancia de la interfase del área activa (modelado como un arreglo RC paralelo). El modelo asume que todos los parámetros son independientes de la posición, por lo que pueden ser atribuidos como homogéneamente distribuidos [7].

Al aplicar este modelo sobre un electrodo poroso de una celda DSSC es usual trabajar en una condición de frontera reflectiva, es decir que los electrones no son colectados de forma que  $\frac{\partial n}{\partial x} = 0$  en  $x=L$  (equivalente a decir  $J=0$  por la primera Ley de Fick) . Además, es posible despreciar la impedancia de transporte en el electrolito y considerar  $\chi_1$  corresponde a una resistividad de transporte en el semiconductor  $r_{tr}$ , ver **Figura 2.20** .



**Figura 2.20.** Circuito modelo para transporte eléctrico en semiconductor poroso embebido en un electrolito (modificado de [7]).

La impedancia  $Z_A$  por arreglo RC paralelo con resistencia  $R_{TCO}$  y capacitancia  $C_{TCO}$  para la interfase electrolito sustrato y finalmente  $\xi$  corresponde al arreglo RC paralelo con resistencias de recombinación distribuida  $r_{rec}$  y capacitancias  $C_{\mu}$ . Para describir completamente la celda se agrega un a resistencia de contacto  $R_s$ , un par paralelo  $R_{ct}$  y  $C_{CE}$  para describir la interfase contraelectrodo electrolito y una impedancia  $Z_d$  para describir el transporte en el electrolito solución.

La impedancia de la llamada línea de transmisión que modela los procesos de recombinación y difusión adopta la siguiente expresión analítica (considerando frontera reflectiva) [7]:

$$Z(\omega) = \left( \frac{R_{tr}R_{rec}}{1 - \frac{i\omega}{\omega_{rec}}} \right)^{1/2} \coth \left( \left( \frac{R_{tr}}{R_{rec}} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{i\omega}{\omega_{rec}} \right)^{1/2} \right) \quad (2.58)$$

Donde  $R_{tr} = Lr_{tr}$  (2.59) y  $R_{rec} = \frac{r_{rec}}{L}$  (2.60)

La frecuencia de recombinación según  $\omega_{rec} = \frac{1}{R_{rec}c\mu}$  (2.61)

Además  $\frac{R_{rec}}{R_{tr}} = \left(\frac{L_n}{L}\right)^2$  (2.62) siendo  $L_n$  la longitud de difusión antes definida.

Una celda con una buena eficiencia de carga tendrá a  $L_n$  mayor que  $L$ , o lo que es lo mismo una mayor resistencia de recombinación que de transporte.

## 2.5 Caracterización de propiedades de transporte en celdas solares

### 2.5.1 Procesos de recombinación

Los procesos de recombinación implican la destrucción del par electrón hueco generado por la absorción de un fotón por parte del sensibilizante descrito con anterioridad. Estos procesos conllevan una pérdida de portadores aprovechables, y por ende una disminución en la potencia entregada.

Existen varios procesos por los cuales los pares electrón-hueco pueden ser aniquilados.

Un posible mecanismo de recombinación implica la existencia de estados impurezas en la banda prohibida, que sirven como centros de recombinación. En los semiconductores indirectos, este suele ser el principal mecanismo de recombinación (dado que las transiciones banda-banda son menos probables por la necesidad de intercambiar momento con la red).

Los electrones pueden quedar retenidos en el estado impureza hasta ser aniquilados por un hueco (también puede suceder que el hueco quede retenido), o pueden permanecer capturados en otros estados durante un tiempo, para luego volver a la banda de conducción por la interacción con algún fonón de la red. Estos últimos sitios reciben el nombre de trampas electrónicas mientras que los primeros centros de recombinación [25].

El origen de estos estados impureza se atribuye a defectos cristalográficos, defectos superficiales, sustituciones, borde de grano, entre otros. El origen de este definirá las propiedades del centro.

El propio dopado n o p introduce estados trampa. Sin embargo, los mismos se sitúan muy próximos a la banda de conducción o valencia respectivamente, por lo que la energía térmica será suficiente para liberar a los portadores. Por esta razón, estos estados reciben

el nombre de trampas superficiales. Las trampas profundas, en cambio (centros de recombinación), se sitúan próximos al medio del gap electrónico [26].

Es particularmente ilustrativo pensar en una trampa ubicada exactamente en el nivel de Fermi, próxima a la mitad del gap. La energía de ionización de la trampa es aproximadamente  $E_g/2$  y la probabilidad de la trampa de estar ocupada es 50% (se encuentra en el nivel de Fermi). Esta trampa es factible de existir por el simple argumento de considerar, en la superficie, aproximadamente la mitad de los enlaces del material estarán rotos. Los electrones que forman parte de estos enlaces colgantes (dangling bonds) probablemente se encuentren en una energía correspondiente al medio del gap (la mitad de la energía necesaria para arrancar un electrón del enlace covalente) [26].

### 2.5.2 Tiempo de vida de los portadores

La caracterización de los tiempos de vida de los portadores es una de las más importantes a la hora de evaluar las propiedades de un material semiconductor o un dispositivo fotovoltaico. Se entiende por tiempo de vida el tiempo en el que el portador de carga es libre de moverse (y colaborar a la conducción). En el caso de los electrones corresponde al tiempo en el que se encuentran en la banda de conducción y para los huecos al tiempo que pasan en la banda de valencia.

Si se considera una generación uniforme podemos plantear que el exceso de electrones o huecos viene dado por la relación:

$$\delta n = G\tau_n, \quad \delta p = G\tau_p \quad (2.63)$$

Donde G representa la tasa de generación. Estos tiempos de vida no consideran el tiempo que el portador pasa capturado en la trampa.

Existen otras definiciones de tiempo de vida además de la de tiempo de vida libre que acabamos de mencionar. El tiempo de vida excitado corresponde a la suma del tiempo de vida libre más el tiempo en el que el portador se encuentra capturado, es decir el tiempo total entre que es generado y recombinado (también llamado tiempo de recombinación). El tiempo de vida del portador minoritario o mayoritario, es el tiempo de vida libre del portador minoritario o mayoritario, respectivamente. Por último, se encuentra el tiempo de vida de tránsito del portador que se corresponde con el tiempo necesario para que el portador pueda recorrer la muestra, incluyendo el tiempo que pase retenido [25].

Podemos escribir el tiempo de recombinación en función de la tasa de recombinación  $R$  correspondiente al proceso como sigue:

$$\tau_{rec} = \frac{\delta n}{R} \quad (2.64)$$

Los tiempos de recombinación pueden ser descompuestos en sus diferentes contribuciones volumétricas y superficiales.

$$\frac{1}{\tau_{rec}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{sup}} \quad (2.65)$$

### 2.5.3 Dinámicas simples de generación de portadores [25]

Comenzaremos estudiando la dinámica de generación más sencilla posible con una tasa de generación  $g$  constante, atribuible a una iluminación constante.

$$g - \frac{\delta n}{\tau} = \frac{d\delta n}{dt} \quad (2.66)$$

En estas condiciones, la solución es sencilla  $\delta n(t) = \tau g(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$  (2.67)

Si ahora se considera que la fuente se apaga en un tiempo  $t=t_0$  (que consideraremos mucho mayor a  $\tau$ )

$$-\frac{\delta n}{\tau} = \frac{d\delta n}{dt'} \quad (2.68)$$

Siendo  $t'=t-t_0$  y asumiendo continuidad. La solución a esta ecuación es  $\delta n(t) = \tau g(e^{-\frac{t}{\tau}})$  (2.69). La respuesta correspondiente al proceso de generación constante seguido por un cese abrupto puede verse esquematizada en la **Figura 2.21**.

Supongamos ahora que la generación es modulada, es decir  $g$  tiene la forma (notar que la tasa de generación nunca es negativa):

$$g = g_0(1 + \cos(\omega t)) \quad (2.70)$$

Pasando a notación exponencial la ecuación diferencial de generación queda:

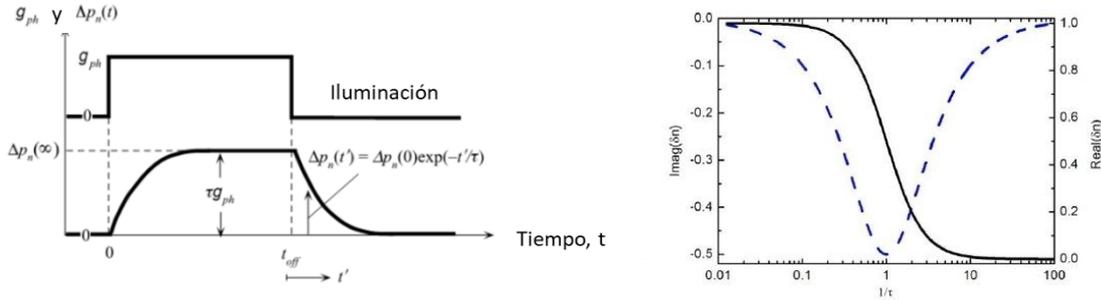
$$g_0 e^{i\omega t} - \frac{\delta n}{\tau} = \frac{d\delta n}{dt} \quad (2.71)$$

Lo que da como solución:

$$\delta n(t) = \frac{\tau g_0}{1+i\omega\tau} e^{i\omega t} \quad (2.72)$$

Es interesante observar que la fotocorriente está desfasada de la intensidad luminosa en  $\theta$ .

$$\theta = -\text{Arctan}(\omega\tau) \quad (2.73)$$



**Figura 2.21.** A la izquierda fotogeneración de portadores con una tasa de generación de forma escalón. A la derecha amplitud fotogeneración de portadores en régimen modulado, parte real continua e imaginaria punteada. La curva imaginaria presenta un mínimo en  $\omega=1/\tau$  (extraído y adaptado de [25] y <sup>3</sup>)

#### 2.5.4 Modelado del transporte de carga en la celda.

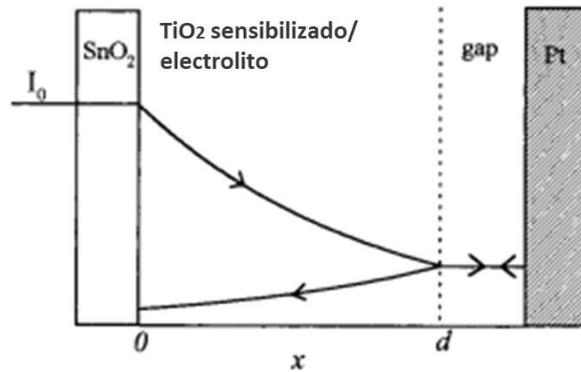
Es importante mencionar que para el siguiente análisis se propondrá que la única fuerza responsable del movimiento de cargas en el dispositivo será la difusión, ya que consideraremos que el campo interno existente no juega un papel relevante y no contribuye a un efecto de deriva. Esta hipótesis se basa en que las celdas solares electrolíticas se componen de nanoestructuras que debido a su tamaño no suelen soportar intensos campos eléctricos. Si bien puede existir un campo interno, lo más usual en el estudio de este tipo de celdas es considerar una dinámica puramente difusiva [27].

Para esto se considerará que los portadores de carga llevarán adelante una caminata al azar (seguirán las leyes de Fick) con la posibilidad de quedar atrapados en estados trampa y por ende no contribuir momentáneamente a la conducción.

El modelo más simple para el estudiar la dinámica de las celdas solares nanoestructuradas se muestra a continuación en la **Figura 2.22**. El modelo considera a la celda como una

<sup>3</sup> Krüger, J., Plass, R., Grätzel, M., Cameron, P. J., & Peter, L. M. (2003). Charge transport and back reaction in solid-state dye-sensitized solar cells: a study using intensity-modulated photovoltage and photocurrent spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(31), 7536-7539.

monocapa activa que contiene al agente sensibilizante, al semiconductor y al electrolito, y que el electrodo es transparente [28].



**Figura 2.22.** Modelo de celda monocapa aplicado al análisis de la dinámica de transporte en la celda electrolítica. (extraído de [28])

La ecuación de continuidad que escribimos con anterioridad podemos desarrollarla un poco más explicitando el termino de generación de carga y recombinación [27]:

$$\frac{\partial(\delta n)}{\partial t} = (\eta)\alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_n \frac{\partial^2(\delta n)}{\partial x^2} - \frac{\delta n}{\tau_n} \quad \text{para } 0 < x < d. \quad (2.74)$$

Donde  $\alpha(\lambda)$  es el coeficiente de absorción de la luz e  $I_0$  la intensidad incidente. Notar que el exceso de electrones es función del tiempo y la posición  $\delta n = \delta n(x, t)$ .  $D_n$  es el coeficiente de difusión y  $\tau_n$  es el tiempo de vida media excitado. En nuestro análisis consideraremos que  $\eta=1$ , pero dicho parámetro podría ser empleado para modelar la eficiencia de inyección de electrones.

Si uno además considera la existencia de trampas la nueva ecuación adquiere la forma [25]

$$\frac{\partial(\delta n)}{\partial t} = \alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_{ef} \frac{\partial^2(\delta n)}{\partial x^2} - \frac{\delta n}{\tau_{ef}} - k_{trap} \delta n + k_{detrapp} N_r \quad \text{para } 0 < x < d. \quad (2.75)$$

Donde  $k_{trap}$  y  $k_{detrapp}$  representan la tasa de atrapamiento y liberación respectivamente y  $N_r = N_r(x, t)$  representa la densidad de estados trampa ocupados por electrones.

La dinámica de ocupación de los estados trampa puede modelarse como:

$$\frac{dN_r}{dt} = k_{trap} \delta n - k_{detrapp} N_r \quad (2.76)$$

A esta ecuación diferencial resta agregarle las condiciones de borde [27]:

$$D_{ef} \left. \frac{\partial(\delta n)}{\partial x} \right|_{x=0} = k_{ext} \delta n_{x=0} \quad (2.77)$$

$$D_{ef} \left. \frac{\partial(\delta n)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \quad (2.78)$$

La primera condición de borde se corresponde con la extracción de electrones en  $x=0$ , donde  $k_{ext}$  modela la tasa de extracción de electrones. Si  $k_{ext}=0$  no habrá extracción de portadores y por ende estaremos en condiciones de circuito abierto, mientras que si  $k_{ext}$  tiene un valor muy elevado estaremos en condiciones de cortocircuito. Cuando  $k_{ext}$  es pequeño se dice que el transporte está limitado cinéticamente, mientras que cuando la constante es elevada se dice que el control es por difusión [27].

### 2.5.5 Espectroscopias IMVS e IMPS

Las técnicas de IMVS (de su sigla en inglés intensity modulated photovoltage spectroscopy) e IMPS (intensity modulated photocurrent spectroscopy) son técnicas capaces de brindar información relevante sobre los parámetros de transporte electrónico y recombinación de las celdas a partir de tiempos característicos [29].

Estas técnicas están fuertemente emparentadas con las espectroscopías de impedancia (EIS). En el caso de las EIS se aplica un potencial alterno (o corriente), en el caso de IMVS e IMPS se aplica una señal luminosa alterna. La respuesta del sistema posee la misma frecuencia que la señal aplicada de entrada, solo que la respuesta se encontrará desfasada.

En IMVS e IMPS en realidad la señal que se aplica es un haz de luz con intensidad de la forma:

$$I = I_{cc} + I_0 \cos(\omega t) \quad (2.79)$$

Donde  $I_{cc}$  es una componente asociada a una corriente continua que hace de base de la señal y sobre ella se aplica un corriente alterna sinusoidal de frecuencia  $\omega$  y amplitud  $I_0$ .

En el caso de IMVS la medición se hace en condiciones de circuito abierto, es decir no hay recolección de carga y por ende los únicos procesos que pueden suceder con el exceso de portadores de carga es la recombinación. Por lo que los tiempos característicos de esta técnica están asociados directamente a los procesos de recombinación [18]. Es interesante

recordar que los procesos de inyección de carga por parte del colorante se daban en el orden de los femto segundos, por lo que serán considerados instantáneos.

La fotoexcitación modulada repercutirá en una generación de portadores de carga que también estará modulada de una forma similar al voltaje de circuito abierto (que como vimos con anterioridad es función de la densidad de portadores ecuación 2.41). El tipo de respuesta típico es el siguiente (para un único proceso, si hubieran más se consideraría la suma de los mismos con diferentes el tiempo característico  $\tau$  y un factor de amplitud  $\Phi_0$ )[25]:

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{1+i\omega\tau} \quad (2.80)$$

La respuesta suele graficarse de acuerdo a los diagramas de Nyquist (componente real en el eje horizontal y componente imaginaria en el vertical) y se caracteriza por la presencia de un mínimo [29].

El valor del de  $\tau$  puede ser estimado como sigue:

$$\tau_{rec} = \frac{1}{\omega_{IMVS}} = \frac{1}{2\pi f_{IMVS}} \quad (2.81)$$

Donde  $\omega_{IMVS}$  se corresponde a la frecuencia en la que ocurre el mínimo del diagrama de Nyquist.

Cuando se trabaja con IMPS se estudia la celda en condiciones de cortocircuito. La respuesta en la corriente de cortocircuito será muy similar a la de IMVS, salvo que la interpretación es algo más compleja. Por encontrarse en condiciones de cortocircuito, los portadores además de poder recombinarse (como lo hacían en IMVS) también serán transportados hasta los contactos. Por esta razón el tiempo característico considerara el tiempo de transporte ( $\tau_{trasp}$ ) y el de recombinación [18].

$$\frac{1}{\tau_{IMPS}} = \frac{1}{\tau_{IMVS}} + \frac{1}{\tau_{trasp}} \quad (2.82)$$

Como el tiempo de recombinación suele ser mucho mayor que el de transporte

$$\frac{1}{\tau_{IMPS}} \cong \frac{1}{\tau_{trasp}} \quad (2.83)$$

Una dificultad adicional, es la capacidad de los pares electrones hueco a cambiar la capacitancia del sistema. Además con la contribución de resistencias parásitas, se puede llegar a formar un sistema RC adicional [25].

De forma que la respuesta queda afectada como sigue, donde  $\phi_{int}$  es la respuesta de la celda de interés.

$$\phi = \phi_{int} \left( \frac{1}{1+i\omega RC} \right) \quad (2.84)$$

El efecto global es un suavizado en la curva IMPS conforme el factor RC aumenta [25]

El valor del de  $\tau_{IMPS}$  puede ser estimado como sigue[29]:

$$\tau_{trans} = \frac{1}{\omega_{IMPS}} = \frac{1}{2\pi f_{IMPS}} \quad (2.85)$$

Donde  $\omega_{IMPS}$  se corresponde a la frecuencia en la que ocurre el mínimo del diagrama de Nyquist.

De ambos tiempos, es posible además calcular el parámetro de eficiencia de recolección de carga ( $\eta_{cc}$ )

$$\eta_{cc} = 1 - \frac{\tau_{trans}}{\tau_{rec}} \quad (2.86)$$

Además, se puede calcular el coeficiente de difusión electrónico (D), considerando que a bajos potenciales el mecanismo de transporte dominante es la difusión electrónica[29].

$$D = \frac{L^2}{\gamma \cdot t_{trans}} \quad (2.87)$$

Donde L es el ancho de film de la celda y  $\gamma$  es un parámetro que depende del coeficiente de absorción, el espesor de la celda y la dirección de iluminación suele oscilar entre 2.54 y 2.8.

También se define el coeficiente de difusión electrónica efectivo  $L_D$  como:

$$L_D = \sqrt{(Dt_{trans})} \quad (2.88)$$

Sería deseable, para una buena eficiencia de celda, se lograra que  $L_D$  fuera mayor que el ancho del film de la celda.

## 2.5.6 Solución a la ecuación de transporte para la respuesta IMVS e IMPS [25]

La ecuación de transporte presentada con anterioridad es:

$$\frac{\partial(\delta n)}{\partial t} = \alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_{ef} \frac{\partial^2(\delta n)}{\partial x^2} - \frac{\delta n}{\tau_{ef}} - k_{trap} \delta n + k_{detrapp} N_r \quad \text{para } 0 < x < d. \quad (2.89)$$

En este caso la intensidad luminosa será de la forma  $I(t) = I_0(1 + be^{i\omega t})$  (2.90), la componente continua será ignorada por que los sistemas de detección la filtran.

Se proponen soluciones de la forma:

$$\delta n(x, t) = u(x)e^{i\omega t} \quad (2.91) \text{ y } N_r(x, t) = N(x)e^{i\omega t} \quad (2.92)$$

Al introducir las soluciones propuesta y la relación:

$$\frac{dN_r}{dt} = k_{trap} \delta n - k_{detrapp} N_r \quad (2.93)$$

Se llega a que:

$$N(x) = \frac{k_{trap}}{k_{detrapp} + i\omega} u(x) \quad (2.94)$$

$$Y u(x) = Ae^{-\beta x} + Be^{+\beta x} + Ce^{-\alpha x} \quad (2.95)$$

$$\text{Donde } C = \frac{\alpha b I_0}{D_{ef}(\beta^2 - \alpha^2)} \quad (2.96)$$

$$\text{Con } \beta^2 = \frac{\gamma^2}{D_{ef}} \quad (2.97) \text{ y } \gamma^2 = \left( \frac{1}{\tau_{ef}} - \frac{k_{detrapp} k_{trap}}{k_{detrapp} + i\omega} + k_{trap} + i\omega \right) \quad (2.98)$$

Ahora al aplicar las condiciones de borde de IMPS (ecuación 2.77 y ecuación 2.78)

$$A = \frac{[\beta e^{-\beta d}(k_{ext} + \alpha D_{ef}) - \alpha e^{-\alpha d}(k_{ext} + \beta D_{ef})]C}{\beta(e^{+\beta d}(\beta D_{ef} - k_{ext}) - e^{-\beta d}(k_{ext} + \beta D_{ef}))} \quad (2.99)$$

$$B = \frac{[\beta e^{\beta d}(k_{ext} + \alpha D_{ef}) + \alpha e^{-\alpha d}(k_{ext} - \beta D_{ef})]C}{\beta(e^{+\beta d}(\beta D_{ef} - k_{ext}) - e^{-\beta d}(k_{ext} + \beta D_{ef}))} \quad (2.100)$$

Por último, la densidad de corriente IMPS puede escribirse como

$$J_{IMPS}(\omega) = D_{ef} \left. \frac{\partial \delta n}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{k_{ext} D_{ef} [2\alpha e^{-\alpha d} + \beta(e^{\beta d} - e^{-\beta d}) - \alpha(e^{\beta d} + e^{-\beta d})]C}{\beta D_{ef}(e^{\beta d} - e^{-\beta d}) + k_{ext}(e^{\beta d} + e^{-\beta d})} \quad (2.101)$$

En el caso de IMVS basta imponer la condición de circuito abierto, es decir ( $k_{\text{ext}}=0$ ) en (2.99) y (2.100).

De forma que:

$$A = \frac{[-\alpha e^{-\beta d} + \alpha e^{-\alpha d}]C}{\beta(e^{+\beta d} - e^{-\beta d})} \quad (2.102)$$

$$B = \frac{[-\alpha e^{\beta d} + \alpha e^{-\alpha d}]C}{\beta(e^{+\beta d} - e^{-\beta d})} \quad (2.103)$$

Entonces los portadores generados son:

$$\delta n(0, t) = \left(1 + \frac{\alpha(2e^{-\alpha d} - e^{-\beta d} - e^{\beta d})}{\gamma(e^{\beta d} - e^{-\beta d})}\right) C \quad (2.104)$$

Sustituyendo en la expresión del voltaje de circuito abierto:

$$V_{oc}(\omega) \propto \frac{\alpha I_0}{D_{ef}(\beta^2 - \alpha^2)} \left(1 + \frac{\alpha(2e^{-\alpha d} - e^{-\beta d} - e^{\beta d})}{\gamma(e^{\beta d} - e^{-\beta d})}\right) \quad (2.105)$$

## 2.6 Propiedades Ópticas

En las siguientes secciones se hará una breve revisión de los conceptos más esenciales para el estudio de las propiedades ópticas de los semiconductores desde un punto de vista experimental y del modelado DFT que se explicará más tarde en este capítulo.

### 2.6.1 Significado de las constantes ópticas [30]

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales implica estudiar la permitividad eléctrica del material.

La polarización  $\vec{P}$  en un material se vincula con el campo eléctrico  $\vec{E}$  de acuerdo con la siguiente relación:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.106)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\chi$  es la susceptibilidad del material. Podemos definir entonces a la función dieléctrica como:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (2.107)$$

Es importante destacar que esta magnitud es adimensional ya que se trata de la permitividad relativa del material, dependiente de la frecuencia y en general compleja, a diferencia de la constante dieléctrica que aparecía en la electrostática.

Al postular una solución de campo eléctrico del tipo onda plana  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$  que verifique la ecuación de onda derivada de las ecuaciones de Maxwell se deberá cumplir que el módulo del vector de onda  $\vec{k}$  (considerando un material homogéneo) sea:

$$k = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (2.108)$$

Esto trae como consecuencia que el vector de onda sea complejo (debido a que la función dieléctrica también lo es). De esta forma explicitando la componente real y compleja de la función dieléctrica obtenemos que el módulo del campo eléctrico deberá ser de la forma:

$$E(z, t) = E_0 e^{-\frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\epsilon(\omega)} z} e^{i(\omega t - \frac{\omega}{c} \text{Re} \sqrt{\epsilon(\omega)} z)} \quad (2.109)$$

para una onda que consideramos viaja según  $z$  en el sentido de las  $z$  positivas:

El campo eléctrico en el material atenúa su amplitud según

$$E = E_0 e^{-\frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\epsilon(\omega)} z} \quad (2.110)$$

Y la fase de la onda es  $\omega t - \frac{\omega}{c} \text{Re} \sqrt{\epsilon(\omega)} z$ .

Si se considera la velocidad  $\frac{dz}{dt}$  de cualquier punto en el plano de fase constante

$$v_{fase} = \frac{c}{\text{Re} \sqrt{\epsilon(\omega)}} \quad (2.111) \text{ aparece el conocido índice de refracción } n(\omega) = \text{Re} \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (2.112)$$

Como una generalización podemos definir el índice de refracción complejo

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (2.113)$$

El término  $K$  es el coeficiente de extinción y es el responsable del amortiguamiento de la onda, o dicho de otra forma la absorción del material. El coeficiente de absorción del material  $\alpha(\omega)$  se relación con  $K(\omega)$  según:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} K(\omega). \quad (2.114)$$

El índice de refracción y el coeficiente de extinción se vinculan con la parte real e imaginaria de la función dieléctrica según:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \epsilon_{real}(\omega) + \left( \epsilon_{real}^2(\omega) + \epsilon_{imag}^2(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{1/2} \quad (2.115)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\epsilon_{real}(\omega) + \left( \epsilon_{real}^2(\omega) + \epsilon_{imag}^2(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{1/2} \quad (2.116)$$

Estas expresiones pueden ser simplificadas en el caso de considerar que la parte imaginaria es relativamente pequeña (medios débilmente absorbentes) de esta forma:

$$n = \sqrt{\epsilon_{real}} \quad (2.117)$$

$$K = \frac{\epsilon_{imag}}{2n} \quad (2.118)$$

Las partes reales e imaginarias de la función dieléctrica (y del índice de refracción complejo) no son independientes entre sí, debido a la teoría de la causalidad [31] y se relacionan según las llamadas relaciones de Kramers-Kronig.

$$\epsilon_{real}(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} VP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_{imag}(\omega_2)}{\omega_2 - \omega} d\omega_2 \quad (2.119)$$

$$\epsilon_{imag}(\omega) = -\frac{1}{\pi} VP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\epsilon_{real}(\omega_2) - 1)}{\omega_2 - \omega} d\omega_2 \quad (2.120)$$

Donde VP representa el valor principal de Cauchy.

## 2.6.2 Propiedades ópticas de los semiconductores [32]

Las absorciones ópticas en los semiconductores implican la transición de electrones que se encuentran en la banda de valencia a la banda de conducción. Para que esto ocurra será necesario un fotón que posea mayor energía que la del band gap y cumplir con las imposiciones de las reglas de selección. Además, es necesario que el estado en la banda de conducción este libre (debido al principio de exclusión de Pauli).

Las transiciones interbandas dan lugar a un continuo en la absorción desde un valor inicial correspondiente a  $E_g$  hasta un valor máximo impuesto por los límites extremos de energía de las bandas participantes.

Cuando el electrón es promovido de la banda de valencia a la de conducción, se genera un hueco en el estado inicial de la transición. De esta forma se puede entender la absorción del fotón como la creación de un par electrón-hueco (el hueco en el estado inicial y el electrón en el final).

A este análisis, falta incorporar aún la dependencia de la estructura de bandas del material. Los semiconductores pueden ser de gap directo o indirecto en función de la posición relativa del mínimo de la banda de conducción con respecto al máximo de la banda de valencia en la zona de Brillouin. Para el caso de un material de gap directo, ambas posiciones ocurren para el mismo valor de  $k$  (usualmente en el punto  $k=0$ ), por lo que bastará con la absorción de un fotón para lograr la transición, mientras que para un material de gap indirecto las posiciones de los extremos relativos de las bandas no coinciden, por lo que para lograr una efectiva transición electrónica es necesario que el electrón intercambie momento con la red mediante un fonón, por lo que las transiciones indirectas suelen ser menos probables que las directas.

El coeficiente de absorción  $\alpha$  en última instancia está determinado por la tasa de transición  $W_{i \rightarrow f}$  para excitar al electrón desde el estado  $\psi_i$  al estado  $\psi_f$  debido a la absorción de un fotón. La expresión de esta tasa viene dada por la Regla de Oro de Fermi

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega) \quad (2.121)$$

Donde  $M$  es el elemento de matriz  $M = \langle f | H' | i \rangle = \int \psi_f(\vec{r})^* H'(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}$  (2.122)

y  $H' = -\vec{p}_e \cdot \overrightarrow{E}_{fotón}$  (2.123) es el hamiltoniano perturbativo que modela la interacción del campo eléctrico  $\overrightarrow{E}_{fotón}$  con el momento dipolar de la partícula  $\vec{p}_e$  y  $g(\hbar\omega)$  es la densidad de estados conjunta para las transiciones electrónicas. Para un modelo sencillo de sólido 3d y asumiendo bandas con perfiles parabólicos en  $k$  la densidad de estados conjunta es:

$$g(\hbar\omega) = \begin{cases} 0, & \hbar\omega < E_g \\ \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}, & \hbar\omega \geq E_g \end{cases} \quad (2.124)$$

Donde  $\mu$  es la masa reducida del par electrón hueco.

Es razonable suponer que la parte imaginaria de la función dieléctrica debe ser proporcional a la tasa de transición y ésta a la densidad de estados conjunta, de forma que:

$$\epsilon_{imag} \propto |M|^2 g(\hbar\omega) \text{ para } \hbar\omega > E_g \quad (2.125)$$

Es posible demostrar que el coeficiente de absorción sigue la siguiente relación[33]:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}}{\hbar\omega} \quad (2.126)$$

Para el caso de los semiconductores indirectos el tratamiento es algo más complejo [30] pero el resultado que interesa destacar aquí es que el coeficiente de absorción sigue la siguiente relación:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega} \quad (2.127)$$

Estas dos últimas expresiones son las que dan origen a los conocidos gráficos de Tauc para extraer el valor de  $E_g$ .

Un aspecto adicional a considerar cuando uno estudia absorción de materiales reales es la aparición de regiones de absorción por debajo del  $E_g$  que reciben el nombre de cola de Urbach. Estas absorciones se deben a la presencia de defectos. Esto provoca la aparición de una absorción a bajas energías que sigue una relación de tipo exponencial caracterizada por el parámetro  $U_B$  que representa la energía de Urbach.

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 e^{\frac{\hbar\omega}{U_B}} \quad (2.128)$$

## 2.7 Teoría del Funcional de la Densidad

### 2.7.1 Fundamentos de DFT [34]

En el siguiente apartado se procederá a comentar los principales principios empleados en las simulaciones computacionales realizadas para el cálculo de las propiedades electrónicas de los materiales bajo el marco de la teoría DFT de sus siglas en inglés Density Function Theory.

El primer postulado de la mecánica cuántica establece que existe una función que contiene toda la información sobre un sistema dado. Dicha función recibe el nombre de función de onda.

Para hallar esa función de onda, es necesario resolver ecuación de Schrödinger, donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano del sistema,  $\psi$  la función de onda y  $\hbar$  la constante de plank reducida.

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt} \quad (2.129)$$

En el caso que el potencial no dependa del tiempo, la función de onda tendrá una dependencia del tipo:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-\frac{Et}{\hbar}} \quad (2.130)$$

Donde E es la energía del sistema y  $\psi(\vec{r})$  es la solución a la llamada ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.131)$$

A la hora de estudiar un sistema molecular el hamiltoniano adopta la siguiente forma:

$$-\hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} - \hbar^2 \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{H} \quad (2.132)$$

Donde  $\nabla^2$  es el laplaciano, Z es el número atómico y los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$  se refiere a los diferentes núcleos atómicos y los subíndices i y j a los diferentes electrones.

Para el estudio de los electrones en un sólido es particularmente útil adoptar la llamada aproximación de Born-Oppenheimer, donde se aprovecha el hecho de que los núcleos atómicos poseen una masa mucho mayor a la de los electrones. De esta forma uno puede desacoplar ambos movimientos, por lo que la función de onda puede escribirse como el producto entre una función de onda electrónica  $\psi_{el}$  y una nuclear  $\psi_{nuc}$  :

$$\psi(q_i, q_{\alpha}) = \psi_{el}(q_i; q_{\alpha})\psi_{nuc}(q_{\alpha}) \quad (2.133)$$

Adicionalmente, se puede despreciar la componente de energía cinética de los núcleos y considerar la repulsión internuclear como una constante.

Aun considerando todas estas aproximaciones, la ecuación de Schrödinger no tiene solución exacta excepto para átomos monoeléctricos.

Existen numerosos métodos que obtienen soluciones aproximadas de la función de onda, entre ellos la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT).

Esta metodología se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [35].

El primer teorema establece que:

*La función de onda correspondiente al estado basal obtenida mediante la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica.*

Esto quiere decir que existe una correspondencia biyectiva entre la densidad electrónica y la función de onda del estado basal. Por lo tanto, la energía del estado basal,  $E$ , puede expresarse como  $E[n(\mathbf{r})]$ , donde  $n(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica. Este teorema nos dice que existe un funcional de la densidad electrónica que sirve para resolver la ecuación de Schrödinger, pero no nos dice que forma tiene el mismo.

La densidad electrónica puede relacionarse con la función de onda de la siguiente forma:

$$n(\vec{r}) = \sum f_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (2.134)$$

Donde el factor  $f_i$  es la ocupación asociada a cada función de onda monoeléctronica.

El segundo teorema establece que:

*La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional total es la densidad electrónica real correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*

De esta forma, si el funcional de la densidad electrónica fuera conocido, se podría variar la densidad hasta que la energía sea mínima.

Podemos expresar la energía electrónica en función de este funcional desconocido.

$$E = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.135)$$

Donde  $V(\vec{r})$  representa el potencial al que están sometidos los electrones y  $F$  es el funcional de la densidad, que contiene a la energía cinética  $T[n(\vec{r})]$  y la interacción electrón-electrón  $V_{ee}[n(\vec{r})]$ . De estos dos términos el primero es conocido y el segundo desconocido.

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad (2.136)$$

Trabajar con la densidad electrónica tiene ciertas ventajas. Entre ellas se destaca que la densidad electrónica es un observable y solo depende de las tres coordenadas espaciales, no como la función de onda que depende de cuatro coordenadas por partícula (las tres espaciales y eventualmente el spin).

Es importante mencionar que el funcional que vincula la densidad electrónica con la energía carece de significado físico.

Kohn y Sham [36] propusieron una forma de aproximar el funcional universal. Para esto recurrieron a un sistema ficticio no interactuante y atribuyen la mayor parte de la interacción electrón-electrón a una componente Coulómbica  $J[n(\vec{r})]$  y una minoritaria a la correlación e intercambio de los electrones  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ .

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.137)$$

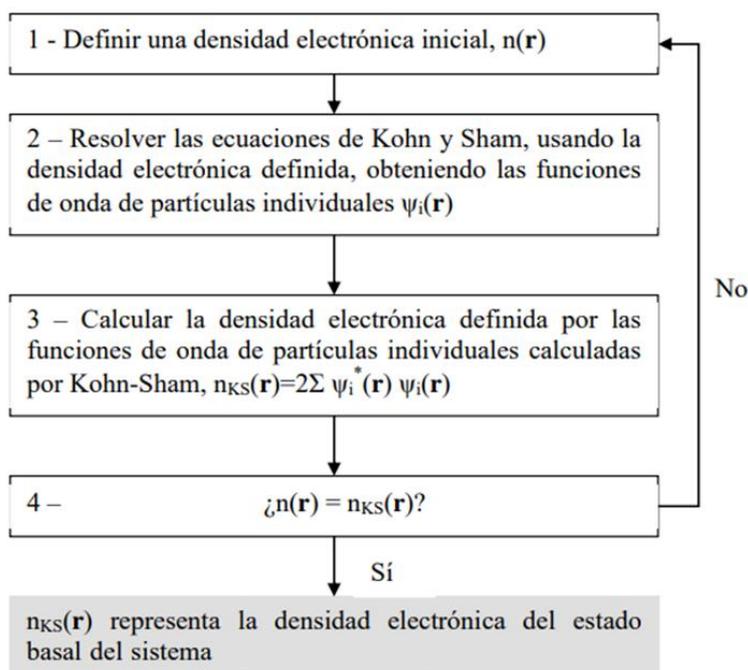
De esta forma llegaron a las ecuaciones de Kohn-Sham, que escritas en unidades atómicas quedan como sigue:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi(\vec{r}) \quad (2.138)$$

Donde  $V_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación puede ser expresado según:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.139)$$

Es importante notar en este punto que por más que  $V_{xc}(\vec{r})$  fuera conocido, para poder resolver el problema utilizando las ecuaciones de Kohn y Sham, habría que utilizar un método iterativo (ver esquema en **Figura 2.25**).



**Figura 2.25.** Ciclo auto consistente para el cálculo de la densidad electrónica [extraído de [37]].

### 2.7.2 Funcionales de Correlación e Intercambio [34]

La forma exacta de este funcional no es conocida. Sin embargo, este puede ser deducido en forma exacta para un gas homogéneo de electrones. En este modelo, la densidad electrónica es uniforme en el espacio ( $n(\mathbf{r}) = \text{constante}$ ). De esta forma, se puede construir un potencial de correlación e intercambio considerando el potencial de correlación e intercambio de un gas uniforme de electrones a cada posición teniendo en cuenta la densidad electrónica observada del material en dicha posición:

$$V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}^{\text{gas de electrones}}[n(\vec{r})] \quad (2.140)$$

Ya que esta aproximación sólo utiliza la densidad local para definir el potencial de correlación e intercambio aproximado, se le denomina LDA del inglés “local density approximation”.

Existen varias aproximaciones adicionales para el funcional de correlación e intercambio con las cuales se obtienen buenos resultados para diferentes sistemas. Una de las más utilizadas es la denominada GGA, “generalized gradient approximation”, en la cual además de la información sobre la densidad local se incorpora la información local sobre

el gradiente de densidad electrónica. Dentro de esta aproximación, existen numerosas parametrizaciones ya que existen numerosas maneras de incluir la información sobre el gradiente de la densidad. Entre las más utilizadas para cálculos de sólidos se encuentran la PBE de Perdew-Burke-Ernzerhof [38].

### 2.7.3 DFT+U[39]

Uno de los grandes inconvenientes de la teoría DFT es la estimación de las energías de banda prohibida en semiconductores. Esto se debe en términos generales a que DFT es una teoría de estado basal, que no es capaz de describir adecuadamente fenómenos de excitación como la generación de excitones hueco-electrón. Además, presenta problemas para describir sistemas correlacionados, ya que los funcionales de correlación e intercambio tienden a sobre deslocalizar los electrones de valencia tendiendo a sobre estabilizar los estados basales de carácter metálico.

El origen de esta tendencia excesiva a la deslocalización se debe a la incapacidad de cancelar completamente la interacción del electrón consigo mismo al trabajar con la densidad electrónica que aparece en el término de Hartree (en unidades atómicas  $\int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$ ), quedando un “fragmento” del mismo electrón que induce a la aparición de una interacción consigo mismo, conduciendo a sistemas sobre deslocalizados. Para paliar esta situación, se han construido funcionales híbridos que logran eliminar la auto interacción mediante la inclusión explícita de términos de intercambio de Fock. Sin embargo, estos métodos suelen ser muy costosos computacionalmente.

De acuerdo con la teoría de bandas tradicional, en sistemas fuertemente correlacionados, se predice un carácter conductor mientras que experimentalmente son aislantes, dichos materiales reciben el nombre de aislantes de Mott. Este comportamiento fue atribuido a que las interacciones entre electrones no pueden ser consideradas despreciables, y terminan conduciendo a un gap electrónico en estos materiales incorrectamente modelados como conductores.

Existe entonces un potencial de Coulomb, responsable de la localización, descrito con un término “U”. Cuando los electrones están fuertemente localizados, no pueden moverse libremente entre átomos y saltan de un átomo a otro por un mecanismo de “salto” entre átomos vecinos, con una amplitud  $t$  que es proporcional a la dispersión (el ancho de

banda) de los estados electrónicos de valencia. La formación de un bandgap de energía se puede establecer como la competencia entre el potencial de Coulomb  $U$  entre los electrones 3d y la integral de transferencia  $t$  de la aproximación de “tight binding” de los electrones 3d entre átomos vecinos. Por lo tanto, la banda prohibida se puede describir mediante  $U$ ,  $t$  y un término  $z$  adicional que denota el número de átomos vecinos más cercanos como

$$E_g = U - 2zt \quad (2.141)$$

Dado que el problema tiene sus raíces en el modelo de banda de los sistemas, se han formulado modelos alternativos para describir los sistemas correlacionados. Uno de los modelos más simples es el modelo “Hubbard” [40]. El modelo de Hubbard es capaz de incluir la llamada “repulsión in situ”, que se deriva de la repulsión de Coulomb entre electrones en los mismos orbitales atómicos y, por lo tanto, puede explicar la transición entre el comportamiento conductor y aislante de estos sistemas. Basado en este modelo, el nuevo hamiltoniano se puede formular con un término aditivo de Hubbard que describe explícitamente las interacciones electrónicas.

Inspirado en el modelo de Hubbard, el método DFT+U está formulado para mejorar la descripción del estado fundamental de los sistemas correlacionados. Esta corrección “U” se puede agregar a los funcionales de densidad locales y semilocales que ofrecen operaciones computacionales LDA+U y GGA+U. El papel básico de la corrección U es tratar la fuerte interacción de Coulomb in situ de los electrones localizados con un término similar al de Hubbard. El hamiltoniano de Hubbard describe los estados electrónicos fuertemente correlacionados (orbitales d y f), mientras trata el resto de los electrones de valencia mediante las aproximaciones DFT normales. Para la implementación práctica de DFT+U en química computacional, la fuerza de las interacciones en el sitio se describe mediante un par de parámetros: el término de Coulomb en el sitio  $U$  y el término de intercambio en el sitio  $J$ . Estos parámetros “U y J” pueden ser extraídos de cálculos ab initio, pero por lo general se obtienen semiempíricamente.

## 2.7.4 Cálculo de propiedades ópticas en DFT [41]

El modelado de las propiedades ópticas de los materiales puede hacerse por diferentes técnicas. En un extremo de precisión tenemos los métodos perturbativos de Moller-Plesset [42], método de las ecuaciones de movimiento [43] o clusters acoplados [44], pero su aplicabilidad solo se limita a pequeñas moléculas. En el otro extremo están los métodos semiempíricos que permiten trabajar con sistemas mucho más grandes, pero dependen fuertemente de las parametrizaciones por lo que la transferibilidad entre sistemas es algo bastante limitado. DFT ofrece las ventajas de un método *ab initio* con costos computacionales consideradamente reducidos.

Para el caso estático es usual emplear el formalismo de Kohn-Sham antes mencionado. Es de destacar que este método es independiente del tiempo y no será útil a la hora de describir la respuesta dinámica. El abordaje de Kohn Sham en el límite de que el funcional sea conocido es exacto para el estudio de la respuesta electrónica estática.

Para este análisis consideraremos el spin del electrón, por lo que la densidad electrónica la escribiremos como:

$$n(\vec{r}) = n^\uparrow(\vec{r}) + n^\downarrow(\vec{r}) \quad (2.142)$$

$$n^\sigma(\vec{r}) = \sum f_i^\sigma \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (2.143)$$

Las ecuaciones de Kohn Sham las podemos escribir como sigue:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\vec{r}) \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (2.144)$$

Donde  $V_{eff}^\sigma(\vec{r}) = V_{app}^\sigma(\vec{r}) + V_{scf}^\sigma(\vec{r})$ .  $V_{app}^\sigma(\vec{r})$  (2.145) es el potencial externo, es decir el generado por los núcleos atómicos y el potencial aplicado externo,  $V_{scf}^\sigma(\vec{r})$  es el termino característica de potencial del ciclo autoconsistente

$$V_{scf}^\sigma(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^\sigma[n^\uparrow, n^\downarrow](\vec{r}) \quad (2.146).$$

Donde  $v_{xc}^\sigma[n^\uparrow, n^\downarrow](\vec{r})$  es el funcional de correlación e intercambio.

El potencial aplicado correspondiente para un campo uniforme y constante (obviando el potencial de los núcleos):

$$V_{app}^{\sigma}(\vec{r}) = \vec{E} \cdot \vec{r} \quad (2.147)$$

El momento dipolar y la polarizabilidad son:

$$\mu_i(\vec{E}) = - \int \vec{r}_i n(\vec{r}, \vec{E}) d\vec{r} + \sum_{\alpha}^{nucleo} \vec{r}_{\alpha_i} Z_{\alpha} \quad (2.148)$$

$$\alpha_{ij}(\vec{E}) = \frac{\partial \mu_i(\vec{E})}{\partial E_j} \quad (2.149)$$

El método más sencillo para llevar esto adelante es mediante el método de campos finitos, en el que las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas para diferentes valores de campo eléctrico aplicado y las derivadas son evaluadas numéricamente. Sin embargo, para lograr optimizar la elección de la intensidad de los campos y la sensibilidad al ruido debido a las grillas empleadas en DFT, complican el cálculo de las sucesivas hiperpolarizabilidades (derivadas sucesivas de la polarizabilidad).

Otro enfoque, es calcular la derivada de forma analítica, resolviendo un sistema de ecuaciones acopladas de Kohn-Sham perturbadas. Este método recibe el nombre de CPKS [45].

Las propiedades dinámicas son necesarias para poder describir la interacción luz-materia. Para lograr esto, es necesario expandir la teoría DFT a un dominio que dependa del tiempo. Recordemos que, hasta el momento, en DFT, siempre estábamos trabajando con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Por una exhaustiva revisión de la metodología DFT dependiente del tiempo se encuentra la siguiente referencia [46].

El resultado más interesante es que la densidad electrónica dependiente del tiempo

$$n^{\sigma}(\vec{r}, t) = \sum f_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}, t) \psi_i^{\sigma}(\vec{r}, t) \quad (2.150)$$

Es calculada a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^{\sigma}(\vec{r}, t) \right] \psi_i^{\sigma}(\vec{r}, t) = \hbar \frac{\partial \psi_i^{\sigma}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.151)$$

El potencial efectivo, compuesto ahora por el potencial aplicado dependiente del tiempo (potencial de excitación) y el potencial del ciclo auto consistente que también dependerá del tiempo tanto en el término de Hartree como en el nuevo funcional de correlación e intercambio dependiente del tiempo.

$$V_{scf}^{\sigma}(\vec{r}, t) = \int \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{\sigma}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}](\vec{r}, t) \quad (2.152)$$

Mediante el uso de una susceptibilidad generalizada  $\chi^{\sigma,\tau}(\vec{r}, \vec{r}', t)$  la respuesta en la densidad electrónica  $\delta n^\sigma(\vec{r}, t)$  puede ser escrita como sigue:

$$\delta n^\sigma(\vec{r}, t) = \sum_\tau \int \chi^{\sigma,\tau}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \delta v_{app}^\tau(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad (2.153)$$

Y la polarizabilidad dinámica

$$\alpha_{ij}(\omega) = -\frac{1}{E(\omega)} \int \vec{r}_i \delta n^\sigma(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (2.154)$$

En el caso de que  $\delta v_{app}(\vec{r}, t) = \vec{r}_i \cdot \overline{E(\omega)}$  las ecuaciones de monopartícula de Kohn-Sham permiten escribir

$$\delta n^\sigma(\vec{r}, t) = \sum_\tau \int \chi_{KS}^{\sigma,\tau}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \delta v_{app}^\tau(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad (2.155)$$

Donde

$$\chi_{KS}^{\sigma,\tau}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \delta_{\sigma\tau} \sum_{i,j} \frac{f_i^\sigma - f_j^\sigma}{\omega - (\epsilon_j^\sigma - \epsilon_i^\sigma)} [\psi_j^\sigma(\vec{r}, t) \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}', t)] [\psi_j^\sigma(\vec{r}', t) \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}, t)] \quad (2.156)$$

Tiene la forma de la susceptibilidad generalizada para un modelo de partículas independiente. La respuesta al potencial efectivo es la suma de la perturbación del potencial aplicado y el potencial auto consistente

$$V_{scf}^\sigma(\vec{r}, t) = \int \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_\tau \int f_{xc}^{\sigma,\tau}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \delta n^\tau(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad (2.157)$$

Donde

$$f_{xc}^{\sigma,\tau}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \int e^{i\omega(t-t')} \frac{\delta v_{app}^\sigma(\vec{r}, t)}{\delta n^\tau(\vec{r}', t')} d(t-t') \quad (2.158)$$

En el caso límite estático, donde  $\omega = 0$ , el desarrollo se transforma en las ecuaciones de CPKS.

Los casos de interés óptico son para  $\omega \neq 0$ , permiten calcular la polarizabilidad  $\alpha(\omega)$ . Sabemos que esta polarizabilidad deberá seguir la forma:

$$\alpha(\omega) = \sum_I^{estados\ excitados} \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (2.159)$$

Donde  $f_I$  son las fuerzas del oscilador y  $\omega_I$  son las energías de excitación verticales.

El problema es lograr obtener un buen funcional de correlación e intercambio que dependa del tiempo. Existe una metodología llamada aproximación de partícula independiente (IPA) consiste en considerar que  $\delta V_{scf}^{\sigma}(\vec{r}, t) = 0$ . El siguiente nivel de complejidad es la llamada Random Phase approximation (RPA) donde la respuesta del funcional de correlación intercambio se considera nula ( $\delta v_{xc} = 0$ ), lo cual resulta en una aproximación que devuelve resultados interesantes. Sin embargo, posee el problema es que no se reduce a las ecuaciones CPKS en el caso estático, que en caso de que el funcional fuera exacto, las ecuaciones CPKS también lo serían.

Una forma de sobrellevar esta dificultad es la llamada aproximación adiabática (AA) en la que se considera que la respuesta del funcional de correlación e intercambio a los cambios en la densidad electrónica es instantánea

$$\frac{\delta v_{app}^{\sigma}(\vec{r}, t)}{\delta n^{\tau}(\vec{r}', t')} \approx \frac{\delta v_{app}^{\sigma}(\vec{r}, t)}{\delta n^{\tau}(\vec{r}', t')} \delta(t - t') \quad (2.160)$$

Donde  $\delta(t - t')$  es una delta de Dirac. Esta aproximación es rigurosa para el caso estático, y se considera razonable para bajas frecuencias.

Existen métodos más avanzados, como los basados en funciones de Green, que arrojan mejores resultados, pero resultan computacionalmente muy costosos[47].

## 2.8 Referencias

- [1] E. Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chemical society reviews*, 35 (2006) 583-592.
- [2] A. Kitai, *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*, John Wiley & Sons, 2011.
- [3] K. Mertens, *Photovoltaics: fundamentals, technology, and practice*, John Wiley & Sons, 2018.
- [4] J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, An electrical model of the dye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53 (1998) 29-54.
- [5] A. Nwanya, F. Ezema, P. Ejikeme, Dyed sensitized solar cells: A technically and economically alternative concept to pn junction photovoltaic devices, *International Journal of the Physical Sciences*, 6 (2011) 5190-5201.
- [6] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells, *Nanoscale*, 2 (2010) 45-59.
- [7] J. Bisquert, R.A. Marcus, Device modeling of dye-sensitized solar cells, *Multiscale Modelling of Organic and Hybrid Photovoltaics*, (2014) 325-395.
- [8] H. Jun, M. Careem, A. Arof, Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: a review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 (2013) 148-167.
- [9] M. Hanna, A. Nozik, Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 074510.
- [10] S.S. Pandey, K.-Y. Lee, A. Hayat, Y. Ogomi, S. Hayase, Investigating the Role of Dye Dipole on Open Circuit Voltage in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (2011) 06GF08.
- [11] M. Shalom, S. Rühle, I. Hod, S. Yahav, A. Zaban, Energy level alignment in CdS quantum dot sensitized solar cells using molecular dipoles, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 9876-9877.
- [12] B.A. Gregg, Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell, *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (2004) 1215-1224.
- [13] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5848-5860.
- [14] S. Rühle, M. Shalom, A. Zaban, Quantum-dot-sensitized solar cells, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2290-2304.
- [15] G. Abal, *Fundamentos de Energía Solar: Radiación Solar*, Instituto de Física, Facultad de Ingeniería, Uruguay, versión, 2 (2012).
- [16] F. Kasten, A.T. Young, Revised optical air mass tables and approximation formula, *Applied optics*, 28 (1989) 4735-4738.
- [17] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68 (2017) 234-246.
- [18] <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/>, Web Reference Gamry Manual, in.
- [19] M. De Blas, J. Torres, E. Prieto, A. Garcia, Selecting a suitable model for characterizing photovoltaic devices, *Renewable energy*, 25 (2002) 371-380.
- [20] G. Ciulla, V.L. Brano, V. Di Dio, G. Cipriani, A comparison of different one-diode models for the representation of I–V characteristic of a PV cell, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 (2014) 684-696.
- [21] Y.P. Varshni, Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *physica*, 34 (1967) 149-154.
- [22] J. Bisquert, *The Physics of Solar Energy Conversion*, CRC Press, 2020.
- [23] J. Bisquert, Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 5360-5364.
- [24] J. Bisquert, Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 325-333.

- [25] J. Pereyra, Caracterización de materiales nanoestructurados para celdas fotovoltaicas: dispersión de luz y transporte de portadores de carga, (2018).
- [26] A. Kitai, Principles of solar cells, LEDs and diodes, Departments of Engineering Physics and Materials Science and Engineering, McMaster University, Hamilton, (2011).
- [27] L. Peter, K. Wijayantha, Intensity dependence of the electron diffusion length in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photovoltaic cells, *Electrochemistry communications*, 1 (1999) 576-580.
- [28] L. Dloczik, O. Ilperuma, I. Lauermaann, L. Peter, E. Ponomarev, G. Redmond, N. Shaw, I. Uhlendorf, Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 10281-10289.
- [29] <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dye-solar-cells-imps-imvs/>, Web Reference Gamry Manual.
- [30] O.a. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*, Springer.
- [31] O. Stenzel, *The physics of thin film optical spectra*, Springer, 2015.
- [32] M. Fox, *Optical properties of solids*, in, American Association of Physics Teachers, 2002.
- [33] B. Sapoval, C. Hermann, *Physics of semiconductors*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [34] J.A. Steckel, D. Sholl, *Density Functional Theory*, John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, 2009.
- [35] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [36] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [37] L. Fernandez Werner, Síntesis, caracterización estructural y modelado de nanoestructuras de dióxidos de titanio y titanatos con potencial aplicación en DSSC, (2013).
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [39] S.A. Tolba, K.M. Gameel, B.A. Ali, H.A. Almossalami, N.K. Allam, *The DFT+ U: Approaches, accuracy, and applications*, *Density Functional Calculations-Recent Progresses of Theory and Application*, 1 (2018) 5772.
- [40] H. Bruus, K. Flensberg, *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*, OUP Oxford, 2004.
- [41] M.E. Casida, C. Jamorski, F. Bohr, J. Guan, D.R. Salahub, *Optical properties from density-functional theory*, in, ACS Publications, 1996.
- [42] G. Maroulis, Hyperpolarizability of H<sub>2</sub>O, *The Journal of chemical physics*, 94 (1991) 1182-1190.
- [43] J. Oddershede, N.E. Grüner, G.H. Dierksen, Comparison between equation of motion and polarization propagator calculations, *Chemical physics*, 97 (1985) 303-310.
- [44] S. Pal, M. Rittby, R.J. Bartlett, D. Sinha, D. Mukherjee, Molecular applications of multireference coupled-cluster methods using an incomplete model space: Direct calculation of excitation energies, *The Journal of chemical physics*, 88 (1988) 4357-4366.
- [45] S.M. Colwell, C.W. Murray, N.C. Handy, R.D. Amos, The determination of hyperpolarisabilities using density functional theory, *Chemical physics letters*, 210 (1993) 261-268.
- [46] E.K. Gross, W. Kohn, Density functional theory of many-fermion systems, *Advances in Quantum Chemistry*, 21 (1990) 255.
- [47] M. Galperin, S. Tretiak, Linear optical response of current-carrying molecular junction: A nonequilibrium Green's function-time-dependent density functional theory approach, *The Journal of chemical physics*, 128 (2008) 124705.



# **Capítulo III: Nanotubos de titanato de sodio como materiales semiconductores soporte en tecnologías fotovoltaicas.**

## **3.1 Introducción**

## **3.2 Metodología**

### **3.2.1 Síntesis**

### **3.2.2 Caracterización estructural y morfológica**

### **3.2.3 Caracterización eléctrica y óptica**

### **3.2.4 Metodología computacional**

## **3.3 Resultados y discusión**

### **3.3.1 Caracterización estructural**

### **3.3.2 Determinación de band gap óptico y estructura electrónica**

### **3.3.3 Prototipo de celdas solares**

## **3.4 Conclusiones parciales**

## **3.5 Referencias**



### 3.1 Introducción

Los nanotubos de titanato de sodio (NaN<sub>T</sub>) son sistemas que han sido ampliamente explorados debido a su estructura novedosa y su amplia gama de aplicaciones potenciales como dispositivos semiconductores, celdas fotovoltaicas, condensadores de sodio, entre otros [1-3].

Estos nanotubos, preparados por métodos hidrotermales primeramente por Kasuga *et al* [4], consisten en estructuras laminares formadas por poliedros [TiO<sub>x</sub>] que alojan en el espacio interlaminar iones sodio. Estos materiales presentan una superficie muy elevada y la posibilidad de intercambiar diferentes iones alojados entre las láminas. Sin embargo, todavía hay una enorme controversia sobre las fases cristalinas de estos nanotubos. Diversos grupos han propuesto diferentes fases laminares como Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O [5], Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [6], Na<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>[7] y también estructura del tipo lepidocrocita [7]. El principal motivo de esta controversia en torno a la fase cristalina se debe a la complejidad inherente a los patrones de difracción. Estas estructuras presentan baja periodicidad a lo largo del eje radial del tubo y un contorno envolvente a lo largo de cierto eje cristalográfico. Dichas características aumentan considerablemente la complejidad de los patrones de difracción de rayos X (DRX), reduciendo la coherencia, y por lo tanto conduciendo a un ensanchamiento de las señales y una reducción de sus intensidades relativas. Además, la distribución de tamaños, tasa de hidratación entre las láminas que conforman la pared del tubo y la presencia de fases secundarias minoritarias podrían aumentar aún más la complejidad de estos patrones.

No solo la estructura, sino también el mecanismo de formación de estos nanotubos está en discusión, lo que resulta crítico para lograr controlar las propiedades morfológicas de estos tubos durante el proceso de síntesis. El método de síntesis de Kasuga consiste en tratar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con NaOH 10M a 120 °C durante 20 h, y luego lavar el sólido restante con agua para eliminar el exceso de soda. Algunos estudios sugieren que los tubos se forman durante el tratamiento hidrotermal con NaOH 10M mediante procesos de disolución y recristalización, y el post tratamiento no tendría un efecto significativo en la formación del tubo [5]. Por el contrario, otros investigadores afirman que el tubo se termina de formar en el lavado posterior al tratamiento hidrotermal [8].

En este capítulo se presentará la caracterización completa de la fase de nanotubos de sodio que logra modelar al nanotubo, calculando su patrón DRX teórico y comparándolo con el

patrón de difracción experimental, según una metodología de refinamiento utilizado anteriormente en nanotubos de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [9] basado en el método de Debye [10]. También se destaca el papel crucial del post tratamiento, es decir el lavado en la fase final de los nanotubos. Además, se presenta la caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) recolectados en diferentes temperaturas que revelan información sobre el espacio exterior e interior de nanotubos de titanato. También se presentan resultados experimentales y modelado teórico de los espectros Raman, estudios experimentales del band gap óptico y cálculos de densidad de estados electrónicos.

Finalmente, se presentan experimentos de espectroscopía de impedancia en el rango de temperatura de 25–90 °C para estudiar el transporte iónico de nuestros nanotubos de titanato.

Toda esta exhaustiva caracterización constituirá los cimientos para las posteriores modificaciones de este sistema base. A partir del conocimiento de este sistema se buscará modificar las propiedades optoelectrónicas del mismo, ensayando distintas estrategias que serán exploradas a lo largo de los siguientes capítulos de la presente tesis.

Cabe mencionar que buena parte de los resultados mostrados en este capítulo fueron publicados en [11].

## **3.2 Metodología**

### **3.2.1 Síntesis**

#### **3.2.1.1 Síntesis de nanotubos de titanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ )**

El método empleado para la preparación de los nanotubos fue la síntesis hidrotérmal bajo presión endógena, primeramente reportada por Kasuga y colaboradores [4].

Los nanotubos de titanato de sodio (NaNT) fueron preparados por vía hidrotérmal bajo presión endógena usando anatasa, nanopowder, Sigma Aldrich ® Titanium(IV) (External ID: 232033\_ALDRICH) como precursor. Se dispersaron 1.25 g de anatasa con agitación magnética en 75 mL de NaOH 10 M (factor de llenado 2/3) en un cartucho de Teflón® para el reactor hidrotérmal. El reactor se mantiene a 145 °C por 24 hs y se deja enfriar a temperatura ambiente y con agitación magnética continua. La suspensión resultante fue

exhaustivamente enjuagada y centrifugada con agua destilada. Los lavados se realizaron con agua destilada en relación 50 mL/500 mg de sólido con agitación manual por 2 minutos, y luego se separa la suspensión mediante centrifugación por 5 minutos a 3500 rpm. El procedimiento se repite 10 veces. Finalmente, el sólido remanente se deja secar a 70°C por una noche.

### 3.2.2 Caracterización Estructural y Morfológica

Las medidas de difracción de rayos X de polvo fueron realizadas en un difractómetro Rigaku Ultima IV, empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Los datos fueron colectados en el rango  $2\theta = 5.00\text{--}80.00^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y 40 s por paso.

La espectroscopía Raman fue realizada en el equipo WiTec Alpha 300-RA. El láser de excitación utilizado fue de 532 nm, y la potencia fue ajustada a 45 mW. Los espectros se obtuvieron mediante el promediado de 100 medidas con un tiempo de integración de 0.25s para cada espectro.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy) fueron obtenidas usando un JEOL JEM 1010 con un voltaje de aceleración de 100 kV. La muestra fue dispersada en etanol y fue depositada en un film de carbono soportado sobre una grilla de cobre. Estas medidas fueron realizadas en el laboratorio de microscopía de transmisión de la Facultad de Ciencias-Udelar.

Las medidas de difracción a bajo ángulo (SAXS) fueron realizadas en la línea SAXS1 del laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (CNPEM, Campinas-Brasil) trabajando con radiación de 8 keV en el rango  $q = 0.10\text{ nm}^{-1}\text{--}5.00\text{ nm}^{-1}$ . Los datos fueron recolectados *in situ* bajo condiciones de calentamiento cada 10°C desde los 30°C hasta los 150°C. El resto de las medidas SAXS fueron realizadas en el Difractómetro Rigaku ultima IV empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$  en el rango  $q = 0.1\text{ nm}^{-1}\text{--}4.3\text{ nm}^{-1}$ . Los patrones SAXS fueron analizados mediante el software SAS view [12].

El experimento de EXAFS fue realizado en la línea XAFS1 del del laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (CNEMP, Campinas-Brasil). Los datos fueron analizados con el software ARTEMIS enmarcado en el paquete DEMETER [13].

### 3.2.3 Caracterización eléctrica y óptica

La caracterización del band gap óptico fue realizada por medios de reflectancia difusa de estado sólido en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35 con una esfera integradora Labsphere RSA-PE-20. Las medidas fueron realizadas por el Dr. Mauricio Rodríguez perteneciente al CURE, Rocha.

Las medidas de espectroscopía de impedancia (EIS) fueron obtenidas en un equipo Gamry Reference 3000 operando en el rango de frecuencias de 1 Hz a 10k Hz con una amplitud AC de 10 mV. En algunos experimentos se varió el voltaje DC aplicado de 0V a 5V y en otros casos se realizaron medidas a diferentes temperaturas en el rango  $T = 20-90$  °C para el proceso de calentamiento y enfriamiento.

Las medidas fueron realizadas sobre pellets diámetro 1cm y un espesor de 1.5 mm prensados a 50 kN/m<sup>2</sup>. Los contactos se realizan con pintura de plata de 3 mm de diámetro.

### 3.2.4 Prototipos de Celda Solar

Los fotoelectrodos de la celda basados en NaNT fueron hechos a partir de dos capas de semiconductores sobre un sustrato FTO. La primera capa consiste en una capa compacta de nanopartículas de anatasa depositadas por la técnica Doctor Blade utilizando anatasa de óxido de titanio (IV) comercialmente disponible(232033\_ALDRICH) con adición de ácido acético y etilenglicol como surfactante. Esta capa fue sinterizada a 400°C durante 3 horas. La segunda capa se aplicó usando el mismo método con el material activo a estudiar. Luego de esto la película se secó a 80°C durante 24 horas. Los fotoelectrodos se sumergieron en una solución que contenía 15 mg de colorante "DyeSol N719" en 25 mL de etanol absoluto durante 48 h en oscuridad y a temperatura ambiente. Como contraelectrodo se ensayaron películas delgadas de Pt obtenidas a partir de una pasta (Aldrich Platinum Paste, screen printable 791512-20G) y calcinadas a 400°C por una noche sobre vidrio conductor FTO. En la interfaz entre ambos electrodos, se emplea una solución de I<sup>-</sup>/ I<sub>3</sub><sup>-</sup> etanol absoluto.

Las curvas de voltaje de corriente (I-V) de las celdas solares se realizaron bajo una luz solar LS1000 - Simulador 4S-005, con una lámpara Xe como fuente de luz y un filtro AM1.5 y usando una fuente de voltaje (Keithley2400).

Las mediciones de espectroscopía de fotovoltaje/fotocorriente de intensidad modulada (IMPS/IMVS) se realizaron con una interfaz de potenciostato GAMRY 1010 con un escudo óptico y un LED blanco cálido. El análisis de los datos fue realizado junto al Dr. Javier Pereyra perteneciente al grupo de Física del Estado Sólido del IFFI, Facultad de ingeniería.

### 3.2.4 Metodología computacional

La simulación de las estructuras electrónicas de los diferentes titanatos se realizó utilizando métodos *ab initio* dentro de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) [14, 15]. Los cálculos fueron hechos utilizando el código VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) [16-20]. Para el cálculo se empleó el método de proyector de onda aumentada (de sus siglas en inglés PAW) [20-22] para dar cuenta de la interacción electrón-ion, se emplea el funcional de correlación e intercambio la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en su parametrización PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [22]. Se utilizaron potenciales PAW-PBE con la siguiente configuración de electrones de valencia: Ti ( $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ), O ( $2s^2 2p^4$ ), Na ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) y H ( $1s^1$ ).

Tomando en cuenta la fuerte interacción de Coulomb para los electrones localizados en óxidos de metales de transición, que, como ya fue mencionado en el capítulo anterior, no logra describirse adecuadamente por el enfoque GGA (ni por LDA) y por ende afecta la estructura electrónica, se empleó el método GGA+U propuesto por Dudarev *et al* [23] para obtener un mejor modelo de las propiedades electrónicas. El parámetro de repulsión elegido fue  $U_{\text{eff}} = U - J = 5$  eV se seleccionó para los estados Ti-d, por analogía con el tratamiento propuesto para titanato de hidrógeno [24]. Como consecuencia de esta corrección, se logra que el ancho del band gap ( $E_{\text{ga}}$ ) se acerque a los valores experimentales, sin la inclusión de otros enfoques computacionales altamente exigentes, como los funcionales híbridos.

Esta metodología se ha aplicado con éxito en trabajos anteriores a una serie de polimorfos de  $\text{TiO}_2$  y titanatos de H [25, 26]. La grilla de puntos-k, para el muestreo de la Primera Zona de Brillouin se ajustó en cada caso asegurando convergencia debajo de la tolerancia de 0.01 eV/celda. Se seleccionó una energía de corte de 499 eV en todos los cálculos. Las estructuras se optimizaron hasta que las fuerzas en todos los átomos fueron inferiores a 0.01 eV/Å, y la celda unidad se optimizó hasta que los componentes del tensor de tensión fueran inferiores a 1 kBar. Después de obtener la celda unidad completamente optimizada

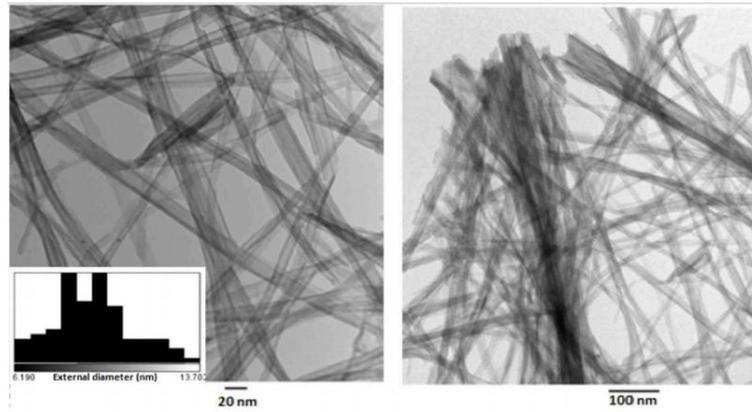
y las posiciones atómicas, la determinación de la información vibracional se realizó mediante teoría del funcional de la densidad perturbativa (DFPT) [27-29], seguido de un postprocesamiento con el código Phonopy [30-32]. Finalmente los espectros de actividad Raman fuera de resonancia se determinaron aplicando la metodología establecida por Porezag et al [32] implementada en el script vasp\_raman.py [33].

Para el modelado del nanotubo de titanato de sodio de “tamaño real” se empleó un procedimiento análogo al descrito en el trabajo de Fernández-Werner et al [9] en el cual mediante una adecuada transformación de coordenadas a partir de la celda unidad se genera un modelo de cuarto de nanotubo. Varias fases de tri-titanatos y di-titanatos fueron probadas hasta encontrar un buen candidato para comenzar el ajuste. Como se muestra en este trabajo anterior [9], se utiliza la fase inicial como un bloque de construcción para un modelo de nanotubos de tamaño real, con una estimación de los parámetros microestructurales. El patrón de difracción se calcula mediante Método de Debye [10] (con corrección de polarización) mediante el software Debyer [34]. Luego, los parámetros de escala se optimizan y la contribución del background se modela mediante la adición de funciones polinómicas. La comparación teórica y experimental puede hacerse para grandes series de datos, utilizando una rutina computacional. Primero, se ajustan los parámetros de celda de la fase constituyente; en esta etapa, la optimización geométrica de los átomos se realiza sucesivamente mediante métodos ab initio. Luego, se refinan los parámetros morfológicos del “nanotubo de tamaño real” hasta que se obtenga un modelo en tamaño real del dominio cristalino promedio que permita explicar satisfactoriamente el patrón de difracción experimental.

### **3.3 Resultados y Discusión**

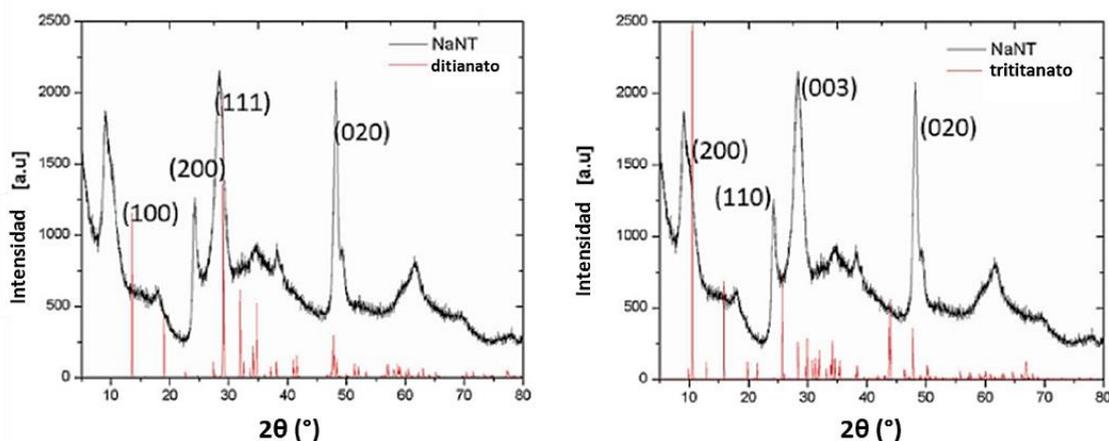
#### **3.3.1 Caracterización estructural**

La **Figura 3.1** muestra las imágenes TEM obtenidas para los nanotubos de titanato de sodio. Se analizó la morfología de aproximadamente cien nanotubos y se obtuvo un valor de diámetro externo de aproximadamente 10 nm y un espesor de pared de alrededor de 3 nm



**Figura 3.1.** Imágenes TEM de nanotubos de titanato de sodio cristalinos. El inset muestra el histograma de distribución de diámetros externos para una población de 100 nanotubos.

La **Figura 3.2** muestra el patrón de difracción de la muestra comparada con el patrón de difracción calculado para las dos fases más probables discutidas en bibliografía en condiciones periódicas. El modelo de estructura de dititanato empleado fue construido a partir de un dititanato de potasio donde se sustituyeron los iones  $K^+$  por  $Na^+$ . La longitud de coherencia correspondiente a la primera reflexión indexada (200) o (100) (dependiendo de si se trata de un dititanato o un trititanato respectivamente) asociado a las distancias entre las láminas  $[TiO_x]$ , y es de aproximadamente 9.8 Å. Además, confirma que la dirección radial de los nanotubos está asociada al eje **a** de cualquiera de estas celdas unitarias. La reflexión (020) es particularmente estrecha e intensa, y estas características estarían indicando que la dirección axial del nanotubo está de acuerdo con el eje **b** de cualquiera de las celdas unidades. Cuando se usa la ecuación de Scherrer [35] en la señal (100) es posible estimar un espesor de pared del nanotubo de aproximadamente 3.40(5) nm. Este valor se encuentra en concordancia con las dimensiones observadas en las imágenes TEM. La distancia de coherencia de la cristalita de acuerdo a la reflexión (020) es de 15.9(5) nm, que teniendo en cuenta las dimensiones de las imágenes TEM, estaría sugiriendo que el nanotubo es policristalino en la dirección axial.

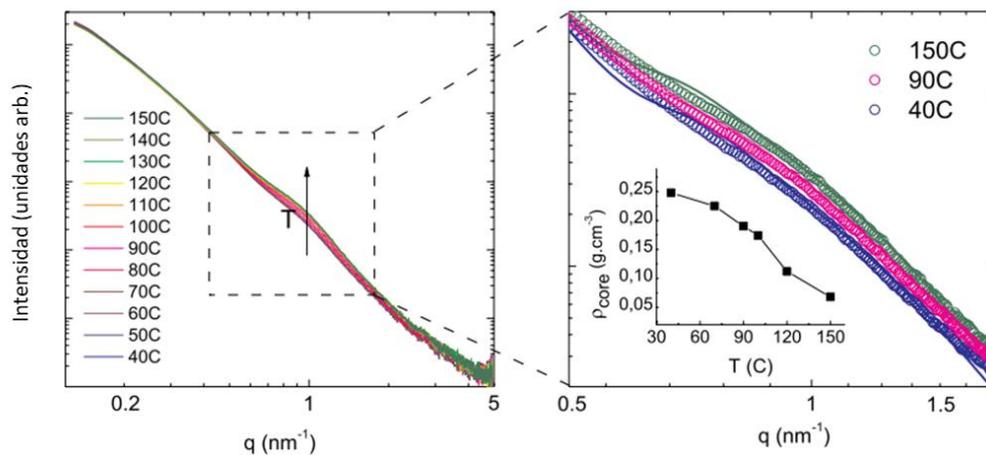


**Figura 3.2.** (a)– Difracción de polvo de rayos X de NaNT con señales principales indexadas como dititanato [36] y (b) indexadas como trititanato [37]. Las líneas rojas corresponden al patrón bulk.

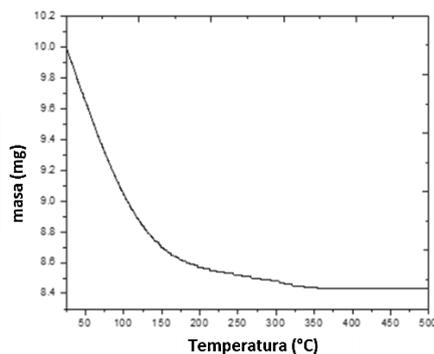
La **Figura 3.3** presenta las curvas de SAXS a diferentes temperaturas. Es interesante ver la presencia de una señal de correlación en la región media ( $0.6 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ ) que puede ser asociado a la distancia de correlación respectiva al diámetro medio de los nanotubos. A medida que se aumenta la temperatura se ve una exaltación de la señal. Se modelaron los nanotubos como cilindros core-shell considerando que la carcasa está compuesta por la estructura de nanotubos NaNT y el núcleo (no hueco) está relacionado con la posible presencia de agua adsorbida en el espacio interior de los nanotubos. Los parámetros más relevantes obtenidos del cilindro core-shell son un diámetro externo de 13 (1) nm, un espesor de pared de 2.7 (6) nm y aproximadamente 50 nm de longitud para todas las temperaturas, también consistentes con el análisis TEM. La **Figura 3.3** muestra también que la densidad del core disminuye notoriamente al aumentar la temperatura, especialmente en el rango de  $80 \text{ }^\circ\text{C} - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . La disminución de la densidad de masa desde  $\sim 0.25$  a  $\sim 0.06 \text{ g cm}^{-3}$  sugiere la pérdida de moléculas de agua ubicadas en el espacio interior de los nanotubos, de acuerdo con la pérdida de masa observada en nuestro análisis termogravimétrico<sup>4</sup> (TGA) (Ver **Figura 3.4**).

---

<sup>4</sup> Medida realizada por el Dr. Jorge Castiglione de área Físicoquímica.



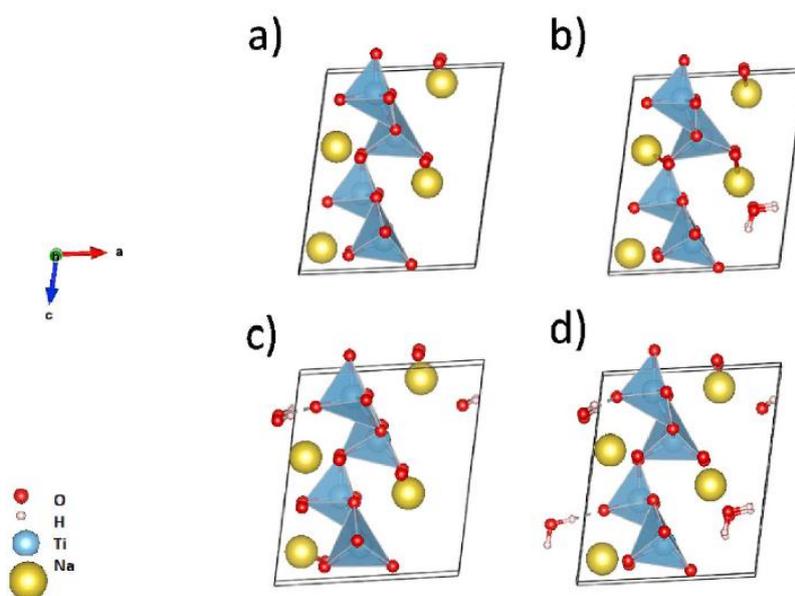
**Figura 3.3.** Patrones SAXS de NaNT en el rango  $T = 40 - 150$  ° C (panel izquierdo) e inset de patrones SAXS para temperaturas seleccionadas de  $T = 40, 90$  y  $150$  ° C (panel derecho). El recuadro del panel derecho muestra la estimación de la densidad de masa del cilindro central en función de la temperatura.



**Figura 3.4.** Análisis TGA para la muestra NaNT.

Para estudiar los patrones de difracción las fases cristalinas seleccionadas fueron las series derivadas de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ , ya que se pensó que probablemente correspondían a este tipo de nanotubos según varios reportes previos [5, 38-42] y también teniendo en cuenta la difractogramas de mejor coincidencia ya mostrados. En una primera aproximación,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  se sometieron al procedimiento descrito en la sección de Parte Experimental, tratando de ajustar sus respectivos parámetros de celda lo mejor posible recurriendo a la optimización DFT de las posiciones atómicas de forma recurrente. En esta etapa, se entendió que la fase de trititanato  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  no era adecuada, debido a su pobre correspondencia con las reflexiones de Bragg observadas

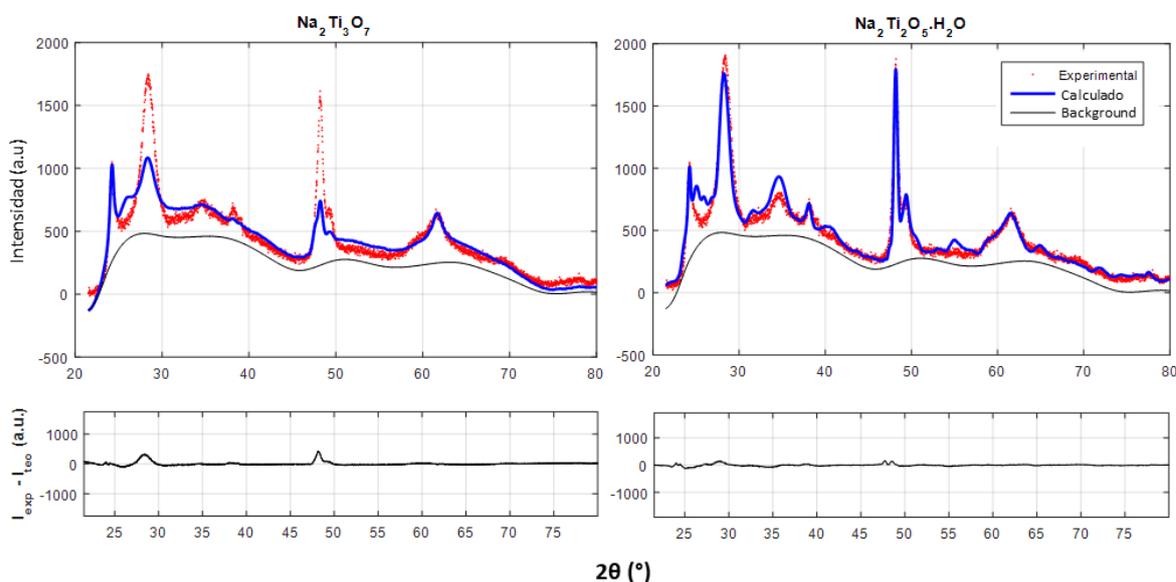
experimentalmente. Así, se procedió a estudiar en detalle la serie de dititanatos  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0, 0.5$  y  $1$ ) (Ver estructuras en **Figura 3.5**); donde las moléculas de agua se agregaron en el espacio interlaminar definido al replicar la celda en la dirección del eje  $a$ . En el caso de la composición  $x=0.5$  se consideraron dos posibles geometrías consistentes con la composición (ver **Figura 3.5** b y c). La presencia de moléculas de agua permite explicar adecuadamente el espaciado interlaminar que se observa experimentalmente por DRX para el caso  $x=1$  (principalmente ajustar la posición de la primera señal del difractograma).



**Figura 3.5.** Estructuras optimizadas de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con  $a=8.46$  Å (a)  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  (b)  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  en la posición A, (c)  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  en la posición B y (d)  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Para inicializar la segunda parte del refinamiento, se seleccionaron los valores iniciales para las dimensiones de los tubos teniendo en cuenta la información de las dimensiones características extraídas del difractograma y las imágenes TEM. Es importante resaltar que solo las fases en bulk, que actúan como bloque de construcción del tubo, se optimizaron mediante DFT y no los tubos completos, porque sería demasiado costoso en términos computacionales. Por lo tanto, al principio son modelos ideales construidos mediante el recorte y delaminación de estructuras bulk que posteriormente se refinan con los datos de difracción. El primer paso consistió en refinar los parámetros de la celda para ajustar las señales principales. En esta etapa resultó obvio que la fase cristalina dititanato explicaba mucho mejor las intensidades relativas en el patrón de difracción que la fase trititanato.

Desde ese momento, continuamos refinando el modelo de dititanato para explicar el patrón experimental. La comparación entre los modelos óptimos de dititanato y trititanato se muestra en la **Figura 3.6**



**Figura 3.6.** Modelo de mejor ajuste para el nanotubo con bloque estructural trititanato de sodio (izquierda) y para bloque estructural dititanato (derecha). Las gráficas de abajo muestran la diferencia entre la intensidad calculada y la intensidad experimental. (imagen modificada de [11])

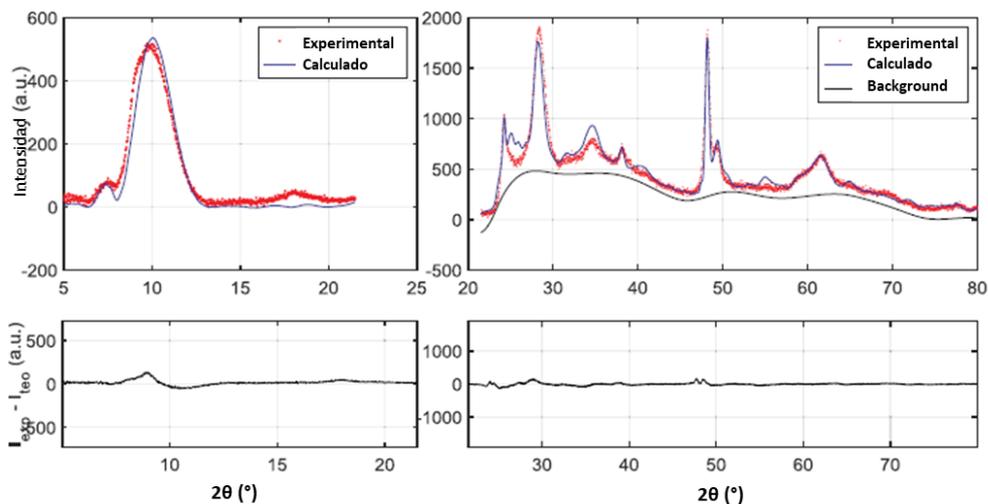
La composición de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fue propuesta previamente por Yang et al. [5] basado en el análisis químico de la relación Na/Ti. Aquí proponemos una fase consistente con la relación Na/Ti pero con una estructura cristalina diferente.

En este caso, se propone la coordinación de base cuadrada piramidal en los poliedros Ti-O, es decir  $[\text{TiO}_5]$  (ver **Figura 3.5**), en contraste con el octaedro distorsionado  $[\text{TiO}_6]$  propuesto por Yang *et al.* Este modelo explica satisfactoriamente todo el patrón de difracción, siendo el primer trabajo (hasta donde sabemos) que considera poliedros orden cinco para explicar estas estructuras. Este resultado también está de acuerdo con Nakahira et al. [7] que reporta un número de coordinación promedio para Ti de cinco inferido por análisis EXAFS sobre muestras de nanotubos de titanato de sodio.

Una vez que se obtuvieron los parámetros de celda óptimos, el bloque de construcción se optimizó nuevamente a través de DFT. Luego, se desarrolló lo anterior rutina computacional [9] para refinar los parámetros que describen la morfología del nanotubo. Los parámetros refinados fueron: la longitud del tubo, el radio del tubo y el espesor de la

pared, el parámetro de la celda tangencial y el espacio entre las capas de  $[\text{TiO}_5]$  acompañado del grado de hidratación.

El modelo de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que mejor se adapta se muestra en la **Figura 3.7**. De acuerdo con el modelo de tubo optimizado, se obtuvo un espesor de pared de 3.4(3) nm en buen acuerdo con SAXS, TEM y análisis DRX primario.



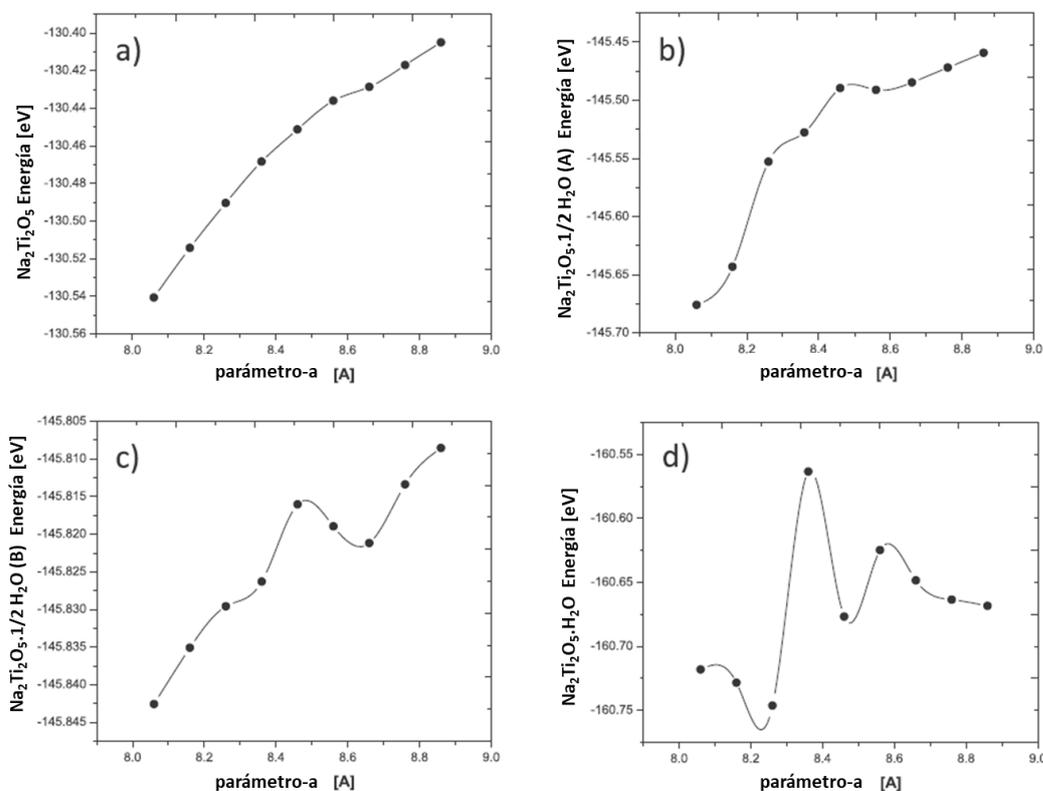
**Figura 3.7.** Modelo de mejor ajuste para modelo de nanotubo óptimo con bloque estructural  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  optimizado por DFT. Las gráficas de abajo muestran la diferencia entre la intensidad calculada y la intensidad experimental.

La longitud del tubo optimizado es de unos 15.1(5) nm; la razón de esto es que nuestro modelo solo considera tubos monocristalinos. Al analizar la señal (020) a través de Scherrer, es decir la señal correspondiente al eje axial del tubo, también se obtiene una distancia de correlación de unos 15 nm, coherente con nuestro modelo e implicando la policristalinidad de los tubos a lo largo del eje **b**.

Se obtuvo un radio interno de aproximadamente 3.7 (4) nm a partir del ajuste, que es bastante más grande que lo observado en imágenes TEM y calculado en el modelo SAXS.

Al analizar el bloque de construcción de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  con parámetros de celda óptimos, introducimos una y dos moléculas de agua en el espacio entre las capas para explorar qué escenario sería el más probable en el material real.

Introduciendo diferentes cantidades de moléculas de agua ( $X=0.0, 0.5$  y  $1.0$ ) se estudió como varía la energía total de las estructuras al variar el parámetro óptimo del eje  $a$ . La **Figura 3.8** muestra la dependencia energética con el parámetro del eje  $a$ .



**Figura 3.8.** Dependencia de energía total con el parámetro del eje  $a$  para (a)  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ , (b)  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  en la posición A (c)  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  en la posición B y (d)  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

En el caso de que no se agreguen moléculas de agua, es posible ver que la energía disminuye con la disminución del parámetro del eje  $a$ . Esto puede ser entendido considerando que a medida que el parámetro del eje  $a$  se vuelve más pequeño, la distancia interlamina disminuye y, por lo tanto, la interacción entre las capas ayuda a estabilizar la estructura. En el caso del  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  monohidratado, se probaron dos posiciones diferentes “A” y “B” correspondientes a la **Figura 3.5 (b)** y **(c)**, respectivamente. En la posición “A” obtenemos prácticamente el mismo comportamiento que en la fase anhidra, como se muestra en la **Figura 3.6 (b)**. Sin embargo, cuando el agua se encuentra en la posición “B”, su efecto es más pronunciado y da un mínimo local cercano a  $8.66 \text{ \AA}$ , como se muestra en la **Figura 3.6 (c)**. Esto probablemente se atribuye al enlace de hidrógeno entre el hidrógeno del agua y el oxígeno terminal en el poliedro  $[\text{TiO}_5]$ . Además, cuando las dos moléculas están presentes, hay un mínimo local ubicado exactamente en  $8.46 \text{ \AA}$ , que

es el parámetro de celda óptimo  $a$  para el modelo del tubo. Esto puede atribuirse a la presencia de dos moléculas de agua formando enlaces de hidrógeno, como se muestra en la **Figura 3.5 (d)**

La energía de formación de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  a  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.5, 1.0$ ) se calculó como se muestra en la Ecuación (3.1). La **Tabla 3.1** resume los resultados y muestra que las fases hidratadas se ven favorecidas termodinámicamente. Además, la tendencia muestra que la presencia de agua daría una estabilización extra a la estructura cuando se ubica en la posición “B” y la estructura es aún más estable cuando hay dos moléculas de agua por celda unitaria.

$$E_{form_{\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}}} = E_{\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5} - xE_{\text{H}_2\text{O}} \quad x = 0, 0.5 \text{ y } 1 \quad (3.1)$$

**Tabla 3.1.** Energía de formación para las diferentes fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  hidratadas.

Sistema	$E_{form}$ [eV]
$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	0.00
$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (A)	-7.96
$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (B)	-8.29
$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-16.09

También es importante resaltar que este cuidadoso análisis se aplicó previamente a los nanotubos de titanato de hidrógeno (HNT) en un estudio anterior [9]. Sin embargo, la fase obtenida fue en ese caso  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . La única diferencia en el procedimiento de síntesis entre el titanato de hidrógeno y los titanatos de sodio fueron los lavados posteriores al tratamiento; en el caso de HNT se hace con HCl 0.5M mientras que para NaNT con agua destilada. Por esta razón, sugerimos que los lavados post-tratamiento sean determinantes en la estructura final.

Se realizó también un experimento de EXAFS donde se ajustó el espectro experimental a nuestro modelo estructural. Esta técnica es particularmente útil porque depende fuertemente del entorno próximo del Ti [43].

La función  $\chi(E)$  se define como:

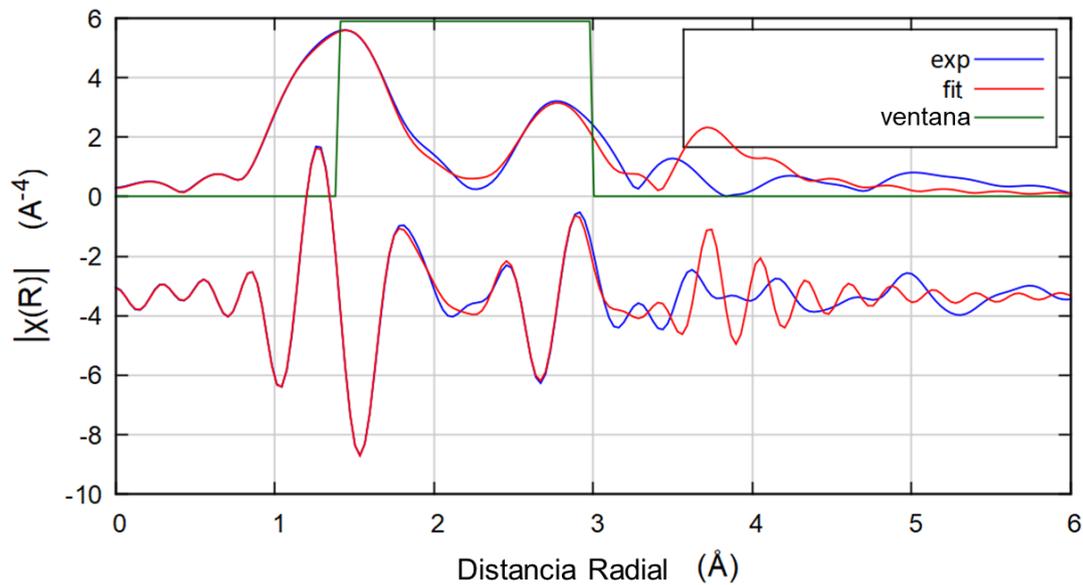
$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad (3.2)$$

Donde la función  $\chi(E)$  es definida a partir de los coeficientes de absorción de rayos X  $\mu(E)$  sustrayendo la señal de background  $\mu_0(E)$  y el factor  $\Delta\mu_0$  se emplea para normalizar. Sin embargo, es usual expresar la función  $\chi$  en términos del vector de onda del fotoelectrón  $k$ .

Lo que da lugar a la llamada ecuación de EXAFS:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda}}}{k R_j^2} \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (3.3)$$

En esta ecuación  $f(k)$  representa la amplitud de la onda dispersada y  $\delta(k)$  representa el desfase.  $R$  es la distancia entre vecinos,  $N$  el número de vecinos y  $\sigma$  es un parámetro que depende del desorden de los vecinos. Por lo que esta técnica resulta especial para poder estudiar los entornos del titanio y continuar respaldando el modelo de dititanato propuesto con coordinación 5. La **Figura 3.9** muestra la comparación del espectro EXAFS calculado para la fase propuesta y el espectro experimental, mostrando una buena correspondencia.



**Figura 3.9.** Espectro de EXAFS experimental para la muestra de NaNT comparado con el modelo  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

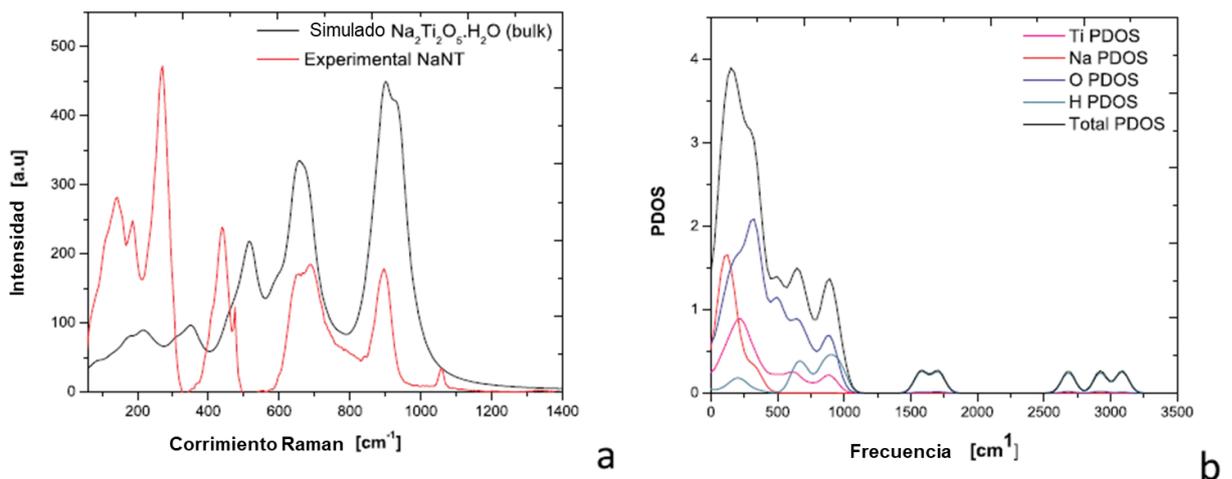
Los espectros Raman muestran la presencia de cinco bandas principales ubicadas en 170, 270, 440, 700 y  $900 \text{ cm}^{-1}$  como se muestra en la **Figura 3.10 (a)**. Las primeras cuatro señales se pueden asociar a los modos vibracionales Ti – O – Ti en la capa de poliedros

[TiO<sub>5</sub>]. Las señales entre 200 cm<sup>-1</sup> y 800 cm<sup>-1</sup> se pueden atribuir a las vibraciones de Ti – O – Ti dentro del poliedro [TiO<sub>5</sub>], para la región de número de onda superior a 700 cm<sup>-1</sup> los corrimientos asociados son atribuidos principalmente a los átomos de Ti y O. Se calculó también la densidad de estados fonónicos para el Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O. La **Figura 3.10(b)** muestra una importante contribución de los estados Ti, O y Na consistentes con los modos Ti – O – Ti también acompañado con desplazamientos de Na. En las zonas de mayor frecuencia la densidad de estados está dominada por los estados H del agua. Debido a la baja simetría de este cristal y la presencia de moléculas de agua estructurales, no es posible asignar los modos de vibración correspondientes a la representación irreducible.

Los espectros Raman también se calcularon para el modelo en bulk con el fin de demostrar la coherencia de nuestro modelo con los espectros experimentales **Figura 3.10 (a)**.

Es importante resaltar que los espectros Raman solo se calcularon para la fase en bulk y no para los modelos de tubo. Las diferencias de intensidad se pueden atribuir no sólo a las diferencias entre teoría y experimentos, sino a los efectos potenciales del carácter nanoestructurado de las muestras, por ejemplo: efectos de dimensionalidad, que pueden introducir aún más distorsiones en la estructura atómica.

El modelo de dititanato explica satisfactoriamente la presencia de las cinco bandas pero con una desviación ligeramente mayor en algunas de las señales de bajo número de onda.



**Figura 3.10.** (a) Espectros Raman experimentales de NaNT comparados con Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O simulado (b) densidad parcial de estados fonónicos para Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O.

La **Tabla 3.2** resume los parámetros de celda para el modelo  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  propuesto.

**Tabla 3.2** Resumen parámetros de celdas

<b>Parámetro de celda (P1)</b>	
<b>a</b>	8.46 Å
<b>b</b>	3.78 Å
<b>c</b>	9.78 Å
<b><math>\alpha</math></b>	90.0°
<b><math>\beta</math></b>	100.1°
<b><math>\gamma</math></b>	90.0°

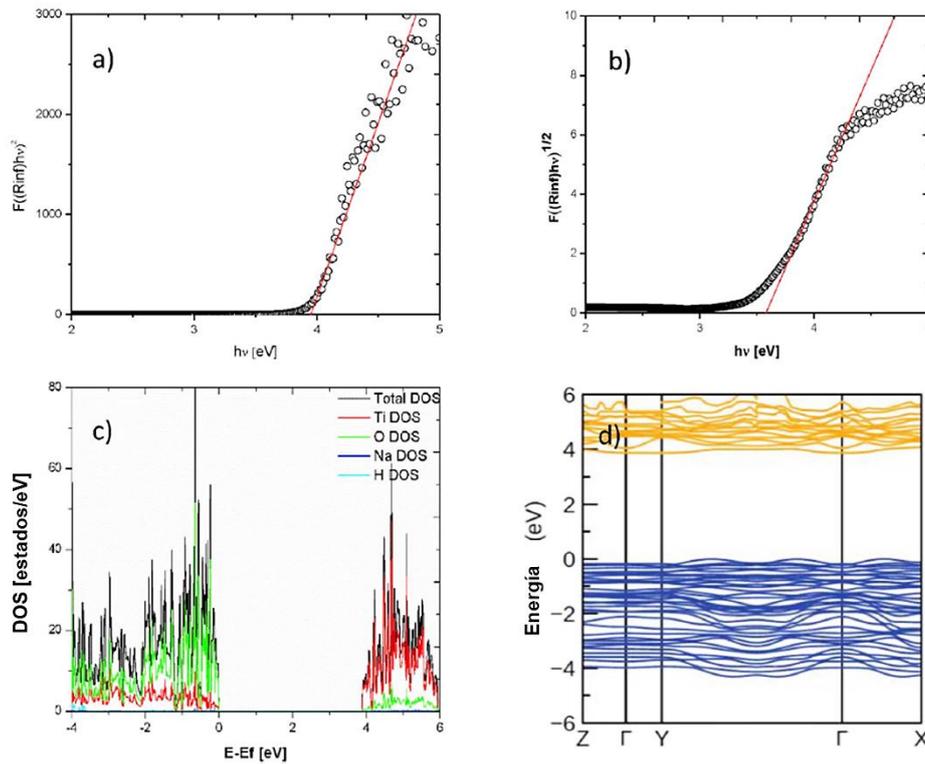
### 3.3.2 Determinación de Band gap óptico y modelado de la estructura electrónica

La **Figura 3.11 (a)** y **(b)** presenta gráficos Tauc para NaNT considerándolos como semiconductores de gap directo e indirecto, con valores de band gap  $E_g=3.95$  eV y  $E_g=3.58$  eV, respectivamente.

Como se indica en la sección de métodos, también realizamos cálculos DFT para determinar las propiedades electrónicas. Para ello, utilizamos una metodología DFT + U para mejorar la subestimación intrínseca del band gap por DFT, estableciendo  $U_{\text{eff}}=5.0$  eV para los niveles de Ti-d. La **Figura 3.11 (c)** presenta la DOS y la DOS parcial para la fase bulk de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y la **Figura 3.11 (d)** muestra el diagrama de bandas correspondiente. Como se esperaba en las estructuras de  $\text{TiO}_2$  derivadas, la densidad de estados proyectada del átomo (PDOS) confirma que la banda de conducción tiene una contribución importante de los estados O-2p y que los estados de la banda de valencia están dominados por los estados Ti-d.

Las contribuciones de los átomos de Na y H a la DOS total son prácticamente insignificantes. En el caso del Na, debido a su aporte iónico, los estados asociados aparecen bastante alejados del nivel de Fermi. En el caso del H, debido a su factor de peso relativamente bajo, aparece casi despreciable en el rango de energía evaluado. En particular, el ancho de band gap obtenida de  $E_g=3.89$  eV parece estar muy en concordancia con el valor experimental, lo que confirma que la selección del valor  $U_{\text{eff}}$

fue razonable. Al analizar el diagrama de estructura de bandas, es posible concluir que el  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en bulk presenta un comportamiento de gap indirecto. Vale la pena notar que este hecho no implica necesariamente que el NaNT tenga un comportamiento indirecto ya que los diagramas de bandas son sensibles a cambios en la dimensionalidad, nanoestructuración y presencia de vacantes y defectos que no son contemplados en el modelo bulk.



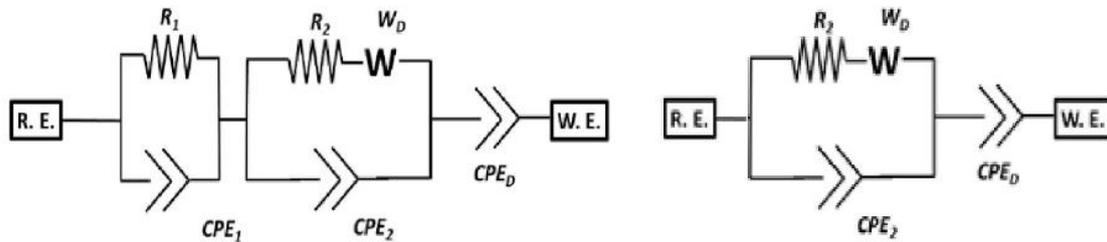
**Figura 3.11.** (a) Determinación de band gap experimental directo en NaNT (b) determinación de gap indirecto en NaNT (c) DOS total calculado para  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en bulk y sus contribuciones atómicas parciales, y (d) diagrama de bandas calculado para  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en bulk. (imagen modificada [11])

### 3.3.3 Propiedades eléctricas

Para el estudio de las propiedades eléctricas se procedió a realizar experimentos de espectroscopía de impedancia. Para ello se utilizaron diferentes modelos de circuitos equivalentes para ajustar los datos de impedancia medidos durante los procesos de calentamiento y enfriamiento del material.

El proceso de calentamiento es modelado por dos procesos diferentes, uno de ellos modelado como un elemento R-CPE paralelo, un segundo proceso modelado con un R-

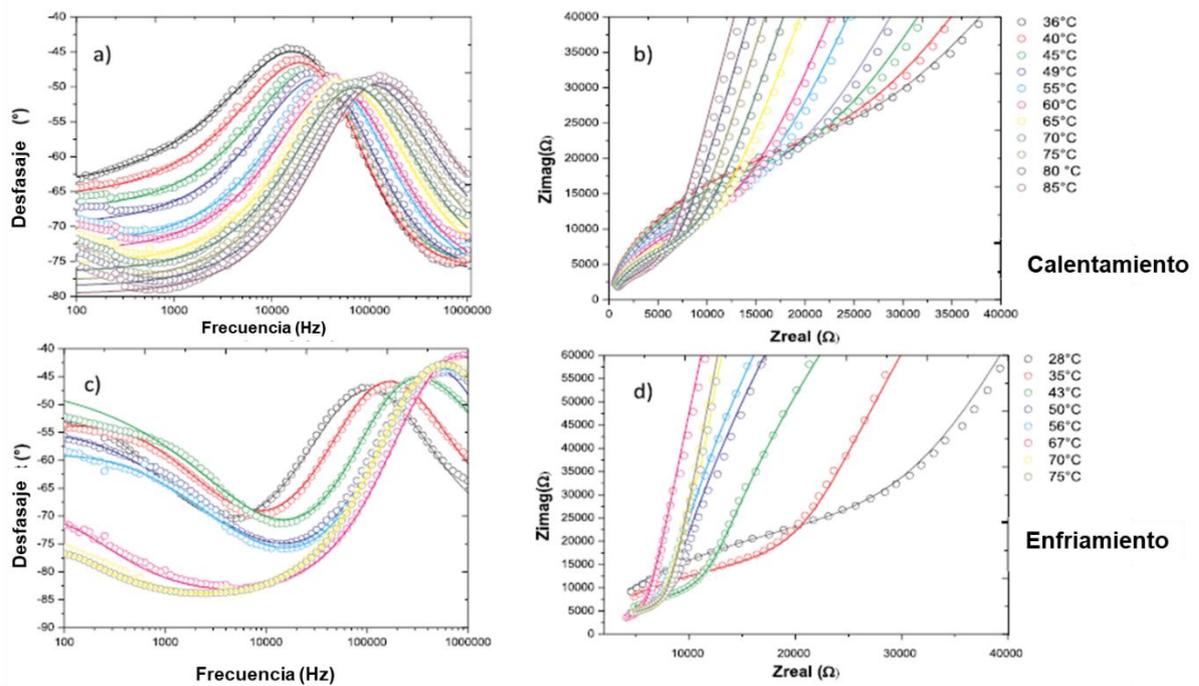
W-CPE paralelo, y también un tercer CPE conectado en serie para modelar el comportamiento de tipo capacitivo de baja frecuencia debido a la interfaz con los electrodos de bloqueo metálicos. El proceso de enfriamiento solo tiene en cuenta el paralelo R-WCPE y el CPE conectado en serie, como se esquematiza en la **Figura 3.12**.



**Figura 3.12.** Modelo de circuito equivalente utilizado para analizar los datos de impedancia. Se utiliza el circuito izquierdo para el tratamiento térmico de calentamiento y el derecho para el proceso de enfriamiento.

Los gráficos de Bode (**Figura 3.13 (c)**) muestran la presencia de un máximo en frecuencias más altas (70–500 kHz) y otra contribución en la región de frecuencias más bajas ( $f < 2$  kHz) durante el calentamiento, pero solo se observa el máximo de alta frecuencia (20 kHz–200 kHz) en condiciones de enfriamiento (**Figura 3.13(a)**). Esto parece corresponder a la presencia de dos procesos diferentes de transporte de portadores de carga cuando se calienta y un solo proceso cuando se enfría.

Durante el proceso de calentamiento, el proceso de mayor frecuencia se corre hacia frecuencias más altas a medida que la temperatura aumenta hasta 56 °C, y la resistencia asociada a ese proceso disminuye coherentemente, mientras que la resistencia parece alcanzar un valor constante para temperaturas más altas. El proceso de baja frecuencia parece cambiar ligeramente, a bajas temperaturas, hacia frecuencias más altas hasta aproximadamente 45 °C. Cuando esta temperatura se incrementa por encima de los 56 °C, el proceso de baja frecuencia aparentemente se desplaza hacia frecuencias más bajas, hasta que casi desaparece en la región de baja frecuencia alcanzada en nuestras mediciones. La resistencia asociada a ese proceso tiende a crecer, pero no de manera uniforme.



**Figura 3.13.** Diagramas de Bode y diagramas de Nyquist para nanotubos NANT durante el calentamiento (a y b) de los nanotubos secos y durante el enfriamiento de nanotubos sin secar (c, d).

A modo de intentar resumir los datos de impedancia obtenidos durante las condiciones de calentamiento, se podría decir que el proceso principal observado a frecuencias más altas podría estar asociado al transporte iónico a través de la estructura del titanato, pero el proceso de frecuencia más baja observado durante las condiciones de calentamiento parece más difícil de entender. Una posible interpretación es atribuir este comportamiento complejo a un segundo proceso que implica el transporte iónico a lo largo de la cavidad del tubo. Se espera que esta cavidad tenga moléculas de agua adsorbidas e iones sodio. A medida que aumenta la temperatura, como confirmamos en el análisis SAXS, parte de estas moléculas de agua se evapora y, por lo tanto, este proceso de baja frecuencia se desvanece. Además, la falta de reversibilidad de este segundo proceso concuerda bien con nuestra interpretación basada en la pérdida de las moléculas de agua en las cavidades internas de los nanotubos sumada a los bajos tiempos de rehidratación ambiental. Por otro lado, durante el proceso de enfriamiento, los máximos individuales de los gráficos de fase mostraron un cambio monótono hacia frecuencias más bajas (de 100 kHz a 10 kHz) cuando la temperatura disminuye.

La conductividad asociada del proceso principal en todos los casos se calculó a partir de los valores de resistencia ajustados y siguiendo la relación

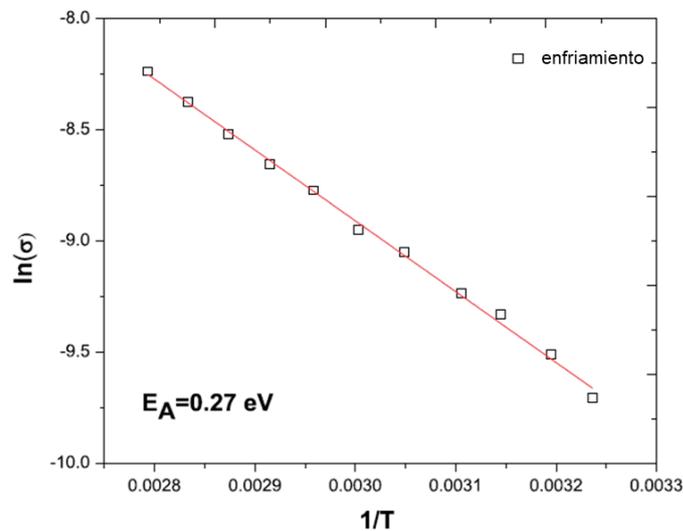
$$\sigma = \frac{d}{SR_2} \quad (3.3)$$

Considerando el espesor ( $d$ ) y el área del electrodo ( $S$ ). La dependencia de la conductividad con la temperatura se puede analizar en términos de gráficas de tipo Arrhenius donde el logaritmo de la conductividad se representa frente al inverso de la temperatura.

$$\ln\sigma = \ln A + \frac{E_a}{k_B T} \quad (3.4)$$

En la expresión de Arrhenius  $A$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  la energía de activación del proceso y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

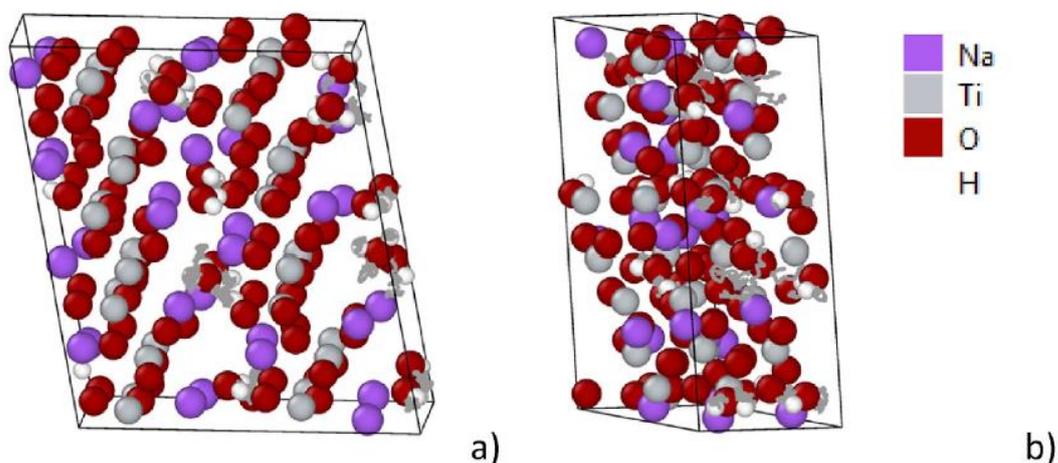
La **Figura 3.14** muestra una muy buena relación lineal lograda para las conductividades obtenidas a partir de los datos de impedancia medidos bajo condiciones de enfriamiento. Del ajuste lineal, es posible extraer el pendiente de la recta de mejor ajuste y calcular una energía de activación de  $E_a = 0.27$  eV. Esta energía de activación es bastante menor que en sistemas similares de titanatos en bulk [44] y es del orden de la energía de activación del transporte iónico para el sodio en otros sistemas de titanatos en laminares a lo largo del espacio interlaminaar [45]. Este proceso parece verse favorecido con el aumento de la temperatura.



**Figura 3.14.** Gráfico de Tipo Arrhenius para el rango de temperaturas  $T=20-85^\circ\text{C}$ . (modificado de [11])

Aunque nuestras medidas de resistividad DC revelaron una pobre contribución de transporte electrónico en nuestras muestras, es importante remarcar que, podría haber otras especies de potencial iónico, como los protones, que contribuyen a el transporte iónico total.

Por esta razón, consideramos un modelo NaNT, que incluye la presencia de moléculas de agua entre el espacio interlamilar. Con este propósito, se preparó un modelo de supercelda  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $2 \times 3 \times 3$ , que presenta un número suficiente de grados de libertad para la simulación AIMD. Las simulaciones de NVT consistieron en una corrida de  $t = 2$  ps, para una temperatura de  $T=300$  K. El primer aspecto a destacar es la estabilidad del sistema, ya que no ocurren cambios relevantes en la estructura laminar del esqueleto de Ti-O, lo que confirma los mínimos locales de la geometría propuesta. En referencia a los átomos de Na y H, la simulación AIMD mostró que, incluso a temperatura ambiente, los protones son capaces de “saltar” entre el oxígeno del agua y el oxígeno terminal Ti-O, demostrando así tener una buena movilidad. La **Figura 3.15 (a y b)** muestra las trayectorias de los protones debido a la excitación térmica evidenciando el intercambio de H entre el oxígeno terminal y el oxígeno del agua, ver las líneas grises en la **Figura 3.15**.



**Figura 3.15.** a) y b) corresponden a diferentes proyecciones del conjunto AIMD de NVT canónico para una supercelda  $2 \times 3 \times 3$ . Las líneas grises muestran las trayectorias de los átomos de H.

### 3.3.4 Prototipo de celda solar

En el siguiente apartado se muestra un prototipo de celda como el descrito en la metodología donde se compara la performance de la celda con capa porosa NaNT con

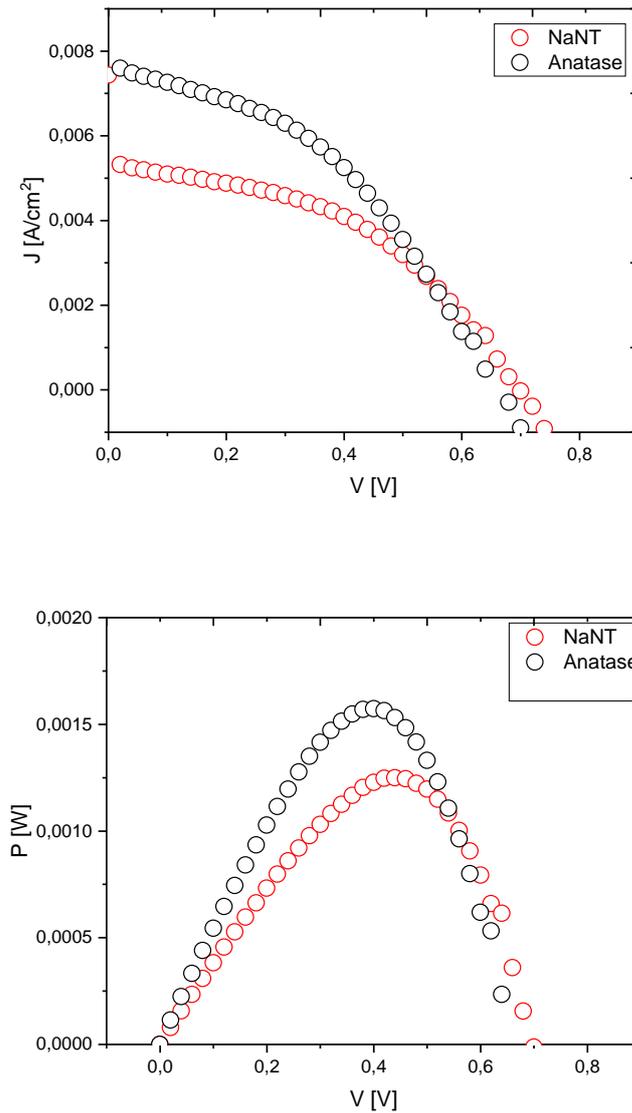
una de anatasa de tamaño de partícula de 21 nanómetros como referencia. Se mantienen el resto de las variables del prototipo constantes.

La **Figura 3.16** presenta la curva IV característica para ambas celdas. Como primera observación surge que la corriente de cortocircuito es mayor para el caso de la celda con capa porosa de anatasa, aunque el voltaje de circuito abierto es algo menor. La cuadratura de las curvas es relativamente pobre, lo que condice con los bajos valores de FF. Es evidente que las celdas se apartan considerablemente del comportamiento ideal, esto puede ser interpretados en términos de elevadas resistencia en serie (problemas de contactos, contra electrodo o fotoánodo) evidenciado en la falta de horizontalidad en el entorno de la corriente de corto-circuito, y una baja resistencia en paralelo, por lo que la corriente eléctrica encuentra caminos alternativos y se pierde la verticalidad esperada en la respuesta IV en el entorno del voltaje de circuito abierto.

Los parámetros de interés fueron estimados a partir de las curvas IV y se muestran la **Tabla 3.3**.

**Tabla 3.3** Resumen parámetros de celdas

	<b>Jsc</b>	<b>Voc</b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math></b>
<b>Anatasa</b>	7.6 mA/cm <sup>2</sup>	0.67 V	0.31	2.4 %
<b>NaNT</b>	5.3 mA/cm <sup>2</sup>	0.70 V	0.43	1.8 %



**Figura 3.16.** Panel superior curvas IV para celdas solares preparadas con capa activa base de NaNT y de anatasa. Panel inferior curva de potencia calculada a partir de la curva IV con capa activa a base de NaNT y de anatasa.

También se caracterizaron los mecanismos de transporte en ambas celdas mediante el estudio de los espectros IMVS e IMPS. Como se mencionó en la introducción, el análisis realizado consiste en ajustar las respuestas típicas a la solución de la ecuación de continuidad explicada en la sección Marco Teórico (2.5.4). En el modelo bajo estudio no se consideró explícitamente la dinámica de atrapamiento y liberación de los portadores de carga por las trampas profundas.

Para la realización de los ajustes se estimó un espesor de  $120 \mu\text{m}$  y un coeficiente de absorción efectivo de  $1140 \text{ cm}^{-1}$  consistente con el máximo de absorción del colorante N719 presente en la celda solar.

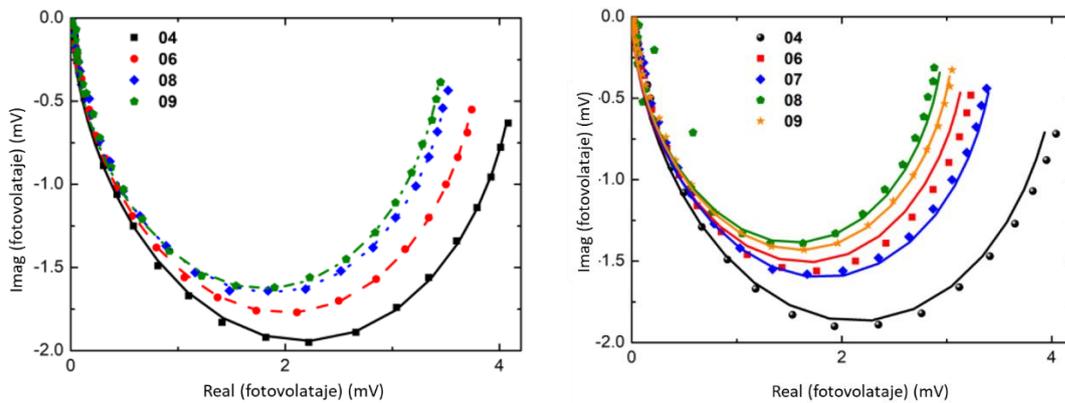
Se procede a ajustar los parámetros  $D_{ef}, \tau_{ef}$  y  $\alpha$  como parámetro de interés. En cualquiera de esos casos primeramente se ajustaron los datos de IMVS y los parámetros allí obtenidos fueron empleados como valores semilla en el ajuste de las señales IMPS. Para el caso de IMPS se ensayaron dos modalidades de ajuste diferentes, uno que tiene a  $\alpha$  como parámetro fijo (IMPS) y otro que tiene a  $\alpha$  como parámetro variable (IMPS2).

La potencia de la luz incidente se identifica con números que van de 04-09 de acuerdo con la **Tabla 3.3**

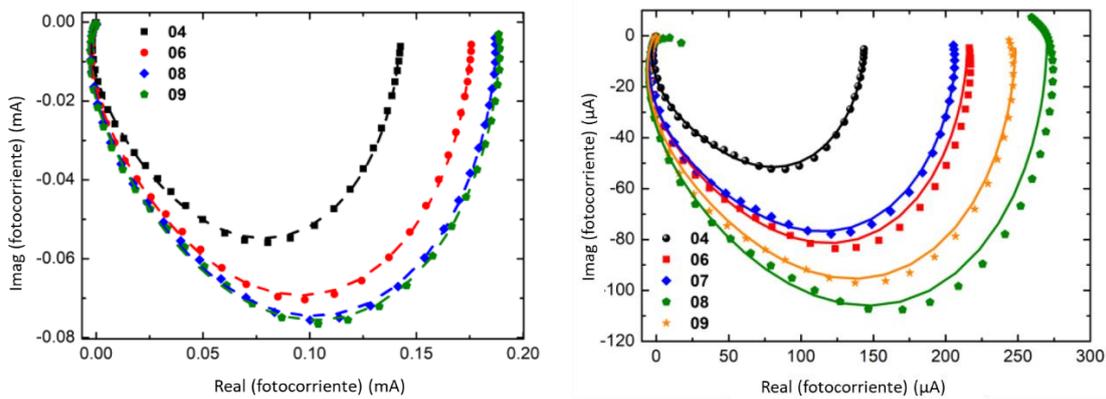
**Tabla 3.3.** Correspondencia entre la nomenclatura de la condición de iluminación y la potencia incidente en la celda.

Condición	P (mW/cm <sup>2</sup> )
4	19.8
5	22.8
6	25.6
7	28.8
8	31.7
9	34.5

La **Figura 3.17** muestra los ajustes de las señales IMVS para la celda con capa activa de anatasa (a) y con capa activa de NaNT (b) y la **Figura 3.18** muestra los ajustes de las señales IMPS para las mismas muestras.

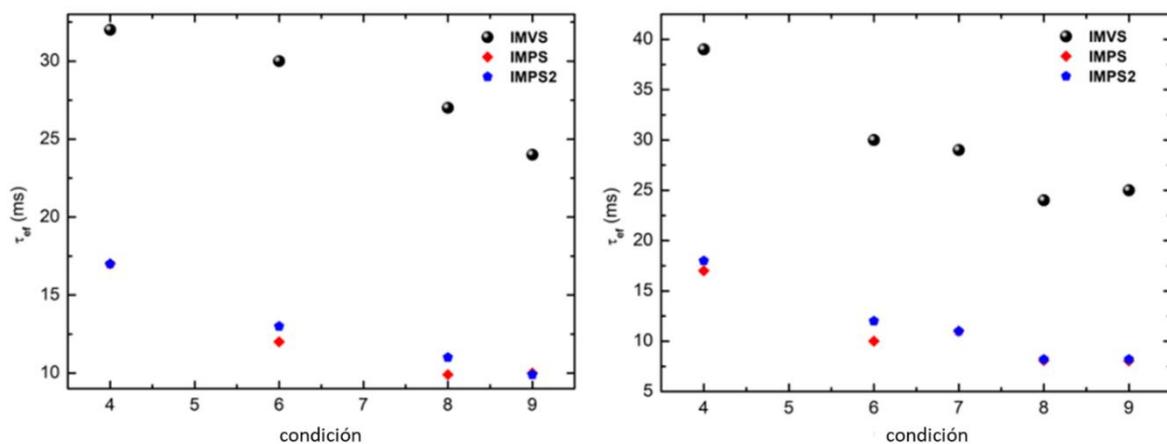


**Figura 3.17.** Espectro IMVS para diferentes potencias de iluminación (numeradas de 04-09) para celda solar con capa activa de anatasa (izquierda) y capa activa de NaNT (derecha)

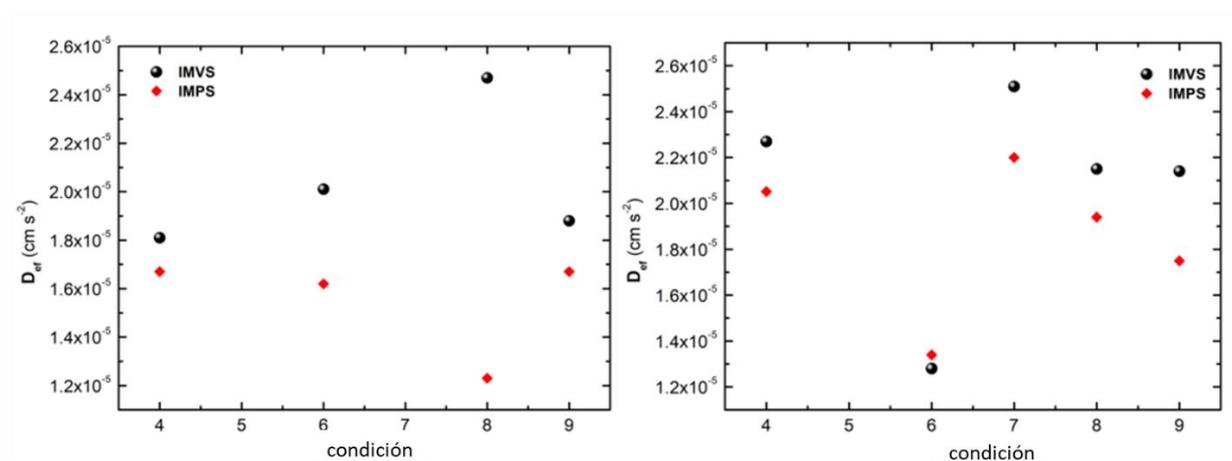


**Figura 3.18.** Espectro IMPS para diferentes potencias de iluminación (numeradas de 04-09) para celda solar con capa activa de anatasa (izquierda) y capa activa de NaNT (derecha)

A partir de los ajustes mencionados es posible extraer los tiempos efectivos para ambas muestras (ver **Figura 3.19**), los coeficientes de Difusión (ver **Figura 3.20**), las constantes de extracción de las celdas (ver **Figura 3.21**) y la constante RC (ver **Figura 3.22**).

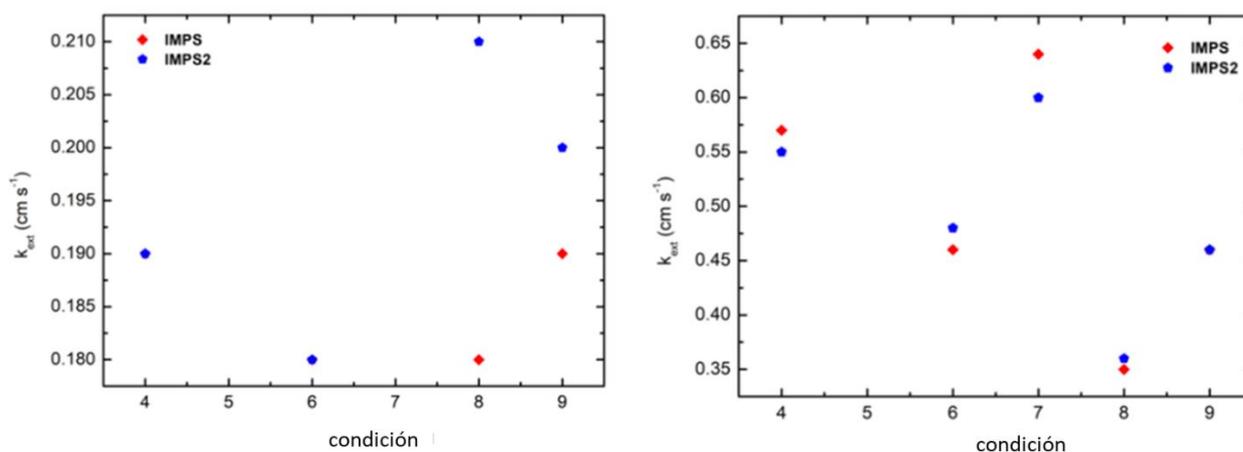


**Figura 3.19.** Valores de tiempos efectivos obtenidos a través de los diferentes ajustes para celda solar con capa activa de anatasa (izquierda) y capa activa de NaNT (derecha)



**Figura 3.20.** Valores de coeficientes de difusión efectivos obtenidos a través de los diferentes ajustes para celda solar con capa activa de anatasa (izquierda) y capa activa de NaNT (derecha)

Los tiempos efectivos de recombinación resultan ser ligeramente superiores para el caso de NaNT respecto a la anatasa para los valores obtenidos del análisis IMVS y prácticamente iguales para el análisis IMPS. Los coeficientes de difusión efectivos son considerablemente mayores para el caso de los NaNT que para anatasa. Ambos resultados pueden ser interpretados en términos de la hipótesis de trabajo de un mejor transporte debido a la presencia de estructuras unidimensionales y la disminución de los contactos interpartícula en NaNT.



**Figura 3.21.** Valores de constantes de extracción obtenidos a través de los diferentes ajustes IMPS para celda solar con capa activa de anatasa (izquierda) y capa activa de NaNT (derecha).

Las constantes de extracción resultaron ser notoriamente mayores para los ajustes realizados en las muestras con capa activa NaNT, respecto a las de anatasa. Denotando que las primeras se encuentran en un régimen de extracción de carga más eficiente que el de la anatasa.

Por el análisis de IMVS e IMPS queda claro que el transporte y la recolección de carga en las celdas de NaNT es superior al de capa activa anatasa. Sin embargo, a la hora de evaluar la eficiencia de conversión fotovoltaica se observa que la celda de anatasa presenta un desempeño superior. Claramente, esto se debe a la inferior corriente de corto circuito por parte de los fotoánodos con capa activa NaNT. Una posible explicación de este fenómeno sea una pérdida de área activa por unidad de masa, ya sea por la propia morfología y posiblemente exaltada por la accesibilidad del colorante al hueco interno del nanotubo. Si bien esta es una posible explicación, tampoco se descartan efectos de la construcción del dispositivo.

### 3.6 Conclusiones Parciales

Los nanotubos de titanato de sodio se obtuvieron por métodos hidrotermales. Mediante la construcción de una rutina computacional semiautomática fue posible modelar la fase cristalina y la nanoestructura presente en la muestra NaNT, que presenta al  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

como bloque de construcción. Se propone una fase novedosa la cual no ha sido reportada previamente. Este modelo presenta una excelente correspondencia con los patrones de difracción DRX experimentales. El modelo considera una coordinación de orden cinco para los átomos de Ti, también en concordancia con medidas EXAFS.

Además, se observó que existiría una dependencia de la fase final dependiendo del lavado que se realiza en el postratamiento de la muestra. Esto se evidenció al comparar el sistema NaNT con nanotubos de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (HNT) preparados en condiciones de reacción análogas pero con un lavado final ácido.

Las caracterizaciones estructurales y morfológicas también fueron consistentes con el modelo de tubo de tamaño real de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Las propiedades electrónicas se calcularon por medio de DFT en una concordancia considerablemente buena con medidas del band gap óptico empleando la metodología DFT+U.

El análisis SAXS sugirió la presencia de humedad en las cavidades del tubo. Las moléculas de agua se pierden progresivamente en el rango de temperatura de 80 a 100 °C, lo cual está de acuerdo con el análisis termogravimétrico. El análisis de espectroscopía de impedancia para muestras secas en el rango de temperatura de 25 a 90 °C, estudiadas en condiciones de enfriamiento, reveló un único mecanismo de transporte iónico con  $E_a = 0.27$  eV de energía de activación, probablemente asociado a transporte iónico entre las láminas  $[\text{TiO}_5]$ . Sin embargo, se observó un proceso secundario para las muestras no secas durante las condiciones de calentamiento, que podría estar asociado al transporte iónico a lo largo de la cavidad del tubo lleno de agua (en concordancia con el SAXS). La dinámica molecular primaria sugiere que también el transporte protónico estaría contribuyendo al transporte iónico entre láminas.

Respecto al desempeño fotovoltaico se obtuvo una celda de eficiencia 1.8% para los sistemas con capa activa NaNT, lo cual es inferior a la eficiencia obtenida para anatasa 2.4%, posiblemente debido a la reducción de área efectiva de adsorción para el colorante. Sin embargo, a la hora de estudiar el transporte en el dispositivo, se pudo constatar que el transporte de carga es superior (caracterizado por mayores coeficientes de difusión y tiempos de recombinación) para el caso de los fotoánodos con capa activa de nanoestructuras NaNT respecto a las que tienen capa activa anatasa.

### 3.6 Referencias

- [1] X.-L. Sui, Z.-B. Wang, C.-Z. Li, J.-J. Zhang, L. Zhao, D.-M. Gu, Effect of pH value on H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanotubes as Pt catalyst support for methanol oxidation, *Journal of Power Sources*, 272 (2014) 196-202.
- [2] K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P.V. Kamat, Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 9040-9044.
- [3] J. Yin, L. Qi, H. Wang, Sodium titanate nanotubes as negative electrode materials for sodium-ion capacitors, *ACS applied materials & interfaces*, 4 (2012) 2762-2768.
- [4] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 14 (1998) 3160-3163.
- [5] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, Study on composition, structure and formation process of nanotube Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, *Dalton Transactions*, (2003) 3898-3901.
- [6] G. Du, Q. Chen, R. Che, Z. Yuan, L.-M. Peng, Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 3702-3704.
- [7] A. Nakahira, T. Kubo, C. Numako, Formation mechanism of TiO<sub>2</sub>-derived titanate nanotubes prepared by the hydrothermal process, *Inorganic chemistry*, 49 (2010) 5845-5852.
- [8] C. Huang, K.-J. Zhang, D. Zhi, X.-J. Li, Preparation of trititanate nanotube and TEM observation, *J. Inorg. Mater*, 21 (2006) 547-552.
- [9] L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, B. Montenegro, M. Romero, H. Pardo, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Characterization of titanate nanotubes for energy applications, *Journal of Energy Storage*, 12 (2017) 66-77.
- [10] P. Debye, Zerstreuung von röntgenstrahlen, *Annalen der Physik*, 351 (1915) 809-823.
- [11] M. Esteves, L. Fernandez-Werner, F. Pignanelli, M. Romero, M.R. Chialanza, R. Faccio, A.W. Mombrú, A step forward towards the structural characterization of Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O nanotubes and their correlation with optical and electric transport properties, *Ceramics International*, 46 (2020) 2877-2886.
- [12] <http://www.sasview.org/>, SasView Version 4.2, Zenodo, 10.5281/zenodo.1412041, in.
- [13] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of synchrotron radiation*, 12 (2005) 537-541.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B*, 54 (1996) 11169.
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6 (1996) 15-50.
- [18] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47 (1993) 558.
- [19] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical Review B*, 49 (1994) 14251.
- [20] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical review b*, 59 (1999) 1758.
- [21] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical review B*, 50 (1994) 17953.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.

- [23] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study, *Physical Review B*, 57 (1998) 1505.
- [24] F. Pignanelli, L. Fernández-Werner, M. Romero, D. Mombrú, M.A. Tumelero, A.A. Pasa, E. Germán, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Hydrogen titanate nanotubes for dye sensitized solar cells applications: Experimental and theoretical study, *Materials Research Bulletin*, 106 (2018) 40-48.
- [25] E. German, R. Faccio, A.W. Mombru, Comparison of standard DFT and Hubbard-DFT methods in structural and electronic properties of TiO<sub>2</sub> polymorphs and H-titanate ultrathin sheets for DSSC application, *Applied Surface Science*, 428 (2018) 118-123.
- [26] E. German, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Theoretical study of new potential semiconductor surfaces performance for dye sensitized solar cell usage: TiO<sub>2</sub>-B (001),(100) and H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (100), *Applied Surface Science*, 426 (2017) 1182-1189.
- [27] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, *Physical review letters*, 58 (1987) 1861.
- [28] X. Gonze, Adiabatic density-functional perturbation theory, *Physical Review A*, 52 (1995) 1096.
- [29] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Reviews of Modern Physics*, 73 (2001) 515.
- [30] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones, *Physical Review B*, 91 (2015) 094306.
- [31] A. Togo, I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Materialia*, 108 (2015) 1-5.
- [32] D. Porezag, M.R. Pederson, Infrared intensities and Raman-scattering activities within density-functional theory, *Physical Review B*, 54 (1996) 7830.
- [33] S.S. A. Fonari, *Vasp\_Raman.Py*, (2013).
- [34] <https://debyer.readthedocs.io/>, Debyer, in, 2013.
- [35] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer, 1912, pp. 387-409.
- [36] S. Andersson, A. Wadsley, Crystal structure of K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (1961).
- [37] S. Andersson, A. Wadsley, The crystal structure of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, *Acta Crystallographica*, 14 (1961) 1245-1249.
- [38] Y.M. Wang, H. Liu, Preparation and characterizations of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and TiO<sub>2</sub> nanobelts, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2011, pp. 1233-1237.
- [39] Q. Chen, W. Zhou, G.H. Du, L.M. Peng, Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment, *Advanced materials*, 14 (2002) 1208-1211.
- [40] C.W. Lai, S.B.A. Hamid, T.L. Tan, W.H. Lee, Rapid formation of 1D titanate nanotubes using alkaline hydrothermal treatment and its photocatalytic performance, *Journal of Nanomaterials*, 2015 (2015) 1.
- [41] C. Xing, D. Jing, M. Liu, L. Guo, Photocatalytic hydrogen production over Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (OH)<sub>2</sub> nanotube sensitized by CdS nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 442-445.
- [42] J. Cho, W. Yun, J.-K. Lee, H. Lee, W. So, S. Moon, Y. Jia, H. Kulkarni, Y. Wu, Electron spin resonance from annealed titania nanotubes, *Applied Physics A*, 88 (2007) 751-755.
- [43] R.A. Scott, C.M. Lukehart, Applications of physical methods to inorganic and bioinorganic chemistry, John Wiley & Sons, 2013.
- [44] A.-L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, Synthesis and characterization of sodium titanates Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 4508-4515.
- [45] H. Pan, X. Lu, X. Yu, Y.S. Hu, H. Li, X.Q. Yang, L. Chen, Sodium storage and transport properties in layered Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> for room-temperature sodium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 3 (2013) 1186-1194.



# **Capítulo IV: Propiedades ópticas y electrónicas de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y nanotubos de $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dopados con metales de transición (Fe, Ni, Cu)**

## **4.1 Introducción**

## **4.2 Metodología**

### **4.2.1 Síntesis de los materiales**

### **4.2.2 Caracterización estructural y morfológica**

### **4.2.3 Propiedades ópticas**

### **4.2.4 Propiedades eléctricas y dinámica de transporte**

### **4.2.5 Simulación DFT de las propiedades electrónicas y ópticas**

## **4.3 Resultados y Discusión**

### **4.3.1 Caracterización estructural y morfológica**

### **4.3.2 Propiedades ópticas**

### **4.3.3 Modelos DFT**

### **4.3.4 Propiedades eléctricas**

### **4.3.5 Propiedades de transporte**

## **4.4 Conclusiones parciales**

## **4.5 Referencias**



## 4.1 Introducción

Como ya fue mencionado, el óxido de titanio es un semiconductor ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas dada su elevada estabilidad química, bajo costo y no ser tóxico

De los tres polimorfos más abundantes en la naturaleza, la anatasa y el rutilo han sido los más extensamente estudiados para aplicaciones fotovoltaicas. Estos materiales presentan propiedades electrónicas particularmente deseables que ayudan a prevenir la recombinación electrón-hueco, favoreciendo la eficiente separación de carga y su posterior transferencia, y la adecuada disposición de las bandas de energía constituyen propiedades adecuadas a la hora de pensar aplicaciones en fotocátalisis o tecnologías fotovoltaicas [2].

Sin embargo, recordamos que tanto la anatasa como el rutilo presentan una gran desventaja; poseen un elevado band gap (mayor a 3.0 eV) que dificulta el eficiente aprovechamiento de la radiación solar incidente [3].

El dopaje de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con metales y no metales se ha logrado para algunos átomos como F, N, W, Cr, V, S entre varios otros [4-7] modificando las propiedades electrónicas.

Los estudios DFT han mostrado resultados prometedores para muchos iones y varios grupos fueron capaces de preparar dichos materiales y caracterizarlos [8].

En particular las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Fe se han convertido en sistemas interesantes con aplicaciones en fotocátalisis para la degradación de contaminantes [9, 10]. Fe es un dopante realmente interesante, en particular debido a los radios iónicos de  $\text{Fe}^{3+}$  (0.65Å) que es comparable con el de titanio  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å), lo que daría lugar a una posible sustitución, o menos frecuentemente a una posición intersticial en la red de anatasa [11, 12]. El Ni y el Cu también son metales dopantes de interés ya que se ha reportado la mejora en la eficiencia para aplicaciones foto catalíticas sobre nanopartículas y nanotubos de  $\text{TiO}_2$  [13-15].

El origen de estas fotorreactividades mejoradas está relacionado con las eficiencias de los centros de dopaje para atrapar a los portadores de carga y además de interceder en la transferencia de carga interfacial. Así, los iones metálicos también pueden servir como

sitios de captura de carga [16, 17]. Además, es importante mencionar que la efectividad del dopado dependerá fuertemente de las condiciones sintéticas [18].

En este marco, también se ha estudiado la performance de diferentes polimorfos, morfologías y nanoestructuras. En particular, como ya fue mencionado en el marco teórico, las nanoestructuras unidimensionales han atraído la atención como un intento de reducir los contactos entre partícula y así mejorar las propiedades de transporte de carga, aumentando el desempeño de los dispositivos [19].

Por todas estas razones es que en este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas de anatasa dopadas con metales Fe, Ni y Cu preparadas por métodos sol-gel modificados que serán utilizadas como precursores para la formación de nanotubos de fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dopados con los mismos metales por métodos hidrotermales. Se presenta también la caracterización de las propiedades ópticas de los sistemas, en particular el estudio de sus espectros de absorción y su fotoluminiscencia. Además, se realiza el modelado DFT de las propiedades electrónicas y ópticas los sistemas para intentar describir el origen y la naturaleza de los estados impureza generados en el dopaje y cómo estos afectan a las propiedades físicas de los materiales en cuestión.

Lo referido a las muestras de  $\text{TiO}_2$  y NaNT dopadas con Fe y su comparación fue publicado en la siguiente referencia [20].

## **4.2 Metodología**

### **4.2.1 Síntesis de los materiales**

#### **4.2.1.1 Síntesis de las nanopartículas de anatasa**

Las nanopartículas de anatasa se prepararon por medio de sol-gel modificado utilizando  $\text{Ti}(\text{Oprop})_4$  Sigma-Aldrich® como material precursor. 3.55 g de  $\text{Ti}(\text{Oprop})_4$  se dispersaron en 20 mL de ácido acético glacial agitando magnéticamente y manteniendo la temperatura a 100 °C durante alrededor de una hora. El gel restante se calentó en una mufla a 500 °C sin rampa, durante 30 min y luego se mantuvo a 400 °C durante 24 h para evitar la formación de rutilo.

#### 4.2.1.2 Síntesis de las nanopartículas dopadas con Fe, Ni y Cu

Se prepararon nanopartículas de anatasa dopada con Fe siguiendo el mismo procedimiento como en el apartado anterior. Se dispersaron 3.55 g de  $\text{Ti}(\text{Oprop})_4$  en 20 mL de ácido acético glacial.

Para el caso del Fe se disolvieron 0.0505 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de ácido acético glacial. Luego, la solución de  $\text{Fe}^{3+}$  se vierte gota a gota en la dispersión anterior bajo agitación magnética y manteniendo la temperatura fija a 100 °C durante aproximadamente una hora.

Para el caso de Ni se disolvieron 0.0362 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de ácido acético glacial. Luego, la solución de  $\text{Ni}^{2+}$  se vierte gota a gota en la dispersión anterior bajo agitación magnética y manteniendo la temperatura fija a 100 °C durante aproximadamente una hora.

Para el caso de Cu se disolvieron 0.0302 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de ácido acético glacial. Luego, la solución de  $\text{Cu}^{2+}$  se vierte gota a gota en la dispersión anterior bajo agitación magnética y manteniendo la temperatura fija a 100 °C durante aproximadamente una hora.

Los geles restantes se calentaron en una mufla a 500 °C, sin rampa, durante treinta minutos y luego se mantuvo a 400 °C por 24 h.

#### 4.2.1.3 Síntesis de los nanotubos $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dopados con Fe, Ni y Cu

Las nanoestructuras de titanato de sodio dopadas con los metales de transición, correspondientes a nanotubos, fueron preparados por medios hidrotermales bajo presión endógena usando la anatasa  $\text{TiO}_2$  dopada como material precursor, de acuerdo con el primer informe de Kasuga *et al.* [21] pero usando como precursor el  $\text{TiO}_2$  dopado preparados con anterioridad. La cantidad de 1.25 g se dispersó usando agitación magnética en 75 ml de  $\text{NaOH}$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  en una autoclave de Teflon® (el factor de llenado del reactor se fijó en 2/3). El autoclave se mantuvo a 145 °C durante 24 h y luego se enfrió con aire a temperatura ambiente. A continuación, la suspensión obtenida se lavó exhaustivamente con agua destilada. El sólido resultante se secó en una estufa durante 12 horas a 70 °C y se denominó NaNT dopado con Fe, Ni o Cu.

#### **4.2.2 Caracterización estructural y morfológica**

El difractómetro utilizado fue el Rigaku Ultima IV usando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Los datos fueron recogidos en el rango  $2\theta = 5.00\text{--}80.00^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  durante 40 s. Las mediciones de microscopía confocal Raman se realizaron en un sistema de imagen confocal Raman WITec Alpha 300-RA. Los espectros Raman se recolectaron utilizando el promedio de un conjunto de 100 mediciones con un tiempo de integración de 0.25 s para cada espectro. La longitud de onda del láser de excitación fue de 532 nm, y la potencia se ajustó a 45 mW.

Se analizó la morfología y estructura de las nanoestructuras utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM-JEOL2100) con 200 kV de voltaje de aceleración. Para ello, las muestras se dispersaron en alcohol isopropílico y se depositó sobre una rejilla cubierta por carbón perforado convencional evitando usar grillas que contengan al metal de transición bajo estudio.

#### **4.2.3 Propiedades ópticas**

La caracterización de los espectros UV-Vis se llevó a cabo por reflectancia difusa al estado sólido en un espectrómetro Shimadzu 2600i con una esfera integradora.

Las medidas de fotoluminiscencia fueron recolectadas en una configuración de transmisión difusa para evitar la detección de la luz del diodo de excitación y empleando un diodo de 300 nm. La luz se recogió en una fibra óptica de  $200\mu\text{m}$  diámetro de núcleo y se analiza en un espectrómetro OO FLAME. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Estas medidas fueron realizadas en el grupo de Física del Estado Sólido del IFFI, Facultad de ingeniería.

#### **4.2.4 Propiedades eléctricas y dinámica de transporte**

Las medidas de espectroscopía de impedancia (EI) se obtuvieron utilizando un equipo Gamry Reference 3000 en el rango de 1 Hz a 10 kHz, con una amplitud AC de 10 mV y a diferentes diferencias de potencial DC. Las medidas fueron realizadas sobre pellets diámetro 1 cm y un espesor de 1.5 mm prensados a  $50\text{ kN/m}^2$ . Los contactos se realizan con pintura de plata de 3 mm de diámetro.

Se prepararon prototipos de celda DSSC basados en NaNT-Ni como material activo del fotoánodo empleando dos capas de semiconductores sobre un sustrato FTO. La primera capa consiste en una capa compacta de nanopartículas de anatasa depositadas por la técnica Doctor Blade utilizando anatasa de óxido de titanio (IV) comercialmente disponible (232033\_ALDRICH) con adición de algunas gotas de ácido acético y etilenglicol como surfactante. Esta capa fue sinterizada a 400°C durante 3 horas. La segunda capa se aplicó usando el mismo método con el material activo a estudiar. Luego de esto la película se secó a 80°C durante 24 horas. Los fotoelectrodos se sumergieron en una solución que contenía 15 mg de colorante "DyeSol N719" en 25 mL de etanol absoluto durante 48 h en oscuridad y a temperatura ambiente. Como contraelectrodo se ensayaron películas delgadas de Pt obtenidas a partir de una pasta (Aldrich Platinum Paste, screen printable 791512-20G) y calcinadas a 400°C por una noche sobre vidrio conductor FTO. En la interfaz entre ambos electrodos, se emplea una solución de I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> etanol absoluto.

Las mediciones de espectroscopía de fotovoltaje/fotocorriente de intensidad modulada (IMPS/IMVS) se realizaron con una interfaz de potenciostato GAMRY 1010 con un escudo óptico y un LED blanco cálido a diferentes potencias de iluminación

#### **4.2.5 Simulación DFT de las propiedades electrónicas y ópticas**

La optimización geométrica de anatasa dopada con Fe, Ni y Cu, y de titanatos de sodio dopado con los mismos metales se realizaron utilizando métodos *ab initio* dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [22, 23]. Todos los cálculos fueron hechos utilizando el código VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) [24-28]. El método del proyector de onda aumentada (PAW) [28] fue empleado para considerar la interacción del núcleo de ion-electrón, utilizando el funcional de correlación de intercambio GGA (aproximaciones generalizadas de gradiente) con la parametrización PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [29]. Se seleccionaron potenciales PAW-PBE con la siguiente valencia electrones: Ti (3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup>), O (2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>), Na (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>1</sup>), Fe (3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>1</sup>3d<sup>7</sup>), Ni(3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>8</sup>), Cu(3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>1</sup>3d<sup>10</sup>) y H (1s<sup>1</sup>). El muestreo de cuadrícula de espacio k de 4x4x2 y una energía de corte para la expansión de onda plana de 499 eV fueron seleccionados en todos los cálculos. Se optimizaron las estructuras hasta que las fuerzas en todos los átomos fueran inferiores a 0.01 eV/Å. Para obtener una mejor descripción de

las propiedades electrónicas, particularmente para la estimación del band gap, se incluyó un término de Coulomb ( $U_{\text{eff}}$ ), utilizando la metodología DFT + U propuesta por Dudarev et al. [30, 31]. La repulsión de Coulomb efectiva in situ  $U_{\text{eff}} = U$ . Se seleccionó  $J = 5$  eV para los estados Ti-d y  $U_{\text{eff}} = U$ .  $J = 6$  eV para los estados Fe, Ni y Cu.

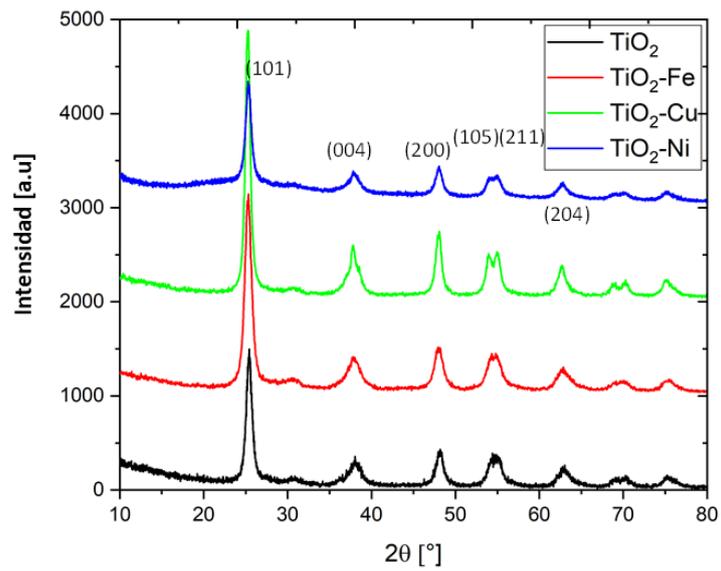
Con esta corrección, la banda prohibida toma valores más cercanos al valor experimental sin usar ningún otro método computacional altamente exigentes. Esta metodología se ha aplicado previamente con éxito en trabajos anteriores a una serie de polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , H-titanatos y Li-titanatos y Na-titanatos [20, 32-34]

### 4.3 Resultados y Discusión

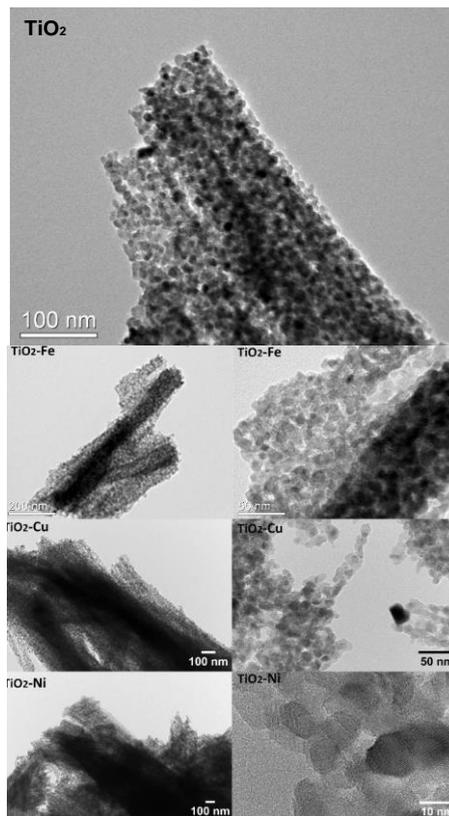
#### 4.3.1 Caracterización estructural y morfológica de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ dopadas con Fe, Cu, Ni y nanotubos NaNT dopados con Fe, Cu, Ni

La **Figura 4.1** muestra los patrones de difracción de las muestras preparadas de anatasa pristina y dopadas con los metales de transición (Fe, Ni, Cu). En la figura se indican además las familias de planos más relevantes para la fase cristalina anatasa, mostrando que los cuatro sistemas son isoestructurales.

Los tamaños de cristalita estimados de acuerdo con la ecuación de Scherrer rondan entre los 10 y 15 nanómetros para los diferentes sistemas. En particular el tamaño calculado fue 12 nm para el caso de la anatasa pristina, 11 nm para las nanopartículas dopadas con Fe, 16 nm para las nanopartículas dopadas con Cu y finalmente 13 nm para las nanopartículas de Ni.



**Figura 4.1** Patrones de difracción para las nanopartículas obtenidas por el método sol gel modificado.



**Figura 4.2.** Imágenes TEM para nanopartículas de anatasa prístinas y dopadas,  $\text{TiO}_2\text{-M}$  doped (M=Fe, Cu, Ni)

Las imágenes TEM muestran la formación de nanopartículas aproximadamente esféricas de unos 10 nm para el sistema prístino y para los sistemas dopados con metales de transición (**Figura 4.2**). Se puede observar que estas nanopartículas crecen formando agregados con una forma similar a la de una varilla con diámetros en torno a los 50 nm. Una posible explicación para la formación de estos agregados puede estar relacionada con la formación de una estructura orgánica intermedia de soporte que se elimina durante la posterior calcinación.

Las estimaciones semicuantitativas resultantes de EDS de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se resumen en la **Tabla 4.1** (relación Ti-metal 3d). De acuerdo a este análisis fue posible detectar la presencia de los metales de transición en las muestras correspondientes.

**Tabla 4.1.** Resumen de estimación de relación Ti-Metal según análisis EDS

<b>Sistema</b>	<b>Contenido de Ti %</b>	<b>Contenido de Metal 3d %</b>
<b>TiO<sub>2</sub>-Fe</b>	95.6	4.4
<b>NaNT-Fe</b>	96.3	3.7
<b>TiO<sub>2</sub>-Cu</b>	98.5	1.5
<b>NaNT-Cu</b>	97.5	2.5
<b>TiO<sub>2</sub>-Ni</b>	99.6	0.4
<b>NaNT-Ni</b>	99.2	0.8

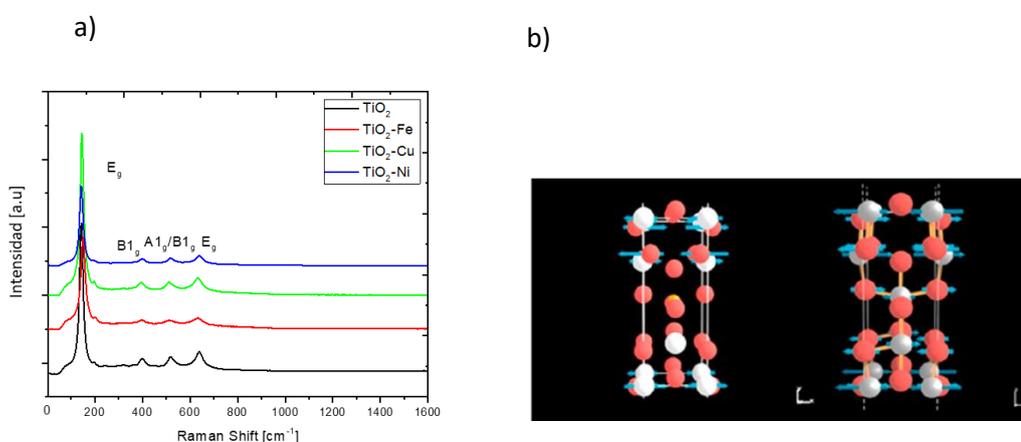
Un tamaño de referencia a tener en cuenta es el radio de Bohr del excitón para TiO<sub>2</sub> bulk. El valor de dicho radio es de 1.5 nm considerando la masa efectiva de los electrones  $m_e = 10m_0$  y de los huecos  $m_h = 0.8m_0$  de acuerdo a la referencia [35].

$$a_{bohr} = \frac{\epsilon \hbar}{\mu e^2} \quad (4.1)$$

Donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material,  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$  es la masa reducida y  $e$  la carga fundamental del electrón.

De esta forma podemos ver que las nanopartículas obtenidas se encuentran en un régimen de bajo confinamiento excitónico ya que el tamaño de las nanopartículas es muy superior al radio de Bohr de 1.5 nm [35].

La **Figura 4.3 a)** muestra los espectros Raman de las muestras de anatasa y anatasa dopadas con los metales de transición. En dicho espectro se constata la presencia de los picos correspondientes a los modos vibracionales característicos de la anatasa en todas las muestras. El modo  $E_g$  característico se encuentra a  $144\text{ cm}^{-1}$  para la anatasa prístina y presenta un corrimiento (aproximadamente  $10\text{ cm}^{-1}$ ) junto con un pequeño ensanchamiento para el caso de Fe, y un corrimiento menor para el Cu (aproximadamente  $5\text{ cm}^{-1}$ ) y prácticamente nulo para el Ni. La inclusión de los iones metálicos en la red implica a priori la sustitución de un titanio por un metal de transición lo cual conlleva a una distorsión en la red cristalina. El resto de los modos parecería permanecer incambiado excepto por la presencia de un pequeño ensanchamiento, atribuible al agregado de los defectos antes mencionados. El corrimiento significativo presente en la muestra dopada con Fe fue estudiado en términos de DFT sugiriendo que el corrimiento observado en el modo  $E_g$  se debe a la ruptura de la simetría en dicho modo, introducido por la presencia del átomo de Fe (ver **Figura 4.3 b)**), y no meramente a la distorsión de la red ya que la distancia Ti-O se ve modificada en menos de un 1%.

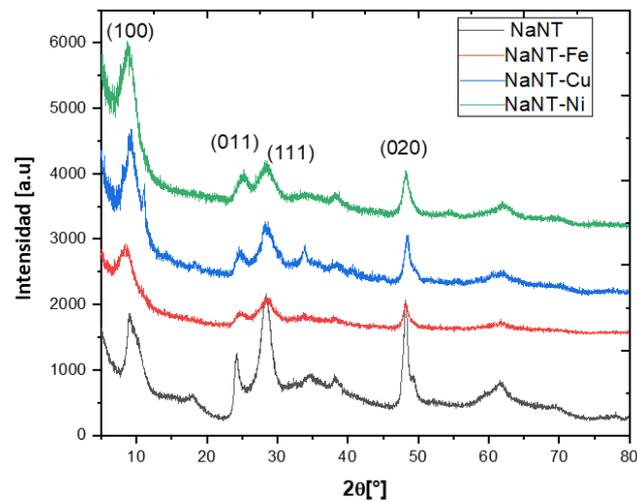


**Figura 4.3** a) Espectros Raman para nanopartículas de anatasa y anatasa dopadas. b) Simulación DFT de modo  $E_{g1}$  para anatasa dopada con Fe (izquierda) y anatasa prístina (derecha). Las esferas rojas representan átomos oxígenos, los grises átomos de titanio y la naranja Fe.

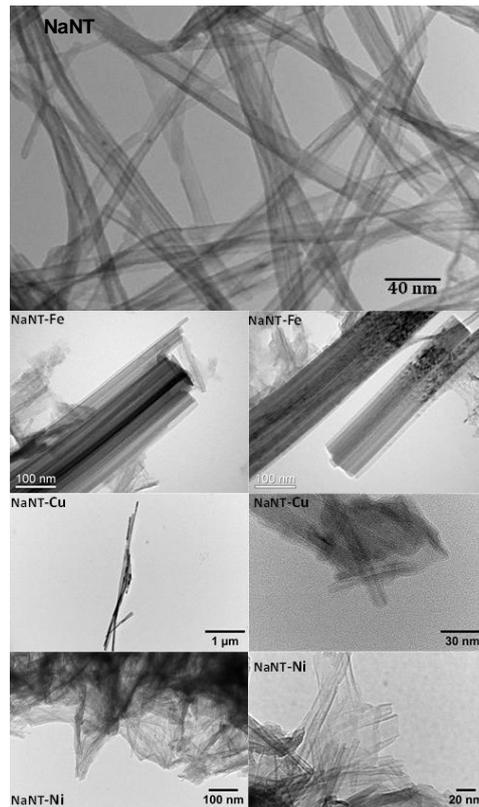
Es importante mencionar que ni en difracción ni en espectroscopía Raman fue posible detectar la presencia de óxidos de los metales de transición segregados.

La **Figura 4.4** presenta los patrones de difracción de los nanotubos preparados por métodos hidrotermales, mostrando que los cuatro sistemas comparten estructuras similares. Estas señales han sido analizadas previamente en el capítulo anterior y se

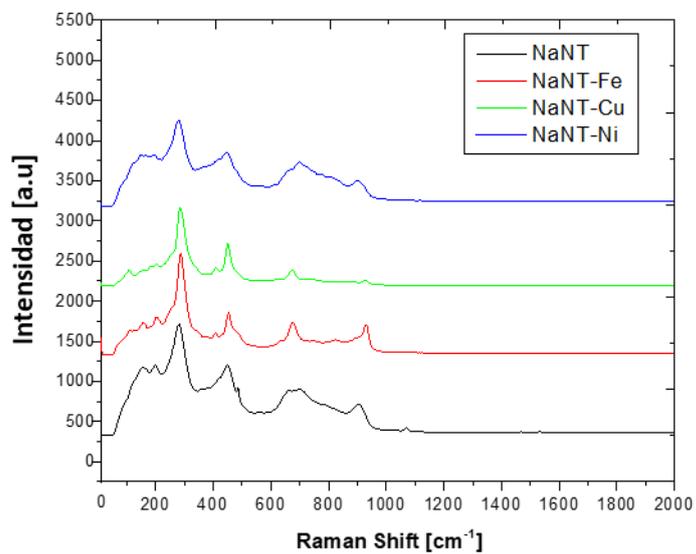
propuso un modelo estructural para los mencionados nanotubos con fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Las características más interesantes provienen del análisis de la señal (100) que se caracteriza por ser la más ancha y por tanto asociada a la dirección de mayor confinamiento atribuible, es decir, esto indicaría que la dirección radial del tubo es según el eje *a*. A partir de la ecuación de Scherrer es posible estimar un ancho de pared de alrededor de 3 nm. La señal con mayor coherencia es (020), lo que indicaría que la dirección axial del tubo es a lo largo del eje *b*. La **Figura 4.5** presenta las imágenes TEM de los nanotubos de titanato de sodio prístinos y de titanato de sodio dopados con los metales de transición que muestran morfologías unidimensionales consistentes con las estimadas por difracción atribuibles a nanotubos y nanovarillas.



**Figura 4.4.** Patrones de difracción para las muestras NaNT prístinas y dopadas con metales de transición.



**Figura 4.5.** Imágenes TEM Nanotubos NaNT prístinos y para NaNT dopadas, NaNT-M doped (M=Fe,Cu,Ni)



**Figura 4.6.** Espectros Raman para nanotubos de titanato de sodio prístino y dopados con metales de transición Fe, Cu y Ni.

La **Figura 4.6** presenta los espectros Raman de las muestras donde se muestra que la posición de las señales características se mantiene en concordancia con el hecho de

presentar sistemas con estructuras cristalinas y morfología similares. Las principales señales situadas en 170, 270, 440, 700  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a modos de vibración Ti-O-Ti en la capa  $[\text{TiO}_5]$ . Mientras que la región superior se atribuye a los modos Ti-O terminales. Debido a la baja simetría de este cristal y la presencia de moléculas de agua estructurales, no es posible asignar los modos de vibración a la representación irreducible correspondiente.

### 4.3.2 Propiedades ópticas de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ dopadas con Fe, Cu, Ni y nanotubos NaNT dopados con Fe, Cu, Ni

En este apartado se realizará un análisis más cauteloso de las propiedades ópticas de los materiales bajo estudio que el que se realizó con anterioridad para el estudio de la muestra NaNT. El objetivo de este análisis más profuso es obtener evidencia experimental de como los dopados afectan a las propiedades electrónicas y por ende ópticas de los materiales prístinos ( $\text{TiO}_2$  o NaNT).

Para el estudio de las propiedades ópticas en la región UV-vis se realizaron medidas de reflectancia difusa sobre películas gruesas con el equipo que contamos en el grupo. La relación de Kubelka Munk establece que:

$$\frac{\alpha}{\sigma} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.2)$$

Donde R es la reflectancia difusa (excluyendo la reflectancia normal),  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $\sigma$  es el coeficiente de scattering. Es usual asumir que este último parámetro depende suavemente con la longitud de onda (se lo considera constante) y por lo tanto esta expresión es extensamente utilizada en bibliografía para obtener una estimación de  $\alpha$ .

Para caracterizar los band gap se trabajó con los gráficos de Tauc, que aprovechan las siguientes relaciones para poder estimar el valor del gap óptico.

$$(\alpha(h\nu)h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (4.3) \text{ para gap directo}$$

$$(\alpha(h\nu)h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_g) \quad (4.4) \text{ para gap indirecto}$$

Un aspecto adicional para considerar es la aparición de regiones de absorción por debajo del  $E_g$  que reciben el nombre de cola de Urbach. Estas absorciones se deben a la presencia de defectos. Esto provoca la aparición de una absorción a bajas energías que sigue una

relación de tipo exponencial, caracterizada por el parámetro  $U_B$  que representa la energía de Urbach.

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{U_B}} \quad (4.5)$$

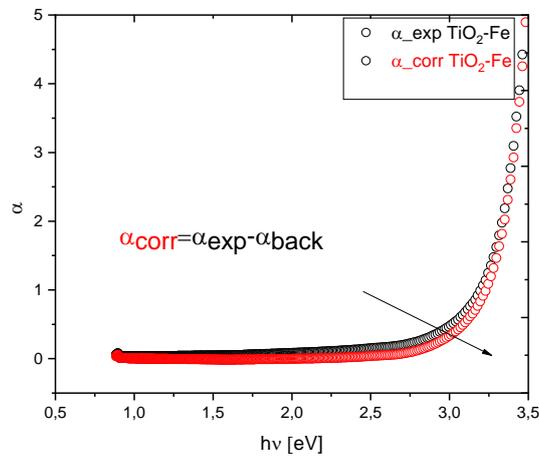
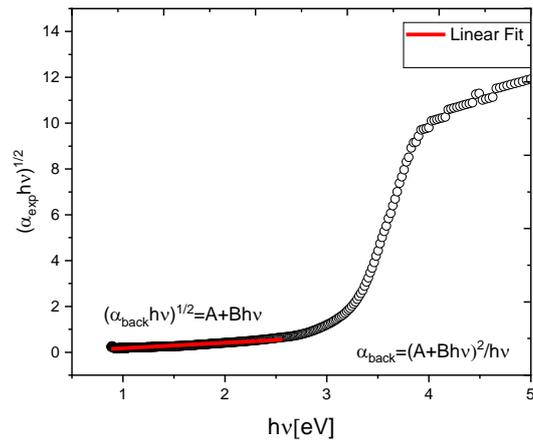
Sin embargo, esta expresión presenta dificultades a la hora de ajustar los datos experimentales ya que diverge para valores de energías elevadas y no explica los cambios de concavidad observados experimentalmente. Por esta razón se suele usar una expresión sigmoïdal [36, 37]

$$\alpha(h\nu) = \frac{\alpha_0}{1 + e^{-\frac{E_u - h\nu}{U_B}}} \quad (4.6)$$

donde el término  $E_u$  recibe el nombre de foco de Urbach.

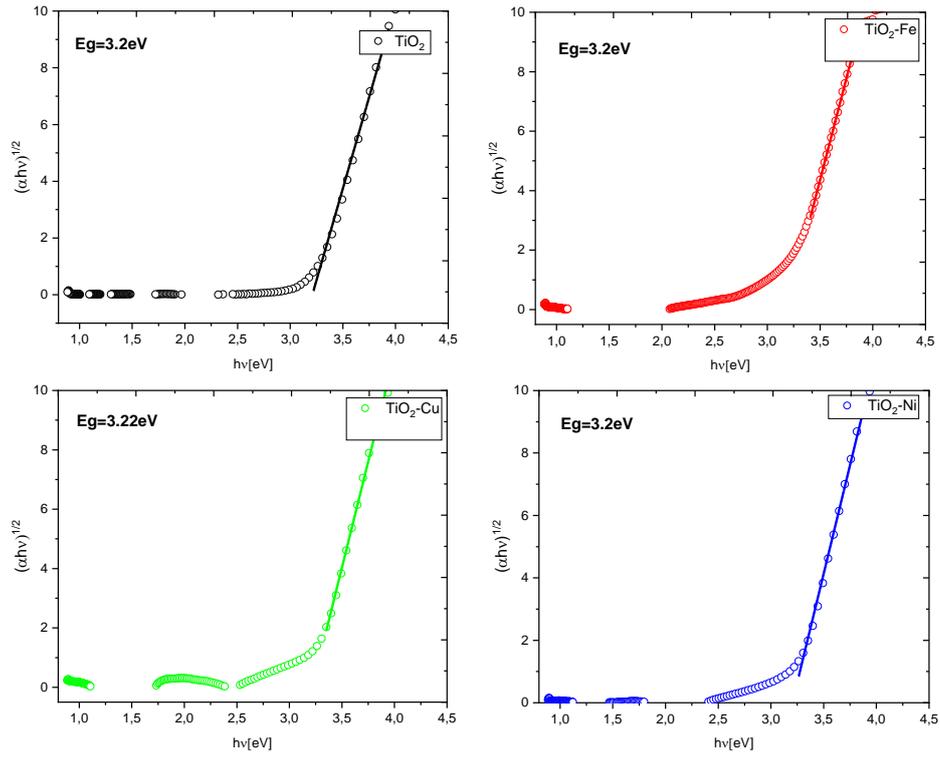
Se consideró estudiar los gap indirectos y directos de estos materiales semiconductores y tratar la región de baja absorción en términos de colas de Urbach, con los que fue posible explicar completamente los espectros de absorción.

Para el análisis de los espectros de coeficiente de absorción experimentales  $\alpha_{exp}$  primeramente se realizó una corrección de background para bajas energías. Para ello se construyó un gráfico de Tauc indirecto para los datos crudos  $(\alpha_{exp} h\nu)^{0.5}$  vs  $h\nu$ , y se realizó un ajuste lineal a la zona de baja energía, obteniendo un modelo  $(\alpha_{back} h\nu)^{0.5} = A + B(h\nu)$ . Luego se corrigió según  $\alpha_{corr} = \alpha_{exp} - \alpha_{back}$  donde  $\alpha_{back}$  se obtiene a partir del ajuste del modelo lineal para el background. Desde este punto en adelante siempre se trabajó con  $\alpha_{corr}$  [38-40]. Ver **Figura 4.7**.

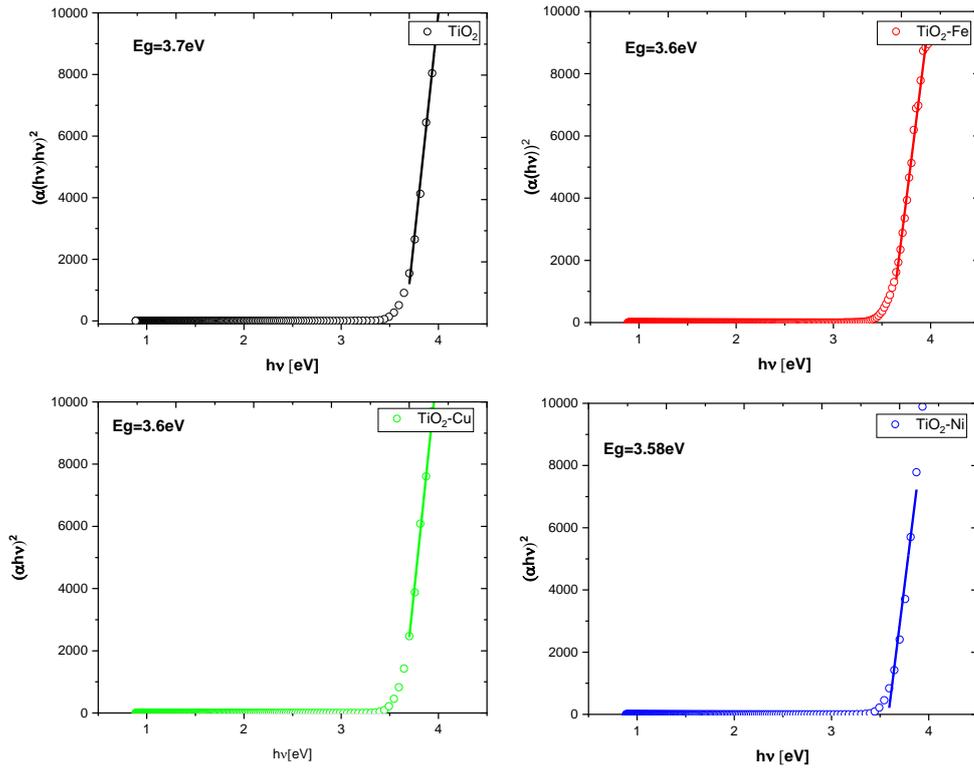


**Figura 4.7.** Efecto de la corrección de background para muestra  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$  mediante la substracción de la absorción debida a un borde indirecto a bajas energías.

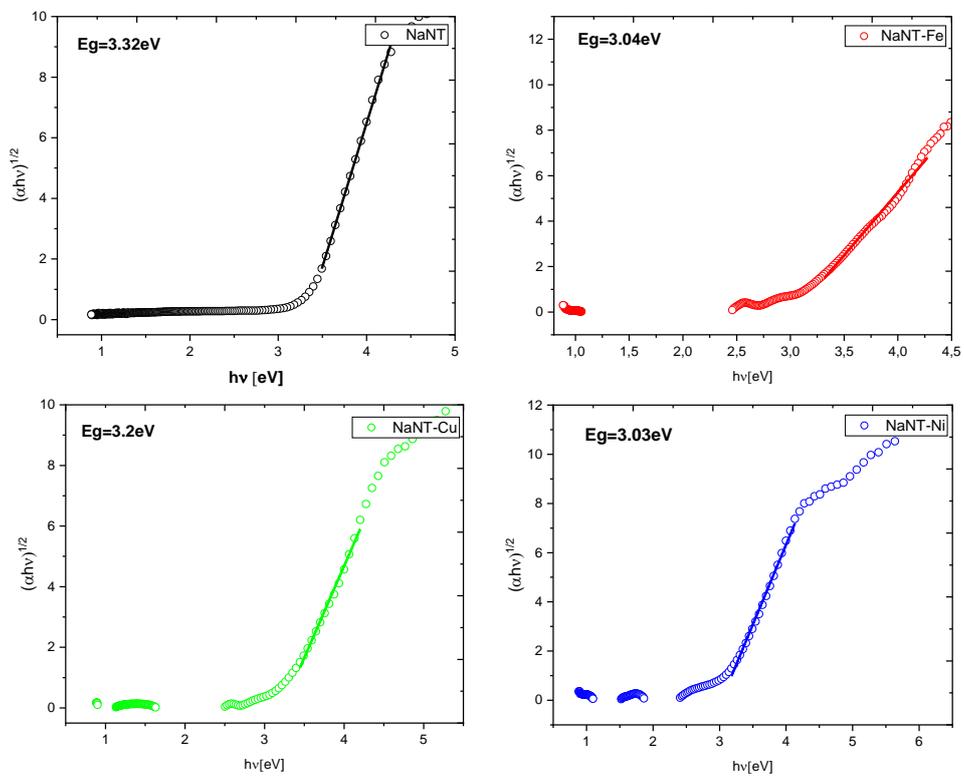
La **Figura 4.8** presenta los gráficos de Tauc para la determinación del gap indirecto construidos para la anatasa y las anatasas dopadas con Fe a) con Cu b) y con Ni c) mostrando energías de gap de 3.2(2), 3.18(3), 3.2(1) y 3.22(9) eV, respectivamente. La **Figura 4.9** presenta los gráficos de Tauc para la determinación del gap directo, mostrando valores de 3.7(2), 3.6(1), 3.6(1), 3.6(1) eV para las nanopartículas prístinas, dopadas con Fe, Cu y Ni. Con estos resultados no se observan cambios significativos (más allá de la incertidumbre) en los gaps de los materiales con la inclusión de los metales de transición para las nanopartículas de fase anatasa.



**Figura 4.8.** Gráficos de Tauc de acuerdo con un modelo indirecto para anatasa y anatasas dopadas con Fe, Cu, Ni.

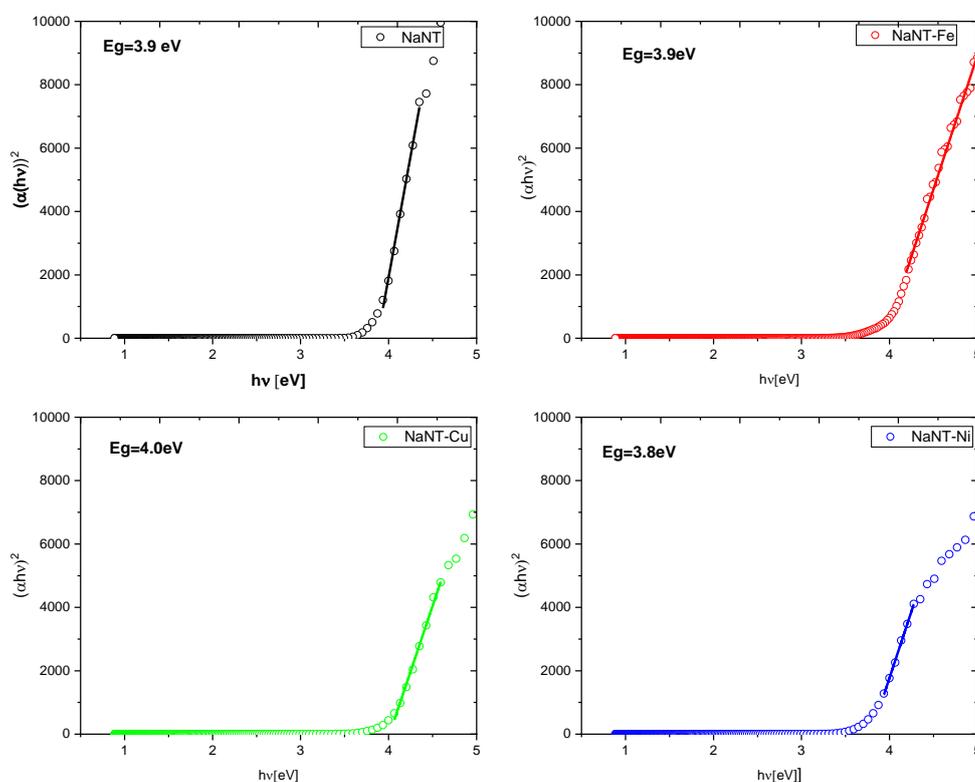


**Figura 4.9.** Gráficos de Tauc de acuerdo a un modelo directo para anatasa y anatasas dopadas con Fe, Cu, Ni.



**Figura 4.10.** Gráficos de Tauc modelo indirecto para NaNT, NaNT-Fe, NaNT-Cu, NaNT-Ni

La **Figura 4.10** presenta los gráficos de Tauc para gap indirecto, contruidos para los nanotubos de titanato de sodio prístino y los nanotubos de titanato de sodio dopados con Fe a) con Cu b) y con Ni c) mostrando gaps de 3.32(6), 3.04(8), 3.2(1) y 3.02(9) eV, respectivamente. En este caso se puede distinguir un corrimiento al rojo apreciable para los materiales dopados en comparación a los nanotubos prístinos. En la **Figura 4.11** se presentan los gráficos de Tauc para gap directo, mostrando valores de 3.9(2), 3.9(1), 4.0(2), 3.8(1) eV. Considerando los valores de incertidumbre se podría decir que el gap directo no se vería significativamente modificado.



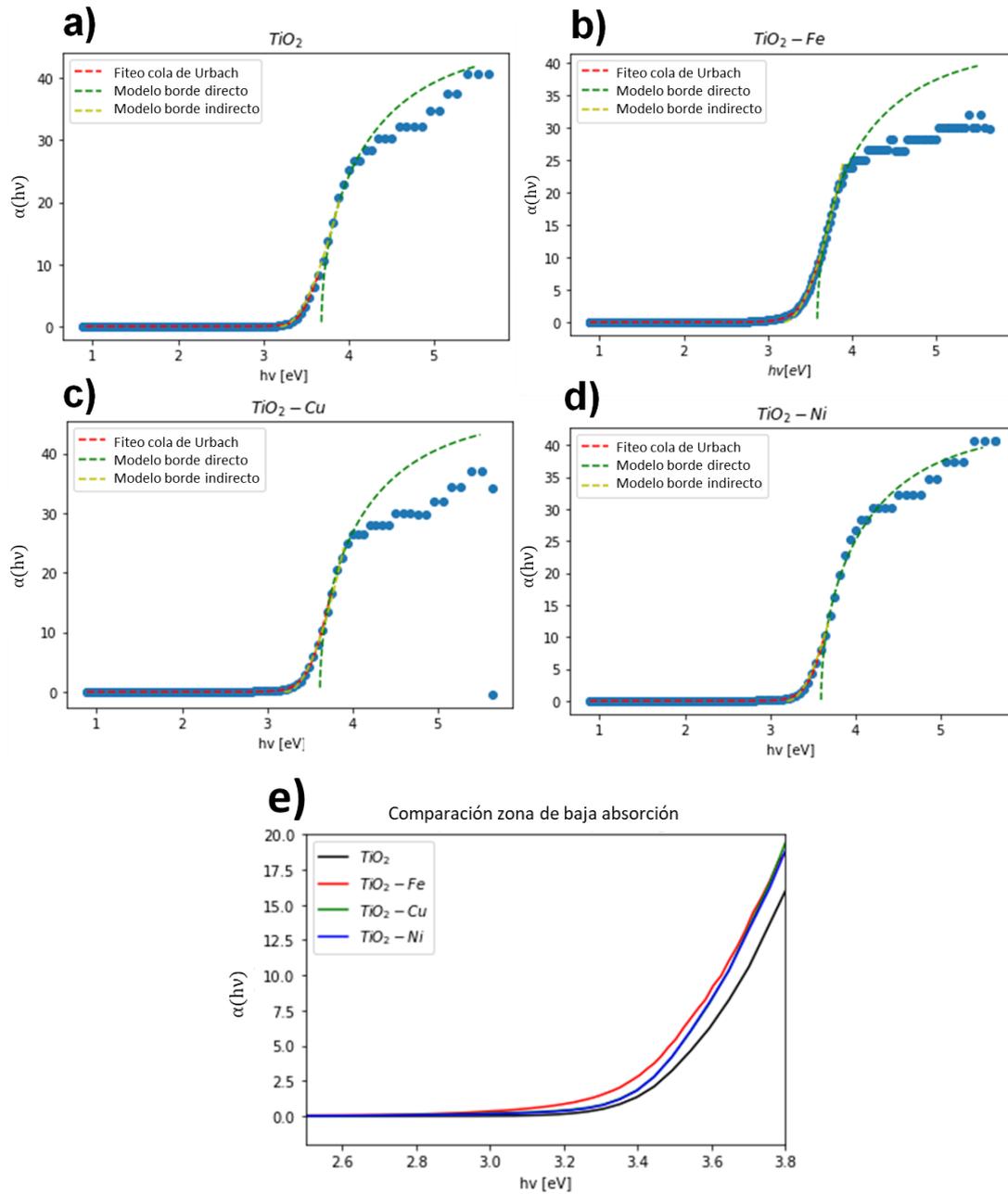
**Figura 4.11.** Graficos de Tauc directo para NaNT, NaNT-Fe,NaNT-Cu,NaNT-Ni

Las **Figuras 4.12 y 4.13** presentan los bordes de absorción con los bordes indirecto y directos recuperados de los gráficos de Tauc y el ajuste de las colas de Urbach a la región de baja energía. Los valores obtenidos se resumen en la **Tabla 4.1**. Como tendencias generales, se observa un aumento en las energías de Urbach para las muestras dopadas en comparación con la muestra prístinas. Esto se puede interpretar en función de un aumento en los estados impureza debido a

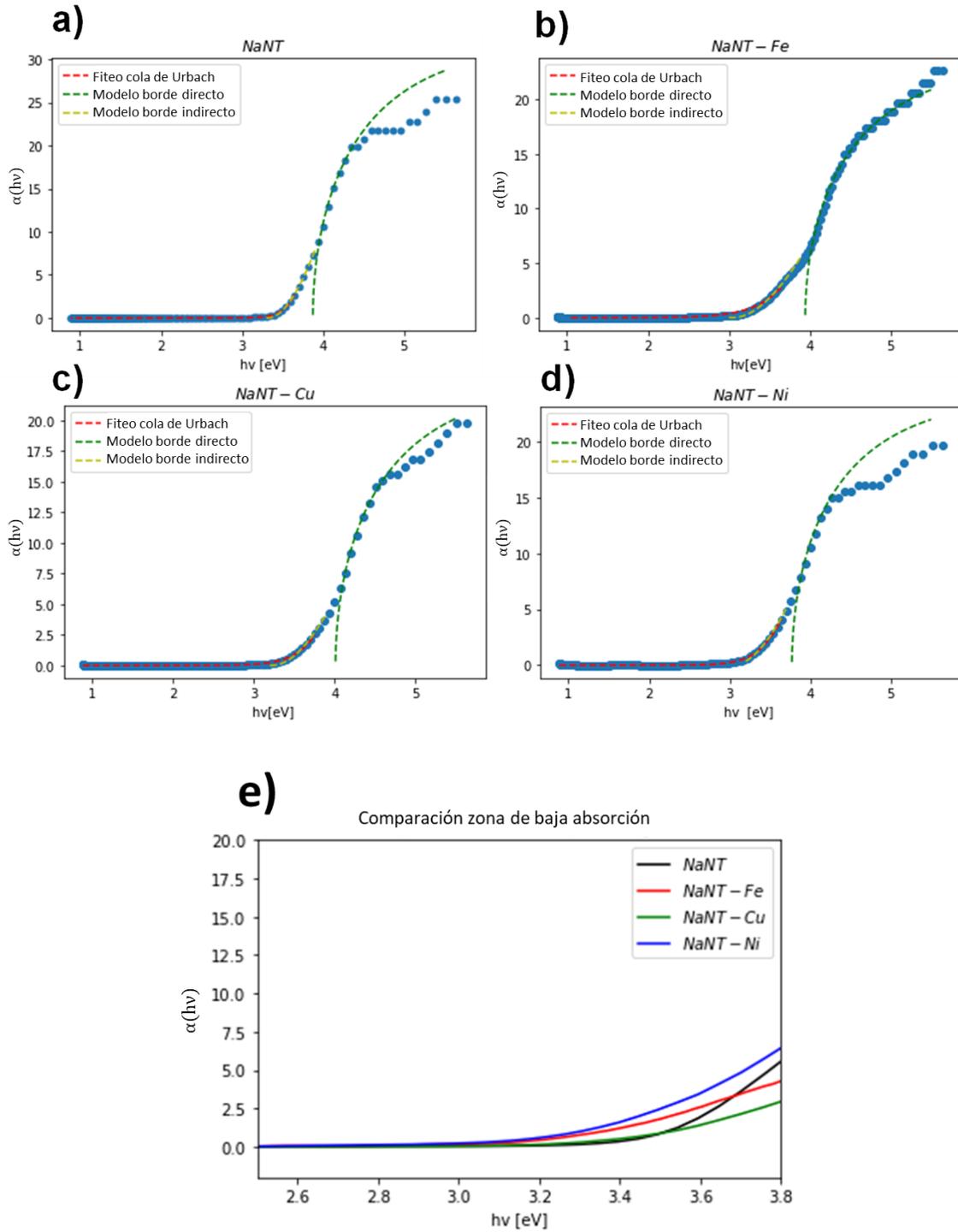
distorsiones en la red cristalina, además, en el apartado siguiente veremos que adicionalmente se espera una inclusión de estados electrónicos de comportamiento principalmente producto de la presencia de los metales de transición en la red. Los resultados para todos los sistemas bajo estudio se resumen en la **Tabla 4.1**.

Como se mencionó con anterioridad, en el caso de las nanopartículas de anatasa y anatasa dopada no se observan cambios significativos ni en los valores de gap indirecto ni en los directos. Para el caso de los nanotubos, no se observan cambios significativos para los gaps directos. Sin embargo, para el caso de los gaps indirectos se observa un moderado corrimiento al rojo para el caso de los materiales dopados.

A la hora de analizar las energías de Urbach se observa un incremento significativo para las muestras dopadas respecto a las prístinas, en especial en el caso de Fe, y en términos general se observan mayores energías de Urbach para los nanotubos respecto a las nanopartículas (ver **Tabla 4.1**). Esto podría estar indicando que los estados impureza incluidos pueden ser más ópticamente activos en los sistemas dititanatos (nanotubos) que, en el caso de los sistemas de anatasa, o bien que se induce una mayor cantidad de estados por una mayor distorsión de la red. En las siguientes secciones se desarrollará un pequeño modelo para poder explicar este comportamiento.



**Figura 4.12.** Bordes de absorción para anatasa a) y anatasa dopadas con Fe b), Ni c), Cu d), con el modelo de borde directo calculado a partir de los gráficos de Tauc y el ajuste de las colas de Urbach en la región de baja absorción. e) Comparación de los bordes en la región de baja energía.



**Figura 4.13.** Bordes de absorción para a) NaNT y NaNT dopado con b) Fe, c) Ni, d) Cu con el modelo de borde directo calculado a partir de los gráficos de Tauc y el ajuste de las colas de Urbach en la región de baja absorción. e) Comparación de los bordes en la región de baja energía.

**Tabla 4.1.** Resumen de los band gap directos calculados a partir de los gráficos de Tauc y las energías de Urbach obtenidas de los ajustes correspondientes

	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -Fe	TiO <sub>2</sub> -Cu	TiO <sub>2</sub> -Ni	NaNT	NaNT-Fe	NaNT-Cu	NaNT-Ni
<b>Eg direct [eV]</b>	3.7(2)	3.6(1)	3.6(1)	3.6(1)	3.9(2)	3.9(1)	4.0(2)	3.8(2)
<b>Eg indirect [eV]</b>	3.2(1)	3.2(1)	3.22(9)	3.2(1)	3.32(6)	3.04(8)	3.2(1)	3.02(9)
<b>Ub [eV]</b>	0.094(1)	0.133(1)	0.126(2)	0.114(1)	0.114(6)	0.303(3)	0.212(3)	0.196(4)

Por último, como parte de la caracterización óptica se presentan los espectros de fotoluminiscencia de las muestras para el caso de las anatasa **Figura 4.14 (izquierda)** y los nanotubos **Figura 4.14 (derecha)**. En la **Figura 4.15** se presenta un resumen de las posiciones y áreas normalizadas de la deconvolución gaussiana de las señales características presentes en los espectros. Se empleó la cantidad mínima de Gaussianas que pudiera reproducir de forma satisfactoria el espectro observado.

Como comentarios generales se ve que las emisiones están todas por debajo del valor de los respectivos gap y próximo al valor del gap indirecto. El corrimiento puede tener como posible explicación que debido a la presencia de estados impureza los decaimientos se den a energías menores que las de gap (también se podría considerar un corrimiento Stokes, pero este último debería ser muy grande). Es importante mencionar que no todos los decaimientos asociados a los estados impureza del gap son necesariamente radiativos. Los corrimientos más importantes en la fotoluminiscencia se observan para el caso de la anatasa y de los nanotubos en el pico de mayor energía lo que sugeriría que los estados impureza adicionales se colocan próximos a los bordes de las bandas de valencia o conducción.

Un parámetro interesante que vale la pena discutir es la denominada absorción solar ponderada que representa el grado de energía proveniente del espectro solar absorbida por el material [41].

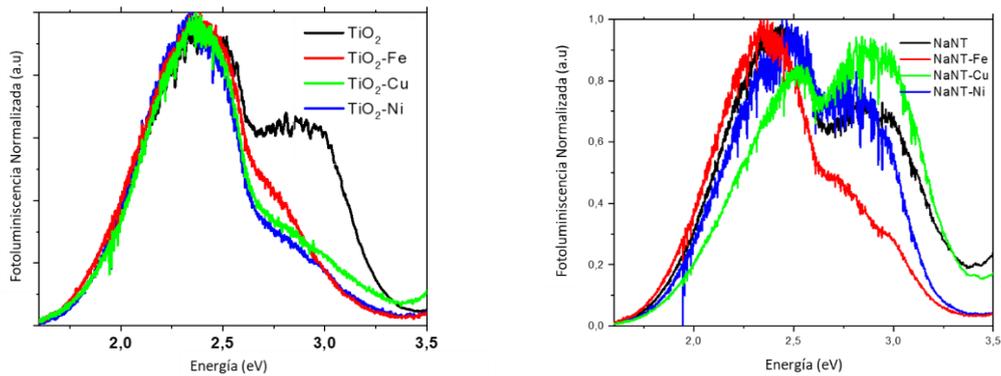
$$F = 1 - \frac{\int I(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x}d\lambda}{\int I(\lambda)d\lambda} \quad (4.7)$$

Donde se empleó el coeficiente de absorción corregido. Se consideró un camino óptico unitario, y la irradiancia espectral corresponde al modelo AM 1.5 para radiación solar incidente [42]. La **Tabla 4.2** resume los valores de F calculados, mostrando que las

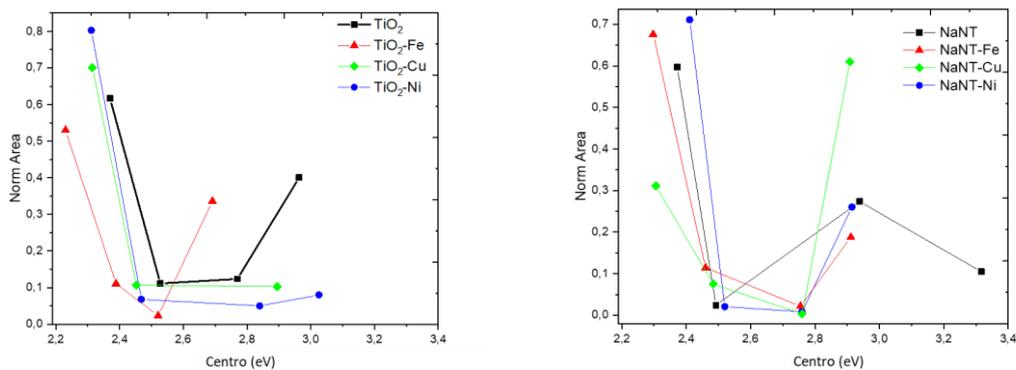
muestras dopadas en todos los casos aprovechan mejor la radiación solar incidente en condición AM 1.5, y en general se observa que las muestras de NaNT se comportan mejor que las de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 4.2.** Factor F para la absorción solar ponderada en las diferentes muestras

Sistema	F
$\text{TiO}_2$	0.023
$\text{TiO}_2\text{-Fe}$	0.108
$\text{TiO}_2\text{-Cu}$	0.106
$\text{TiO}_2\text{-Ni}$	0.045
NaNT	0.049
NaNT-Fe	0.091
NaNT-Cu	0.069
NaNT-Ni	0.106



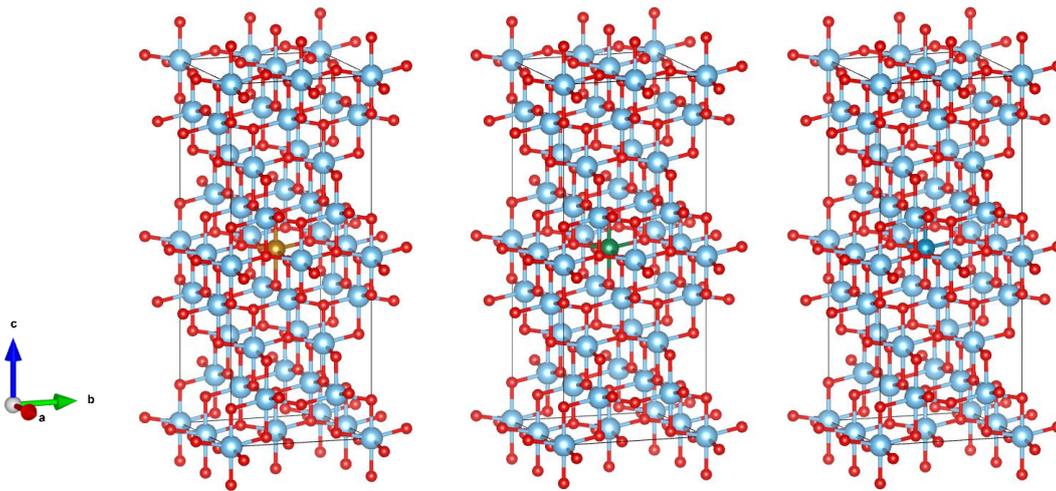
**Figura 4.14:** Fotoluminiscencia para muestras de anatasa y anatasa dopada con Fe, Cu y Ni (izquierda) y para las muestras de NaNT y NaNT dopadas con Fe, Cu y Ni (derecha) excitadas con un diodo de 300 nm.



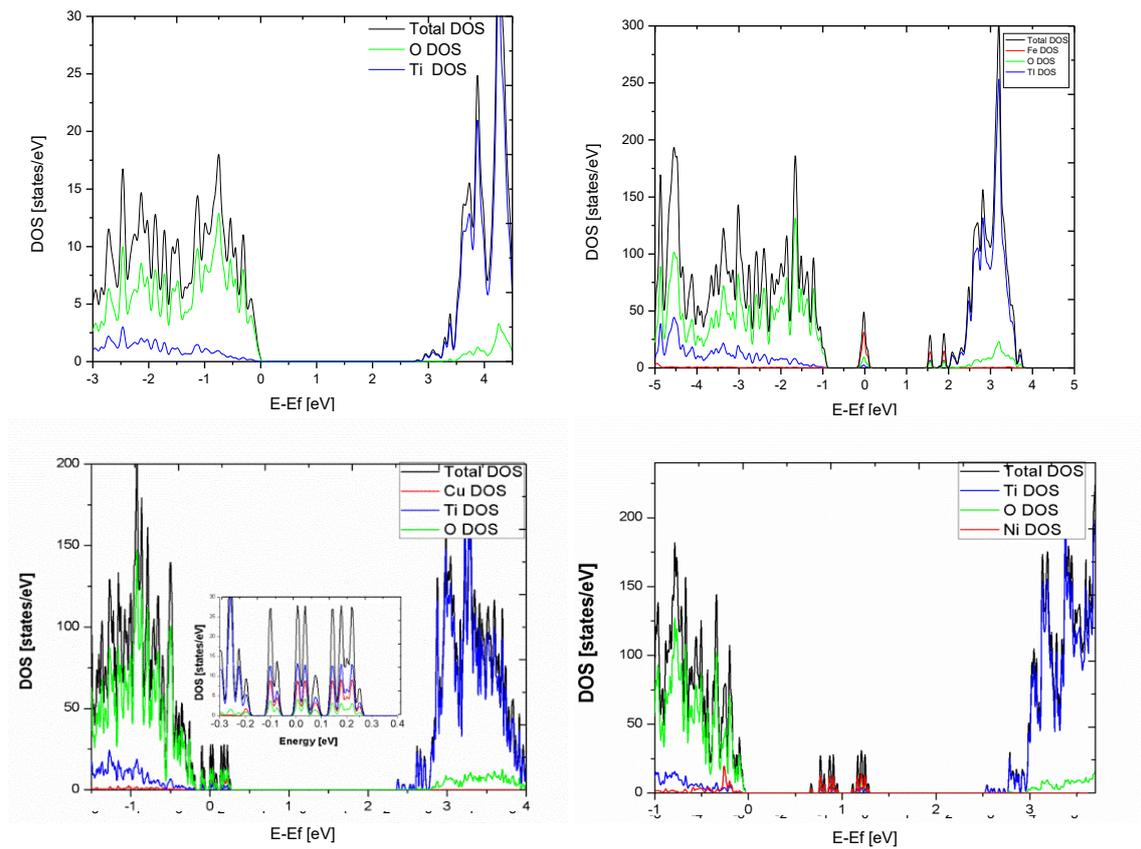
**Figura 4.15.** Posiciones y áreas normalizadas de los picos característicos para muestras de anatasa y anatasa dopada con Fe, Cu y Ni (izquierda) y para las muestras de NaNT y NaNT dopadas con Fe, Cu y Ni (derecha) excitadas con un diodo de 300nm.

#### 4.3.4 Modelos DFT

La **Figura 4.16** muestra modelos propuestos para las anatasas dopadas. Se optó por sustituir un átomo de Ti por un átomo del metal de transición en cuestión (Fe, Cu o Ni) y se procedió a realizar la correspondiente optimización geométrica, donde no se observan cambios significativos en la estructura cristalina ni en el entorno cercano del dopante. Es importante mencionar que este modelo solamente incluye una posición para el dopante que estadísticamente no será la única. El defecto no necesariamente será sustitucional pudiendo ocurrir que algunas ocupaciones de los dopantes sean intersticiales o se generen vacancias entre otras posibilidades, pero a modo de prueba de concepto consideramos este modelo suficiente. Por otra parte, el dopado en estos modelos de estructuras es algo superior, del entorno del 3% molar (trabajando con superceldas 2x2x2). Al analizar las densidades de estados calculadas **Figura 4.17** donde se observa la aparición de estados impureza en el gap provenientes de los dopantes y con un elevado carácter d. Para el caso del Fe, se ubican en el medio del gap y en las cercanías de la banda de conducción, para el caso del cobre los estados se ubican en las cercanías de la banda de valencia y conducción, y para el caso del Ni mayoritariamente en la banda de conducción y el medio de la banda prohibida.

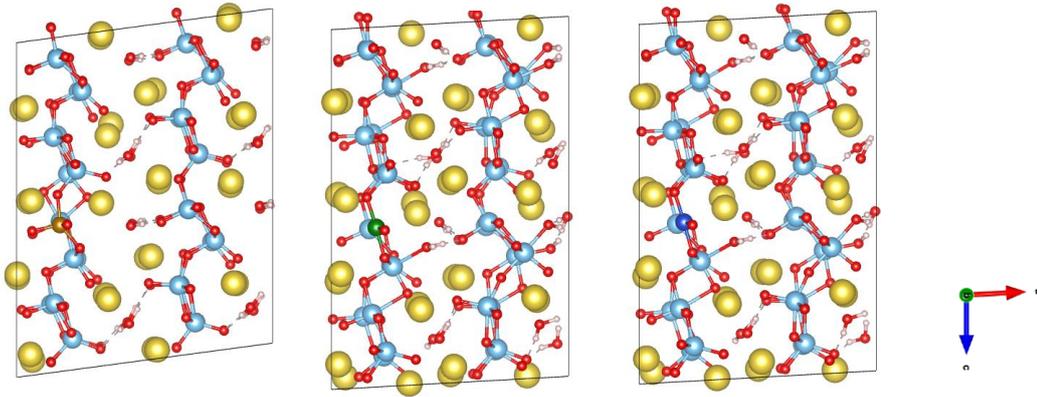


**Figura 4.16.** Optimización geométrica de anatasa dopada con Fe, Ni y Cu.



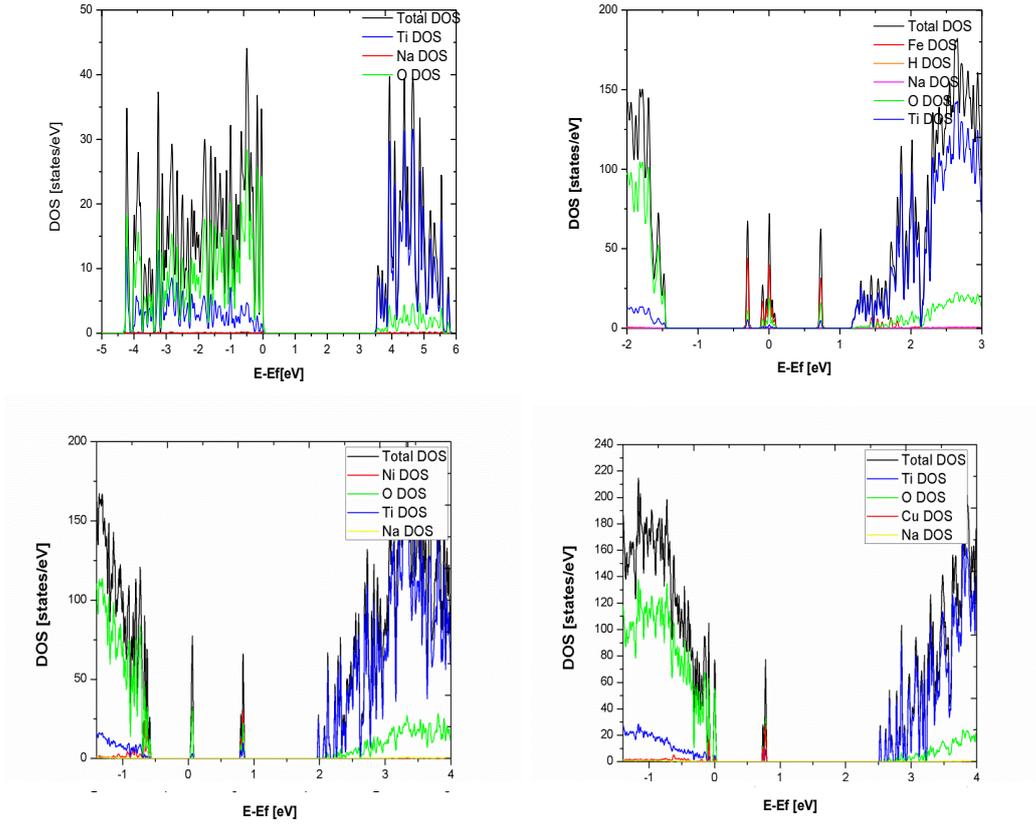
**Figura 4.17.** Densidades de estados calculadas para la anatasa, anatasa dopada con Fe, Cu y Ni.

Para el caso del modelo de dititanato se presenta tanto la optimización geométrica de la estructura prístina  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$  como de las estructuras dopadas con los metales de transición. Para mantener comparables las concentraciones de dopantes, se procedió a realizar los cálculos con superceldas  $2\times 2\times 2$ . (ver **Figura 4.18**)



**Figura 4.18.** Modelo estructural geoméricamente optimizado para los sistemas dopados con Fe, Cu y Ni.

La **Figura 4.19** muestra las correspondientes densidades de estados para los sistemas de dititanato. Para el caso del Fe los estados impureza se ubican principalmente en el medio del gap y sobre la parte inferior de la banda de conducción. En el caso del Cu y Ni los estados se ubican mayoritariamente en el medio del gap. La naturaleza de estos estados es principalmente d y proveniente de los átomos dopantes.



**Figura 4.19.** Densidades de estados calculadas para dititanato  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dopada con Fe, Cu y Ni.

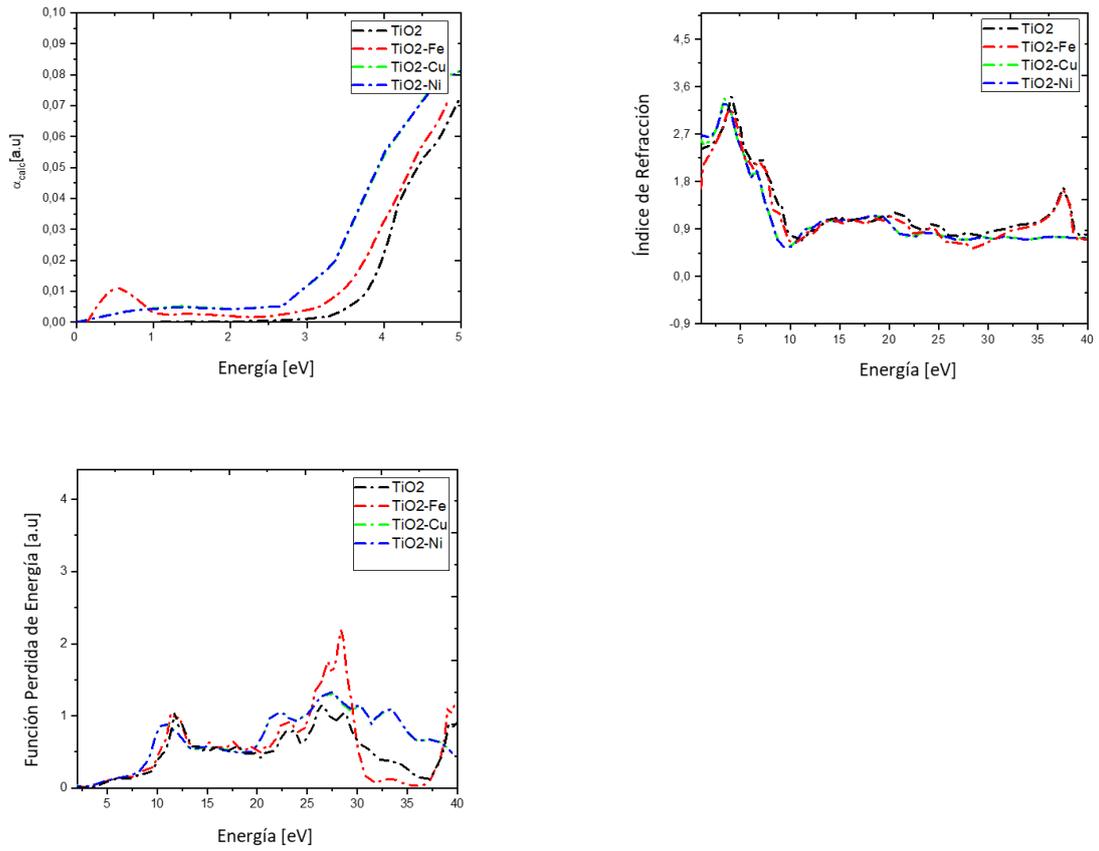
Se procedió a calcular tanto para los sistemas derivados de la anatasa (**Figura 4.20**) y del  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**Figura 4.21**) la función dieléctrica (considerando únicamente la componente electrónica) y a partir de la misma se calcularon las propiedades derivadas: índice de refracción, coeficiente de absorción y función perdida de energía según

$$n^2 = \frac{1}{2} \left( (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{0.5} + \varepsilon' \right) \quad (4.8)$$

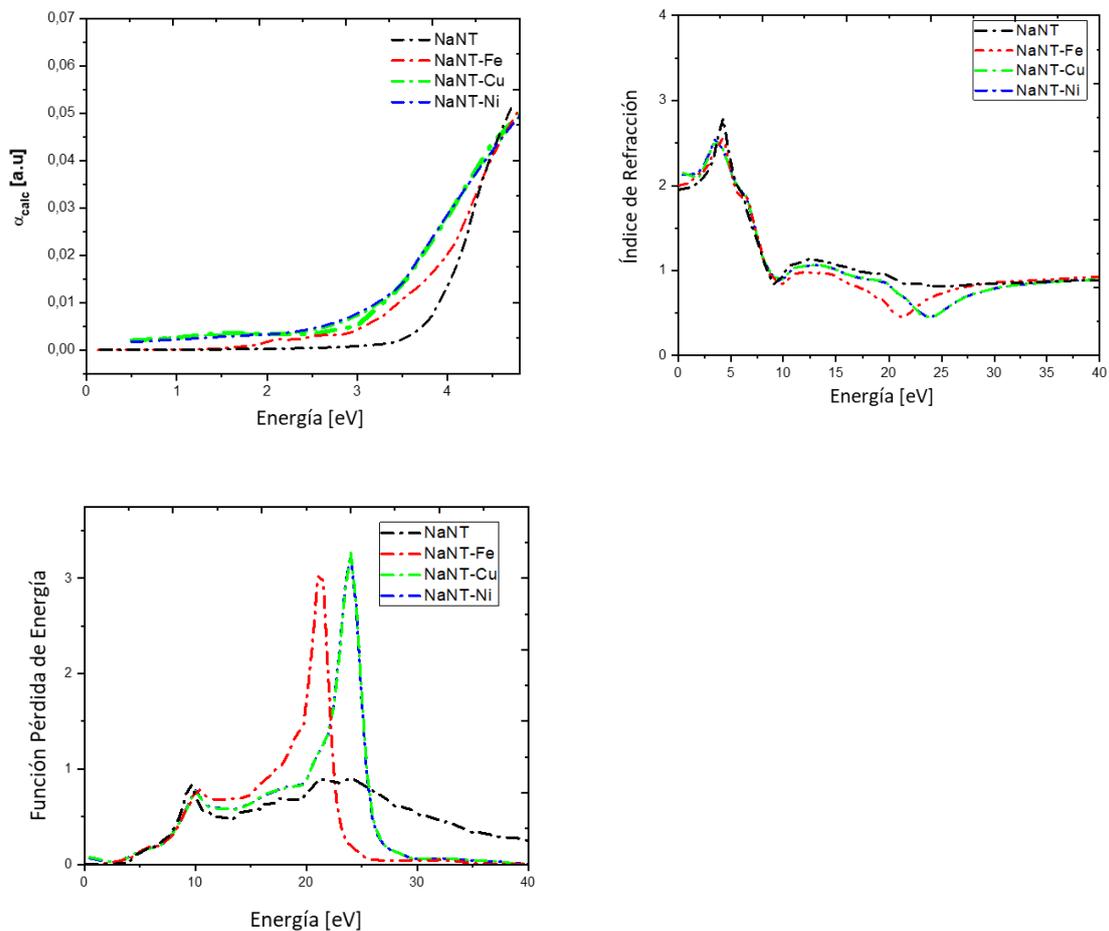
$$k^2 = \frac{1}{2} \left( (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{0.5} - \varepsilon' \right) \quad (4.9)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (4.10)$$

$$\text{Energy loss} = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (4.11)$$



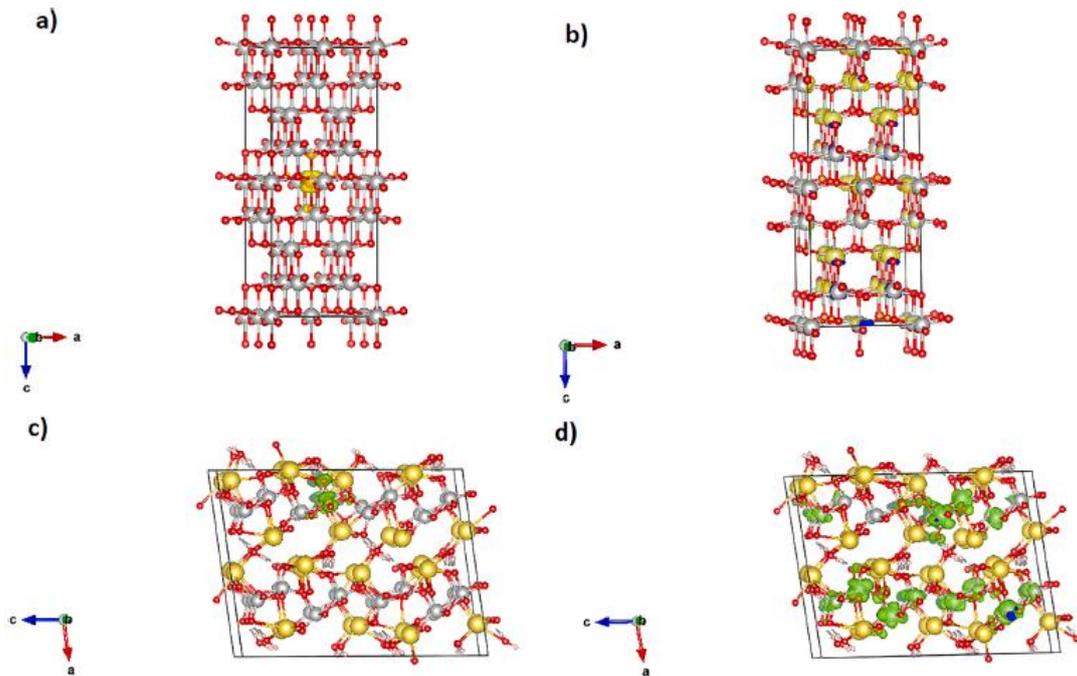
**Figura 4.20.** Cálculo del coeficiente de absorción, índice de refracción y función perdida de energía para los sistemas modelo de anatasa y anatasa dopada con Fe, Cu o Ni.



**Figura 4.21.** Cálculo del coeficiente de absorción, índice de refracción y función perdida de energía para los sistemas de modelo  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dopada con Fe, Cu o Ni.

En los resultados obtenidos de los modelos parecerían mostrar mayor corrimiento al rojo para los bordes de los sistemas derivados de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que para los sistemas derivados de anatasa, al igual que se observó experimentalmente. Esto puede ser interpretado en términos de la diferente estructura electrónica del titanato respecto a la de la anatasa. En el primer caso, la coordinación del Ti es una pirámide de base cuadrada  $[\text{TiO}_5]$  mientras que en la anatasa se trata de un entorno octaédrico  $[\text{TiO}_6]$ . Esta diferencia conlleva una diferente hibridación de los orbitales d de los estados impureza del metal de transición con los orbitales p del oxígeno [20]. Para el caso  $[\text{TiO}_5]$  se observa que la hibridación sería mayor, por lo cual probabilidad de transición desde los estados impureza a los estados de la banda de conducción es mayor que en las estructuras  $[\text{TiO}_6]$ , ya que

estas últimas presentan estados impureza con mayor carácter d, y las transiciones con  $\Delta l = 0$  serían prohibidas. Como ejemplo se muestran las densidades parciales de carga de los sistemas dopados con Fe. En la **Figura 4.22 a)** se presenta la densidad de carga parcial asociada a un estado representativo de un nivel impureza y en la **Figura 4.22 b)** de la densidad de carga asociado a un nivel de llegada representativo en la banda de conducción. Al comparar esta situación se observa cualitativamente una mayor hibridación en el nivel impureza para el sistema  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Fe respecto al caso  $\text{TiO}_2$ -Fe. Esto podría explicar por qué aún incluyendo estados impureza en ambas estructuras, solo en los sistemas dititanato se observa el corrimiento al rojo en los gap indirectos. Además, podría explicar también las energías de Urbach más elevadas para el caso de los nanotubos respecto a las nanopartículas de anatasa. Es importante recordar que diferente nanoestructuración y por ende la presencia de diferentes tipos de defectos también juegan un rol determinante en las densidades de estados y que quedan excluidos en nuestro modelo DFT.

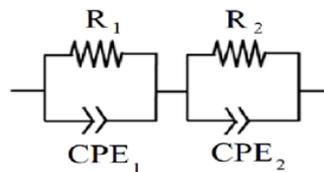


**Figura 4.22.** Densidad de carga parcial para  $\text{TiO}_2$ -Fe-dopado en  $E-E_f = 0.1$  eV y (b)  $E-E_f = 3.4$  eV. (c) densidad de carga parcial para  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – dopado con Fe en  $E-E_f = 0.1$  y (d)  $E-E_f = 2.8$  eV. Color de referencia: O (rojo) H (blanco) Ti (gris) Fe (naranja) Na (amarillo). En verde se representan la densidad de carga correspondiente a las pseudo-funciones de onda.

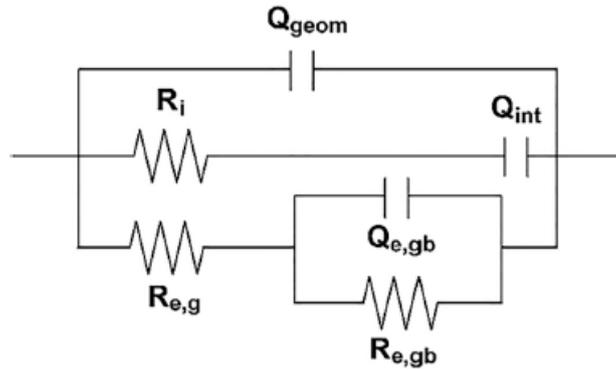
### 4.3.5 Propiedades eléctricas de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con Fe, Cu, Ni y nanotubos NaNT dopados con Fe, Cu, Ni

Se emplearon dos modelos diferentes de circuito equivalente para interpretar los gráficos de Nyquist. El primer circuito se empleó para el estudio de las muestras TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas y se presenta en la **Figura 4.23**. Este circuito se utiliza para modelar el transporte electrónico a lo largo del material como dos sistemas RC paralelo en serie, uno para describir el transporte en bulk del material y el otro para describir el transporte a través de la frontera de grano.

El segundo circuito se basa en un conductor mixto iónico-electrónico para lograr explicar el transporte de carga global en los sistemas NaNT y NaNT dopados (ver **Figura 4.24**). Este circuito modelo se basa en la combinación paralela de resistencias iónicas y electrónicas ( $R_i$  y  $R_e$ , respectivamente) junto con una capacitancia geométrica global. Este modelo ya fue reportado por otros autores para describir la conducción tanto de iones de sodio como de electrones en el nanotubo de titanato de sodio [43]. Los elementos (CPE) se utilizaron como condensadores no ideales.



**Figura 4.23.** Modelo de circuito equivalente para el transporte en muestras de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-M doped



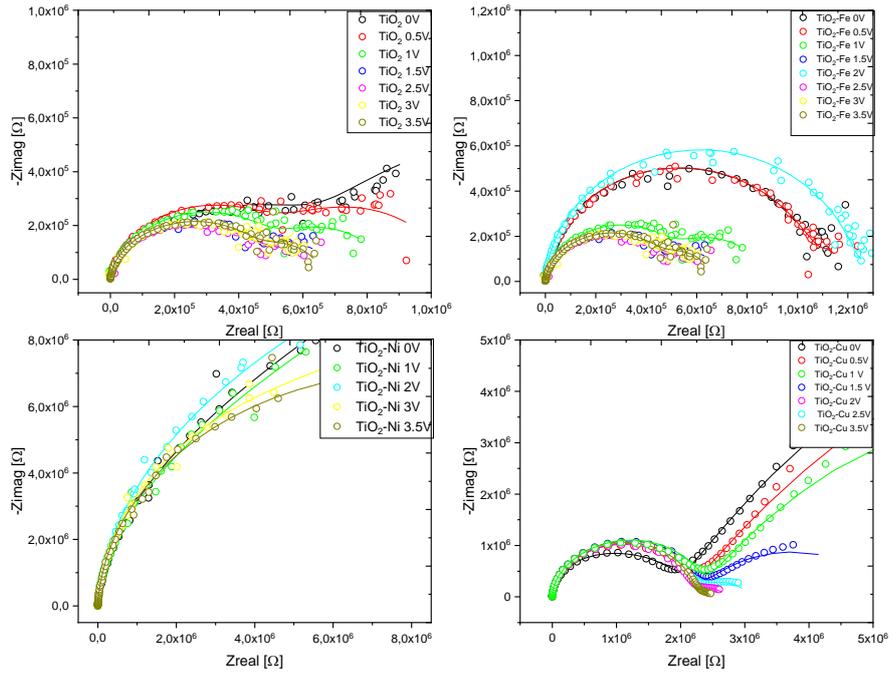
**Figura 4.24.** Circuito equivalente empleado para el estudio de los sistemas NaNT y NaNT-M doped.

La **Figura 4.25** presenta el diagrama de Nyquist para las muestras de  $TiO_2$  y  $TiO_2$ -M dopadas y la **Figura 4.26** presenta los diagramas de Nyquist para las muestras NaNT y NaNT-M doped. En ambas situaciones se estudió la variación de la impedancia al aplicar diferentes diferencias de potencial DC.

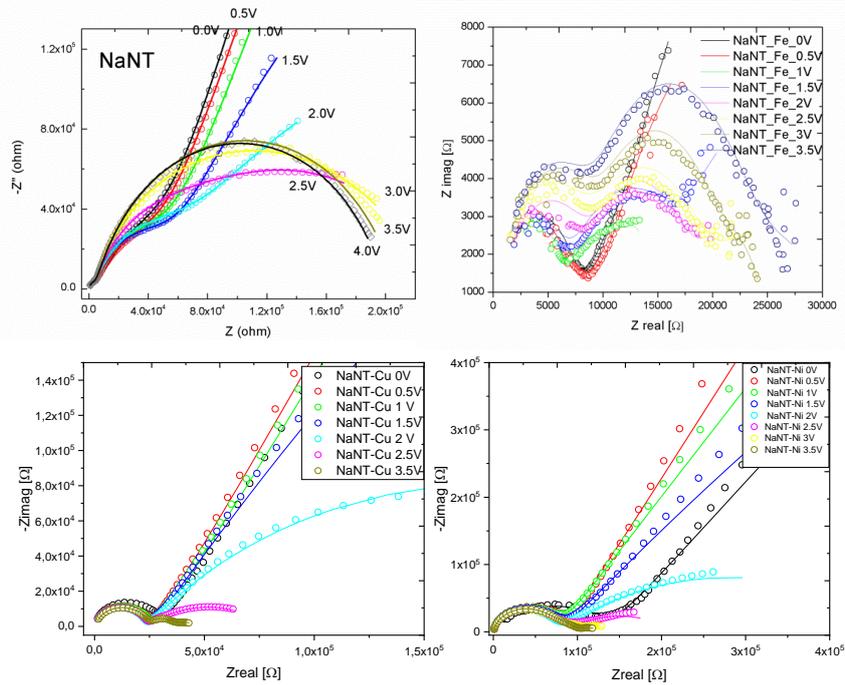
A primera vista se puede apreciar una disminución considerable en el módulo de la impedancia a medida que aumenta el potencial DC aplicado.

Se espera que los valores de resistencia más grandes gobiernen casi todo el transporte electrónico.

En el caso de las muestras  $TiO_2$  la mayor componente de resistencia electrónica será atribuida al transporte a través de los bordes de grano. Las resistencias extraídas del modelo se resumen en la **Figura 4.27**. Se observa que para las muestras de  $TiO_2$  prístino y  $TiO_2$ -Ni doped una disminución de la resistencia hasta 1.5V de hasta un orden de magnitud y luego de ese valor parece estabilizarse. En las muestras  $TiO_2$ -Cu y  $TiO_2$ -Fe se observa que las resistencias varían de forma muy moderada.



**Figura 4.25.** Gráficos de Nyquist para muestras de nanopartículas  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-M}$  dopado ( $\text{M}=\text{Fe,Cu,Ni}$ ) para diferentes voltajes DC.

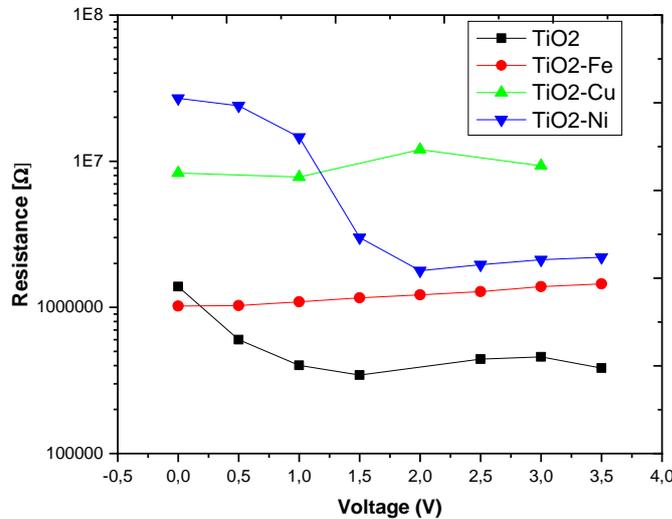


**Figura 4.26.** Gráficos de Nyquist para muestras de nanotubos NaNT y NaNT-M dopado ( $\text{M}=\text{Fe,Cu,Ni}$ ) para diferentes voltajes DC.

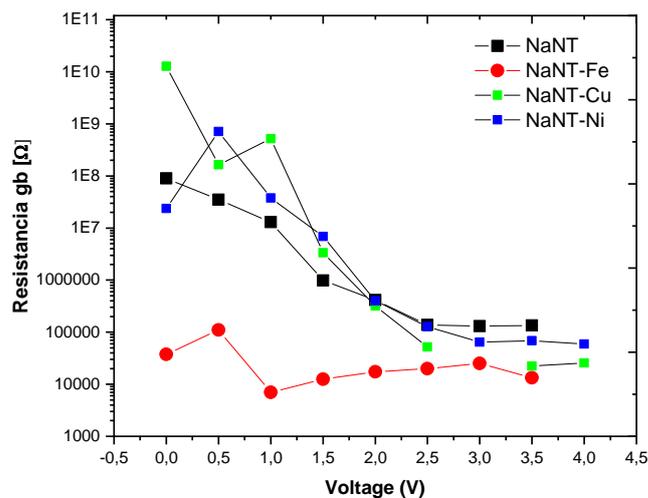
Para el caso de las muestras NaNT la contribución atribuida al transporte iónico fue

discutida en el capítulo anterior y no formará parte de la presente discusión para el caso de las muestras NaNT. Los valores de  $R_i$  permanecen prácticamente constantes en todo el rango de voltajes DC. La resistencia electrónica se descompone en un componente en bulk representado por  $R_{e,g}$  y una componente de borde de grano representada por  $R_{gb}$ - $Q_{gb}$ . La resistencia total electrónica se rige por este último término  $R_{gb}$ . Los valores de las resistencias  $R_{gb}$  se presentan en la **Figura 4.28**. Se observa que en el caso de las nanoestructuras no dopadas los valores de  $R_{gb}$  caen drásticamente a medida que se aumenta el voltaje DC hasta 1.5 V; por encima de este voltaje las resistencias alcanzan un valor casi constante.

Sin embargo, en el caso de las nanoestructuras dopadas con Fe los valores de resistencia son unos tres órdenes de magnitud inferiores a los de los nanotubos prístinos y se mantienen prácticamente inalterables en todo el rango de tensión consistente en un dopaje por la presencia de exceso de electrones en Fe respecto a Ti. Para el caso de Cu y Ni el mejoramiento en la conductividad es apreciable a voltajes aplicados elevados (mayor a 2 V)



**Figura 4.27.** Contribución de la resistencia de borde de grano para las muestras  $TiO_2$ -M doped (M=Fe,Cu,Ni) para diferentes diferencias de potencia.



**Figura 4.28** Contribución de la resistencia de borde de grano para las muestras NaNT-M doped (M=Fe,Cu,Ni) para diferentes diferencias de potencia.

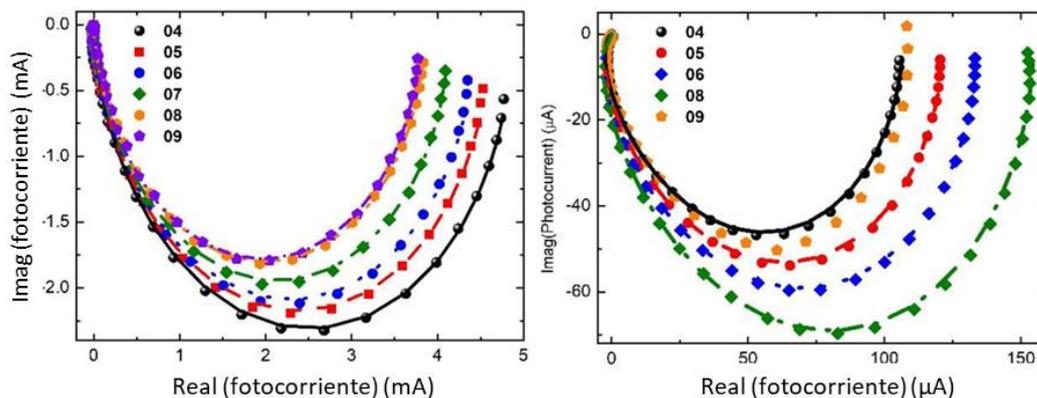
Para voltajes mayores a 2 V se observa que las resistencias en los nanotubos son menores a las de las nanopartículas.

#### 4.3.6 Propiedades de transporte en celda NaNT-Ni

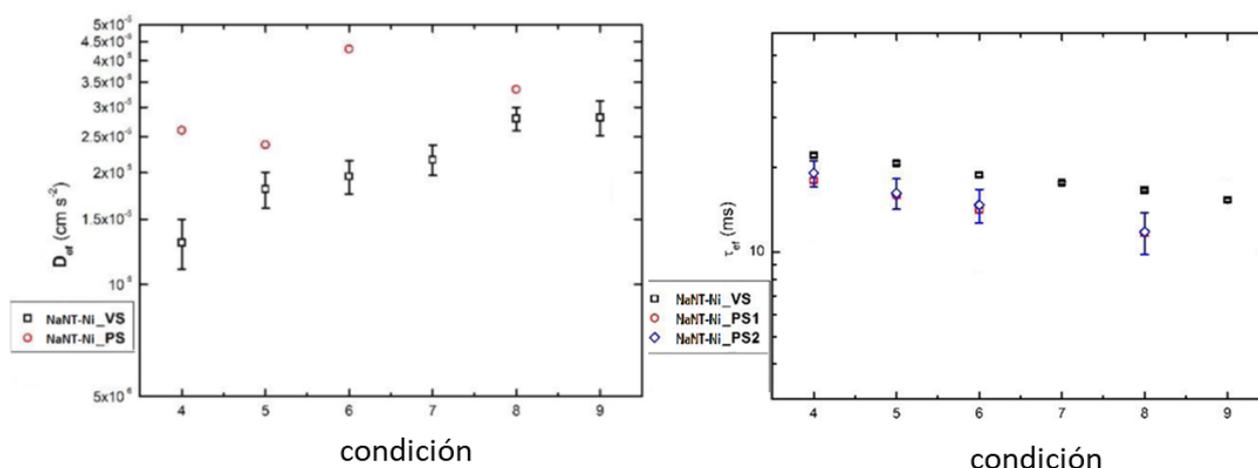
A modo de prueba de concepto,

se estudió la dinámica de transporte en una celda de NaNT-Ni construída de forma analógica la de NaNT explicada en el **Capítulo 3** y siguiendo la misma metodología.

La **Figura 4.31** muestra los datos experimentales y los ajustes realizados a partir de las soluciones a las ecuaciones de continuidad, para los gráficos de Nyquist de IMPS e IMVS para la celda NaNT-Ni. La **Figura 4.32** muestra los parámetros de coeficientes de difusión efectivos y tiempos efectivos a partir del ajuste.



**Figura 4.31.** Espectro IMPS (a la izquierda) e IMVS (a la derecha) para una celda con fotoánodo de NaNT-Ni medida en diferentes condiciones de iluminación (ver Capítulo 3)



**Figura 4.32.** Cálculo de coeficientes de difusión efectivos (a la izquierda) y tiempos característicos (a la derecha) para una celda con fotoánodo de NaNT-Ni medida en diferentes condiciones de iluminación (ver Capítulo 3)

Como comentarios generales se observan coeficientes de difusión comparables con la de los nanotubos prístinos (ver capítulo 3), pero se obtuvieron tiempos efectivos que se encuentran por debajo del material prístino. Esto es comparable con la presencia de estados impureza y defectos que actúen como trampas.

#### 4.4 Conclusiones parciales

Se presentó la síntesis, caracterización estructural y de propiedades ópticas de nanopartículas de anatasa y nanopartículas de anatasa dopadas con metales de transición

(Fe,Cu,Ni) obtenidas por métodos sol gel modificados y su comparación con nanotubos de titanato de sodio obtenidos a partir de las nanopartículas precursoras antes mencionadas.

Se estudia en particular las energías de gap y las colas de Urbach para modelar el borde de absorción y se presenta un modelo DFT para intentar comprender las diferencias entre los sistemas. Se observa un moderado corrimiento al rojo para el gap indirecto de los nanotubos, mientras que no se observan cambios significativos para las nanopartículas de anatasa. Además, se observa una mayor activación óptica, entendida en mayores energías de Urbach, debido a la inclusión de estados impureza en los sistemas de dititanato de sodio respecto a las anatasas. Esto puede ser interpretado en términos de las características de hibridación de los estados impureza que se agregaron al gap. Para el caso de los dititanatos se observa una mayor hibridación lo que podría explicar la mayor actividad óptica de los mismos, dando cuenta así de las mayores energías de Urbach y el corrimiento al rojo para el gap indirecto.

Además, se observa una mejora significativa en el coeficiente de absorción solar ponderado para todas las muestras dopadas con respecto a las prístinas.

Para el caso de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con metales de transición la conductividad parecería significativamente reducida, mientras que para el caso de los nanotubos la conductividad se ve prácticamente incambiada o incluso mejorada para bajos voltajes. Para los voltajes mayores a 1.5 V las muestras dopadas son mejores conductoras que la prístina.

Se ensayó el estudio de las propiedades de transporte en celdas con capa activa a base de NaNT-Ni, observándose un coeficiente de difusión comparable con los de los nanotubos prístinos con tiempos de recombinación efectivos algo menores al de los nanotubos prístinos que pueden ser entendidos en términos de una mayor presencia de estados trampa en el semiconductor. Esto podría repercutir en una disminución en la resistencia serie de la celda solar y por ende mejorar el Fill Factor y la eficiencia del dispositivo.

## 4.5 Referencias

- [1] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chemical reviews*, 107 (2007) 2891-2959.
- [2] R. Faccio, L. Fernández-Werner, H. Pardo, A. W Mombru, Current trends in materials for dye sensitized solar cells, *Recent patents on nanotechnology*, 5 (2011) 46-61.
- [3] Y.C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2698-2713.
- [4] M. Anpo, Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, *Pure and applied chemistry*, 72 (2000) 1787-1792.
- [5] A. Fuerte, M. Hernández-Alonso, A. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Conesa, J. Soria, Visible light-activated nanosized doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Chemical Communications*, (2001) 2718-2719.
- [6] J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 595-602.
- [7] T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light, *Chemistry letters*, 32 (2003) 364-365.
- [8] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 1909-1920.
- [9] K. Christoforidis, A. Iglesias-Juez, S.J. Figueroa, M. Di Michiel, M.A. Newton, M. Fernández-García, Structure and activity of iron-doped TiO<sub>2</sub>-anatase nanomaterials for gas-phase toluene photo-oxidation, *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 626-634.
- [10] M. Ghorbanpour, A. Feizi, Iron-doped TiO<sub>2</sub> catalysts with photocatalytic activity, *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 4 (2019) 60-66.
- [11] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. Hanson, J. Rodríguez, Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties, *Chemical reviews*, 104 (2004) 4063-4104.
- [12] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colon, Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications, *Chemical reviews*, 112 (2012) 1555-1614.
- [13] F. Bensouici, M. Bououdina, A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Tounane, A. Iratni, T. Souier, S. Liu, W. Cai, Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Applied Surface Science*, 395 (2017) 110-116.
- [14] G. Colón, M. Maicu, M.s. Hidalgo, J. Navío, Cu-doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 41-51.
- [15] M. Shaban, A.M. Ahmed, N. Shehata, M.A. Betiha, A.M. Rabie, Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue, *Journal of colloid and interface science*, 555 (2019) 31-41.
- [16] M. Graetzel, R.F. Howe, Electron paramagnetic resonance studies of doped titanium dioxide colloids, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 2566-2572.
- [17] X. Li, P.-L. Yue, C. Kotal, Synthesis and photocatalytic oxidation properties of iron doped titanium dioxide nanosemiconductor particles, *New journal of chemistry*, 27 (2003) 1264-1269.
- [18] M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of catalysis*, 216 (2003) 505-516.
- [19] C.C. Raj, R. Prasanth, A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 317 (2016) 120-132.
- [20] M. Esteves, L. Fernández-Werner, C.C.P. Cid, S. Pelegrini, A.A. Pasa, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Optical, electrical and structural properties of Fe doped sodium titanate nanostructures, *Applied Surface Science*, 552 (2021) 149534.

- [21] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 14 (1998) 3160-3163.
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B*, 54 (1996) 11169.
- [25] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47 (1993) 558.
- [26] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59 (1999) 1758.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6 (1996) 15-50.
- [28] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical review B*, 50 (1994) 17953.
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [30] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study, *Physical Review B*, 57 (1998) 1505.
- [31] E. German, R. Faccio, A.W. Mombrú, A DFT+ U study on structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of TiO<sub>2</sub> polymorphs and hydrogen titanate: tuning the Hubbard 'U-term', *Journal of Physics Communications*, 1 (2017) 055006.
- [32] E. German, R. Faccio, A.W. Mombrú, Comparison of standard DFT and Hubbard-DFT methods in structural and electronic properties of TiO<sub>2</sub> polymorphs and H-titanate ultrathin sheets for DSSC application, *Applied Surface Science*, 428 (2018) 118-123.
- [33] M. Esteves, L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, B. Montenegro, M. Belluzzi, M. Pistón, M.R. Chialanza, R. Faccio, A.W. Mombrú, Synthesis, characterization and simulation of lithium titanate nanotubes for dye sensitized solar cells, *Ceramics International*, 45 (2019) 708-717.
- [34] E. German, R. Faccio, A.W. Mombrú, Theoretical study of new potential semiconductor surfaces performance for dye sensitized solar cell usage: TiO<sub>2</sub>-B (001),(100) and H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (100), *Applied Surface Science*, 426 (2017) 1182-1189.
- [35] S. Monticone, R. Tufeu, A. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez, Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: does it exist?, *Applied Surface Science*, 162 (2000) 565-570.
- [36] R. Martin, P. Middleton, K. O'donnell, W. Van der Stricht, Exciton localization and the Stokes' shift in InGaN epilayers, *Applied physics letters*, 74 (1999) 263-265.
- [37] H. He, F. Zhuge, Z. Ye, L. Zhu, F. Wang, B. Zhao, J. Huang, Strain and its effect on optical properties of Al-N codoped ZnO films, *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 023503.
- [38] G. Guerguerian, F. Elhordoy, C.J. Pereyra, R.E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterostructure nanopillar arrays: synthesis, structural and optical properties, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012) 245301.
- [39] G. Guerguerian, F. Elhordoy, C.J. Pereyra, R.E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, ZnO nanorod/CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications, *Nanotechnology*, 22 (2011) 505401.
- [40] L. Amy, S. Favre, D.L. Gau, R. Faccio, The effect of morphology on the optical and electrical properties of sodium titanate nanostructures, *Applied Surface Science*, 555 (2021) 149610.
- [41] H. Kim, J. Ham, H. Cho, Evaluation of solar energy absorption and photo-thermal conversion performance of SiC/ITO hybrid nanofluid, *Case Studies in Thermal Engineering*, 35 (2022) 102151.
- [42] NREL.gov <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>.
- [43] R.A. Huggins, Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review, *Ionics*, 8 (2002) 300-313.



# **Capítulo V: Nanotubos de titanato de sodio decorados con puntos cuánticos inorgánicos (CIS) y grafénicos (NS-GQD)**

## **5.1 Introducción**

## **5.2 Metodología**

### **5.2.1 Síntesis de los compósitos**

### **5.2.2 Caracterización de los compósitos**

## **5.3 Discusión los compósitos NaNT-CIS**

### **5.3.1 Caracterización estructural y morfológica**

### **5.3.2 Caracterización óptica y eléctrica**

## **5.4 Discusión compósitos NaNT-NS-GQD**

### **5.4.1 caracterización estructural y morfológica**

### **5.2.2 Caracterización óptica y eléctrica**

### **5.2.3 Ensayo de prototipo de celda**

## **5.5 Conclusiones parciales**

## **5.6 Referencias**



## 5.1 Introducción

Como se vino discutiendo a lo largo de esta tesis, queda claro que el  $\text{TiO}_2$ , en sus diferentes polimorfos, nanoestructuras y formas derivadas de titanato, presenta un band gap elevado que solo puede activarse bajo la radiación UV. Por esta razón, estos sistemas a menudo se sensibilizan con otros materiales que se puedan ser activados en el espectro visible [1, 2]. En general, los colorantes sintéticos a base de complejos de polipiridilo de rutenio han demostrado ser sensibilizadores muy eficaces. Sin embargo, debido a la utilización de metales pesados, el costo de producción es elevado y también inestable en condiciones de uso a largo plazo [3, 4].

Una estrategia consiste en depositar semiconductores binarios o ternarios de baja banda prohibida tales como: CdS, CdSe, PbS o CdZnTe (CZT) y CuInS<sub>2</sub> (CIS).

Estos sistemas tienen band gaps de alrededor de 1.0 a 1.5 eV y poseen la capacidad de generar eficientemente múltiples excitones a partir de un único fotón incidente, lo cual es particularmente útil para aplicaciones fotovoltaicas [5]. Entre todos los mencionados bajo intervalo de banda semiconductores, el CIS es menos tóxico que los semiconductores basados en Cd y Pb. Presenta alto coeficiente de absorción, generación eficiente de múltiples excitones y también es un semiconductor de tipo p que puede convertirse en tipo n, dependiendo de las condiciones de síntesis [6].

Sería deseable lograr obtener una heteroestructura p-n perfecta en  $\text{TiO}_2$ , pero sigue siendo un desafío obtener una cobertura adecuada con contacto íntimo. La principal dificultad para obtener una heteroestructura p-n real es el hecho de que las partículas solo se ubican en la parte superior de los nanotubos [7]. No obstante, se han visto compósitos de CIS derivados de  $\text{TiO}_2$  que podrían alcanzar un comportamiento similar al de un diodo p-n real y mejorar las propiedades fotoelectroquímicas [8].

Otra estrategia consiste en preparar materiales compuestos de carbono-titanio para intentar mejorar la eficiencia de las celdas solares [9]. Los materiales de carbono más habituales utilizados en estos compuestos son los nanotubos de carbono, el grafeno y los puntos cuánticos de grafeno (GQD) [10-13]. Entre estas nanoestructuras de carbono, los GQD tienen niveles electrónicos discretos, lo que permite la inyección de electrones calientes, la separación eficiente de cargas y la posibilidad de ajustar su banda prohibida mediante efectos de confinamiento cuántico y efectos de borde. Además, el sistema

extendido  $\pi$  podría interactuar con la superficie de  $\text{TiO}_2$  [13]. Entre las diferentes modificaciones que se pueden hacer al GQD para conseguir mejores propiedades de sensibilización, el dopaje con nitrógeno (N), que tiene un tamaño atómico comparable al del carbono (C) y tiene cinco electrones de valencia, es una de las más interesantes ya que producen una reducción en el band gap electrónico y por lo tanto aprovechan mejor la radiación incidente [14]. Además, el co-dopaje de nitrógeno (N) y azufre (S) se ha probado en NS-GQD, lo que produce band gaps aún más bajos que pueden ser activadas por la luz visible. Se ha informado que la presencia de átomos de S mejora el proceso de transferencia electrónica hacia la superficie de  $\text{TiO}_2$  y minimiza la recombinación de carga en DSSC [14, 15].

Los QD generalmente se anclan al  $\text{TiO}_2$  mediante enlazadores moleculares como por ejemplo la cisteína, que podrían afectar la separación de carga eléctrica, o incluso pueden depositarse directamente en el semiconductor de banda prohibida ancha [10], como es el caso de esta tesis.

Los agentes sensibilizantes ensayados en este capítulo ya habían sido preparados anteriormente en el grupo, y los puntos cuánticos de grafeno dopados con N, S fueron parte del trabajo de Tesis de la Dra. Dominique Mombrú [16].

Los principales resultados de este capítulo fueron publicados en las siguientes referencias [17, 18]

## **5.2 Metodología**

### **5.2.1. Síntesis de los compósitos**

#### **5.2.1.1 Síntesis de nanotubos NaNT**

Consultar sección 2.2.1.

#### **5.2.1.2 Síntesis de puntos cuánticos CIS**

Las nanopartículas de  $\text{CuInS}_2$  (CIS) fueron preparadas de acuerdo al método de Kuo *et al.* [19].

Brevemente, 0.099 g de CuCl, 0,3040 g de tiourea y 0.2212 g de InCl<sub>3</sub> se dispersaron en 80 mL de EtOH y se vertieron en un recipiente revestido de teflón de 100 mL.

El recipiente se coloca en una autoclave con agitación a 120 rpm, y se trabaja con dos temperaturas diferentes, 135 °C o 150 °C durante 6 h.

La suspensión obtenida se lavó varias veces con EtOH y agua destilada. El sólido resultante se secó durante la noche a 70 °C en una estufa. Las muestras fueron nombradas como CIS-T de acuerdo con la temperatura de síntesis: T = a (para T = 135 °C) y T = b (para T = 150 °C).

### **5.2.1.3 Síntesis de puntos cuánticos de grafeno co-dopados con N,S [16]**

Los puntos cuánticos de grafeno co-dopados con nitrógeno/azufre se prepararon siguiendo la síntesis propuesta por Qu *et al* [20]. En resumen, los NS-GQD se prepararon mezclando 1.05 g de ácido cítrico y 1.15 g de tiourea en 25 mL de agua destilada. La solución se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón de 100 mL a 120 rpm y 160 °C durante 18 h. El producto final se lavó añadiendo etanol y agua y se realizaron centrifugaciones progresivas.

### **5.2.1.4 Síntesis de compósitos NaNT-CIS**

Se preparó una cantidad total de 200 mg de NaNT-CIS con una mezcla de ambos componentes en 20 mL de EtOH y la suspensión se agitó vigorosamente durante la noche hasta sequedad. En este trabajo se prepararon las siguientes fracción de peso en CIS: 1%, 2%, 5% p/p, denominado como NaNT-CIS-T-X, con X = 1, 2 y 5, respectivamente.

### **5.2.1.5 Síntesis de compósitos NaNT-NS-GQD [18]**

Se suspendió una cantidad aproximada de 200 mg de NaNT en 20 mL de etanol seguido de la adición gota a gota de suspensiones de NS-GQD. La mezcla NaNT-NS-GQD se agitó vigorosamente durante la noche hasta sequedad. Se prepararon diferentes compuestos de fracción de NS GQD: 1 %, 5 % y 15 % p/p, denominados NaNT-NS-GQD-X, con X = 1 %, 5 % y 15 %, respectivamente.

## **5.2.2 Caracterización de los compósitos**

Los sistemas compuestos CIS QDs, NS-GQDs, NaNT, NaNT-CIS y NaNT-NS-GQDs fueron estudiados por difracción de rayos X de polvo, utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV, trabajando en configuración Bragg-Brentano, bajo radiación  $\text{CuK}\alpha$ , con pasos de  $0.02^\circ$ , en el rango de  $2\theta$ ,  $5.00\text{--}100.00^\circ$ .

Los espectros Raman para todas las muestras fueron colectadas con un equipo WITec Alpha 300-RA, trabajando con una longitud de onda láser de excitación de 532 y 785 nm. La microscopía de fuerza atómica fue realizada utilizando el mismo equipo.

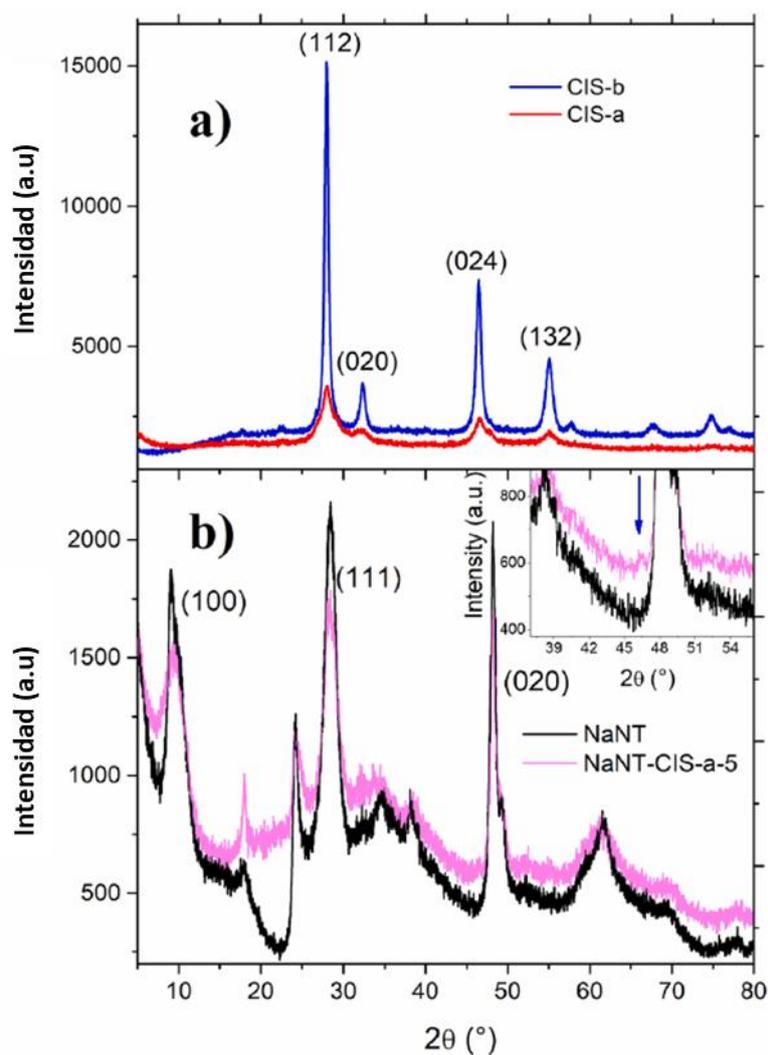
Las medidas de dispersión de rayos X de ángulo pequeño de incidencia rasante (GISAXS) fueron realizadas usando el mismo difractómetro Rigaku Ultima IV, con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  trabajando en configuración de haz paralelo en el rango  $q = 0.01\text{--}0.10 \text{ \AA}^{-1}$ , con un ángulo incidente fijo de  $0.20^\circ$  con respecto a el ángulo crítico. El tamaño y la morfología de las muestras se determinaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) empleando un instrumento JEOL 2100 con un voltaje de 200 kV. La espectroscopia de dispersión de energía (EDS) se realizó utilizando un Instrumento Oxford X-Max prob. Microscopio de transmisión por electrones

El análisis de espectroscopia de impedancia se realizó utilizando un equipo Gamry 3000, Analizador de impedancia, a  $T \sim 300 \text{ K}$ . La amplitud de voltaje alterno aplicada fue de 300 mV en el rango de frecuencia de 1 Hz–1 MHz.

### **5.3 Discusión Sistema NaNT decorados con CIS**

#### **5.3.1 Caracterización estructural y morfológica sistema NaNT decorados con CIS**

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) para nanotubos de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ , CIS-T (con T = a y b) y para NaNT-CIS-a(b)-5 se muestran en la **Figura 5.1**



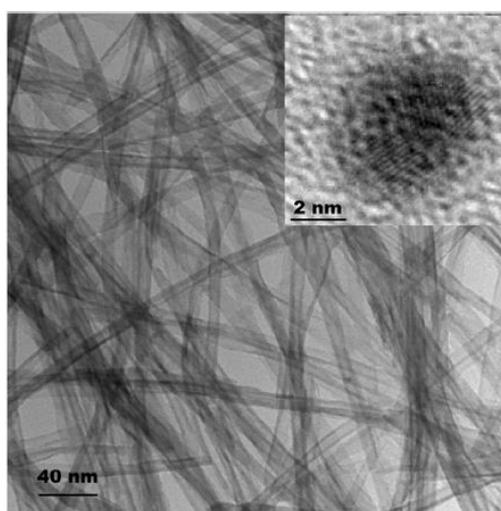
**Figura 5.1.** a) patrones de difracción para las muestras CIS-a y CIS-b y b) para NaNT y el compuesto NaNT-CIS-a-5.

El patrón de difracción para CIS-T presentó picos en  $\sim 28.0^\circ$ ,  $32.4^\circ$ ,  $46.4^\circ$ ,  $55.0^\circ$ ,  $57.7^\circ$ ,  $67.8^\circ$ ,  $74.8^\circ$  y  $77.0^\circ$ , asignados a los planos de Bragg (112), (020), (024), (132), (224), (040), (136) y (404) respectivamente, asociados a la presencia de la fase Roquesita del CIS (JCPDS-expediente 00-047-1372).

Según el refinamiento Rietveld, fue posible estimar un dominio de tamaño de cristalita de  $\sim 4,98$  nm y  $16,30$  nm para CIS-a y b, respectivamente. Aunque el efecto de la temperatura en el tamaño y la morfología de las nanopartículas CIS preparadas por métodos hidrotermales aún está en debate, nuestro resultado es consistente con el aumento del tamaño de los cristalitos con el aumento de la temperatura obtenidos por una síntesis solvotérmica similar para estos sistemas [21].

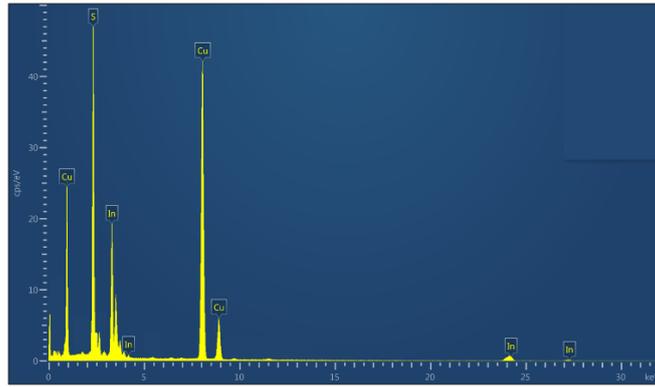
El patrón DRX de NaNT puro se muestra en la **Figura 5.1b** y presenta las características antes descritas para este sistema.

El patrón de difracción para NaNT-CIS-a-5 presentó los mismos picos atribuidos a la estructura NaNT, evidenciando que los nanotubos no sufrieron cambios significativos con respecto a la estructura original. En este perfil de difracción, la presencia del CIS no está clara porque el pico más intenso asociado con la estructura CIS coincide con los picos más intensos asignados a NaNT, además del bajo porcentaje de CIS presente en la muestra. No obstante, en el recuadro presentado en la **Figura 5.1b**, la presencia de un pequeño pico a  $\sim 46.4^\circ$  podría atribuirse a la estructura del CIS.



**Figura 5.2.** Imagen HR-TEM para NaNT prístinos e inset para punto cuántico CIS-a.

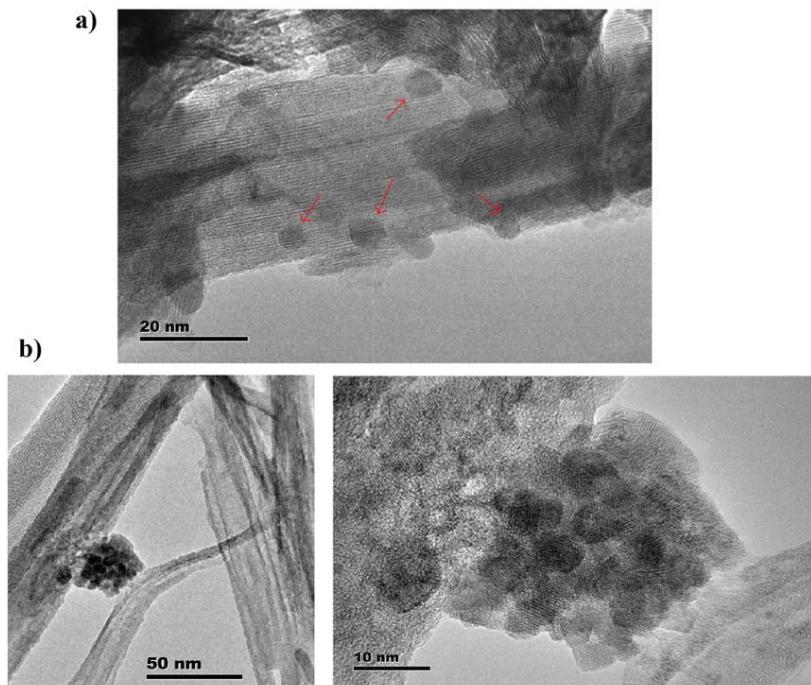
La imagen HR-TEM y el espectro de dispersión de energía (EDS) para CIS-a se muestran en la **Figura 5.2** y **Figura 5.3**, respectivamente. Se confirma una morfología esférica con un tamaño de  $\sim 5$  nm de diámetro para los puntos cuánticos CIS, en fuerte concordancia con el tamaño de cristalita estimado por análisis DRX.



**Figura 5.3.** Espectro EDS para CIS-a

La **Figura 5.3** muestra la presencia de los elementos cobre, indio y azufre, como se muestra en el gráfico EDS. En la **Figura 5.2** se presenta la imagen HR-TEM para NaNT, evidenciando la morfología de los nanotubos ya descrita con anterioridad.

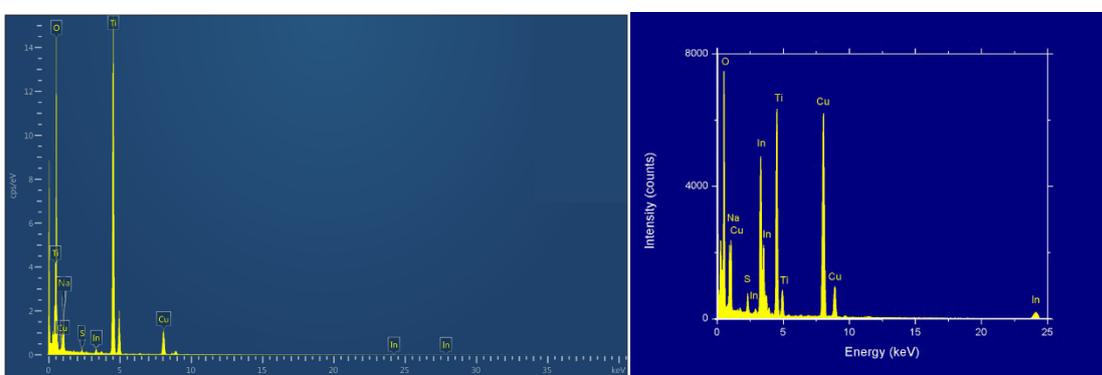
La imagen HR-TEM para NaNT-CIS-a-5 se presenta en la **Figura 5.4**. En la **Figura 5.4a**, se observan los puntos cuánticos CIS-a (indicados con flechas rojas) dispersos en una matriz de NaNT. Por otra parte en el gráfico EDS (**Figura 5.5**), corrobora la presencia de cobre, indio y azufre (atribuido al CIS) y titanio, oxígeno y sodio (atribuido a NaNT).



**Figura 5.4.** Imagen HR-TEM a) para NaNT-CIS-a-5 y b) NaNT-CIS-b-5. La presencia de puntos cuánticos CIS-a se indica con flechas rojas.

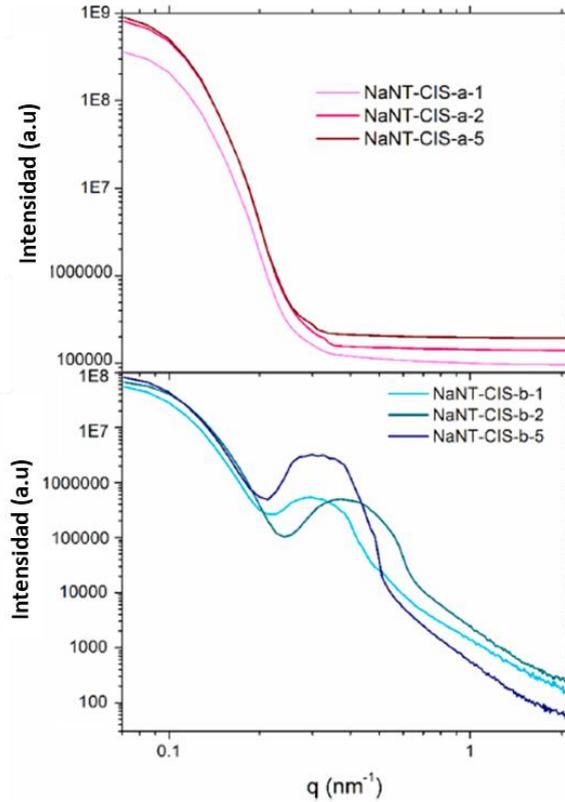
En la **Figura 5.4b**, se muestran imágenes HR-TEM para NaNT-CIS-b-5, donde el lado derecho la imagen es una ampliación de la de la izquierda. En ambas imágenes se ve la presencia de puntos cuánticos CIS que actúan como una interconexión entre los nanotubos.

Para este caso, los gráficos EDS (**Figura 5.5a**) también evidencian el mismo comportamiento de la muestra NaNT-CIS-a-5, corroborando la presencia de cobre, indio y azufre (adscritos al CIS) y titanio, oxígeno y sodio (asociados a NaNT). la presencia del NaNT).



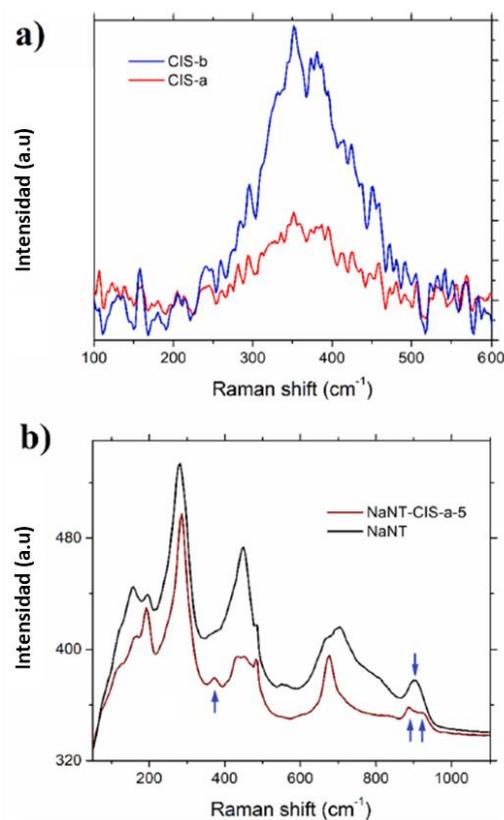
**Figura 5.5.** a) EDS para NaNT-CIS-5%-a y b) EDS para NaNT-CIS-5%-b

Los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo en configuración de incidencia rasante (GI-SAXS) para NaNT-CIS-T-X con T = a y b para diferentes valores de X se muestran en **Figura 5.6**. Los patrones de NaNT-CIS-a-X mostraron una disminución monótona en la intensidad con el aumento de q, que podría estar asociado a la presencia de nanotubos de NaNT no correlacionados. Por otro lado, los patrones NaNT-CIS-b-X presentaron un máximo relativo en la región media de q, que podría estar relacionado con una distancia de correlación media relativamente bien definida (d), siguiendo  $d \sim 2\pi/q_{\max}$ . Este notorio máximo relativo, observado en  $q_{\max} \sim 0.32\text{--}0.42 \text{ nm}^{-1}$  está asociado a una distancia de correlación entre  $d \sim 15\text{--}20 \text{ nm}$ , que podría atribuirse a la distancia de separación entre los nanotubos de NaNT. La presencia de esta longitud de correlación bien definida sugiere que las nanopartículas CIS-b probablemente actúan como interconectores entre los nanotubos de NaNT, en fuerte acuerdo con el análisis HR-TEM.



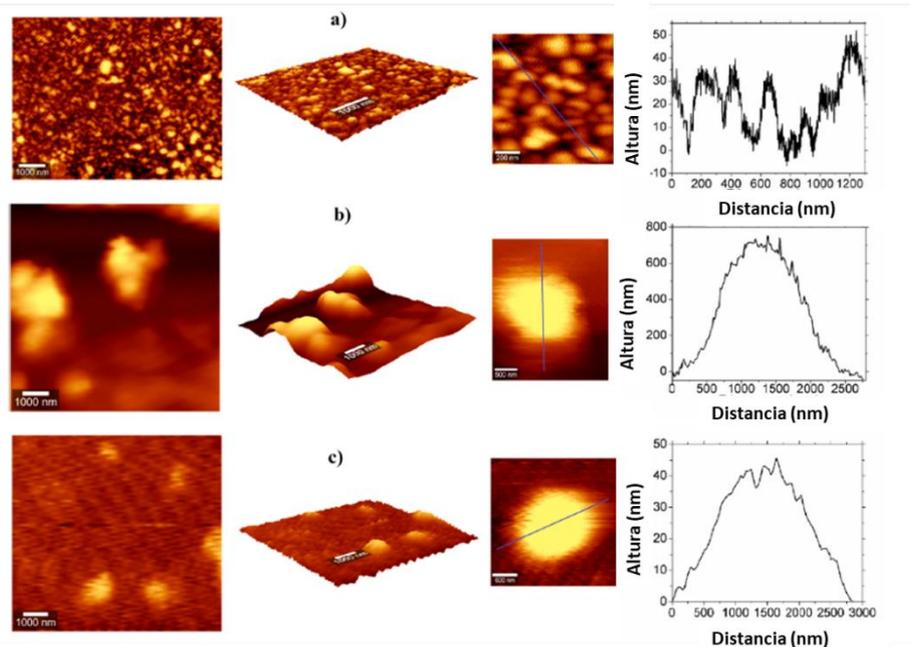
**Figura 5.6.** Análisis GI-SAXS para NaNT-CIS-a (panel superior) y NaNT-CIS-b (panel inferior).

Los espectros Raman para CIS-a y CIS-b, NaNT y NaNT-CIS-a-5 se muestra en la **Figura 5.7**. Los espectros Raman para CIS-a y CIS-b se recolectaron usando un láser de longitud de onda de 785 nm y ambos presentaron un pico de  $\sim 365 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual coincide con el modo  $B_2$  de  $\text{CuInS}_2$  [22, 23]. También es importante mencionar la ausencia de un pico a  $470 \text{ cm}^{-1}$ , lo que indica la ausencia de impurezas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en nuestras muestras[23]. El espectro Raman para NaNT se recolectó utilizando un láser de excitación de 532 nm y presentó picos en  $\sim 157, 280, 448, 704, 904 \text{ cm}^{-1}$ ; los tres primeros se atribuyen a los modos de vibración de Ti-O-Ti en la capa de  $\text{TiO}_5$  y los que están por encima de  $700 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen principalmente al modo de estiramiento terminal de Ti-O que, según se informa, es sensible a la presencia de iones adsorbidos, como ya se explicó. En el caso del espectro NaNT-CIS-a-5 (medido también utilizando un láser de excitación de 532 nm), presentaba prácticamente todos los picos asignados al NaNT, pero la presencia de un nuevo pico a  $370 \text{ cm}^{-1}$  que podría atribuirse a la presencia del modo  $B_2$  de CIS. Además, existe una diferencia entre los espectros de NaNT y NaNT-CIS-a-5 en la región de  $860\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ . La señal de NaNT a  $\sim 904 \text{ cm}^{-1}$  se divide en dos picos a  $\sim 880$  y  $930 \text{ cm}^{-1}$  para NaNT-CIS-a-5, lo que sugiere una fuerte interacción entre la superficie terminal Ti-O y la superficie CIS [24, 25].



**Figura 5.8.** Espectros Raman a) para CIS-a and CIS-b y b) NaNT and NaNT-CIS-a-5.

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) para NaNT, NaNT-CIS-a-5 y NaNT-CIS-b-5 se muestran en la **Figura 5.9**. El análisis de topografía AFM para NaNT muestra la presencia de cúmulos de entre  $\sim 100\text{--}200$  nm de largo, con una altura que ronda entre los  $\sim 10\text{--}50$  nm que podrían indicar la presencia de nanotubos de NaNT ligeramente agregados. En el sistema NaNT-CIS-a-5 se observa una topografía diferente, con presencia de nódulos de mayor tamaño y altura ( $\sim 1000\text{--}3000$  nm de extensión y  $\sim 150\text{--}800$  nm de altura). Por otro lado, la muestra de NaNT-CIS-b-5 presentó un tamaño de nódulos similar al de NaNT-CIS-a-5 pero con una altura significativamente menor de  $\sim 30\text{--}50$  nm. Ambos casos sugieren que la presencia de nanopartículas CIS provoca aglomeraciones de NaNT, lo que revela una fuerte interacción entre los componentes.



**Figura 5.9.** Imágenes AFM para a) NaNT, b) NaNT-CIS-a-5 y c) NaNT-CIS-b-5. Los gráficos del lado derecho se corresponden con la sección transversal marcada en la imagen próxima.

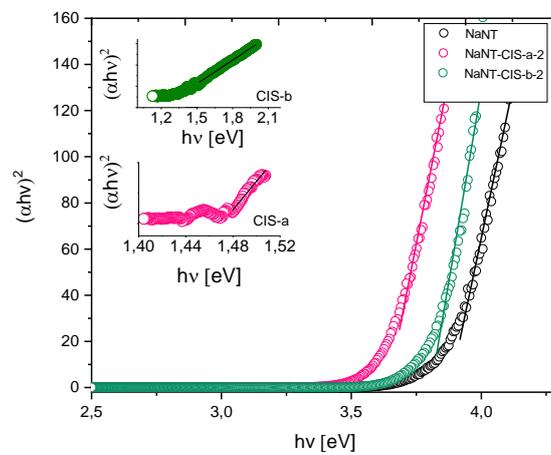
### 5.3.2 Caracterización óptica y eléctrica

Las mediciones de band gap óptico se realizaron en todas las muestras por medio de espectroscopía UV-Vis de estado sólido en configuración de reflectancia difusa como se indicó en el capítulo anterior.

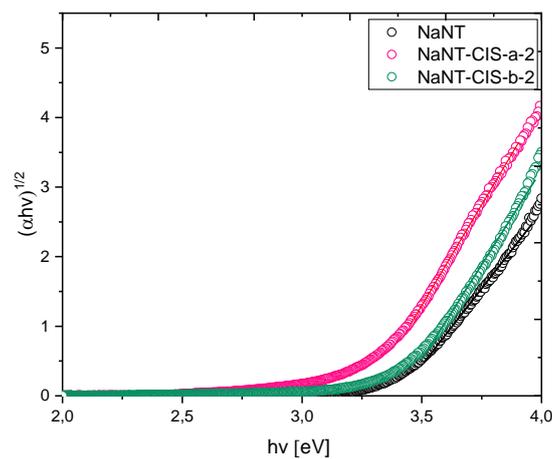
A primera vista, es posible ver un desplazamiento hacia el rojo en el borde de absorción de los compuestos. Para obtener una mejor comprensión de los band gap, realizamos los diagramas de Tauc para los cinco casos. Los valores de band gap obtenidos para las muestras CIS-a y CIS-b fue de 1.46 eV y 1.20 eV, respectivamente, como se muestra en la **Figura 5.10**. Estos resultados son consistentes con el efecto de confinamiento cuántico debido al cambio de tamaño de las nanopartículas evidenciado en los análisis XRD y TEM. Las mediciones del band gap óptico para NaNT-CIS-(a)-2 y NaNT-CIS-(b)-2 seleccionados se compararon con muestras aisladas de NaNT. Para ambos compuestos, se observó una disminución del band gap en comparación con el NaNT puro, de 3.9 eV a 3.8 eV para NaNT-CIS-b-2 y hasta 3.6 eV para NaNT-CIS-a-2 (**Figura 5.11**) considerando un modelo directo. Para el borde indirecto se observa un gap de 3.4 eV para NaNT prístino a NaNT-CIS-b-2 y una ligera disminución a 3.3 eV para NaNT-CIS-a-2. Esta tendencia podría explicarse o bien por efectos de band bending por la presencia del

CIS en la interfase, efectos estructurales, o bien en términos de la alineación de las bandas entre las nanopartículas CIS y los nanotubos, de modo que el gap óptico se comporte como si fuera único, pero con estados intermedios lo que da como resultado un desplazamiento hacia el rojo global del gap. Se espera que los QD de diferentes tamaños tengan diferentes funciones trabajo y, en consecuencia, una alineación de bandas diferente en términos de energía, lo que podría explicar la diferencia en los valores de band gap en los materiales compósitos.

a)



b)



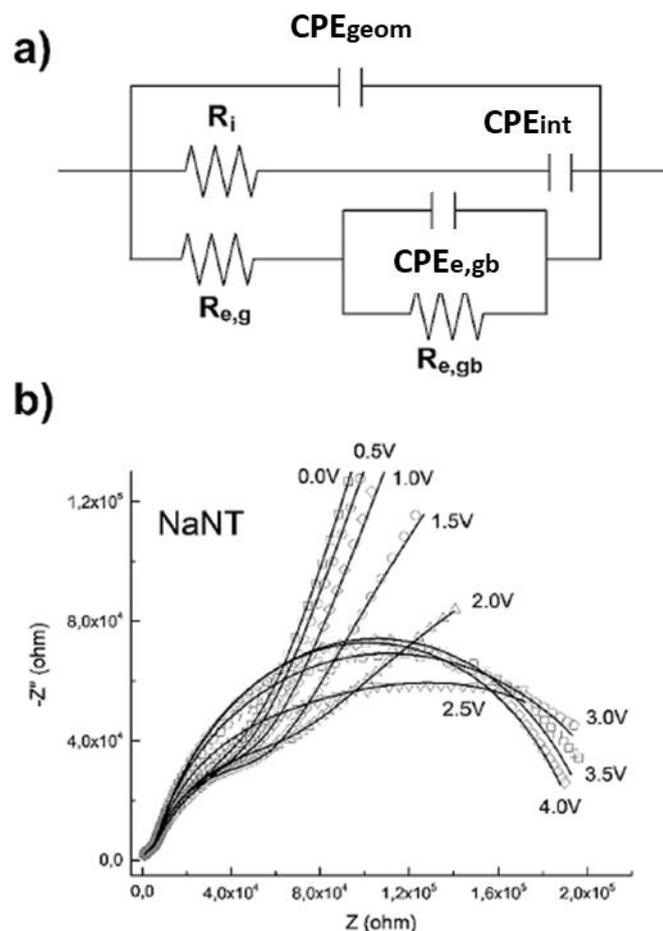
**Figura 5.10.** Gráficos de Tauc para CIS-a(b) y para compósitos NaNT-CIS-a(b)-2 tanto para modelos directos a) e indirectos b).

Para describir correctamente el complejo sistema y obtener información útil de los datos de impedancia, se empleó un modelo de circuito basado en un conductor mixto iónico-electrónico para explicar el transporte de portadores de carga global, como se muestra en

la **Figura 5.11**. Este modelo de circuito se basa en la combinación paralela de resistencias iónicas y electrónicas ( $R_i$  y  $R_e$ , respectivamente) junto con una capacitancia geométrica global ( $Q_{geom}$ ), como se muestra en la **Figura 5.11a**. Es importante remarcar que el  $Q_{int}$  elemento sólo aparece conectado en serie con la resistencia iónica ya que se está trabajando con electrodos de bloqueo para iones. Además, se añade una combinación paralela  $R_{e,gb}-Q_{e,gb}$  conectada en serie con  $R_{e,gb}$  para describir la contribución del borde de grano al transporte electrónico en el muestras [26]. En todas las partes del circuito, elementos de fase constante (CPE) se utilizaron como capacitores no ideales, cuya expresión de impedancia puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (5.1)$$

Donde  $Q$  es el valor numérico de la admitancia,  $\omega$  es la frecuencia y  $\alpha$  es un factor exponencial. En el caso de  $\alpha = 1$ , el CPE se asemeja a un condensador y  $Q = C$  [27]. Los mayores valores de resistencia se atribuyen a la contribución de borde de grano que en definitiva rigen casi todo el transporte electrónico en las muestras, al estar asociado a la interconexión de los nanotubos. La contribución atribuida al transporte iónico a través de la estructura de titanato presentó el menor valor de resistencia y ya fue discutido en el Capítulo 2.



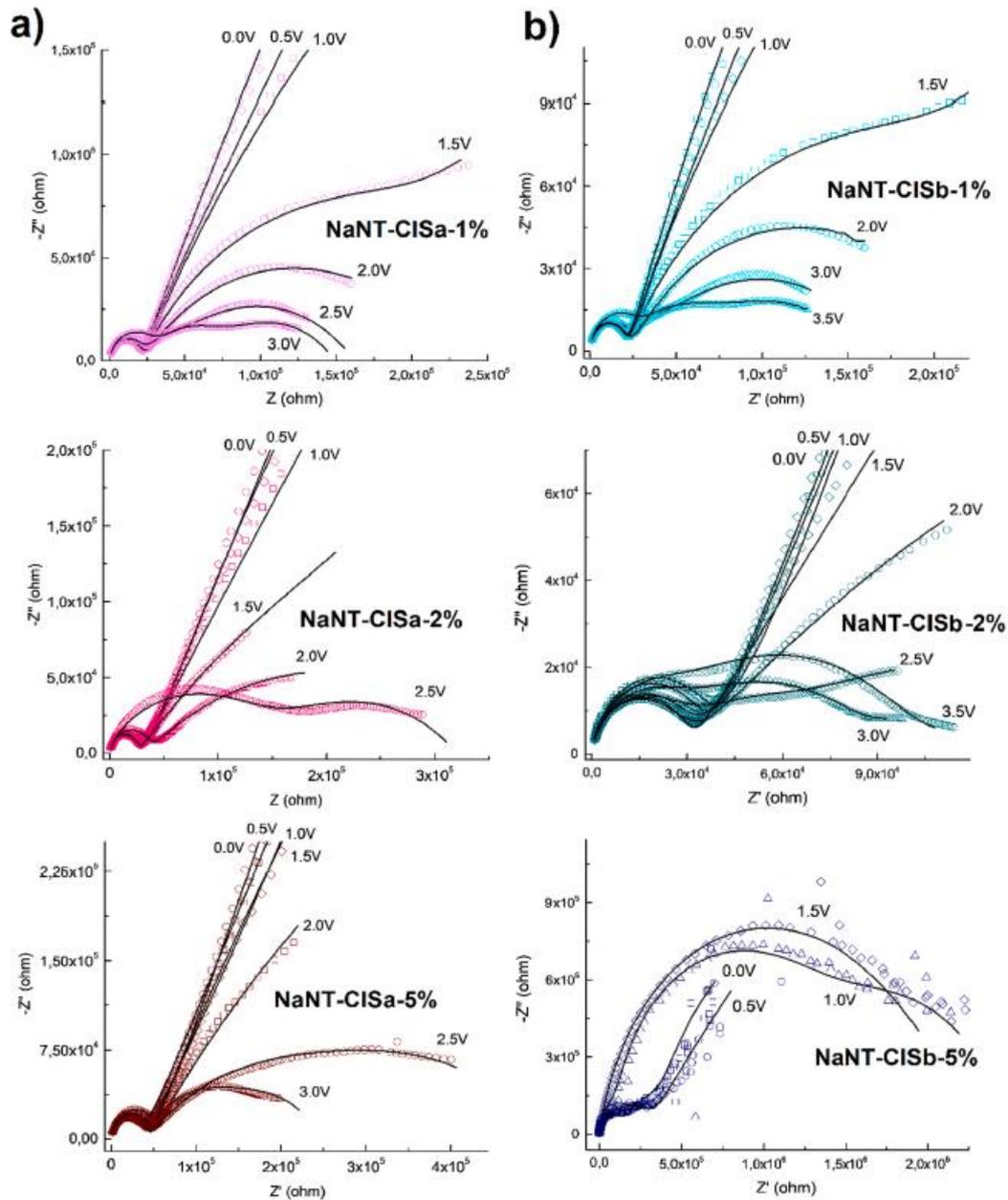
**Figura 5. 11.** a) Modelo de circuito equivalente y b) Gráficos de Nyquist en función de los diferentes voltajes DC seleccionados de DC aplicados. Los valores entre  $V_{DC} = 0-4$  V para NaNT.

Sin embargo, es interesante ver que estos valores de  $R_i$  permanecen prácticamente constante en todo el rango de voltajes de DC aplicados. La segunda contribución ( $R_e$ ) podría estar asociada al transporte electrónico en bulk y aunque sus valores permanecen relativamente constantes con los voltajes de DC aplicados, no sigue una tendencia marcada y no se discutirá en detalle.

Sin embargo, estos dos primeros procesos presentaron los valores de resistencia más bajos respecto a la tercera contribución ( $R_{e,gb}-Q_{e,gb}$ ), que es principalmente lo que gobierna el transporte eléctrico general. Este comportamiento ya se ha visto otros sistemas [28-31].

Los gráficos de Nyquist, representados como la componente imaginaria de la impedancia ( $Z''$ ) versus la componente de impedancia real ( $Z'$ ) para muestras puras de NaNT se muestra en la **Figura 5.11b** y para NaNT-CIS-T-X se muestran en la **Figura 5.12**. En todos los casos, los valores de  $R_{e,gb}$ ; asociado al arco de semicírculo más grande observado a frecuencias más bajas, mostró una disminución exponencial cuando aumenta

el voltaje DC aplicado. La caída en los valores de resistencia  $R_{e,gb}$  por encima de un cierto voltaje de DC aplicado está relacionado a la disminución de la resistencia eléctrica ya que la barrera es reducida por la polarización directa en las uniones eléctricas de NaNT [32]. En el caso de los nanotubos NaNT puros, la mayor caída en la resistencia  $R_{e,gb}$  es de  $\sim 12000$  a  $500$  kohm se observa a  $\sim 1.5$  V y podría estar relacionado a una mala interconexión entre los nanotubos de NaNT. Es interesante tener en cuenta que NaNT-CIS-a-2 y NaNT-CIS-a-5 mostraron valores  $R_{e,gb}$  más altos ( $\sim 30000$  kohm) que los nanotubos de titanato de NaNT puro a voltajes DC por debajo de  $\sim 1.5$  V hasta que cae a valores similares ( $\sim 200$ – $500$  kohm) arriba  $\sim 1.5$  V. Sin embargo, NaNT-CIS-a-1, NaNT-CIS-b-1, NaNT-CIS-b-2 y NaNT-CIS-b-5 mostraron valores  $R_{e,gb}$  más bajos en comparación con los nanotubos NaNT, en prácticamente todo el régimen de voltajes aplicados con la única excepción de que NaNT-CIS-b-5 mostró un cruce a ligeramente superior valores superiores a  $1.5$  V. Además, las muestras NaNT-CIS-b-1, NaNT-CIS-b-2 y NaNT-CIS-b-5, que son las que tienen nanopartículas CIS de mayor tamaño, presentaron una caída en la resistencia  $R_{e,gb}$  a voltajes DC más bajos.



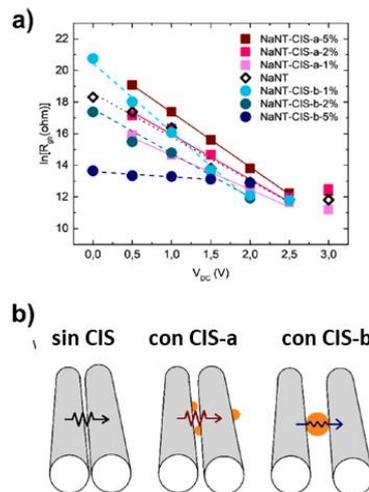
**Figura 5.12.** Gráficos de Nyquist en función de diferentes voltajes seleccionados DC. (0–3 V) para a) NaNT-CIS-a-X y b) NaNT-CIS-b-X con X = 1, 2 y 5%.

Para tener más información sobre el decaimiento exponencial en los valores de resistencia  $R_{e,gb}$ , se puede emplear un modelo típico de inyección de carga de un semiconductor en una heterounión. En condiciones de oscuridad,  $R_{e,gb}$  siguió una dependencia exponencial característica con el potencial aplicado, que es consistente con la expresión:

$$R = R_0 e^{-\frac{q\Delta V}{nk_B T}} \quad (5.2)$$

Donde  $R_0$  es una constante con unidades de resistencia y  $n$  es un parámetro adimensional [33]. La expresión linealizada para de la resistencia de borde de grano ( $R_{e,gb}$ ) contra el

voltaje DC aplicado se muestra en la **Figura 5.13** para los diferentes sistemas. Para las muestras NaNT-CIS-a-X, se observa una buena linealidad hasta 2.5 V y disminución tanto de  $R_{e,gb}$  como de la pendiente para  $X = 1\%$  mientras que se observa un aumento tanto de  $R_{e,gb}$  como de la pendiente para  $X = 5\%$ , respecto al sistema NaNT puro. Para las muestras NaNT-CIS-b-X, se obtiene una buena linealidad hasta 1.5–2.0 V y un aumento tanto de  $R_{e,gb}$  como de la pendiente para  $X = 1\%$  mientras que se observa una disminución tanto en  $R_{e,gb}$  como en la pendiente para  $X = 5\%$  respecto al NaNT puro. En base a estos resultados, podemos concluir que los sistemas de NaNT con heteroestructuras de puntos cuánticos CIS de menor tamaño (CIS-a) solo producen una mejora en el transporte electrónico a bajas concentraciones de CIS. Por otro lado, NaNT con CIS de mayor tamaño las heteroestructuras de puntos cuánticos (CIS-b) produjeron una mejora drástica en el transporte electrónico aun en concentraciones más altas de CIS. Es posible que la fuerte dependencia de la conductividad eléctrica con diferentes concentraciones de CIS obedece puramente a efectos de percolación. Sin embargo, también es evidente la fuerte dependencia de la conductividad eléctrica con el tamaño de las partículas CIS se deba a la presencia de interfases menos resistivas con NaNT. Esto sugiere que la presencia de nanopartículas CIS de mayor tamaño estén actuando probablemente como mejores interconectores entre los nanotubos de titanato, produciendo no sólo una disminución en la resistencia de la unión de titanato, sino también a una disminución aparente en el voltaje de la barrera de unión (ver esquematización **Figura 5.13b**).

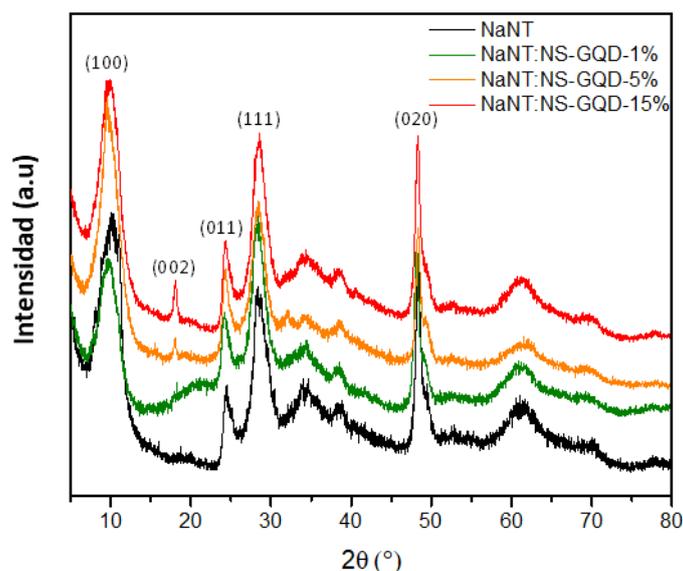


**Figura 5.13.** a) Linealización de la resistencia de borde de grano ( $R_{e,gb}$ ) versus voltaje aplicado y b) esquematización de entendimiento estructural y eléctricos para NaNT sin CIS, decorado con puntos cuánticos de menor tamaño (CIS-a) y de mayor tamaño puntos cuánticos CIS (CIS-b).

## 5.4 Discusión compósitos NaNT-NS-GQD

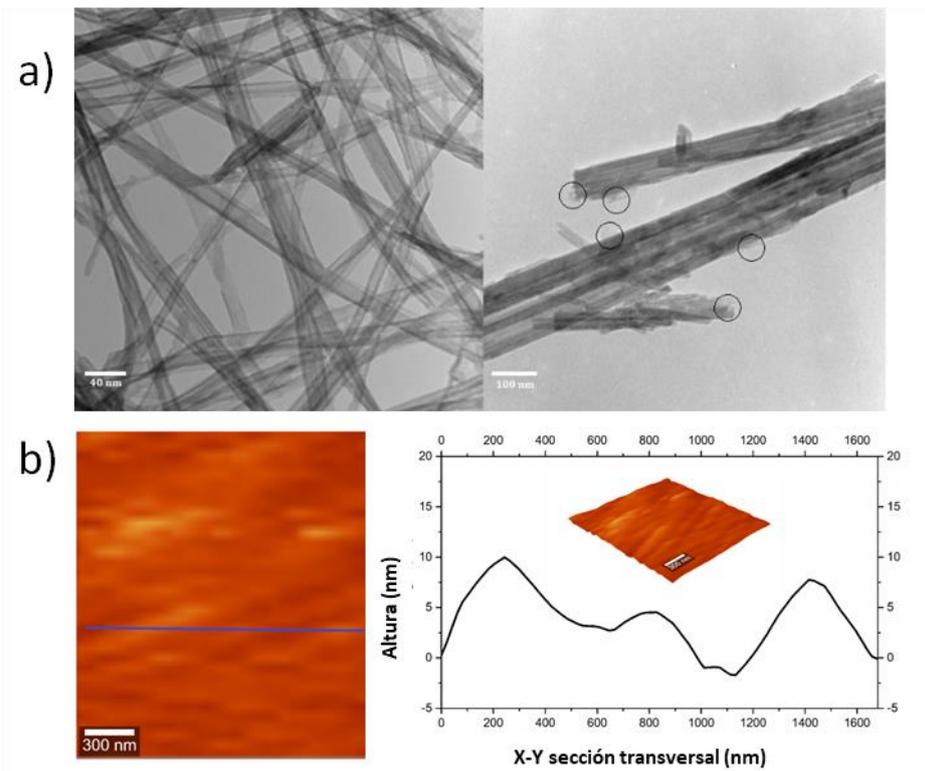
### 5.4.1 Caracterización estructural y morfológica de compósitos NaNT-NS-GQD

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) para nanotubos NaNT y los compuestos NaNT-NS-GQD 1%, NaNT-NS-GQD 5% y NaNT-NS-GQD 15% se muestran en la **Figura 5.14**. Las principales señales en el patrón ubicadas en  $\sim 9.2^\circ$ ,  $24.0^\circ$ ,  $28.6^\circ$  y  $48.3^\circ$  pueden asignarse a los planos de Bragg (100), (011), (111) y (020) de  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Una característica interesante es el aumento de la intensidad de un pico situado en  $\sim 18,0^\circ$  a medida que la cantidad de NS-GQD es mayor. Esta señal se puede atribuir a los planos de Bragg (002) de la fase que compone a los nanotubos de titanato de sodio. Es importante remarcar que el eje  $c$  corresponde a la dirección tangencial de los nanotubos, es decir, la dirección de menor coherencia. Por lo tanto, el aumento en la intensidad de este pico se puede atribuir a una especie de mecanismo de exfoliación inducido por los NS-GQD que actúan como un tensoactivo, intercalándose en el espacio entre capas. Además, la distancia de coherencia calculada para esta señal es de aproximadamente 24 nm, lo que es razonable para nanoláminas parcialmente desenvueltas, ya que este valor de distancia tiene un límite superior para el valor de desenrollo máximo posible de  $2\pi R \sim 40$  nm. Otra característica para tener en cuenta es el cambio hacia  $2\theta$  inferior en la señal (100) a medida que aumenta la cantidad de NS-GQD. Esto podría entenderse en términos del aumento de la distancia de los planos interlaminares de titanato como consecuencia de la pérdida de tensiones internas debido a la morfología tubular y la mayor relajación al desenvolverse.

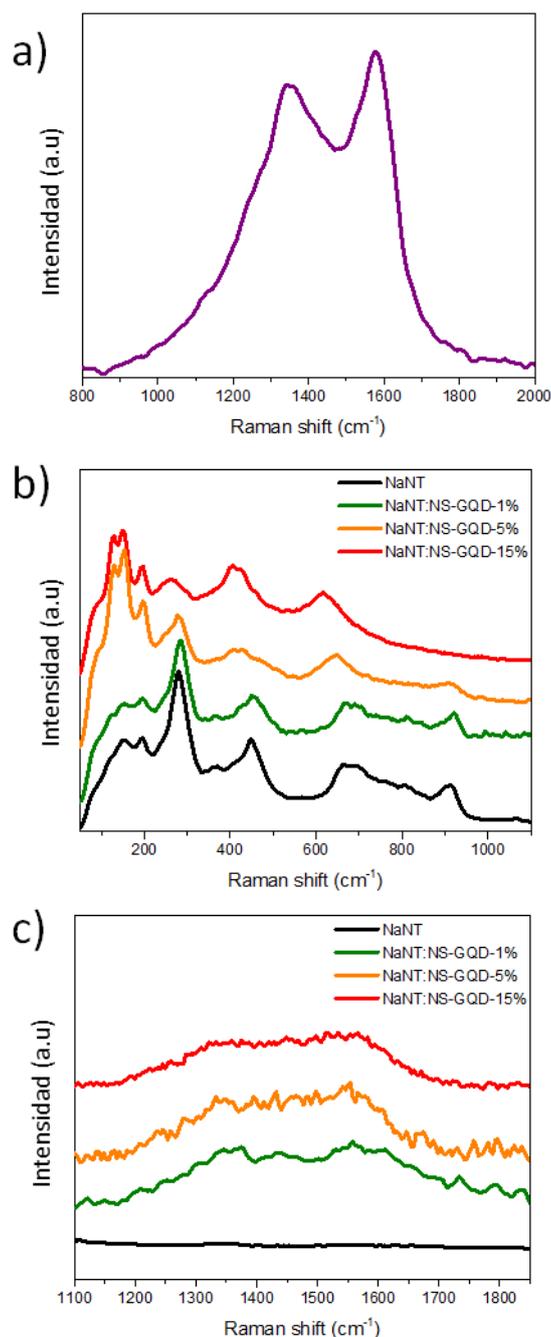


**Figura 5.14.** DRX para NaNT, NaNT:NS-GQD 1%, NaNT:NS-GQD 5% y NaNT:NS-GQD 15%.

Este desenrollado del tubo podría explicar la mayor coherencia debida a la creciente planaridad inducida de las capas de  $[\text{TiO}_5]$  en la dirección  $c$  al aumentar la cantidad de NS-GQD. Las imágenes de TEM, que se muestran en la **Figura 5.15**, presentan la comparación entre los nanotubos de NaNT y el nanocompuesto al 15 % de NaNT-NS-GQD. No se detectaron cambios significativos en la morfología de los tubos. Sin embargo, se observa algún tipo de texturización, cambios en la agregación de los tubos y exfoliación parcial en sus extremos en la muestra de NaNT-NS-GQD 15%, estas características son consistentes con la hipótesis de una fuerte interacción entre NaNT y NaNT-NS-GQD que puede conducir a una exfoliación parcial de los nanotubos. La imagen AFM y la sección transversal de altura seleccionada para la solución seca de NS-GQD se muestran en la **Figura 5.15** (panel inferior). Se observó la presencia de grupos de GQD de pocas capas. El espectro Raman para NS-GQD se muestra en la **Figura 5.16a**, y exhibe picos en  $\sim 1350$  y  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , asociados con los modos D y G de GQD, respectivamente, como se observa típicamente en la literatura [24, 28, 29].



**Figura 5.15.** a) Imágenes TEM de NaNT cristalino (izquierda) y NaNT-NS-GQD 15% (derecha) (panel superior). b) Imágenes AFM con sección transversal correspondiente para NS-GQD (panel inferior).



**Figura 5.16.** a) espectros Raman para NS-GQD, b) espectros Raman a 50-1100  $\text{cm}^{-1}$  y c) 1100-1900  $\text{cm}^{-1}$  para NaNT, NaNT-NS-GQD 1%, NaNT-NS-GQD 5% y NaNT- NS-GQD 15%.

La **Figura 5.16b** presenta la región de baja frecuencia de los espectros Raman para los compuestos NaNT y NaNT-NS-GQD caracterizados por la presencia de cinco bandas principales ubicadas en 170, 270, 440, 700 y 900  $\text{cm}^{-1}$ . Las primeras cuatro señales se pueden asociar con los modos de vibración de Ti-O-Ti en la capa  $[\text{TiO}_5]$ , y las que están por encima de 700  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen principalmente al modo de estiramiento terminal de Ti-O que, según se informa, es sensible a la presencia de especies cargadas adsorbidas

como ya se indicó. Los cálculos de espectros Raman del titanato en bulk se discutieron en el Capítulo 2 pero debido a la baja simetría de este cristal de titanato y la presencia de moléculas de agua estructurales, no es posible asignar los modos de vibración a la representación irreducible correspondiente. Cuando se aumentan las cantidades de NS-GQD, el pico Raman a  $900\text{ cm}^{-1}$  disminuye hasta desaparecer. Además, se observan cambios significativos en la región de  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $440\text{ cm}^{-1}$  y  $170\text{ cm}^{-1}$  hacia corrimientos Raman más bajos a medida que aumentan las cantidades de NS-GQD. La extinción de los modos de  $900\text{ cm}^{-1}$  puede estar relacionada con la fuerte interacción entre el Ti-O terminal y el NS-GQD. Es interesante notar que las características Raman obtenidas con el aumento del contenido de NS-GQD concuerdan bien con el desplazamiento parcial y el reordenamiento de las nanoestructuras titanato, como ya observaron Gao et al [34]. La **Figura 5.16c** presenta la región de frecuencia media de los espectros Raman para los compuestos NaNT y NaNT-NS-GQD caracterizados por la presencia de los modos típicos D y G atribuidos a los puntos cuánticos de grafeno para los compuestos y la esperada ausencia de cualquier señal para NaNT.

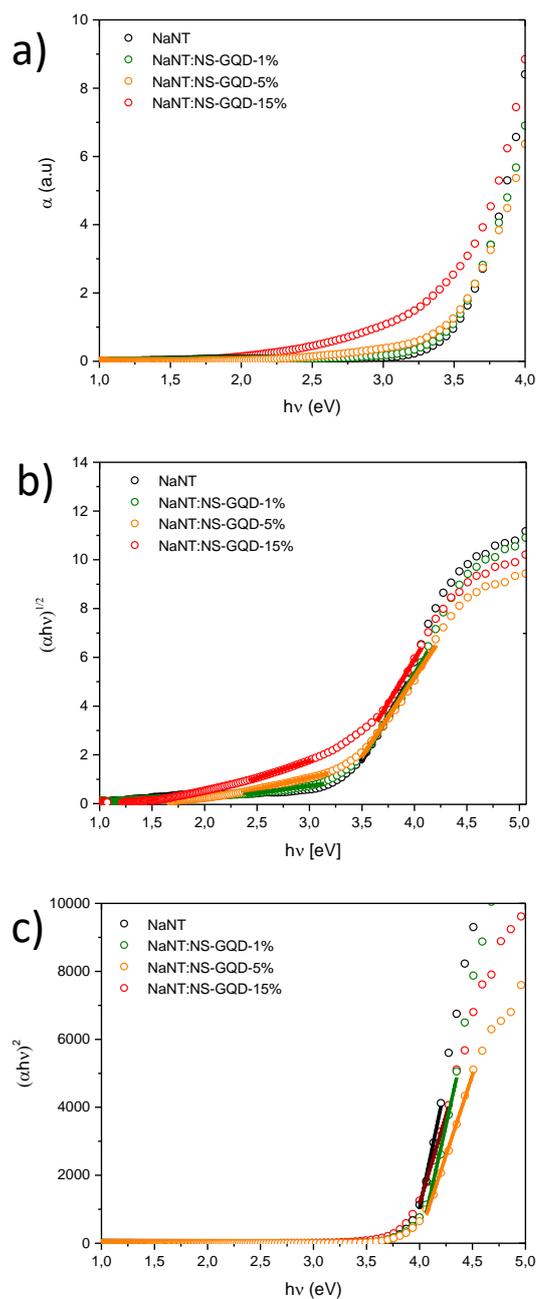
#### **5.4.2 Caracterización de propiedades ópticas y eléctricas de compósitos NaNT-NS-GQD**

Se realizaron mediciones de reflectancia difusa en los diferentes sistemas. El coeficiente de absorción se calculó según la relación de Kubelka-Munk (**Figura 5.17a**) y se obtuvieron los correspondientes gráficos Tauc considerando un comportamiento tanto indirecto (**Figura 5.17b**) como directo (**Figura 5.17c**), respectivamente. Es importante mencionar que se corrigió la absorción eliminando la señal de fondo. La **Figura 5.17 a)** presenta el coeficiente de absorción para NaNT y los compuestos NaNT-NS-GQD. Vale la pena notar que el borde de absorción se vuelve menos pronunciado a medida que aumenta la cantidad de NS-GQD, lo que podría interpretarse cualitativamente como un aumento en el desorden local en la estructura de titanato inducido por la presencia de NS-GQD. Además, se observa un aparente corrimiento hacia el rojo en el borde que sugiere una interacción importante entre NaNT y NS-GQD. Al analizar el comportamiento del band gap indirecto, es posible ver dos bordes de absorción diferentes. El de menor energía se puede atribuir a la absorción de la NS-GQD a  $1.8\text{ eV}$  y el segundo se puede atribuir a la brecha indirecta correspondiente a NaNT, que varía ligeramente de  $3.26\text{ eV}$  a  $3.16\text{ eV}$  para NaNT-NS-GQD-15. Las medidas de band gap directo muestran solo un borde que oscila entre  $3.88\text{ eV}$  y  $3.98\text{ eV}$ . La **Tabla 5.1** resume los intervalos de banda calculados.

El corrimiento hacia el rojo observado en los bordes de absorción se atribuye a la aparición de desorden en la estructura del titanato y la consiguiente aparición de niveles de impurezas en el gap más que a una modificación de la posición del borde. No se descartan efectos de band bending por la interacción con la nube  $\pi$  del NS-GQD.

**Tabla 5.1** – Resumen de cálculo de band gaps

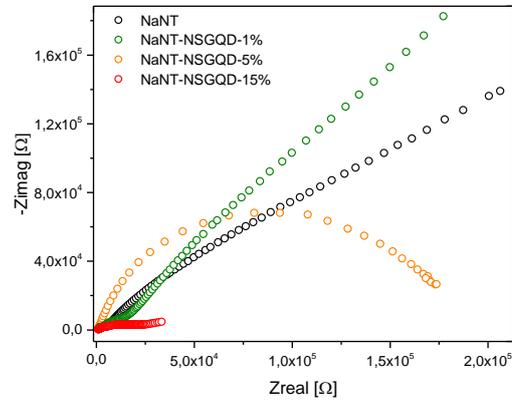
	<b>E<sub>g1</sub> Indirecto (eV)</b>	<b>E<sub>g2</sub> Indirecto (eV)</b>	<b>E<sub>g</sub> directo (eV)</b>
<b>NaNT</b>	--	3.26	3.93
<b>NaNT-NSGQD-1</b>	1.78	3.24	3.88
<b>NaNT-NSGQD-5</b>	1.89	3.20	3.99
<b>NaNT-NSGQD-15</b>	1.76	3.16	3.98



**Figura 5.17.** a) coeficiente de absorción, b) gráfico Tauc para gap indirecto y c) gráfico Tauc para gap directo (panel inferior) para NaNT, NaNT:NS-GQD -1 %, NaNT:NS-GQD -5 %, NaNT:NS-GQD -15 %.

La **Figura 5.18** presenta el diagrama de Nyquist para los compuestos NaNT y NaNT-NS-GQD medidos en condiciones de oscuridad para evaluar las propiedades eléctricas del material antes del ensamblaje de la celda solar. Es posible ver que a medida que aumenta la cantidad de NS-GQD, la resistencia en bulk del material compuesto disminuye drásticamente. Este hecho podría atribuirse a la interacción entre el NS-GQD y los

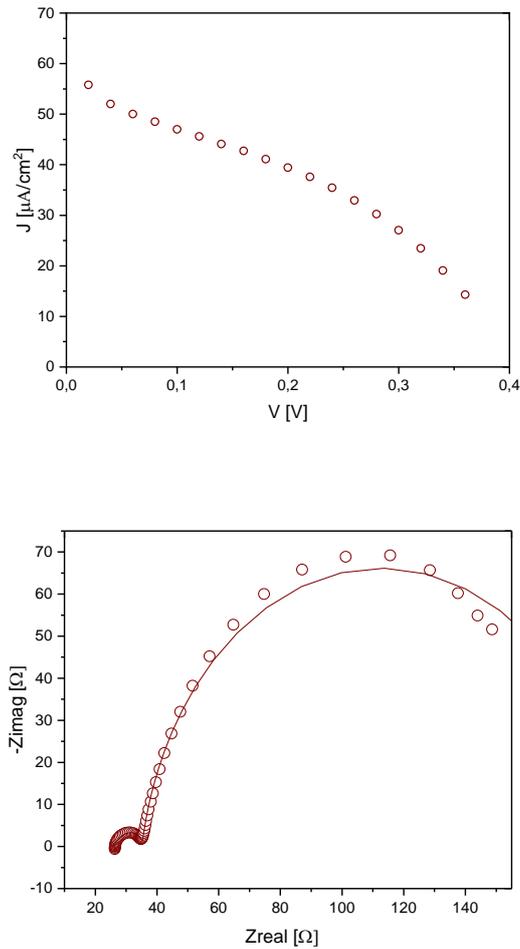
nanotubos de titanato que conducen a una mejora en la vía de conducción y, por tanto, a la mejora de la conductividad del portador de carga, en consonancia con las caracterizaciones anteriores.



**Figura 5.18.** Diagrama de Nyquist para compuestos NaNT y NaNT-NS-GQD.

### 5.4.3 Ensayo de prototipo de celda

Se preparó un prototipo de QDSSC utilizando NaNT-NS-GQD-15% como capa porosa. La densidad de corriente característica ( $J_{sc}$ ) y el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) produjeron  $J_{sc}=55 \mu A/cm^2$  y  $V_{oc}=0.40 V$ , respectivamente (0.01% de eficiencia). El rendimiento de la celda solar se exploró en términos del modelo de circuito abierto de Bisquert [35].



**Figura 5.19** a) curva IV para QDSSC b). Diagrama de Nyquist para QDSSC (círculos) y ajuste de circuito equivalente de BTO (línea continua).

**Tabla 5.2** – Parámetros de ajuste más relevantes para el modelo de circuito equivalente utilizado para modelar el QDSSC mediante análisis de espectroscopía de impedancia.

$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	$R_k$ ( $\Omega$ )	$R_w$ ( $\Omega$ )	$k_{\text{eff}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
26.7	5.80	152	10.0	1.0

La **Figura 5.19** presenta el diagrama de Nyquist para el QDSSC y los parámetros de ajuste más relevantes se muestran en la **Tabla 5.2**. El corrimiento de origen del primer arco de semicírculo se atribuye a  $R_1$ , que representa la resistencia debida a los contactos y es de aproximadamente 27  $\Omega$ . El arco de semicírculo pequeño de alta frecuencia se atribuye a la interfaz del electrodo de Pt con una resistencia característica de 6  $\Omega$  [35]. El arco de semicírculo principal se atribuye a la línea de transmisión BTO. El máximo del

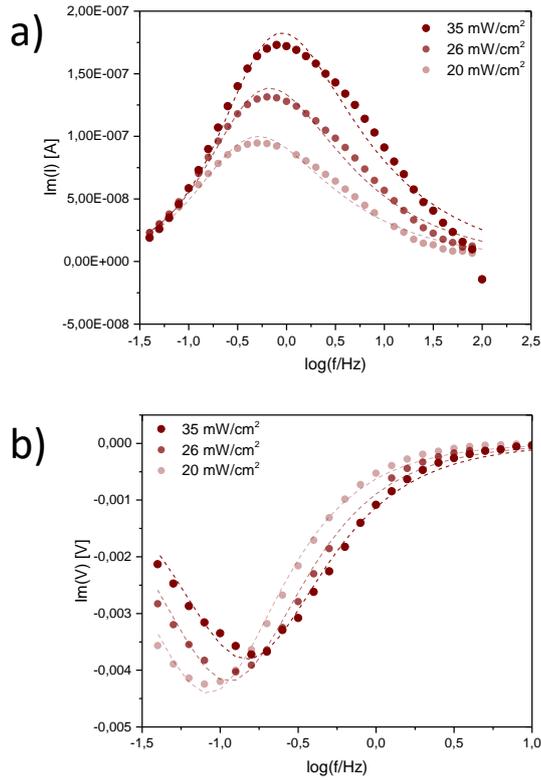
arco semicircular se obtiene a una frecuencia de 0.158 Hz lo que representa un tiempo de recombinación característico de 1.0 s, muy alto para este tipo de celdas solares [35, 36]. Sin embargo, vale la pena notar que esto también es consistente con un régimen de inyección de portador relativamente bajo. Otro parámetro importante es la relación característica  $R_k/R_w \approx 15$  en la línea de transmisión BTO. Esta relación se puede utilizar para estimar el coeficiente de difusión efectiva  $D_{eff}$  de acuerdo con la siguiente relación:

$$D_{eff} = \frac{R_k}{R_w} L^2 k_{eff} \quad (5.3)$$

$L$  representa el grosor de la capa y se estima aproximadamente en 120  $\mu\text{m}$  según el separador utilizado para construir el fotoánodo, lo que produce  $D_{eff} \approx 2,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , que nuevamente es un valor alto consistente con el alto tiempo de recombinación y bajo régimen de inyección. En este contexto es interesante estimar las concentraciones de electrones disponibles en el dispositivo según:

$$n_s = \frac{k_B T L}{q^2 A R_w D_{eff}} \quad (5.4)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $q$  es la carga fundamental y  $A$  es la superficie activa,  $n_s$  se estima en  $1.17 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , este valor es comparativamente bajo con otros dispositivos y es consistente con el alto valor del coeficiente de difusión y la elevada constante de recombinación. Este comportamiento se puede atribuir a una mala inyección de carga desde el NS-GQD al NaNT, aunque la resistencia eléctrica global se reduce probablemente debido a las características microestructurales inducidas por la interacción entre el NaNT y el NS-GQD. Complementariamente, la dinámica de transporte se estudió en términos de espectroscopías IMVS e IMPS, como se muestra en la **Figura 5.20**.



**Figura 5.20.** Parte imaginaria del espectro a) IMPS y b) IMVS (círculos) y su función de ajuste (líneas punteadas) para el QDSSC.

Para ello, el dispositivo se ilumina bajo una luz LED blanca modulada que conduce a una generación de portadores en exceso según la ecuación de continuidad [37], sin considerar la posibilidad de atrapamiento y liberación y considerando luz policromática según:

$$\frac{d\delta n}{dt} = \eta \int \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda + D_n \frac{d^2(\delta n)}{dt^2} - \frac{\delta n}{\tau} \quad (5.5)$$

Donde  $\delta n$  representa la concentración de portador en exceso,  $\eta$  representa la eficiencia del factor de fotogeneración del portador y  $\alpha$  la absorptividad del sistema,  $D_n$  es el coeficiente de difusión y  $\tau$  es el tiempo de recombinación. El QDSSC se iluminó bajo tres intensidades de iluminación diferentes y los tiempos de recombinación ( $\tau_{rec}$ ) y transporte ( $\tau_{trans}$ ) se obtuvieron a partir del ajuste de la parte imaginaria de la señal característica frente a la frecuencia [38]. Los tiempos característicos obtenidos y la eficiencia de recolección de carga estimada ( $\eta_{cc}$ ) y los coeficientes de difusión ( $D_{eff}$ ) se resumen en la **Tabla 5.3**.

**Tabla 5.3** –Parámetros relevantes para la celda QDSSC por IMPS/IMVS

	$\tau_{rec}$ (s)	$\tau_{trans}$ (s)	$\eta_{cc}$	$D_{eff}$ (cm <sup>2</sup> /s)
<b>35 mW/cm<sup>2</sup></b>	1.07	0.277	0.74	5.7x10 <sup>-4</sup>
<b>26 mW/cm<sup>2</sup></b>	1.37	0.377	0.73	6.5x10 <sup>-4</sup>
<b>20 mW/cm<sup>2</sup></b>	1.81	0.475	0.74	5.8 x10 <sup>-4</sup>

Los resultados obtenidos por estas técnicas son consistentes con los obtenidos por análisis de espectroscopia de impedancia. Los altos tiempos de recombinación y el coeficiente de difusión son consistentes con una alta eficiencia de recolección de carga en un bajo nivel de inyección de carga. No se observan diferencias dramáticas al variar la intensidad de la iluminación.

Teniendo en cuenta toda la caracterización anterior, las principales propiedades ventajosas de estos compuestos son la interesante mejora de las propiedades de transporte electrónico en comparación con los nanotubos de titanato de sodio prístinos. Por estas razones, consideramos que estos materiales también podrían explorarse por sus propiedades de transporte de electrones en celdas solares de perovskitas [39, 40].

## 5.5 Conclusiones parciales:

Se logró preparar compósitos de nanotubos de titanato de sodio con puntos cuánticos inorgánicos CuInS<sub>2</sub> (CIS) y puntos cuánticos grafénicos dopados con N y S (NS-GQD). En ambos sistemas fue posible verificar la formación de heteroestructuras en las que los puntos cuánticos interactúan con los nanotubos de titanato de sodio pero sin afectar en gran medida la estructura cristalina ni la morfología propia de los tubos a excepción de la posible exfoliación parcial de los nanotubos en función del contenido de NS-GQD.

En los sistemas estudiados de NaNT-CIS la íntima interacción con los nanotubos produce la aparición de un gap aparente único que disminuye en presencia de los puntos cuánticos inorgánicos. Además, se observa una dramática mejora en las propiedades eléctricas en los compósitos con CIS de mayor tamaño indicando que los mismos actúan como buenos interconectores dando lugar no sólo a una disminución en la resistencia de la unión de titanato-CIS. En estos sistemas no fue posible ensamblar una celda del tipo QDSSC que funcionara correctamente, posiblemente debido a la incompatibilidad del electrolito con los puntos cuánticos.

Por otra parte los sistemas NaNT:NS-GQD dieron lugar a una mejora de orden de magnitud en la conductividad eléctrica interpretada en términos de interacciones favorables entre el NS-GQD y el NaNT que actúan como conectores adecuados. Finalmente se ensayó un prototipo de celda QDSSC con una performance relativamente baja en términos de eficiencia, pero con un mecanismo de recolección de carga eficiente (0.74) y largos tiempos de recombinación ( $\sim 1$  s), lo que sugiere un adecuado transporte.

Estos sistemas podrían explorarse más a fondo para aplicaciones de capa de transporte de electrones para celdas solares de perovskitas con el fin de aprovechar las mejoras en el transporte de electrones observadas en ambos tipos de sistemas.

## 5.5 Referencias

- [1] A. Salant, M. Shalom, I. Hod, A. Faust, A. Zaban, U. Banin, Quantum dot sensitized solar cells with improved efficiency prepared using electrophoretic deposition, *Acs Nano*, 4 (2010) 5962-5968.
- [2] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y. Qiu, Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar energy materials and solar cells*, 90 (2006) 549-573.
- [3] R. Senthamarai, V. Madurai Ramakrishnan, B. Palanisamy, S. Kulandhaivel, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanostructures by green approach as photoanodes for dye-sensitized solar cells, *International Journal of Energy Research*, 45 (2021) 3089-3096.
- [4] L. Kang, Y. Guo, P. Miao, M. Sun, B. Song, P. Xu, X. Liu, Study of Surface Plasmon Assisted Reactions to Understand the Light-Induced Decarboxylation of N719 Sensitizer, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019 (2019) 23-28.
- [5] M. Booth, A.P. Brown, S.D. Evans, K. Critchley, Determining the concentration of CuInS<sub>2</sub> quantum dots from the size-dependent molar extinction coefficient, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 2064-2070.
- [6] T. Yukawa, K. Kuwabara, K. Koumoto, Electrodeposition of CuInS<sub>2</sub> from aqueous solution (II) electrodeposition of CuInS<sub>2</sub> film, *Thin Solid Films*, 286 (1996) 151-153.
- [7] R. Liu, Y. Liu, C. Liu, S. Luo, Y. Teng, L. Yang, R. Yang, Q. Cai, Enhanced photoelectrocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by CuInS<sub>2</sub> nanoparticles deposition onto TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 2434-2440.
- [8] J.-H. Yun, Y.H. Ng, S. Huang, G. Conibeer, R. Amal, Wrapping the walls of n-TiO<sub>2</sub> nanotubes with p-CuInS<sub>2</sub> nanoparticles using pulsed-electrodeposition for improved heterojunction photoelectrodes, *Chemical Communications*, 47 (2011) 11288-11290.
- [9] J.D. Roy-Mayhew, I.A. Aksay, Graphene materials and their use in dye-sensitized solar cells, *Chemical reviews*, 114 (2014) 6323-6348.
- [10] T. Jiang, L. Zhang, M. Ji, Q. Wang, Q. Zhao, X. Fu, H. Yin, Carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> nanotubes composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange dye, *Particuology*, 11 (2013) 737-742.
- [11] J. Ji, L.L. Zhang, H. Ji, Y. Li, X. Zhao, X. Bai, X. Fan, F. Zhang, R.S. Ruoff, Nanoporous Ni (OH)<sub>2</sub> thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor, *ACS nano*, 7 (2013) 6237-6243.
- [12] H. Tian, K. Shen, X. Hu, L. Qiao, W. Zheng, N, S co-doped graphene quantum dots-graphene-TiO<sub>2</sub> nanotubes composite with enhanced photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 691 (2017) 369-377.
- [13] S. Chinnusamy, R. Kaur, A. Bokare, F. Erogbogbo, Incorporation of graphene quantum dots to enhance photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub>, *MRS Communications*, 8 (2018) 137-144.
- [14] S. Kundu, P. Sarojinijeeva, R. Karthick, G. Anantharaj, G. Saritha, R. Bera, S. Anandan, A. Patra, P. Ragupathy, M. Selvaraj, Enhancing the Efficiency of DSSCs by the Modification of TiO<sub>2</sub> Photoanodes using N, F and S, co-doped Graphene Quantum Dots, *Electrochimica Acta*, 242 (2017) 337-343.
- [15] S.P. Lim, A. Pandikumar, H.N. Lim, R. Ramaraj, N.M. Huang, Boosting photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using silver nanoparticle-decorated N, S-Co-doped-TiO<sub>2</sub> photoanode, *Scientific reports*, 5 (2015) 1-14.
- [16] D.L. Mombrú Cruces, Nuevos nanocompuestos para celdas solares poliméricas: simulación, preparación, caracterización y evaluación de desempeño, (2022).
- [17] M. Esteves, D. Mombrú, M. Romero, L. Fernández-Werner, R. Faccio, A.W. Mombrú, Insights on the structural and electrical transport of sodium titanate nanotubes decorated with CuInS<sub>2</sub> quantum dots heterostructures, *Applied Surface Science*, 535 (2021) 147733.
- [18] M. Esteves, D. Mombrú, M. Romero, L. Fernández-Werner, R. Faccio, A.W. Mombrú, The structural, optical and electrical properties of sodium titanate nanotubes sensitized with

nitrogen/sulfur co-doped graphene quantum dots as potential materials for quantum dots sensitized solar cells, *Materials Today Electronics*, 3 (2023) 100029.

[19] K.-T. Kuo, D.-M. Liu, S.-Y. Chen, C.-C. Lin, Core-shell CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots assembled on short ZnO nanowires with enhanced photo-conversion efficiency, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 6780-6788.

[20] D. Qu, M. Zheng, P. Du, Y. Zhou, L. Zhang, D. Li, H. Tan, Z. Zhao, Z. Xie, Z. Sun, Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts, *Nanoscale*, 5 (2013) 12272-12277.

[21] J. Benbelgacem, A.B. Marai, R. Mendil, K. Medjnoun, K. Djessas, Z.B. Ayadi, Synthesis of CuInS<sub>2</sub> nanoparticles by solvothermal process using dimethylformamide as a solvent, *Journal of Alloys and Compounds*, 692 (2017) 966-971.

[22] E. Dutková, M.J. Sayagués, J. Briančin, A. Zorkovská, Z. Bujňáková, J. Kováč, P. Baláž, J. Ficeriová, Synthesis and characterization of CuInS<sub>2</sub> nanocrystalline semiconductor prepared by high-energy milling, *Journal of materials science*, 51 (2016) 1978-1984.

[23] V. Dzhegagan, B. Kempken, M. Valakh, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, D.R. Zahn, Probing the structure of CuInS<sub>2</sub>-ZnS core-shell and similar nanocrystals by Raman spectroscopy, *Applied Surface Science*, 395 (2017) 24-28.

[24] M. Esteves, L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, B. Montenegro, M. Belluzzi, M. Pistón, M.R. Chialanza, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Synthesis, characterization and simulation of lithium titanate nanotubes for dye sensitized solar cells, *Ceramics International*, 45 (2019) 708-717.

[25] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves, Alkali metal intercalated titanate nanotubes: a vibrational spectroscopy study, *Vibrational Spectroscopy*, 55 (2011) 183-187.

[26] R.A. Huggins, Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review, *Ionics*, 8 (2002) 300-313.

[27] J.T. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy, *Advanced materials*, 2 (1990) 132-138.

[28] C. Yim, N. McEvoy, H.-Y. Kim, E. Rezvani, G.S. Duesberg, Investigation of the interfaces in Schottky diodes using equivalent circuit models, *ACS applied materials & interfaces*, 5 (2013) 6951-6958.

[29] P. Ilaiyaraja, B. Rakesh, T.K. Das, P.S. Mocherla, C. Sudakar, CuInS<sub>2</sub> quantum dot sensitized solar cells with high VOC ≈ 0.9 V achieved using microsphere-nanoparticulate TiO<sub>2</sub> composite photoanode, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 178 (2018) 208-222.

[30] J.-Y. Chang, J.-M. Lin, L.-F. Su, C.-F. Chang, Improved performance of CuInS<sub>2</sub> quantum dot-sensitized solar cells based on a multilayered architecture, *ACS applied materials & interfaces*, 5 (2013) 8740-8752.

[31] B.R. Sankapal, D.B. Salunkhe, S. Majumder, D.P. Dubal, Solution-processed CdS quantum dots on TiO<sub>2</sub>: light-induced electrochemical properties, *RSC Advances*, 6 (2016) 83175-83184.

[32] V. González-Pedro, X. Xu, I. Mora-Sero, J. Bisquert, Modeling high-efficiency quantum dot sensitized solar cells, *ACS nano*, 4 (2010) 5783-5790.

[33] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York 1981, There is no corresponding record for this reference.[Google Scholar], 790-838.

[34] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, Crystal structures of titanate nanotubes: a Raman scattering study, *Inorganic chemistry*, 48 (2009) 1423-1432.

[35] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, S. Isoda, Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 13872-13880.

[36] T. Oekermann, D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, Electron transport and back reaction in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films prepared by hydrothermal crystallization, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 2227-2235.

- [37] L. Peter, K. Wijayantha, Intensity dependence of the electron diffusion length in dye-sensitised nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photovoltaic cells, *Electrochemistry communications*, 1 (1999) 576-580.
- [38] S. Kim, D. Hee Shin, C. Oh Kim, S. Seok Kang, S. Sin Joo, S.-H. Choi, S. Won Hwang, C. Sone, Size-dependence of Raman scattering from graphene quantum dots: interplay between shape and thickness, *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 053108.
- [39] S. Zheng, G. Wang, T. Liu, L. Lou, S. Xiao, S. Yang, Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells, *Science China Chemistry*, 62 (2019) 800-809.
- [40] M.F.M. Noh, C.H. Teh, R. Daik, E.L. Lim, C.C. Yap, M.A. Ibrahim, N.A. Ludin, A.R. bin Mohd Yusoff, J. Jang, M.A.M. Teridi, The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018) 682-712.



# **Capítulo VI: Intercambio iónico en nanotubos de titanato de sodio con litio y ensayos de preparación de nanoláminas de titanato de sodio y litio**

## **6.1 Introducción**

## **6.2 Metodología**

### **6.2.1 Síntesis de nanoestructuras LiNT**

### **6.2.2 Síntesis de nanoláminas de titanato de sodio**

### **6.2.3 Preparación de nanotubos de titanato de hidrogeno**

### **6.2.4 Preparación de nanoláminas de titanato de litio**

### **6.2.5 Caracterización estructural y morfológica**

### **6.2.6 Caracterización óptica y de dispositivo**

## **6.3 Discusión**

### **6.3.1 Estudio estructural y morfológico de nanotubos LiNT**

### **6.3.2 Propiedades ópticas de nanotubos de LiNT y HNT**

### **6.3.3 Prototipo fotovoltaico para LiNT**

**6.3.4 Ensayo de preparación de nanoláminas a partir de métodos hidrotermales.**

## **6.4 Conclusiones parciales**

## **6.5 Referencias**



## 6.1 Introducción

Como ya fue mencionado, los titanatos laminares tienen la capacidad de intercambiar iones presentes en el espacio interlaminar. Este es un aspecto adicional a considerar a la hora de modificar estructuralmente y, por ende, las propiedades del semiconductor.

Nuestro grupo de trabajo poseía experiencia previa en el estudio de titanatos de hidrógeno, modificando el postratamiento en la síntesis de los nanotubos de sodio. Luego de obtenido el sólido del hidrotermal, se hace un lavado adicional (estrictamente un intercambio iónico) en medio ácido para obtener los nanotubos de titanato de hidrógeno (HNT) [1, 2].

Durante mi tesina de grado también tuve la oportunidad de empezar a estudiar sistemas de titanatos de litio [3] que continuaron durante la primera fase del posgrado.

La motivación de estudiar titanatos de litio radica en que trabajos teóricos recientes han demostrado que la inserción de pequeños cantidades de litio mejora la conductividad del  $\text{TiO}_2$  al pasivar los llamados estados trampa, lo que disminuye la recombinación hueco-electrón y por ende debería repercutir en un mejor desempeño fotovoltaico [4].

En el presente capítulo se presenta la síntesis, caracterización estructural y física de los nanotubos de titanato de litio y unos ensayos preliminares de exfoliación de los mismos obteniendo nanoláminas de titanato de sodio y litio.

Los principales resultados reportados en este capítulo fueron publicados en [5].

## 6.2 Metodología

### 6.2.1 Síntesis de nanoestructuras LiNT

Los nanotubos de titanato de sodio (NaNT) se prepararon mediante síntesis hidrotermal, como se informó en el Capítulo 3 utilizando nanopolvo de anatasa comercial, óxido de titanio (IV) Sigma-Aldrich® (ID externo: 232033\_ALDRICH) como material precursor.

Se dispersó una cantidad de 1,25 g de  $\text{TiO}_2$  mediante agitación magnética en 75 mL de  $\text{NaOH}$  10 mol  $\text{L}^{-1}$  en un autoclave revestido de Teflon® (el factor de llenado del reactor fue 2/3). El reactor se mantuvo a 145 °C durante 24 h con agitación constante a 120 rpm y luego enfriado al aire hasta temperatura ambiente.

El sólido se separó mediante centrifugación. Luego, se realizaron once lavados con LiOH 0.1M en una proporción de 10 mL/0.1 g de sólido para favorecer el intercambio catiónico, los nanotubos se lavaron varias veces con agua destilada y se secaron durante 24 h a 80°C.

### **6.2.2 Síntesis de nanoláminas de titanato de sodio**

La síntesis de nanoláminas de titanato de sodio NaNS fue realizado por un método sonoquímico asistido por surfactante reportado por Gao et al [6]. El método consiste en dispersar 50mg en 50mL de solución de hidróxido de tetrabutil amonio TBAOH (10%*m/m* en agua). La suspensión es sonicada por una hora y luego es agitado por 3 a 5 días a 50°C. El sobrenadante se extrae y se lleva a sequedad para trabajar con el sólido resultante.

### **6.2.3 Preparación de nanotubos de titanato de hidrógeno**

Los HNT se sintetizaron mediante un método hidrotermal utilizando el nanopolvo de anatasa de TiO<sub>2</sub> comercial Sigma-Aldrich® "Titanium (IV) oxide, anatase" de (ID externo: 232033\_ALDRICH) como material precursor. Se dispersaron 1.25 g de TiO<sub>2</sub> en 75 mL de NaOH 10 M en un autoclave revestido de teflón (factor de llenado 2/3). El reactor se mantuvo a 150°C durante 24 hs con agitación a 120 rpm y el aire se enfrió a temperatura ambiente. El sólido se separó mediante centrifugación y luego se lavó minuciosamente con HCl 0.1 M y agua destilada. Finalmente, la muestra se secó a 70°C.

### **6.2.4 Preparación de nano láminas de LiNT a partir de síntesis hidrotermal.**

Se realizó un segundo tratamiento hidrotérmico dispersando 0.5g de HNT preparado en 75mL de LiOH 0.5M. El reactor se mantuvo a 120°C durante 24 hs con agitación a 165 rpm y el aire se enfrió a temperatura ambiente. El sólido se separó mediante centrifugación y luego se lavó minuciosamente con agua destilada. Finalmente, la muestra se secó a 70°C.

### **6.2.5 Caracterización estructural y morfológica**

El difractómetro utilizado fue el Rigaku Ultima IV usando radiación CuK $\alpha$ . Los datos fueron recogidos en el rango  $2\theta = 5.00-80.00^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  durante 40 s. Las mediciones de microscopía confocal Raman se realizaron en un sistema de imagen

confocal Raman WITec Alpha 300-RA. Los espectros Raman se recolectaron utilizando el promedio de un conjunto de 100 mediciones con un tiempo de integración de 0.25 s para cada espectro. Longitud de onda del láser de excitación fue de 532 nm, y la potencia se ajustó a 45 mW.

Se analizó la morfología y estructura de las nanoestructuras utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM-JEOL2100) con 200 kV de voltaje de aceleración. Para ello, las muestras se dispersaron en alcohol isopropílico y se depositaron sobre una rejilla cubierta por carbón perforado convencional.

El contenido de  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  se determinó mediante espectrometría de emisión atómica de llama (FAES) utilizando un espectrómetro Sherwood M360 con una llama de aire/propano en las líneas analíticas de 670.8 nm y 589.0 nm para Li y Na respectivamente (medido por el grupo de Química Analítica GATPREM, Facultad de Química, UdelaR).

La preparación de la muestra consistió en una fusión ácida con un exceso de sulfato de potasio ( $\text{KHSO}_4$ ) en proporciones 1:6 a 850 °C utilizando un crisol de cuarzo. Después de la fusión, la mezcla se mantiene durante una hora a 850 °C y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla fundida luego se disolvió con ácido sulfúrico 0.05M para evitar la hidrólisis y luego se realizaron determinaciones de Li y Na utilizando esta solución.

### **6.2.6 Caracterización óptica y de dispositivos**

La caracterización del band gap óptico se llevó a cabo por reflectancia estado sólido en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 35, con un Labsphere RSA-PE-20. Los valores de band gap se determinaron a partir de la Gráfico de Tauc, utilizando los espectros UV-vis en los que la absorción coeficiente varía en función de la frecuencia (medido por el Dr. Mauricio Rodríguez, CURE Rocha)

Los fotoelectrodos estaban compuestos por dos capas de semiconductores sobre la parte superior de un vidrio conductor FTO. La primera capa, consiste en una capa compacta de nanopartículas de anatasa usando el disponible comercialmente “Nanopolvo de óxido de titanio (IV)” (ID externo: 718467\_ALDRICH) depositado utilizando el método “Doctor Blade” con pequeñas cantidades de etileno glicol como surfactante y ácido acético. Se utilizó una “Cinta Mágica Scotch 3M” de 62.5  $\mu\text{m}$  como separador. Estas películas se sinterizaron a 400 °C durante 2 h. La segunda capa se aplicó utilizando el mismo método

de deposición con el LiNT obtenido y fue sinterizado a 110 °C durante 3 h. Para el caso de fotoelectrodo de anatasa se utilizó anatasa Sigma-Aldrich® óxido de titanio (IV) (ID externo: 232033\_ALDRICH) y fue sinterizado a 400 °C durante 3 h.

Después de eso, en ambos casos, los fotoelectrodos se sumergieron en una solución que contenía 10 mg de “DyeSol N719” colorante en 25 mL de etanol absoluto durante 12 h en oscuridad.

Se usó como contraelectrodo una película delgada de oro hecha por deposición catódica sobre vidrio conductor FTO. En la interfase entre ambos electrodos una solución de  $I^-/I_3^-$  en etanol absoluto (“DyeSol EL-14”) fue añadido. Las celdas solares intercaladas resultantes tenían un área activa de 4.35 cm<sup>2</sup>.

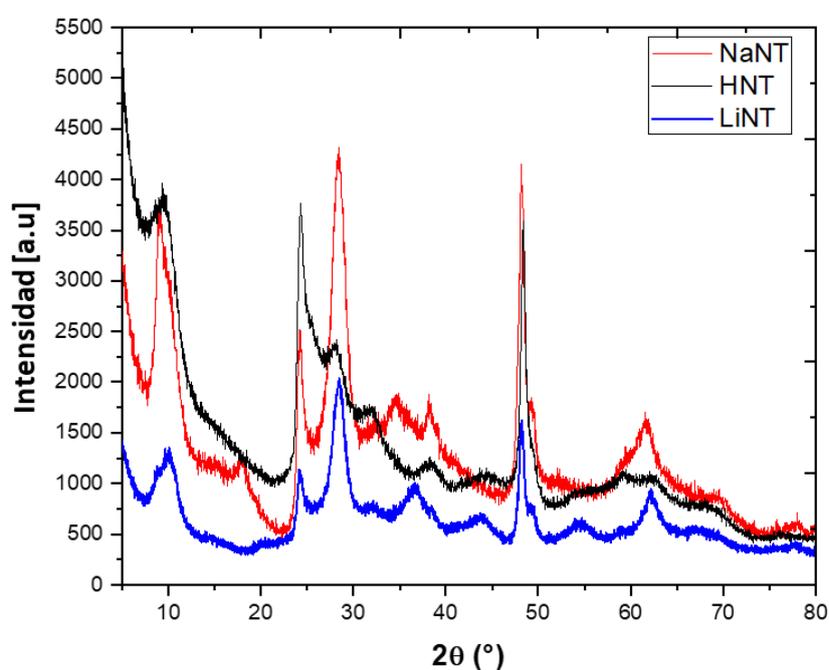
Las mediciones de espectroscopía de fotovoltaje de intensidad modulada (IMVS) se realizaron con una interfaz de potenciostato GAMRY 1010 con un escudo óptico y un conjunto de LED blanco cálido utilizando una corriente continua de 0.8 A y 80 mA de corriente alterna.

Las curvas de corriente-voltaje (I-V) de las celdas solares se realizaron bajo un simulador de luz solar LS1000-4S-005, con una lámpara Xe como fuente de luz y un filtro AM1.5 y utilizando un medidor de fuente (Keithley2400).

## 6.3 Resultados y Discusión

### 6.3.1 Estudio estructural y morfológico de nanotubos LiNT

La **Figura 6.1** muestra los patrones de difracción de las muestras NaNT, HNT y LiNT. Como se puede ver de los perfiles de difracción de las muestras, las estructuras LiNT y NaNT son isoestructurales mientras que la muestra HNT presenta un patrón de difracción similar, pero presenta un cambio significativo en las intensidades relativas en las señales próximas a  $2\theta = 25^\circ$  y  $2\theta = 30^\circ$ . Este cambio en las señales puede ser atribuido a la presencia de la fase de trititanato [1]. El cambio estructural entonces es atribuido al post-tratamiento de las muestras en medio ácido.



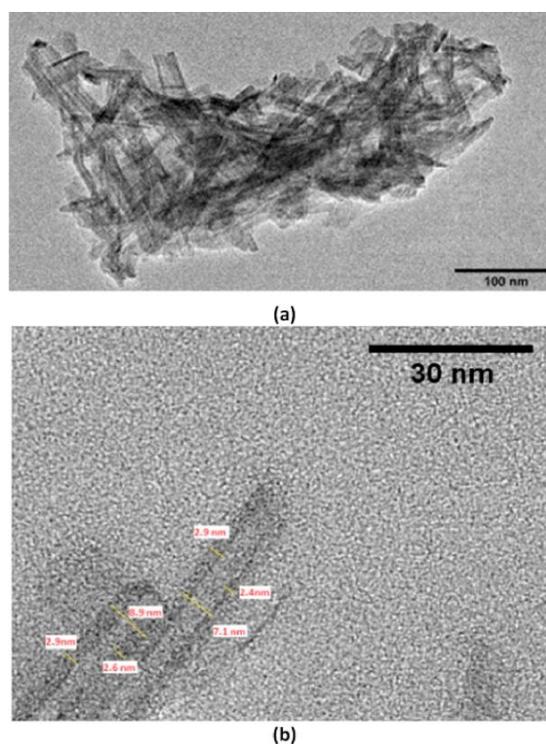
**Figura 6.1.** Patrones de difracción para muestras de NaNT, LiNT y HNT

A la hora de comparar la señal  $2\theta \approx 10^\circ$ , atribuida a la dirección radial del tubo (ver Capítulo 3) se puede estimar la distancia interplanar característica entre los planos Ti-O que constituyen las fases de los nanotubos bajo estudio y el ancho de pared del tubo. Por otra parte, de la señal  $2\theta \approx 45^\circ$  se desprende el tamaño de cristalita del nanotubo policristalino en la dirección axial. En la **Tabla 6.1** se resumen los parámetros antes mencionados para las diferentes fases.

**Tabla 6.1.** Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción

Parámetro	NaNT	LiNT	HNT
Distancia interplanar	0.98nm	0.88nm	0.97 nm
Ancho de pared	3.4 nm	3.2 nm	3.3 nm
Largo de cristalita	15.9 nm	23.3 nm	12.5 nm

La **Figura 6.2** presenta las imágenes TEM para LiNT y la **Tabla 6.2**.



**Figura 6.2.** Imágenes TEM para nanotubos LiNT agrupados (a) y para algunos nanotubos aislados (b)

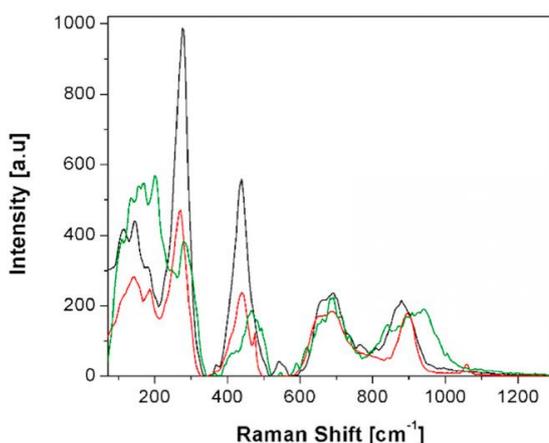
**Tabla 6.2.** Parámetros morfológicos extraídos de imágenes TEM

Parámetro	NaNT	LiNT	HNT
Ancho de pared	3.2 nm	3.0 nm	3.2 nm
Diámetro interno	3.0 nm	3.4 nm	5.5 nm
Diámetro externo	9.4 nm	9.4 nm	12.6 nm

Se calculó el contenido de litio y sodio presente en las muestras llamadas como LiNT. De acuerdo con los resultados de espectroscopía de emisión atómica el contenido de Li en la muestra es 2.75 % mientras que el de sodio es de 0.92%.

Lo que podría ser consistente con una fase  $Li_{1.82}Na_{0.18}Ti_2O_5 \cdot nH_2O$ . Cabe mencionar que el contenido de agua es incierto y que lo único que podemos desprender certeramente de este análisis es la relación Li/Na. De esta forma podemos concluir que hubo un exitoso intercambio catiónico entre el sodio y el Li.

La **Figura 6.3** presenta los espectros Raman comparados para los diferentes nanotubos (NaNT, HNT y LiNT). Como ya fue mencionado en el Capítulo 3, las tres primeras señales se pueden asociar a la vibración Ti-O-Ti en el  $TiO_5$  [8]. Las señales entre  $200\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir a las vibraciones de Ti-O-Ti dentro del poliedro  $[TiO_5]$ , incluyendo el desplazamiento de iones Li pero con una gran influencia de los átomos de Ti y O. Para la región de frecuencias por encima de  $700\text{ cm}^{-1}$ , los desplazamientos asociados se atribuyen principalmente a los átomos de Ti y O. Estos modos corresponden a los estiramientos Ti-O de enlaces terminales, que pueden ser sensibles a la presencia de cationes adsorbidos. Al comparar los espectros Raman para diferentes cationes (Na, Li, H) se observa un cambio en la señal de dicho modo hacia frecuencias más bajas como puede verse en la **Figura 6.3**. El efecto polarizador de los iones resta la densidad electrónica del enlace Ti-O, debilitándolo y produciendo un desplazamiento hacia menores números de onda a medida que aumenta el poder de polarizante del catión [9].

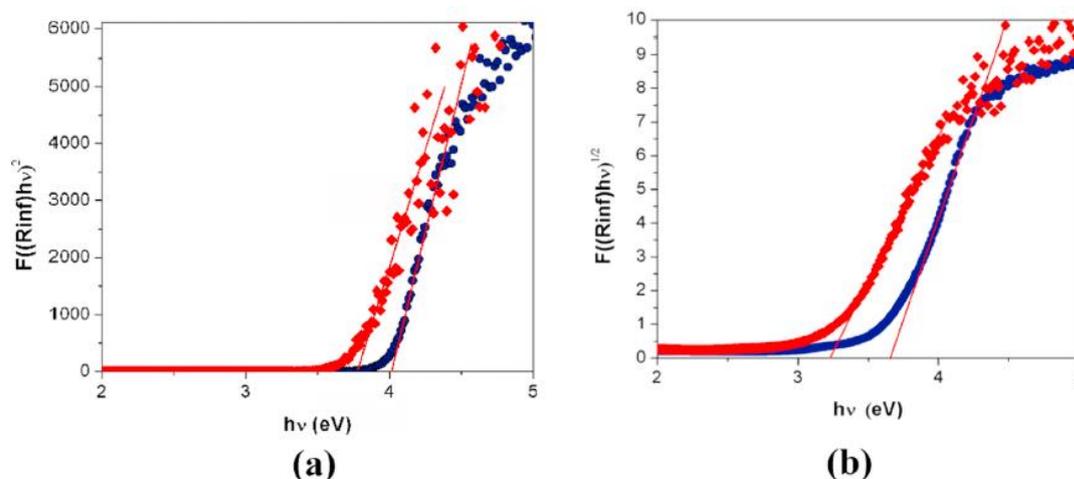


**Figura 6.3.** Espectros Raman para NaNT (rojo), LiNT (negro) y HNT (verde).

### 6.3.2 Propiedades ópticas de nanotubos de titanato de litio e hidrógeno

La **Figura 6.4** muestra la comparación entre el gráfico Tauc para LiNT y HNT considerándolos como semiconductores de gap directo (a) o indirecta (b), respectivamente.

Para el caso directo se observa que las energías de gap son 4.0 eV y 3.8 eV para LiNT y HNT, respectivamente, y al considerar el gap indirecto la energía de gap es 3.7 eV y 3.3 eV para LiNT y HNT respectivamente.



**Figura 6.4.** a) Gráfico de Tauc para LiNT (azul) y HNT (rojo) considerando y (b) para gap indirecta. La trama se obtuvo realizando el tratamiento Kubelka Munk (K-M) de los espectros de reflectancia.  $F(R_{\infty}hv)$  es la función K-M entendida como el cociente  $\frac{\alpha}{s}$ .

La **Tabla 6.3** compara los band gaps de los diferentes titanatos bajo estudio.

**Tabla 6.3.** Comparación de los valores de energía de gap para los diferentes titanatos

Sistema	$E_g$ directo	$E_g$ indirecto
NaNT	3.9 eV	3.3 eV
LiNT	4.0 eV	3.7 eV
HNT	3.8 eV	3.3 eV

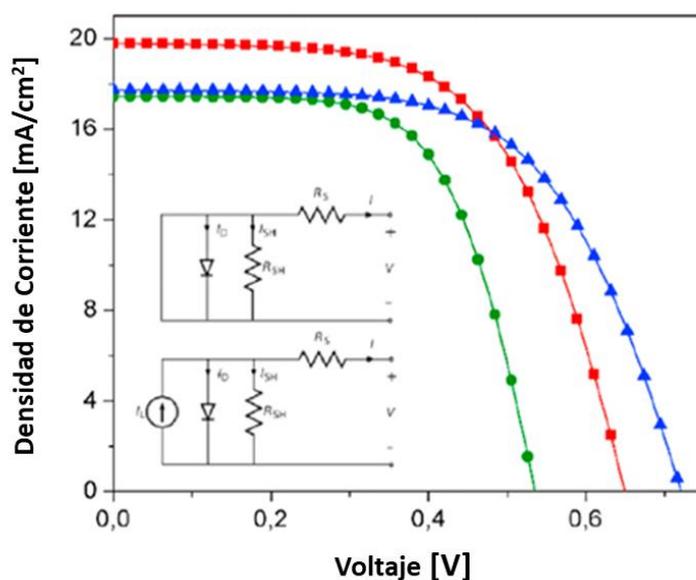
En términos generales uno podría decir que el gap de los nanotubos de titanato de litio se ve incrementado en comparación con los de sodio e hidrógeno. Esto puede ser interpretado en términos de un mayor potencial electrostático que sienten los electrones,

debido al fuerte poder polarizante del ion  $\text{Li}^+$  reforzado por su elevada relación carga/radio.

### 6.3.3 Prototipo fotovoltaico para LiNT

La **Figura 6.5** presenta las curvas I-V para DSSC usando anatasa y LiNT, incluyendo los correspondientes modelos del circuito equivalente en cada caso y La **Tabla 6.4** resume los parámetros de ajuste finales. Se incluye la comparación de la celda LiTNT con la correspondiente utilizando nanotubos HNT y nanopartículas de anatasa. En el caso de la anatasa, la celda DSSC desarrolla una eficiencia de  $\sim 6.0\%$  y la utilización de LiNT o HNT como fotoelectrodos permite una mejora de todas las celdas fotovoltaicas relevantes parámetros de eficiencia, con una eficiencia de  $\sim 7.7\%$ .

Se observa que el LiTNT – DSSC muestra una mejora en voltaje de máxima potencia ( $V_{\text{max}}$ ) incluso superior a la obtenida anteriormente para HNT [2]. Sin embargo, la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{\text{sc}}$ ) y la densidad de corriente máxima ( $J_{\text{max}}$ ) es mejor en el caso de HNT



**Figura 6.5.** Curvas IV para celdas con fotoánodos a base de anatasa (verde), LiNT(azul) y HNT (rojo).

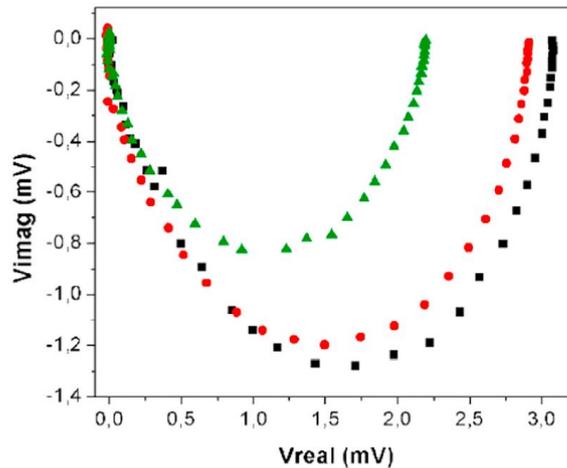
En cuanto a las resistencias de las celdas, la **Tabla 6.4** incluye el efecto de resistencia en serie y en derivación ( $R_s$  y  $R_{sh}$ ). La resistencia en serie debe ser lo más bajo posible, y se

espera que la resistencia de derivación ( $R_{sh}$ ) sea muy alto, para reducir el camino electrónico alternativo en el fotoelectrodo.

**Tabla 6.4.** Parámetros extraídos del ajuste del circuito modelo a la curva IV experimental.

	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ (k $\Omega$ )	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{max}$ (V)	FF	$\eta$ %
<b>LiNT</b>	0.8	7.1	17.73	0.72	15.29	0.51	0.61	7.73
<b>HNT</b>	14.6	1.3	19.89	0.65	17.39	0.44	0.59	7.71
<b>Anatasa</b>	15.7	2.6	17.56	0.53	15.91	0.37	0.64	5.96

Por último, para caracterizar los tiempos de recombinación se realizaron medidas IMVS para intentar evaluar la capacidad del litio para pasivar los estados impureza de acuerdo con los estudios teóricos previos. La **Figura 6.6** muestra los gráficos de Nyquist para las tres celdas.



**Figura 6.6** Gráficos de Nyquist para IMVS para muestras de anatasa (verde), LiNT (negro) y HNT (rojo)

Los tiempos de recombinación extraídos quedan resumidos en la **Tabla 6.5**, y se observa que los tiempos de recombinación aumentan para LiNT, lo que podría ser una señal de que el litio efectivamente ayuda a pasivar los estados trampa en el semiconductor.

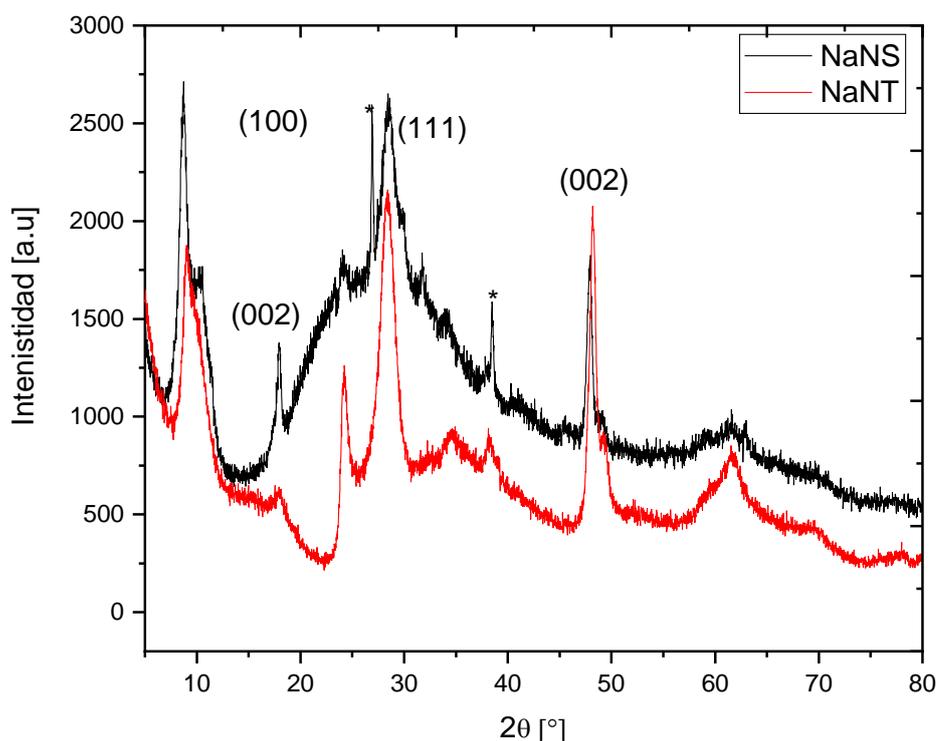
**Tabla 6.5.** Tiempos de recombinación para celda con fotoánodo a base de anatasa, HNT y LiNT.

<b>Sistema</b>	<b><math>\tau_{rec}</math></b>
<b>Anatasa</b>	5.0 ms
<b>HNT</b>	8.0 ms
<b>LiNT</b>	10.0 ms

Cabe mencionar que estas celdas fueron construidas con otro lote de vidrios FTO (provenientes de la empresa Dye-Sol), lo que podría explicar que el contraelectrodo de oro no se disolviera al entrar en contacto con el electrolito. Por lo que estas celdas además de poseer un FTO diferente poseen un contraelectrodo diferente al platino utilizado en las celdas antes discutidas.

#### **6.4 Ensayo de exfoliación de nanotubos NaNT**

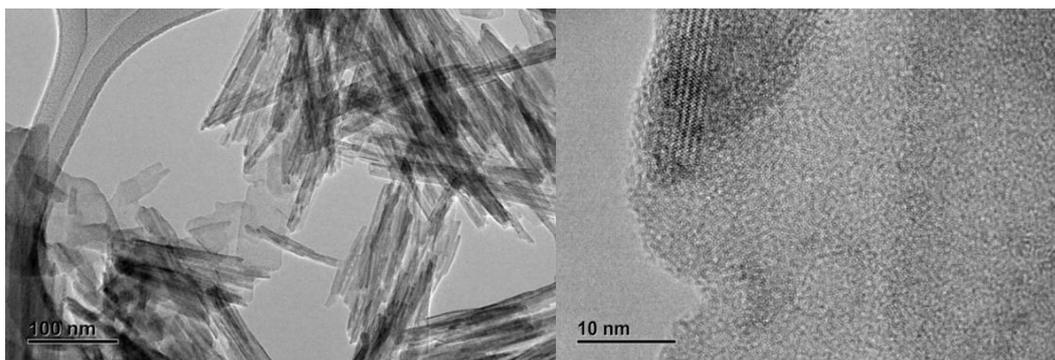
La **Figura 6.7** muestra el patrón de difracción de la muestra NaNT sometida al tratamiento sonoquímico asistido por surfactante que será detallado más adelante en la sección 7.2.3. Luego de este tratamiento obtenemos una muestra que llamaremos NaNS.



**Figura 6.7.** Patrón de difracción para la muestra NaNS. Con \* se muestran las señales características del óxido  $Ti_3O_5$ .

El patrón de difracción de rayos X muestra la presencia de una fase amorfa, picos característicos del dititanato de sodio ya estudiado con la presencia adicional de unos picos finos atribuidos a la presencia de la fase monoclinica  $C2/m$  del  $Ti_3O_5$  [10]. Es interesante observar la señal presente  $2\theta \approx 18^\circ$  correspondiente a la familia (002) tiene una señal de intensidad significativa, lo cual está en concordancia con la aparición de coherencia a lo largo del eje  $c$  producto del desenrollamiento del nanotubo. El desdoblamiento en la señal (100) quizás pueda atribuirse a la coexistencia de nanorods

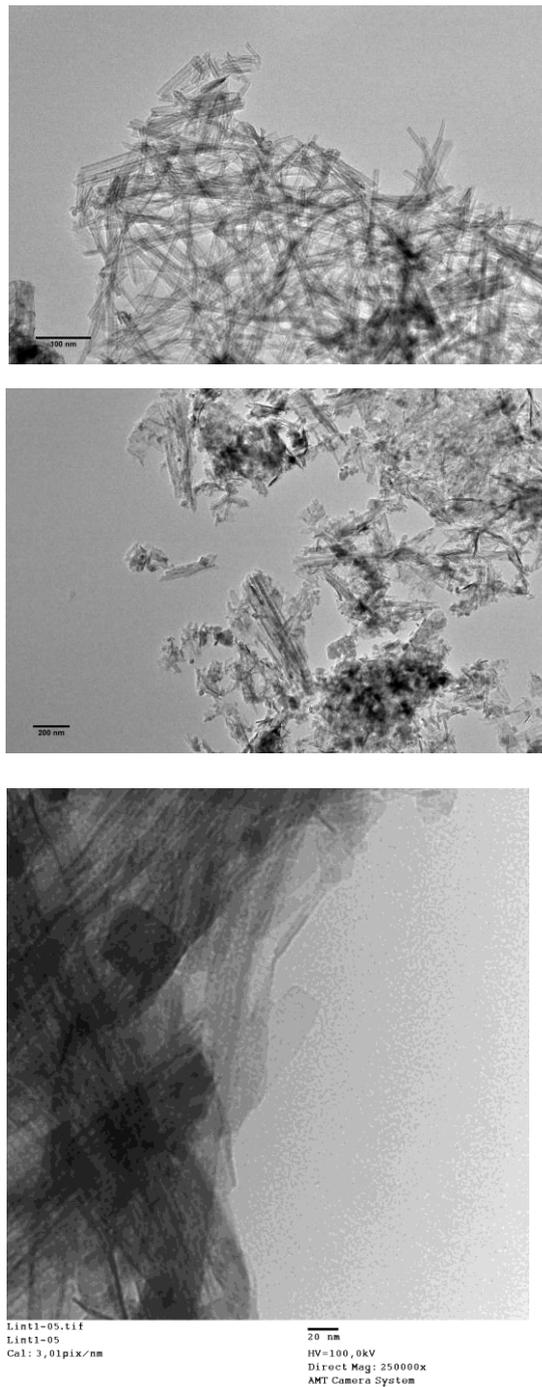
La **Figura 6.8** muestra la presencia de algunas nanoláminas mezcladas con nanotubos, evidenciando que el exfoliado no es total. Además, en difracción se constata la presencia de una nueva fase.



**Figura 6.8.** Imágenes TEM de nanoláminas de NaNT mezclado con nanotubos de titanato de sodio rotos.

#### **6.3.4 Ensayo de preparación de nanoláminas de LiNT a partir de métodos hidrotermales:**

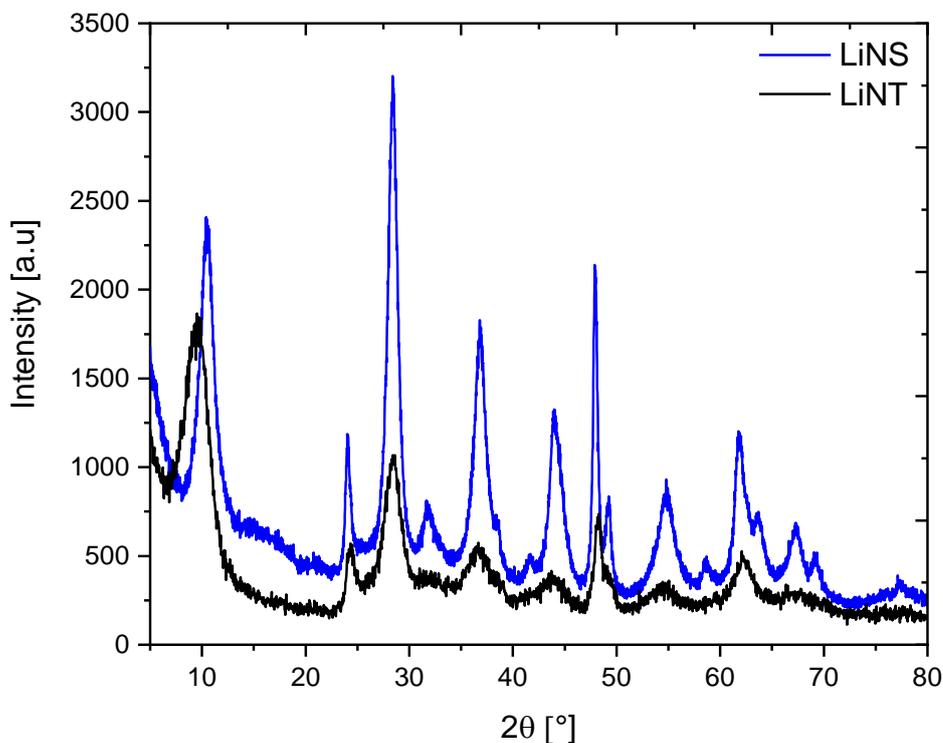
Se sometieron nanotubos de titanato de hidrógeno a un tratamiento hidrotermal en medio alcalino con LiOH. Las nanoestructuras resultantes de dicha síntesis pueden ser observadas en la **Figura 6.9**. La **Figura 6.9 a)** muestra las nanoestructuras de titanato de hidrógeno, mayoritariamente nanotubos, mientras que en las **Figuras 6.9 b)** y **c)** se evidencia la aparición de nanoláminas denotadas como LiNT.



**Figura 6.9** a) imágenes TEM de HNT b) imágenes TEM producto de síntesis luego de tratamiento hidrotérmico de HNT c) Nanoláminas LiNT.

Es interesante pensar que en esta estrategia sintética no necesariamente se da el desenrollamiento de los nanotubos como era de esperarse en el caso de la exfoliación sonoquímica ensayada en el apartado anterior. En los tratamientos hidrotérmicos es posible que se den procesos de disolución y recristalización, por lo que la fase obtenida

no necesariamente sea la misma. Sin embargo, se ve en la **Figura 6.10** que la mezcla de nanotubos y nanolaminas denotada como LiNS son isoestructurales a los nanotubos LiNT antes obtenidos, salvo por el mayor grado de cristalinidad (evidenciado en señales más angosta).



**Figura 6.10.** Comparación de patrones de difracción para las muestras LiNS y LiNT.

La mayor diferencia en los patrones de difracción se observa en la señal que se encuentra en  $2\theta \approx 10^\circ$ , atribuible a diferentes grados de hidratación entre las láminas.

En este caso también se estudió el contenido de Li y Na por espectroscopia atómica de emisión de llama. En este caso, no era trivial asumir que el Li se intercala en el espacio interlaminar. Así fue como se determinaron porcentajes de litio y sodio de 3.83% m/m y 0.11% m/m respectivamente. De acuerdo con estos resultados, se propone la composición  $\text{Li}_{1.98}\text{Na}_{0.02}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Si bien en este método de síntesis no aparecen fases secundarias detectables, cabe mencionar que no se logra obtener una buena homogeneidad en las nanoestructuras presentes en las muestras.

## 6.4 Conclusiones parciales

Se logró sintetizar nanotubos de titanato de Li y caracterizarlos estructuralmente. Se observó que las nanoestructuras de titanato de litio LiNT, son isoestructurales con los de titanato de sodio NaNT ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), pero no así con los titanatos de hidrógeno HNT. La única diferencia entre ellos radica en el post tratamiento de las muestras NaNT o bien con un lavado básico (LiNT) o bien un lavado ácido (HNT).

Se ensayaron los nanotubos de titanato de hidrógeno y de litio en celdas solares con FTO Dye-Sol y empleando como contraelectrodo Au. En estas condiciones se logró obtener celdas de una eficiencia de 7.7%. Este tipo de celda está caracterizada por un elevado voltaje de circuito abierto de 0.72 V con una buena eficiencia de conversión ampliamente superior al prototipo de anatasa (6.0 %) y prácticamente igual a los de titanato de hidrógeno obtenidos por el grupo anteriormente.

La construcción de las celdas solares es clave en el desempeño de las mismas y no solo depende del semiconductor, sino también de los contraelectrodos y de los sustratos FTO. Por esta razón, estas celdas no son comparables con las que se han estudiado en el resto de esta tesis. Para evaluar la influencia de las modificaciones del material semiconductor en el desempeño de las celdas, en cada caso se compara con celdas en base a anatasa comercial realizadas utilizando las mismas variables de construcción y medidas en las mismas condiciones. Estas condiciones, por distintos motivos, han ido variando a lo largo de la tesis.

Se ensayaron dos rutas sintéticas que condujeron a la formación de nanoláminas de sodio y litio. Sin embargo, estas láminas no se pudieron obtener puras en ninguno de los dos casos. En el primero se presenta además la presencia de un óxido  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  y en la segunda ruta se obtiene una mezcla de nanoestructuras formada por nanoláminas y nanotubos.

## 6.5 Referencias

- [1] L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, B. Montenegro, M. Romero, H. Pardo, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Characterization of titanate nanotubes for energy applications, *Journal of Energy Storage*, 12 (2017) 66-77.
- [2] F. Pignanelli, L. Fernández-Werner, M. Romero, D. Mombrú, M.A. Tumelero, A.A. Pasa, E. Germán, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Hydrogen Titanate Nanotubes for Dye Sensitized Solar Cells Applications: Experimental and Theoretical Study, *Materials Research Bulletin*, (2018).
- [3] M. Esteves, NANOESTRUCTURAS DE TITANATOS DE LITIO PARA USO EN CELDAS SOLARES DE SENSIBILIZACIÓN ESPECTRAL, in: *Facultad de Química-Udelar, Udelar*, 2017.
- [4] L.-k. Tsui, M. Saito, T. Homma, G. Zangari, Trap-state passivation of titania nanotubes by electrochemical doping for enhanced photoelectrochemical performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 360-367.
- [5] M. Esteves, L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, B. Montenegro, M. Belluzzi, M. Pistón, M.R. Chialanza, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Synthesis, characterization and simulation of lithium titanate nanotubes for dye sensitized solar cells, *Ceramics International*, 45 (2019) 708-717.
- [6] T. Gao, Q. Wu, H. Fjellvåg, P. Norby, Topological properties of titanate nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 8548-8552.
- [7] A. Berni, M. Mennig, H. Schmidt, *Doctor blade*, Springer, 2004.
- [8] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 20382-20386.
- [9] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves, Alkali metal intercalated titanate nanotubes: a vibrational spectroscopy study, *Vibrational Spectroscopy*, 55 (2011) 183-187.
- [10] S. Andersson, B. Collen, G. Kruuse, U. Kuylenstierna, A. Magneli, H. Pestmalis, S. Åsbrink, Identification of titanium oxides by X-ray powder patterns, *Acta Chemica Scandinavica (Denmark) Divided into, Acta Chem Scand, Ser A and Ser B*, 1 (1957).

# **Capítulo VII: Modelado de sistemas de baja dimensionalidad con entornos [TiO<sub>5</sub>]**

## **7.1 Introducción**

## **7.2 Metodología**

## **7.3 Discusión**

### **7.3.1 Modelo Estructural**

### **7.3.2 Propiedades Mecánicas y enlace**

### **7.3.3 Propiedades ópticas y electrónicas**

### **7.3.4 Evaluación de la capacidad de sensibilización**

## **7.4 Conclusiones**

## **7.5 Referencias**



## 7.1 Introducción

Los sistemas unidimensionales de dióxido de titanio y titanatos son interesantes para el estudio fundamental de las propiedades físicas y químicas en la nanoescala. Estos sistemas representan el primer modelo para entender la estructura electrónica de los titanatos de mayor dimensionalidad con diferentes entornos de coordinación del Ti, en particular entornos  $[\text{TiO}_5]$  como los que se vinieron explorando a lo largo de esta Tesis.

Las propiedades fisicoquímicas de estos sistemas unidimensionales son únicas en comparación con el material en bulk precursor debido a un aumento en el área superficial y efectos de confinamiento cuántico, lo que conduce a una amplia gama de propiedades emergentes [1]. Además, las nanoestructuras unidimensionales han llamado la atención debido al intento de mejorar la movilidad direccional de los electrones, así como disminuir los contactos entre cristalitas, reduciendo la probabilidad de recombinación y por lo tanto acelerando el transporte de electrones como se observa en nanorods y nanotubos [2, 3].

Alcanzando el máximo de miniaturización, hace algunos años se reportó la síntesis de hilos atómicos de  $\text{TiO}_2$  anatasa de pocos angstroms de diámetro ( $\sim 4$  a  $5 \text{ \AA}$ ) y dirección de crecimiento  $[001]$  [4]. Unos años más tarde, el titanato de potasio,  $\text{K}_2\text{TiO}_3$ , con una estructura de cadena de poliedros  $\text{TiO}_5$ , fue exfoliado en una solución acuosa de ácido nítrico por Yuji Masubuchi *et al* [5] obteniéndose nanohilos  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ . En ese trabajo los autores caracterizaron experimentalmente el material así obtenido y propusieron un mecanismo de exfoliación para la obtención de estos nanohilos. En este nivel extremo de miniaturización, casi todos los átomos se encuentran en la superficie del material, por lo que las propiedades dependientes de la superficie y los efectos cuánticos cobran aún más importancia.

Hasta donde sabemos, no se realizaron más estudios sobre este sistema de nanohilos  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , formado por poliedros  $[\text{TiO}_5]$ , por lo que se propone un modelo computacional a través de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) [6, 7] para explorar y comprender los componentes estructurales, mecánicos, electrónicos y ópticos de este material unidimensional. Este modelo es una herramienta interesante para comprender los aspectos fundamentales del arreglo  $[\text{TiO}_5]$  y eventualmente podría ser transferido a otros sistemas de titanatos, especialmente a los sistemas de poliedros de  $[\text{TiO}_5]$  como

$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [8] entre otros, que podrían tener propiedades interesantes para aplicaciones en energía.

Además, también es interesante explotar esta nanoestructuración extrema para posibles aplicaciones de energía solar. Es por eso que en base a las propiedades electrónicas derivadas de los cálculos DFT se decidió explorar la capacidad sensibilizante de este material con catecol como modelo colorante para evaluar su potencial por SCC-DFTB [9].

Los principales resultados de este capítulo fueron publicados en la siguiente referencia [10]

## 7.2 Metodología

La simulación de la estructura electrónica del nanohilo de  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  se realizó utilizando métodos *ab initio* dentro de la Teoría funcional de la densidad (DFT) [6, 7]. Los cálculos se realizaron a través del código VASP (Vienna ab initio Simulation Package) [11-15] Se empleó el método de onda aumentada del proyector (PAW) [15] para tener en cuenta la interacción del núcleo de ion-electrón, utilizando la función de correlación de intercambio GGA (Generalized Gradient Approximations) con la parametrización PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [16]. Se utilizaron potenciales PAW-PBE con los siguientes electrones de valencia: Ti ( $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ), O ( $2s^2 2p^4$ ) y H ( $1s^1$ ). Teniendo en cuenta que la fuerte interacción de Coulomb in situ de los electrones localizados en los óxidos de metales de transición no está adecuadamente descrita por el enfoque GGA (y LDA) y afecta la estructura electrónica, se utilizó el método GGA+U propuesto por Dudarev *et al* [17] para obtener un mejor modelo de la estructura electrónica. Se seleccionó la repulsión coulombiana efectiva in situ  $U_{\text{eff}} = U - J = 5$  eV para los estados Ti-d, como se informó anteriormente se aplicó al titanato de hidrógeno análogo [18]. Como consecuencia de esta corrección, se permite que el ancho del band gap tome valores más cerca del experimental sin la inclusión de otros enfoques computacionales altamente exigentes. Esta metodología se ha aplicado con éxito en informes anteriores a una serie de polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , H-Titanatos, Na-Titanatos y Li-Titanatos [17-20].

El muestreo de cuadrícula de espacio k utilizado fue  $1 \times 1 \times 16$  y se seleccionó una energía de corte para la expansión de onda plana de 499 eV en todos los cálculos. Para la simulación, se seleccionó un espacio de vacío de 15 Å de acuerdo con trabajos anteriores

en las direcciones no periódicas para evitar la interacción hilo-hilo, este vacío se utilizó con éxito en trabajos anteriores [17-19].

La estructura se optimizó hasta que las fuerzas en todos los átomos fueran inferiores a 0.01 eV/Å, y la celda unitaria se optimizó hasta que las componentes del tensor de tensiones fueran inferiores a 1 kBar.

Después de obtener la celda unitaria totalmente optimizada y las posiciones atómicas, la determinación de la información vibratoria se llevó a cabo mediante la Teoría de la Perturbación del Funcional de la Densidad (DFPT) [21-23], seguida de un procesamiento posterior mediante el código Phonopy [24, 25].

El modelo estructural se obtuvo a partir de K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> [26] en bulk y se hidrogenó para compensar la carga negativa en la cadena de titanato aniónico.

Para el modelado de la capacidad de sensibilización, la estructura electrónica del estado fundamental del modelo de nanohilo y los sistemas adsorbidos se describieron mediante el método SCC-DFTB [9] implementado en el paquete DFTB+. Se utilizó el código DFTB+ [27] para obtener la dependencia del tiempo utilizando los conjuntos de parámetros tiorg-1 [28] para todos los cálculos.

Los coeficientes de absorción se calcularon aplicando una perturbación de la función delta. Como el campo eléctrico empleado es pequeño, podemos considerar que nuestro sistema está en régimen lineal, por lo que el momento dipolar se calcula como:

$$\mu(t) = \int_0^{+\infty} \alpha(t-\tau)E(\tau) d\tau \quad (7.1)$$

donde  $\alpha(t-\tau)$  es la polarizabilidad a lo largo del eje del campo eléctrico aplicado. En el dominio de la frecuencia:

$$\alpha(\omega) = \frac{\mu(\omega)}{E(\omega)} \quad (7.2)$$

El promedio de la parte imaginaria de la polarizabilidad dinámica es proporcional al coeficiente de absorción. Para modelar la respuesta dinámica, se aplica una perturbación sinusoidal para que la polarización del campo eléctrico coincida con la transición del momento dipolar del máximo de absorción seleccionado, la intensidad del campo se establece en 0.001 V/Å y se considera la evolución de la carga en el tiempo para evaluar

la posibilidad de transferencia entre el sensibilizante y el semiconductor. Este método ha sido utilizado para varios sistemas por Sánchez *et al* [2, 29-33].

## 7.3 Discusión

### 7.2.1 Modelo Estructural

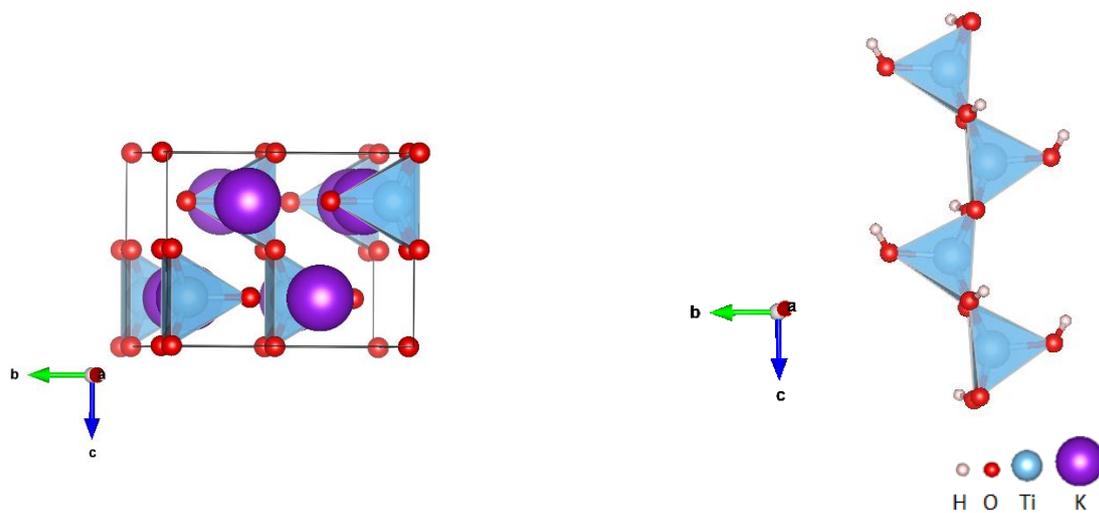
La **Figura 7.1** presenta el modelo propuesto para los nanohilos  $H_2TiO_3$ , en el que puede verse que consta de una cadena de pirámides de base cuadrada  $[TiO_5]$  que comparten aristas y cuyas cúspides se encuentran alternadas. La **Tabla 7.1** resume los parámetros estructurales relevantes del modelo de celda unidad.

**Tabla 7.1.** principales parámetros estructurales para el nanohilo  $H_2TiO_3$

<b>Ti-Ti-Ti</b> Ángulo promedio	<b>Ti-O</b> distancia ecuatorial promedio	<b>Ti-O</b> distancia axial promedio	<b>Ti-Ti</b> distancia promedio	<b>eje-c</b> periódico
136.3°	1.98 Å	1.89 Å	3.09 Å	11.46 Å

En comparación con los hilos presentes en el bulk de la estructura [26], se ve que el nanohilo aislado presenta algunas distorsiones. En particular, las mayores distorsiones se observan en la distancia axial Ti-O, que aumenta con respecto al Ti-O en bulk de 1.75 Å (aprox. 8%), y el ángulo Ti-Ti-Ti, que disminuye con respecto al bulk de 133.4°. Estas distorsiones pueden entenderse en términos de un nuevo entorno electrostático y la neutralización de la cadena negativa con los hidrógenos.

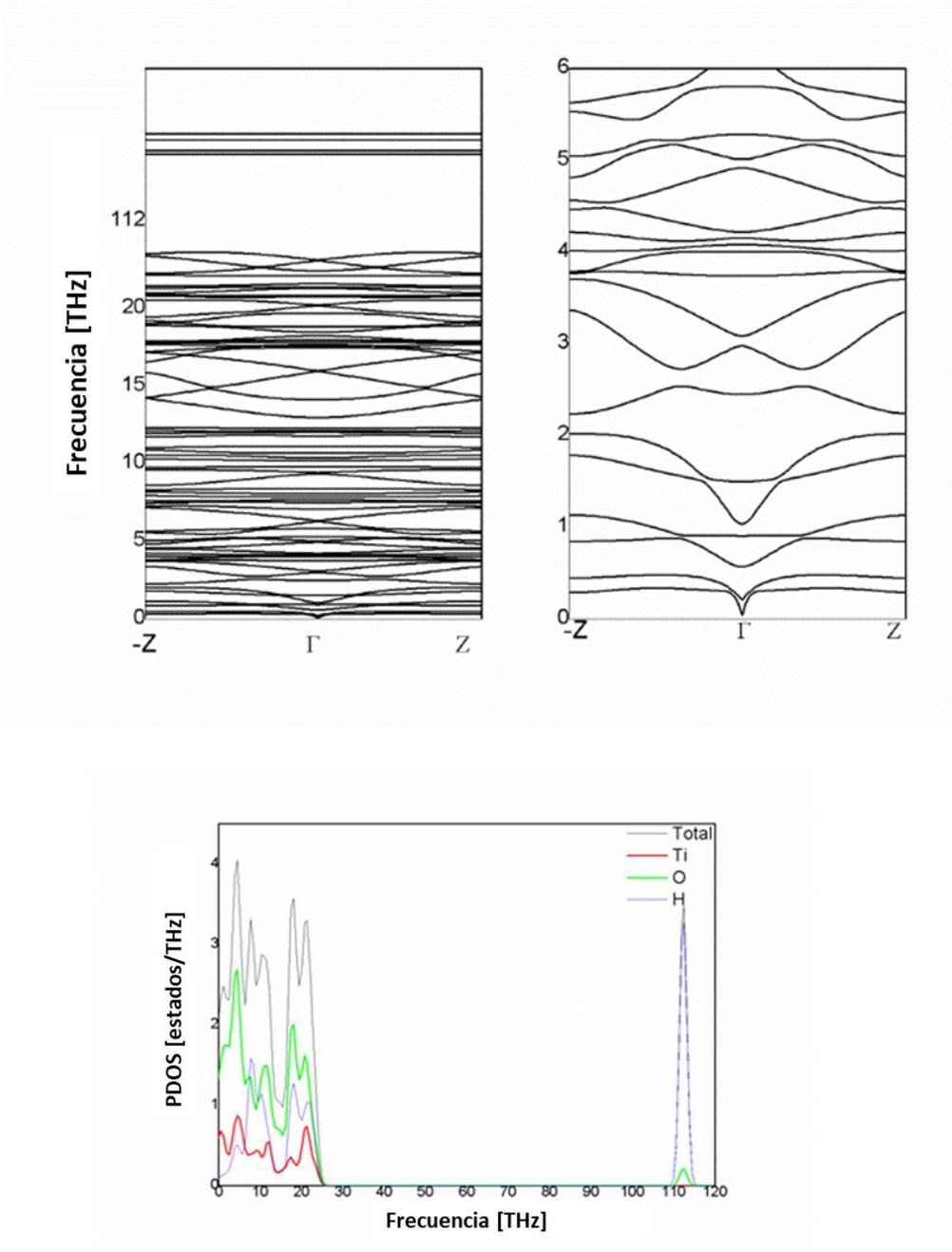
El aumento en la distancia Ti-O para el material exfoliado se observó experimentalmente a través del análisis EXAFS en el trabajo de Yuji Masubuchi *et al* [5].



**Figura 7.1.** Estructura cristalina para  $K_2TiO_3$  en bulk [26] (izquierda) y modelo de estructura de nanohilo  $H_2TiO_3$  (derecha).

La estabilidad local del modelo se exploró en términos de análisis de fonones para investigar si esta estructura es localmente estable. El análisis de fonones presentó todos los modos de frecuencia positivos que muestran que la estructura propuesta es estable.

La relación de dispersión de fonones y la densidad parcial de estados se representan en la **Figura 7.2**, respectivamente. Como se puede ver, la región de baja frecuencia está dominada por los modos Ti-Ti, Ti-O y conjunta, mientras que la región de alta frecuencia está dominada por los modos O-H.



**Figure 7.2.** Relación de dispersión de fonones para nanohilos de H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (arriba) y densidad parcial de estados fonónicos (abajo).

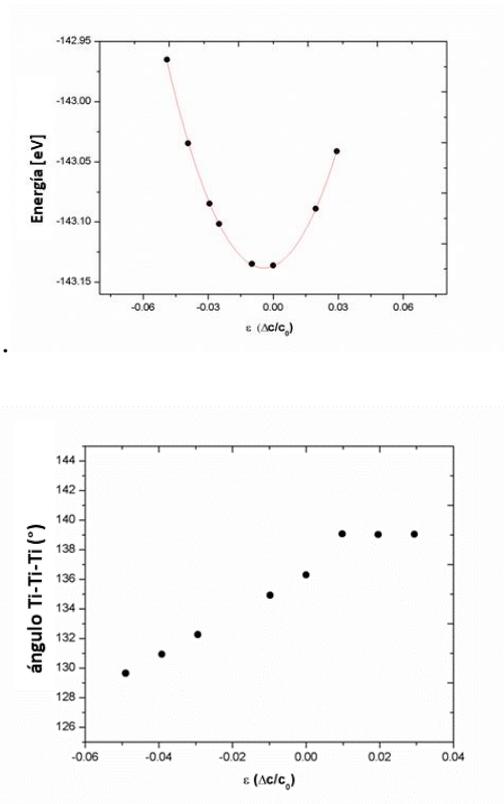
### 7.2.2 Propiedades mecánicas y enlace

La dependencia energética en función de la deformación unitaria a lo largo del eje  $c$  del nano hilo de  $H_2TiO_3$  se presenta en la **Figura 7.3**. El perfil parabólico se puede ajustar y es posible obtener el módulo de Young de este nanohilo.

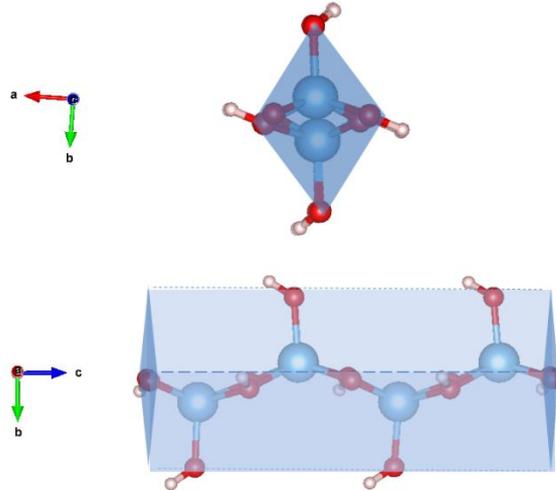
$$Y = \frac{1}{V_0} \frac{d^2E}{d\varepsilon^2} \quad (7.3)$$

donde  $Y$  es el módulo de Young,  $V_0$  es el volumen considerado.  $E$  es la energía del sistema y  $\varepsilon$  representa la deformación unitaria en la dirección considerada.

Para obtener un valor comparable con otros sistemas, es importante seleccionar un volumen de normalización; en este caso es el volumen de un prisma de base rómbica formado con la proyección de la cadena piramidal del esqueleto  $TiO_5$  en el plano  $xy$  y longitud  $c$ . ver **Figura 7.4**



**Figura 7.3.** Energía de nanohilos frente a deformación unitaria (derecha). Ángulo Ti-Ti-Ti vs deformación unitaria para  $H_2TiO_3$  (izquierda)



**Figura 7.4.** Modelo prismático con base rómbica utilizado para cálculos de propiedades mecánicas

De acuerdo con este análisis reportamos un módulo de Young de 2.11 GPa, el cual es bastante bajo comparado con el calculado para anatasa de 177 GPa [34], esto sugiere que el material tiene un comportamiento bastante flexible.

El coeficiente de Poisson se calculó según;

$$\nu_{zx} = -\frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_{zx}} \quad (7.4)$$

$$\nu_{zy} = -\frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_{zy}} \quad (7.5)$$

Donde  $\epsilon_{zz}$  corresponde a la deformación unitaria longitudinal a lo largo de c, la deformación unitaria en el eje c al realizar un esfuerzo en la dirección c.  $\epsilon_{zx}$  y  $\epsilon_{zy}$  corresponde a la deformación transversal en la dirección x e y al aplicar un estiramiento en la dirección c. La deformación unitaria  $\epsilon_{zx}$  y  $\epsilon_{zy}$  están normalizadas respecto al eje principal del volumen de un prisma con base rómbica utilizada para el análisis del módulo de Young.

Como aproximación a un modelo semiclásico podemos calcular el módulo de corte como la conocida aproximación

$$G_{zx} = \frac{Y_z}{2(1 + \nu_{zx})} \quad (7.6)$$

$$G_{zy} = \frac{Y_z}{2(1 + \nu_{zy})} \quad (7.7)$$

**Tabla 7.2.** Coeficientes de Poisson, módulo de Young y módulo de corte para el nanohilo H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

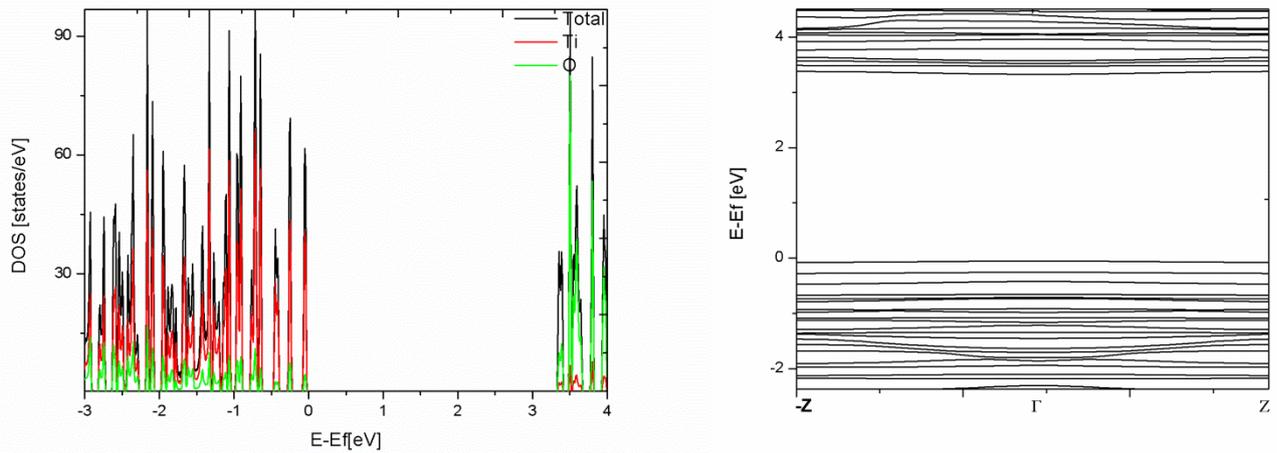
Índices	$\nu_{ij}$	G (GPa)	Y <sub>z</sub> (GPa)
Zx	0.692	0.626	2.11
Zy	0.256	0.844	

La densidad  $\rho$  se calcula según el prisma de base rómbica considerado en todos los análisis de propiedades mecánicas.

**Tabla 7.3.** Velocidad de propagación de ondas mecánicas en el nanohilo H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> según la dirección [001]

Dirección de propagación de la onda	polarización	velocidad (m/s)
[001]	Longitudinal	354.6
	Transversal zx	223.7
	Transversal zy	192.7

Para obtener una mejor comprensión de estas propiedades mecánicas, se estudiaron las características de enlace en términos de estructura electrónica y análisis de enlace. La **Figura 7.5** presenta la DOS electrónico y el diagrama de bandas electrónicas.



**Figura 7.5.** Densidad de estados (izquierda) y diagrama de bandas (derecha).

El enlace direccional se caracterizó en términos de cargas efectivas de Born y cálculo de superposición de pares para pares atómicos.

$$Z_{i,j}^* = \Omega_0 \left. \frac{\partial P_j}{\partial \tau_i} \right|_{E=0} \quad (7.8)$$

Donde  $\Omega_0$  representa el volumen de la celda unitaria,  $P$  la polarización macroscópica en la dirección  $j$  y  $\tau$  la deformación en la dirección  $i$  a campo externo nulo.

Para el caso de Ti, las cargas de born  $ZB_{zz}$  promedio son de aproximadamente 6.35, lo que muestra un apartamiento interesante del número de oxidación del valor nominal de Ti, esta característica da la idea de un componente de enlace covalente importante en la dirección  $z$  para los átomos de Ti.

Al comparar el orden de enlace de par efectivo, es posible ver un valor aceptable para los enlaces ecuatoriales de Ti-O de aproximadamente 0.33 en promedio, que es comparable al orden de enlace efectivo de anatasa de aproximadamente 0.30 para el enlace Ti-O ecuatorial equivalente. La principal diferencia se observa en el enlace Ti-O axial efectivo, en el caso del nanohilo  $H_2TiO_3$  es de aproximadamente 0.40 cuando para la anatasa es de aproximadamente 0.26.

De acuerdo con este análisis, el comportamiento flexible de este material no debe entenderse en términos de unión direccional, sino en la capacidad del sistema de flexionar la columna vertebral piramidal al cambiar el ángulo Ti-Ti-Ti con la deformación unitaria como se muestra en la **Figura 7.3**.

### 7.2.3 Propiedades ópticas y electrónicas

La DOS presentada en la **Figura 7.5** muestra un band gap de 3.38 eV que de acuerdo al diagrama de bandas se ve que es un gap directo. Como se puede observar en la densidad de estados la banda de valencia está formada mayoritariamente por estados Ti 3d y la banda de conducción está gobernada por estados O 2p como es habitual en este tipo de sistemas, lo que los convierte en buenos materiales candidatos para aplicaciones fotovoltaicas [28].

Las masas efectivas de los portadores de carga se pueden calcular a partir de la concavidad en el diagrama de bandas y se resumen en la **Tabla 7.4**

$$\frac{1}{m^*_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (7.8)$$

En esta expresión  $m^*$  representa la masa efectiva del portador,  $\hbar$  es la constante de Planck reducida y  $\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$  es la derivada segunda direccional respecto a  $k$  en la banda de valencia (conducción) para los huecos (electrones).

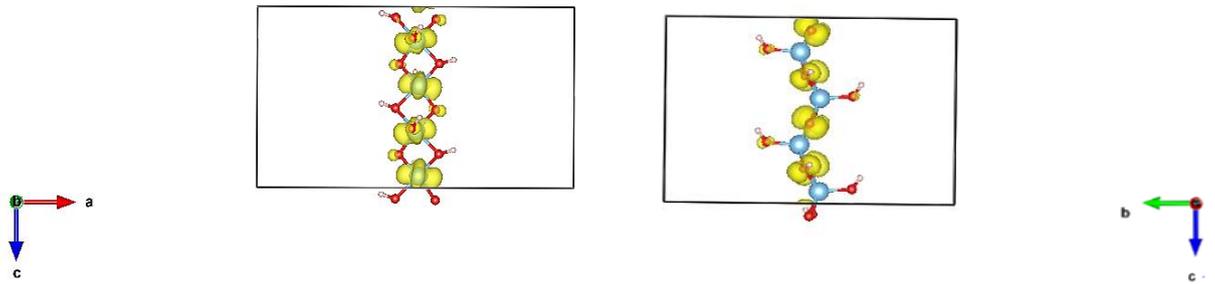
**Tabla 7.4.** masas efectivas para electrones y huecos en unidades de  $m_0$  (masa del electrón en reposo) y band gap

$m^*h/m_0$ ( $\Gamma$ -Z)	$m^*e/m_0$ ( $\Gamma$ -Z)	$E_{\text{gap}}$ (eV)
2.362	5.371	3.38

Estos portadores interactúan fuertemente con el potencial electrostático de la estructura, dando lugar a un orden de magnitud mayor en las masas efectivas de los portadores en comparación con la anatasa [35].

Al analizar las bandas que forman el borde del gap se puede observar que la primera banda de conducción está formada mayoritariamente por orbitales Ti  $dz^2$  en enlace tipo  $\pi$ , mientras que la última banda de valencia está formada principalmente por orbitales  $p_z$  dispuestos en forma de enlace  $\pi \cdot \cdot \pi$ . La forma en que se puede ver la superposición entre la densidad de carga asociada con las pseudofunciones de onda únicas es bastante pobre,

como podría haberse predicho en las bandas planas (baja o nula dispersión) que forman los bordes del gap, ver **Figura 7.6**.



**Figura 7.6.** Densidad de carga asociada con la proyección de pseudo funciones de onda únicas correspondientes al primer estado de la banda de conducción (izquierda) y al último estado de la banda de valencia (derecha).

Las propiedades ópticas se calcularon a partir de la función dieléctrica compleja  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  (7.9) donde  $\epsilon'(\omega)$  y  $\epsilon''(\omega)$  representan la parte real e imaginaria de la función dieléctrica.

Es posible calcular el coeficiente de absorción y el índice de refracción de la siguiente manera:

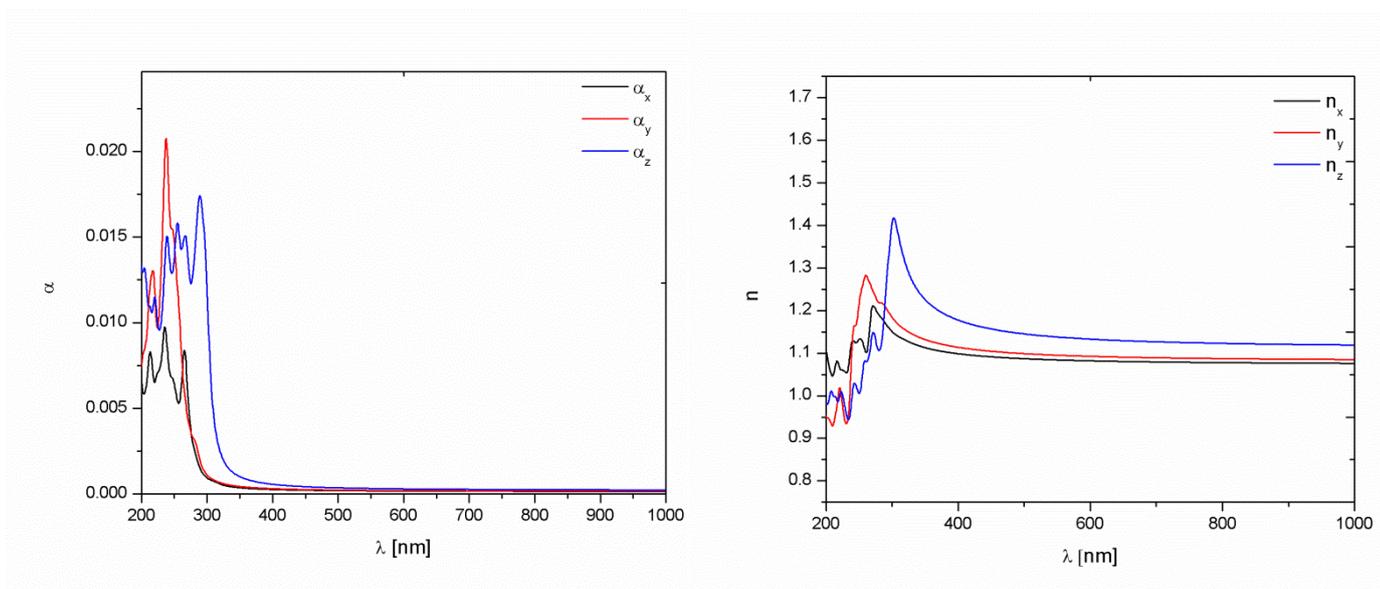
$$n^2 = \frac{1}{2} \left( \left( \epsilon'^2 + \epsilon''^2 \right)^{0.5} + \epsilon' \right) \quad (7.10)$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \left( \left( \epsilon'^2 + \epsilon''^2 \right)^{0.5} - \epsilon' \right) \quad (7.11)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (7.12)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción,  $k$  es el coeficiente de extinción,  $\alpha$  el coeficiente de absorción y  $\lambda$  es el número de onda.

La **Figura 7.7** muestra el coeficiente de absorción y el índice de refracción en las tres direcciones principales, mostrando una importante anisotropía entre la dirección  $z$  y las direcciones  $x$  y  $y$ . Es importante mencionar que la magnitud de la anisotropía dependería del espaciado seleccionado entre los nano hilos (direcciones  $a$  y  $b$  en la celda unitaria) empleado en el modelo. La mayor densidad óptica se observa a través del eje  $z$ , correspondiente al eje del nanohilo.

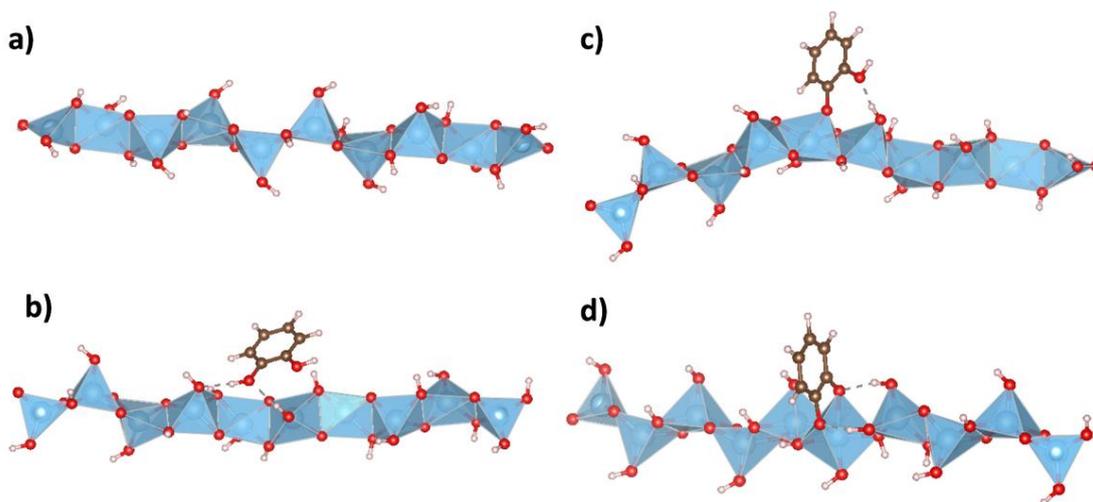


**Figura 7.7** Coeficiente de absorción (izquierda) e índice de refracción (derecha) para nanohilo  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ .

El índice de refracción es aproximadamente una unidad más bajo en comparación con la anatasa y tiene un pico en 302 nm. El coeficiente de absorción muestra un borde de absorción característico que comienza casi en la región UV alrededor de 350 nm.

#### 7.2.4 Evaluación de la capacidad de sensibilización

En esta sección se decidió trabajar con clusters (hilos de longitud aproximadamente 3 nm)  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  consistente con el cristal (hilo infinito) previamente optimizado a través de DFT utilizando condiciones de contorno periódicas. El clúster tiene un tamaño comparable con las imágenes TEM observadas en el trabajo experimental. La **Figura 7.8 a)** Presenta la optimización de la geometría para el clúster aislado. Para conservar la estequiometría, se decidió terminar la cadena  $[\text{TiO}_5]$  con poliedros  $[\text{TiO}_4]$ .



**Figura 7.8.** Optimizaciones geométricas de a) clúster de nanohilo aislado b) catecol adsorbido de forma no disociativa en el clúster de nanohilo c) catecol adsorbido de forma monodisociativa en el clúster del nanohilo y d) catecol adsorbido de forma quelato disociativa adsorbido en el clúster de nanohilo.

Se exploró la adsorción de una molécula de catecol (CAT) en diferentes posiciones y considerando adsorciones disociativas y no disociativas. La configuración no disociativa se muestra en la **Figura 7.8 b)**, esta estructura está fuertemente estabilizada por enlaces de hidrógeno entre el OH del catecol y el O del nanohilo. También se estudió la adsorción de dos posibles adsorciones disociativas, configuraciones monodentadas **Figura 7.8 c)** y queladas disociativas **Figura 7.9 d)** para evaluar escenarios de interacción fuerte.

La energía de adsorción, que también considera las distorsiones geométricas inducidas en la adsorción, se calculó como:

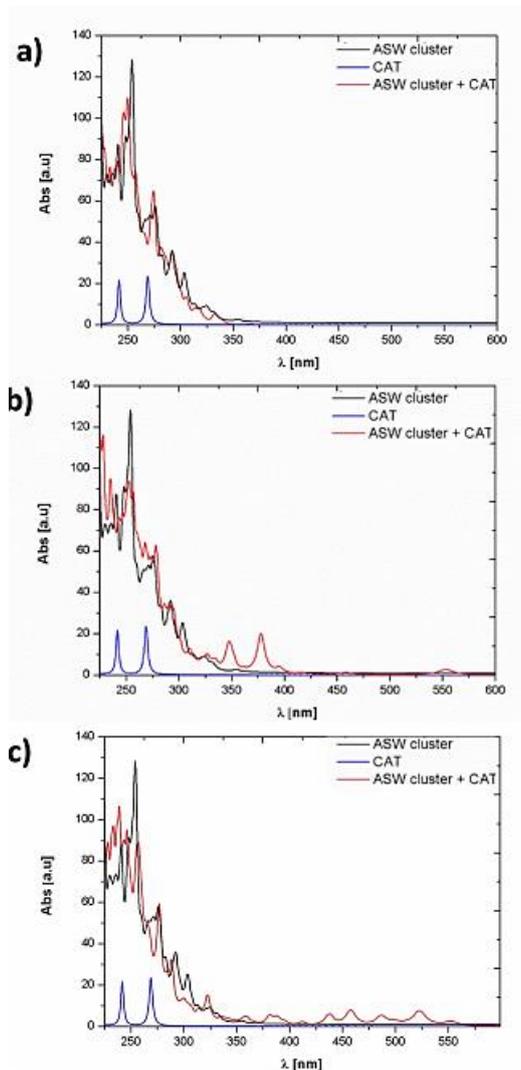
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{CAT@cluster}} - E_{\text{CAT}} - E_{\text{cluster}} \quad (7.13)$$

Los valores de energía obtenidos se presentan en la **Tabla 7.5** mostrando en todos los casos que la adsorción del catecol es favorable y la configuración más adecuada es la disociativa quelada, seguida de la monodentada disociativa y por último de la adsorción no disociativa.

**Tabla 7.5.** Energía de adsorción para la adsorción de catecol sobre clúster de nanohilo

Sistema	E <sub>ads</sub> (eV)
Adsorción no disociativa	-0.25
Adsorción monodentada	-0.36
Adsorción quelato	-0.42

Los espectros de absorción se calcularon para los sistemas adsorbidos y se compararon con los espectros del catecol aislado y el clúster de nanohilo. La **Figura 7.9 a)** muestra la comparación para la adsorción no disociativa, sin grandes diferencias con los espectros de los sistemas aislados, lo que indica una interacción pobre. Sin embargo, para la adsorción disociativa los sistemas sensibilizados mostraron nuevos máximos de absorción que no corresponden a ninguno de los espectros aislados (ver **Figura 7.9b)** y **7.9c)**, indicando una fuerte interacción entre el catecol y el clúster.

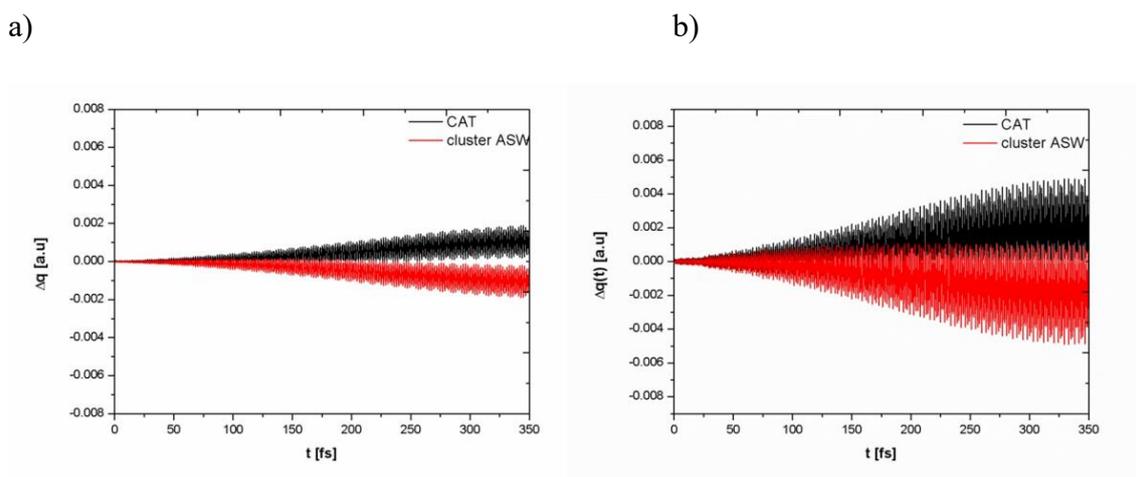


**Figura 7.9.** Comparación entre el espectro de absorción del catecol aislado, el clúster de nanohilo aislado y el catecol adsorbido al clúster para las configuraciones a) no disociativa b) monodentado disociativa c) quelado bidentado disociativa.

Para evaluar la capacidad del sistema para ser sensibilizado se evaluó la evolución de la carga total del fragmento de colorante de catecol y el fragmento correspondiente al clúster de nanohilo en los sistemas adsorbidos. Para este propósito se seleccionó el campo

eléctrico de excitación para que fuera consistente en frecuencia con el primer máximo de absorción, es decir  $\lambda=553$  nm para la adsorción monodisociativa y  $\lambda=524$  nm para la adsorción disociativa de quelato, ambas señales ubicadas en el espectro visible. La polarización del campo se eligió para que fuera consistente con la dirección del vector de momento dipolar de la transición correspondiente a ese máximo.

Como puede verse en la **Figura 7.10 a)** y **7.10 b)** el fragmento de catecol adquiere una carga positiva casi lineal creciente con el tiempo, mientras que el fragmento de nanohilo se vuelve negativo de forma análoga. Esta característica indica una inyección de carga efectiva desde el catecol al clúster del nanohilo, como se informó para el catecol anclado a un cluster de  $\text{TiO}_2$  [33]. Sin embargo, para la adsorción no disociativa no es posible observar una inyección de carga neta probablemente debido a la considerable distancia entre el colorante y la cadena, esta característica también es consistente con el espectro de absorción discutido anteriormente.



**Figura 7.10.** Evolución de la carga en fragmentos de grupos CAT y nanohilo contra tiempo para la adsorción disociativa monodentada (a) y la adsorción disociativa bidentada de quelato (b) para la transición correspondiente a  $\lambda = 553$  nm y  $\lambda = 524$  nm, respectivamente.

## 7.4 Conclusiones:

En este capítulo se propuso un modelo para el nanohilo  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  a escala angstrom de acuerdo con cadenas de pirámides de base cuadrada  $[\text{TiO}_5]$  previamente exfoliados experimentalmente y se caracterizó en términos de propiedades estructurales,

electrónicas, ópticas y mecánicas. Además, se exploró la capacidad teórica de este nivel extremo de nanoestructuración para posibles aplicaciones de sensibilización.

La estructura es localmente estable de acuerdo con el análisis de fonones. La cadena de poliedros  $\text{TiO}_5$  que forma este modelo está ligeramente distorsionada en comparación con los hilos presentados en el precursor bulk  $\text{K}_2\text{TiO}_3$ . La particular disposición de la cadena de  $\text{TiO}_5$  da lugar a un comportamiento bastante flexible con un bajo módulo de Young. La estructura electrónica es similar a la de la anatasa, lo que lo hace interesante para aplicaciones fotovoltaicas. Por otra parte, se exploraron las propiedades ópticas mostrando una anisotropía considerable. Las propiedades ópticas obtenidas sugieren que el borde de absorción se encuentra a energías más altas en comparación con anatasa  $\text{TiO}_2$ , cercano al régimen UV, pero menor al del resto de las fases estudiadas en esta tesis. Cabe mencionar que este sistema posee el mismo tipo de concatenación de los poliedros  $[\text{TiO}_5]$  presentes en las fases del tipo  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  propuestas en esta Tesis.

Se exploró la sensibilización de catecol que mostró una fuerte interacción entre el colorante y el fragmento de nanohilo. Las adsorciones disociativas mostraron una mayor estabilidad en comparación con las no disociativas, y la configuración del quelato resultó en la adsorción más estable. Se pudo observar la capacidad de transferir carga del catecol al nanohilo cuando la adsorción es disociativa frente a una excitación óptica.

En resumen, se puede pensar que este nanohilo flexible se puede utilizar en aplicaciones de celdas solares.

## 7.5 Referencias:

- [1] E. Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chemical Society Reviews*, 35 (2006) 583-592.
- [2] C.C. Raj, R. Prasanth, A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 317 (2016) 120-132.
- [3] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells, *Nanoscale*, 2 (2010) 45-59.
- [4] C. Liu, S. Yang, Synthesis of angstrom-scale anatase titania atomic wires, *Acs Nano*, 3 (2009) 1025-1031.
- [5] Y. Masubuchi, R. Miyazaki, H. Kikuchi, T. Motohashi, S. Kikkawa, Exfoliation of one-dimensional TiO<sub>5</sub> chain in K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, *Dalton transactions*, 43 (2014) 13751-13755.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [8] M. Esteves, L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, M. Romero, M.R. Chialanza, R. Faccio, Á.W. Mombrú, A step forward towards the structural characterization of Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O nanotubes and their correlation with optical and electric transport properties, *Ceramics International*, 46 (2020) 2877-2886.
- [9] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties, *Physical Review B*, 58 (1998) 7260.
- [10] M. Esteves, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Hydrogen Titanate H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> Nanowires Derived from K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> as Potential Materials for Solar Cell Applications: A Theoretical Study, *ChemistrySelect*, 7 (2022) e202201824.
- [11] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B*, 54 (1996) 11169.
- [12] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47 (1993) 558.
- [13] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59 (1999) 1758.
- [14] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6 (1996) 15-50.
- [15] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical review B*, 50 (1994) 17953.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [17] E. German, R. Faccio, A.W. Mombrú, Comparison of standard DFT and Hubbard-DFT methods in structural and electronic properties of TiO<sub>2</sub> polymorphs and H-titanate ultrathin sheets for DSSC application, *Applied Surface Science*, 428 (2018) 118-123.
- [18] E. German, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Theoretical study of new potential semiconductor surfaces performance for dye sensitized solar cell usage: TiO<sub>2</sub>-B (001),(100) and H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (100), *Applied Surface Science*, 426 (2017) 1182-1189.
- [19] M. Esteves, L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, B. Montenegro, M. Belluzzi, M. Pistón, M.R. Chialanza, R. Faccio, Á.W. Mombrú, Synthesis, characterization and simulation of lithium titanate nanotubes for dye sensitized solar cells, *Ceramics International*, 45 (2019) 708-717.
- [20] M. Esteves, L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, M. Romero, M.R. Chialanza, R. Faccio, Á.W. Mombrú, A step forward towards the structural characterization of Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O nanotubes

- and their correlation with optical and electric transport properties, *Ceramics International*, (2019).
- [21] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 1861-1864.
- [22] X. Gonze, Adiabatic density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. A*, 52 (1995) 1096-1114.
- [23] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.*, 73 (2001) 515-562.
- [24] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones, *Phys. Rev. B*, 91 (2015) 094306.
- [25] A. Togo, I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Materialia*, 108 (2015) 1-5.
- [26] H. Khalsa, M. Smith, H.-C. zur Loye, Crystal growth and structure determination of K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>: A five coordinate titanate, *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 91-94.
- [27] R. Faccio, L. Fernández-Werner, H. Pardo, A. W Momburu, Current trends in materials for dye sensitized solar cells, *Recent patents on nanotechnology*, 5 (2011) 46-61.
- [28] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, Metal oxides for dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 289-301.
- [29] J. Yang, S. Mei, J. Ferreira, Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols, *Materials Science and Engineering: C*, 15 (2001) 183-185.
- [30] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method: 4. Shape control, *Journal of Colloid and Interface Science*, 259 (2003) 53-61.
- [31] M. Wang, J. Bai, F. Le Formal, S.-J. Moon, L. Cevey-Ha, R. Humphry-Baker, C. Grätzel, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Solid-state dye-sensitized solar cells using ordered TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conductive oxide as photoanodes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 3266-3273.
- [32] D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 3370-3377.
- [33] K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P.V. Kamat, Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 9040-9044.
- [34] D. Dash, C.K. Pandey, S. Chaudhary, S.K. Tripathy, Structural, electronic, and mechanical properties of anatase titanium dioxide: An ab-initio approach, *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, (2019).
- [35] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 20382-20386.



# **Capítulo VIII: Consideraciones generales, conclusiones globales y perspectivas**

**8.1 Consideraciones generales**

**8.2 Conclusiones globales**

**8.3 Perspectivas**

**8.4 Publicaciones en el marco de esta tesis**



## 8.1 Consideraciones generales

Esta tesis estudió la estructura y morfología de nanotubos de titanato de sodio (NaNT). Estos sistemas han sido estudiados por varios grupos con diversas aplicaciones en energía, pero aún existe una gran controversia acerca de la estructura cristalina de los mismos. En esta Tesis se logró obtener un modelo estructural satisfactorio que permitiera explicar los complejos patrones de difracción de rayos X del sistema y el patrón de absorción de rayos X (EXAFS). Tener un modelo estructural, resulta clave para poder predecir y entender las propiedades físicas de los mismos. Como resultado de esta parte de la tesis se logró obtener un modelo basado en una estructura de dititanato caracterizado por la presencia de pirámides de base cuadrada  $[\text{TiO}_5]$  unidas por aristas, que constituyen las láminas del titanato laminar. Este modelo es novedoso, ya que en su amplia mayoría los titanatos laminares suelen ser estudiados como estructuras con bloques octaédricos  $[\text{TiO}_6]$ .

Una vez caracterizado el sistema NaNT se procedió a estudiar modificaciones racionales sobre los mismos con la intención de entender y modificar sus propiedades físicas en busca de lograr mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y optoelectrónicas. En particular, el mejor aprovechamiento del espectro visible y la mejora en el transporte eléctrico. También se buscó el mayor desempeño fotovoltaico en celdas del tipo DSSC y QDSSC que tuvieran como capa activa los semiconductores modificados preparados y estudiados a lo largo de esta tesis. De cualquier forma, cabe mencionar que el principal objetivo es el estudio fundamental de las propiedades físico-químicas de los sistemas, intentando establecer correlaciones estructura-propiedad por encima del aporte al desarrollo tecnológico en el área solar.

A modo de resumen, las principales modificaciones ensayadas fueron el dopado de nanotubos NaNT con metales de transición Fe, Cu y Ni, el decorado con puntos cuánticos CIS y puntos cuánticos NS-GQD y el intercambio iónico del catión presente en el espacio interlaminar del NaNT por Li, de forma de obtener nanotubos de titanato de Li. También se realizaron ensayos preliminares de exfoliación sonoquímica de los nanotubos NaNT y LiNT asistida por surfactante. Estos sistemas también fueron estudiados computacionalmente por métodos DFT. En términos generales, se puede mencionar que se logró obtener sistemas que mejoran la conductividad eléctrica y el aprovechamiento de la radiación solar incidente en comparación con NaNT prístino y en casi todos los

casos se logró describir y comprender mediante el uso de una retroalimentación teórico-experimental el comportamiento según la modificación ensayada.

Respecto al ensayo en dispositivos fotovoltaicos, cabe mencionar que puede considerarse que fue la mayor dificultad de la tesis. La dificultad no sólo radica en el ensamblado del dispositivo, que resulta bastante artesanal y con complicaciones de reproducibilidad aún repitiendo idénticos procedimientos, sino que depende fuertemente de elementos que uno no tendería a considerar, como por el ejemplo la naturaleza de los lotes de los sustratos FTO de iguales características, pero diferentes fabricantes. La rugosidad del mismo permite o no el depósito efectivo de oro para la fabricación del contraelectrodo, de forma que este no sea disuelto por el electrolito. Por razones comerciales fue necesario cambiar el sustrato y este no permitió el correcto depósito de oro, por lo que se decidió trabajar con contra electrodos de Pt. Este cambio comprometió considerablemente la eficiencia de los dispositivos explorados en la tesis.

Por último, en esta tesis se estudió en forma teórica un sistema original de titanato ultraminiaturizados formado por una cadena de poliedros [TiO<sub>5</sub>]. Este sistema resulta un modelo básico de utilidad para entender sistemas más complejos basados en este tipo de poliedros, como los estudiados en esta tesis. Además, sirvió para ampliar metodologías computacionales empleadas más allá del DFT clásico. En este apartado de la tesis se aplicaron nuevas metodologías DFTB para el estudio dinámico de la interacción radiación-materia.

## 8.2 Conclusiones globales

En esta tesis se logró sintetizar y caracterizar estructural y morfológicamente nanotubos de titanato de sodio, con fase propuesta  $Na_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ , mediante la construcción de un modelo de “tamaño real” de tubo con diámetro externo 10 nm y espesor 3 nm a partir de bloques de construcción optimizados por DFT. El modelo estructural permite explicar satisfactoriamente los complejos patrones de difracción de rayos X y de EXAFS.

Se caracterizaron los mecanismos de transporte de carga en el nanotubo, tanto iónicos como electrónicos. En condiciones de voltaje DC aplicado nulo, se distinguen dos procesos de conducción iónica, una mediada por el hueco del tubo y otra a través de este. La dinámica molecular sugiere que el transporte iónico se debe a una contribución mixta de sodio e hidrógeno. Estos resultados fueron reportados en [1].

Se logró preparar nanopartículas de anatasa dopadas con metales de transición Fe, Cu y Ni que sirvieron como precursores para sintetizar nanotubos de titanato de sodio dopados con los mismos metales. Se llevó a cabo la caracterización estructural y morfológica de los mismos, así como un estudio de las propiedades ópticas comparadas con los materiales prístinos. En particular, se observó una tendencia al aumento en las energías de Urbach producto de la aparición de estados impureza provenientes de los estados d de los metales o defectos estructurales introducidos en el dopado. También, se observa una disminución en los gaps indirectos para las muestras del tipo nanotubo de titanato de sodio dopado y sin dopar, mientras que para las nanopartículas de anatasa dopadas no se observa cambios significativos en los gaps electrónicos. Esta cualidad, podría tener una posible explicación que radica en la diferencia en el bloque  $[TiO_5]$  presente en los nanotubos en comparación con el  $[TiO_6]$  presentes en la anatasa, lo que llevaría a una mejor hibridación en los sistemas  $[TiO_5]$  de los estados impureza con fuerte carácter d, lo que favorece la transición electrónica a la banda de conducción. También se estudiaron las propiedades eléctricas a diferentes potenciales aplicados evidenciando mejoras en el transporte electrónico para voltajes superiores a 2V, y en algunas muestras mejoras en la conductividad en todo el rango de voltajes DC, como es el caso de los nanotubos de titanato de sodio dopados con

Fe. Estos resultados fueron parcialmente publicados en [2] para el caso del dopaje con Fe y para el resto de los dopajes se encuentra en proceso de revisión<sup>5</sup>.

Se estudiaron mecanismos de transporte en prototipos de celdas que emplearon como contra electrodo Pt. La dinámica de transporte revela que las nanoestructuras unidimensionales presentan mejores condiciones para el transporte que las nanopartículas de anatasa (entendidos en términos de coeficientes de difusión y tiempos de recombinación). Se comparó también el transporte en celdas a base de nanotubos de titanato de sodio prístinos y dopados con Ni donde se ve un ligero empobrecimiento de los parámetros de transporte en las nanoestructuras dopadas, atribuible a la mayor presencia de defectos y por ende estados trampa.

Se estudiaron compósitos de nanotubos de titanato de sodio con puntos cuánticos inorgánicos de CIS ( $\text{CuInS}_2$ ) y grafénicos NS-GQD (puntos cuánticos de grafeno dopado con N y S). Ambos sistemas lograron reducir considerablemente la resistencia eléctrica comparada al sistema de nanotubos de titanato de sodio prístinos. No fue posible ensamblar una celda funcional para el caso de los compósitos NaNT-CIS, pero si en celdas NaNT-NS-GQD. Estas últimas presentaron una performance pobre en términos de eficiencia, pero a la hora de estudiar el transporte de la celda que emplea al punto cuántico como sensibilizante (estrictamente una celda QDSSC) se observa que presenta buenos coeficientes de difusión (del orden  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) a bajos regímenes de inyección, lo que posiciona a estos compósitos como materiales interesantes para capa de transporte en celdas solares de perovskitas. Los resultados de este capítulo fueron reportados en [3] para el caso de decorado con CIS y [4] para el caso de decorado con NSGQD.

La otra modificación ensayada sobre los nanotubos de titanato de sodio fue el intercambio iónico en el titanato. Mediante lavados en medio alcalino, se obtienen nanotubos de titanato de Li que resultan isoestructurales con los nanotubos de titanatos de sodio. Estos materiales fueron ensayados en celdas solares DSSC como material activo del fotoánodo desarrollando eficiencias muy interesantes para el tipo de tecnología, del orden de 7.8%. Cabe mencionar que estas celdas no son comparables con las desarrolladas por el resto

---

<sup>5</sup> Trabajo enviado: Optical and electronic properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanotubes doped with transition metals (Fe, Cu, Ni): An experimental study and DFT modeling. M. Esteves, L. Amy, L. Fernández-Werner, R. E. Marotti, R. Faccio, A.W. Mombrú.

de la tesis, ya que se encuentra constituida por diferentes materiales que no pudieron ser repuestos. Parte de estos resultados fueron publicados en [5].

También se llevó adelante un ensayo preliminar de exfoliación de nanotubos NaNT y la síntesis de nanoláminas LiNS.

Por último, se estudió teóricamente un sistema unidimensional formado por cadenas de poliedros [TiO<sub>5</sub>]. Este sistema resulta de interés ya que existe un grupo que afirma haber sintetizado un material con estas características por exfoliación de un material bulk. El estudio teórico de esta tesis no solo verifica que el material podría existir, sino que se trata de un material con propiedades interesantes, como ser muy flexible, poseer una buena covalencia de enlace y presentar una gran anisotropía óptica de acuerdo a estudios DFT. Además, mantiene propiedades electrónicas similares a las de la anatasa. Finalmente, se estudió la capacidad de adsorber colorantes (empleando catecol como molécula modelo), constatándose que el sistema puede ser exitosamente sensibilizado mediante el estudio dinámico de la interacción radiación-materia mediante DFTB+. Estos resultados fueron reportados en [6].

Esta tesis logró preparar y modificar diferentes dititanatos como materiales semiconductores con aplicaciones en energía solar. Se llevaron adelante correlaciones estructura-propiedades haciendo uso de un abordaje teórico-experimental que ayudó a entender y describir las mismas. También se ensayó la preparación de primeros prototipos de celdas solares DSSC y QDSSC.

### 8.3 Perspectivas

- Se espera aprovechar la experiencia acumulada a lo largo de esta Tesis para continuar el estudio de nanomateriales semiconductores con aplicaciones en energía. Un aspecto a profundizar es el exfoliado controlado de los nanotubos, de forma de obtener mayor grado de conversión a nanoláminas e idealmente controlar la homogeneidad morfológica de las mismas para poder estudiar en profundidad como este cambio morfológico afecta las propiedades físicas estudiadas en esta tesis.
- Como perspectiva se podría realizar de forma más sistemática y exhaustiva el estudio de las dinámicas de transporte (entendido como ajustar las soluciones a las ecuaciones de continuidad teniendo en cuenta cinéticas de atrapamiento y liberación de portadores) en los diferentes materiales de la tesis.
- Como ya se comentó con anterioridad, la optimización del ensamblado de celdas solares de tipo DSSC y QDSSC, así como el ensayo de los materiales de interés en capas activas de celdas de perovskitas son un aspecto a seguir trabajando, con el objetivo de lograr obtener mejores eficiencias de conversión fotovoltaica. Para esto se podría llevar adelante un diseño experimental del tipo k factorial como metodología sistemática en busca de la optimización del dispositivo.
- La nueva metodología DFTB+ puede ser extendida al estudio de los diferentes sistemas de la Tesis, para analizar con mayor profundidad las dinámicas de interacción radiación-materia.
- Continuar estudiando a nivel fundamental la estructura, propiedades electrónicas y vibracionales de diferentes nanohilos concatenados de diversas formas y con distintos bloques estructurales de forma de contribuir al entendimiento de sistemas más complejos.
- Los materiales obtenidos pueden ser ensayados para generación de hidrógeno y degradación de colorantes. Considero que estas nuevas aplicaciones pueden ser una transición natural para continuar ampliando y aprovechar el camino recorrido respecto al estudio de los titanatos, su estructura electrónica y la interacción radiación-materia.

#### 8.4 Publicaciones en el marco de esta tesis

- [1] Esteves, M., Fernandez-Werner, L., Pignanelli, F., Romero, M., Chialanza, M. R., Faccio, R., & Mombru, A. W. (2020). A step forward towards the structural characterization of  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanotubes and their correlation with optical and electric transport properties. *Ceramics International*, 46(3), 2877-2886.
- [2] Esteves, M., Fernandez-Werner, L., Cid, C. C. P., Pelegrini, S., Pasa, A. A., Faccio, R., & Mombru, A. W. (2021). Optical, electrical and structural properties of Fe doped sodium titanate nanostructures. *Applied Surface Science*, 552, 149534.
- [3] Esteves, M., Mombrú, D., Romero, M., Fernández-Werner, L., Faccio, R., & Mombrú, A. W. (2021). Insights on the structural and electrical transport of sodium titanate nanotubes decorated with  $\text{CuInS}_2$  quantum dots heterostructures. *Applied Surface Science*, 535, 147733.
- [4] Esteves, M., Mombrú, D., Romero, M., Fernández-Werner, L., Faccio, R., & Mombrú, A. W. (2023). The structural, optical and electrical properties of sodium titanate nanotubes sensitized with nitrogen/sulfur co-doped graphene quantum dots as potential materials for quantum dots sensitized solar cells. *Materials Today Electronics*, 3, 100029.
- [5] Esteves, M., Fernandez-Werner, L., Pignanelli, F., Montenegro, B., Belluzzi, M., Piston, M., ... & Mombru, A. W. (2019). Synthesis, characterization and simulation of lithium titanate nanotubes for dye sensitized solar cells. *Ceramics International*, 45(1), 708-717.
- [6] Esteves, M., Fernández-Werner, L., Bechthold, P., Faccio, R., & Mombrú, Á. W. (2022). Hydrogen Titanate  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  Nanowires Derived from  $\text{K}_2\text{TiO}_3$  as Potential Materials for Solar Cell Applications: A Theoretical Study. *ChemistrySelect*, 7(29), e202201824.
- [7] Esteves, M., Amy, L., Fernández-Werner, L., Marotti, R. E., Faccio, R., & Mombrú, A. W. (2023). Optical and Electronic Properties of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles and  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Nanotubes Doped with Transition Metals (Fe, Cu, Ni): An Experimental Study and DFT Modeling. *The Journal of Physical Chemistry C*.

