

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología



**APLICACIÓN DE SEMICONDUCTORES  
NANOESTRUCTURADOS AL APROVECHAMIENTO  
DE ENERGÍA SOLAR**

Trabajo de tesis para optar por el título de

Doctor en Ciencias Exactas e Ingeniería – FACET – UNT

**Lic. Patricio Alastuey**

Directora: Dra. Mónica Tirado

Codirector: Dr. Guillaume Toquer

**2023**

# I. Autoridades

## **Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología**

Decano: Dr. Ing. Miguel Ángel Cabrera.

Vicedecano: Mg. Ing. Eduardo Martel.

Sec. Académica: Ing. María Fernanda Guzmán.

Sec. Administrativo: Ing Carlos Andrés Iván.

Sec. de Gestión y Extensión: Ing. Nora Perotti.

Dir. del Departamento de Posgrado: Dra. Sonia Mariel Vrech.

Dir. del Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería: Dr. Guillermo Etse.

## **Comisión de supervisión del doctorado:**

Dra. Mónica Tirado (Directora) (UNT-FACET-INFINOA-CONICET)

Dr. Guillaume Toquer (Codirector) (ICSM-ENSCM)

Dr. David Comedi (UNT-FACET-INFINOA-CONICET)

Dr. Néstor Katz (UNT-INQUINOA-CONICET)

## **Integrantes del jurado:**

### **Titulares:**

Dra. Victoria Flexer (CIDMEJu: UNJu-CONICET)

Dra. Cintia Romero (UNT-FBQyF-PROIMI-CONICET)

Dra. Ana Georgina Elías (UNT-FACET-INFINOA-CONICET)

### **Suplentes;**

Dr. Alejandro Wolosiuk (INN-CNEA-UBA)

Dra. María Carolina Navarro (UNT-FBQyF)

Dr. Blas de Haro (UNT-FACET-INFINOA-CONICET)

### **Jurado con voz y sin voto:**

Dr. David Comedi (UNT-FACET-INFINOA-CONICET) (titular)

Dr. Néstor Katz (UNT-INQUINOA- CONICET) (suplente)

Esta tesis es puesta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología (FACET) de la Universidad Nacional de Tucumán (UNT) para optar al grado de Doctor en Ciencias Exactas e Ingeniería. La misma se realizó en el grupo de investigación Nanoproject, en los Laboratorios de Caracterización de Nanomateriales (LCN), Síntesis de Nanomateriales (LSN), Física del Sólido (LAFISO) pertenecientes al Departamento de Física de la FACET-UNT y al Instituto de Física del Noroeste Argentino (INFINOA: UNT-CONICET) y en el Laboratorio de Nanomateriales para la Energía y Reciclaje (LNER, por sus siglas en inglés) del Instituto de Química Separativa de Marcoule, Francia (ICSM, por sus siglas en inglés).

Esta tesis fue financiada en el marco de los proyectos PIUNT 26/E535 (2014-2018), PIP 1122015-0100411 (2015-2020), PICT 2015-0865 (2016-2021), PIUNT E637 (2018-2022), PICT 2019-03795 (2021-2024), PIP 11220200100970 (2021-2023), PIUNT E749 (2023-2026) y PUE08 INFINOA (2020-2025) y en el marco del acuerdo entre L' École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Francia y la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán.

El Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) otorgó una beca doctoral interna en temas estratégicos (2017-2023) para el desarrollo de esta tesis.

Lic. Patricio Alastuey

Tesista

Dra. Mónica Tirado

Directora

Dr. Guillaume Toquer

Codirector

## Siglas

AC-EPD - Siglas en inglés para deposición electroforética de corriente alterna

ADN - Ácido desoxirribonucleico

AFM - Siglas en inglés para microscopio de fuerza atómica

AZO - Siglas en inglés para óxido de zinc y aluminio

Band gap - Término en inglés para "banda prohibida" utilizado en la comunidad de semiconductores

Blueshift - Palabra en inglés comúnmente utilizada por la comunidad científica para referirse al desplazamiento de alguna parte de un espectro radiación electromagnética a una longitud de onda más corta

BSE - Siglas en inglés para detector de electrones retrodispersados

Bulk – Término que viene del inglés “a granel”, comúnmente utilizado en la comunidad de ciencias de los materiales para referirse a los materiales de tamaño macrométrico.

CBE - Siglas en inglés para epitaxia por haces químicos

CIME - Centro Integral de Microscopía Electrónica

CMA - Centro Microscopía Avanzada

CNT - Siglas en inglés para nanotubos de carbono

CONICET - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

CVD - Siglas en inglés para deposición química de vapores

DEA - Dietanolamina

DCE – Doble capa eléctrica

DC-EPD - Siglas en inglés para deposición electroforética de corriente directa

DMS - Siglas en inglés para semiconductores magnéticos diluidos

DP-XPS - Siglas en inglés para espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X en función de la profundidad

EDS - Siglas en inglés para espectroscopia de rayos X de dispersión de energía

ENSCM - Siglas en francés para Escuela Nacional Superior de Química de Montpellier

EPD - Siglas en inglés para deposición electroforética

EST - Equipos solares térmicos

FTIR - Siglas en inglés para infrarrojo por transformada de Fourier

HMTA - Hexametilentetramina

HTL - Siglas en inglés para capa de transporte de huecos

ICSM - Siglas en inglés para Instituto de Química Separativa de Marcoule

IHP - Siglas en inglés para plano interior de Helmholtz

IMMCA - Instituto de investigación en Medicina Molecular y Celular Aplicada

INFINOA - Instituto de Física del Noroeste Argentino

INQUIMAE - Instituto de Química, Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía

INQUINOA - Instituto de Química del Noroeste Argentino

INSIBIO - Instituto Superior de Investigaciones Biológicas

IR - Infrarrojo

ITO - Siglas en inglés para óxido de indio y estaño

LED - Siglas en inglés para diodo emisor de luz

LNER - Siglas en francés para Laboratorio de Nanomateriales para Energía y Reciclaje

M3-PALS - Siglas en inglés para dispersión de luz para análisis de fase

MBE - Siglas en inglés para epitaxia por Haces Moleculares

MOCVD - Siglas en inglés para deposición química de vapores organometálicos

MWCNT - Siglas en inglés para nanotubos de carbono de pared múltiple

NFPA - Siglas en inglés para Asociación Nacional de Protección contra el Fuego

NIR - Siglas en inglés para Infrarrojo cercano

NP – nanopartícula

OHP - Siglas en inglés para plano exterior de Helmholtz

PL - Siglas en inglés para fotoluminiscencia

PV - Siglas en inglés para violeta de pirocatecol

RBS - Siglas en inglés para espectrometría de retrodispersión Rutherford

SCCM - Siglas en inglés para centímetro cúbico standard

SE - Siglas en inglés para detector de electrones secundarios

SEM - Siglas en inglés para microscopio electrónico de barrido

Sputtering - Término en inglés para llamar a la técnica de electrodeposición mediante plasma

SWCNT - Siglas en inglés para nanotubos de carbono de pared simple

TCO - Siglas en inglés óxidos conductores transparentes

TEM - Siglas en inglés para microscopio electrónico de transmisión

TGA - Siglas en inglés para análisis termogravimétrico

UBA - Universidad de Buenos Aires

UNT - Universidad Nacional de Tucumán

UV - Ultravioleta

Vis - Visible

XPS - Siglas en inglés para espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

XRR - Siglas en inglés para reflectometría de rayos X

## II. Índice

I. Autoridades.....	I
II. Índice.....	VII
III. Resumen.....	XIV
IV. Abstract.....	XVII
Capítulo I Introducción a la nanotecnología.....	1
1.1. Métodos generales de la nanotecnología.....	5
1.1.1. Nanotecnología de arriba hacia abajo.....	5
1.1.2. Nanotecnología de abajo hacia arriba.....	6
1.2. Nanomateriales.....	7
1.2.1. Nanomateriales de dimensión cero (0D).....	7
1.2.2. Nanomateriales monodimensionales (1D).....	8
1.2.3. Nanomateriales bidimensionales (2D).....	9
1.3. Óxidos semiconductores.....	11
1.3.1. Óxido de zinc.....	11
1.3.2. Óxido de níquel.....	12
Capítulo II Materiales y métodos.....	14
2.1. Materiales.....	14
2.1.1. Precursores químicos.....	14
2.1.2. Solventes.....	16
2.1.3. Sustratos.....	17
2.2. Técnicas de síntesis.....	18
2.2.1. Técnicas sol-gel.....	18
2.2.2. Hidrotermal.....	20
2.2.3. Método de Pechini.....	21
2.2.4. Coprecipitación.....	22
2.2.5. Sputtering.....	23
2.2.6. Deposición electroforética.....	24
2.2.7. Tratamientos térmicos con atmósfera controlada.....	30
2.3. Técnicas de Caracterización.....	30

2.3.1.	Microscopía electrónica de barrido.....	30
2.3.2.	Espectroscopia Raman.....	34
2.3.3.	Difracción y reflexión de Rayos X.....	35
2.3.4.	Fotoluminiscencia.....	35
2.3.5.	Potencial zeta $\zeta$ .....	36
2.3.6.	Reflectancia espectral difusa.....	36
2.3.7.	Espectroscopia de Impedancia.....	37
2.3.8.	Espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X.....	38
2.3.9.	Espectrometría retrodispersión de Rutherford.....	39
2.3.10.	Análisis termogravimétrico.....	39
Capítulo III Celdas solares fotovoltaicas.....		40
3.1.	Óxido de níquel.....	42
3.1.1.	Síntesis.....	43
3.1.2.	Caracterización y discusión.....	44
3.1.3.	Conclusiones parciales.....	55
3.2.	Sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ .....	57
3.2.1.	Introducción.....	57
3.2.2.	Síntesis.....	58
3.2.3.	Caracterización.....	58
3.2.4.	Discusión.....	73
3.2.5.	Conclusiones parciales.....	78
Capítulo IV: Celdas solares fototérmicas.....		80
4.1.	Deposición electroforética de CNT.....	82
4.1.1.	Experimental.....	83
4.1.2.	Preparación de suspensión.....	84
4.1.3.	Deposición electroforética (EPD).....	86
4.2.	Caracterización.....	87
4.2.1.	Propiedades ópticas.....	87
4.2.2.	Propiedades morfológicas.....	93
4.2.3.	Propiedades térmicas.....	101
4.2.4.	Propiedades eléctricas.....	103
4.3.	Conclusiones parciales.....	105
Capítulo V Cierre.....		106
Conclusiones globales y perspectivas a futuro.....		106

Apéndice A: Piezas auxiliares .....	110
Celda EPD.....	110
Soporte para medir transmitancia óptica.....	111
Máscaras de sputtering.....	111
Máscara A: .....	111
Máscara B.....	112
Apéndice B: Generador de onda arbitraria .....	113
Diseño .....	113
Etapa de generación de onda.....	113
Etapa de Pre- Amplificación .....	114
Etapa de amplificación de Tensión .....	115
Etapa de amplificación de corriente.....	116
Fuentes de alimentación.....	117
Fabricación.....	117
Apéndice C: Medidas de precaución .....	122
Norma NFPA 4040 .....	122
Apéndice D: Caracterizaciones auxiliares .....	123
Muestras de <i>NiO</i> .....	123
Muestras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ .....	129
Muestras de CNT .....	131
Apéndice E: Muestras Auxiliares .....	134
Óxido de zinc dopado con aluminio .....	134
NiO: Primer intento.....	137
Discusión.....	147
Muestras de CNT depositadas mediante AC-EPD .....	149
Apéndice F: Aportes a la comunidad científica derivados de este trabajo de tesis .....	151
Presentaciones en congresos: .....	151
Artículos publicados en revistas científicas: .....	153
Artículos de difusión de la ciencia: .....	153
Bibliografía .....	155

## Índice de figuras

Figura 1.1.1.1 - Comparación del tamaño de algunos objetos conocidos [1].	2
Figura 1.1.1.2 - Temperatura de fusión en función del diámetro de las nanopartículas de Au [3].	3
Figura 1.1.1.3 - Volúmenes equivalentes con diferentes superficies debido a sucesivas subdivisiones.	4
Figura 2.2.2.1 - Esquema del reactor de acero inoxidable, en línea punteada el tamaño aproximado del vaso de teflón. Adentro del vaso, la línea azul en diagonal simboliza el sustrato para el caso de los crecimientos de films mediante este método.	21
Figura 2.2.6.1 – Figura extraída de [80]. Representación esquemática de la distribución de potencial eléctrico alrededor de una partícula cargada positivamente.	27
Figura 2.2.7.1 - Sistema experimental para los tratamientos térmicos con atmósfera controlada.	30
Figura 2.3.1.1 - Microscopios electrónicos de barrido marca Zeiss, generación GEMINI®: (a) CMA, UBA y (b) CIME, UNT-CONICET.	32
Figura 2.3.1.2 - Esquema de las partes de un microscopio SEM.	32
Figura 2.3.1.3 - Izquierda: Muestras montadas de costado en una tuerca conductora sobre soporte para SEM, Derecha: Ejemplo de micrografía SEM de la muestra montada con sus correspondientes mediciones de grosor en diferentes puntos.	34
Figura 2.3.4.1 - Esquema simplificado del montaje experimental del sistema de PL.	36
Figura 2.3.6.1 - Espectrofotómetro Shimadzu® UV-Vis 3600 (izquierda) y muestra de SWCNT montada para su caracterización espectral (derecha).	37
Figura 3.1.2.1 - Micrográficas SEM de polvos NiO; Obtenidos mediante coprecipitación (a, b, c), hidrotermal (d, e, f), sol-gel (g, h, i) y Pechini (j, k, l) recocidos en aire, aire seguido de $O_2$ y aire seguido de $H_2$ , respectivamente.	46
Figura 3.1.2.2 - Difractogramas de rayos X de polvos de NiO sintetizados por métodos Pechini, sol-gel, hidrotermal y de coprecipitación y luego calcinados en (a) aire atmosférico, (b) aire atmosférico seguida de una segunda calcinación en $Ar+O_2$ y (c) aire atmosférico seguida de una segunda calcinación en $Ar+H_2$ .	50
Figura 3.1.2.3 - (a) Gráficos de Nelson-Ridley y (b) parámetro de red de la fase fcc de NiO determinado a partir de patrones XRD para polvos fabricados por sol-gel, coprecipitación y síntesis hidrotermal y calcinados tanto en aire atmosférico como en aire atmosférico seguida de una segunda calcinación en $Ar+O_2$ [118].	51

Figura 3.1.2.4 - Espectro de Raman obtenido de las distintas rutas de síntesis y atmósferas de tratamiento térmico. a) Polvos calcinados en aire. b) Polvos recalcinados en atmósfera rica en $O_2$ .	53
Figura 3.1.2.5 - Blue shift de la banda 2M para las muestras de polvos de NiO. a) Calcinados en aire. b) Recalcinados en atmósfera rica en $O_2$ .	54
Figura 3.2.3.1 - Espectro de RBS típico de obtenido de una muestra de $Zn_{1-x}Ni_xO$ con $x = 0,1$ . Además, en rojo se muestra el ajuste del modelo simulado.	59
Figura 3.2.3.2 - Detalles del ajuste de la simulación SIMNRA© usando el modelo de monocapa (a y c) y usando el modelo multicapa (b y d) para los datos experimentales de XPS en la región de los picos de Zn y Ni en láminas delgadas de $Zn_{1-x}Ni_xO$ con $x = 0,1$ (a y b) y $x = 0,2$ (c y d).	60
Figura 3.2.3.3 - Espectro XPS medido en distintas etapas de sputtering en las regiones de (a) $Si2s$ y $Zn3s$ , (b) $Zn2p_{3/2}$ , (c) $O1s$ , y (d) $Ni2p_{3/2}$ , para muestras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ con concentración nominal de $x = 0,02$ . Los espectros fueron corridos verticalmente para evitar el solapamiento de estos. Las flechas indican la evolución con el tiempo de sputtering.	62
Figura 3.2.3.4 - Espectro XPS medido en distintas etapas de sputtering en las regiones de (a) $Si2s$ y $Zn3s$ , (b) $Zn2p_{3/2}$ , (c) $O1s$ , y (d) $Ni2p_{3/2}$ , para muestras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ con concentración nominal de $x = 0,2$ . Los espectros fueron corridos verticalmente para evitar el solapamiento de estos. Las flechas indican la evolución con el tiempo de sputtering.	63
Figura 3.2.3.5 - Espectro XPS mostrando el pico $Ni2p_{3/2}$ para $Zn_{1-x}Ni_xO$ con (a) $x = 0,02$ y (b) $x = 0,2$ (previamente bajo sputtering durante 250 y 300 min respectivamente). La curva de ajuste y sus componentes principales, $Ni1$ , $Ni2$ y $Ni3$ también son exhibidos.	64
Figura 3.2.3.6 - Pico de intensidad de fotoelectrones y la contribución relativa de los tres componentes $Ni2p_{3/2}$ ( $Ni1$ , $Ni2$ y $Ni3$ ) en función del tiempo de sputtering de $Ar +$ para $Zn_{1-x}Ni_xO$ con $x = 0,02$ (a y c) y $x = 0,2$ (b y d). La intensidad del pico $Ni2p_{3/2}$ para la muestra de $x = 0,02$ está multiplicada por 10.	65
Figura 3.2.3.7 - (a) Exceso de $O1s$ , definido por la diferencia de intensidad entre los picos de fotoelectrones $O1s$ y $Zn2p_{3/2}$ (ver inserto) tomado de la figura 3.3.3.6 (b) y las intensidades de la componente $Ni2$ y el pico $Si2s$ tomados de la fig. 3.3.3.6 (d) and (b), respectivamente, en función del tiempo de sputtering.	66
Figura 3.2.3.8 - (a) Difractogramas XRD de láminas delgadas de $Zn_{1-x}Ni_xO$ ; (b) Análisis de coeficiente de textura para el plano de red (0 0 2) de la Wurzita; (c) Parámetro c obtenido del refinamiento de coincidencia de patrones (software FullProf).	67
Figura 3.2.3.9 - (a-e) Micrografías SEM de láminas delgadas de $Zn_{1-x}Ni_xO$ , (f) tamaño de grano promedio medido a partir de las micrografías SEM.	69

Figura 3.2.3.10 - (a) Espectro de PL de muestras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ ; (b) Relación de intensidades UV/Vis en función de la concentración nominal de $Ni$ .....	71
Figura 3.2.3.11 - Espectro de PL de las muestras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ en la región de UV.....	72
Figura 3.2.3.12 - (a, b) Ajuste típico de doble función de Voigt para la emisión UV de las muestras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ , donde (a) corresponde a $x = 0$ ( $ZnO$ puro) y en (b) para $x = 0,1$ . Círculos abiertos: datos experimentales. Líneas: función final de ajuste (azul) con sus componentes FX-1LO (negro) y FX-2LO (rojo). (c) Posiciones de pico de FX-1LO (cuadrados negros) y FX-2LO (círculos rojos) obtenidos del ajuste, y la diferencia $\Delta E$ entre ellos en función de la concentración nominal $x$ . Las líneas en (c) y (d) son sólo guías para facilitar la lectura.....	73
Figura 3.2.4.1 - La relación $AFX - 2LO / AFX - 1LO$ (3.3.3.12d) en función de la diferencia de energía $\Delta E - 1/2$ (de fig. 3.3.3.12c). La línea llena es el ajuste linear de los datos correspondientes a muestras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ para el rango de $0 \leq x \leq 0,04$ .....	78
Figura 4.1.2.1 - Suspensiones preparadas en frascos de 100 ml de Agua MilliQ + 0,5 g/L de PV + 0,1 g/L SWCNT a) Sin sonicar. b) Con 30 min de sonicado. c) Luego de 2 hs de sonicado, lista para usar.....	85
Figura 4.1.2.2 – Fórmula estructural del violeta de pirocatecol. ....	85
Figura 4.2.1.1 - Espectros normalizados standard radiación solar AM 1.5 G (negro), radiación de cuerpo negro a 100°C (rojo) y 5500°C (azul). Reflectancia difusa de un absorbente selectivo ideal (verde).....	89
Figura 4.2.1.2 - Reflectancia hemisférica (% R) de varios polvos de CNT y grafito en función de la longitud de onda. Imagen extraída de [76]. ....	90
Figura 4.2.1.3 – Reflectancia difusa en función de la longitud de onda. Comparación de los espectros obtenidos antes, con el sistema de 3 electrodos (SWCNT - color azul), y después de optimizar el método de deposición, usando dos electrodos (SWCNT – color negro y MWCNT – color rojo). ....	91
Figura 4.2.1.4 - Absorbancia al cuadrado vs. energía. En azul puede observarse la estimación del band gap óptico utilizando las mediciones hechas con el espectrómetro UV-Vis Shimadzu, y a la derecha con el IR, Perkin Elmer. ....	93
Figura 4.2.2.1 - Micrografías SEM de las muestras de SWCNT depositadas a 10 Vcm – 1 variando el tiempo de deposición: a) 5 min., b) 10 min., c) 20 min., d) 40 min., e) 60 min. y f) 120 min. ....	94
Figura 4.2.2.2 - Grosor de la película delgada de SWCNT en función del tiempo de deposición mediante DC-EPD a 10 Vcm – 1. En rojo se puede ver el ajuste con el modelo de Sarkar y Nicholson [184].....	95

Figura 4.2.2.3 - Grosor de la película delgada en función del tiempo de deposición (t) del recubrimiento SW99 para diferentes campos eléctricos aplicados (desde $8V\text{cm}^{-1}$ hasta $20V\text{cm}^{-1}$ ). Los ajustes (línea discontinua) de la deposición cinética se establecen a partir del modelo de Sarkar y Nicholson y las barras de error son de la estadística de cinco mediciones. Imagen extraída de [76].	97
Figura 4.2.2.4 - Selectividad en función del grosor del recubrimiento para muestras de CNT depositadas sobre Si recubierto con Pt. Las muestras marcadas con * son de SWCNT depositadas usando la celda de 8 mm de separación.	98
Figura 4.2.2.5 - Selectividad en función del grosor del recubrimiento para muestras SW99 (CNT/PV=1/5) depositadas sobre Si recubierto con Pt. Las muestras fueron depositadas en el rango de $8 - 20V\text{cm}^{-1}$ . Las barras de error son de la estadística de cinco mediciones. Imagen extraída de [76].	98
Figura 4.2.2.6 - Comparación de morfologías y grosores de recubrimientos entre muestras de MWCNT (a, b) y muestras de SWCNT (c, d).	100
Figura 4.2.2.7 - Imágenes AFM de nanoindentación (centro) del film SW99 (CNT/PV = 1/5 a $10V\text{cm}^{-1}$ durante 60 min) con una carga de fuerza de 31,2 nN. El análisis de la profundidad de la nanoindentación se realiza a lo largo de los dos ejes punteados. Extraída de [76].	101
Figura 4.2.3.1 - Análisis termogravimétrico de muestras de SWCNT y PV.	102
Figura 4.2.3.2 - Extraída de [76], donde se observa en el lado izquierdo la influencia del tratamiento térmico en el grosor (símbolos llenos) y en el lado derecho la selectividad (símbolos huecos). Los cuadrados negros corresponden a la muestra de 45 min de posición mientras que los círculos rojos a la muestra de 15 min.	103
Figura 4.2.4.1 – Medición de EIS de muestra de SWCNT depositada a $10V\text{cm}^{-1}$ durante 60 min. La medición fue llevada a cabo utilizando un $V_{\text{bias}}$ de 0,5V.	104

### III. Resumen

El creciente interés en el aprovechamiento de la energía solar ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales destinados a mejorar la eficiencia de conversión de la luz solar en electricidad o calor. El objetivo principal de esta tesis fue adquirir y desarrollar conocimientos esenciales en la fabricación y caracterización de nanoestructuras con la finalidad de su aplicabilidad y futura integración en dispositivos fotovoltaicos y fototérmicos.

En el contexto de las celdas solares fotovoltaicas de tercera generación, basadas en perovskitas (PVK), se suele utilizar una arquitectura convencional que consta de una capa activa para la absorción de la luz solar y su conversión en electricidad (PVK), ubicada entre dos capas colectoras de portadores: una de tipo n (ETL, siglas en inglés para capa transportadora de electrones) y otra de tipo p (HTL siglas en inglés para capa transportadora de huecos), que transportan cargas negativas y positivas respectivamente. En los últimos años, se ha observado un creciente interés en el uso de PVK como capa activa, lo que hace que la optimización de las capas ETL y HTL sea crucial tanto para aumentar la eficiencia como la durabilidad global de estas celdas solares fotovoltaicas.

Para lograr este objetivo, se desarrollaron y analizaron nuevos materiales con tamaños relevantes en la nanoescala, especialmente semiconductores de banda ancha como  $ZnO$ ,  $NiO$  y el compuesto  $Zn_{1-x}Ni_xO$ . Se controlaron las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de las nanoestructuras mediante parámetros críticos de fabricación, como la concentración de reactivos, la temperatura y el tiempo, entre otros factores claves. Las muestras se sometieron a diversas técnicas de caracterización, que incluyen la microscopía electrónica de barrido (SEM) para examinar la morfología, la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) para determinar la composición elemental, la difracción de rayos X (XRD) para evaluar las fases cristalinas y la estructura, y la espectroscopía de Raman para analizar modos vibratorios y composición química. Además, se estudiaron las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales mediante fotoluminiscencia (PL), se utilizó espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para determinar las propiedades de la superficie, y se aplicó espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) para obtener información sobre la distribución de elementos en profundidad. Por último, se utilizó la reflexión de rayos X (XRR) para caracterizar películas delgadas, superficies e interfaces. A través de una variación sistemática de los parámetros de preparación, se buscó comprender la relación entre los mecanismos de crecimiento y las propiedades de las nanoestructuras resultantes.

Para obtener la capa transportadora de huecos, se realizó un estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y vibratorias de polvos de  $NiO$  en función de diferentes rutas de síntesis por química húmeda, que incluyeron sol-gel, hidrotermal, Pechini y coprecipitación, seguida de una primera calcinación en aire atmosférico o una segunda calcinación en atmósfera rica en  $O_2$  o en  $H_2$ . Se concluyó que los resultados más significativos se obtuvieron con las muestras sintetizadas mediante el método hidrotermal, las cuales producen polvo de  $NiO$  puro, excluyendo  $Ni$  metálico o  $Ni_2O_2$ . Además, se determinó que estas muestras no requieran de un recocido bajo atmósfera controlada, lo cual reduce notablemente los costos de producción.

Para obtener la capa transportadora de electrones, se propuso la fabricación de películas delgadas de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  (con  $0,00 \leq x \leq 0,50$ ) mediante la técnica sol-gel y su deposición mediante dip-coating. Estas películas se estudiaron mediante diversas técnicas de caracterización, incluyendo SEM, EDS, PL, XPS, RBS y XRD. Se concluyó que la adición de  $Ni$  tiene un impacto significativo en las propiedades ópticas y estructurales de las películas delgadas de  $ZnO$ . Las mediciones de PL revelaron una importante reducción de la emisión visible para  $0,04 \leq x \leq 0,10$ , lo que indica una optimización importante para este tipo de materiales.

En la producción de agua caliente mediante celdas solares fototérmicas, se ha demostrado que los recubrimientos basados en nanotubos de carbono (CNT) son altamente efectivos como absorbentes solares selectivos. Esta tesis presenta el uso de nanotubos de carbono de una sola capa (SWCNT) como recubrimiento absorbente, los cuales fueron depositados sobre sustratos de silicio recubiertos con una capa de platino de  $100\text{ nm}$ , seleccionados debido a su alta reflectividad en el infrarrojo. La deposición de los SWCNT en medio acuoso se llevó a cabo mediante la técnica de deposición electroforética de corriente directa anódica (DCEPD). La estabilidad de la suspensión de nanotubos se logró mediante una etapa de sonicación en una solución acuosa de Violeta de Pirocatecol (PV). Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas después de la deposición para mejorar la adherencia y eliminar el PV.

La caracterización de las celdas resultantes incluyó técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia UV-Vis-NIR, espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estas herramientas permitieron un análisis detallado de las propiedades de los recubrimientos de los CNT.

Se investigó cómo el campo eléctrico aplicado en la técnica de deposición electroforética y el espesor del recubrimiento afectan la selectividad espectral de los depósitos. Se observó una mejora en la selectividad en el dominio submicrométrico del espesor depositado. Los resultados experimentales indican que se logró una absorbancia solar de 0,91 y una emisión térmica de solo 0,05. Los tratamientos térmicos demostraron que los recubrimientos de mejor calidad pueden soportar temperaturas de hasta  $300^{\circ}\text{C}$  y conservar sus propiedades selectivas, lo que resalta su potencial aplicación en dispositivos de temperatura intermedia.

Este enfoque de investigación contribuye al desarrollo de tecnologías solares más eficientes y sostenibles para la generación de agua caliente, aprovechando las propiedades únicas de los nanotubos de carbono como absorbentes solares selectivos.

## IV. Abstract

The growing interest in the use of solar energy has driven the development of new materials aimed at improving the efficiency of converting sunlight into electricity or heat. The main objective of this thesis was to acquire and develop essential knowledge in the manufacturing and characterization of nanostructures with the aim of their applicability and future integration in photovoltaic and photothermal devices.

In the context of third generation photovoltaic solar cells, based on perovskites (PVK), a conventional architecture is usually used that consists of an active layer for the absorption of sunlight and its conversion into electricity (PVK), located between two carrier collecting layers: one n-type (ETL, electron transport layer) and another p-type (HTL, hole transport layer), which carry negative and positive charges respectively. In recent years, there has been increasing interest in the use of PVK as an active layer, making the optimization of the ETL and HTL layers crucial to both increase the efficiency and overall durability of these photovoltaic solar cells.

To achieve this goal, new materials with relevant sizes at the nanoscale were developed and analyzed, especially wide-band semiconductors such as  $ZnO$ ,  $NiO$  and the compound  $Zn_{1-x}Ni_xO$ . The morphological, optical and electrical properties of nanostructures were controlled changing manufacturing parameters, such as reagent concentration, temperature and time, among other key factors. The samples were subjected to various characterization techniques, including scanning electron microscopy (SEM) to examine morphology, energy dispersive spectroscopy (EDS) to determine elemental composition, X-ray diffraction to evaluate crystalline phases and structure, and Raman spectroscopy to analyze vibrational modes and chemical composition. Furthermore, the electronic, optical and structural properties were studied by photoluminescence (PL), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to determine the surface properties, and Rutherford backscattering spectrometry (RBS) was applied to obtain information on the distribution of elements in depth. Finally, X-ray reflection (XRR) was used to characterize thin films, surfaces, and interfaces. Through a systematic variation of the preparation parameters, we sought to understand the relationship between the growth mechanisms and the properties of the resulting nanostructures.

To obtain the hole transport layer, a study of the morphological, structural and vibrational properties of  $NiO$  powders was carried out based on different wet chemical synthesis routes,

which included sol-gel, hydrothermal, Pechini and co-precipitation, followed by a first calcination in atmospheric air or a second calcination in an atmosphere rich in  $O_2$  or  $H_2$ . It was concluded that the most significant results were obtained with the samples synthesized by the hydrothermal method, which produce pure  $NiO$  powder, excluding metallic  $Ni$  or  $Ni_2O_3$ . In addition, it was determined that these samples do not require annealing under a controlled atmosphere, which significantly reduces production costs.

To obtain the electron transport layer, the fabrication of thin films of  $Zn_{1-x}Ni_xO$  (with  $0.00 \leq x \leq 0.50$ ) was proposed using the sol-gel technique and its deposition by dip-coating. These films were studied using various characterization techniques, including SEM, EDS, PL, XPS, RBS, and XRD. It was concluded that the addition of Ni has a significant impact on the optical and structural properties of  $ZnO$  thin films. PL measurements revealed a significant reduction in visible emission for  $0.04 \leq x \leq 0.10$ , indicating an important optimization for this type of materials.

In the production of hot water using photothermal solar cells, coatings based on carbon nanotubes (CNT) have been shown to be highly effective as selective solar absorbers. This thesis presents the use of single-layer carbon nanotubes (SWCNT) as absorbent coating, which were deposited on silicon substrates coated with a 100 nm platinum layer, selected due to their high infrared reflectivity. The deposition of SWCNTs in aqueous medium was carried out using the anodic direct current electrophoretic deposition (DCEPD) technique. The stability of the nanotube suspension was achieved through a sonication step in an aqueous solution of Pyrocatechol Violet (PV). Subsequently, heat treatments at different temperatures were performed after deposition to improve adhesion and remove PV.

Characterization of the resulting cells included techniques such as scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis-NIR spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and transmission electron microscopy (TEM). These tools allowed a detailed analysis of the properties of the CNT coatings.

It was investigated how the electric field applied in the electrophoretic deposition technique and the coating thickness affect the spectral selectivity of the deposits. An improvement in selectivity was observed in the submicron domain of the deposited thickness. Experimental results indicate that a solar absorbance of 0.91 and a thermal emission of only 0.05 were achieved. Heat treatments demonstrated that the best quality coatings can withstand

temperatures up to  $300^{\circ}\text{C}$  and retain their selective properties, highlighting their potential application in intermediate temperature devices.

This research approach contributes to the development of more efficient and sustainable solar technologies for hot water generation, taking advantage of the unique properties of carbon nanotubes as selective solar absorbers.

# Capítulo I

## Introducción a la nanotecnología

La nanotecnología comprende el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nivel nanométrico.

Nano es un prefijo griego, que significa enano. Este prefijo se utiliza actualmente para indicar una medida, el nanómetro:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

O también:

$$1.000.000.000 \text{ nm} = 1 \text{ m}$$

Un ejemplo para manejar los órdenes de magnitud con los que se va a trabajar: un alfiler tiene una cabeza con una superficie del orden de  $1 \text{ mm}^2$  o  $10^{-6} \text{ m}^2$ , un campo de fútbol tiene una superficie de aproximadamente  $10^4 \text{ m}^2$ . En esta tesis se exhibe, entre sus resultados, haber logrado películas delgadas homogéneas en muestras de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  o  $10^{-4} \text{ m}^2$ , compuesta de nanoestructuras de *ZnO/NiO* que tienen un diámetro del orden de las decenas de nanómetros con una superficie de  $10^3 \text{ nm}^2$  o  $10^{-15} \text{ m}^2$ . Para tener una idea de la escala, esto es equivalente a cubrir la superficie de 10 campos de fútbol con alfileres clavados uno al lado del otro.

En la figura 1.1.1.1 se presenta una gráfica que permite comparar los tamaños de algunos objetos familiares que son submúltiplos del metro. Las imágenes permiten visualizar los cambios de órdenes de magnitud entre el tamaño de un cabello humano con células, bacterias, virus, moléculas y hasta con los átomos. Un cabello mide alrededor de 75.000 nanómetros de ancho, las células biológicas miden unos miles de nanómetros, en este trabajo se utiliza nanotubos de carbono de un diámetro de un nanómetro, mientras que los átomos individuales tienen tamaños de algunos angstroms ( $10^{-10} \text{ m}$  ó  $0,1 \text{ nm}$ ). A modo de ejemplo, es interesante saber que las uñas del ser humano crecen a razón de un nanómetro por segundo.



Figura 1.1.1.1 - Comparación del tamaño de algunos objetos conocidos [1].

Lo que hace interesante a la nanotecnología es que las propiedades que se conocen de los materiales y/o sistemas a nivel macroscópico (macrométrico) se ven modificadas, a veces radicalmente, cuando se trata con dimensiones nanométricas. Aparecen cambios en las propiedades de la materia que resultan ser más pronunciados a medida que el tamaño del sistema disminuye. Estos incluyen efectos mecánico-estadísticos, así como efectos mecánico-cuánticos, por ejemplo, el “efecto confinamiento cuántico” donde las propiedades electrónicas de los sólidos son alteradas debido a grandes reducciones en el tamaño de la partícula. Este efecto no se pone en juego al ir desde las dimensiones macro a las dimensiones micro. Sin embargo, los efectos cuánticos pueden convertirse en significantes cuando el tamaño del nanómetro es alcanzado, normalmente para dimensiones de 100 nanómetros o menos, lográndose así el llamado dominio cuántico. Adicionalmente, una variedad de propiedades físicas (mecánicas, eléctricas, ópticas, etc.) cambian cuando se las compara con los sistemas macroscópicos.

Por ejemplo: La temperatura de fusión del oro, al disminuir el diámetro de las nanopartículas, disminuye como se muestra en la figura 1.1.1.2 [2].

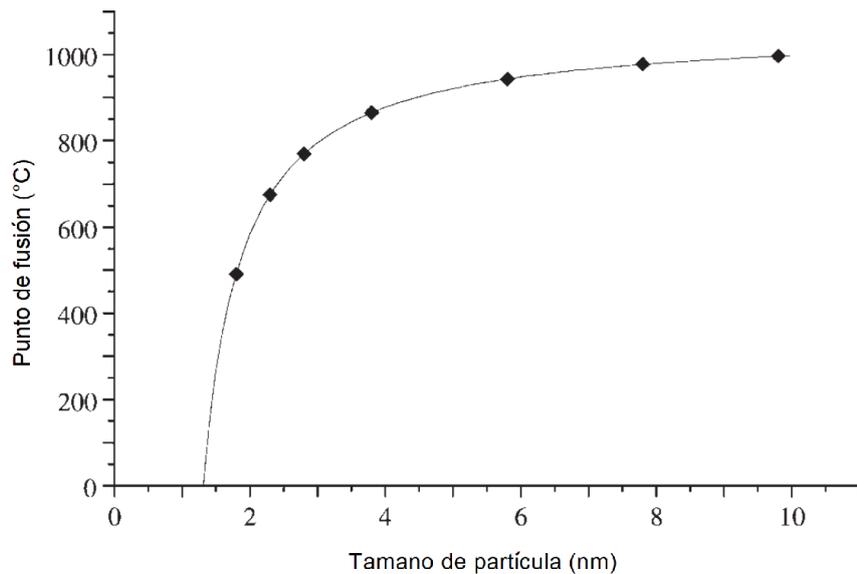


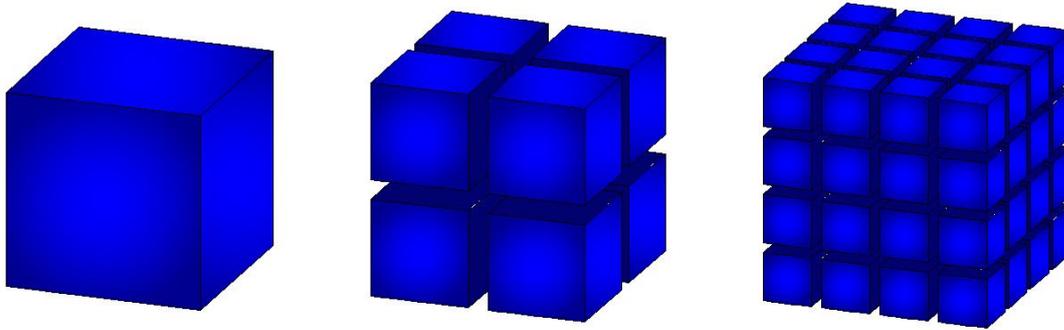
Figura 1.1.1.2 - Temperatura de fusión en función del diámetro de las nanopartículas de Au [3].

Otros ejemplos interesantes resultan cuando las sustancias opacas pueden convertirse en transparentes (*Cu*); los materiales estables pueden convertirse en combustible (*Al*); los materiales insolubles pueden resultar solubles (*Au*). Un material tal como el oro, que es químicamente inerte a escala macroscópica, puede servir como un potente catalizador químico en la nanoescala. La mayor parte de la fascinación con la nanotecnología surge de estos fenómenos cuánticos y de superficie que la materia exhibe en la nanoescala [4].

A nivel macroscópico las propiedades de un material están, en general, dadas por las propiedades de éste en su volumen o “bulk” (término en inglés de uso común en ciencia de materiales). En cambio, a un nivel nanométrico, la superficie comienza a tomar un papel importante e inclusive en algunos casos hasta a apantallar el comportamiento del bulk dejando salir a la luz propiedades antes desconocidas de los materiales.

Un ejemplo que suele ser didáctico a la hora de explicar la importancia de la superficie es el siguiente: si se piensa que se tiene un cubo, de un metro de lado que tiene por lo tanto  $1\text{ m}^3$  de volumen y  $6\text{ m}^2$  de superficie. Lo dividimos a la mitad utilizando planos paralelos a cada una de sus caras y obtenemos un cubo con el mismo volumen, pero ahora con  $12\text{ m}^2$  de superficie. Lo volvemos a dividir de la misma forma a cada cubo y así sucesivamente unas 30 veces con las que llegaríamos al régimen nanométrico. Hay que notar que la superficie después de dividir 30 veces, se duplicó esas 30 veces también, por lo que la superficie aumentó en unas mil millones de veces aun manteniendo el volumen constante. Si pretendíamos utilizar este cubo

como un sensor cuya sensibilidad depende linealmente de la superficie, ahora es mil millones de veces más sensible ocupando el mismo volumen o también, si la sensibilidad que tenía era la suficiente ahora podemos reducir su tamaño a una mil millonésima del tamaño original. Ésa es básicamente la esencia de la nanotecnología, ser un campo esencialmente multidisciplinar, y cohesionado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja.



*Figura 1.1.1.3 - Volúmenes equivalentes con diferentes superficies debido a sucesivas subdivisiones.*

La nanotecnología definida por el tamaño es naturalmente un campo muy amplio, que incluye diferentes disciplinas de la ciencia tan diversas como la ciencia de superficies, química, física, electrónica, biología molecular, medicina, bioquímica, ciencia de materiales, etc. [5]. Las investigaciones y aplicaciones asociadas son igualmente diversas, yendo desde extensiones de la física de los dispositivos a nuevas aproximaciones basadas en el autoensamblaje molecular, desde el desarrollo de nuevos materiales con dimensiones en la nanoescala al control directo de la materia a escala atómica.

Actualmente los científicos están debatiendo el futuro de las implicaciones de la nanotecnología. La nanotecnología puede ser capaz de crear nuevos materiales y dispositivos con un vasto alcance de aplicaciones, tales como en almacenamiento, producción y conversión de energía; armamento y sistemas de defensa; producción agrícola; tratamiento y remediación de aguas; diagnóstico y cribado de enfermedades; sistemas de administración de fármacos; procesamiento de alimentos; remediación de la contaminación atmosférica; informática; biomateriales; cambios térmicos moleculares (nanotermología); electrónica, dispositivos opto-electrónicos, entre muchos otros [6], [7].

## 1.1.Métodos generales de la nanotecnología

Desde su surgimiento la nanotecnología se caracterizó por ser desarrollada a través de dos métodos generales tanto experimental como teóricamente. Estos métodos generales están caracterizados por la forma en que se producen, se caracterizan y se modelan los nanomateriales. Estos métodos generales se conocen hoy en día como nanotecnología de arriba hacia abajo (en inglés, top-down) y nanotecnología de abajo hacia arriba (en inglés, bottom-up) [8].

Por otra parte, también se puede clasificar o subdividir la nanotecnología según el ámbito de aplicación, de esta forma se puede dividir como seca y húmeda. Esta clasificación se determina según el medio en y para el cual se genera tal aplicación, el medio puede ser acuoso (nanotecnología húmeda) y el caso de la ausencia de un entorno húmedo (nanotecnología seca).

La aplicación de la nanotecnología húmeda va dirigida generalmente al desarrollo de sistemas biológicos, éstos incluyen la manipulación de material genético, membranas, enzimas y otros componentes celulares, que están inmersos en un medio acuoso. Por parte de la nanotecnología seca, se resalta como característica su predominante aplicación en el campo de la electrónica y se pueden mencionar como ejemplos el magnetismo, dispositivos ópticos y desarrollo de materiales inorgánicos [9], [10].

### 1.1.1. Nanotecnología de arriba hacia abajo

El método conocido como “de arriba hacia abajo”, consiste en diseñar y miniaturizar el tamaño de estructuras para obtener a nanoescala sistemas funcionales. Se busca obtener estructuras pequeñas a partir de materiales de mayores dimensiones. A través de este método se puede acercar a la precisión necesaria gradualmente, sobre todo mediante refinamientos de diferentes tecnologías de fabricación. La capacidad de controlar la precisión de fabricación hasta esos extremos está proporcionando muchos beneficios –a veces inesperados– que van más allá de la capacidad de producir un objeto con una forma muy bien definida. Los procedimientos técnicos más utilizados para proceder de arriba hacia abajo son: el mecanizado ultra preciso, técnicas litográficas tales como: fotolitografía, litografía por haces de electrones, o técnicas litográficas avanzadas que utilizan radiación UV o bien rayos X “duros” de longitud de onda corta [11]. Este tipo de técnicas son de elevado coste y además la complejidad de los patrones obtenidos está altamente restringida. Sin embargo, el mayor problema que presenta la aproximación por el método descendente es la imperfección de la estructura en la superficie. Es conocido que las técnicas de litografía convencionales pueden causar daños cristalográficos en el proceso de

impresión [12], y generar defectos estructurales adicionales durante la etapa de ataque (en inglés, etching) [12]. Por ejemplo, los hilos moleculares hechos por litografía no son lisos y pueden contener muchas impurezas y defectos estructurales en la superficie. Tales imperfecciones tienen un efecto significativo en las características físicas y químicas del nanomaterial, ya que la superficie por unidad de volumen en los nanomateriales es muy grande. La imperfección superficial daría lugar a una conductividad térmica reducida debido a la dispersión superficial inelástica, que llevaría a la generación de calor en exceso [13].

### 1.1.2. Nanotecnología de abajo hacia arriba

El enfoque “de abajo hacia arriba” o bottom-up consiste en imitar a la naturaleza mediante el desarrollo de estructuras a partir de los niveles atómicos y moleculares. La misma se centra en la construcción de estructuras y objetos más grandes a partir de sus componentes atómicos y moleculares, este tipo de nanotecnología es acogida como el enfoque principal de la nanotecnología ya que permite que la materia pueda controlarse de manera extremadamente precisa, ya que la organización de la estructura se consigue con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, átomos o moléculas, gracias a su autoensamblaje. Esta estrategia puede dar lugar a arquitecturas más complejas en una superficie, lo cual puede resultar en una mejora de sus capacidades. El método ascendente promete la oportunidad de obtener nanomateriales con menos defectos y una composición química más homogénea. Esto es debido a que la aproximación ascendente produce nanoestructuras y nanomateriales en un estado cercano al equilibrio termodinámico.

Es altamente conocido que la tecnología de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se emplea para obtener micrografías a escala atómica de variadas estructuras materiales. Sin embargo, esta tecnología también puede emplearse para recoger y reemplazar átomos en una superficie, o empujarlos de un lado a otro, aplicando impulsos eléctricos. Ejemplo de esto ha sido la obtención de los llamados fullerenos [14].

Otra área de trabajo de esta tecnología de abajo hacia arriba es la fabricación de materiales en los que algunos componentes se estructuran deliberadamente para que estén en la zona nanométrica. Estos materiales se denominan materiales de nanofase. Ejemplos de estos tipos de materiales nanoestructurados son las heteroestructuras semiconductoras nanométricas que consisten en uniones de diferentes compuestos semiconductores obtenidos por métodos ya tan conocidos como la epitaxia por haces moleculares (MBE), la deposición química de vapores metalorgánicos (MOCVD), la deposición de vapores químicos (CVD) y la epitaxia por haces

químicos (CBE). En las heteroestructuras semiconductoras la diferencia de la banda prohibida (“band gap”) permite el confinamiento espacial de portadores inyectados por dopamiento; por otra parte, la diferencia del índice de refracción entre las distintas regiones de la heteroestructura puede ser usada para formar guías de ondas ópticas. Los grosores de las capas semiconductoras que provocan nuevos y trascendentes efectos son de entre algunas decenas de nanómetros hasta cientos de ellos. El campo de los materiales nanométricos se ha ampliado hasta incluir el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de los polvos ultrafinos. En la actualidad, científicos y tecnólogos estudian las propiedades ópticas de una amplia gama de materiales, especialmente semiconductores, en forma de polvos ultrafinos con fines bioinformáticos, en salud y en cosmetología, entre otras aplicaciones.

## 1.2. Nanomateriales

En la actualidad, la síntesis de nanomateriales es una de las ramas más activas dentro de la nanotecnología. La definición de nanomaterial engloba a los materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de la nanoescala (es decir, inferior a 100 *nm*).

Como ya se dijo anteriormente, los efectos cuánticos pueden llegar a dominar el comportamiento de la materia en la nanoescala, afectando a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. El incremento del área superficial y de los efectos cuánticos puede producir cambios significativos en sus propiedades en comparación con su análogo en volumen, por lo que se considera que al disminuir la dimensionalidad se obtiene un nuevo material.

Una de las clasificaciones propuestas para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes [15], [16]. Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. Según la definición de nanomaterial no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los nanomateriales 3D, salvo que su estructura interna sea nanoestructurada. De manera que los nanomateriales 3D no se incluirán en este análisis.

### 1.2.1. Nanomateriales de dimensión cero (0D)

Una estructura 0D es el bloque de construcción más simple que se puede utilizar para el diseño de los nanomateriales. En este caso, las tres dimensiones están en régimen nanométrico y tienen

un diámetro inferior a 100 *nm*. A este grupo corresponden las nanopartículas, nanocristales y nanoclusters [17].

El término nanopartícula se utiliza generalmente para definir todas las nanoestructuras 0D (sin importar la morfología), o aquellas que son amorfas y poseen una forma irregular. De modo que, de acuerdo con la definición anterior, las nanopartículas pueden ser de origen natural[18], de óxidos[19], metálicas[20], semiconductoras[21], fullerenos[14] o puntos cuánticos[22]. Sin embargo, una definición más exacta es la de una partícula cuyo tamaño no exceden el rango entre 10 *nm* y 100 *nm*.

Por último, los puntos cuánticos son nanoestructuras monocristalinas cuyo tamaño varía entre 1 y 10 *nm*, su nombre proviene de que el cambio en sus propiedades ya no es explicable con el aumento de la relación superficie/volumen. En su lugar, es imprescindible abordar estos fenómenos mediante conceptos arraigados en los principios de la mecánica cuántica [22], [23].

### 1.2.2. Nanomateriales monodimensionales (1D)

Las estructuras 1D tienen una longitud variable conservando dos dimensiones (altura y anchura) en régimen nanométrico; a estos corresponden los nanohilos y nanotubos [24], [25].

Los nanohilos son estructuras cristalinas alargadas que se destacan por sus propiedades conductoras o semiconductoras [17], [26]. Se han obtenido nanohilos de diversos materiales metálicos [27], semiconductores [28], óxidos [29], etc.

En los últimos años, los nanohilos han mostrado especial interés científico debido a sus posibles aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica, sensores [30], celdas solares [30], [31], etc.

Un nanotubo es una estructura tubular con su interior hueco. Existen nanotubos sintetizados y caracterizados a partir de materiales laminares inorgánicos. Sin embargo, los más estudiados son los nanotubos de carbono (CNTs) [32].

#### *Nanotubos*

Los nanotubos son estructuras tubulares (cilíndricas) cuyo diámetro es de tamaño nanométrico. En los últimos años, se han reportado novedosos usos para este tipo tan particular de nanoestructuras [24], [32], [33] pero con un especial interés en los nanotubos de carbono, debido principalmente a sus nunca vistas propiedades mecánicas, electrónicas, termodinámicas, etc. [34]–[38]. Entre las propiedades extraordinarias de los CNT se encuentran su alta resistencia mecánica, alta relación de aspecto, alta conductividad, alta estabilidad, alta

transmitancia especular en un amplio rango de longitudes de ondas, que van desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo medio (MIR), también tienen alta flexibilidad, entre otras propiedades.

Los nanotubos de carbono son tubos de láminas de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal enrolladas concéntricamente. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna.

Los nanotubos de carbono pueden ser de paredes de múltiples capas atómicas (MWCNT) o de paredes simples (SWCNT), los cuales tienen paredes de tan sólo un átomo de carbono de grosor. Se ha reportado que, según el diámetro y la quiralidad de los SWCNT, estos pueden comportarse como conductores o semiconductores [39].

Por otra parte, los nanotubos de carbono de pared simple con sus propiedades eléctricas y electrónicas únicas, con una amplia ventana de estabilidad electroquímica y su elevada área de superficie hacen que éstos jueguen un papel importante en la mejora del rendimiento de celdas fotovoltaicas orgánicas [40] y celdas de combustible [41]. Por ejemplo, el depósito de nanopartículas de semiconductores (puntos cuánticos de *ZnO* y *CdS*) en SWCNT permitió usar estos compuestos como conjuntos de recolección de luz y para su aplicación en celdas solares fotoquímicas [42]. En el ámbito de la energía solar, los nanotubos de carbón de pared única o multicapa se han empleado para energía solar térmica y dispositivos fotovoltaicos [43]. La viabilidad de los CNT indicó bajo costo y un alto rendimiento del colector solar en una celda fototérmica.

En particular en este trabajo de tesis se investiga la aplicación de films (2D) de nanotubos de carbono para su posible uso como absorbentes solares selectivos en una celda solar fototérmica.

### 1.2.3. Nanomateriales bidimensionales (2D)

Los nanomateriales bidimensionales son aquellos que formados por capas muy finas: llamadas films o películas delgadas con áreas de tamaño indefinido y un grosor entre 10 y 100 *nm*. El confinar el material en una dimensión a un tamaño nanométrico hace que el sistema se comporte como uno de dos dimensiones. Esto modifica fuertemente algunas propiedades del sistema, tal como la densidad de estados.

Como ejemplo más destacable de este tipo de materiales se encuentra el grafeno ya que, debido a sus múltiples y excepcionales propiedades, posee el potencial suficiente para revolucionar el

campo de la tecnología. Sus posibles aplicaciones se extienden a áreas muy diversas, que van desde la miniaturización de dispositivos electrónicos, a la elaboración de detectores de células cancerígenas en medicina [2].

La gran mayoría de los dispositivos electrónicos de la actualidad requieren en algún momento de su construcción de la síntesis y el apilamiento sucesivo de láminas delgadas. Por su extrema delgadez y fragilidad estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se encuentran soportadas sobre sustratos de mayor grosor y con distintas propiedades físicas o químicas.

Dos de las aplicaciones más importantes de las láminas delgadas son las siguientes: la más simple, optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas. En este caso, nos referimos a las películas delgadas con el término “recubrimiento”. La segunda aplicación general, es la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, el que se comporta aquí como un mero soporte físico. A lo largo de esta tesis se trabaja con este último caso.

En los últimos años se han estudiado extensamente las películas delgadas de  $ZnO$  debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos piezoeléctricos [44], optoelectrónicos [45], fotovoltaicos [46], entre otros.

## 1.3. Óxidos semiconductores

### 1.3.1. Óxido de zinc

El  $ZnO$  con sus diversas morfologías nanoestructuradas (nanopartículas, nanohilos, películas delgadas nanocristalinas, etc.) ha sido eje principal de grandes avances y continuos retos a nivel nanotecnológico [47]. El  $ZnO$  nanoestructurado se está estudiando intensamente debido a sus importantes aplicaciones, que incluyen sensores de luz UV, electrodos transparentes para celdas solares, sensores químicos, entre muchas otras. Estos intereses se ven dominados por el hecho de presentar una energía de ligadura excitónica de  $60\text{ meV}$  (lo que permite una emisión excitónica robusta a temperatura ambiente) y un ancho de banda prohibida de  $3,37\text{ eV}$ , haciendo de este un gran candidato para aplicaciones en optoelectrónica (LEDs, fotosensores, pantallas, etc.). Además de esto, el  $ZnO$  presenta una alta transparencia en la región visible, es un óxido dopado tipo n de manera intrínseca y permite su fabricación con altos niveles de dopaje tipo n.

Pese a las grandes ventajas del  $ZnO$ , una de sus limitaciones para su aplicación en la electrónica moderna es la dificultad de obtener estructuras dopadas tipo p de forma reproducible, lo cual no permite, por ejemplo, el desarrollo de junturas p-n de  $ZnO$  que sean transparentes en el espectro visible. Una de las alternativas más viables para salvar esta limitación, es la fabricación de óxidos conductores que sigan siendo transparentes en la región visible pero que su dopaje intrínseco sea tipo p, permitiendo de esta forma la fabricación de dispositivos transparentes y conductores de alto interés para la industria electrónica. Estas características están presentes en el  $NiO$  el cual, además, presenta una alta estabilidad química ancho de banda prohibida de  $3,5\text{ eV}$  en su estado puro y hasta  $4,0\text{ eV}$  para el caso de  $Ni_{1-x}O$  (no estequiométrico)[48].

El dopaje de  $ZnO$  con metales de transición o la formación de soluciones sólidas estables de  $ZnO$  y óxidos de metales de transición son formas muy atractivas de diseñar nuevas propiedades físicas de las nanoestructuras de  $ZnO$  [49]. En particular, la incorporación de  $Ni^{+2}$  en la red de  $ZnO$  ha sido objeto de gran atención, debido a las propiedades magnéticas que presenta [50] y porque, el  $Ni^{+2}$  también puede usarse para modificar las propiedades fotoluminiscentes y eléctricas del  $ZnO$  [51].

Dentro de las técnicas de fabricación de nanoestructuras de estos óxidos transparentes, las técnicas húmedas acompañadas de recocidos en atmósfera controlada otorgan grandes ventajas

a la hora de su elaboración, debido al control fino de las propiedades físicas a partir de las condiciones de fabricación. Un caso importante de esto es el crecimiento en planos cristalográficos preferenciales que se observan cuando se fabrican películas nanocristalinas de *ZnO* usando distintos precursores químicos. Además, se domina el grado de cristalinidad controlando la temperatura/atmósfera de recocido y se controla la conductividad ajustando el grado de impurezas presentes al realizar las soluciones precursoras.

En particular, en esta tesis se fabrican películas delgadas de *ZnO* y *NiO*, a distintas concentraciones del dopante  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ( $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2$ , etc.), utilizando la técnica sol-gel dip-coating para su deposición sobre sustratos de Si cristalino, con miras a su utilización como materiales conductores transparentes.

### 1.3.2. Óxido de níquel

El uso de polvos de óxido de semiconductor ha aumentado en los últimos años y se espera que esta tendencia continúe, cubriendo una amplia gama de aplicaciones que incluyen detección química y bioquímica [52], recolección y almacenamiento de energía [53], [54], remediación ambiental [55], entre otros.

Dentro de la familia de los óxidos semiconductores de amplio espectro, el *NiO* destaca como un material muy interesante, intrigante y prometedor, principalmente por sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas. El *NiO* es un semiconductor dopado de tipo p intrínseco de origen natural con una energía de banda prohibida dentro del rango de 3,15 a 4,0 eV [55], que puede controlarse con precisión ajustando el contenido de oxígeno en su red cristalina. En otras palabras, las propiedades ópticas y electrónicas del *NiO* pueden ajustarse en la síntesis manipulando los parámetros experimentales que afectan su estequiometría.

Teniendo en cuenta el interés mundial actual en las celdas solares, y especialmente en la capa de transporte de agujeros (HTL) [56], las películas de nano o sub micropartículas de *NiO* no estequiométrico han demostrado ser una opción interesante para ser considerada como reemplazo del conocido poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT-PSS) [56]. Su baja conductividad eléctrica se puede remediar mediante el uso de SWCNT semiconductores según lo informado por Ryu et al. [56]. Ruscello et al. [21] han reportado un nanocomposito de *NiO* imprimible, preparado con polietilenglicol (PEO) que tiene resultados similares a los típicos de alta temperatura.

Las láminas delgadas de óxido de níquel son muy atractivas para ser utilizadas como capas antiferromagnéticas de válvulas de spin [57], láminas delgadas semiconductoras tipo p [58], dispositivos electrocrómicos [59], [60] y celdas solares [56] debido a su excelente estabilidad química, así como a sus óptimas propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Específicamente en este trabajo de tesis se fabrican recubrimientos de nano y submicropartículas de *NiO* por diferentes métodos de síntesis con el objetivo de investigar sus propiedades para su futuro uso en celdas solares.

El *NiO* cristaliza en la estructura cristalina del cloruro de sodio (estructura cúbica centrada en cara con motivo) con un parámetro de red de  $0,4195 \text{ nm}$  (parámetros de red  $a = 0,3296 \text{ nm}$  y  $c = 0,5206 \text{ nm}$ ) [61].

Hay muchas técnicas disponibles para crecer láminas delgadas de *NiO*, como ser hidrotermal, Pechini [62], coprecipitación [63], sputtering [64], técnicas sol-gel [65] y CVD [66]. Entre estas técnicas, las sol-gel tienen la particularidad de ser fáciles de implementar y de bajo costo, lo que hace que sean fácilmente extrapolables a la industria.

El principal problema que se encuentra en estas técnicas es que es difícil lograr depositar una lámina delgada homogénea de grandes dimensiones con buenas propiedades ópticas y eléctricas. Por este motivo, se plantea en esta tesis la posibilidad de sintetizar nanopartículas o submicropartículas las cuales pueden ser depositadas mediante alguna técnica sol-gel y cuya conductividad puede ser mejorada mediante el agregado de otros materiales menos resistivos pero que también sean semiconductores, por ejemplo, SWCNT, como los que reportaron Ryu et al. [56].

# Capítulo II

## Materiales y métodos

### 2.1. Materiales

#### 2.1.1. Precursores químicos

Previo a la preparación de las soluciones, es fundamental consultar las medidas de precaución y los protocolos que son necesarios considerar para trabajar con los reactivos químicos a usar. En este sentido hay que tener en cuenta los símbolos específicos asociados a cada producto. La lista completa de símbolos de peligrosidad de los reactivos químicos usados en esta tesis, junto con sus respectivas indicaciones de cuidado según las normas NFPA 4040, se señalan en el anexo C titulado Medidas de precaución. A continuación, se especifican los reactivos químicos utilizados en este trabajo de tesis.

##### *Acetato de zinc*

El acetato de zinc utilizado, suministrado por Anedra (Argentina), con una pureza mínima garantizada del 97,0%, presentado en su forma hidratada (dihidrato de acetato de zinc) la cual, al igual que su forma anhidra (que no contiene agua), es un sólido incoloro. Su fórmula molecular es  $C_4H_{10}O_6Zn$  y su fórmula química semidesarrollada es  $Zn(CH_3COOH)_2(H_2O)_2$ .

El acetato de zinc es una sal producida por la reacción del óxido de zinc con el ácido acético ( $CH_3COOH$ ). La ausencia de símbolos de peligrosidad en el frasco del acetato de zinc indica que no es un producto químico peligroso. Se utiliza como suplemento dietético y en pastillas para tratar el resfriado común o para inhibir la absorción corporal de cobre como parte del tratamiento para la enfermedad de Wilson (la cual produce acumulación de cobre en los tejidos). También se vende como un astringente en forma de ungüento tópico para combatir la picazón, o bien en combinación con un antibiótico para el tratamiento tópico del acné. En la goma de mascar, el acetato de zinc es un refrescante del aliento bucal e inhibidor de la placa bacteriana.

##### *Cloruro de níquel*

Se utilizaron dos marcas de cloruro de níquel hexahidratado, suministrados por Cicarelli (Argentina) y Emsure ACS, los que tienen una pureza mínima garantizada del 97,0%. Ambos

son un sólido de color verde a diferencia de su sal anhidra que es de color amarillo. Su fórmula química semidesarrollada es  $NiCl_2(H_2O)_6$ .

En el envase está el símbolo de que es un componente “Tóxico”. El cloruro de níquel es irritante tras la ingestión, inhalación, contacto con la piel y los ojos. La exposición prolongada al níquel y sus compuestos se ha demostrado que producen cáncer. Además, hay que prevenir derrames para no contaminar el agua y el suelo.

Además, si se observa el diamante de seguridad, tiene un nivel de inflamabilidad 0, de reactividad 0, de riesgos para la salud 2 y no tiene riesgo específico. Por lo tanto, es un material que bajo exposición intensa o continua puede producir incapacidad temporal o posibles daños permanentes a menos que se brinde un tratamiento médico rápido.

#### *Hidróxido de sodio*

Provisto por J. T. Baker®, con una pureza certificada de 98,9%, en forma de perlas. Normalmente conocido como soda cáustica, es un hidróxido cáustico usado en la industria (principalmente como una base química) en la fabricación de papel, tejidos y detergentes. A nivel doméstico, son reconocidas sus utilidades para desbloquear tuberías de desagües de cocinas y baños, fabricar jabón casero, entre otros.

#### *Hexametilentetramina*

La hexametilentetramina (HMTA), suministrada por PanReac® con una pureza certificada de 99,0%, es un compuesto orgánico heterocíclico cuya fórmula es  $(CH_2)_6N_4$ . El principal uso industrial de la hexametilentetramina radica en la producción de preparaciones de resinas fenólicas, donde se añade como componente para dar resistencia. Estos productos se usan como ligantes, por ejemplo, en revestimientos de frenos y embragues, en productos abrasivos, en ciertos tejidos y en materiales ignífugos [67].

#### *Ácido Cítrico*

El ácido cítrico, provisto por Sigma-Aldrich® ACS con pureza  $\geq 99\%$ , es un ácido orgánico tricarbóxico, presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en cítricos como el limón, la naranja y la mandarina. Su fórmula molecular es  $C_6H_8O_7$ .

#### *Nanotubos de carbono*

Los nanotubos de carbono a simple vista se comportan como un polvo negro compuesto por granos muy pequeños y extremadamente hidrófobos. Si bien hasta ahora su toxicidad no se

conoce a ciencia cierta, se los manipula con extremo cuidado utilizando máscaras, anteojos y guantes.

De capa simple

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) fueron provistos por Aldrich®, 95% carbón, en dos versiones: SW99 (pureza  $\geq 99\%$  como CNT, diámetro medio:  $0,84\text{ nm}$ , longitud:  $1\ \mu\text{m}$ ) y SW98 (pureza  $\geq 98\%$  como CNT, diámetro medio:  $3\text{--}5\text{ nm}$ , longitud:  $300\text{--}500\ \mu\text{m}$ ). Los CNT vienen con formas similares a espaguetis nanométricos y se usan tal como se reciben.

De múltiples capas

Los nanotubos de carbono de múltiples capas fueron provistos también por Aldrich® con impurezas certificadas de óxidos metálicos de menos del 5% en peso: MWCNT (pureza  $\geq 95\%$ , diámetro medio:  $9,5\text{ nm}$ , longitud:  $1,5\ \mu\text{m}$ ).

*Violeta de Pirocatecol*

El producto químico violeta de pirocatecol se lo utiliza normalmente como un indicador metalcrómico o indicador complexométrico, pero en este trabajo de tesis se lo utiliza para cargar eléctricamente los nanotubos de carbono en medio acuoso. Este producto fue provisto por Sigma®.

### 2.1.2. Solventes

*Alcohol Etílico*

El solvente utilizado para fabricar la mayor parte de las soluciones fue alcohol etílico, también llamado etanol. Este alcohol, el cual fue suministrado por Cicarelli® ACS (Argentina), tiene una pureza mínima garantizada del 99,5%. Es un alcohol incoloro, con un olor intenso y muy miscible con el agua. Su fórmula molecular es  $C_2H_6O$  y su fórmula química semidesarrollada es  $CH_3 - CH_2 - OH$ .

Los símbolos de peligrosidad presentes en el frasco indican que es un reactivo fácilmente inflamable, por lo que hay que mantenerlo alejado de cualquier tipo de fuente de calor en todo momento, y al manipularlo hay que utilizar antiparras y máscara respiratoria, para evitar el contacto con ojos y vías respiratorias. El ambiente de trabajo se debe mantener ventilado, para evitar que se acumulen vapores.

Es un producto comúnmente utilizado con fines culinarios, industriales y farmacéuticos. Se puede usar como disolvente, anticongelante y desinfectante.

#### *Etilenglicol*

El etilenglicol, provisto por Cicarelli® ACS de pureza 99,5%, es un compuesto químico orgánico que pertenece al grupo de los dioles cuya fórmula molecular es  $C_2H_6O_2$ . Se utiliza como anticongelante en los circuitos de refrigeración de motores de combustión interna, como difusor del calor, mezclado con agua para los procedimientos de deshielo y antihielo de los aviones comerciales, para fabricar compuestos de poliéster, y como disolvente en la industria de la pintura y el plástico.

#### *Dietanolamina*

La dietanolamina es un compuesto químico orgánico que se utiliza en disolventes, emulsionantes y aplicaciones detergentes. Abreviado a menudo como DEA, es tanto una amina secundaria como un dialcohol. En este trabajo se utilizó dietanolamina marca Cicarelli® ACS en varios procesos de síntesis, principalmente como agente quelante en técnicas sol-gel. Su fórmula química semidesarrollada es  $C_4H_{11}NO_2$ .

### 2.1.3. Sustratos

#### *Silicio monocristalino*

La deposición de la mayor parte de las películas delgadas y nanoestructuras de esta tesis fueron realizadas sobre sustratos de silicio. Dichos sustratos se prepararon a partir de una oblea comercial de Si cristalino de orientación (111) de alta pureza, provistos por Ted Pella, Inc.

#### *Silicio monocristalino recubierto con platino*

Para la deposición de CNT con miras a su uso en celdas fototérmicas se utilizaron sustratos de silicio monocristalino con orientación (100) dopado tipo p (con boro) recubiertos con 100 nm de platino, provistos por Sil-tronix®.

#### *Sustratos de vidrio con ITO*

Se usaron sustratos de vidrio recubiertos en una cara por una lámina de óxido de indio y estaño conocida como ITO (por sus siglas en inglés). Este óxido es un recubrimiento conductor transparente, constituido de óxido de estaño, un metal común, y de óxido de indio, un metal raro. Se trata de un material semiconductor tipo n perteneciente al grupo de los TCO. Particularmente los sustratos usados en esta tesis contaban con una resistencia de 15 –

$20 \Omega/cm^2$ , un tamaño de  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  y  $0,7 \text{ mm}$  de grosor. Fueron provistos por la empresa University Wafer.

## 2.2. Técnicas de síntesis

### 2.2.1. Técnicas sol-gel

La mayoría de las técnicas descriptas en este apartado fueron adquiridas para el desarrollo de esta tesis a partir de la asistencia y aprobación de la 8va Escuela de técnicas sol-gel, en el INQUIMAE, UBA, durante el año 2017.

#### *Dip-coating*

Esta técnica, como su nombre en inglés lo indica, es de recubrimiento por inmersión. Consta en tomar un sustrato cuya superficie fue previamente tratada para estar lo más limpia posible y sumergirlo en una solución cuyo soluto es el precursor del material a depositar. Luego, el sustrato tiene que ser extraído a una velocidad controlada. Cada combinación de sustrato-solución tiene un rango de velocidades para la cual se puede obtener un film homogéneo (lograr esta condición depende principalmente de la tensión superficial del sistema utilizado y de la viscosidad del mismo). La capa delgada se deposita en el sustrato mientras es extraído de la solución y luego se realiza el proceso de recocido térmico, el que permite mediante el control de temperatura y atmósferas, lograr diferentes propiedades de los materiales fabricados. Este proceso de inmersión y recocido se repite las veces que sea necesario hasta lograr un film lo más homogéneo posible sobre el sustrato. Este método de dip-coating es el que se usa a lo largo de esta Tesis para la fabricación de las muestras de láminas delgadas de óxidos transparentes conductores (TCOs por su acrónimo en inglés).

Por este motivo, fue necesario utilizar un dispositivo de dip-coating que sea sumamente versátil debido a que en esta tesis doctoral se trabajó con una amplia variedad de soluciones y sustratos.

Ventajas:

- Es ampliamente utilizada en la industria debido a su simplicidad de ejecución una vez identificados los parámetros idóneos.
- A escala laboratorio es posible obtener láminas delgadas homogéneas de gran tamaño.

- Es fácilmente escalable a la industria, obteniéndose excelentes resultados en superficies grandes.
- Alta reproducibilidad y control sobre el grosor de las láminas depositadas.

Desventajas:

- Aunque el objetivo sea hacer sólo una lámina delgada, es necesario preparar una cantidad mínima de solución que sea suficiente como para sumergir el sustrato, lo cual puede implicar un aumento en el desperdicio de solución respecto a otras técnicas.
- Esta técnica es muy sensible a las condiciones atmosféricas, ya que depende fuertemente del ángulo de contacto del sistema solución-sustrato-atmósfera. Por lo que conseguir los parámetros adecuados para obtener láminas delgadas homogéneas puede ser desafiante.

*Spin-coating*

Esta técnica, también conocida como técnica de recubrimiento por rotación, consiste en colocar el sustrato recubierto de la solución precursora que se pretende depositar sobre un dispositivo diseñado específicamente para esta técnica [68]. La posición en la que se ubica esta muestra debe de ser el centro de giro del soporte, la adhesión de dicha muestra al soporte puede ser mediante vacío, cinta doble faz o soporte mecánico. En nuestro caso utilizamos cinta doble faz. Una vez que la muestra está en la posición correcta, se indica al dispositivo que gire a la cantidad de revoluciones por minuto (RPM) que se considere necesaria por el tiempo que sea necesario. Luego, las muestras son puestas a secar para evaporar el solvente y obtener el recubrimiento deseado. Nótese que, una vez depositado el recubrimiento, este proceso, al igual que en las otras técnicas sol-gel, puede repetirse hasta obtener el grosor o la homogeneidad necesarios para cada situación. Normalmente, estas muestras son recocidas en atmósfera controlada para obtener los materiales deseados.

Ventajas:

- Buena uniformidad del recubrimiento.
- Grosor de película controlable y reproducible.
- Alta densidad de empaquetamiento de partículas.
- Proceso rápido y fácil de automatizar.

Desventajas:

- No es adecuado para superficies grandes.

- Puede haber pérdida de material en la evaporación.
- Requiere equipos de alta velocidad de rotación y alta precisión.

#### *Drop-coating*

La técnica de drop-coating consiste literalmente en colocar una gota del líquido que contiene una suspensión de las partículas de interés sobre la superficie seleccionada. Esta técnica es la utilizada, en general, cuando se trabaja con suspensiones de nanopartículas sintetizadas mediante otra técnica y se busca depositarlas en un sustrato con el fin de caracterizarlas en SEM, EDS, Raman, etc. Se trata de una técnica sencilla y de fácil realización, pero que lamentablemente no permite tener un buen control del espesor a depositar [69].

Una vez limpio el sustrato (con el protocolo de limpieza que se prefiera), éste se coloca en un horno, o placa calefactora a una temperatura levemente menor que la de ebullición del solvente en el cual están suspendidas las partículas. Utilizando una pipeta graduada se toma una cantidad determinada de suspensión y se la deja caer, con sumo cuidado, sobre el sustrato. Este proceso, al igual que la mayoría de las otras técnicas de recubrimiento sol-gel, puede repetirse hasta lograr el grosor y homogeneidad deseados.

#### Ventajas:

- Fácil de realizar con equipos sencillos.
- Bajo costo de equipamiento y materiales.
- Es adecuado para materiales sensibles al calor, ya que se trabaja a temperaturas menores a 100 °C.
- Menor riesgo de fisuras y grietas en la película delgada.

#### Desventajas:

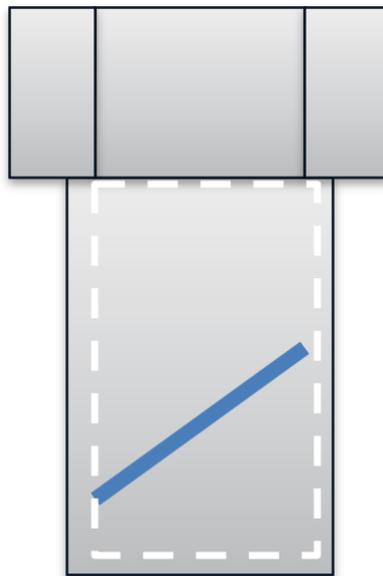
- Baja uniformidad del recubrimiento.
- Mayor variación en el espesor de película.
- La tasa de evaporación no es uniforme, lo que puede causar una distribución irregular de partículas.

### 2.2.2. Hidrotermal

En la síntesis hidrotermal, la formación de nanomateriales puede ocurrir en un amplio rango de temperatura, desde temperatura ambiente hasta temperaturas muy altas. Para controlar la morfología de los materiales a preparar, se pueden usar condiciones de baja o alta presión

dependiendo de la presión de vapor de la composición principal en la reacción y de la temperatura a utilizar. Muchos tipos de nanomateriales se han sintetizado con éxito mediante el uso de este enfoque [70]–[72]. Si bien hay ventajas significativas del método de síntesis hidrotermal sobre otros, puede generar nanomateriales que no son estables a temperaturas elevadas. Por lo cual es buena idea acompañar el método hidrotermal de un calcinado en una temperatura y atmósfera controlados. Los nanomateriales con altas presiones de vapor se pueden producir mediante el método hidrotermal con una mínima pérdida de materiales, lo cual lo hace muy conveniente para la escala de laboratorio.

Esta técnica, se basa en la preparación de una solución que contiene la sal metálica más los agregados necesarios según el tipo de síntesis que se desee, con el solvente a utilizar dentro de un vaso de teflón. Luego este vaso es cerrado herméticamente con su correspondiente tapa para ser colocado en un reactor de acero inoxidable. Tanto el tiempo como la temperatura de esta síntesis son variables de interés. De esta técnica se pueden sacar dos tipos de muestras, por un lado, el sobrenadante puede ser lavado y secado. Mientras que a su vez también se puede colocar con cuidado un sustrato sólido dentro del reactor y hacer crecer una película delgada sobre él, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 2.2.2.1.



*Figura 2.2.2.1 - Esquema del reactor de acero inoxidable, en línea punteada el tamaño aproximado del vaso de teflón. Adentro del vaso, la línea azul en diagonal simboliza el sustrato para el caso de los crecimientos de films mediante este método.*

### 2.2.3. Método de Pechini

Esta técnica de síntesis fue propuesta por Maggio Paul Pechini en 1967 [62]. Es una técnica de síntesis química que involucra la formación de un polímero precursor complejo mediante la reacción de un ácido carboxílico con un polialcohol en presencia de una sal de algún metal. El polímero precursor es entonces tratado térmicamente para producir el material deseado.

El proceso de síntesis comienza disolviendo las sales metálicas y los ácidos carboxílicos en un polialcohol como el etilenglicol (compuesto químico orgánico que pertenece al grupo de los dioles). La mezcla se agita y calienta a una temperatura moderada para formar un polímero complejo. Este proceso se llama reacción de condensación y el polímero complejo se llama resina de Pechini. La resina de Pechini es una solución viscosa y homogénea que se utiliza como precursor del material a sintetizar.

El siguiente paso es tratar térmicamente la resina de Pechini. La resina se somete a un proceso de calcinación a alta temperatura que conduce a la formación de un material cerámico sólido y denso. Durante la calcinación, el polímero complejo se descompone, formando una muestra con alta pureza química y homogeneidad microestructural.

La técnica de síntesis de Pechini es versátil y se puede utilizar para producir una amplia variedad de materiales cerámicos, incluyendo óxidos metálicos, cerámicas no-óxido y cerámicas de alta temperatura.

#### 2.2.4. Coprecipitación

Es una técnica de síntesis utilizada en ciencias de los materiales para producir materiales compuestos con propiedades específicas. Esta técnica involucra la precipitación simultánea de dos o más iones metálicos disueltos en una solución mediante la adición de un agente precipitante, lo que da lugar a la formación de un precipitado que es separado, lavado y secado para obtener el material compuesto final.

Esta técnica es sencilla y rápida porque no requiere equipos especializados, lo que la convierte en una opción popular para producir grandes cantidades de materiales compuestos. Además, esta técnica permite controlar la composición química y la estructura de los materiales compuestos a través de la manipulación de las condiciones de síntesis, como la temperatura, el pH y la concentración de los reactivos, lo que permite ajustar las propiedades de los materiales a las necesidades específicas de cada aplicación.

La coprecipitación es un método de síntesis estándar para la preparación de nanopartículas de óxidos metálicos. En este método, una sal del precursor metálico, comúnmente nitrato o

cloruro, se disuelve en agua y luego el correspondiente hidróxido se precipita mediante la adición de una base como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio [73].

### 2.2.5. Sputtering

La técnica de recubrimiento por sputtering o también conocido como pulverización catódica es un método comúnmente utilizado en nanotecnología para depositar capas finas de metal sobre muestras o sustratos. El sputtering es uno de los métodos para la deposición de láminas delgadas que más se usa en la actualidad, a pesar de ser un método que data de varios años. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica y de la flexibilidad y posibilidades de personalización que ésta ofrece. Su uso está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores, fabricación de contactos, formación de multicapas de diferentes materiales, técnicas de grabado, etc. Más recientemente, se utiliza el proceso de sputtering para la fabricación de sustratos con nanocatalizadores metálicos con el fin de utilizarlos en la fabricación de nanohilos y otras nanoestructuras por autoensamblado.

El principio de funcionamiento del sputtering consiste básicamente en un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato. Este proceso implica la creación de plasma mediante la aplicación de un campo eléctrico en una cámara de trabajo con gas a baja presión, comúnmente *Ar* ultrapuro. La energía en el plasma provoca que los átomos, moléculas o cúmulo del material objetivo sean expulsados de la superficie de éste y viajen a través del plasma para depositarse sobre el sustrato que se desea recubrir.

El sistema de sputtering cuenta con un par de electrodos planos separados una cierta distancia, en el cátodo se sitúa el blanco del material a depositar (*Au, Ag, Pt*, níquel, etc.) y en el ánodo se colocan los sustratos (vidrio, semiconductores, metales, plásticos, etc.) sobre los que se desea realizar el recubrimiento. La cámara está cerrada y el sistema está conectado a una bomba mecánica de vacío con la que se obtienen presiones de trabajo en un rango ajustable medidas mediante un sensor. Para producir el plasma se aplica entre los electrodos una diferencia de potencial de continua, ajustable según el material y tiempo de deposición. El sistema en general permite la posibilidad de seleccionar diferentes atmósferas de trabajo en la cámara de deposición ya sea reactivo o no reactivo según el gas que se use (*Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>*, etc.). La distancia entre el objetivo y el sustrato, la presión del gas y el voltaje aplicado son factores importantes que afectan las propiedades del recubrimiento.

El sputtering puede utilizarse para depositar una amplia variedad de materiales, como metales, semiconductores y cerámicas. La técnica es especialmente útil para producir recubrimientos

con alta uniformidad, control de espesor y estructuras multicapa complejas. Además, el sputtering puede ser utilizado para producir recubrimientos de materiales altamente adhesivos y resistentes a la corrosión, lo que lo convierte en una técnica de gran utilidad en la fabricación de dispositivos nanotecnológicos y en la investigación de materiales a nanoescala.

#### 2.2.6. Deposición electroforética

La técnica de deposición electroforética (EPD) se basa en la aplicación de un campo eléctrico adecuado, que mueve las nanopartículas cargadas (dispersas en una suspensión coloidal) hacia un electrodo de carga opuesta (sustrato). Esta técnica permite el moldeado de nanoestructuras y la obtención de formas y razones de aspectos diversos, por medio de un diseño cuidadoso de la geometría de los electrodos y la variación de los parámetros de la deposición (tiempo de deposición, intensidad de campo eléctrico, separación entre los electrodos, conductividad del sustrato, etc.). Esta técnica es útil para producir capas delgadas de materiales compuestos y también para fabricar micro/nanoestructuras tridimensionales a partir de partículas.

La deposición electroforética es una técnica ampliamente utilizada tanto en la industria como en la academia debido a su gran escalabilidad principalmente, pero también debido a que puede ser adaptada para ser amigable con el medioambiente. La técnica de EPD constituye una herramienta muy valiosa para la obtención de nanoestructuras, ya que no exige equipos caros ni sofisticados, lo que representa una enorme ventaja para su aplicación en el desarrollo de dispositivos nanotecnológicos de bajo costo. La obtención de nanoestructuras semiconductoras crecidas a temperatura ambiente permite minimizar costos de producción comparados con las técnicas convencionales y usar además sustratos sensibles a altas temperaturas, lo que resulta de gran importancia para la industria de sensores y dispositivos nanotecnológicos.

##### *Campo directo*

La deposición electroforética de corriente directa (DC-EPD) se realiza aplicando un voltaje o corriente constante entre ambos electrodos. Dependiendo de la carga superficial de las partículas, éstas van a ser depositadas en el ánodo o el cátodo del sistema. La deposición electroforética de corriente directa es una técnica relativamente simple y puede ser utilizada para depositar una amplia variedad de materiales.

##### *Campo Alterno*

La deposición electroforética de corriente alterna (AC-EPD) implica la aplicación de un voltaje alterno entre los electrodos, en lugar de un voltaje constante. La polaridad del voltaje

cambia periódicamente, lo que hace que las partículas cargadas se muevan hacia el sustrato y luego lejos de él, algo que es común en esta técnica es el utilizar ondas eléctricas asimétricas y de forma arbitraria [74]. Este movimiento oscilatorio de las partículas ayuda a reducir la aglomeración y a mejorar la homogeneidad y compactación del depósito, lo cual es llamado efecto de “martillado”.

#### *Factores de interés en EPD*

##### Estabilidad de suspensiones

Para llevar a cabo de forma satisfactoria la técnica EPD, es necesario que la suspensión coloidal sea homogénea y estable, ya que los procesos de EPD son generalmente en el orden de las decenas de minutos. Esto significa que las colisiones entre las partículas debido al movimiento browniano no resulten en asociaciones permanentes y las mismas permanezcan como entidades individuales. Al momento de publicarse esta tesis, se conocen dos formas de hacer que esto suceda

1. Estabilización eléctrica: Las partículas pueden estar cargadas (de cualquier signo) y, en caso en que todas las partículas tengan la misma carga se repelarán naturalmente entre sí.
2. Estabilización estérica. Las partículas pueden ser cubiertas con una capa de algún material (en general una cadena polimérica) que por sí mismo evita el acercamiento próximo entre partículas.

El término estabilización se refiere a su comportamiento con respecto a la agregación en tiempos comparables con los de la deposición.

Un sistema es coloidalmente inestable si las colisiones resultan en la formación de agregados. Tal proceso es denominado coagulación o algunas veces floculación. La coagulación de un sol coloidal es un proceso que lleva a profundos cambios en el comportamiento del sistema, razón por la cual ha sido estudiado por diversos autores.

##### Doble capa eléctrica y potencial zeta $\zeta$

La mayoría de las partículas coloidales adquieren carga eléctrica superficial cuando son suspendidas en un solvente polar o en una solución electrolítica. La carga tiene su origen en diferentes mecanismos que suceden en su superficie, descriptos a continuación [75]:

La disociación de moléculas superficiales, la desigual adsorción de iones disueltos en el medio, defectos en la red cristalina o adsorción de compuestos iónicos.

- i. Ionización de grupos superficiales (proceso que depende del pH del medio de dispersión)
- ii. Desigual solubilidad de los iones de los cuales están compuestas las partículas (por ejemplo, cristales de *AgI* son prácticamente insolubles en agua, mientras que los iones de  $Ag^+$  son muy solubles y al disolverse dejan la superficie cargada negativamente)
- iii. Sustitución en la red cristalina isomorfa (por ejemplo, en la caolinita  $Si^{4+}$  es reemplazado por  $Al^{3+}$  dejando a la superficie cargada negativamente)
- iv. Fractura de superficies cristalinas cargadas (los cristales pueden revelar superficies con diferentes propiedades)
- v. Defectos en la red cristalina (cuando hay una perturbación en la periodicidad de la red producida por la presencia de impurezas o vacancias)
- vi. Adsorción específica de compuestos iónicos (por ejemplo, moléculas de Violeta de pirocatecol) [76].

Cualquiera sea el mecanismo de adquisición de carga, el campo eléctrico producido por éste crea una distribución espacial de iones alrededor de la superficie cargada. La carga superficial neta debe ser compensada por iones alrededor de la partícula para mantener la electroneutralidad del sistema. Tanto la carga superficial como su contra-carga compensatoria en solución forman la doble capa eléctrica (DCE). La contra-carga consiste en un exceso de contraiones (iones de signo opuesto a la de la carga superficial) y un déficit de co-iones (iones con carga de igual signo a la de la superficie). A pesar del uso tradicional de la terminología DCE, a menudo ésta es más compleja que solamente dos capas [77] y algunos autores han propuesto el término capa interfacial eléctrica. En esta tesis se usará la terminología tradicional DCE, por considerarse que es la más usada en esta área.

Uno de los modelos más utilizados para la DCE [78] y que se esquematiza en la fig. 2.2.6.1 [79] se basa en los siguientes supuestos:

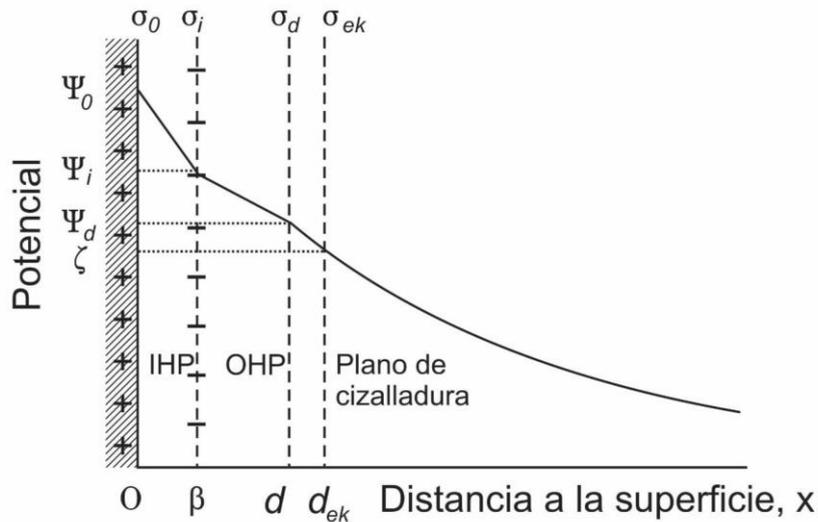


Figura 2.2.6.1 – Figura extraída de [80]. Representación esquemática de la distribución de potencial eléctrico alrededor de una partícula cargada positivamente.

Sobre la superficie de la partícula se encuentra la carga responsable de la carga superficial o carga valorable  $\sigma_0$ . Al potencial en ese plano se le denomina potencial superficial  $\Psi_0$ . Inmediatamente después de esta capa, puede haber otra de aproximadamente un radio iónico, con iones adsorbidos. Los iones interactúan con la superficie por fuerzas electrostáticas y/o fuerzas de enlace suficientemente intensas como para vencer la agitación térmica y hasta incluso un campo eléctrico contrario. Estas fuerzas tienen su origen en enlaces covalentes, atracción de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas o hidrofílicas [78], [81]. A éstos se les denomina iones adsorbidos específicamente. El plano donde se suponen localizadas estas cargas, llamado plano interior de Helmholtz, IHP, tiene una densidad de carga  $\sigma_i$  y está ubicado a una distancia  $\beta$  desde la superficie. Suponiendo, como es usual, que la interfase tiene geometría plana, y  $x$  es la distancia normal a la misma, podemos decir que la región entre  $x = 0$  y  $x = \beta$  está libre de carga, y se le puede asociar un capacitor cuyas placas son la superficie y el plano  $x = \beta$ .

A distancias superiores a un radio de ion hidratado,  $x = d$ , hay iones que interactúan sólo electrostáticamente con la carga de la superficie. Debido a que esta interacción es más débil, las colisiones con las moléculas del medio les afectan de modo significativo y por lo tanto no se acumulan en un único plano, es decir la distribución de carga es espacial o volumétrica ( $\rho$ ), aunque es de uso práctico introducir una densidad de carga superficial  $\sigma_d$ , ubicada en un plano  $x = d$ , tal que para una superficie plana vale:

$$\sigma_d = \int_d^{\infty} \rho(x) dx \quad \text{Ec. 2.2.6.1}$$

o para la interfase de una esfera de radio  $a$ :

$$\sigma_d = \frac{1}{(a+d)^2} \int_d^{\infty} r^2 \rho(r) dr \quad \text{Ec. 2.2.6.2}$$

donde  $r$  es la coordenada radial con origen en el centro de la partícula. A esta región se le llama capa difusa o atmósfera de Debye. El potencial en el plano  $x = d$  se denota por  $\Psi_d$  y nuevamente puede asociarse una capacitancia entre los planos  $x = \beta$  y  $x = d$ . Además, debido a la electroneutralidad:

$$\sigma_0 + \sigma_i + \sigma_d = 0 \quad \text{Ec. 2.2.6.3}$$

La nomenclatura más aceptada en la bibliografía por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada IUPAC [79] es la siguiente:

- Se separa la parte en solución de la DCE en dos partes: la capa de Stern y la capa difusa.
- La región entre  $x = 0$  y  $x = \beta$  es llamada capa de Stern.
- El plano  $x = \beta$  se denomina plano interior de Helmholtz (IHP) y el plano  $x = d$  se denomina plano exterior de Helmholtz (OHP).
- La distribución iónica volumétrica que se extiende en la región  $x > d$  es llamada capa difusa.

La importancia de la subdivisión en capa de Stern y capa difusa radica principalmente en el hecho de que la parte difusa puede ser descrita con ecuaciones analíticas relativamente más simples. Estas dos partes juegan un rol esencial en la electrocinética y en la estabilidad coloidal. Otra razón que hace importante esta subdivisión es que todas las heterogeneidades superficiales, que requieren de modelos más complejos, se ubican dentro de la capa de Stern. Por último, evidencia experimental indica que en el caso de DCE donde la rugosidad de la superficie de la interfase no es tan marcada, para los fines prácticos es una buena aproximación tomar el potencial  $\Psi_d$  como el potencial electrocinético  $\zeta$ . Cuando hay flujo tangencial de líquido por una superficie sólida cargada (por ejemplo, provocada por un campo externo), en general en dicho movimiento tangencial una delgada capa de fluido se adhiere a la superficie. Esta última se denomina capa hidrodinámicamente estancada y se extiende desde la superficie hasta una cierta distancia  $d_{ek}$ , donde se asume la existencia de un plano de deslizamiento. Para distancias a la superficie menores que  $d_{ek}$ , se tiene la capa de estancamiento en la cual no puede

desarrollarse flujo hidrodinámico, lo que supone que la viscosidad tiene una dependencia de tipo función escalón. La carga volumétrica para  $x > d_{ek}$  es hidrodinámicamente móvil y electrocinéticamente activa y una partícula esférica se comporta hidrodinámicamente como si tuviera un radio  $a + d_{ek}$ . El potencial en el plano donde se postula que ocurre el deslizamiento con respecto a la solución macroscópica, se identifica como potencial electrocinético o potencial zeta  $\zeta$ . Esta aproximación de tomar  $\zeta \approx \Psi_d$  es válida para el caso de bajas concentraciones iónicas en el medio, ya que en este caso el decaimiento de la función potencial con la distancia a la superficie es menor.

Es decir que en caso de aplicar un campo eléctrico paralelo a la superficie sólido-líquido, el líquido más próximo a la superficie contiene iones que están firmemente ligados a la superficie por fuerzas de corto alcance, por lo que se puede suponer que no se mueve por la acción del campo. A esa región, cuyo espesor es aproximadamente de un radio iónico hidratado, se le suele denominar capa de estancamiento. Fuera de esa zona, la fuerza eléctrica sobre los iones provocará su movimiento y con éste, el arrastre del líquido. El potencial existente en el plano de cizalladura (superficie ideal) que separa la capa móvil de la de estancamiento se conoce como potencial zeta,  $\zeta$ . La localización del plano que separa ambas regiones, y la propia existencia del potencial zeta es una abstracción, pero resulta sumamente útil ya que las técnicas electrocinéticas dan información sobre esta magnitud. Por lo general se considera que  $\Psi_d = \zeta$ , es decir se identifica la capa de Stern con la capa de estancamiento, lo que equivale a decir que el plano OHP coincide con el plano de estancamiento.

En resumen, el potencial  $\zeta$  es un parámetro importante en la deposición electroforética que se utiliza tanto para predecir la fuerza que actuaría sobre una partícula cargada durante una deposición electroforética como para medir la estabilidad de la suspensión.

El potencial  $\zeta$  es una medida de la estabilidad coloidal de una suspensión, ya que indica la magnitud y signo de la interacción eléctrica entre partículas cargadas en una solución. Un alto potencial  $\zeta$  (mayor a  $\pm 20 \text{ mV}$ ) indica una repulsión electrostática entre partículas de igual signo, lo que evita que se aglomeren. Mientras que un bajo potencial  $\zeta$  indica una repulsión electrostática entre partículas que puede ser insuficiente para mantenerlas separadas, lo que lleva, en general, a la aglomeración.

En la deposición electroforética, el potencial  $\zeta$  se utiliza como parámetro para controlar la movilidad electroforética de las partículas cargadas en una suspensión coloidal simplemente variando la concentración de las sales que aportan los iones y contraiones a la misma. Cuando

se aplica un campo eléctrico, las partículas se mueven hacia el electrodo de carga opuesta, pero la velocidad y dirección de movimiento están influenciadas por el potencial  $\zeta$ . Por lo tanto, el conocimiento del potencial  $\zeta$  es crucial para lograr una deposición electroforética uniforme y controlada de partículas sobre un sustrato.

### 2.2.7. Tratamientos térmicos con atmósfera controlada

Para los tratamientos térmicos con atmósfera controlada se utilizó un sistema experimental armado en el Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales (INFINOA: UNT-CONICET), que consta de tubos de gases ultrapuros (99,999 % de pureza) de argón, argón-hidrógeno (95%-5% respectivamente) y oxígeno, caudalímetros másicos, medidor de vacío Pirani, horno tubular con control de temperatura en dos regiones, tubo de cuarzo donde se colocan las muestras y bomba mecánica para hacer vacío al sistema. En la fig. 2.2.7.1 se puede observar un esquema, con el detalle de las partes, del equipo utilizado para los diferentes tratamientos térmicos con atmósfera controlada.

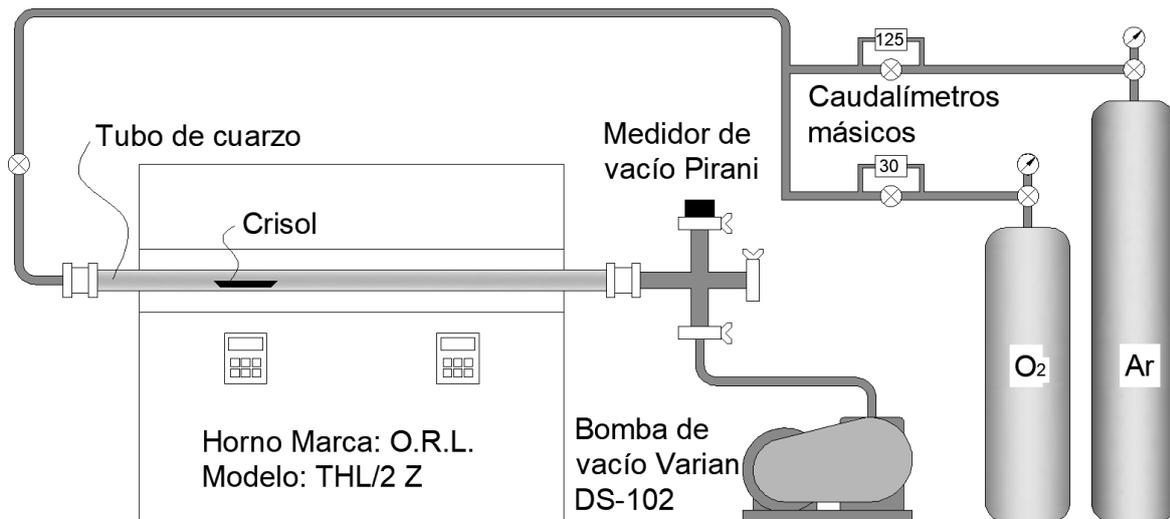


Figura 2.2.7.1 - Sistema experimental para los tratamientos térmicos con atmósfera controlada.

## 2.3. Técnicas de Caracterización

### 2.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Las muestras de films obtenidos se observaron con microscopía electrónica de barrido o SEM (acrónimo de las palabras en inglés scanning electron microscopy).

Debido a que las nanoestructuras de 1D están primeramente definidas mediante un tamaño geométrico (con espesor menor a  $100\text{ nm}$ ), la estructura y la caracterización morfológica de los comportamientos a nanoescala juegan un papel muy importante en las propiedades físicas.

En un microscopio óptico tradicional, la resolución espacial está limitada por la naturaleza ondulatoria de la luz. El límite de Abbe regula la mejor resolución posible que puede ser estimada en  $\sim 0,5\lambda$ , donde  $\lambda = 400 - 750\text{ nm}$  es la longitud de onda de la luz visible. Esto es varios órdenes de magnitud más grande que una escala atómica. En un microscopio electrónico por otro lado, el micro volumen a ser analizado es irradiado por un fino y focalizado rayo de electrones, y un electrón energético da pie a una onda de de Broglie del orden de la fracción del nanómetro, es decir, mucho más corta que la de la luz visible. El volumen específico de emisión, “gota de penetración” determina la resolución de la imagen obtenida (en rango nanométrico). Varias señales secundarias pueden producirse durante la interacción del rayo de electrones y la especie en estudio, incluyendo electrones secundarios, electrones de retrodispersión, electrones Auger, rayos X característicos, y fotones [24]. Entre estas señales, el SEM detecta principalmente electrones secundarios y electrones de retrodispersión. Uno de los equipos SEM utilizado se encuentra ubicado en el Centro de Microscopía Avanzada (CMA) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. El centro de la UBA cuenta con un microscopio de barrido Zeiss, modelo SUPRA40, generación GEMINI®, el cual se muestra una foto en la figura 2.3.1.1a. Este equipo tiene una resolución límite de  $1,3\text{ nm}$  a  $15\text{ kV}$ .

El otro equipo SEM que se utilizó se encuentra ubicado en el Centro Integral de Microscopía Electrónica (CIME) de doble dependencia UNT-CONICET ubicado en Tucumán. Este equipo es un microscopio electrónico de barrido también es marca Zeiss, generación GEMINI®, modelo SUPRA55VP. Una foto de este equipo se muestra en la figura 2.3.1.1b. Este microscopio SEM posee una resolución límite de  $1,0\text{ nm}$  a  $15\text{ kV}$ ;  $1,7\text{ nm}$  a  $1\text{ kV}$  en modo de alto vacío y  $2,0\text{ nm}$  a  $30\text{ kV}$  en modo de presión variable.



(a)



(b)

Figura 2.3.1.1 - Microscopios electrónicos de barrido marca Zeiss, generación GEMINI®: (a) CMA, UBA y (b) CIME, UNT-CONICET.

En la fig. 2.3.1.2 se muestra un esquema de las partes que hacen al funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [82].

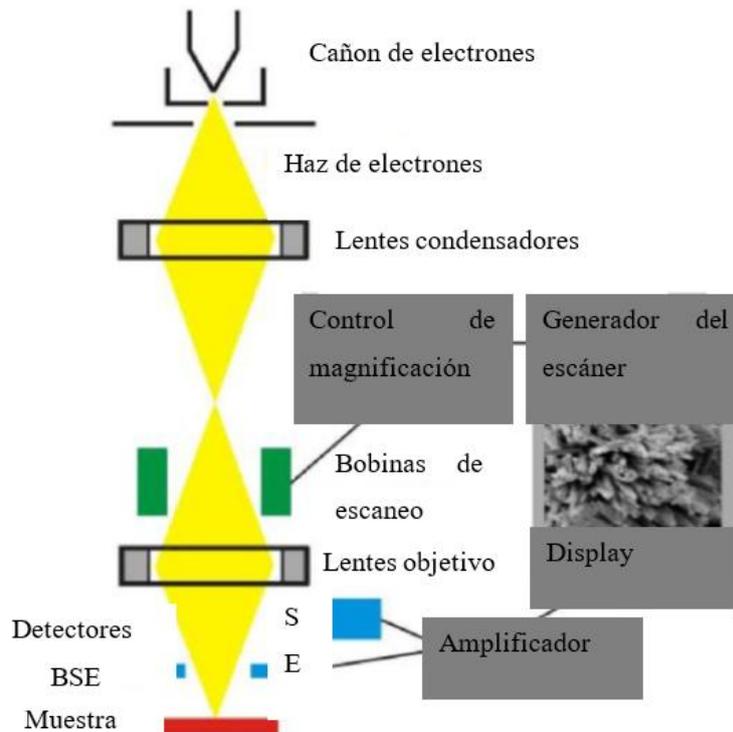


Figura 2.3.1.2 - Esquema de las partes de un microscopio SEM.

Como se muestra en la figura 2.3.1.2 un microscopio SEM consta de las siguientes partes:

- Cañón de electrones. Los electrones son producidos a partir de un filamento caliente (termogenerados) y luego acelerados a través de campos eléctricos intensos, los cuales salen como datos en cada imagen que se captura con el equipo.
- Lentes electromagnéticas (objetivo y condensador). Condensan el haz, lo coliman y lo enfocan sobre la muestra.
- Bobinas de barrido. Se utilizan para redireccionar el haz y barrer la superficie de la muestra, así como también para abrir y cerrar el haz variando la magnificación.
- Detector de electrones retrodispersados (BSE detector) y detector de electrones secundarios (SE detector). De todas las señales producidas por la interacción del haz electrónico con la muestra, se utiliza una para hacer microscopía electrónica de barrido (SEM) y la otra para análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).
- Amplificador y monitor: La señal es amplificada y procesada por software para ser mostrada en un monitor.

El SEM ha sido ampliamente usado para analizar la morfología general de las nanoestructuras sintetizadas, incluyendo varias características geométricas y estructurales, como la uniformidad, orientación, distribución de longitud y diámetro, estado de las superficies de las nanoestructuras, y la densidad espacial [83].

#### *Medición del grosor de láminas delgadas*

Para medir el grosor de las láminas delgadas (films) existen varias técnicas, particularmente en esta tesis se utilizaron dos. Ambas coinciden en que para preparar las muestras (ya que casi todas las muestras que se presentan están soportadas en silicio monocristalino), es necesario cortarlas, para lo cual se las corta desde el dorso del sustrato para evitar modificar así, con el lápiz de diamante, el grosor de la deposición en el corte. Una vez preparada la muestra, el primer método consiste en montarla de manera rutinaria, como para ver la parte superior de la misma e inclinar la platina del microscopio (siempre que el dispositivo lo permita) para ver las muestras en un ángulo de elevación de  $15^\circ$  en vez de  $90^\circ$  respecto al plano del depósito. Algunos operarios de SEM prefieren no llevar a cabo esta técnica por los riesgos que implica (de golpear y descalibrar los sensores, por ejemplo), por lo que se plantea un segundo método que consiste en montar las muestras sobre una tuerca conductora. Se utiliza cinta de alto vacío conductora de carbono para pegar las muestras en los cantos de la tuerca, tal como se muestra en la imagen a continuación.

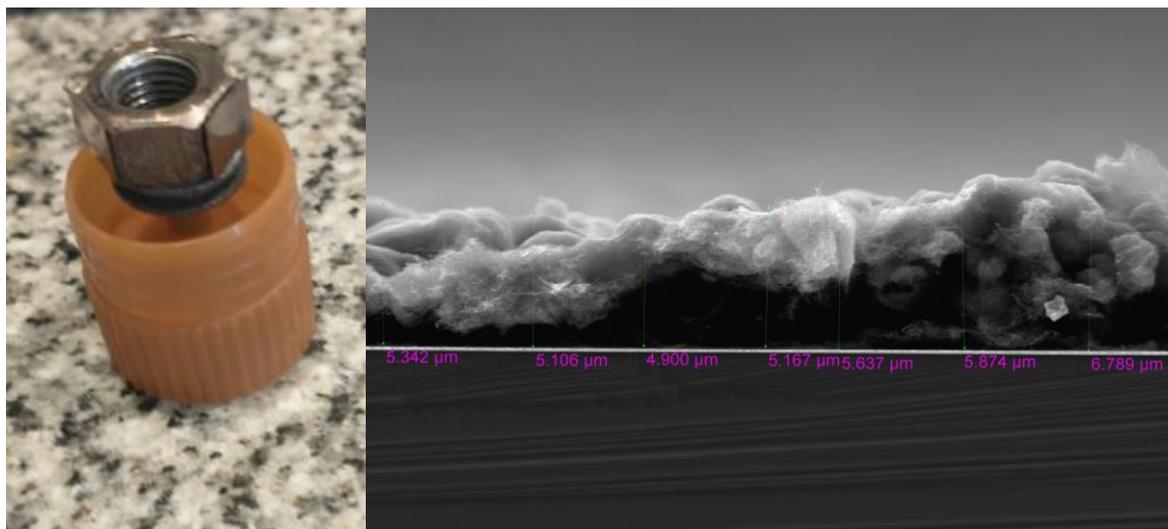


Figura 2.3.1.3 - Izquierda: Muestras montadas de costado en una tuerca conductora sobre soporte para SEM, Derecha: Ejemplo de micrografía SEM de la muestra montada con sus correspondientes mediciones de grosor en diferentes puntos.

### 2.3.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman (llamada así por Chandrasekhara Venkata Raman, Nóbel de física 1930) es ampliamente usada para estudiar modos de baja frecuencia como vibratorios, rotatorios, etc. Es una técnica de caracterización que se utiliza en la nanotecnología para estudiar la estructura molecular y la composición química de materiales a nivel atómico y molecular. Esta técnica se basa en la interacción de la luz con la polarizabilidad de las muestras que ocasionan cambios de sus energías vibratorias, lo que produce un cambio en la longitud de onda de la luz dispersada.

En la espectroscopia Raman, un láser se enfoca en una muestra y la luz dispersada se recopila y se analiza para determinar la frecuencia y la intensidad de las vibraciones moleculares en la misma. Esta información se utiliza para identificar los componentes químicos presentes en la muestra y para estudiar la estructura y la conformación molecular de la misma. Además, la espectroscopia Raman se puede utilizar para estudiar la actividad catalítica de materiales, para monitorear reacciones químicas y para caracterizar la superficie de materiales.

El equipo utilizado durante el desarrollo de este trabajo es el del laboratorio de espectroscopia Raman (LERa), dependiente de los Servicios Centrales del CCT CONICET NOA Sur y de la Universidad Nacional de Tucumán, el cual permite hacer mediciones de micro-raman, utilizando láseres de 532 nm y 790 nm a una potencia de hasta 10 mW usando un espectrómetro DXR Smart Raman, Thermo Scientific.

### 2.3.3. Difracción y reflexión de Rayos X

Comúnmente denominados XRD y XRR (por sus siglas en inglés). La técnica de Difracción de Rayos X permite el estudio no destructivo de materiales cristalinos para determinar fases presentes, proporción relativa de las mismas y orientaciones cristalinas. La técnica de reflexión de rayos X, sin embargo, nos permite estudiar el espesor, densidad y rugosidad de la lámina delgada en cuestión.

El principio físico de esta técnica es la ley de Bragg. Se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal que posee planos atómicos paralelos definidos por los índices de Miller (h,k,l), y separados por una distancia  $d$ . Cada plano refleja una porción de la radiación, el haz incidente forma un ángulo  $\theta$  con planos. En las medidas de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas permiten identificar el material que se tiene y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por los planos adyacentes sea múltiplo de  $\lambda$ , es decir,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Si la longitud de onda de los electrones es muy pequeña la ley de Bragg se satisface para ángulos  $\theta$  muy pequeños, es decir rayos casi paralelos a los planos cristalinos. El equipo con el que se cuenta para realizar los análisis de Difracción de Rayos X es un Bruker D8 Advance, y las mediciones se realizaron con una fuente de radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a temperatura ambiente con la fuente configurada a 40 kV y 30 mA y los patrones fueron tomados con una resolución de  $0,016^\circ$  a una velocidad de escaneo de  $1^\circ/\text{s}$  en el rango de  $30^\circ$ - $80^\circ$ .

### 2.3.4. Fotoluminiscencia

Las láminas delgadas obtenidas se caracterizaron utilizando un equipo de fotoluminiscencia.

La emisión de luz de un material bajo excitación óptica se denomina fotoluminiscencia o PL (acrónimo de la palabra en inglés photoluminescence). Las mediciones del espectro de fotoluminiscencia brindan un método extremadamente sensible para identificar composición, superficies y niveles de impurezas o defectos [28]. Además, es un método no destructivo ni invasivo para la muestra.

El equipo cuenta con un láser de *He – Cd* Marca KIMMON que tiene una de sus dos líneas espectrales principales en  $3,81 \text{ eV}$  ( $325 \text{ nm}$ ) con una potencia de  $200 \text{ mW}$ , que corresponde a radiación en el UV y la otra en  $2,80 \text{ eV}$  ( $442 \text{ nm}$ ) a una potencia de  $300 \text{ mW}$  que corresponde

a radiación en el rango visible. Las mediciones se hicieron en el laboratorio de física del sólido (INFINOA: UNT-CONICET). La figura 2.3.4.1 muestra un esquema simplificado del sistema de medición de PL utilizado. Un haz proveniente de un láser de *He – Cd* es dirigido hacia el porta muestras con dos espejos y colimado con una lente convergente de 20 *cm* de distancia focal. La radiación proveniente de la luminiscencia de la muestra se condensa a través de una lente convergente de 10 *cm* de distancia focal y se la conduce a un espectrómetro CCD (siglas en inglés para charge coupled device) pasando antes por un filtro que no permita pasar la intensa luz del láser ya que la misma puede dañar el CCD. La señal digitalizada es procesa en un ordenador que da como resultado final un espectro en energía (o longitud de onda). Se midió la PL en todas las muestras a temperatura ambiente.

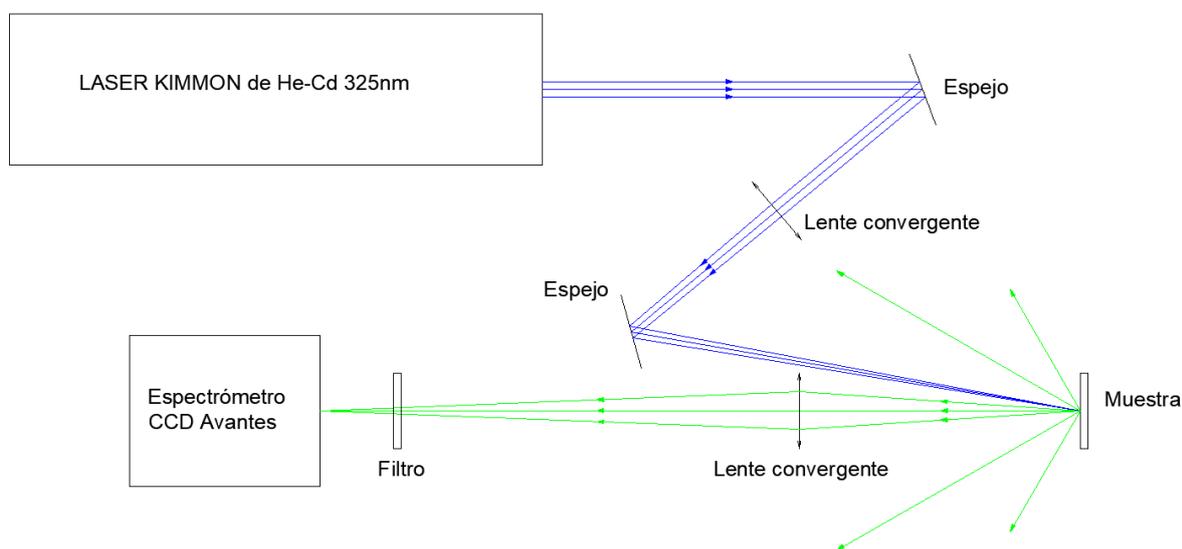


Figura 2.3.4.1 - Esquema simplificado del montaje experimental del sistema de PL.

### 2.3.5. Potencial zeta $\zeta$

El Zetasizer Nano ZS90 es un analizador de tamaño de partícula, pesos moleculares y Potencial  $\zeta$  mediante dispersión dinámica de la luz (DLS, por sus siglas en inglés). También consta con la capacidad de medir la movilidad electroforética con microelectroforesis de láser Doppler. A partir de la movilidad electroforética, el equipo calcula el potencial zeta. El dispositivo mide, además, la conductividad de la suspensión.

### 2.3.6. Reflectancia espectral difusa

Se denomina reflectancia espectral difusa a la luz que no es reflejada especularmente, sino que es dispersada en muchas direcciones. La suma de la reflectancia especular más la reflectancia

difusa se llama reflectancia total. Debido a la aplicación que se tiene en vista en esta tesis para este tipo de medición, particularmente para caracterizar los absorbentes solares selectivos, es necesario en este caso, trabajar en un amplio rango de longitudes de onda (de 200 a 15,000  $nm$ ). Para lograr este amplio rango es necesario combinar los espectros de reflectancia difusa obtenidos mediante el uso de los dos dispositivos que se describen a continuación.

#### *Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3600*

El espectrofotómetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3600 es un equipo que cuenta con un monocromador doble de alto rendimiento que hace posible alcanzar un nivel ultra bajo de luz parásita (0,00005% máximo a 340  $nm$ ) con una alta resolución (resolución máxima: 0,1  $nm$ ). El amplio rango de longitud de onda de 185 a 3.300  $nm$  permite la medición en las regiones ultravioleta, visible e infrarroja cercana. El mismo está provisto, además, de una esfera integradora que permite medir la reflectancia difusa de la muestra, utilizando blanco de bismuto como espectro de referencia, tal como se observa en la figura 2.3.6.1.



*Figura 2.3.6.1 - Espectrofotómetro Shimadzu® UV-Vis 3600 (izquierda) y muestra de SWCNT montada para su caracterización espectral (derecha).*

#### *Espectrofotómetro Spectrum 100 FT-IR Pelkin Elmer*

Cuando se usa un espectrofotómetro Spectrum 100 FT-IR Pelkin Elmer, los espectros de reflexión infrarroja se obtienen mediante el uso de una esfera de integración recubierta de oro (provista por PIKE). Esta esfera está conectada al sistema óptico de un Perkin Elmer Spectrum-100 FT-IR. Las mediciones de reflectancia se realizaron en un rango de longitud de onda de 2.500 a 15.000  $nm$ .

### 2.3.7. Espectroscopia de Impedancia

En este apartado cabe destacar que se han utilizado varios equipos de espectroscopía de impedancia, pero se van a describir solamente dos.

#### *Solartron modulab*

El Solartron Modulab® es un dispositivo modular de espectroscopia de impedancia que se utiliza para medir la respuesta eléctrica de materiales y sistemas electroquímicos. Este instrumento es capaz de medir una amplia gama de frecuencias (10  $\mu\text{Hz}$  a 1  $\text{MHz}$ ) e impedancias ( $\mu\Omega$  hasta 100  $\text{T}\Omega$ ).

El Solartron Modulab® es capaz de realizar mediciones en diferentes modos de operación, incluyendo modos de barrido, modos de frecuencia fija y modos de onda sinusoidal. Además, el software del instrumento permite realizar y programar de manera consecutiva una gran variedad de análisis y ajustes de datos, lo que facilita la interpretación y el procesamiento de los resultados. En resumen, el Solartron Modulab® es una herramienta valiosa para la caracterización electroquímica y eléctrica de materiales, y se utiliza ampliamente en la investigación en nanotecnología, ciencias de los materiales, química y otras áreas relacionadas.

#### *Tonghui 2826*

La serie TH2826 de Tonghui® es un instrumento de prueba de impedancia de nueva generación. Cumple con la mayoría de las necesidades de medición de parámetros de baja tensión para componentes y materiales con su precisión básica (0,1 %), amplia gama de frecuencias (de 20  $\text{Hz}$  a 2  $\text{MHz}$ ) y con un amplio rango de impedancias (1  $\Omega$  a 2  $\text{M}\Omega$ ).

### 2.3.8. Espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), también conocida, en sus inicios, como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés). Fue desarrollada a mediados de 1960 en la Universidad de Uppsala, Suecia y es un método de análisis cuantitativo sensible a la superficie para determinar con precisión la composición elemental de los materiales sólidos. Actualmente es una de las técnicas más utilizadas a nivel mundial para estudiar la composición química de las superficies sólidas. Además de identificar elementos y estados químicos, la espectroscopía XPS permite determinar la concentración relativa de átomos en una superficie, pues la intensidad de cualquier pico correspondiente a capas internas es proporcional al número de átomos en el volumen analizado.

En este trabajo se presentan perfiles en profundidad de XPS obtenidos a una presión de ultra alto vacío ( $10^{-14}$  Torr) mediante un bombardeo iónico de  $Ar^+$  ( $10 \mu A/cm^2$ ) a  $45^\circ$  con una energía de  $1 keV$ . Se utilizó una fuente de radiación  $Al K\alpha$  (1486.71 eV) para excitar los fotoelectrones y su análisis energético fue realizado con un analizador hemiesférico de energía de electrones Phoibos 150 marca SPECS™ de 150 mm del Laboratorio de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche.

### 2.3.9. Espectrometría retrodispersión de Rutherford

La Espectrometría retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada en ciencia de materiales para determinar la estructura y composición de los materiales al medir la retrodispersión de un haz de iones de alta energía impactando una muestra. El nombre de esta técnica proviene de las investigaciones realizadas por el físico Ernest Rutherford a principios del siglo XX, y con las cuales llegó a establecer su modelo atómico. Por las características del método también se le conoce como retrodispersión de iones.

En este trabajo se presentan mediciones de RBS llevadas a cabo en el Centro Atómico Bariloche (CAB) utilizando iones  $He^+$  con una energía de  $2 MeV$  a un ángulo de dispersión de  $165^\circ$  combinadas con ajustes a los espectros usando simulaciones Monte-Carlo con el software SIMNRA©, para más detalles ver [84].

### 2.3.10. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), mide con precisión el cambio de masa de una muestra cuando ésta se somete a diferentes temperaturas. Por esta técnica pueden determinarse la temperatura y el porcentaje de cambio de masa producidos por procesos de descomposición, deshidratación, pérdida de disolvente, por pérdida de plastificante, etc.

Los resultados de mediciones de TGA que se presentan en este trabajo fueron realizados con el equipo SetSys® del LNER, ICSM, trabajando hasta  $1000^\circ C$  a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ C/min$  utilizando crisoles de alúmina previamente calcinados a la misma temperatura para obtener una masa de referencia.

# Capítulo III

## Celdas solares fotovoltaicas

La energía solar es una fuente de energía descentralizada, limpia e inagotable. Nuestro planeta recibe del sol una cantidad de energía anual de aproximadamente 1,6 millones de KWh, una cifra que representa varios cientos de veces la energía que se consume actualmente a nivel mundial, ya que la energía que se recibe del Sol en la Tierra en 30 min es equivalente a toda la energía eléctrica consumida por la humanidad en un año. El aprovechamiento de la energía solar requiere de la utilización de dispositivos que capturen la energía proveniente del sol y la transformen en otra forma de energía compatible con la demanda que se pretende satisfacer [85], [86].

De las alternativas existentes, en este capítulo nos enfocaremos particularmente en la conversión fotovoltaica. La tecnología fotovoltaica busca convertir directamente la radiación solar en electricidad. Basada en el efecto fotoeléctrico, en donde los fotones provenientes del sol excitan un material semiconductor para producir electrones/energía eléctrica. Este efecto se produce cuando los fotones del sol con energía mayor a la de la banda prohibida (gap) del semiconductor son absorbidos, excitando electrones de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando en la BV “huecos” que se comportan como partículas de carga positiva. Los electrones en la BC y huecos en la BV pueden fluir en el semiconductor; mediante un diseño inteligente de la distribución de cargas libres fotogeneradas y del potencial eléctrico interno en semiconductores, es posible favorecer la generación de un voltaje que puede ser aprovechado externamente. Las celdas solares fotovoltaicas en general presentan una arquitectura basada en la unión de dos regiones semiconductoras con diferentes concentraciones de portadores de carga en exceso, las que pueden ser tipo n (exceso de electrones) y tipo p (exceso de huecos). Este tipo de unión se llama “juntura n-p” [46], [87], [88].

Por lo tanto, las celdas fotovoltaicas están compuestas por semiconductores sensibles a la luz solar, de manera que cuando se expone a ésta, se produce en la celda una circulación de corriente eléctrica [89].

El creciente interés en el aprovechamiento de la energía solar ha motivado el desarrollo de nuevos materiales que mejoren la eficiencia de conversión de la luz del sol en electricidad y reduzcan costos de producción para que estos dispositivos lleguen al mercado de manera accesible.

La tercera generación de celdas solares, actualmente en desarrollo, utiliza tecnologías con el potencial para mejorar la eficiencia de conversión y desempeño y está basado en películas delgadas de nuevos materiales semiconductores, incluye celdas solares sensibilizadas por colorantes o moléculas sintéticas (DSSC, por sus siglas en inglés) con eficiencias de conversión de luz a electricidad del 12% [90]; orgánicas o compuestos a base de átomos de carbono (OPV) con eficiencias del 11,5% [91]; de puntos cuánticos o materiales semiconductores del tamaño nanométrico con eficiencias del 10%; y más recientemente las celdas solares de perovskitas, material híbrido o compuestos de material orgánico e inorgánico (P-PV) con eficiencia récord del 22% [92]. Las tres últimas tienen un gran potencial por su bajo costo de producción y porque se pueden aplicar en sustratos flexibles.

Las celdas solares de perovskita completamente procesadas en solución a baja temperatura ( $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ofrecen un gran potencial para la comercialización de dispositivos fotovoltaicos fabricados mediante el sistema roll-to-roll debido a su simplificado diseño en capas (sistema que consiste en un rollo flexible desenrollado a la entrada del proceso de manufactura y luego enrollado de nuevo cuando el proceso de fabricación ha sido completado). También se están haciendo grandes esfuerzos para desarrollar las conocidas capas de transporte de huecos (HTL, por sus siglas en inglés para Hole Transport Layer) o también conocidas como capas recolectoras de huecos, basadas en materiales inorgánicos debido a los problemas generados por los materiales orgánicos utilizados en la actualidad como spiro-OMeTAD, PTAA y PEDOT-PSS [93]. Sin embargo, las HTL para celdas solares basadas en perovskitas en la actualidad se procesan a temperaturas elevadas ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [88]. Esto dificulta y limita la fabricación de este tipo de dispositivos en el sistema industrial roll-to-roll. Una posible solución sería conseguir una lámina delgada, compuesta de nano o submicropartículas de *NiO* no estequiométrico [56], ya que está comprobado que los dispositivos que incorporan *NiO* como HTL son mucho más estables en el aire que los dispositivos que utilizan otro tipo de material [93]. Además, dispositivos que cuenten con una morfología de lámina delgada de *NiO* con su capa activa en la nanoescala, permitirían una mayor resistencia de derivación y una menor resistencia en serie para la extracción de carga [94].

Por lo tanto, en la primera parte de este capítulo, se desarrolla en detalle el estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y vibratorias de polvos de *NiO* en función de las diferentes rutas de síntesis utilizadas, siempre con miras a desarrollar estructuras semiconductoras de interés para la construcción de celdas solares fotovoltaicas.

### 3.1. Óxido de níquel

El óxido de níquel ha despertado un gran interés en la comunidad científica en los últimos años debido a que es un óxido semiconductor transparente intrínsecamente tipo p [56], [95], [96]. Estas propiedades lo hacen un buen candidato para material de capa colectora de huecos en celdas solares de tercera generación, específicamente para las basadas en perovskitas [56], [95], [fig. 3.1].

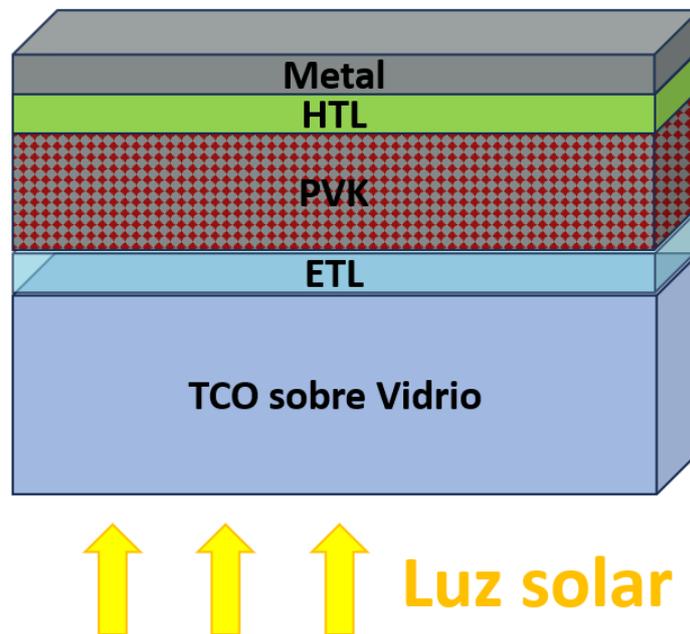


Figura 3.1 – Diagrama de capas simplificado de celda solar de tercera generación basada en Perovskitas.

El *NiO* tiene pequeña afinidad electrónica ( $\sim 1,7 \text{ eV}$ ) lo que le otorga la capacidad de formar uniones p-n con varios óxidos semiconductores de tipo n [55]. Otra propiedad muy interesante del *NiO* es que su band gap se puede controlar con precisión ajustando el contenido de oxígeno en su red cristalina, lo que significa que sus propiedades ópticas y electrónicas, pueden ajustarse en la síntesis manipulando los parámetros experimentales que afectan su estequiometría [55]. Esta capacidad de ajuste fino de sus propiedades lo convierte en un material multifuncional con una variedad de aplicaciones que incluyen fotocatalisis ambiental, celdas solares, películas electrocrómicas y recubrimientos antibacterianos.

Previo al trabajo que se muestra en este capítulo, se sintetizaron muestras de *NiO* mediante la técnica hidrotermal, como primera aproximación al objetivo de obtener un polvo de nanopartículas o submicropartículas de *NiO*. Los detalles de síntesis y caracterización de esas muestras se encuentran descriptas en el anexo E de esta tesis.

### 3.1.1. Síntesis

Se sintetizaron submicropartículas de *NiO* mediante las siguientes 4 técnicas: hidrotermal, Pechini, coprecipitación y sol-gel. Las muestras obtenidas fueron tratadas térmicamente durante 2 *hs* a 800 °C en diferentes condiciones atmosféricas.

En todos los casos se utilizó cloruro de níquel hexahidratado  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (EMSURE ACS, ver sección 2.1.1 de este trabajo) como precursor de níquel.

Una vez finalizadas las síntesis que se detallan a continuación, se tomó el producto obtenido en cada una de las 4 síntesis elegidas y se lo separó en 3 partes iguales obteniéndose así un total de 12 muestras. Para cada tipo de síntesis se dejó una muestra en estado original (tratada a 800 °C durante 2 *hs* en horno abierto a la atmósfera), a otras se le hizo un tratamiento térmico adicional a 1 *Torr* de presión bajo flujo de 95 *sccm* de argón y 5 *sccm* de oxígeno a 800 °C durante 2 *hs*, y por último al tercer grupo de muestras se le hizo un tratamiento análogo, pero con 5 *sccm* de hidrógeno en vez de oxígeno.

A continuación, se detallan las técnicas de síntesis utilizadas para la preparación de nanopartículas de *NiO* y las caracterizaciones posteriores realizadas a las muestras obtenidas en cada caso.

#### Hidrotermal

Para la vía hidrotermal, se prepararon 25 *ml* de cada una de las siguientes soluciones acuosas: 0,5 *M* de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  y 1,0 *M* de HMTA, se mezclaron ambas soluciones y la solución resultante se distribuyó en volúmenes de 10 *ml* en 5 recipientes de politetrafluoroetileno PTFE (comúnmente conocido como teflón), los cuales se colocaron en 5 reactores hidrotermales (autoclaves de acero inoxidable).

Se cerraron los reactores y se colocaron en el horno a 125 °C durante 16 *hs*. Luego se dejaron enfriar las autoclaves a temperatura ambiente, para finalmente abrir los reactores. El polvo obtenido se aisló por centrifugación, se lavó con  $H_2O$  destilada 3 veces y luego se secó a 100 °C durante 4 *hs*. A continuación, se sometió el polvo a un recocido térmico de 800 °C durante 2 *hs* en un horno tubular abierto a la atmósfera. Antes y después del tratamiento térmico, el

polvo se molió en un mortero Agata durante 30 *min*. Finalmente la muestra fue etiquetada y almacenada.

#### Pechini

Para la síntesis por el método Pechini se preparó 100 *ml* de solución acuosa a 0,1 *M* de cloruro de níquel hexahidrato, se adicionaron 10,51 *g* de ácido cítrico y se llevó la muestra a 70 °C por una hora bajo agitación constante. Luego se agregaron 19,6 *ml* de etilenglicol y se elevó la temperatura a 95 °C hasta evaporar el solvente. Después se puso la muestra en el horno a 300 °C por 2 *hs*. Al igual que con las otras muestras, se realizó un tratamiento térmico de 2 *hs* abierto a la atmósfera a 800 °C para luego ser etiquetada y almacenada.

#### Coprecipitación

Para la síntesis por coprecipitación, a 100 *ml* de una solución acuosa 0,1 *M* de cloruro de níquel hexahidratado, se le adicionó gota a gota a 25 *ml* de una solución acuosa 0,1 *M* de hidróxido de sodio y se dejó bajo agitación durante 5 *min*. Posteriormente, el sólido obtenido se aisló por centrifugación, se lavó con  $H_2O$  destilada 3 veces y después se secó a 100 °C durante 4 *hs*. A continuación, se sometió el polvo a un calcinado durante 2 *hs* a 800 °C en el horno tubular descrito en el capítulo 2 de esta tesis, abierto a la atmósfera. Antes y después del tratamiento térmico la muestra fue molida durante 30 *min* en mortero de Agata.

#### Sol-gel

A diferencia de los métodos anteriores, para sol-gel se utilizó etanol como disolvente. Para ello se adicionaron 4,82 *ml* de dietanolamina (DEA, Cicarelli® ACS) a 100 *ml* de solución etanólica 0,1 *M* de cloruro de níquel hexahidratado previamente calentada a 70 °C, para obtener una relación 5:1 de DEA: $Ni^{2+}$ . La solución se mantuvo a 70 °C bajo agitación durante 2 *hs* para promover la formación de una fase coloidal estable. Luego, la temperatura se elevó a 80 °C para aumentar la velocidad de evaporación del solvente y formar un gel. El gel obtenido se recoció a 300 °C durante 2 *hs* en un horno para descomponer la fase orgánica y obtener un xerogel (gel que se obtiene a presión atmosférica y a temperaturas próximas a las ambientales). Finalmente se calcinó a 800 °C durante 2 *hs* en horno tubular al aire atmosférico. El polvo se molió en un mortero Agata durante 30 *min*. después de la calcinación, para luego ser etiquetado y almacenado.

### 3.1.2. Caracterización y discusión

La morfología de los polvos se estudió mediante SEM, la composición elemental se determinó mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS), las fases cristalinas y su estructura se estudiaron por XRD, donde los patrones se registraron en el rango de  $20^\circ - 90^\circ 2\theta$ , utilizando un detector de área PIXcel3D. Los modos vibratorios y la composición química de los polvos se determinaron mediante mediciones de MicroRaman.

La morfología de todas las muestras obtenidas se muestra en la fig. 3.1.2.1(a-l). De acuerdo con lo observado, tanto los polvos producidos por coprecipitación [fig. 3.1.2.1(a-c)] como por síntesis hidrotermal [fig. 3.1.2.1(d-f)] estaban formados por partículas desagregadas con tamaño promedio de  $0,4 \mu m$  y  $0,2 \mu m$  respectivamente; mientras que los polvos obtenidos por sol-gel [fig. 3.1.2.1(g-i)] y por el método Pechini [fig. 3.1.2.1(j-l)] presentaban una estructura de agregado de partículas sinterizadas, en cuyos casos el tamaño de grano promedio resultaron de  $0,3 \mu m$  y  $0,5 \mu m$ , respectivamente, para ver con mayor detalle los tamaños de grano de todas las muestras, ver apéndice D titulado caracterizaciones auxiliares.

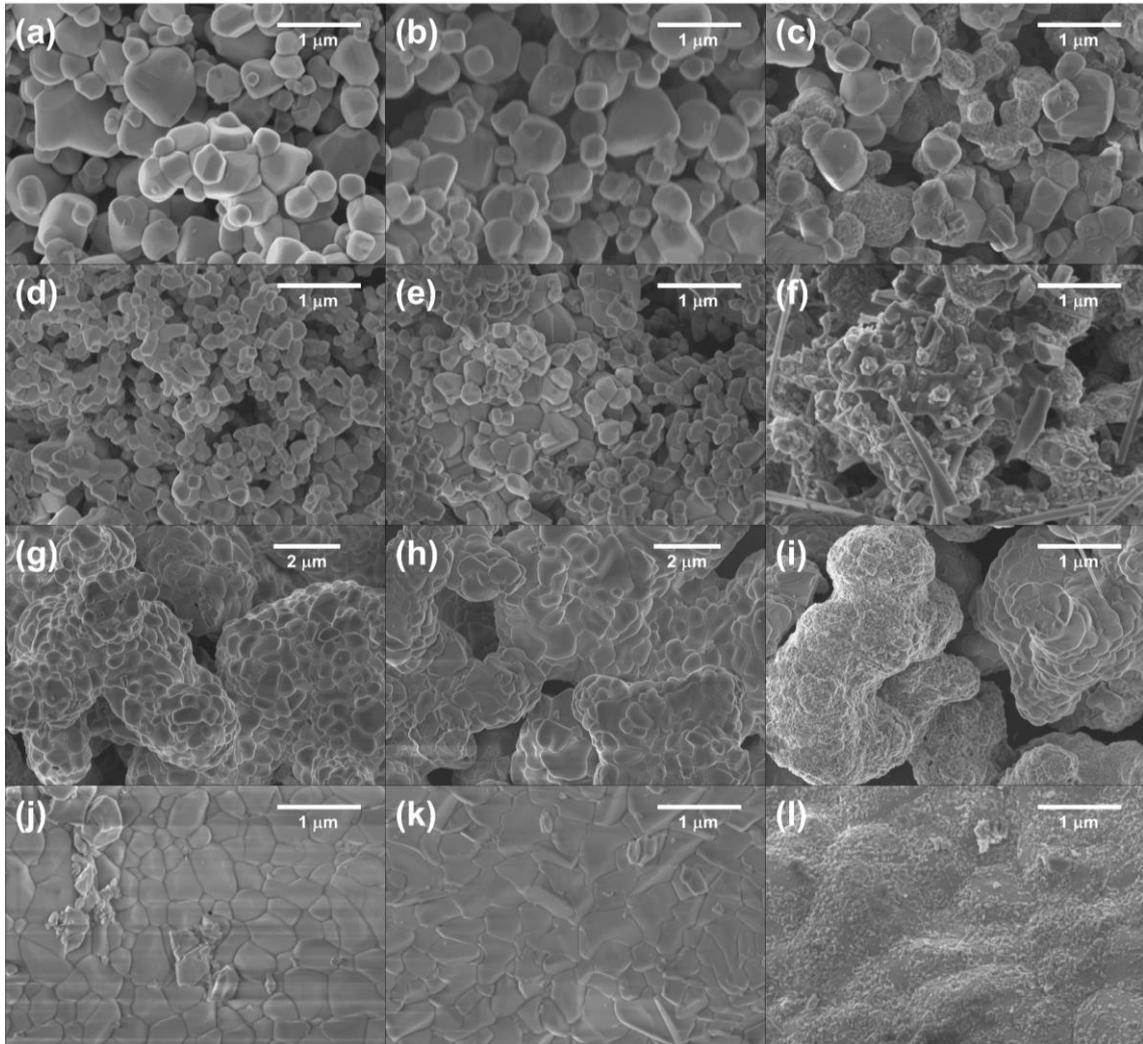


Figura 3.1.2.1 - Micrografías SEM de polvos NiO; Obtenidos mediante coprecipitación (a, b, c), hidrotermal (d, e, f), sol-gel (g, h, i) y Pechini (j, k, l) recocidos en aire, aire seguido de O<sub>2</sub> y aire seguido de H<sub>2</sub>, respectivamente.

Una estructura similar a la que se muestra en la fig. 3.1.2.1(g-l), es decir, un agregado de nanopartículas que forman micro o submicroestructuras, ha sido reportada para polvos de ZnO obtenidos a través de síntesis hidrotermal y para polvos de NiO a través de sol-gel usando DEA como agente alcalino en ambos casos [97]–[99].

Es importante recalcar que, en medios alcohólicos, la reacción entre DEA e iones metálicos puede ocurrir a través del ligando amina, mejorando la solubilidad del precursor metálico y la estabilidad de la solución por la formación de cadenas M-O-DEA [97], [98]. De esta forma se inhibe la formación y precipitación de partículas de óxido o hidróxidos durante las primeras etapas del proceso sol-gel en medios etanólicos, utilizando DEA como agente alcalino, hasta que el solvente y el aditivo se evaporan durante el tratamiento térmico. Durante el proceso de calcinación ocurre la formación del óxido y, por lo tanto, la formación de partículas sólidas no

tiene lugar dentro de la fase líquida sino en la fase sólida (dentro del gel o xerogel), lo que permite la interacción íntima entre las partículas, promoviendo así la posterior formación de agregados.

Por el contrario, tanto en los métodos de coprecipitación como en los hidrotermales, las partículas sólidas se forman en la fase líquida. En esta fase, el movimiento de las partículas juega un papel crucial para evitar la agregación de partículas, promoviendo así la producción de polvos desagregados. En ambos casos, la vía de reacción más probable implica la formación de  $Ni(OH)_2$  a través de la reacción entre los iones  $Ni^{2+}$  y  $OH^-$ , siendo este último aportado al medio de reacción por  $NaOH$  y HMTA para los métodos de coprecipitación e hidrotermal, respectivamente. Posteriormente, el  $Ni(OH)_2$  se transforma en  $NiO$  tras la calcinación a altas temperaturas [100]. En cuanto a las diferencias observadas en el tamaño medio de partícula obtenido por los métodos de coprecipitación e hidrotermal, se pueden atribuir al mecanismo de descomposición del HMTA, que es progresivo y controlado, dando lugar a la liberación paulatina de iones  $OH^-$  al medio reactivo [101], [102]. Esta liberación gradual afecta la cinética de crecimiento de las partículas y puede resultar en tamaños de partículas más pequeños. Por el contrario, las condiciones de coprecipitación implican la liberación abrupta de iones  $OH^-$  en el medio, haciéndolos inmediatamente disponibles para la reacción.

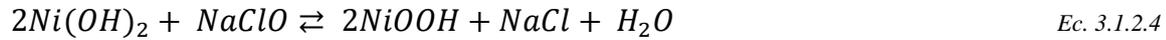
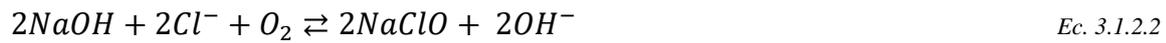
En la fig. 3.1.2.2 se muestran los patrones de difracción de los polvos obtenidos por las diferentes rutas de síntesis y atmósferas de calcinación. Como se observa claramente, en la fig. 3.1.2.2(a, b), los patrones de difracción de todos los polvos calcinados en aire atmosférico y atmósfera de oxígeno, respectivamente, exhiben cinco reflexiones principales centradas alrededor de  $\sim 37,2^\circ$ ,  $\sim 43,2^\circ$ ,  $\sim 62,8^\circ$ ,  $\sim 75,3^\circ$  y  $\sim 79,3^\circ$ . Para el polvo obtenido por el método de coprecipitación y calcinado en aire atmosférico, se observaron reflexiones adicionales alrededor de  $\sim 31,7^\circ$ ,  $\sim 45,3^\circ$ ,  $\sim 56,4^\circ$  y  $\sim 66,2^\circ$ , las cuales desaparecieron luego de la calcinación en atmósfera de  $O_2$ .

En el caso del polvo obtenido por método hidrotermal, no se observaron reflejos adicionales tanto en aire como en calcinación con  $O_2$ ; mientras que para el caso del polvo obtenido por sol-gel utilizando DEA, se observaron reflexiones de baja intensidad alrededor de  $\sim 44,5^\circ$  y  $\sim 51,8^\circ$  después de la calcinación en aire atmosférico que se mantienen aún después de la calcinación en atmósfera de  $O_2$ . En una primera aproximación, los patrones de difracción se compararon con los patrones reportados en la literatura encontrando que las 5 reflexiones centradas alrededor de  $\sim 37,2^\circ$ ,  $\sim 43,2^\circ$ ,  $\sim 62,8^\circ$ ,  $\sim 75,3^\circ$  y  $\sim 79,3^\circ$  están en buena concordancia con los

planos de fase cúbica centrada en las caras (fcc) de  $NiO$  que pertenece al grupo espacial de  $Fm\bar{3}m$  que corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente [103]–[105]. Las cuatro reflexiones centradas alrededor de  $\sim 31,7^\circ$ ,  $\sim 45,3^\circ$ ,  $\sim 56,4^\circ$  y  $\sim 66,2^\circ$  observadas para la muestra obtenida por método de coprecipitación después de la calcinación en aire atmosférico, están en buena concordancia con el  $Ni_2O_3$  con fase hexagonal según la tarjeta JCPDS número 00-014-0481. Finalmente, las reflexiones centradas alrededor de  $\sim 44,5^\circ$  y  $\sim 51,8^\circ$  observadas en los polvos obtenidos por sol-gel corresponden a la fase fcc del  $Ni$  [106].

Como es evidente, solo el método hidrotermal logró producir un polvo puro de  $NiO$  sin la presencia de fases adicionales relacionadas con el  $Ni$ , independientemente del procedimiento de calcinación utilizado; en cambio, se observó que la fase  $Ni_2O_3$ , presente en el polvo obtenido por el método de coprecipitación tras una calcinación en aire atmosférico, se eliminaba al someter el polvo a recalcinación en atmósfera rica en  $O_2$ , dando lugar a la formación de un polvo con fase pura de  $NiO$ . Por otro lado, el polvo sintetizado por sol-gel exhibió un comportamiento diferente, en el que la fase  $Ni$  observada después de la calcinación en aire atmosférico, persistió aún después de la calcinación en atmósfera rica en  $O_2$ . Esta observación sugiere que la fase de  $Ni$  creció dentro del núcleo de la microestructura de óxido de níquel en lugar de hacerlo en la superficie de  $NiO$  o en los límites de grano, ya que en esos casos se habría observado oxidación a  $NiO$ .

Se ha informado que el  $Ni_2O_3$  es un óxido inestable que solo se puede obtener a través de la estabilización durante el proceso de crecimiento en la superficie de otros óxidos, y que permanece como un material pobremente caracterizado sin una comprensión completa de sus propiedades [107], [108]. A pesar de esto, recientemente se ha reportado la síntesis de nanopartículas puras de  $Ni_2O_3$  por coprecipitación en medios reactivos  $NaOH$  y  $NaClO$  [109]. Es interesante notar que para obtener  $NiOOH$ , que puede ser usado como un precursor para obtener  $Ni_2O_3$  por el método de coprecipitación, se usa  $NaClO$  para oxidar  $Ni(OH)_2$  [110]. Teniendo en cuenta lo anterior, es posible postular que, en presencia de una solución de  $NaOH$  altamente concentrada y cloruro reactivo, el  $Ni^{2+}$  reacciona para formar tanto  $Ni(OH)_2$  (con estado de oxidación de  $Ni$  de 2+) como  $NiOOH$  (con  $Ni$  estado de oxidación de 3+), que puede estar dado por una formación de reacción paralela de bajo rendimiento de  $NiClO$  que puede oxidar el  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$ . Por lo tanto, se puede plantear la hipótesis de una posible ruta de reacción de la siguiente manera:



Por lo tanto, podemos decir que cuando una mezcla de  $Ni(OH)_2/NiOOH$  se somete a una temperatura elevada, se forma  $NiO/Ni_2O_3$ . Es interesante notar que la recalcinación en una condición oxidante como lo es una atmósfera rica en  $O_2$ , condujo a la desaparición del  $Ni_2O_3$  obteniendo una fase pura de  $NiO$ , es decir el  $Ni^{3+}$  se redujo a  $Ni^{2+}$ , lo que parece anti intuitivo. Sin embargo, la reducción de  $Ni^{3+}$  a  $Ni^{2+}$  mediada por la red  $O^{2-}$  ha sido reportada como un proceso espontáneo en aire atmosférico por Liu et al. [111]. Un experimento previo donde se sintetizó  $NiO$  por el método de coprecipitación, pero calcinado en aire atmosférico a 300 °C, mostró una mayor concentración de  $Ni_2O_3$  en comparación con el calcinado a 800 °C, por lo que la desaparición de  $Ni_2O_3$  en el segundo proceso de calcinación puede no estar relacionado con la atmósfera en la que se llevó a cabo sino con el tiempo de calcinación. Esto indica que las reacciones inducidas por la red promueven la eliminación de  $Ni_2O_3$ .

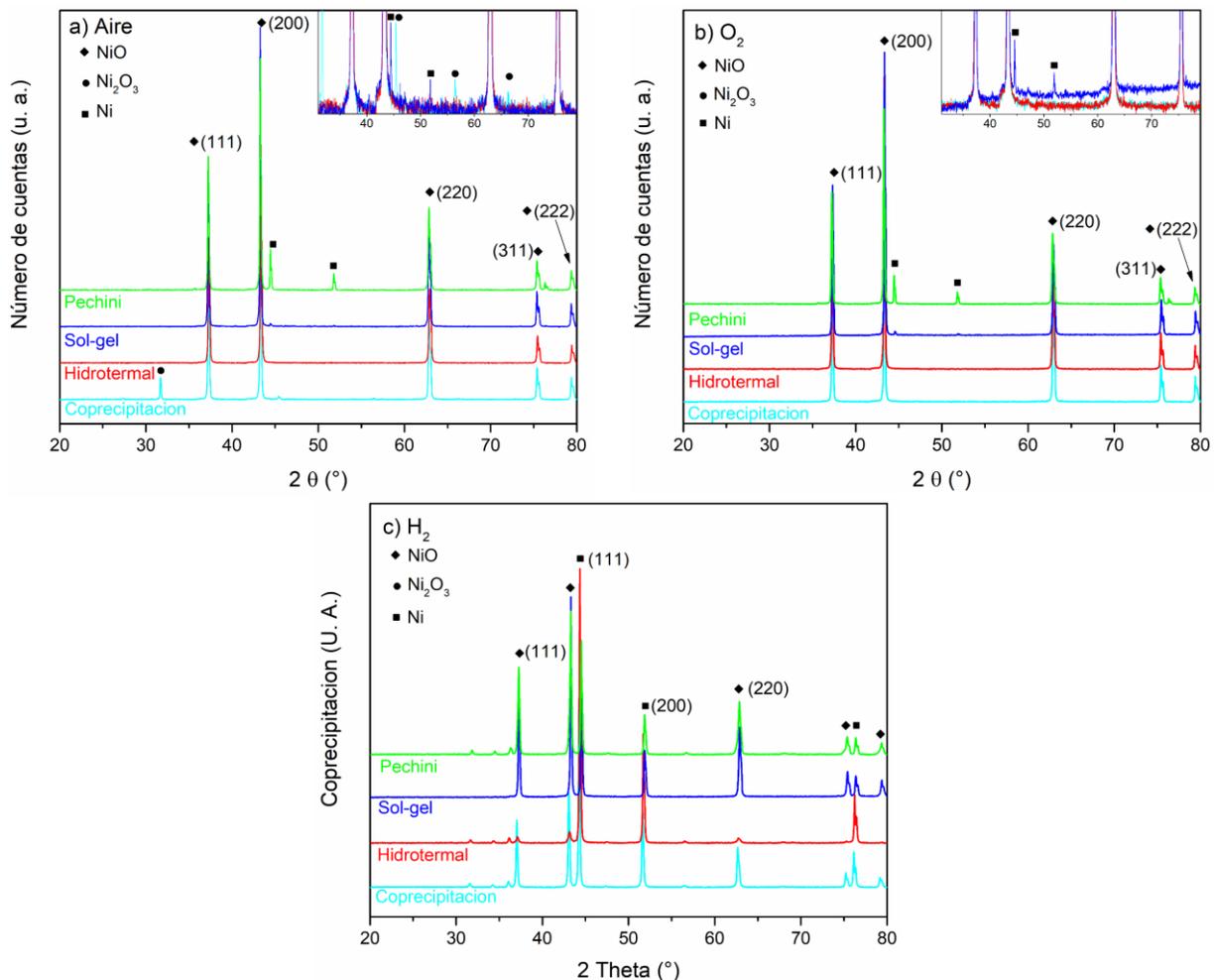


Figura 3.1.2.2 - Difractogramas de rayos X de polvos de NiO sintetizados por métodos Pechini, sol-gel, hidrotermal y de coprecipitación y luego calcinados en (a) aire atmosférico, (b) aire atmosférico seguida de una segunda calcinación en Ar+O<sub>2</sub> y (c) aire atmosférico seguida de una segunda calcinación en Ar+H<sub>2</sub>

Si bien el resultado de todas las muestras es interesante, dado que el interés de este trabajo es sintetizar el óxido semiconductor tipo p *NiO* para su uso en celdas solares, tener altos contenidos de *Ni* metálico han probado ser contraproducentes[112]. Guo et al. han reportado que, tener *Ni* metálico presente en las capas de transporte de huecos (HTL) implica una baja en la resistividad de la misma, pero, a su vez, aumenta la tasa de recombinación de portadores lo cual termina bajando drásticamente el rendimiento de la celda final.

Las muestras sintetizadas mediante el método de Pechini, así como las muestras tratadas en atmósfera reductora (rica en H<sub>2</sub>), presentan una fuerte presencia de la fase fcc del *Ni* metálico. Por lo tanto, debido a que el interés principal de esta tesis es estudiar la aplicación de semiconductores nanoestructurados a celdas solares, no se va a seguir caracterizando estas muestras, las mismas fueron etiquetadas y almacenadas debidamente.

Se realizaron diagramas de Nelson-Ridley para minimizar los errores experimentales y estimar con precisión el parámetro de red de la fase de  $NiO$  [113]. Para este propósito, el parámetro de red se calcula para diferentes planos combinando la conocida ecuación de Bragg  $\lambda = 2d\sin\theta$  y la ecuación de espaciado interplanar para el sistema cúbico  $d = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$  y trazando estos valores en el eje y frente a una función de error  $f(\theta)$  [114], [115]:

$$f(\theta) = \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \tag{Ec. 3.1.2.5}$$

El parámetro de red se puede determinar con alta precisión mediante una regresión lineal y extrapolando la ec. 3.1.2.5 hasta la intersección con el eje “y” (cuando  $f(\theta) = 0$ ) [113], tal como se muestra en la fig. 3.1.2.3(a). En la fig. 3.1.2.3(b) se presentan los parámetros reticulares obtenidos, y como se puede observar, los valores fueron influenciado tanto por la ruta de síntesis como por la atmósfera de calcinación, variando entre 4,1782 y 4,1788 Å. Estos valores son superiores a los reportados en la literatura, tanto el valor experimental: 4,1684 Å, así como el valor predicho por los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT), 4,17 Å [53], [116], [117].

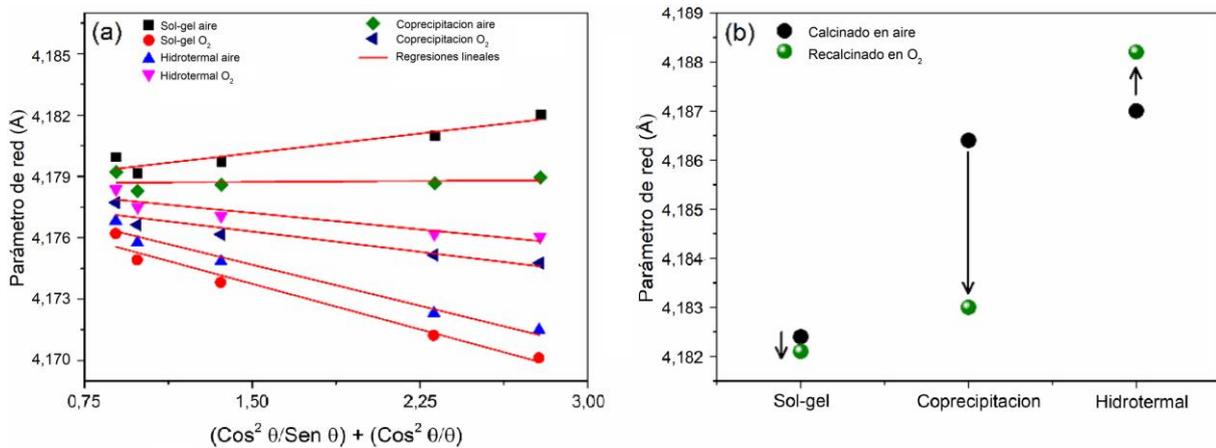


Figura 3.1.2.3 - (a) Gráficos de Nelson-Ridley y (b) parámetro de red de la fase fcc de  $NiO$  determinado a partir de patrones XRD para polvos fabricados por sol-gel, coprecipitación y síntesis hidrotermal y calcinados tanto en aire atmosférico como en aire atmosférico seguida de una segunda calcinación en  $Ar+O_2$  [118].

Es interesante notar que hubo varias diferencias en el comportamiento del parámetro de red en función de los parámetros de síntesis: (i) Para la muestra obtenida por síntesis hidrotermal, el parámetro de red se incrementó después de la recalculación en atmósfera rica en  $O_2$ , en contraste con los polvos de sol-gel y polvos de coprecipitación, cuyo parámetro de red disminuyó; (ii) los valores para la síntesis hidrotermal fueron superiores a los obtenidos por los otros dos métodos; (iii) para la ruta sol-gel, los valores para el parámetro de red se modificaron

levemente luego de los diferentes procesos de calcinación, mientras que se modificaron considerablemente para la muestra obtenida por la ruta de coprecipitación. El parámetro de red de los óxidos está influenciado por varios factores, siendo dos de los más importantes, pero no los únicos, el tamaño y la carga de los iones constituyentes, así como también las impurezas y la tensión interna. En nuestro caso, como lo demuestran los experimentos de EDS, solo el níquel y el oxígeno están presentes en las muestras estudiadas, por lo que los parámetros de la red deben estar relacionados con la relación  $Ni^{2+}/O^{2-}$ . Considerando que los parámetros de red observados para las muestras analizadas son mayores que los esperados de la literatura, y teniendo en cuenta que el radio iónico de  $Ni^{2+}$  (69 pm) es más pequeño que el radio iónico de  $O^{2-}$  (138 pm) [119], [120], es plausible sugerir que en todas las muestras se obtuvo  $NiO$  no estequiométrico (con exceso de oxígeno). El incremento del parámetro de red para la muestra hidrotermal después de la recalcinación en atmósfera rica en  $O_2$  es de esperar debido a la posible incorporación de oxígeno adicional en la red lo que llevaría a la formación potencial de defectos intersticiales de oxígeno y/o la pasivación de las vacantes de oxígeno. Pero este razonamiento implica que la disminución observada en el parámetro de red por los otros grupos de muestras no es, al menos, intuitiva y su comportamiento se regiría por un mecanismo diferente. Un posible mecanismo que explicaría los resultados observados tanto en muestras obtenidas por coprecipitación como por sol-gel, podría estar relacionado con cambios en la deformación de la red producida por la recalcinación en atmósfera rica en  $O_2$ , siendo más significativo para el caso de la muestra de coprecipitación, debido a la desaparición de la fase  $Ni_2O_3$  inicialmente presente en la superficie de las partículas de  $NiO$ .

En la figura 3.1.2.4 se presentan los espectros Raman obtenidos a partir de las diferentes rutas de síntesis y atmósferas de tratamiento térmico, (3.1.2.4a) para los polvos calcinados en aire atmosférico y (3.1.2.4b) para los polvos recalcinados en atmósfera rica en  $O_2$ . Como se señala con las líneas verticales continuas, los espectros Raman se caracterizaron por la presencia de señales centradas en  $\sim 400 - 413$ ,  $\sim 500$ ,  $\sim 560 - 570$ ,  $\sim 730$ ,  $\sim 906$ ,  $\sim 1090$  y  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ , que concuerdan muy bien con los reportados en la literatura para la estructura de  $NiO$  [121], [122], sin ninguna banda característica que pueda atribuirse a la fase  $Ni_2O_3$ .

De acuerdo con la literatura, los modos de vibración centrados en  $\sim 400 - 413 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 560 - 570 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de fonones ópticos transversales (TO) y ópticos longitudinales (LO) de primer orden, respectivamente [121], [122]. Aunque estos modos de fonones están prohibidos en  $NiO$  debido a la inversión de simetría en su estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), pueden activarse por una alta densidad de defectos, así como

por efectos morfológicos o estructurales [121], [122]. En el rango entre  $700$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  emergen los modos correspondientes a los fonones ópticos de segundo orden,  $2\text{TO}$ , ( $\text{TO1} + \text{LO2}$ ), y  $2\text{LO}$ , centrados en  $\sim 730$ ,  $\sim 906$  y  $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, se detectan bandas centradas en  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la interacción entre un fonón y un magnón ( $1\text{P}+1\text{M}$ ) excitados simultáneamente y a la interacción entre 2 magnones ( $2\text{M}$ ), respectivamente [121], [122].

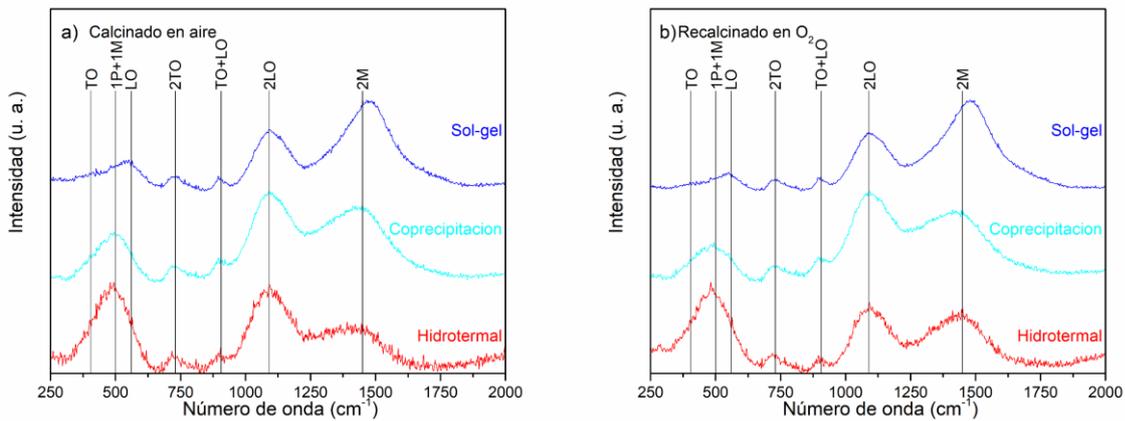


Figura 3.1.2.4 - Espectro de Raman obtenido de las distintas rutas de síntesis y atmósferas de tratamiento térmico. a) Polvos calcinados en aire. b) Polvos recalcinados en atmósfera rica en  $\text{O}_2$ .

Aunque, en un material antiferromagnético, la interacción  $2\text{M}$  es difícil de observar [122], la banda  $2\text{M}$  en  $\text{NiO}$  ha sido ampliamente estudiada y su dependencia con el tamaño, la temperatura, la estructura de los defectos, entre otros parámetros, ha sido bien establecida [123]–[125]. Esta banda, que indica la existencia de un orden antiferromagnético en el  $\text{NiO}$  [125], surge de las interacciones de superintercambio entre los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  siguientes vecinos más próximos (NNN, por sus siglas en inglés) en la cadena atómica lineal  $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}^{2+}$  [125], [126], y en nanoestructuras su existencia es muy susceptible a la presencia de defectos puntuales [126]. Por ejemplo, recientemente se reportó que la inclusión de  $\text{Cu}^{2+}$  en nanopartículas de  $\text{NiO}$ , resulta en una disminución de la intensidad de la banda  $2\text{M}$  [127], y en una película a granel de  $\text{NiO}$  se reportó que la ausencia de la banda  $2\text{M}$  responde a fenómenos relacionados con una alta densidad de defectos puntuales que interfieren con la interacción de superintercambio NNN [128].

En nuestras muestras, parece existir una correlación inversa entre la intensidad de la banda debida a los modos fonónicos de primer orden ( $\sim 400 - 570\text{ cm}^{-1}$ ) y la intensidad de la banda  $2\text{M}$ : a medida que uno se vuelve más intenso, el otro disminuye. Como se mencionó anteriormente, la aparición de los modos de fonones de primer orden en un cristal cúbico como

el  $NiO$  puede explicarse por la existencia de defectos estructurales [121]. Por lo tanto, es posible postular que cuanto mayor sea la densidad de defectos, menor será la banda de 2M debido a la ruptura en la interacción de superintercambio NNN.

Es importante remarcar que el comportamiento del parámetro de red estimado por experimentos XRD apoya esta hipótesis: la muestra obtenida por ruta sol-gel, cuyo espectro Raman está dominado por la banda 2M para ambas atmósferas de calcinación, exhibe un parámetro de red más cercano al calculado para  $NiO$  estequiométrico, lo que sugiere que tenía una menor densidad de defectos puntuales asociados con el exceso de oxígeno (vacantes de  $Ni^{2+}$ , oxígeno intersticial, etc.), mostrando la menor intensidad para la banda relacionada con los modos de fonones de primer orden. Por otro lado, las muestras obtenidas por vía hidrotermal que presentaron el mayor parámetro de red muestran un comportamiento opuesto para estas bandas Raman.

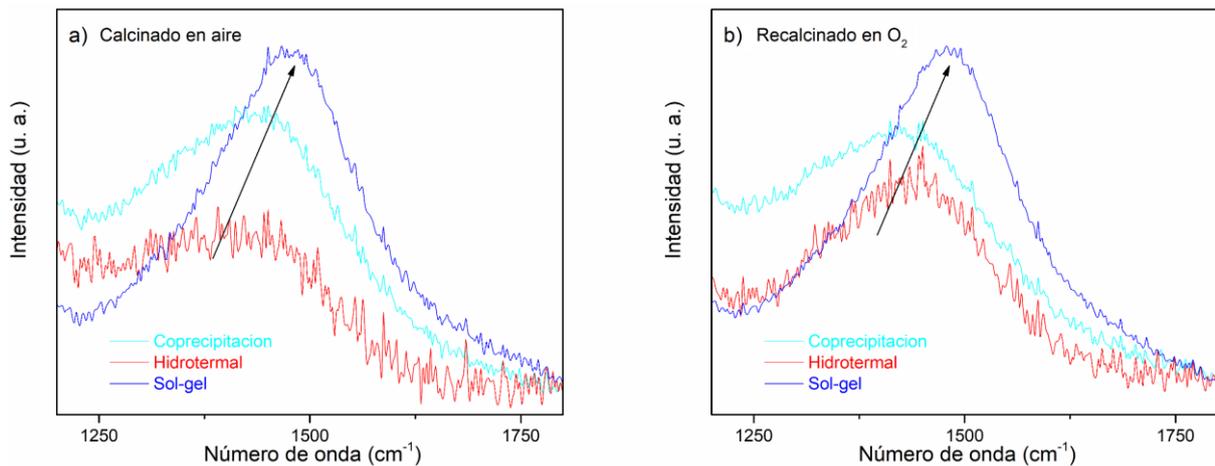


Figura 3.1.2.5 - Blue shift de la banda 2M para las muestras de polvos de  $NiO$ . a) Calcinados en aire. b) Recalcinados en atmósfera rica en  $O_2$ .

Otro comportamiento importante de la banda 2M, además de su intensidad que se relaciona con el carácter antiferromagnético, es su posición que se ha relacionado con la longitud de correlación que a su vez se relaciona con el rango promedio de homogeneidad de la red cristalina [125]. Como era de esperar, la longitud de correlación responde, entre otros parámetros, a la estequiometría y a la densidad de defectos [125], [129]. El desplazamiento hacia el rojo de la banda 2M, es decir, un desplazamiento hacia valores inferiores del número de onda, se ha relacionado con una disminución en la longitud de la correlación [125]. Lo anterior implica que un desplazamiento hacia el azul de la banda 2M puede estar relacionado con un aumento en la longitud de la correlación, lo que también puede interpretarse como una

reducción en la densidad de defectos puntuales. Como se muestra en la fig. 3.1.2.5, aparece un desplazamiento hacia el azul de la banda 2M en función de la ruta de síntesis, observándose un desplazamiento hacia el azul más significativo para la muestra obtenida por sol-gel en comparación con la fabricada a través de la ruta hidrotermal. Esta interpretación es consistente con la interpretación de la intensidad de los modos de fonones de primer orden discutidos anteriormente y respalda la hipótesis de que la ruta de síntesis sol-gel derivó en polvos con menor densidad de defectos puntuales, en comparación con las rutas de coprecipitación e hidrotermal.

### 3.1.3. Conclusiones parciales

En esta primera parte del capítulo III se desarrolló el estudio de la síntesis de diferentes polvos de *NiO* obtenidos por síntesis química húmeda, incluyendo sol-gel, hidrotermal, Pechini y coprecipitación, seguida de una primera calcinación en aire atmosférico o una segunda calcinación en atmósfera rica en  $O_2$ , o en  $H_2$  y se estudió su composición morfológica, fase, cristalografía y propiedades vibratorias.

Morfológicamente, tanto los polvos producidos por coprecipitación como por síntesis hidrotermal, están conformados por partículas desagregadas, mientras que los polvos obtenidos por sol-gel y por el método Pechini presentaban una estructura de agregación.

Los experimentos XRD demostraron que únicamente con el método hidrotermal se logró producir un polvo puro de *NiO* sin la presencia de fases adicionales relacionadas con el *Ni* metálico, independientemente del procedimiento de calcinación utilizado. Además, se observó una fase  $Ni_2O_3$  únicamente para la muestra obtenida por el método de coprecipitación tras la calcinación en aire atmosférico, pero fue eliminada tras la recalcinación en atmósfera rica en  $O_2$ . Mientras que para las muestras obtenidas por el método sol-gel y el método Pechini exhibieron una fase *Ni* que estuvo presente aún después de ambos procedimientos de calcinación. Por último, todas las muestras, independientemente del método usado para su síntesis, exhibieron una fuerte presencia de *Ni* metálico al ser tratadas en atmósfera reductora (rica en  $H_2$ ).

El análisis de espectroscopía XRD y Raman mostró que todos los polvos crecieron con una alta densidad de defectos puntuales, significativamente influenciados por la ruta de síntesis. Los defectos se evidencian por un aumento significativo en el parámetro de red y la aparición de los modos de fonones de primer orden, prohibidos para el *NiO* debido a su estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). Además, el comportamiento de los modos de

fonones de dos magnones, que está relacionado con las interacciones de superintercambio entre los iones de  $Ni^{2+}$  correspondiente a vecinos más cercanos en la cadena atómica lineal  $Ni^{2+}-O^{2-}-Ni^{2+}$  y con la longitud de correlación, respaldan las conclusiones sobre la presencia de una alta densidad de defectos puntuales [118].

Considerando que el interés principal de esta tesis es estudiar la aplicación de semiconductores nanoestructurados en celdas solares fotovoltaicas, con especial interés en sintetizar  $NiO$  por ser un óxido semiconductor tipo p, se puede concluir que: con el fin de evitar contar con altos contenidos de  $Ni$  metálico, ya que este hecho disminuye drásticamente el rendimiento de la celda solar [112], las muestras sintetizadas mediante el método de Pechini, así como las muestras tratadas en atmósfera reductora (rica en  $H_2$ ), que presentan una fuerte presencia de la fase fcc del  $Ni$  metálico, no son recomendables para la aplicación buscada. Boyd et al. [130] han reportado la presencia de sitios  $Ni^{3+}$  como uno de los principales “puntos débiles” del  $NiO$  como HTL ya que reaccionan químicamente en la interfase con la perovskita, haciendo que ésta se degrade más rápidamente. Si bien Boyd et al. proponen una posible solución al problema depositando capas adicionales de haluros metálicos para pasivar estos sitios, esto hace que sea poco conveniente utilizar muestras con la fase de  $Ni_2O_3$  presente.

Por lo tanto, del estudio realizado, podemos concluir finalmente que los mejores resultados se obtienen para las muestras sintetizadas por el método hidrotérmal, ya que producen polvo puro de  $NiO$ , sin la presencia de fases adicionales como el  $Ni$  metálico o el  $Ni_2O_3$ , y además no necesitan de un recalcinado en una atmósfera controlada, lo que disminuye los costos de fabricación para este tipo de estructuras semiconductoras de interés para celdas solares fotovoltaicas.

## 3.2. Sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$

### 3.2.1. Introducción

Láminas delgadas nanoestructuradas de  $ZnO$  están siendo intensamente estudiadas debido a sus importantes aplicaciones tecnológicas [131], incluyendo sensores UV [132], electrodos transparentes para celdas solares [87] y sensores químicos [133]. Además de ser un semiconductor de banda ancha (3,37 eV), el  $ZnO$  exhibe una energía de ligadura del excitón de 60 meV, mucho más grande que, por ejemplo, las energías térmicas de los LED y láser a temperaturas normales de operación, permitiendo así una emisión excitónica robusta [7], [134]. El dopado de  $ZnO$  con metales de transición o la formación de soluciones sólidas estables de  $ZnO$  con óxidos de metales de transición son formas muy atractivas de manipular varias propiedades físicas de las nanoestructuras de  $ZnO$  [70], [134], [135].

En particular, la incorporación del ión  $Ni^{+2}$  en la red del  $ZnO$  ha atraído mucha atención, debido a las propiedades magnéticas del  $Ni^{+2}$  [43], [50], [70], [135], que constituyen la base de los semiconductores magnéticos diluidos (DMS por sus siglas en inglés) que combinan ferromagnetismo a temperatura ambiente con transparencia óptica [71]. Además, la introducción de  $Ni$  dentro del  $ZnO$  puede ser usado potencialmente para manipular la fotoluminiscencia y la conductividad eléctrica [51], [136].

Ha sido reportado que la incorporación de metales de transición d- y f- dentro del  $ZnO$  conduce a la extinción de la banda de fotoluminiscencia por defectos en el espectro visible [137]. Ha sido reportado también que la pasivación de los defectos en la red del  $ZnO$ , hacen que el rendimiento de éste como capa colectora de electrones de perovskitas planares invertidas aumente considerablemente [138], [fig. 3.1]. Mientras tanto, debido a la incorporación de  $Ni^{+2}$  en la red de  $ZnO$  fueron reportados tanto que el ancho de banda prohibida se reduce [136] como que aumenta [137].

Considerando que el band gap de las películas delgadas de  $ZnO$  dopadas con  $Ni$  ( $Zn_{1-x}Ni_xO$ ) se puede ajustar con precisión a partir de la adición controlada de  $Ni$  logrando, de esta manera, el control de sus propiedades eléctricas y ópticas para su óptima aplicación en celdas solares fotovoltaicas, sin embargo, el estudio del sistema  $Zn_{1-x}Ni_xO$  es particularmente desafiante, principalmente debido a dos factores: En primer lugar, las propiedades específicas obtenidas se han determinado a menudo por la técnica de incorporación de impurezas en lugar de estudiar las propiedades de la impureza en sí [139], y, en segundo lugar, el bajo límite de solubilidad

del  $Ni$ , típicamente  $x \cong 0,05$ , y la tendencia a la segregación de fase en  $NiO$  y  $ZnO$ , son serios inconvenientes para lograr soluciones sólidas estables para contenidos de  $Ni$  por encima de lo reportado en la literatura [140], [141]. En esta segunda parte del capítulo III se presenta el trabajo realizado a fin de explorar una ruta sencilla de síntesis mediante inmersión/sol-gel para fabricar películas delgadas de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  con valores nominales de  $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  y  $0,5$  sobre sustratos de Si. Las muestras de  $x = 0,3; 0,4$  y  $0,5$  fueron guardadas y etiquetadas después de las primeras caracterizaciones, ya que se considera que no son de interés para la aplicación de este trabajo (ver apéndice D titulado caracterizaciones auxiliares).

Para determinar las propiedades de las películas delgadas obtenidas, las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de fotoluminiscencia, espectrometría de retrodispersión de Rutherford y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X con perfiles de profundidad.

### 3.2.2. Síntesis

Las muestras del sistema  $Zn_{1-x}Ni_xO$  fueron sintetizadas mediante la técnica de sol-gel dip-coating, utilizando un dispositivo desarrollado durante el desarrollo de la tesis de grado del autor de esta tesis doctoral. La solución precursora fue preparada utilizando acetato de zinc dihidratado y cloruro de níquel hexahidrato descritos en la sección 2.1 de este trabajo, sin purificación adicional. Una solución etanólica de  $Zn^{+2}$  fue preparada y mezclada con la adecuada cantidad del precursor de iones  $Ni^{+2}$  con miras a obtener una solución de concentración  $0,3M$  y una relación  $Zn^{+2} : Ni^{+2}$  de  $100:0$  a  $50:50$  ( $x = 0,5$ ) en relación atómica. Un volumen de  $1 ml$  de DEA fue agregado para obtener una relación aproximada de  $1:1$  ( $Zn^{+2} + Ni^{+2}$ )/DEA bajo agitación constante. Luego la solución fue termostatzada a  $65^\circ C$  por  $2 hs$ . Finalmente, fue enfriada a temperatura ambiente durante  $24 hs$  antes de ser utilizada. La solución fue depositada sobre sustratos de Si monocristalino de orientación (111) mediante 4 ciclos de dip-coating a  $5 cm/min$  y secado de  $10 min$  a  $300^\circ C$ . Luego de la deposición las muestras fueron sinterizadas en un horno tubular horizontal a  $600^\circ C$  por una hora bajo flujo de  $125 sccm$  de argón y  $30 sccm$  de  $O_2$  a  $1 Torr$  de presión [142].

### 3.2.3. Caracterización

Las composiciones de las muestras fueron estudiadas mediante RBS con  $2 MeV He^+$  a un ángulo de dispersión de  $165^\circ$ , combinado con simulaciones en entorno Montecarlo con el

software SIMNRA© para ajustar los espectros. Combinando bombardeo iónico con XPS, se realizó un análisis de composición en función de la profundidad (DP-XPS por sus siglas en inglés). Para el sputtering se utilizó un haz de iones de argón ( $Ar^+$ ) con una energía de 1 keV ( $10 \mu A/cm^2$ ) y un ángulo de  $45^\circ$ ; los fotoelectrones fueron excitados con radiación  $Al K\alpha$  (1486.71 eV) y su análisis energético fue realizado con un analizador hemisférico de energía de electrones Phoibos 150 SPECS™. La estructura cristalina y la textura de los films fue determinada utilizando un difractor de rayos X Bruker D8 Advanced como el descrito en la sección 2.3.4. La morfología de las muestras fue estudiada por SEM en CIME (UNT-CONICET). Finalmente, los espectros de PL fueron determinados a temperatura ambiente usando un haz de 15 mW y 325 nm un láser Kimmon *He - Cd* como fuente de excitación y el espectrómetro compacto CCD Avantes del Laboratorio de Física del Sólido (LAFISO: FACET-UNT-INFINOA) para la detección.

#### *Incorporación y distribución de Ni en películas delgadas de $Zn_{1-x}Ni_xO$*

El espectro RBS de la muestra de  $x = 0,1$  que se puede ver en la fig. 3.2.3.1 muestra señales debidas a *Zn*, *Ni*, *O* y *Si*.

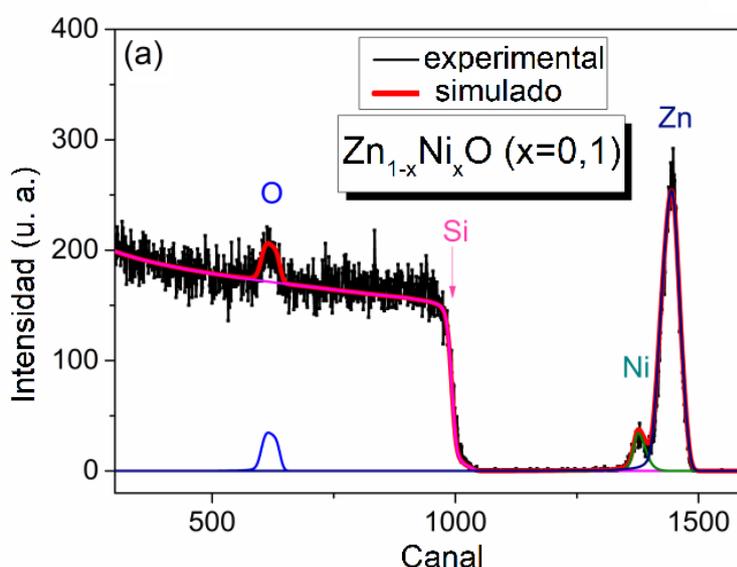


Figura 3.2.3.1 - Espectro de RBS típico de obtenido de una muestra de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  con  $x = 0,1$ . Además, en rojo se muestra el ajuste del modelo simulado.

Al usar el software SIMNRA® para ajustar el espectro, se pueden determinar las concentraciones relativas de *Zn* y *Ni*. Para  $x$  nominal 0,01 y 0,02, la intensidad máxima de *Ni* es mucho más baja y es comparable al ruido estadístico en nuestras condiciones de medición.

Para un valor nominal  $x = 0,04$ , una sola capa de  $Zn_{1-x}Ni_x$  es suficiente para ajustar con éxito el espectro RBS dentro del rango de incertidumbre estadística. Por el contrario, para muestras con  $x = 0,1$  y  $0,2$ , un modelo de una sola capa no puede ajustarse con éxito. Como se muestra en la figura 3.2.3.2(a, c), en la región espectral de  $Zn$  y  $Ni$ , el pico experimental de  $Ni$  se mueve hacia un número de canal más bajo (es decir, dispersión de  $He^+$  de energía más baja) con respecto a las posiciones de pico calculadas para una sola capa con una concentración uniforme de  $Ni$ . Esto indica que la concentración  $Ni$  es menor en la superficie y mayor cerca de la interfaz película/sustrato, donde las partículas retrodispersadas de  $He^+$  llegan con menor energía que las retrodispersadas en la superficie de la película. Por este motivo es necesario utilizar un modelo multicapa para ajustar los espectros para  $x = 0,1$  y  $0,2$  (expuestos en figura 3.2.3.2).

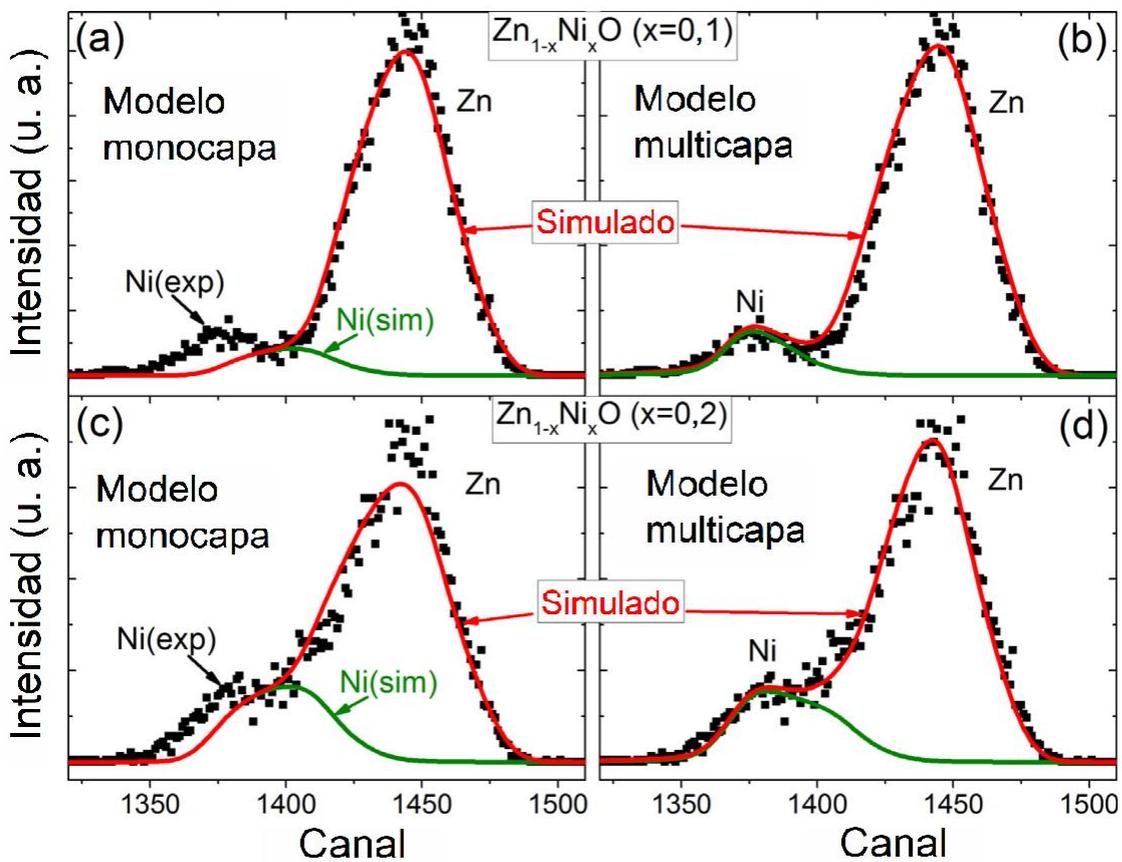


Figura 3.2.3.2 - Detalles del ajuste de la simulación SIMNRA© usando el modelo de monocapa (a y c) y usando el modelo multicapa (b y d) para los datos experimentales de XPS en la región de los picos de  $Zn$  y  $Ni$  en láminas delgadas de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  con  $x = 0,1$  (a y b) y  $x = 0,2$  (c y d).

La Tabla 3.2.3.1 enumera los valores de  $x$  para cada capa determinados a partir de la simulación con SIMNRA©. Para valores nominales de  $x = 0,1$  y  $x = 0,2$ , la capa superficial en realidad contiene menos  $Ni$ , mientras que la capa cercana a interfaz película/sustrato tiene

una mayor concentración de *Ni*. Para la muestra  $x = 0,1$ , se debe suponer una capa intermedia adicional en el ajuste, pero no así para  $x = 0,2$  (para ver un esquema gráfico del modelo utilizado, ver apéndice D titulado caracterizaciones auxiliares). Hay que tener en cuenta que, aunque  $x$  varía mucho con la profundidad de la película, el promedio ponderado por grosor de  $x$  todavía está cerca del valor nominal, lo que resalta el hecho de que los átomos de *Ni* se han redistribuido en cierto punto en la segunda etapa en el proceso de fabricación de película para el sustrato (la del horno tubular). El grosor total de la película determinado por la simulación SIMNRA® es de 46 a 58 nm, lo que está en buen acuerdo con el grosor determinado por sección transversal en el SEM.

x nominal	x 1ra capa (superficial)		x 2da capa		x 3ra capa		$\langle x_{RBS} \rangle$
	$x_{RBS}$	$t_{RBS}$ (nm)	$x_{RBS}$	$t_{RBS}$ (nm)	$x_{RBS}$	$t_{RBS}$ (nm)	
0,01	~0,01	58	-	-	-	-	-
0,02	~0,02	52	-	-	-	-	-
0,04	0,05	46	-	-	-	-	-
0,1	0,00	30	0,07	23	0,67	5	0,09
0,2	0,13	36	-	-	0,52	18	0,26

Tabla 3.2.3.1 - Valores de  $x$  nominal vs ajuste multicapa de espectros RBS. Para para ajustar satisfactoriamente los datos experimentales correspondientes a  $x = 0,1$  y  $x = 0,2$ , se asumió más de una capa en el modelo. También se muestran los espesores de capa correspondientes ( $t_{RBS}$ ) y el promedio ponderado  $\langle x_{RBS} \rangle$ .

DP-XPS confirmó la distribución desigual de *Ni* en la película *ZnNiO* previamente deducida del análisis RBS de dos muestras seleccionadas ( $x$  Nominal = 0,02 y 0,2). Los espectros XPS de los picos de fotoelectrones de *Zn2p<sub>3/2</sub>*, *O1s*, *Ni2p<sub>3/2</sub>*, *Si2s* y *Zn3s* para  $x = 0,02$  y  $x = 0,2$  se muestran en las figuras 3.2.3.3 (a, b, c, d) y 3.2.3.3 (a, b, c, d) respectivamente, en varias etapas de pulverización catódica de  $Ar^+$ .

Las intensidades del pico *Ni2p<sub>3/2</sub>* en  $x = 0,02$  (ver fig. 3.2.3.3d) está muy por debajo de las de la muestra de  $x = 0,2$  (ver fig. 3.2.3.4d), lo cual está de acuerdo con un factor de escala de 10 en la concentración nominal de *Ni* entre las dos muestras. En las figuras 3.2.3.3 y 3.2.3.4,

los espectros resaltados en verde, azul y negro corresponden a las etapas inicial, intermedia y final del perfil de profundidad. Los espectros en las figuras 3.2.3.3a y 3.2.3.4a muestran que, inicialmente, solo se vio el pico de la película delgada ( $Zn3s$ ). Mientras que, más tarde, ambos picos tienen intensidades comparables y, a medida que se reanuda el proceso de pulverización, los espectros se vuelven dominado por el pico del sustrato ( $Si2s$ ).

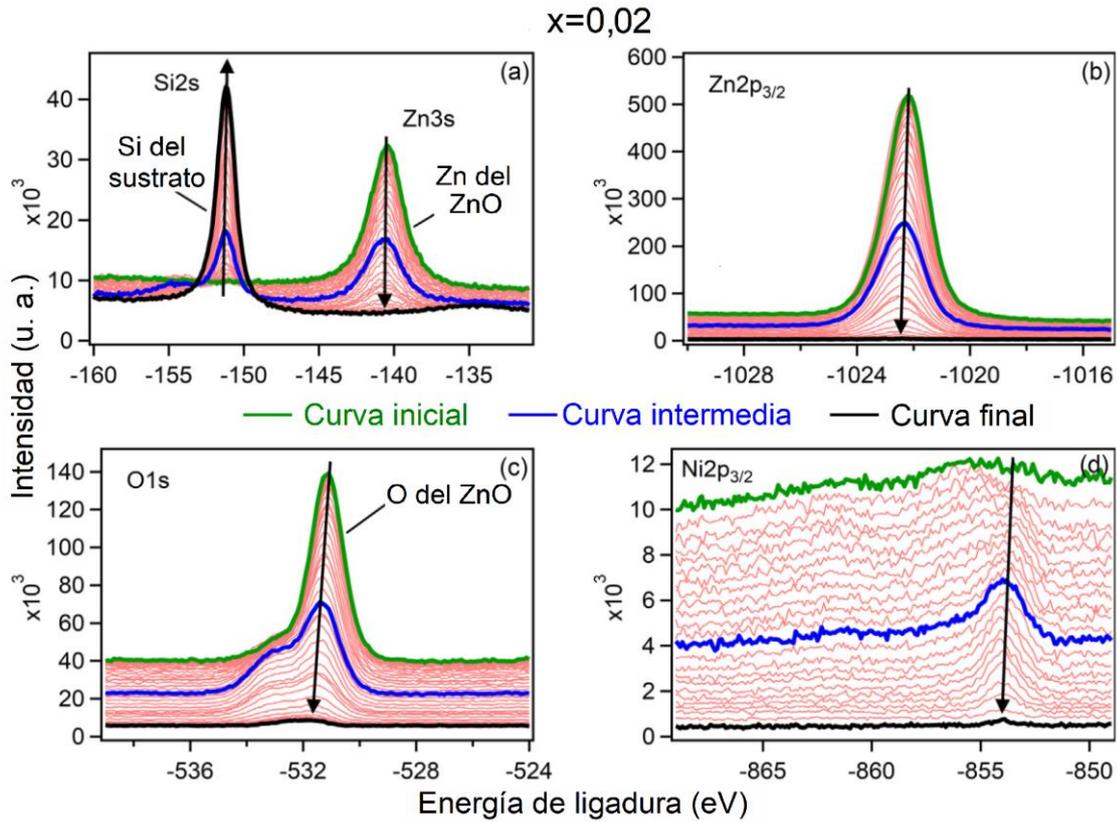


Figura 3.2.3.3 - Espectro XPS medido en distintas etapas de sputtering en las regiones de (a)  $Si2s$  y  $Zn3s$ , (b)  $Zn2p_{3/2}$ , (c)  $O1s$ , y (d)  $Ni2p_{3/2}$ , para muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  con concentración nominal de  $x = 0,02$ . Los espectros fueron corridos verticalmente para evitar el solapamiento de estos. Las flechas indican la evolución con el tiempo de sputtering.

Las figuras 3.2.3.3(b, c) y 3.2.3.4(b, c) muestran que los picos de  $Zn2p_{3/2}$  y  $O1s$  inicialmente permanecen casi constantes y luego disminuyen de manera monótona. En contraste, las figuras 3.2.3.3d y 3.2.3.4d muestran que la evolución del pico  $Ni2p_{3/2}$  es muy diferente. Especialmente en la 3.2.3.4d, se puede notar que: i) el pico del tiempo de pulverización intermedio es más intenso que al principio; ii) al final de la pulverización, la intensidad de los picos de  $O$  y  $Zn$  han disminuido a intensidades muy bajas, sin embargo, el pico  $Ni2p_{3/2}$  todavía tiene una intensidad considerable, y iii) la forma del pico  $Ni2p_{3/2}$  cambia a medida que la pulverización avanza más profundamente en la película.

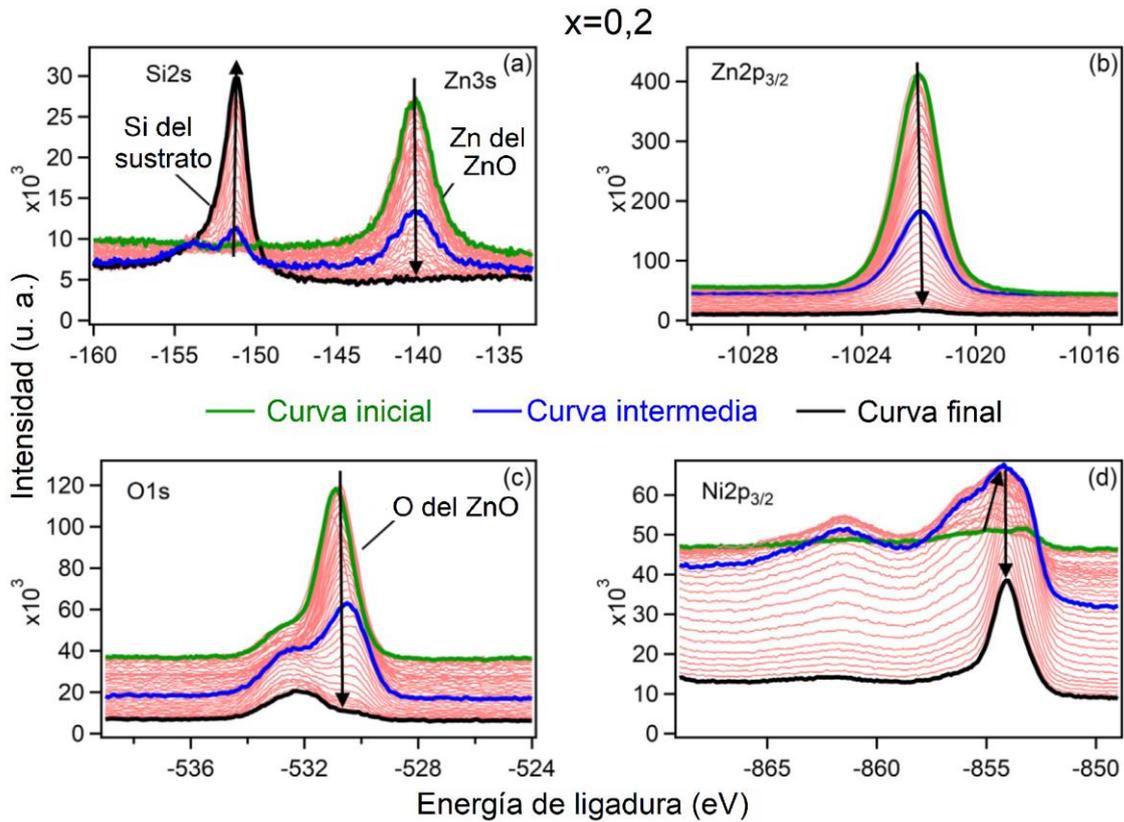


Figura 3.2.3.4 - Espectro XPS medido en distintas etapas de sputtering en las regiones de (a)  $Si2s$  y  $Zn3s$ , (b)  $Zn2p_{3/2}$ , (c)  $O1s$ , y (d)  $Ni2p_{3/2}$ , para muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  con concentración nominal de  $x = 0,2$ . Los espectros fueron corridos verticalmente para evitar el solapamiento de estos. Las flechas indican la evolución con el tiempo de sputtering.

A excepción del pico  $Ni2p_{3/2}$ , todos los picos en las figuras 3.2.3.3 y 3.2.3.4 fueron ajustados con una única función Voigt y un fondo lineal. El espectro de  $Ni2p_{3/2}$  requiere un análisis especial. Como se muestra en la figura 3.2.3.5, los picos correspondientes se ajustan razonablemente utilizando tres componentes llamadas  $Ni1$ ,  $Ni2$  y  $Ni3$ . La componente de  $Ni1$  que dominó en la etapa inicial del sputtering fue similar al espectro de  $NiO$ . La componente  $Ni3$  se determinó ajustando un espectro de  $Ni2p_{3/2}$  medido en una muestra limpia de  $Ni$  metálico. Estas dos componentes se asignan, por lo tanto, al  $Ni$  oxidado y al  $Ni$  metálico, respectivamente. La interpretación de la componente intermedia  $Ni2$  requiere un análisis más detallado.

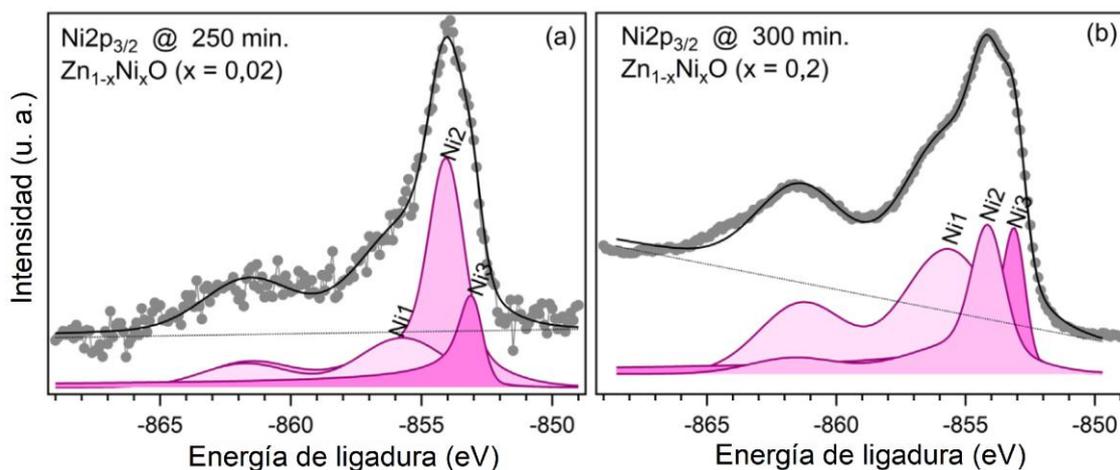


Figura 3.2.3.5 - Espectro XPS mostrando el pico  $Ni2p_{3/2}$  para  $Zn_{1-x}Ni_xO$  con (a)  $x = 0,02$  y (b)  $x = 0,2$  (previamente bajo sputtering durante 250 y 300 min respectivamente). La curva de ajuste y sus componentes principales,  $Ni1$ ,  $Ni2$  y  $Ni3$  también son exhibidos.

La figura 3.2.3.6(a, b) resume la situación general obtenida del experimento DP-XPS, en el que se presenta la relación entre la intensidad del pico integrada y el tiempo de sputtering. Nótese que las intensidades integradas, obtenidas en el ajuste de los datos experimentales, fueron divididas por las secciones transversales de fotoemisión para hacerlas proporcionales a las concentraciones de elementos [143]. Además, para facilitar el análisis, las escalas verticales de las figuras 3.2.3.6 y 3.2.3.7 se eligieron de modo que la intensidad normalizada del pico  $O1s$  (promedio de los primeros siete puntos de datos) es uno. Como se obtuvo previamente de las mediciones de RBS de  $x = 0,1$  y  $0,2$ , el comportamiento máximo de la intensidad de  $Ni$  de las dos muestras es consistente con la formación de un gradiente positivo de  $Ni$  hacia la interfaz película/sustrato. Vale la pena señalar que para  $x = 0,2$ , durante un largo tiempo de sputtering (fig. 3.2.3.6), la intensidad integrada de  $Ni2p_{3/2}$  es incluso mayor que la de  $Zn$  y  $O$ , lo que indica que algo de  $Ni$  se difunde en el sustrato.

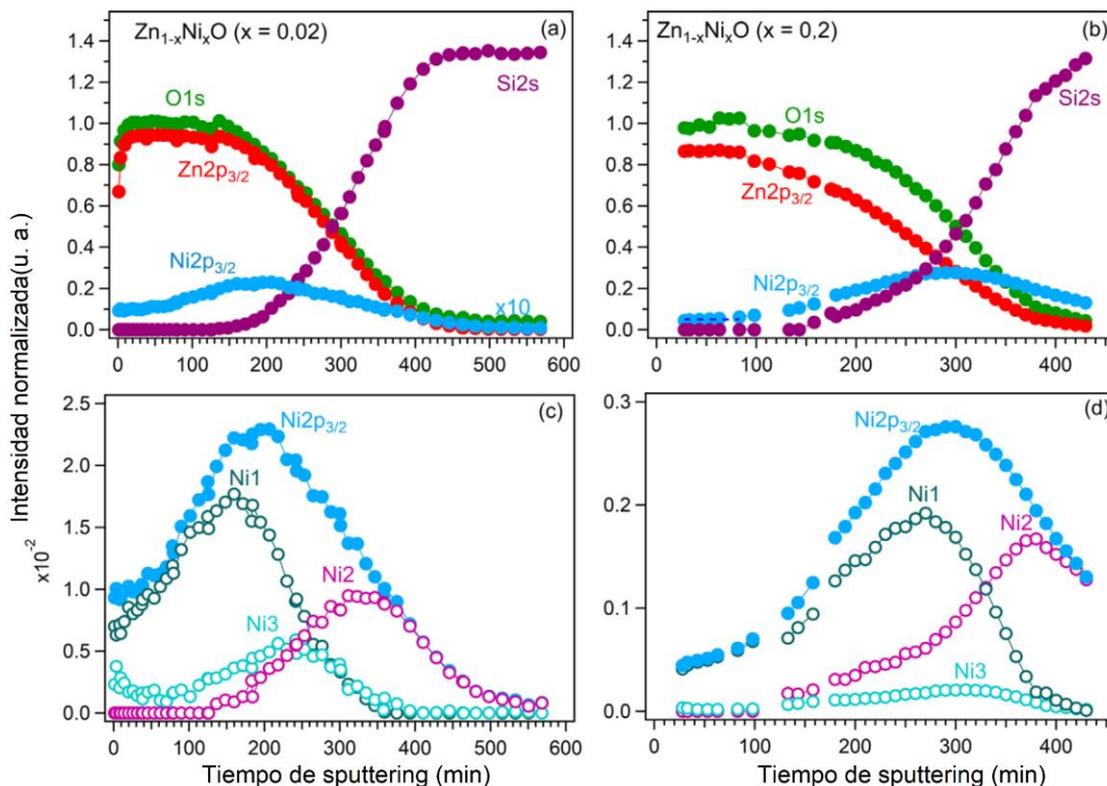


Figura 3.2.3.6 - Pico de intensidad de fotoelectrones y la contribución relativa de los tres componentes  $Ni2p_{3/2}$  ( $Ni1$ ,  $Ni2$  y  $Ni3$ ) en función del tiempo de sputtering de  $Ar^+$  para  $Zn_{1-x}Ni_xO$  con  $x = 0,02$  (a y c) y  $x = 0,2$  (b y d). La intensidad del pico  $Ni2p_{3/2}$  para la muestra de  $x = 0,02$  está multiplicada por 10.

La evolución de las intensidades de las componentes  $Ni1$ ,  $Ni2$ ,  $Ni3$ , que se muestran en la figura 3.2.3.6(c, d), permite obtener más detalles sobre este proceso. La componente  $Ni1$  domina los espectros a poca profundidad y es responsable del perfil de agotamiento de  $Ni$  observado en esa región en las figuras 3.2.3.6(a, b). Esta componente, asignada al  $Ni$  oxidado, podría estar asociada tanto al  $Ni$  sustitucional dentro de la red de  $ZnO$  como a una fase de  $NiO$ . Es interesante comparar el comportamiento de  $Ni1$  con el "exceso" de  $O1s$  según lo definido por la diferencia entre las intensidades integradas de  $O1s$  y  $Zn2p_{3/2}$  que se muestra en la figura 3.2.3.6b para  $x = 0,2$ . Esto se hace en la figura 3.2.3.7a. Está claro que existe una estrecha correlación entre las evoluciones del "exceso" de  $O1s$  y la componente  $Ni1$ , lo que proporciona evidencia adicional de que esta última se origina a partir de átomos de  $Ni$  enlazados al  $O$ .

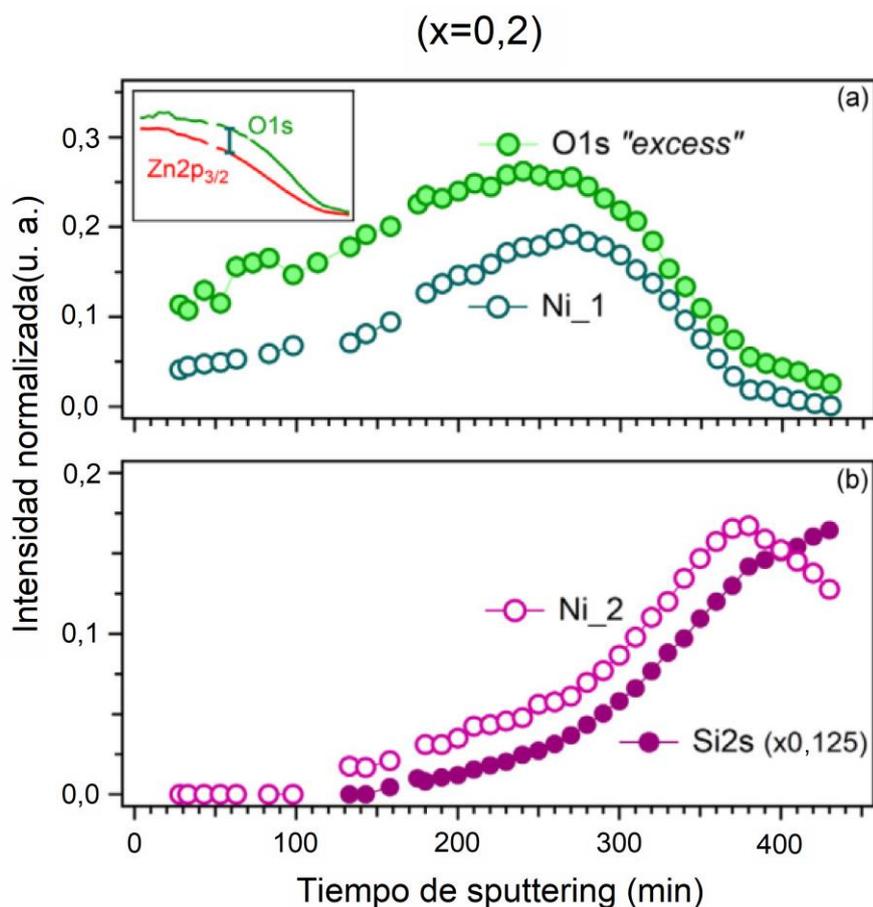


Figura 3.2.3.7 - (a) Exceso de O1s, definido por la diferencia de intensidad entre los picos de fotoelectrones O1s y Zn2p<sub>3/2</sub> (ver inserto) tomado de la figura 3.3.3.6 (b) y las intensidades de la componente Ni2 y el pico Si2s tomados de la fig. 3.3.3.6 (d) and (b), respectivamente, en función del tiempo de sputtering.

La componente Ni2, a su vez, es inicialmente muy débil. Sin embargo, aumenta y se convierte en la contribución dominante cerca de la interfaz película/sustrato, ver figuras 3.2.3.6(c, d). Cabe señalar que este aumento se produce junto con el pico de Si2s, ver figuras 3.2.3.6(a, b). Esto se muestra más claramente en la figura 3.2.3.7b, donde las evoluciones de las intensidades integradas de Ni2 y Si2s para la muestra Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O con  $x = 0,2$  se trazan juntas. La estrecha concordancia entre ambos conjuntos de datos sugiere fuertemente que la componente Ni2 se debe a los átomos de Ni unidos a los átomos de Si del sustrato.

Finalmente, la componente Ni3, atribuida al Ni metálico, permanece siempre como una contribución menor. Sin embargo, notamos que al ser un componente mucho más angosta que las otras dos, está más sujeta a errores causados por el ruido en los espectros.

### Estructura y morfología del film.

Los difractogramas XRD obtenidos para las distintas muestras del sistema  $Zn_{1-x}Ni_xO$  se muestran en la figura 3.2.3.8a. Para  $x = 0$  (es decir,  $ZnO$  puro), se observaron múltiples reflexiones, correspondientes a los planos de red (100), (002), (101) y (103) de la estructura hexagonal  $ZnO$  de wurtzita. Curiosamente, cuando el  $Ni$  se incorpora a la red, el difractograma cambia abruptamente. Para  $x$  tan bajo como 0,01, se evidencia una fuerte orientación preferencial a lo largo del eje  $c$ , que también se observa para  $x = 0,02, 0,04$  y  $0,1$ . Para  $x = 0,2$ , esta orientación preferencial desaparece, y nuevamente se observan múltiples reflexiones de la fase de wurtzita del  $ZnO$ . Además, el  $NiO$  cúbico también se reveló como una segunda fase, como lo demuestran sus reflexiones de Bragg (111), (200) y (220).

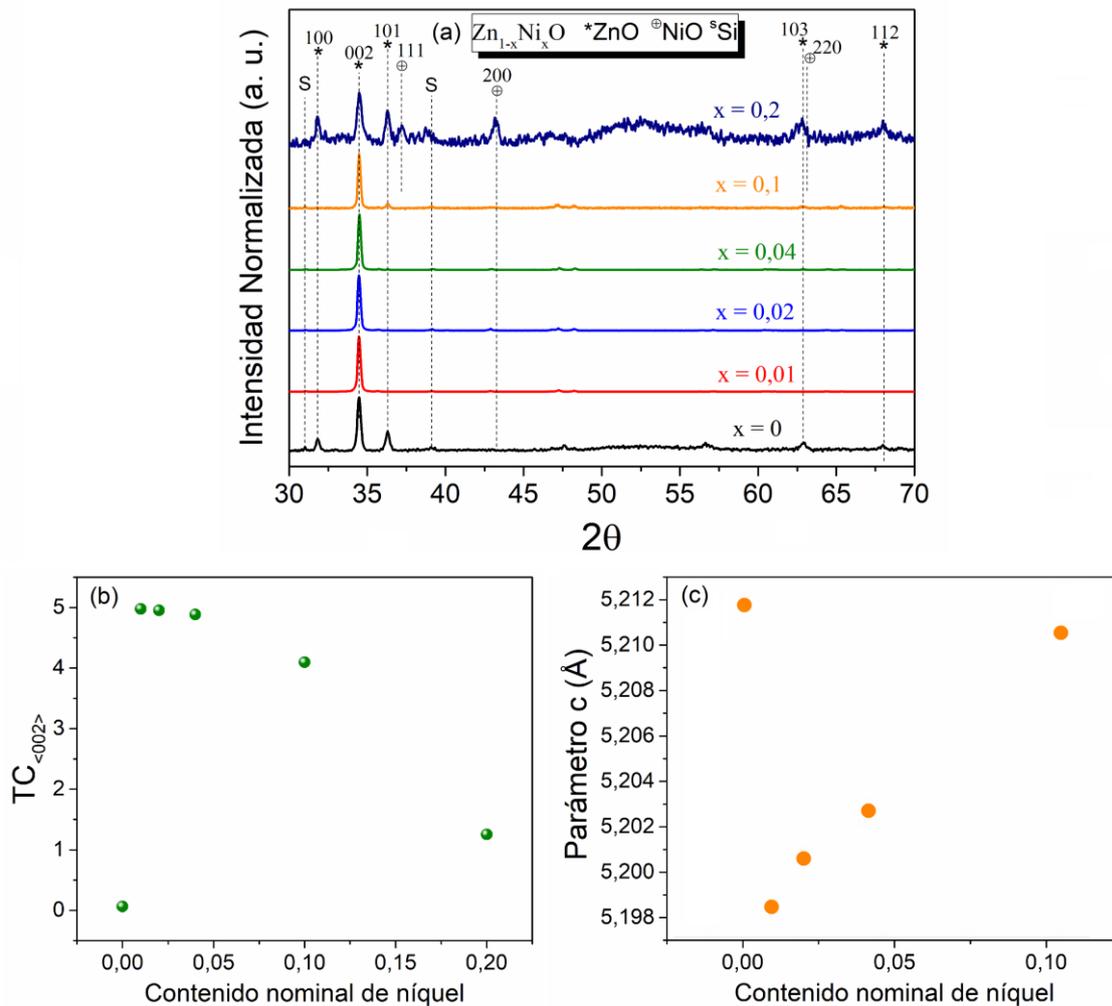


Figura 3.2.3.8 - (a) Difractogramas XRD de láminas delgadas de  $Zn_{1-x}Ni_xO$ ; (b) Análisis de coeficiente de textura para el plano de red (0 0 2) de la Wurtzita; (c) Parámetro  $c$  obtenido del refinamiento de coincidencia de patrones (software FullProf).

El grado de orientación preferencial de los films fue determinado calculando el coeficiente de textura ( $TC_{hkl}$ ) para la reflexión (002) de la estructura wurzita, utilizando la siguiente relación [144]:

$$TC_{(002)} = \frac{I_{(002)}/I_{0,(002)}}{(1/N)\sum I_{(hkl)}/I_{0,(hkl)}} \quad \text{Ec. 3.2.3.1}$$

donde  $I_{(hkl)}$  es la intensidad medida,  $I_{0,(hkl)}$  es la intensidad de referencia según la tarjeta JCPDS 036-1451, y N es el número total de reflexiones observadas. Los resultados se muestran en la fig. 3.2.3.8b. Cabe destacar que los valores altos de TC significan un alto grado de orientación preferencial (002). Como se observa en la figura 3.2.3.8b, mientras que el *ZnO* puro apenas exhibe textura (es decir,  $TC \sim 0$ ), para  $x = 0,01$  TC aumenta abruptamente y permanece en un valor alto (aunque disminuye ligeramente) hasta  $x = 0,04$ . En la técnica sol-gel, varios parámetros afectan el crecimiento y la orientación de las películas sintetizadas, incluido el tipo de agente quelante, la valencia de los iones metálicos y la temperatura de secado [145], [146].

El parámetro *c* se refinó a partir de los datos XRD con el modo de coincidencia de patrones (refinamiento de Le Bail) utilizando el software FullProf [147], ver fig. 3.2.3.8c. Dado que los datos para  $x = 0,2$  son ruidosos y tienen dos fases, el refinamiento no pudo llevarse a cabo para esta muestra. Como se puede ver, el parámetro *c* para la muestra de *ZnO* puro ( $c = 5.2117\text{\AA}$ ) se reduce fuertemente para  $x = 0,01$  ( $c = 5.1984\text{\AA}$ ). Un aumento adicional en  $x$  conduce a un aumento en *c*. Por lo tanto, el análisis XRD muestra que la incorporación de *Ni* conlleva cambios demasiado fuertes incluso para  $x = 0,01$ . Para las muestras con  $x$  entre 0,01 y 0,1, la detección de una sola fase (es decir, wurzita *ZnO*) en la figura 3.3.3.8a indica que el *Ni* se está incorporando principalmente por sustitución en la red de *ZnO*. Para  $x = 0,2$ , la presencia de la fase cúbica de *NiO* muestra que una cantidad considerable de *Ni* no es sustitucional en la red de *ZnO* sino que se segrega como cristales nanométricos de *NiO* en la película.

#### *Microscopía electrónica de barrido*

La figura 3.2.3.9(a-e) muestra micrografías SEM de las muestras para  $x = 0; 0,02; 0,04; 0,1$  y 0,2. Las películas están compuestas por granos con una amplia dispersión de tamaños en la nanoescala. El tamaño de grano promedio según el contenido nominal de *Ni* se determinó a partir de micrografías SEM y se muestra en la fig. 3.2.3.9f. Se observa que al pasar de  $x = 0$  a  $x = 0,01$ , el tamaño promedio de grano aumenta drásticamente en algo menos de un factor de dos, y luego disminuye gradualmente al aumentar  $x$ . En la fig. 3.3.3.9(a-d), en comparación

con  $ZnO$  puro, se observó un empaque de grano más compacto en los materiales que contienen  $Ni$ , lo cual está de acuerdo con el coeficiente de textura.

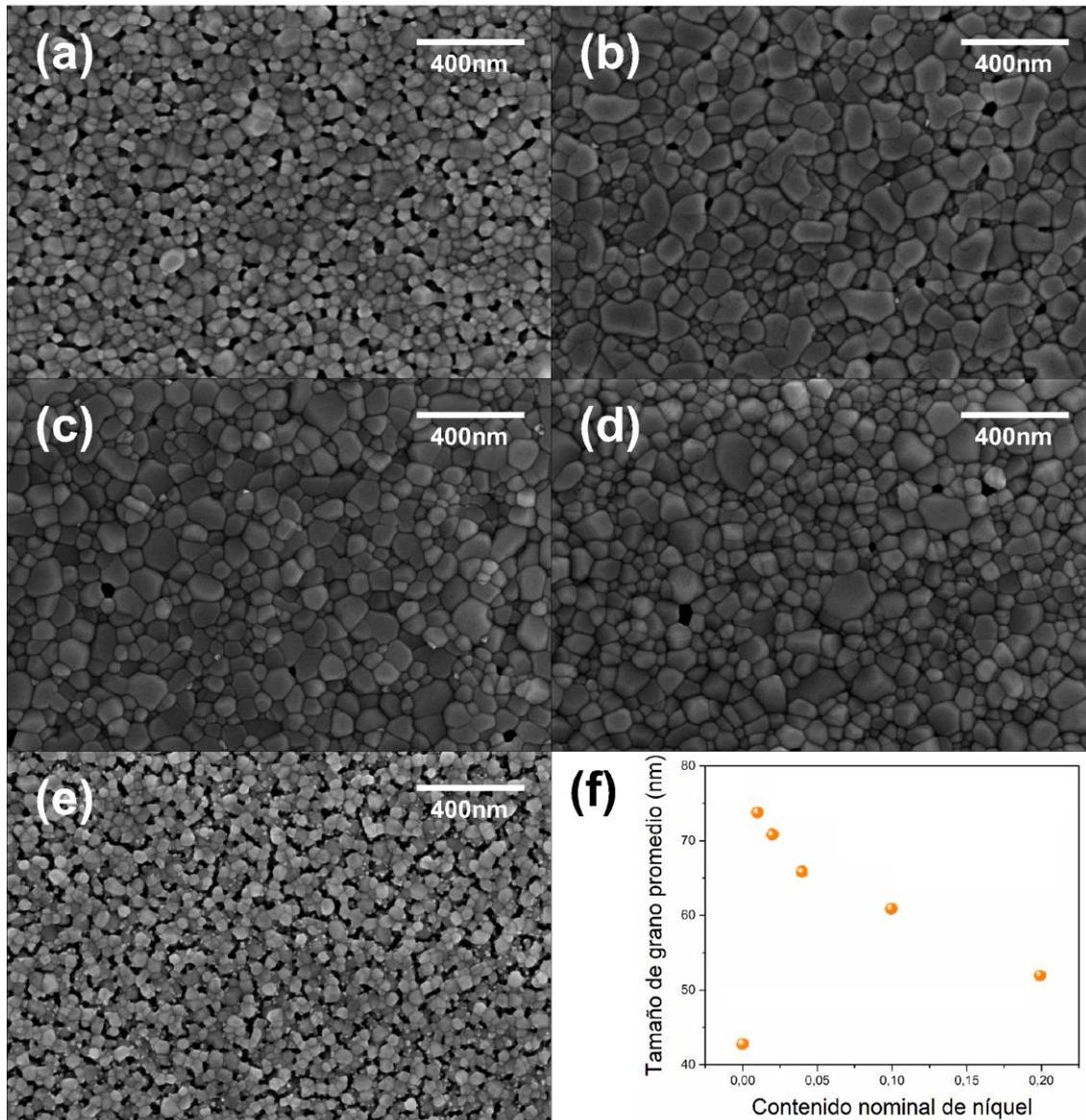


Figura 3.2.3.9 - (a-e) Micrografías SEM de láminas delgadas de  $Zn_{1-x}Ni_xO$ , (f) tamaño de grano promedio medido a partir de las micrografías SEM.

Curiosamente, es importante destacar que la dependencia con  $x$  del tamaño de grano promedio (figura 3.2.3.9f) es cualitativamente similar al exhibido por el coeficiente de textura en la figura 3.2.3.8b. Este hecho enfatiza la consistencia entre los diferentes datos experimentales (XRD y SEM) y revela la fuerte influencia de una cantidad relativamente pequeña de  $Ni$  ( $x = 0,01$ ) en las propiedades estructurales resultantes de las películas delgada resultante. Por otro lado, a medida que  $x$  aumenta, el efecto disminuye gradualmente.

### Fotoluminiscencia

La figura 3.2.3.10a muestra los espectros de PL normalizados para las muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$ . La normalización de los espectros se realizó dividiendo los valores de intensidad de emisión en cada espectro por la intensidad máxima correspondiente (que, en todos los casos, era igual al máximo en la banda UV en todos los casos). La emisión ultravioleta causada por excitones o transiciones cercanas al borde de la banda en  $ZnO$  domina todos los espectros. La relación señal-ruido decreciente indica que las intensidades PL total disminuyen al aumentar  $x$ . Sin embargo, esta disminución de intensidad es más importante para la emisión en el visible, como se ve claramente en la figura 3.2.3.10a (tener en cuenta que para  $x = 0,04$  y  $0,1$ , la banda en el visible se suprime casi por completo). La figura 3.2.3.10b muestra que la relación de intensidad de PL,  $I_{UV}/I_{VIS}$ , aumenta bruscamente de  $x = 0$  a  $x = 0,1$ . Por el contrario, para la muestra con  $x = 0,2$ , se observó un aumento relativo en la emisión de luz visible en relación con la emisión UV.

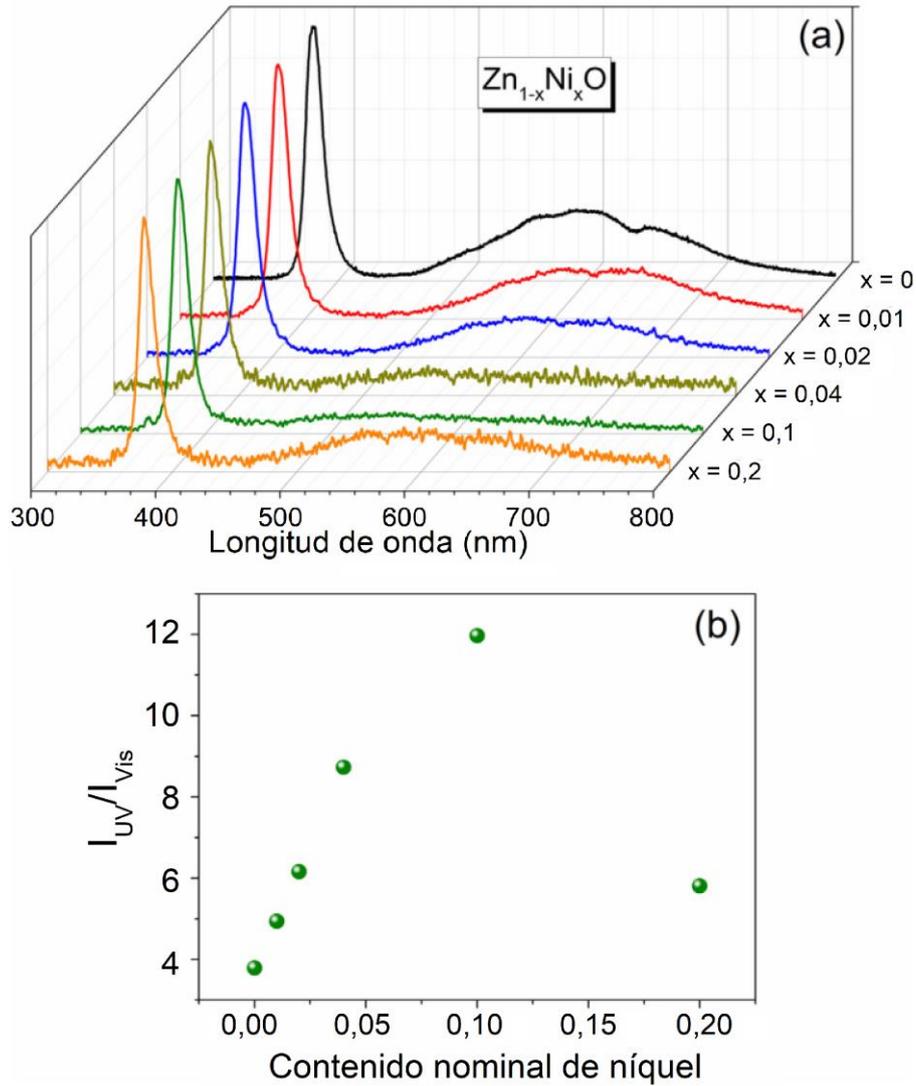


Figura 3.2.3.10 - (a) Espectro de PL de muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$ ; (b) Relación de intensidades UV/Vis en función de la concentración nominal de Ni.

La figura 3.2.3.11 muestra la parte UV de los espectros de PL de todas las muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$ . Está claro que el pico se desplaza significativamente a longitudes de onda menores cuando se pasa de  $x = 0$  a  $x = 0,01$ . Sin embargo, para valores mayores de  $x$ , el lado de baja longitud de onda con respecto al pico permanece casi sin cambios, mientras que el lado de alta longitud de onda disminuye al aumentar  $x$ . Como se informó anteriormente en trabajos publicados por nuestro grupo de investigación NanoProject, en muestras de  $ZnO$  sintetizado por sol-gel [146] y por la técnica de transporte de vapor [148], [149], la emisión ultravioleta a temperatura ambiente puede descomponerse en dos componentes, que se atribuyen a la emisión excitónica (FX) de las réplicas de fonones ópticos longitudinales de primer y segundo orden (FX-1LO y FX-2LO). Dada la similitud de nuestro sistema, en este trabajo realizamos un

análisis de ajuste similar para las emisiones UV de todas las muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  para determinar la posición y las intensidades de estas dos componentes. La figura 3.2.3.12(a, b) muestra una función típica de doble Voigt que se ajusta a los espectros de acuerdo con el espectro de energía de la PL.

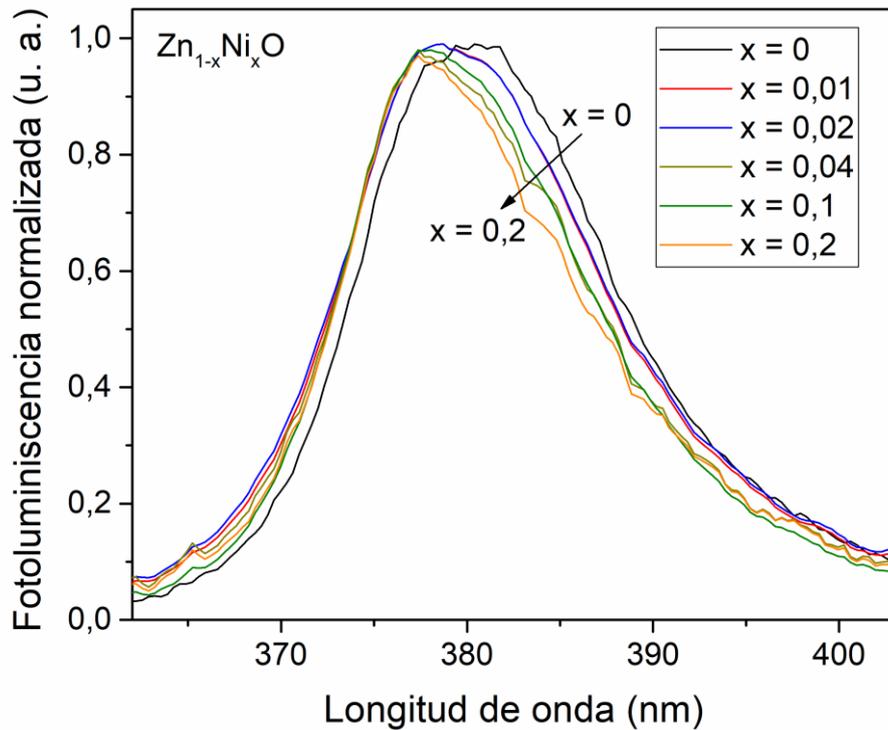


Figura 3.2.3.11 - Espectro de PL de las muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  en la región de UV.

La figura 3.2.3.12c muestra la relación entre las posiciones máximas de las componentes FX-1LO y FX-2LO en función de  $x$  nominal. Para el caso de películas delgadas de  $ZnO$  puro ( $x = 0$ ), la diferencia de energía es de  $76 \text{ meV}$ , lo que es consistente con estudios previos en  $ZnO$  [146], [148], [149]. Para  $x = 0,01$ , ambas componentes sufren un leve blueshift de unos pocos  $\text{meV}$ . Para  $x$  más grandes, el blueshift continúa, pero finalmente, la posición máxima de la componente FX-1LO se satura mientras que la FX-2LO se desplaza hacia el azul unos pocos  $\text{meV}$  más. Como resultado, la diferencia de energía entre ambas posiciones se reduce a alrededor de  $60 \text{ meV}$  para  $x = 0,04$ , y permanece casi sin cambios para  $x$  más grandes. La figura 3.2.3.12d muestra la relación de las intensidades integradas de las dos componentes,  $A_{\text{FX-2LO}}/A_{\text{FX-1LO}}$ , en función de  $x$ . Se puede ver que esta relación aumenta con  $x$ , alcanza el valor máximo para  $x = 0,1$  y luego disminuye para  $x = 0,2$ .

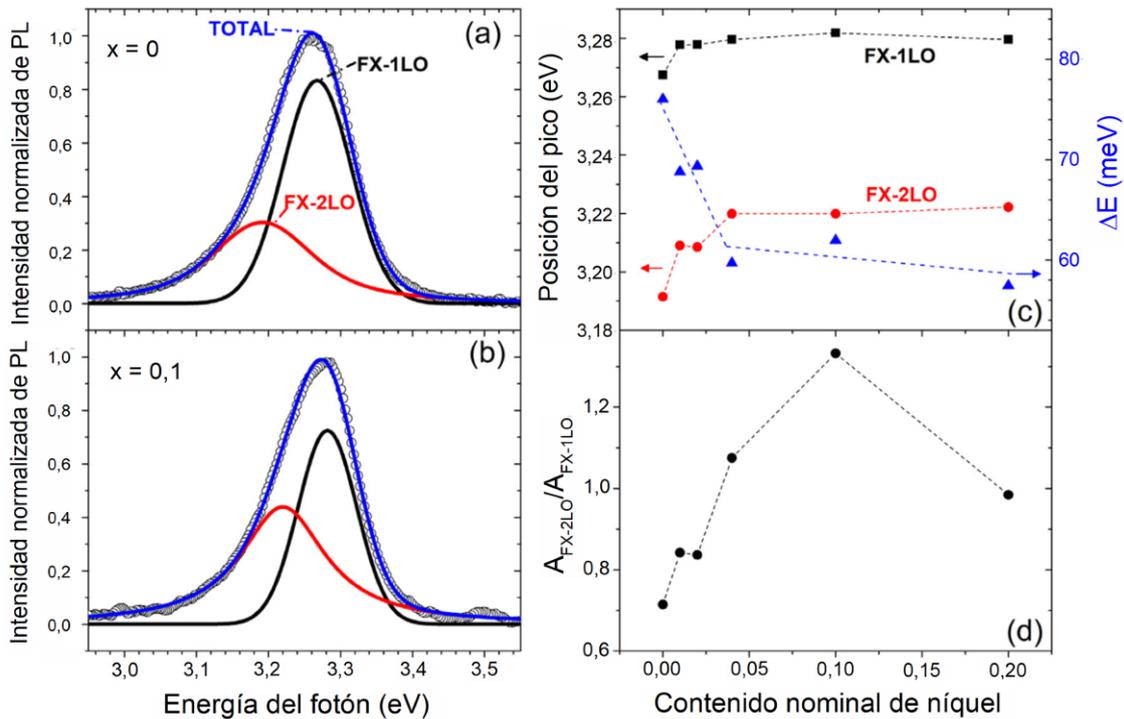


Figura 3.2.3.12 - (a, b) Ajuste típico de doble función de Voigt para la emisión UV de las muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$ , donde (a) corresponde a  $x = 0$  ( $ZnO$  puro) y en (b) para  $x = 0,1$ . Círculos abiertos: datos experimentales. Líneas: función final de ajuste (azul) con sus componentes FX-1LO (negro) y FX-2LO (rojo). (c) Posiciones de pico de FX-1LO (cuadrados negros) y FX-2LO (círculos rojos) obtenidos del ajuste, y la diferencia  $\Delta E$  entre ellos en función de la concentración nominal  $x$ . Las líneas en (c) y (d) son sólo guías para facilitar la lectura.

### 3.2.4. Discusión

El trabajo de RBS y DP-XPS realizado muestra claramente que, durante la fabricación de la película delgada, los átomos de  $Ni$  tienden a difundirse hacia el sustrato de  $Si$ . Aunque la tasa de difusión de  $Ni$  en  $ZnO$  sólido es muy baja [150], en la etapa intermedia entre el sol y la película sólida final, la difusión de  $Ni$  puede ser mucho mayor en órdenes de magnitud. Por lo tanto, parte de esta difusión puede haber ocurrido a través del estado líquido que caracteriza parcialmente al gel. En este caso, se presenta una deposición a través de la técnica sol-gel dip-coating descrita en la sección 2.2 de esta tesis. Como se indicó anteriormente, esta deposición se hizo capa por capa sobre un sustrato de  $Si$ . Después de cada depósito por inmersión del sol, sigue una etapa de secado a  $300\text{ }^{\circ}C$ . Además, como es habitual en la síntesis sol-gel, el film de aerogel (símil polímero) obtenido después del secado final se recoció a  $600\text{ }^{\circ}C$  durante  $1\text{ hs}$  hasta que se convirtió por completo en una película compacta y sólida de  $Zn_{1-x}Ni_xO$ . Durante esta transformación, en la que las moléculas de solvente restantes se eliminan a través de una red porosa, aunque densificante, podría haber una difusión adicional de  $Ni$  desde la

película hacia el sustrato de *Si*. Recientemente [151], se ha demostrado que incluso a temperatura ambiente, la tasa de difusión de *Ni* a través de los sitios intersticiales de *Ni* en *Si* cristalino es muy grande.

El *Ni* intersticial en *Si* puede desestabilizar los enlaces *Si – Si* y favorecer la formación de siliciuros de *Ni* ( $Ni_2Si$ ) también a bajas temperaturas [152]. Por lo tanto, el sustrato de *Si* probablemente actúa como un sumidero eficiente para los átomos de *Ni*, proporcionando la fuerza impulsora para desencadenar la difusión observada de *Ni* hacia el sustrato de *Si*.

Los datos de XRD, a su vez, indican que pequeñas adiciones del precursor *Ni* afectan fuertemente los procesos de crecimiento durante la síntesis y la orientación final del cristal. Para concentraciones bajas de *Ni*, este efecto es más pronunciado y disminuye gradualmente al aumentar  $x$  (fig. 3.2.3.8b, 3.2.3.8c y 3.2.3.8f). Parte de este efecto puede deberse a diferencias intrínsecas de enlace entre  $Ni^{+2}$  y  $Zn^{+2}$ . Por ejemplo, el radio iónico de  $Ni^{+2}$  más bajo (0,069 nm) [119] que el de  $Zn^{+2}$  (0,074 nm) (es decir, una diferencia de 6,7%) puede explicar fácilmente una reducción del parámetro de red  $c$  en un 0,27%, tal como se observa para  $x = 0,01$  en comparación con el *ZnO* puro (fig. 3.2.3.8c) debido a la sustitución de  $Ni^{+2}$  dentro de la red de *ZnO*. De hecho, aunque el *Ni* causa cambios en los parámetros de red y la orientación preferencial, la simetría cristalográfica general no cambia y permanece como wurtzita hexagonal para  $x = 0,01, 0,02, 0,04$  y  $0,1$  (fig. 3.2.3.8a). Los espectros XPS, a su vez, muestran que la mayoría de los átomos de *Ni* están en el estado  $Ni^{+2}$  (oxidado) (fig. 3.2.3.6c). La formación de soluciones sólidas estables de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  para  $x$  por debajo de  $\sim 0,04$  concuerda con las tendencias ya reportadas en la literatura [136].

Sin embargo, para  $x > 0,01$  el parámetro  $c$  aumenta, lo que indica que a medida que aumenta el contenido de *Ni*, algunos átomos de *Ni* pueden no incorporarse de forma sustitutiva. Cuando  $x = 0,2$ , los datos XRD indican la presencia de una fase cúbica de *NiO*, ver figura 3.2.3.6a, lo cual es predecible porque corresponde a una concentración de *Ni* que es mucho más alta que el límite de solubilidad de *Ni* en *ZnO*. Los datos de RBS y DP-XPS, a su vez, indican que las regiones de *NiO* pueden no estar distribuidas uniformemente en la película, sino que se encuentran cerca del sustrato. Los datos de DP-XPS y RBS dan evidencia de que se formó una capa rica en *Ni* cerca del sustrato y una región más pobre en *Ni* cerca de la superficie de la película (ver tabla 3.2.3.1 y figuras 3.2.3.6 y 3.2.3.7). Por lo tanto, dado que se espera que la estructura de wurtzita sea inestable para  $x$  grandes, se puede suponer razonablemente que las fases de *NiO* se forman preferentemente en la región rica en *Ni*, mientras que la fase de wurtzita

observada predomina en la región pobre en  $Ni$ , con el  $Ni$  incorporado por sustitución en  $Zn_{1-x}Ni_xO$ .

Se sabe que la texturización durante la síntesis sol-gel de  $ZnO$  se ve favorecida cuando la nucleación se inicia en la interfaz gel-sustrato (nucleación heterogénea) y se inhibe cuando la nucleación de cristalitos ocurre lejos de la interfaz sol-sustrato (nucleación homogénea) [153]. Esto último parece ser el caso del  $ZnO$  puro, que no muestra textura. Cuando  $x = 0,01$ , el patrón de nucleación cambia drásticamente, que se caracteriza por una textura fuerte (fig. 3.2.3.8b) y grandes cristalitos (fig. 3.2.3.9f) sugiere que los precursores de  $Ni$  activan la formación de centros de nucleación heterogéneos en la interfaz gel/sustrato, promoviendo así el crecimiento de cristalitos de wurtzita  $Zn_{1-x}Ni_xO$  orientados al eje  $c$ . Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de  $Ni$ , la estructura de wurtzita es inestable debido a la formación competitiva de regiones altamente ricas en  $Ni$  en la interfaz film/sustrato (como lo revelan los resultados RBS, Tabla 3.2.3.1 y DP-XPS). En el proceso, a medida que  $x$  aumenta, la textura y el tamaño promedio del grano disminuyen (ver figuras 3.2.3.8b y 3.2.3.9). Finalmente, este proceso resultó en la formación de cristales cúbicos de  $NiO$ , que se derivaron de los datos XRD de  $x = 0,2$  3.2.3.8a.

En cuanto a los datos de PL, hay tres efectos principales: 1) La intensidad total de PL disminuye; 2) Como se muestra en los espectros de la figura 3.2.3.10a, la emisión en el visible disminuye más fuertemente y eventualmente se suprime y la relación  $I_{UV}/I_{VIS}$  aumenta con el aumento de  $x$  (fig. 3.2.3.10b); 3) La banda de PL en el UV se desplaza hacia longitudes de onda menores cuando va de  $x = 0$  a  $x = 0,01$  y muestra cambios de forma significativos con el aumento de  $x$  (figuras 3.2.3.11 y 3.2.3.12). Considerando la formación de centros de recombinación no radiativos (NRC, por sus siglas en inglés), la incorporación de  $Ni^{+2}$  en la red de  $ZnO$  puede explicar el efecto (1), que normalmente es causado por la inclusión de un metal de transición en  $ZnO$  [32]. El efecto (2) puede estar relacionado con una competencia entre el aumento de tamaño de los cristalitos inducido por el  $Ni$  (figura 3.2.3.9f) que se espera que reduzca la densidad efectiva de defectos profundos asociada con los límites de grano y el número creciente de NRC inducido por la incorporación de  $Ni$ , que también compite con las transiciones de defectos profundos que dan lugar a la emisión en el visible. La disminución de la relación  $I_{UV}/I_{VIS}$  para la muestra con  $x = 0,2$  obviamente está relacionada con la formación de inclusiones de fase de  $NiO$  a expensas de la fase relacionada con  $ZnO$  de tipo wurtzita, lo

que resulta en una reducción de la emisión excitónica relacionada con  $ZnO$  y un aumento en las emisiones de defectos relacionadas con la interfaz de wurtzita  $ZnNiO/NiO$  cúbico.

Con respecto a los cambios en la emisión ultravioleta, efecto (3), ver figuras 3.2.3.11 y 3.2.3.12, es cierto que, a temperatura ambiente, la emisión de PL ultravioleta del  $ZnO$ , está dominado por las dos primeras réplicas fonónicas de la emisión excitónica (FX -1LO y FX -2LO) [146], [148], [149]. Las réplicas fonónicas FX-nLO están centradas en energías dadas por la siguiente expresión:

$$E_{FX-nLO} = E_{FX} - n\hbar\omega_{LO} + \langle E_k \rangle \quad \text{Ec. 3.2.4.1}$$

donde  $E_{FX}$  es la energía fotónica emitida por FX,  $n = 1, 2 \dots$  son números enteros que indican los órdenes de réplica,  $\hbar\omega_{LO}$  es la energía del fonón óptico longitudinal en  $ZnO$ , y  $\langle E_k \rangle$  es la energía cinética media del excitón [149]. Por lo tanto, los blueshifts de las componentes FX-1LO y FX-2LO observadas en la figura 3.2.3.12c (hasta  $\sim 15 \text{ meV}$  y  $\sim 30 \text{ meV}$ , respectivamente) no se deben a un ensanchamiento de la banda prohibida inducido por el  $Ni$  [154] (esto afectaría a ambas componentes por igual), sino a la reducción del valor de  $\hbar\omega_{LO}$  con respecto a su valor en  $ZnO$  de hasta  $\sim 15 \text{ meV}$ . De hecho, si uno observa la diferencia entre las energías de los fotones para la primera y la segunda emisión de réplicas de fonones  $\Delta E = E_{FX-2LO} - E_{FX-1LO}$  (Ec. 3.2.4.1) se espera que sea:

$$\Delta E = \hbar\omega_{LO} \quad \text{Ec. 3.2.4.2}$$

Como se muestra en la fig. 3.2.3.12c, para  $x = 0$ , la diferencia de energía entre las componentes de emisión ultravioleta encontrada a partir del ajuste es de  $76 \text{ meV}$ , la cual está de acuerdo con el valor esperado de  $\hbar\omega_{LO}$  para  $ZnO$  reportado previamente en la literatura [146], [149]. Para muestras con baja concentración de  $Ni$  es decir, para  $0 < x \leq 0,04$ , ver figura 3.2.3.12c, este valor disminuye rápidamente hasta  $\Delta E = \hbar\omega_{LO} \approx 60 \text{ meV}$ . Una reducción de  $\hbar\omega_{LO}$  en  $ZnNiO$  es consistente con un efecto de aleación esperado y observado en compuestos ternarios catiónicos y aniónicos II-VI [155], [156], y el hecho de que la energía del fonón LO en  $NiO$  ( $\approx 19 \text{ meV}$ , derivada de la inferencia óptica [157]) es mucho más baja que en  $ZnO$ . Sin embargo, la dependencia con  $x$  de  $\Delta E$  en la figura 3.2.3.12c es más fuerte de lo esperado a partir del promedio simple ponderado de las energías de fonones LO de  $ZnO$  y  $NiO$ . Desafortunadamente, no existe aún un método directo para medir la frecuencia de fonones LO en películas delgadas de  $ZnNiO$ . Sin embargo, está claro que, además de un simple efecto de aleación, las deformaciones debidas a la compresión de la red y las relajaciones atómicas

locales alrededor de los iones de sustitución  $Ni^{+2}$  podrían desempeñar un papel adicional, lo que lleva a efectos de deformación [155]. Con respecto a esto, es interesante que, como se muestra en la figura 3.2.3.12d, la relación de  $A_{FX-1LO}/A_{FX-2LO}$  tiene un fuerte aumento. Lo que significa que, a medida que  $x$  aumenta, el acoplamiento excitón-fonón también aumenta. Es bien sabido que el acoplamiento excitón-fonón en  $ZnO$  está dominado por la interacción de Fröhlich debido a los efectos del campo eléctrico que resulta de las vibraciones de la red polar en el electrón y el hueco del excitón [158]. Una medida de la fuerza de interacción del fonón-electrón de Fröhlich es la constante de acoplamiento de Fröhlich [159]:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2\hbar\omega_{LO}}} \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad \text{Ec. 3.2.4.3}$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\hbar$  es la constante de Planck sobre  $2\pi$ ,  $m^*$  es la masa efectiva del electrón,  $\epsilon_{\infty}$ ,  $\epsilon_0$  son las constantes dieléctricas electrónica y estática, respectivamente. Para la sustitución de  $Ni^{+2}$  en la subred  $Zn^{+2}$  de  $ZnO$ , de acuerdo con los datos RBS y XRD, en el caso de  $0 \leq x \leq 0,04$ , se supone que las constantes  $\epsilon_{\infty}$ ,  $\epsilon_0$  y  $m^*$  varían poco con  $x$ , dado que las constantes dieléctricas entre  $NiO$  y  $ZnO$  no difieren mucho [139], [160], y el hecho de que la masa efectiva está determinada por la estructura de bandas cerca del centro de la zona de Brillouin, que básicamente debería estar determinada por el enlace del  $ZnO$  para bajo  $x$ . En cuanto a la tercera variable en la ecuación 3.2.4.2, es decir, la energía del fonón  $LO$  ( $\hbar\omega_{LO}$ ), nuestros datos para  $\Delta E$  en la figura 3.2.3.12c muestran (considerando la ecuación 3.2.4.1) que a medida que  $x$  aumenta dentro del rango de  $0 \leq x \leq 0,04$ ,  $\Delta E$  disminuye considerablemente. De acuerdo con la ecuación 3.2.4.2, como se muestra en la figura 3.2.3.2, esta disminución de  $\hbar\omega_{LO}$  significa que la constante de acoplamiento de Fröhlich  $\alpha$  aumenta como  $(\hbar\omega_{LO})^{-1/2}$ . De hecho, si tomamos los valores experimentales de la relación  $A_{FX-2LO}/A_{FX-1LO}$  de la figura 3.2.3.12d como una medida experimental de la interacción electrón-fonón, y la representamos frente a los valores experimentales  $(\Delta E)^{-1/2}$ , de acuerdo con los valores de la figura 3.2.3.12c, obtenemos una estrecha correlación para muestras en la región  $0 \leq x \leq 0,04$  (ver figura 3.2.4.1).

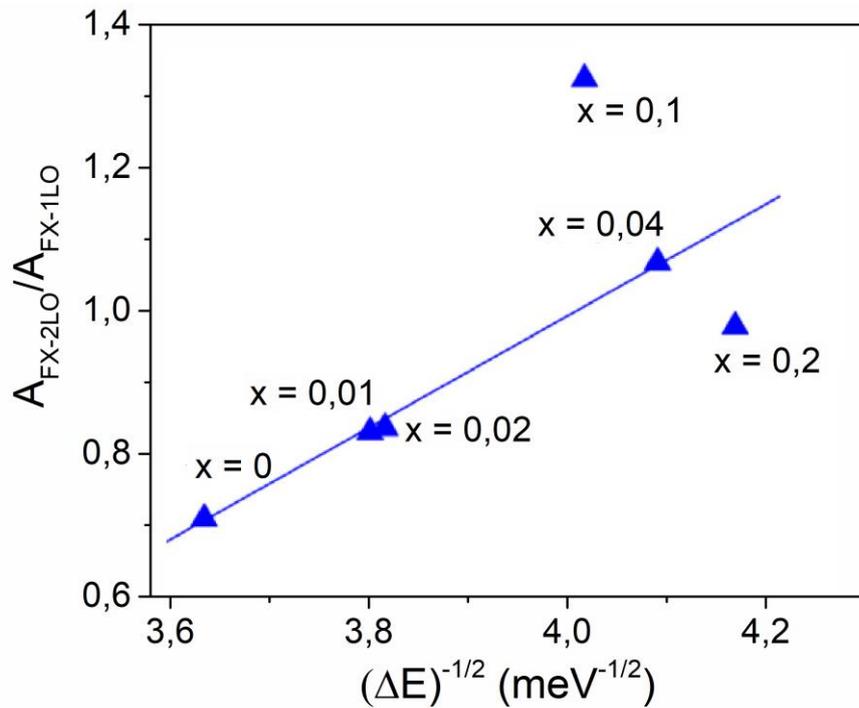


Figura 3.2.4.1 - La relación  $A_{FX-2LO}/A_{FX-1LO}$  (3.3.3.12d) en función de la diferencia de energía  $(\Delta E)^{-1/2}$  (de fig. 3.3.3.12c). La línea llena es el ajuste lineal de los datos correspondientes a muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  para el rango de  $0 \leq x \leq 0,04$ .

Por lo tanto, se puede concluir que la explicación anterior en términos de la interacción Fröhlich electrón-fonón para las sustituciones en  $Zn_{1-x}Ni_xO$  es razonable. En contraste, los datos de la muestra de  $x = 0,1$  y  $0,2$  no son completamente consistentes con la correlación anterior, la razón puede estar relacionada con la fuerte segregación de  $Ni$  y la separación de fases detectadas en estas muestras y la activación de otros mecanismos electrón-fonón, efectos de interfase o cualquier combinación de estos factores que no fueron tomados en cuenta en este simple análisis.

### 3.2.5. Conclusiones parciales

Se sintetizaron películas delgadas de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  (para valores nominales de  $x$  en el intervalo  $0 \leq x \leq 0,2$ ) sobre sustratos de  $Si$  monocristalino mediante la técnica sol-gel/ dip-coating. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante XRD, RBS, DP-XPS, PL y SEM. Se pueden enumerar las siguientes conclusiones:

- Mientras que la película de  $ZnO$  puro ( $x = 0$ ) no muestra una orientación preferencial, la incorporación del  $Ni$  da como resultado una fuerte orientación preferencial a lo largo del eje  $c$  de wurtzita para  $0,01 \leq x \leq 0,04$  y cristalitas grandes. Para  $x = 0,1$  y  $0,2$  la

orientación preferencial y los tamaños de los cristalitos disminuyen nuevamente. La fase de  $NiO$  se detecta para  $x = 0,2$ . Existe una clara evidencia de la difusión de  $Ni$  hacia el sustrato de  $Si$  durante alguna etapa o etapas del proceso de fabricación de películas de  $ZnNiO$ . Una posible fuerza impulsora de este efecto, que parece ser más pronunciada para  $x$  más altos, es la difusividad muy alta de  $Ni$  en  $Si$ .

- Se puede inferir que para valores bajos de  $x$ ,  $Ni^{+2}$  sustituye parcialmente a  $Zn^{+2}$  en la red de wurtzita del  $Zn_{1-x}Ni_xO$ , como lo demuestra una reducción del parámetro de red por XRD, la observación de  $Ni$  oxidado por XPS y la ausencia de la fase  $NiO$  en los patrones de XRD.
- Los espectros de PL evidencian una supresión preferencial de la emisión relacionada con defectos en el visible con el aumento del contenido nominal de  $Ni$  para  $0,01 \leq x \leq 0,1$ . Para  $x = 0,2$ , la banda de defectos vuelve a ser relativamente grande.
- Como en el  $ZnO$  puro, la emisión UV en  $ZnNiO$  está dominada por las dos primeras réplicas de fonones de la emisión excitónica. La primera y la segunda réplica se desplazan hacia el azul hasta  $\sim 30$  y  $\sim 15$  meV, respectivamente, en consistencia con una reducción de la energía del fonón LO  $\hbar\omega_{LO}$  hasta  $\sim 15$  meV, para  $Zn_{1-x}Ni_xO$  dentro del rango  $0 \leq x \leq 0,04$ . Se muestra que esta reducción de  $\hbar\omega_{LO}$  está correlacionada con el aumento experimental del acoplamiento excitón-fonón, de acuerdo con el aumento esperado de la constante de acoplamiento de Fröhlich para la disminución de  $\hbar\omega_{LO}$ .

Finalmente, se puede concluir que la adición de  $Ni$  cambia drásticamente las propiedades ópticas y estructurales de las películas delgadas de  $ZnO$ . El hecho de que las mediciones de PL evidenciaron una fuerte emisión ultravioleta (UV) y una extinción de la emisión visible en función de la incorporación de  $Ni$  significa una optimización importante para este tipo de materiales, permitiendo su uso en una amplia gama de posibles aplicaciones tecnológicas, en particular en celdas solares fotovoltaicas.

## Capítulo IV:

# Celdas solares fototérmicas

Los países caribeños y latinoamericanos, entre ellos Argentina, se encuentran entre los más comprometidos en el combate del cambio climático, como por ejemplo con lo estipulado en el acuerdo de París [161]. Argentina es el tercer país contaminante de gases de efecto invernadero en Latinoamérica, detrás de Brasil y México [162], siendo el sector energético el más contaminante: contribuye el 52% del total de las emisiones, debido a que la matriz energética argentina dependió en 2022 en un 60% de hidrocarburos[163]. Teniendo en cuenta estos datos resulta inminente una toma de conciencia y la búsqueda de nuevas formas de energía que sean renovables. Como se sabe, la energía solar es una fuente de energía descentralizada, limpia e inagotable. El aprovechamiento de la energía solar requiere de la utilización de dispositivos que capturen la energía proveniente del sol y la transformen en otra forma de energía [164]–[166]. De las alternativas existentes, en el capítulo III se analizó particularmente la conversión fotovoltaica y en este capítulo IV el enfoque está dirigido a la conversión fototérmica o termo solar. Si bien ambos sistemas tienen como fuente de energía la radiación solar, se diferencian en el fenómeno físico de conversión de energía.

La conversión fototérmica basa su funcionamiento en convertir la energía electromagnética en energía calórica y transferir esta energía a un fluido (generalmente agua para los sistemas que operan a 100 °C o menos). Es una tecnología simple y muy eficaz para aprovechar la energía solar [167]. El diseño y desarrollo de este tipo de celdas también está siendo un tema de especial atención en los últimos años. En Argentina, en particular, los fabricantes de equipos solares térmicos (EST) utilizan pinturas de tipo negro mate para pintar las cubiertas de sus equipos, con eficiencia de conversión de tan sólo un 25%, mientras que es posible desarrollar pinturas selectivas comerciales con una eficiencia del 80%. Para minimizar las pérdidas ópticas, los absorbentes solares deben tener una alta absorbancia en el rango de la emisión solar (0,3 – 2  $\mu\text{m}$ ) combinada con una baja emisividad en el rango de infrarrojo (IR) medio y lejano (2 – 50  $\mu\text{m}$ ) [168]–[170]. Esta propiedad del absorbedor solar se llama selectividad espectral. Idealmente, el corte de baja reflectancia a alta reflectancia debería ocurrir en longitudes de onda de alrededor de 2,5  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, se espera que un absorbente "ideal" muestre una absorbancia solar cercana a 1 y una emisividad térmica igual a 0.

Teniendo en cuenta estas necesidades, los nanotubos de carbono (CNT), con su alta absorbancia y selectividad [170], resultan ser óptimos candidatos para ser usados como recubrimientos absorbentes solares selectivos.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, éstos han sido objeto de una extensa investigación por las propiedades únicas de su estructura particular [164]. Las longitudes de los CNT están en micrómetros con diámetros que van desde fracciones hasta decenas de nanómetros. Los CNT forman manojos entrelazados [165] en estado sólido, lo que da lugar a una red muy compleja. Por tanto, la aplicación de recubrimientos negros basados en CNTs constituye una excelente opción ya que se espera un alto rendimiento para atrapar la luz solar debido a su pequeño tamaño. Las distancias entre nanotubos adyacentes (muy largos y estrechos) que forman canales entre nanotubos están dentro de decenas de nanómetros a varios micrómetros, en el mismo rango de orden de magnitud que el rango de longitud de onda de la luz visible y el IR cercano. Además, una gran superficie y una alta conductividad térmica [171] permitirían una transferencia térmica rápida desde los nanotubos de carbono al fluido de transferencia de calor. Además, son bastante estables térmicamente hasta 400 – 600 °C, lo que podría ser útil para dispositivos solares de temperatura media [172].

Sin embargo, el rendimiento óptico de los nanotubos de carbono, hasta la fecha, ha sido poco explorado, especialmente para la conversión solar térmica [173], [174]. Para minimizar las pérdidas ópticas (es decir, la pérdida de calor por radiación), se requiere que los absorbentes basados en CNT tengan una alta absorbancia de la emisión solar y una baja emisividad en las regiones espectrales del IR medio y lejano [168]. La selectividad espectral se puede lograr a partir de una estructura de dos capas, denominada estructura en tándem (estas estructuras tándem combinan varios tipos de materiales con diferentes rangos de absorción para aprovechar de manera más amplia el espectro del sol [169]. Esta superficie selectiva podría obtenerse por deposición electroforética (EPD) de CNT formando una película delgada, transparente a la radiación infrarroja, sobre un metal subyacente con una alta reflectancia infrarroja, actuando como electrodo durante la EPD y dando una baja emisividad térmica.

En este trabajo se diseñaron y fabricaron absorbentes solares selectivos tipo tándem para trabajar en celdas a bajas temperaturas (100 °C) y se exploró la posibilidad de aplicar este mismo diseño a celdas de media temperatura 300 °C.

Mediante la técnica de deposición electroforética (EPD) en medio acuoso se depositaron recubrimientos de SWCNT (SW99 y SW98) y MWCNT sobre sustratos de *Si* recubiertos con

*Pt* (100 nm). Se preparó una suspensión estable de nanotubos sonicando los CNT utilizando el sonicador de punta de INSIBIO (UNT-CONICET, ver apéndice D) en una solución de violeta de pirocatecol (PV) en agua Milli-Q. El PV actúa como agente de carga negativa permitiendo la realización de EPD-DC anódica. Se midió el potencial  $\zeta$  de las suspensiones obtenidas en función del tiempo de sonicado.

Luego de realizar la deposición durante 1 *hs* se dejó secar lentamente (24 *hs*) para evitar imperfecciones en el recubrimiento y asegurar un secado lento y homogéneo, así como también para evitar grietas en el recubrimiento absorbente. Las celdas resultantes fueron caracterizadas mediante SEM, XRR, TGA, AFM, EIS, espectroscopia UV-Vis-NIR y espectroscopia transformada de Fourier.

#### 4.1. Deposición electroforética de CNT

La técnica de deposición electroforética (EPD) está ganando cada vez más interés debido a su simplicidad, su bajo costo y su eficiencia para la deposición de nanopartículas. Permite la realización de recubrimientos, películas delgadas y gruesas sobre objetos de diversas formas, trabajar a bajas temperaturas y con solventes amigables con el ambiente como el agua. Los primeros estudios realizados sobre la EPD de nanotubos de carbono se centraron en el desarrollo de capas porosas relativamente gruesas (5  $\mu\text{m}$ ) de MWCNT. Du et al. [38] hicieron EPD de MWCNT suspendidos en etanol/acetona sobre sustratos metálicos. Luego observaron que durante la EPD se produjeron en el cátodo burbujas de hidrógeno gaseoso que dio como resultado la formación de una película porosa de CNT con tamaños de poros que oscilan entre 1 – 70  $\mu\text{m}$ . Otros estudios realizados por este último se centraron en la producción de EPD de películas de resina (EPI-REZ) reforzadas con CNT [175]. Boccaccini et al. [170] han mostrado que es necesario un campo eléctrico superior a 10  $V/cm$  para obtener películas de nanotubos de carbono homogéneas a partir de suspensiones acuosas de MWCNT. Estos últimos también han demostrado que en campos eléctricos más altos ( $> 20 V/cm$ ) o largos tiempos de deposición ( $> 5 min$ ), se depositan agregados de MWCNT en lugar de nanotubos individuales que causan una baja homogeneidad de las películas [170]. De las observaciones anteriores, se puede ver que el campo eléctrico ( $E$ ) y el tiempo de deposición ( $t$ ) son parámetros que influyen considerablemente en la calidad del depósito. Otro parámetro por considerar es la distancia entre electrodos ( $d$ ). Su influencia ha sido estudiada por Kursnosov et al. [176] para el uso de películas de CNT producidas por EPD para aplicaciones de emisión de campo. Resulta que la uniformidad de la emisión de campo depende fuertemente de  $d$ . Los autores observaron que

para grandes distancias entre electrodos ( $> 1,3 \text{ cm}$ ), los sitios de emisión se concentraban en los bordes de los electrodos debido a la falta de uniformidad del campo eléctrico. La técnica de deposición electroforética se ha utilizado muy poco para el depósito SWCNT, solo unos pocos autores han publicado trabajos sobre ella. Choi et al. [177] depositaron conjuntamente pirrol y SWCNT sobre óxido de estaño-indio (ITO) de una suspensión acuosa para diseñar una película compuesta de  $1 \mu\text{m}$  de espesor. Oh et al. [178] utilizaron SWCNT oxidados para hacer un recubrimiento uniforme por EPD y se adhirieron al sustrato ITO. Otros autores se han centrado en la EPD de los nanotubos de carbono que utilizan violeta de pirocatecol (PV) como agente estabilizador y de relleno, lo que permite la realización de deposición electroforética controlada [179]. Además, dichos autores mostraron que la adición del PV a la suspensión MWCNT hizo posible llevar a cabo una suspensión coloidal a través de las interacciones  $\pi - \pi$ , y la presencia del grupo  $\text{SO}_3^-$  del PV llevó a la formación de una carga superficial negativa y, por lo tanto, a una deposición electroforética anódica. Li et al. [179] diseñaron también películas compuestas de polímero orgánico polipirrol PPy-MWCNT mediante un proceso combinado de galvanoplastia utilizando PV como dopante aniónico para la electropolimerización de PPy y como dispersante y agente de relleno. Estos últimos pudieron obtener una película MWCNT homogénea de forma macroscópica y microscópica.

#### 4.1.1. Experimental

##### *Nanotubos de carbono*

Los nanotubos utilizados son los descritos en la sección 2.1.1 de esta tesis. En el caso de los SWCNT, SW99, según el fabricante tienen un diámetro promedio de  $0,84 \text{ nm}$  por lo que deberían tener un band gap de  $0,4 \text{ eV}$  según la estimación de Kozinsky et al. [39]. Se utilizó agua Milli-Q para el caso de las muestras preparadas en ICSM (Francia), y agua desionizada de conductividad  $18,2 \text{ M}\Omega$  para las muestras fabricadas en INFINOA (Argentina).

Los CNT son insolubles en agua y otros solventes polares, debido a las fuertes interacciones atractivas de Van der Waals [180] a lo largo de su eje longitudinal, lo que limita su uso directo. Sin embargo, pueden dispersarse por sonicación, pero la precipitación ocurre inmediatamente cuando se interrumpe esta última [181]. Por otra parte, se ha demostrado que los CNT pueden interactuar con diferentes clases de compuestos [182], [183].

En este trabajo, la dispersión de los CNT, que inicialmente son altamente hidrofóbicos, se realizó en una solución acuosa de PV que actúa como agente de carga y dispersante debido a su carga eléctrica intrínseca [181].

Se llevaron a cabo suspensiones de CNT al 0,01% en peso en agua desionizada con PV, para diferentes relaciones CNT/PV, y se sometieron a un baño de ultrasonido de 40 *kHz* durante 2 *hs* para romper los grupos de CNT y obtener una dispersión estable de nanotubos de carbono.

#### 4.1.2. Preparación de suspensión

La estabilidad de la suspensión coloidal en función del tiempo de sonicado fue estudiada con el equipo Malvern Zetasizer descrito en el capítulo II. De entre las técnicas de caracterización permitidas por el equipo, se utilizó la de microelectroforesis de láser Doppler para medir el potencial zeta. Básicamente consiste en aplicar un campo eléctrico a 1 *mL* de suspensión, para que los nanotubos se muevan con una velocidad relacionada con su potencial zeta como se indica en [184]. Esta velocidad se mide utilizando una técnica interferométrica de láser patentada llamada M3-PALS (Dispersión de luz para análisis de fase, por sus siglas en inglés). Esto permite el cálculo de la movilidad electroforética, y a partir de ésta, el potencial zeta a través de la ecuación de Henry [185] utilizando el modelo de Smoluchowski [186]. Las soluciones se almacenan bajo agitación antes de EPD.

Para preparar las suspensiones se siguieron los siguientes pasos:

1. Preparar 100 *ml* de solución 0,5 *g/L* de violeta de pirocatecol en agua Milli-Q (o equivalente).
2. Agregar SWCNT hasta llegar a 0,1 *g/L*.
3. Sonicar a 20 *kHz* a 100 *W* durante 2 *hs* en baño de hielo.
4. Agitar durante 24 *hs* a temperatura ambiente.

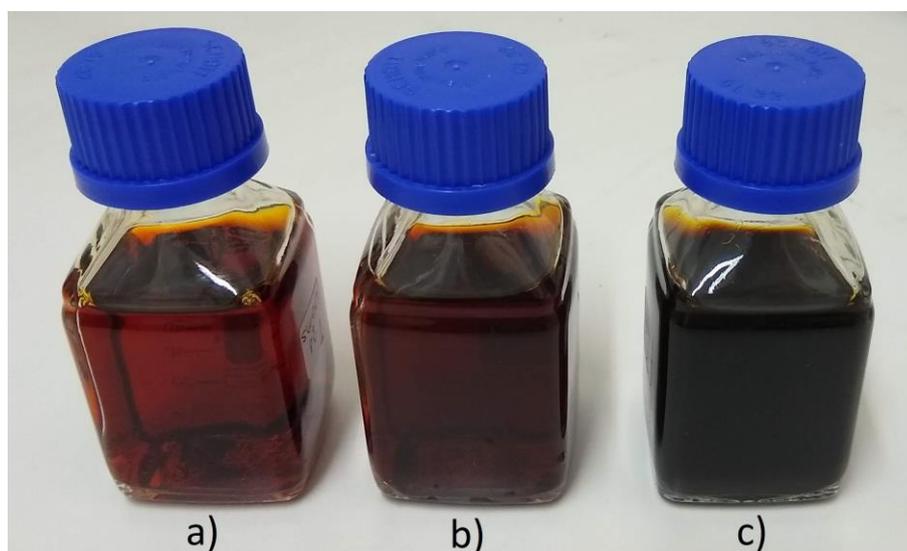


Figura 4.1.2.1 - Suspensiones preparadas en frascos de 100 ml de Agua MilliQ + 0,5 g/L de PV + 0,1 g/L SWCNT a) Sin sonicar. b) Con 30 min de sonicado. c) Luego de 2 hs de sonicado, lista para usar.

Al comienzo del proceso de sonicación, la suspensión es transparente con un tinte rojo claro con los nanotubos precipitados en granos de tamaño milimétrico (como se puede ver en la figura 4.2.2.1) debido a su hidrofobicidad. Luego, a medida que se van separando por ultrasonido, los CNT se estabilizan gracias a las moléculas de PV (modificación de superficie no covalente), adsorbidas mediante atracción  $\pi - \pi$  entre los anillos carbonosos de la estructura del PV y las paredes de los CNT (ver figura 4.2.2.2). Estas últimas le atribuyen una carga eléctrica a los CNT, lo cual permite la formación de una doble capa eléctrica (DCE). Las cargas negativas en suspensión, que rodean a los CNT, aumentan la fuerza repulsiva de la doble capa para evitar la aglomeración [187]. La presencia de la DCE permite tanto estabilizar la suspensión como llevar a cabo la técnica de EPD, en donde contar con una dispersión estable es un requisito previo absoluto.

Como puede verse en la figura 4.2.2.1, a medida que aumenta el tiempo de sonicación, aumenta también la absorbancia óptica de la suspensión, con lo cual podemos asumir que se han suspendido un mayor número de CNT. Luego de 2 hs de sonicado, la solución presenta un color negro al final indicando una alta absorción.

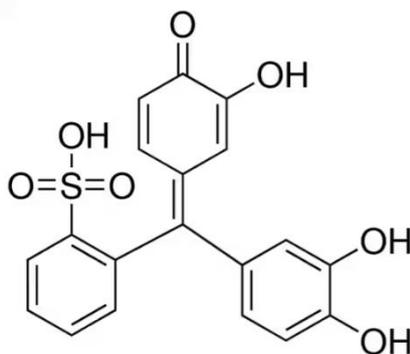


Figura 4.1.2.2 – Fórmula estructural del violeta de pirocatecol.

Se comprobó la estabilidad de los distintos CNT midiendo los valores del potencial zeta  $\zeta$ , que son negativos y se encuentran, en valor absoluto, en el rango de 30 – 36 mV para los SWCNT (conductividad de 0,685 mS/cm) y alrededor de 25 mV para los MWCNT. Estas medidas se realizaron después de un baño ultrasónico de 120 min con relaciones en peso PV/CNT de 1/1 a 1/10. La sonicación resulta lo suficientemente eficiente como para dissociar los grupos de

CNT. Los órdenes de magnitud obtenidos para el potencial zeta se consideran que están en el rango de los valores reportados para contar con la estabilidad de la dispersión [169].

#### 4.1.3. Deposición electroforética (EPD)

##### *Campo directo*

La deposición del SWCNT se realizó utilizando una celda EPD impresa en 3D de diseño y fabricación propia (Ver apéndice A titulado “piezas auxiliares”) con una separación de 8 mm (se puede modificar el diseño para utilizar otras separaciones), la celda fue diseñada para asegurar el paralelismo de los dos electrodos de 1 cm × 2,5 cm de silicio recubierto con platino. Las principales muestras de CNT se hicieron utilizando un proceso DC-EPD anódico en condiciones potencioestáticas a varios voltajes comprendidos entre 6V y 20V, utilizando una fuente de alimentación DC estándar para las muestras realizadas en LCN (INFINOA) y el dispositivo Solartron Modulab® en LNER (ICSM) variando también los tiempos de deposición (de 5 a 120 min). Los electrodos se consideran totalmente inertes con respecto a la reacción electroquímica, especialmente en el ánodo, donde se favorece la oxidación. Los electrodos se desengrasaron en un baño ultrasónico de acetona (5 min), seguido de etanol (5 min) y agua desionizada (10 min). Después de eso, se secaron bajo flujo de aire.

Debido a la electrólisis del agua y a la carga superficial negativa que adquieren los nanotubos debido al PV, al final de la deposición, la película depositada de CNT+PV se encuentra con burbujas de O<sub>2</sub>. Debido a este inconveniente, el retirar las muestras al finalizar la deposición requiere de un especial cuidado, ya que el menor movimiento brusco provocaría que se desprenda la lámina depositada debido a que se rompen las burbujas. Para solucionar este problema, la celda EPD se conectó a un dispositivo dip-coating, y al final del proceso de deposición, unos segundos antes de que finalice, se extrajo la muestra de la suspensión a una velocidad controlada de 16 cm/s.

La muestra ya fuera de la solución se dejó reposar por al menos 2 hs, pero en el mismo vaso de precipitado, para garantizar así un secado lento en una atmósfera que está prácticamente saturada en el solvente de la solución (en este caso, agua). Esto fue necesario para evitar las tensiones mecánicas que genera el dejar secar rápidamente la muestra depositada. Luego de este tiempo, se pudo pasar la muestra a una caja de Petri, para que la muestra se termine de secar lenta y controladamente. Una vez terminado este proceso, la muestra estuvo lista para ser etiquetada y guardada para su posterior caracterización.

Debido a los inconvenientes generados por la electrólisis del agua, se exploró la posibilidad de hacer depósitos de CNT mediante deposición electroforética de corriente alterna (AC-EPD). Para llevar a cabo dichos experimentos, acorde a la literatura [74] se demostró que, al trabajar en sistemas acuosos con ondas eléctricas de 50 Hz, asimétricas, de forma arbitraria y con amplitudes de hasta 500 V pico a pico se obtendrían buenos resultados al depositar partículas submicrométricas de  $Al_2O_3$ . Según M. Ammam [188], la mayoría de las reacciones electroquímicas pueden ser evitadas haciendo AC-EPD con ondas senoidales, pero de altas frecuencias, ya que la mayoría de dichas reacciones son de baja frecuencia. Por lo que, ante la falta de la posibilidad de adquirir un dispositivo de este tipo debido al costo asociado al mismo y a las dificultades para importarlo al momento de hacer esta tesis, fue necesario desarrollar desde cero un dispositivo que genere una onda eléctrica de 400 V<sub>pap</sub> y que, a su vez, nos permita modificar la forma y la frecuencia de la onda eléctrica según nuestras necesidades, para más detalles sobre las diferentes etapas del diseño propio de dicho dispositivo, ver el apéndice B de esta tesis.

## 4.2. Caracterización

### 4.2.1. Propiedades ópticas

El objetivo de esta parte del capítulo es describir las técnicas de caracterización utilizadas para determinar la absorbancia solar  $\alpha$  y la emisividad térmica  $\epsilon$  de los recubrimientos formados. Estos dos parámetros se calculan a partir de las mediciones de reflectancia hemisférica  $R$  de los absorbentes en tándem realizados por espectrofotometría en el UV-Visible-IR (0,28 – 2,5  $\mu m$ ) utilizando los espectrómetros Shimadzu UV-Vis 3600 equipado con una esfera integradora de 60 mm de diámetro y en la región IR media-lejana (2,5 – 16  $\mu m$ ) utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 con una esfera integradora de 80 mm de diámetro y una entrada de haz circular y puerto de muestra de 20 mm de diámetro de la tecnología PIKE®, descritos en el Capítulo II de esta tesis.

Los absorbentes solares en tándem se caracterizaron por los coeficientes  $\alpha$  y  $\epsilon$ . A continuación, se muestra cómo se calcularon dichos coeficientes.

### Cálculo de coeficientes $\alpha$ y $\varepsilon$

El valor  $\alpha$  de una superficie se define como la fracción ponderada (por la densidad de potencia total) de la radiación absorbida que incide sobre la superficie, dada por:

$$\alpha = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1-R(\lambda)] P_{SOL}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{SOL}(\lambda) d\lambda} \quad \text{Ec. 4.3.1.1}$$

Con  $\lambda_1 = 280 \text{ nm}$  y  $\lambda_2 = 2500 \text{ nm}$ ,  $R(\lambda)$  es la reflectancia espectral de la superficie y  $P_{SOL}(\lambda)$  representa la irradiancia solar normal directa que llega a la superficie terrestre, definida según norma ISO 9845–1 (1992), para una masa de aire de 1,5 [189].

El valor  $\varepsilon$  de una superficie se define a partir de la fracción ponderada (por la densidad de potencia total) de la radiación emitida a una temperatura determinada hasta la radiación espectral de Planck,  $P_B(\lambda)$  de un cuerpo negro, a la misma temperatura que la superficie, dada por:

$$\varepsilon = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1-R(\lambda)] P_B(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_B(\lambda) d\lambda} \quad \text{Ec. 4.3.1.2}$$

La eficiencia  $\eta$  del absorbente tándem, es decir, su eficiencia de conversión de energía solar en energía térmica se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta = \alpha - \frac{\varepsilon}{XE_S} \sigma (T_a^4 - T_o^4) \quad \text{Ec. 4.3.1.3}$$

donde con  $E_S$  representa el flujo de radiación solar ( $1361 \text{ W/m}^2$ ),  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2$ ),  $X$  el factor de concentración que se considera igual a 1 para un absorbente fototérmico de baja temperatura expuesto a radiación solar sin concentrador,  $T_a$  la temperatura del absorbente que se fija en  $373 \text{ K}$  en el contexto de la aplicación deseada (temperatura baja),  $T_o$  la temperatura ambiente establecida en  $298 \text{ K}$ .

Por lo tanto, el comportamiento espectral ideal para un absorbente solar selectivo sería el de un material completamente absorbente en el rango de longitudes de onda en el que el sol emite la mayor parte de su energía (entre  $300 \text{ nm}$  y  $2,5 \mu\text{m}$ , como se puede ver en la figura 4.3.1.1) y perfectamente reflejante a longitudes de onda en las cuales un cuerpo negro a la temperatura de trabajo de la celda emite la mayor parte de la energía, en el caso de las celdas que trabajan a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , a longitudes de onda mayores a  $2,5 \mu\text{m}$  para evitar pérdidas por radiación. Nótese que este valor de quiebre ( $2,5 \mu\text{m}$ ) en el absorbente solar selectivo ideal va a variar si cambiamos la temperatura de trabajo de la celda, modificando así el cálculo de los coeficientes  $\alpha$  y  $\varepsilon$ .

Además, al cambiar la temperatura de trabajo se modifica el cálculo de la eficiencia, ya que según la ecuación 4.3.1.3 el término que se sustrae a la absorbancia depende, entre otras cosas, de una resta entre las cuartas potencias de la temperatura de la superficie solar y de la de trabajo de la muestra. Por lo tanto, el absorbente solar selectivo ideal tendría, asumiendo que no transmite nada de radiación, una reflectancia con forma de función escalón. Dicha función pasaría de ser 0, en el rango de longitudes de onda de  $0,3 \mu\text{m}$  a  $2,5 \mu\text{m}$ , a 1 para longitudes de onda mayores a  $2,5 \mu\text{m}$  como se muestra en la figura 4.3.1.1.

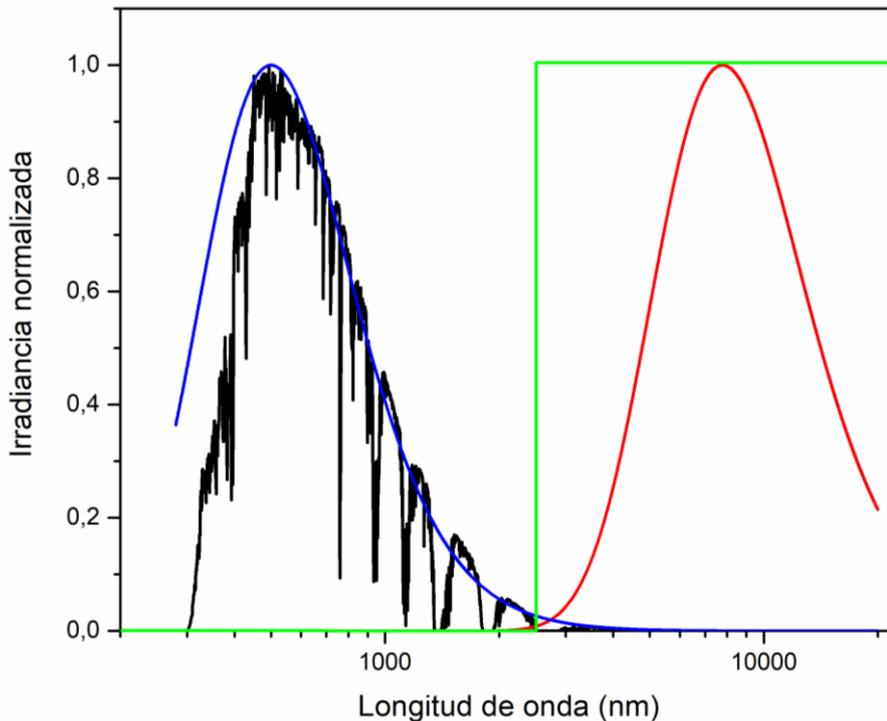


Figura 4.2.1.1 - Espectros normalizados standard radiación solar AM 1.5 G (negro), radiación de cuerpo negro a  $100^{\circ}\text{C}$  (rojo) y  $5500^{\circ}\text{C}$  (azul). Reflectancia difusa de un absorbente selectivo ideal (verde).

Otra forma de analizar el comportamiento espectral de absorbentes solares selectivos es la propuesta por F. Bogaerts et al. [190], la cual propone utilizar el concepto de selectividad (definida como  $\alpha - \varepsilon/\alpha$ ) en vez de la eficiencia. Nótese que la selectividad es independiente de la temperatura, por lo que nos brinda información respecto a qué tan selectivo es un material absorbente solar pero no cuan eficiente es.

En primer lugar, se investigó la selectividad espectral de los polvos de CNT iniciales para discriminar su rendimiento óptico intrínseco para la aplicación como absorbente solar selectivo. De esta forma, los espectros de reflectancia medidos por los dos espectrofotómetros se

combinan para obtener un espectro completo desde el ultravioleta hasta las regiones del infrarrojo lejano.

La absorbancia y la emisividad se calculan como se describió arriba, así como la selectividad  $\alpha - \epsilon/\alpha$ . Los valores obtenidos se muestran en la figura 4.3.1.2 y en la Tabla 4.3.1.1, donde también se ha añadido material de grafito para resaltar el contraste con los CNT. Los MWCNT y el grafito dan una selectividad similar. En el dominio UV-visible, se encuentra que los CNT muestran una buena absorbancia ( $\alpha > 0,9$ ), y la discrepancia en el dominio infrarrojo lejano se explica por la alta emisividad de los MWCNT [190], [191], mientras que las muestras obtenidas usando SWCNT tienen un valor satisfactorio ( $\epsilon < 0,45$ ). Entre los SWCNT utilizados, que muestran un comportamiento semiconductor con una banda prohibida óptica de  $\sim 0,5$  eV, el SW99 ha sido seleccionado como un material prometedor para realizar EPD debido a la alta selectividad intrínseca obtenida (Tabla 4.3.1.1).

Es importante notar que el corte de los materiales de carbono, que delimita la selectividad intrínseca, se encuentra alrededor de  $2 \mu m$ . Se puede observar en los espectros una marcada discontinuidad en esta región específica que coincide también con el cambio de espectrofotómetro. Este límite ya fue observado por Antonietti et al. [192] en otros compuestos a base de carbono.

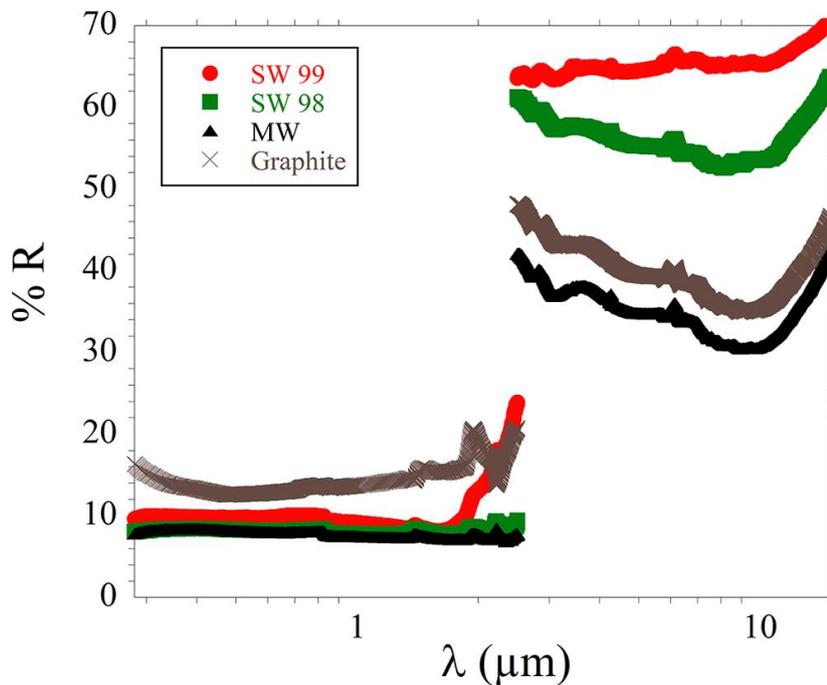


Figura 4.2.1.2 - Reflectancia hemisférica (% R) de varios polvos de CNT y grafito en función de la longitud de onda. Imagen extraída de [76].

	SW99	SW98	MW	Grafito
$\alpha$	0,904	0,919	0,921	0,866
$\varepsilon$	0,338	0,445	0,660	0,616
$\alpha - \varepsilon/\alpha$	0,63	0,52	0,28	0,29

Tabla 4.3.1.1 - Valores de absorbanza ( $\alpha$ ), emisividad ( $\varepsilon$ ) y selectividades correspondientes a los polvos de CNT y al grafito.

En la figura 4.3.1.3, se muestran los espectros de la reflectancia difusa correspondientes a los films ya depositados sobre sustrato de *Si* recubierto con *Pt* medidos con ambos espectrofotómetros (descritos en la sección 2.3.7) combinados en un único espectro para cada muestra.

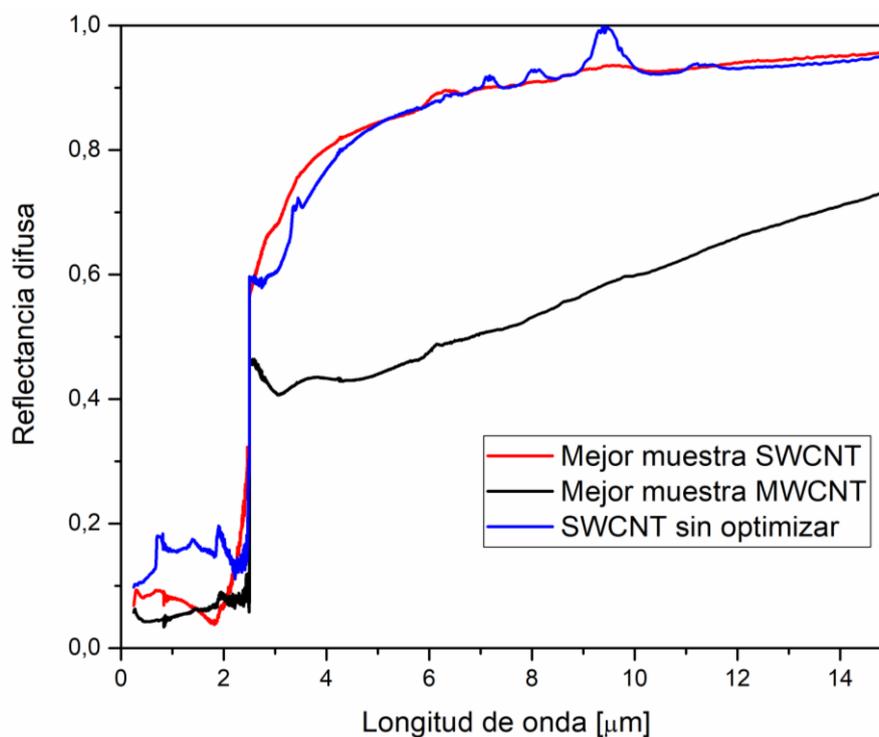


Figura 4.2.1.3 – Reflectancia difusa en función de la longitud de onda. Comparación de los espectros obtenidos antes, con el sistema de 3 electrodos (SWCNT - color azul), y después de optimizar el método de deposición, usando dos electrodos (SWCNT – color negro y MWCNT – color rojo).

Como se puede observar en la figura 4.3.1.3, no se logró obtener buenos resultados desde el punto de vista de la homogeneidad macroscópica para las muestras depositadas utilizando el

equipo Versastat® (sistema de 3 electrodos previo a la optimización de la síntesis, curva azul en la figura 4.3.1.3). Esto afectó negativamente la absorbancia, disminuyendo así la selectividad de la muestra. Por lo que se procedió a optimizar el proceso de deposición, en vez de usar un sistema de 3 electrodos, se pasó a uno de 2 electrodos utilizando el Solartron Modulab® (descrito en el apartado 2.2.6) con el cual se pudo depositar a diferentes campos eléctricos y con diferente separación de electrodos dependiendo del sistema experimental. Este sistema fue replicado en nuestros laboratorios del INFINOA (UNT-CONICET) en Tucumán, utilizando una fuente DC y una celda impresa en 3D cuyo diseño e impresión se muestran en el apéndice A.

Los espectros de la reflectancia en función de la longitud de onda obtenidos a partir de los films depositados después de optimizar el método de deposición, usando dos electrodos, se muestran en la figura 4.3.1.3, donde están marcados con negro los datos correspondientes a los MWCNT y con rojo a los de SWCNT.

#### *Estimación del band gap óptico*

Siguiendo el método lineal descrito por Jacques Pankove [193] se puede estimar el band gap óptico en base a la proyección de la parte lineal de la curva que resulta de graficar el cuadrado de la absorbancia óptica de una muestra semiconductor en función de la energía de los fotones absorbidos. La intersección de dicha proyección con el eje de las energías nos permite estimar el band gap óptico de las muestras obtenidas (ver figura 4.3.1.4).

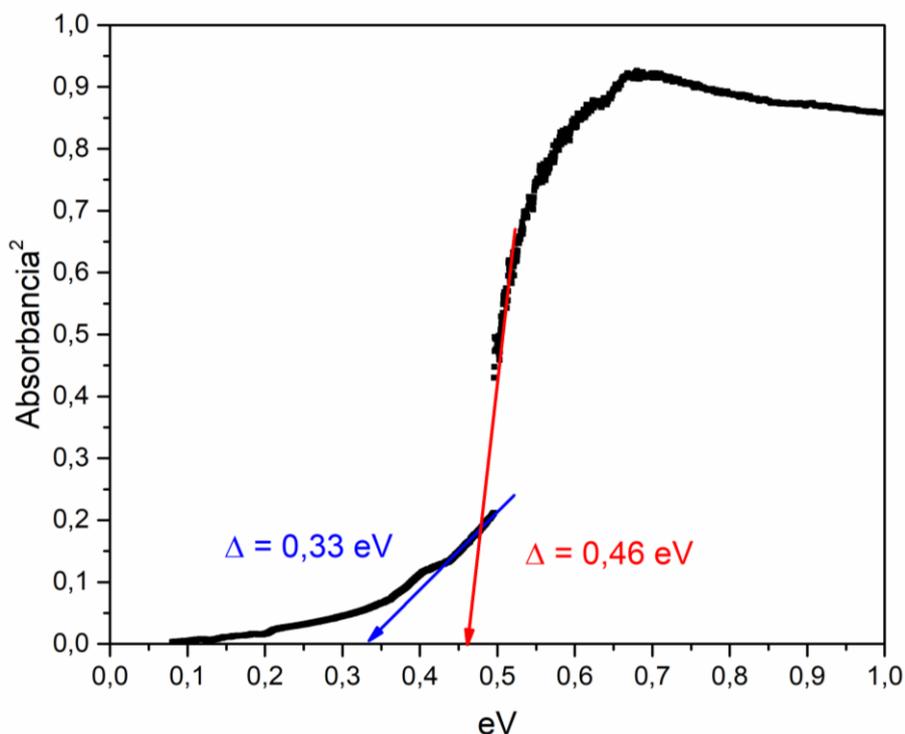


Figura 4.2.1.4 - Absorbancia al cuadrado vs. energía. En azul puede observarse la estimación del band gap óptico utilizando las mediciones hechas con el espectrómetro UV-Vis Shimadzu, y a la derecha con el IR, Perkin Elmer.

Debido a que la región de interés, la cual sería la parte lineal de la curva, se encuentra justo alrededor del cambio de espectrómetro (aproximadamente a 0,5 eV) el valor exacto que se tome para el band gap óptico va a diferir levemente de si tomamos de un lado o del otro de la curva. Variado entre valores de 0,3 eV hasta 0,5 eV. Para obtener una medición más confiable de este valor sería necesario medir con un espectrómetro que trabaje con fotones de energías que vayan de al menos 1 eV (1.230 nm aprox.) hasta 0,2 eV (6.200 nm aprox.) pero eso excede el foco de interés de este trabajo.

Este análisis nos permite confirmar que los SWCNT se comportan como semiconductores con un ancho de banda prohibida pequeño, pero mensurable. Dicho band gap, nos permite explicar el por qué estos nanotubos de monocapa son más selectivos que los nanotubos multicapa. Principalmente debido a que éstos son “transparentes” para fotones de energías menores a 0,5 – 0,3 eV. Esto hace que se minimice la interacción entre los fotones y el recubrimiento de nanotubos. Lo que implica que los mismos terminen siendo reflejados en el Pt del diseño de absorbente solar selectivo que se presenta en esta tesis.

#### 4.2.2. Propiedades morfológicas

Tanto la morfología como el grosor de los films de CNT fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido SEM. Como se puede observar en la figura 4.3.2.1 la morfología de las muestras prácticamente no cambia con el tiempo de deposición. No así, el grosor de los depósitos (ver fig. 4.3.2.2), que se comporta de acuerdo con el modelo de Sarkar y Nicholson [184]. Estos grosores fueron medidos utilizando el método descrito en la sección 2.3.1 de esta tesis, a partir de realizar varias secciones transversales de la película utilizando el software FIJI (Fiji es también conocido como ImageJ) [194].

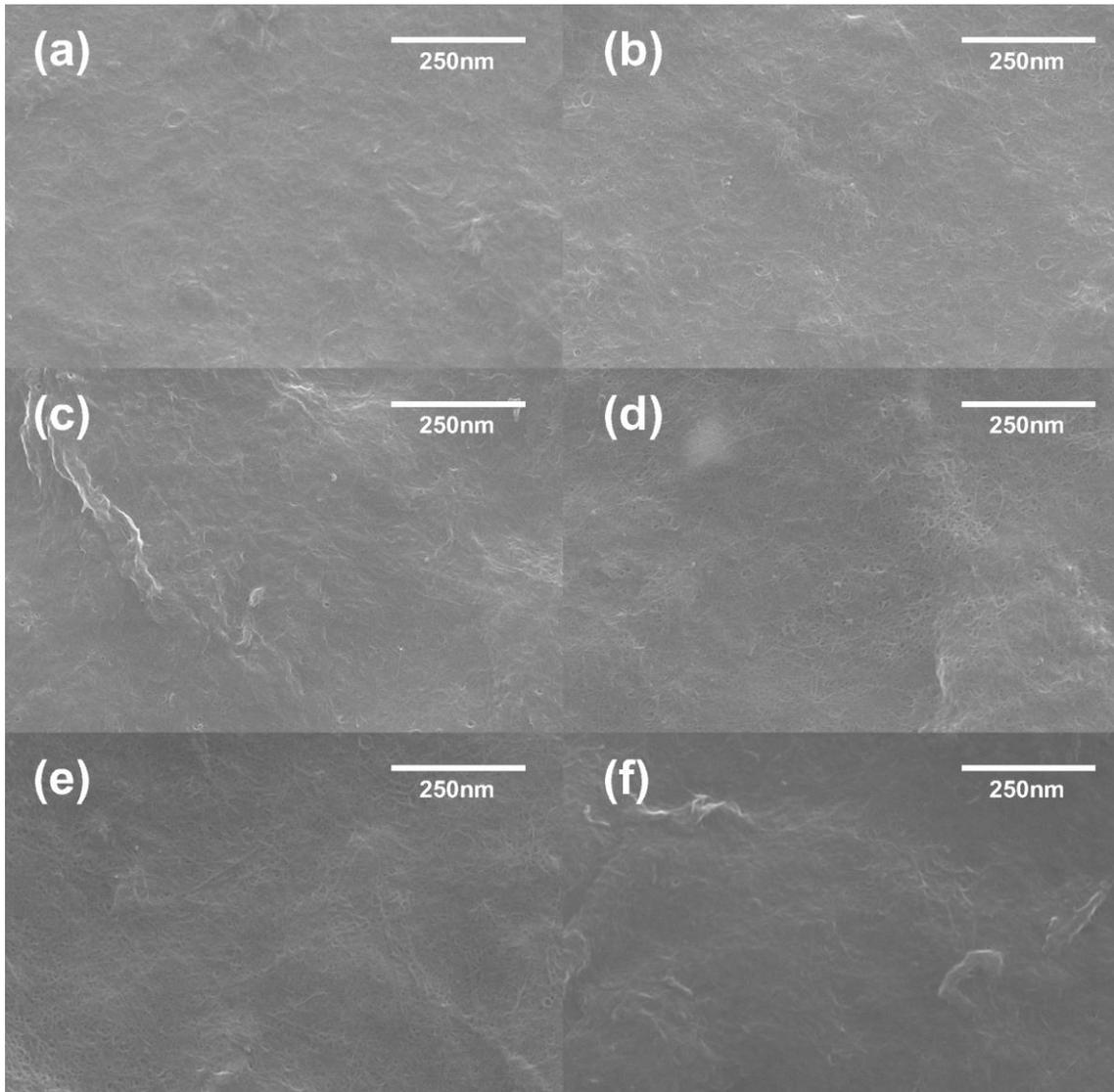


Figura 4.2.2.1 - Micrografías SEM de las muestras de SWCNT depositadas a  $10 \text{ V cm}^{-1}$  variando el tiempo de deposición: a) 5 min., b) 10 min., c) 20 min., d) 40 min., e) 60 min. y f) 120 min.

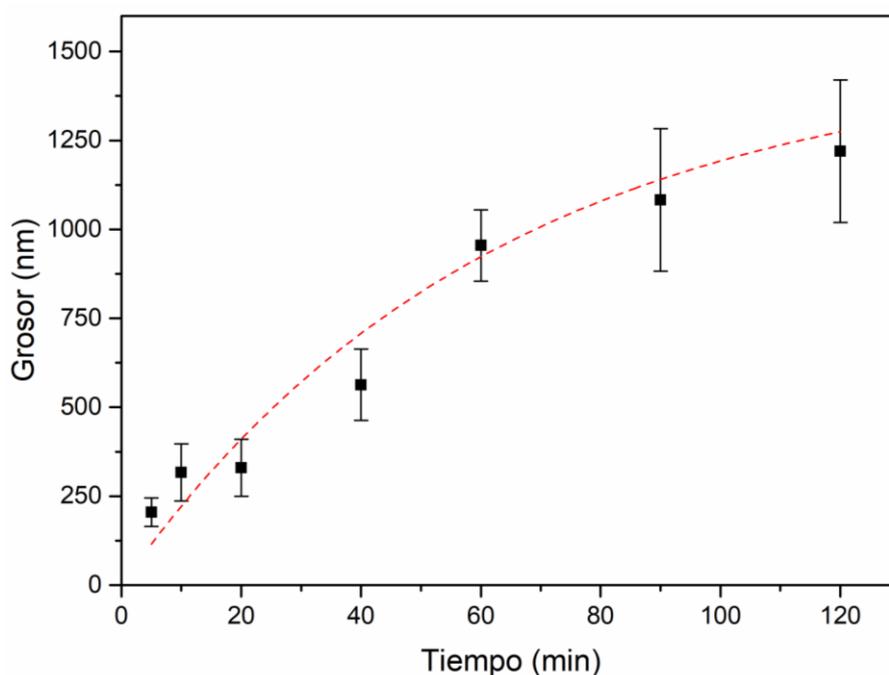


Figura 4.2.2.2 - Grosor de la película delgada de SWCNT en función del tiempo de deposición mediante DC-EPD a  $10 \text{ Vcm}^{-1}$ . En rojo se puede ver el ajuste con el modelo de Sarkar y Nicholson [184].

Para analizar la cinética de la deposición electroforética, la sección transversal (es decir, el grosor) del revestimiento se midió en función del tiempo de deposición. Para esto, se intentaron varias relaciones de peso CNT/PV, siempre con la restricción de mantener el potencial zeta absoluto en el rango de 30 – 35 mV y también para asegurar que las moléculas de PV hayan cubierto suficientemente los nanotubos de carbono. Bajo el campo eléctrico aplicado (a partir de  $8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , las soluciones que contienen menos PV se desestabilizan (se observaron sedimentaciones). Para estos casos, las conductividades de las suspensiones de relaciones de peso 1/1 y 1/3 resultaron en 0,11 y  $0,26 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Por el contrario, a mayores contenidos de PV, a partir de la relación 1/5, la conductividad se elevó a  $0,40 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , donde se espera un mejor establecimiento del campo eléctrico aplicado.

A continuación, la relación CNT/PV se fijó en 1/5 para garantizar la estabilidad en el campo eléctrico aplicado y la cinética se exploró como una función del campo eléctrico aplicado (ver fig. 4.3.2.3). El espesor  $z$  aumentó con el tiempo dentro de un régimen parabólico y las imágenes SEM también revelaron que los CNT están orientados aleatoriamente en la distribución plana. Esto da lugar a una estructura de interconexión isotrópica que se espera del campo eléctrico de CC al contrario de los CNT orientados que luego se pueden observar con el campo eléctrico de CA [184]. La tasa de crecimiento del espesor de la película aumenta con el

campo eléctrico aplicado y los ajustes se derivan del modelo de Sarkar & Nicholson [184] donde la ley cinética correspondiente viene dada por:

$$z(t) = \frac{m_0 k}{\rho S} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{Ec. 4.3.2.1}$$

Donde  $z$  es el grosor del depósito,  $m_0$  es la masa inicial de nanotubos en la suspensión,  $\rho$  la densidad del depósito,  $S$  la superficie depositada y  $\tau$  el tiempo característico calculado a partir del volumen de suspensión  $V$  y de la movilidad electroforética  $\mu$  como se indica a continuación.

$$\tau = \frac{V}{f \mu S E} \quad \text{Ec. 4.3.2.2}$$

Los ajustes se realizaron, en nuestro caso, considerando un prefactor  $k$  de aproximadamente  $\sim 0,2$  estimando que el 20% de la masa inicial de nanotubos de carbono fueron involucrados en el proceso de EPD y un parámetro de adhesión  $f$  en el rango de 0,6 a 0,8. Si bien se observó una leve sedimentación de CNT después de realizar la deposición, la misma no se tiene en cuenta en esta estimación debido a que no es el foco principal de este trabajo.

En la figura 4.3.2.3 se muestra el grosor de la sección transversal ( $z$ ) en función del tiempo de deposición ( $t$ ) del recubrimiento SW99 para diferentes campos eléctricos aplicados (desde  $8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  hasta  $20 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Los ajustes (línea discontinua) de la deposición cinética se establecieron a partir del modelo de Sarkar y Nicholson y las barras de error corresponden a la estadística de cinco mediciones. De las figuras 4.3.2.1, 4.3.2.2 y 4.3.2.3, se puede concluir que los depósitos se obtuvieron con bastante rapidez, considerando el rango de valores moderados de los campos eléctricos aplicados en comparación con los altos valores reportados por Bahru et al. [169]. Este comportamiento podría explicarse por el bajo espesor de las películas de CNT fabricadas en este trabajo ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), incluso en el caso de SW99, que se espera que sea un semiconductor con un pequeño gap [39] debido a su radio de  $0,42 \text{ nm}$ .

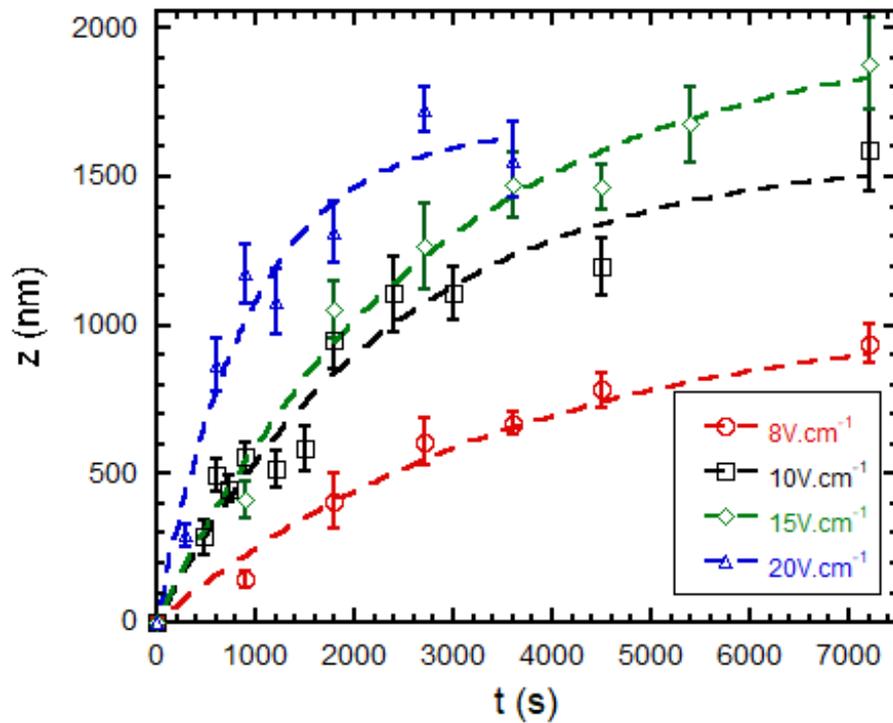


Figura 4.2.2.3 - Grosor de la película delgada en función del tiempo de deposición ( $t$ ) del recubrimiento SW99 para diferentes campos eléctricos aplicados (desde  $8\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$  hasta  $20\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Los ajustes (línea discontinua) de la deposición cinética se establecen a partir del modelo de Sarkar y Nicholson y las barras de error son de la estadística de cinco mediciones. Imagen extraída de [76].

Habiendo medido tanto el grosor de los recubrimientos depositados como los coeficientes  $\alpha$  y  $\epsilon$ , se procede a graficar la selectividad  $\alpha - \epsilon/\alpha$  en función de los grosores.

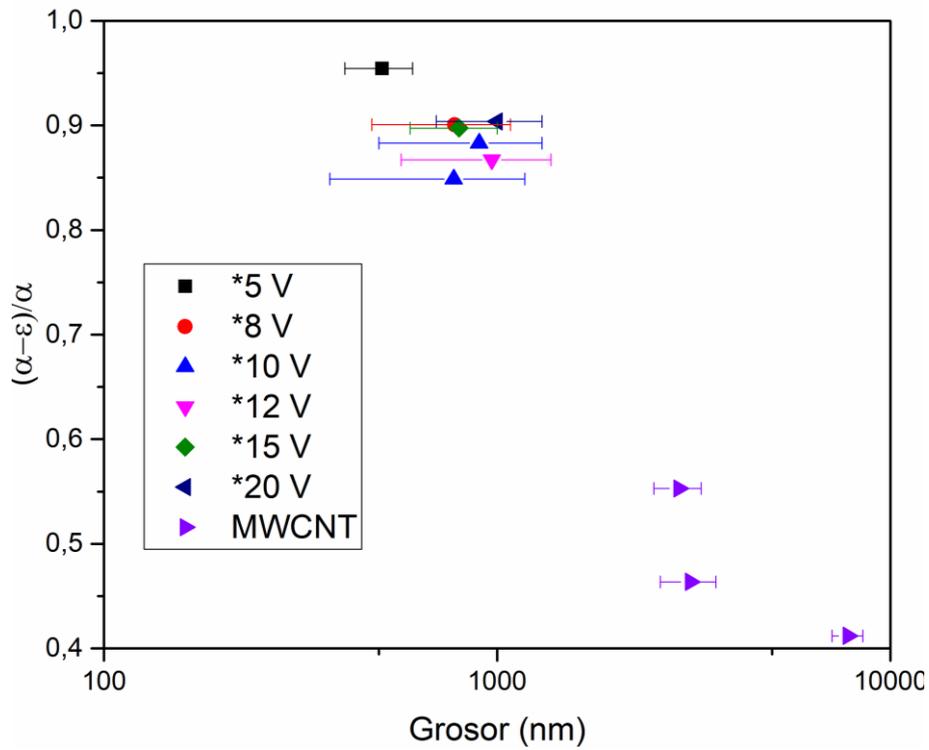


Figura 4.2.2.4 - Selectividad en función del grosor del recubrimiento para muestras de CNT depositadas sobre Si recubierto con Pt. Las muestras marcadas con \* son de SWCNT depositadas usando la celda de 8 mm de separación.

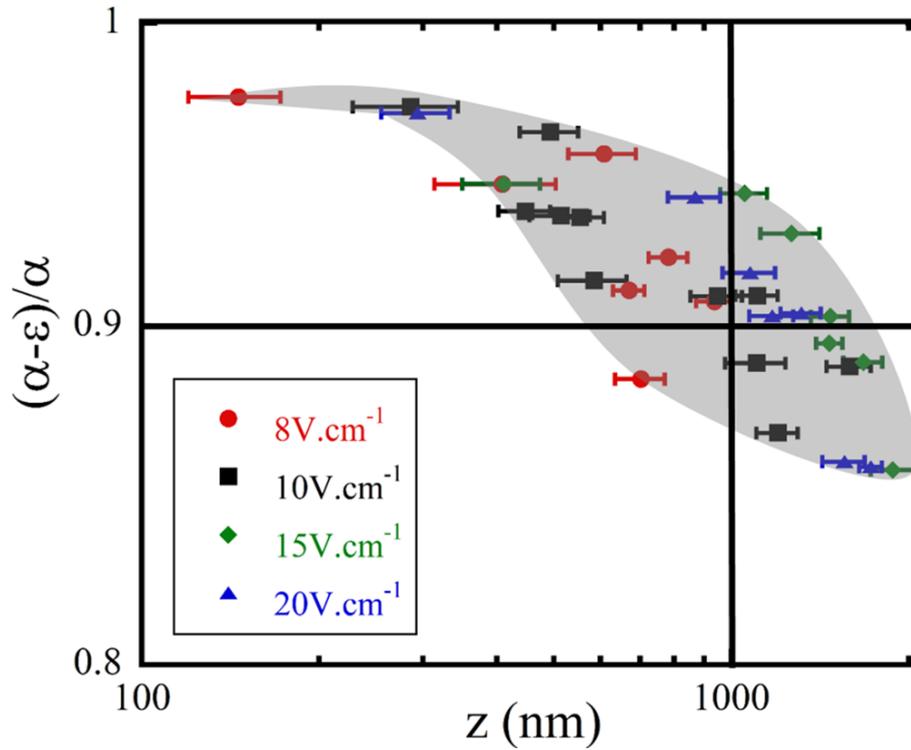


Figura 4.2.2.5 - Selectividad en función del grosor del recubrimiento para muestras SW99 (CNT/PV=1/5) depositadas sobre Si recubierto con Pt. Las muestras fueron depositadas en el rango de 8 – 20  $\text{V.cm}^{-1}$ . Las barras de error son de la estadística de cinco mediciones. Imagen extraída de [76].

De las figuras 4.3.2.4 y 4.3.2.5 se puede apreciar, en primer lugar, que la tensión (o el campo eléctrico utilizado) no afecta considerablemente la selectividad de las muestras pero que, claramente, el parámetro clave que sintoniza la selectividad espectral es el grosor de la película, lo que está de acuerdo con los datos informados por Abendroth et al. [195].

Independientemente del campo eléctrico aplicado, las muestras en la región submicrométrica presentan una alta selectividad y se consideran excelentes candidatas para absorbentes térmicos solares. En particular, nuestros resultados experimentales muestran que es posible, en el mejor de los casos (SW99), alcanzar valores de absorción solar de 0,91 y emisión térmica de 0,05. Con el proceso EPD, nuestros resultados muestran una mejor selectividad que el absorbedor en tándem basado en CNT fabricado por CVD, donde Selvakumar et al. informó un  $\alpha = 0,95$  y  $\varepsilon = 0,2$  [196]. Centrándose solo en la absorción, existen trabajos en donde se han alcanzado buenos resultados con nanotubos de carbono alineados verticalmente que muestran un  $\alpha = 0,98 - 0,99$  extremadamente alto [197] e incluso una estructura en tándem de CNT alineados sobre Au con  $\alpha = 0,95$  pero sin selectividad espectral [198].

Nuestros valores son ligeramente superiores a los obtenidos con la deposición realizada mediante técnicas de pulverización [195] con  $\alpha = 0,896$  y  $\varepsilon = 0,054$  y también por debajo de lo predicho por la simulación [199] del software Setfos 3.4 FLUXiM® en condiciones similares. Teniendo en cuenta una capa antirreflectante, esta simulación reportó,  $\alpha = 0,91$ ;  $\varepsilon = 0,03$ , valores comparables a nuestros resultados experimentales sin ninguna capa adicional.

Los datos experimentales muestran que los films obtenidos usando SWCNT tuvieron mejor selectividad que los films de MWCNT. El hecho de que las selectividades dependan fuertemente del grosor limita el rendimiento que alcanzan las muestras de MWCNT crecidas mediante DC-EPD, ya que la muestra macroscópicamente homogénea más delgada que se presenta es la correspondiente a 10 V y 20 min de deposición, que está lejos de la muestra ideal de 1  $\mu\text{m}$  de grosor. Se han realizado muestras a menor tiempo de deposición y voltaje, pero sin lograr una película homogénea a nivel macroscópico, necesaria para tener una buena absorción solar. Como se puede observar claramente en la figura 4.3.2.6, donde se comparan micrografías SEM de frente (morfología) y transversal (grosos) de films de MWCNT y SWCNT, que el grosor obtenido en los films cuando se usa MWCNT es mucho mayor que el que se obtiene al usar SWCNT. Una solución posible para lograr films de MWCNT más

delgados y homogéneos, podría ser usar AC-EPD en lugar de DC-EPD para la obtención de las muestras.

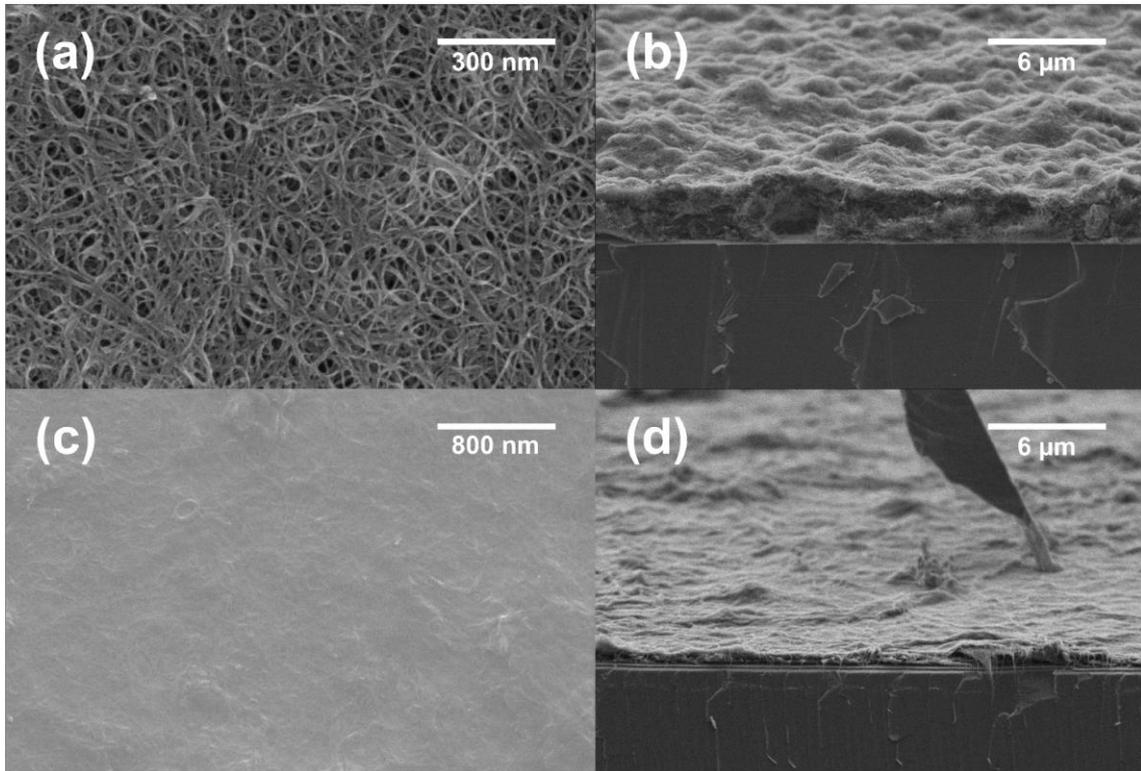


Figura 4.2.2.6 - Comparación de morfologías y grosores de recubrimientos entre muestras de MWCNT (a, b) y muestras de SWCNT (c, d).

Cabe destacar que las muestras de MWCNT obtuvieron excelentes valores de  $\alpha$  ( $< 0,95$ ), pero valores elevados de  $\varepsilon$  ( $< 0,4$ ). Esto fortalece más la idea de buscar una técnica de síntesis que permita realizar recubrimientos de MWCNT homogéneos con grosores submicrométricos, si bien es casi imposible que alcancen los rendimientos de los SWCNT semiconductores, pueden llegar a ser más fácilmente escalables a la industria debido a su bajo costo. A su vez, esto refuerza la hipótesis de que el excelente rendimiento de los SWCNT se debe, en parte, al band gap óptico de los mismos.

La superficie exterior de los depósitos también se estudió mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La indentación se realizó en un Bruker® Mulimode 8 AFM controlado por el software Nanoscope V usando una sonda Bruker RTESP-150 (constante elástica del resorte  $5 N/m$ ). Las propiedades mecánicas de las películas se estimaron en modo contacto para realizar un raspado con una fuerza de apoyo. El análisis AFM de nanoindentación (ver fig. 4.3.2.7) muestra que la película SW99 presenta propiedades mecánicas bastante altas con una

fuerza de soporte de  $31,2 \text{ nN}$  que permite una indentación de  $100 \text{ nm}$ , que es el 10 % del grosor de la película. Una estimación de la restricción de indentación asignada a la cohesión de la película da  $\sim 3102 \text{ MPa}$ , lo que es consistente con los resultados informados por otros autores [200]. Este orden de magnitud es obviamente más bajo que el módulo axial intrínseco (es decir,  $\sim 1 \text{ TPa}$ ) del nanotubo de pared simple [200] debido a la presencia de PV en la película ( $\sim 29\%$  en peso) y también debido a la orientación plana aleatoria de los CNT en el film.

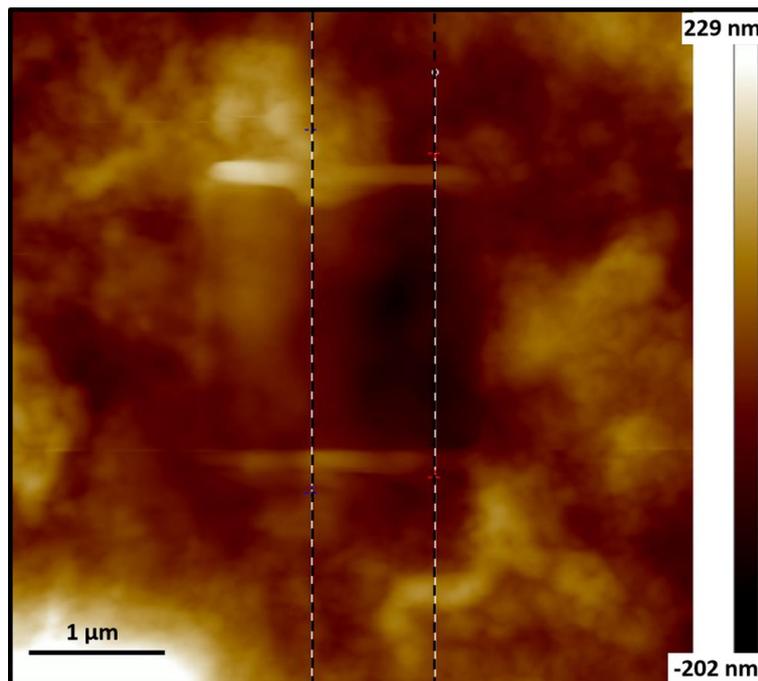


Figura 4.2.2.7 - Imágenes AFM de nanoindentación (centro) del film SW99 ( $\text{CNT/PV} = 1/5$  a  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  durante 60 min) con una carga de fuerza de  $31,2 \text{ nN}$ . El análisis de la profundidad de la nanoindentación se realiza a lo largo de los dos ejes punteados. Extraída de [76].

### 4.2.3. Propiedades térmicas

En una primera instancia, se estudió el comportamiento de las muestras haciendo un análisis termogravimétrico de los tipos de CNT utilizados y del PV, todos por separado. Las mediciones de TGA que se pueden ver en la figura 4.3.3.1 muestran que la degradación de los SWCNT se produce alrededor de los  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que el recocido térmico se ha restringido al rango de  $25\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$  para las muestras de SW99 ( $\text{CNT/PV} = 1/5$ ) obtenidas a  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ .

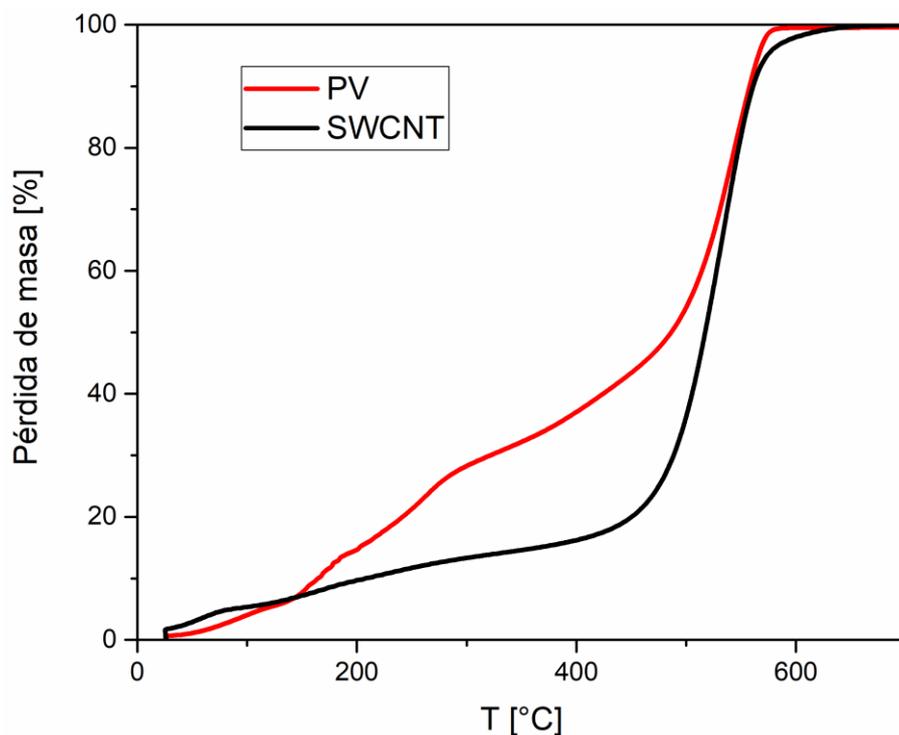


Figura 4.2.3.1 - Análisis termogravimétrico de muestras de SWCNT y PV.

Luego, a través de la colaboración con el codirector de esta tesis, el Dr. Guillaume Toquer y su grupo de trabajo en el LNER, ICSM, se publicó un trabajo en la revista *Thin Solids films* [76] donde se determinó el comportamiento térmico de las muestras con depósitos de CNT + PV sobre *Si* recubierto con *Pt* cuyos resultados se muestran en la figura 4.3.3.2.

A partir de la figura 4.3.3.2 se puede observar que con temperaturas de hasta 250 °C, el grosor y la selectividad óptica se ven ligeramente afectados. Sin embargo, las muestras tratadas a 350 °C se alteraron lo suficiente como para disminuir levemente su selectividad óptica ( $< 0,9$ ). Por lo tanto, en todo el rango de temperatura, la disminución del grosor se asigna principalmente a la pérdida de PV inicialmente incrustado en el recubrimiento (estimado  $\sim 29\%$  en peso). Además, se supone que la degradación de PV da lugar a residuos de carbono que aumentan las emisividades [201]. El único parámetro que cambia principalmente en la selectividad es, de hecho, la emisividad que aumenta con la temperatura y esto probablemente se deba al aumento de residuos carbonosos. La débil ganancia en absorbancia, debida al residuo de carbono, está desafortunadamente asociada con un aumento de emisividad indeseable en la longitud de onda del IR lejano [76].

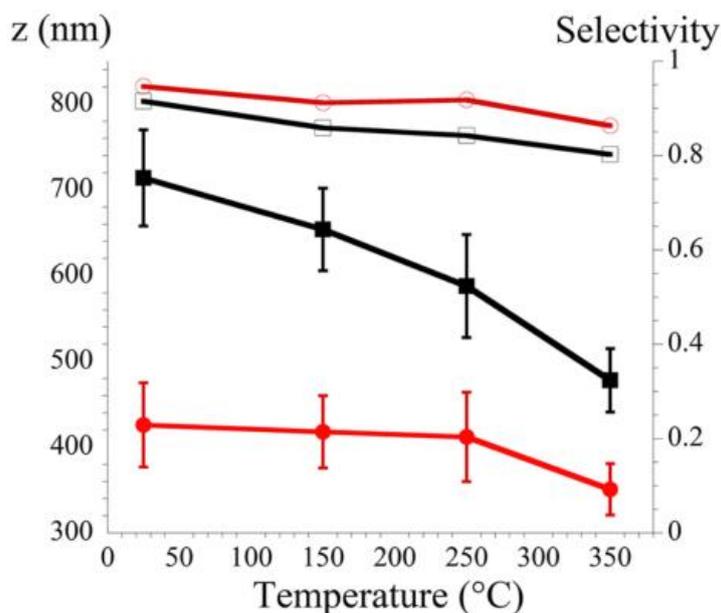


Figura 4.2.3.2 - Extraída de [76], donde se observa en el lado izquierdo la influencia del tratamiento térmico en el grosor (símbolos llenos) y en el lado derecho la selectividad (símbolos huecos). Los cuadrados negros corresponden a la muestra de 45 min de posición mientras que los círculos rojos a la muestra de 15 min.

Como se puede observar en la ec. 4.3.1.3, la eficiencia del absorbedor depende de la temperatura de trabajo. Luego de haber tratado las muestras a 250 °C (523 °K) se calculó la eficiencia de la muestra antes y después del recocido. Las eficiencias obtenidas a los 15 min de deposición son 0,89 y 0,70 para  $T_a = 373 \text{ °K}$  y  $T_a = 523 \text{ °K}$  respectivamente, mientras que, con la muestra obtenida a 45 min, la eficiencia cambia de 0,88 a 0,51 [76]. Por lo tanto, el rendimiento de la película es más sostenido con el recubrimiento delgado (a 15 min), que contiene menos cantidad de PV que la película más gruesa (a 45 min).

#### 4.2.4. Propiedades eléctricas

Dado que la comunidad internacional de EPD está muy acostumbrada a trabajar con depósitos basados en cerámicos, se consideró que era necesario probar la conductividad de los depósitos de CNT. Esta caracterización se llevó a cabo con el espectroscopio de impedancia Tonghui® 2826 descrito en el capítulo II. Se utilizó una configuración “sándwich” haciendo un depósito de Au sobre el film de SWCNT (ver apéndice D) mediante sputtering sobre una máscara de papel aluminio con un orificio. Se obtuvo, así, una medición de la impedancia del film haciendo contacto por un lado con el film de Pt y por el otro con el film de Au.

De la figura 4.3.4.1 se puede distinguir que el film de SWCNT tiene un comportamiento resistivo a lo largo de todo el rango medido (20 Hz a 2 MHz) con valores de resistividad del

orden de los  $10 \Omega \cdot m$ , lo que sería de un orden de magnitud mayor al del *Ge* intrínseco [202]. Sin embargo, a pesar de que la resistividad volumétrica del film de SWCNT es relativamente alta, debido a su bajo grosor de  $\sim 1 \mu m$ , su resistividad perpendicular al film es baja. Teniendo en cuenta que se depositó un rectángulo de *Au* de aproximadamente  $\sim 6 mm^2$  y que al momento de medir el espectro de impedancia que se presenta en la figura 4.3.4.1 se midió también la impedancia de cortocircuito (puenteando el contacto tocando con ambos electrodos el *Pt*) obteniéndose un valor de  $\sim 1 \Omega$  a lo largo de todo el rango de interés, podemos estimar que el film de SWCNT introduce una resistencia en serie de aproximadamente  $\sim 1 \Omega$  para muestras de  $1,5 cm^2$  de depósito en el circuito de EPD. Podemos decir entonces que esta resistencia introducida por el depósito es despreciable en comparación con la resistencia típica de las suspensiones de SWCNT/PV utilizadas, del orden de  $\sim 1 k\Omega$  para electrodos de  $1 cm$  de ancho sumergidos  $1,5 cm$  separados  $8 mm$ . Para el caso de los MWCNT, son tan conductores que la resistencia del film, pese a ser de 3 a 5 veces más grueso que el de los SWCNT, no fue mensurable con el espectroscopio de impedancia Tonghui 2826, por lo que podríamos concluir que la resistencia que introduce al sistema de deposición, en ambos casos, es despreciable.

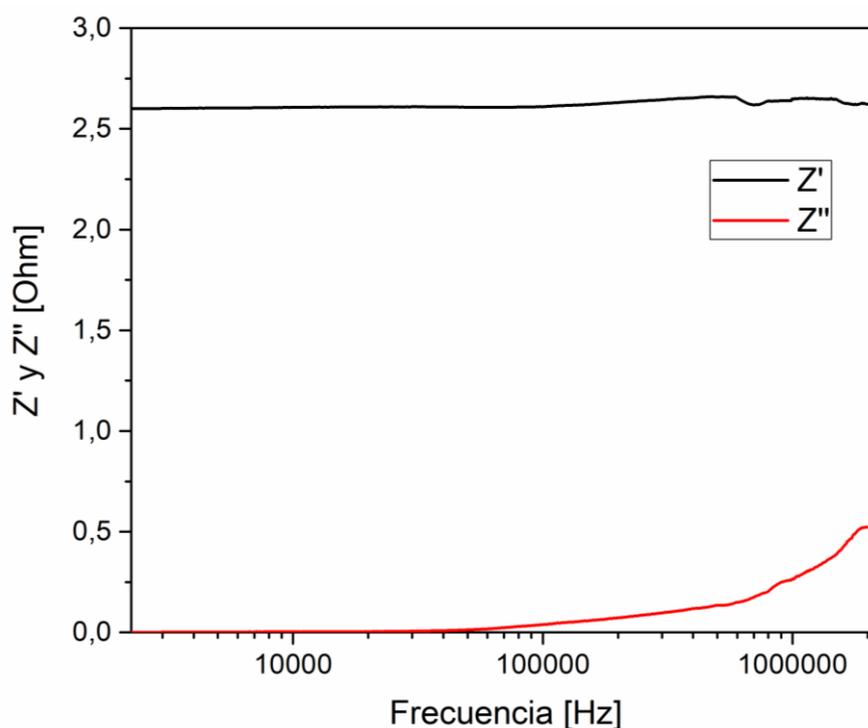


Figura 4.2.4.1 – Medición de EIS de muestra de SWCNT depositada a  $10 V \cdot cm^{-1}$  durante 60 min. La medición fue llevada a cabo utilizando un  $V_{bias}$  de 0,5V.

### 4.3. Conclusiones parciales

- Se logró estabilizar los CNT en suspensión acuosa, pese a ser altamente hidrófobos, utilizando violeta de pirocatecol (PV).
- Se depositó, mediante la técnica EPD, films homogéneos de CNT (SWCNT y MWCNT) sobre sustratos de Si monocristalino recubiertos con Pt. Obteniéndose así, un absorbente solar selectivo tipo tándem para celdas solares fototérmicas con una eficiencia de conversión a 100°C de 0,88 y una selectividad óptica de 0,95.
- Los resultados obtenidos sugieren que, para depósitos macroscópicamente homogéneos, la selectividad y eficiencia dependen principalmente del grosor del recubrimiento y de si los nanotubos utilizados tienen un comportamiento semiconductor.
- Los CNT han sido dispersados y altamente cargados por PV. Por deposición electroforética, el espesor del recubrimiento de CNT se controla directamente variando el tiempo de deposición y el campo eléctrico aplicado. Estos materiales en tándem basados en CNT son sistemas absorbentes solares selectivos interesantes y competitivos debido a su alta absorción en el espectro solar, estabilidad térmica satisfactoria y óptimas propiedades mecánicas. El aumento del campo eléctrico aplicado en el rango de 8 a 20  $V \cdot cm^{-1}$  hace que la cinética sea más rápida, pero el aumento de la rugosidad se compensa con el ligero aumento de la densidad, que impulsa la selectividad de los depósitos.
- La selectividad es mejor en el dominio submicrométrico del espesor depositado. La selectividad espectral se puede mejorar aún más agregando una capa antirreflectante (AR) en la parte superior del absorbedor para suprimir la reflexión. El único requisito es tener un recubrimiento AR con su índice de refracción real ( $n$ ) como la raíz cuadrada del índice de refracción real de los CNT, ya que se requiere una interferencia destructiva deseada para reducir la reflexión.

# Capítulo V

## Cierre

### Conclusiones globales y perspectivas a futuro

El objetivo principal de esta tesis fue adquirir y desarrollar conocimientos esenciales relacionados con la producción y el análisis de materiales, en particular, aquellos que son micro y nanoestructurados. El propósito de esta investigación fue ampliar su aplicabilidad y considerar su futura incorporación en dispositivos fotovoltaicos y fototérmicos de vanguardia.

El enfoque principal de la investigación se centró en lograr un profundo entendimiento de la fabricación y caracterización de estos materiales, con especial atención a su capacidad para mejorar la eficiencia y el rendimiento de sistemas de conversión de energía solar en electricidad y calor. Durante el desarrollo de este trabajo, se exploraron aspectos críticos relacionados con la síntesis, el diseño y el control de propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de estas estructuras. Se llevaron a cabo variaciones sistemáticas en los parámetros de fabricación, y se emplearon numerosas técnicas de caracterización avanzada para evaluar y comprender a fondo las propiedades de estos materiales.

Como resultado de la investigación llevada a cabo en esta tesis, se propone el diseño de una celda fotovoltaica basada en perovskitas, tal como se ilustra en la figura 5.1, compuesta por los siguientes materiales:

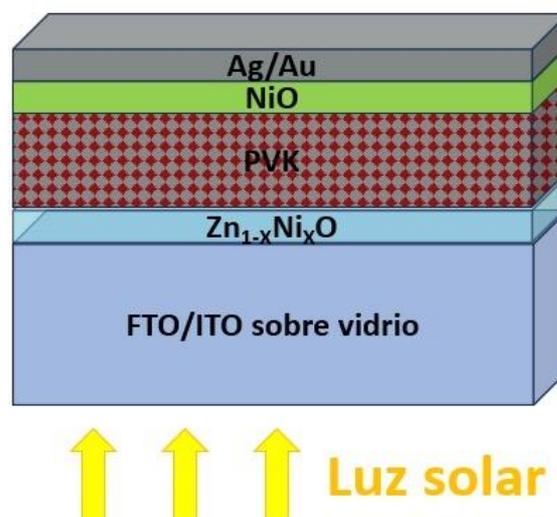


Figura 5.1 – Diagrama propuesto para la celda solar fotovoltaica de tercera generación basada en perovskitas.

Base delantera de la celda: vidrio recubierto con *FTO* o *ITO*, que es transparente para la luz solar y conductor.

Capa ETL: película delgada de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sintetizada mediante la técnica sol-gel y depositada mediante dip-coating (Capítulo III.2), con  $0,04 \leq x \leq 0,10$ , ya que para este rango de concentraciones de *Ni* se demostró que se logra disminuir o pasivar los defectos profundos que originan en el *ZnO* la emisión fotoluminiscente en el visible. Otra opción para esta capa ETL podría ser *AZO* 0,5%at de *Al*, que presentan un excelente comportamiento óptico (ver apéndice E);

Material activo: Aunque esta tesis no aborda específicamente la selección del material activo de la celda, se reconoce que las perovskitas son una opción prometedora debido a su alto potencial en la conversión de energía solar. Sin embargo, la elección precisa de la perovskita dependerá de investigaciones adicionales.

Capa HTL: lámina delgada de las micro/nano partículas de *NiO* sintetizadas mediante hidrotermal calcinadas en aire (Capítulo III.1). Ya que a lo largo de esta tesis se ha probado que, de entre los métodos de síntesis utilizados, el hidrotermal es el más recomendable debido a que no necesita de un recocido adicional en atmósfera controlada para garantizar que en la muestra sólo está presente la fase fcc del *NiO*.

Contacto trasero de la celda: film conductor de *Au* o *Ag* depositado mediante evaporación térmica o sputtering.

En conjunto, este diseño de celda fotovoltaica representa un enfoque innovador y prometedor en el campo de la conversión de energía solar en electricidad. Aunque quedan aspectos por investigar y refinar, esta propuesta sienta las bases para el desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles en el diseño de celdas fotovoltaicas.

En este trabajo de tesis, se abordó extensivamente otro tema relacionado con el proceso de síntesis de diversas micro y nanoestructuras de *NiO* y  $\beta - Ni(OH)_2$ , en el cual se controló no solo la estequiometría, sino también la morfología de las películas y las micro/nanopartículas resultantes. En los últimos años, estas estructuras han despertado un gran interés en la comunidad científica debido a su potencial uso como ánodos en baterías de *Li-ion*. Su aplicación se ha demostrado altamente beneficiosa, ya que mejora significativamente el rendimiento y la capacidad de estas baterías [53], [203]–[206]. Continuar investigando en esta

línea temática puede contribuir de manera significativa al avance en la comprensión y la aplicación de estos materiales en la próxima generación de tecnologías de almacenamiento de energía.

En cuanto a la línea de investigación relacionada con celdas solares fototérmicas, existen varios aspectos interesantes a considerar. En primer lugar, después de haber demostrado que el diseño propuesto de nanotubos de carbono de pared simple como absorbente solar selectivo depositado sobre platino (SWCNT/Pt) funciona de manera adecuada para celdas operando a bajas temperatura, sería relevante explorar la optimización de las deposiciones de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), mediante depósitos homogéneos a una escala submicrométrica.

Sin embargo, es importante destacar que esta tarea resulta prácticamente imposible de lograr utilizando la técnica de deposición electroforética de corriente directa (DC-EPD). Esto se debe a que los depósitos realizados en tiempos menores a 15 minutos o con campos eléctricos inferiores a  $6\text{ V/cm}$  mediante esta técnica resultan en depósitos macroscópicamente heterogéneos. Una solución posible para obtener depósitos de MWCNT de alta calidad podría ser el empleo de la deposición electroforética de corriente alterna (AC-EPD) utilizando el dispositivo diseñado en esta tesis, como se describe en los apéndices B y E.

Es importante tener en cuenta que, si bien no se espera que la eficiencia de conversión sea tan alta como la de los SWCNT, esta propuesta resulta interesante principalmente debido a la diferencia en precios entre los SWCNT semiconductores (SW99) y los MWCNT. En el momento de la presentación de esta tesis, esta relación de precios era de 8 a 1, respectivamente, según el fabricante Sigma Aldrich®.

Otro aspecto relevante que se puede explorar en el ámbito de la investigación de celdas solares fototérmicas implica la selección estratégica de materiales tanto para la capa base como para la capa de revestimiento. Basándonos en nuestra comprensión del papel fundamental que desempeña la banda prohibida óptica del recubrimiento y la reflectividad de la base, existe una gran oportunidad para diseñar un modelo de celda solar fototérmica más económica. Este esfuerzo podría implicar la investigación de sustratos metálicos alternativos, como el aluminio pulido o el acero inoxidable, que exhiben excelentes características de reflectividad.

Actualmente, la comunidad científica emplea varios métodos de optimización ajustando el espesor y la rugosidad de la superficie del recubrimiento. Sin embargo, los resultados expuestos en este trabajo sugieren que la banda prohibida óptica de los absorbentes solares selectivos

juega también un rol importante en la eficiencia de conversión, encontrándose su valor ideal en aproximadamente  $\sim 0,5 \text{ eV}$  para aplicaciones de baja temperatura ( $100^\circ\text{C}$ ). Lo que nos indica que la banda prohibida óptica es otra variable a tener en cuenta a la hora de optimizar la eficiencia de conversión de las celdas solares fototérmicas.

Otra posible aplicación de las celdas propuestas en este trabajo sería el de hacer un sistema *tándem* en el que se superponga una celda solar fotovoltaica sobre una celda solar fototérmica. Actualmente, empresas como Abora Solar ya utilizan este tipo de celdas híbridas con tecnología aHTech® (certificada como la más eficiente del mercado, con un 90% de eficiencia de conversión) [207]. Sin embargo, es razonable suponer que si se utiliza como base la celda solar fototérmica propuesta en el Capítulo IV, que tiene una eficiencia de conversión de 88% (comparada con el 70% informado por Abora Solar), se podrían alcanzar eficiencias de conversión aún mayores, incluso superando el 88%. Considerar la integración de tecnologías fotovoltaicas y fototérmicas en sistemas *tándem*, abre la puerta a soluciones aún más eficientes y versátiles para la generación de energía.

Por último, las investigaciones realizadas a lo largo de esta tesis no solo tienen como objetivo impulsar los avances en la ciencia y la tecnología en el uso de la energía solar, sino también desempeñar un papel significativo en la promoción de un futuro más limpio y sostenible para nuestro planeta. La transición hacia fuentes de energía renovable se vuelve cada vez más crucial en la lucha contra los desafíos globales relacionados con la crisis climática y la escasez de recursos, y este trabajo se esfuerza por dar un paso adicional hacia la consecución de ese objetivo.

## Apéndice A: Piezas auxiliares

En este apéndice se presenta el diseño (mediante AutoCAD® o SketchUp®) de piezas auxiliares, impresas en 3D utilizando una impresora Geetech i3 Pro B con filamentos de ácido poliláctico (PLA).

### Celda EPD

El sistema utilizado para hacer la deposición era un tanto rudimentario, así que debido a que se necesitaba poder mejorar el paralelismo de los electrodos, el acoplamiento con el sistema de dip-coating y el contacto eléctrico, se procedió a diseñar una celda para EPD que cumpla con las necesidades.

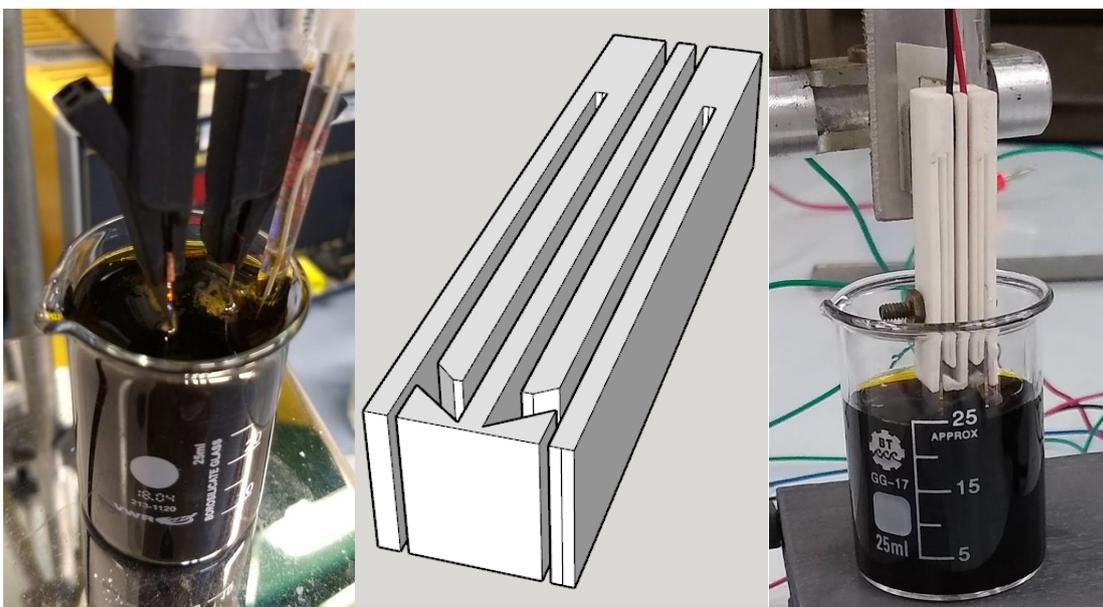
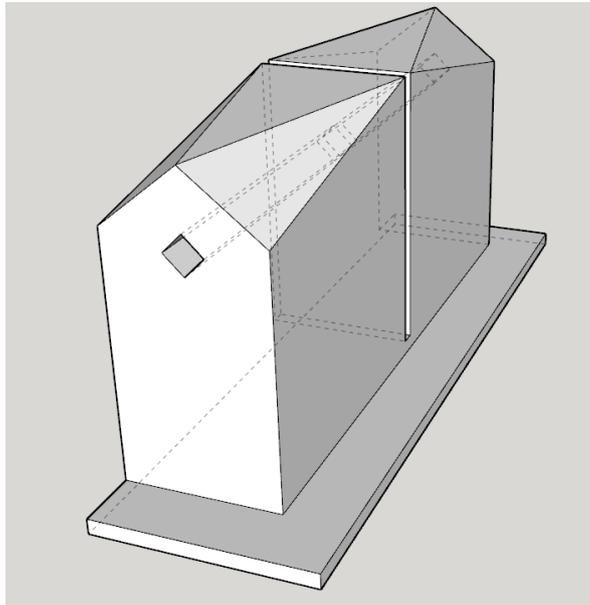


Figura A. 1 - Izquierda, sistema experimental previo a la optimización. Centro: diseño en 3D utilizando Sketchup® de la celda EPD. Derecha, celda ya montada sobre dipcoater, en proceso de deposición de SWCNT.

Como puede apreciarse en la figura A. 1, el nuevo diseño de celda permite asegurar tanto un buen contacto eléctrico como un paralelismo en los electrodos. Además, debido a su estrecho diseño, la celda completa puede ingresar dentro del vaso de precipitado, esto fue hecho a propósito ya que, en el caso de las muestras de menor grosor, es necesario ser especialmente cuidadoso con el proceso de secado para evitar que éstas se agrieten.

## Soporte para medir transmitancia óptica

Entre uno de los equipamientos de espectrometría UV/Vis/Nir utilizados, se encuentra el Avantes®, el cual cuenta con un paquete de absorbancia para líquidos el cual cuenta con una lámpara halógena de deuterio. Dado que muchas de las muestras utilizadas son láminas delgadas, se diseñó una pieza para poder hacer mediciones de transmitancia óptica en este tipo de muestras. Por los orificios que se ven, se ingresa las boquillas de las fibras ópticas que ya vienen con el paquete de absorbancia de líquidos de Avantes® (ver figura A.2), la muestra debería entrar en el espacio entre los dos volúmenes más grandes.



*Figura A. 2 - Pieza diseñada e impresa para medir transmitancia óptica de películas delgadas.*

## Máscaras de sputtering

### Máscara A:

Con miras a ser utilizada en caracterizaciones eléctricas, se diseñó esta máscara de PLA. La idea es poder depositar, utilizando el sputtering, electrodos de *Au* o *Pt* idénticos a diferentes distancias para poder caracterizar eléctricamente la muestra que se depositará a posteriori.

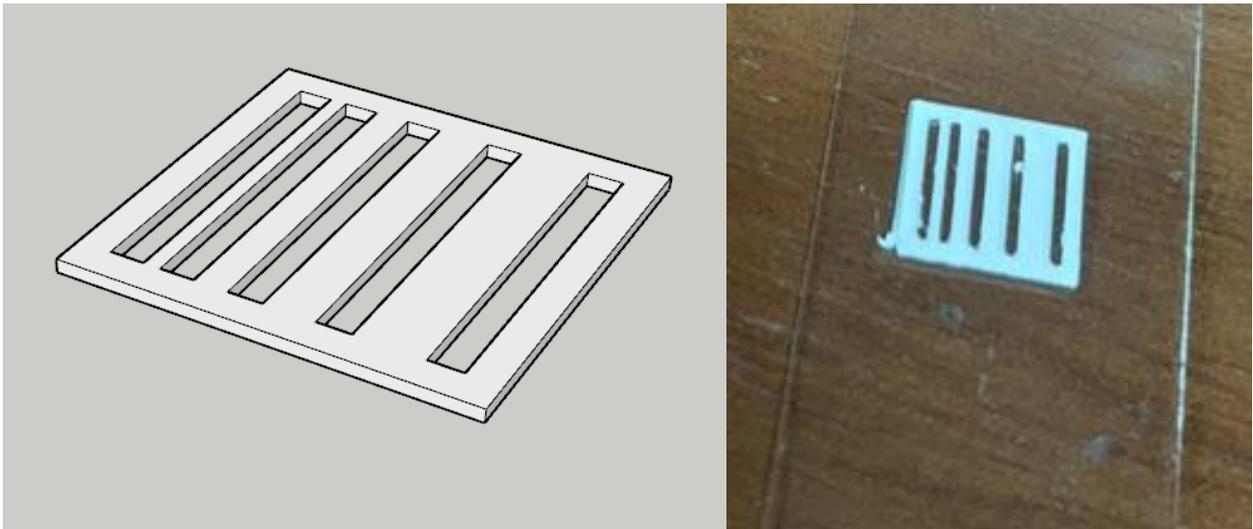


Figura A. 3 - Máscara A para sputtering. Izquierda: diseño en 3D. Derecha, máscara impresa sobre vidrio portaobjetos.

## Máscara B

Máscara de sputtering para obtener interdigitado de contactos de Au o Pt para poder medir muestras que presentan una alta resistividad (a tal punto de que se dificulta medirlas).

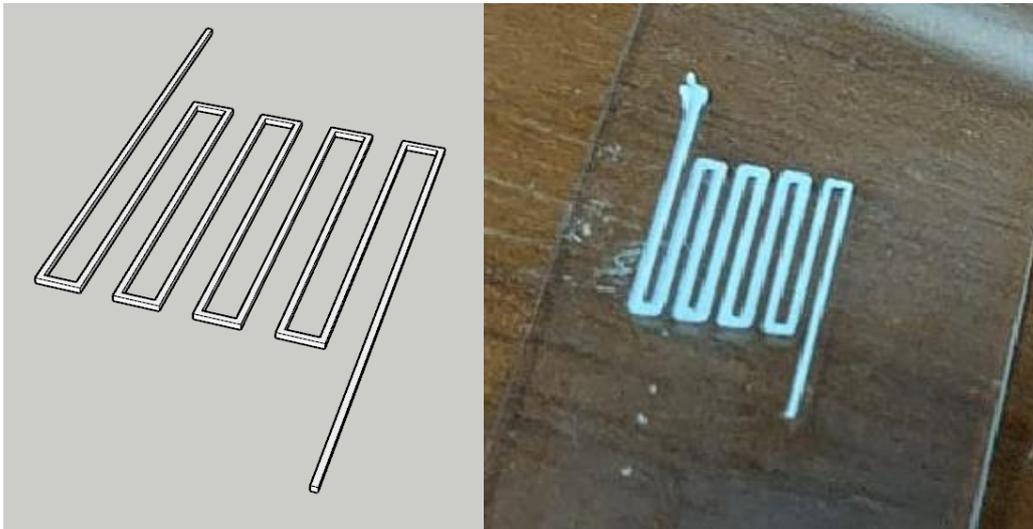


Figura A. 4 - Máscara b para sputtering. Izquierda: diseño en 3D. Derecha, máscara impresa sobre vidrio portaobjetos.

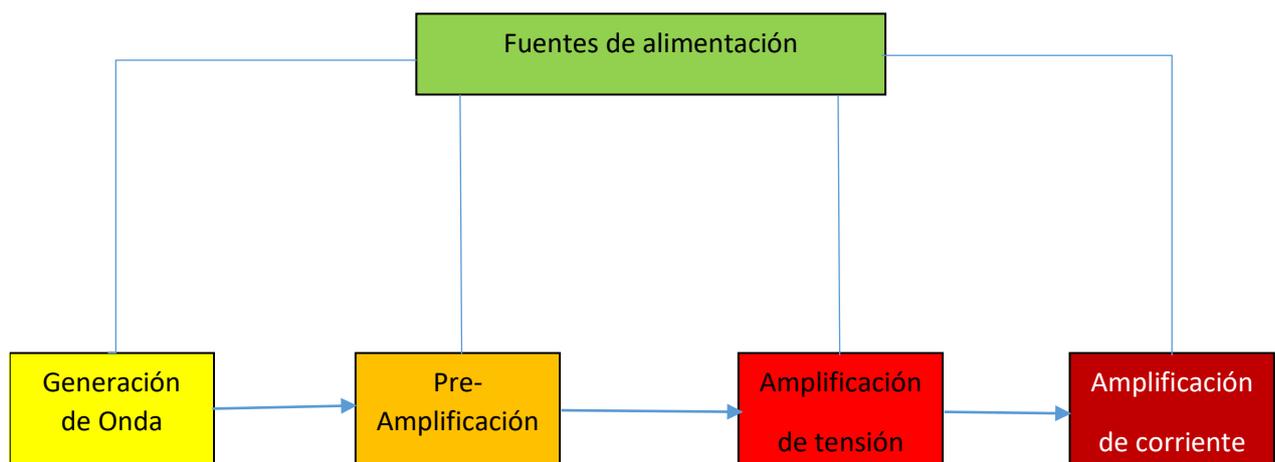
## Apendice B: Generador de onda arbitraria

Este apéndice fue llevado a cabo con la ayuda de los ingenieros Miguel Carrillo y Gustavo Jiménez.

Se diseñó y fabricó un generador de onda eléctrica arbitraria. El objetivo de fabricación de este equipo es el de permitir hacer depósitos de nanoestructuras mediante deposición electroforética de campo alterno (AC-EPD). Para llevar a cabo esta técnica es necesario aplicar ondas eléctricas de formas arbitrarias, asimétricas de frecuencias de entre 10 y 10000 Hz, con ondas que vayan desde los +100 V a los -100 V.

### Diseño

Se separó el sistema el sistema en 5 bloques de funcionamiento:



*Figura B. 1 - Diagrama de bloques de funcionamiento del generador de onda arbitraria*

### Etapas de generación de onda

Se utilizó un microcontrolador Arduino DUE® R3. El cual cuenta con un convertor digital-analógico (DAC, por sus siglas en inglés) integrado. Una vez cargado el software necesario, el mismo puede generar una onda arbitraria de entre 0 y 3,3V con las siguientes especificaciones:

- Resolución de 12 bits con hasta 4096 puntos de paso.
- Rango de frecuencias: 0,05 mHz (20.000 s) a 100 kHz.

- Con 0,01% duty cycle: hasta 2,5 – 25 microsegundos (approx.)

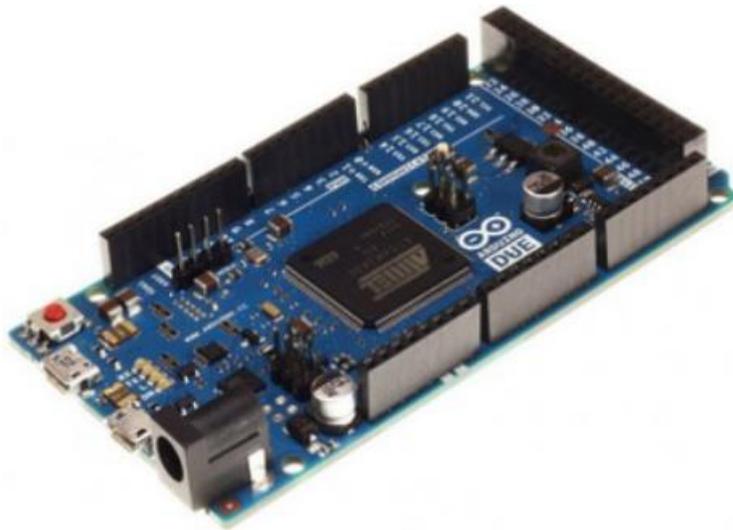


Figura B. 2 - Microcontrolador Arduino® DUE.

### Etapa de Pre- Amplificación

En esta etapa, se cumplen 3 funciones fundamentales.

1. Se protege el microcontrolador conectando la salida del mismo a un amplificador operacional cuya impedancia de entrada es de  $200\text{ MOhm}$  para así no superar al bajo límite de  $3\text{ mA}$  de corriente máxima del microcontrolador.
2. Se corrige el paso por cero de la onda generada, la misma sale del microcontrolador entre  $0$  y  $3,3\text{ V}$  por lo que se va a usar el amplificador operacional en modo sumador junto con una tensión variable ( $1,65\text{ V}$  para “centrar” ondas simétricas).
3. Se amplifica la señal de  $\pm 1,65\text{ V}_{\text{pico}}$  a  $\pm 15\text{ V}_{\text{pico}}$  (o, lo que es lo mismo en este caso,  $30\text{ V}_{\text{pap}}$ ).

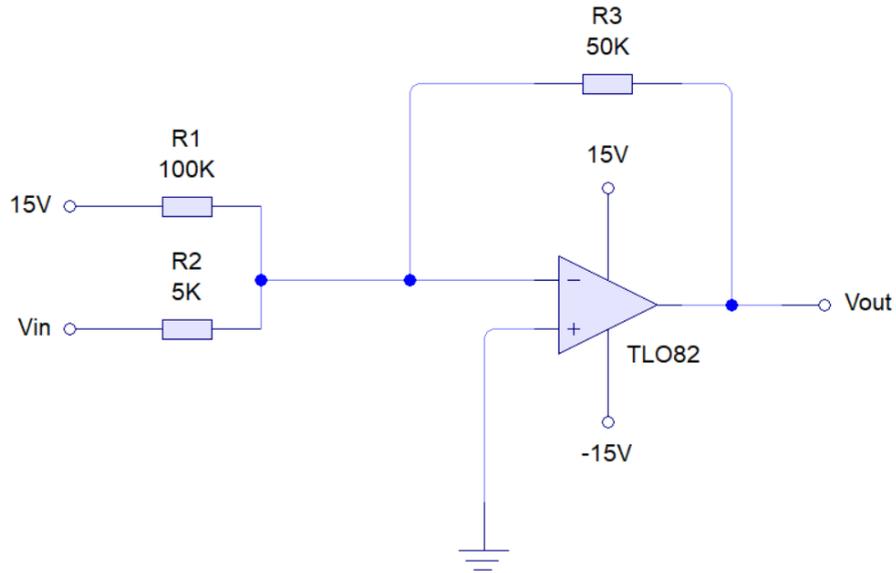


Figura B. 3 - Diseño: etapa de pre-amplificación.

### Etapa de amplificación de Tensión

La función principal de esta etapa es la de amplificar la señal de 30  $V_{pap}$  que sale de la etapa de pre-amplificación a un valor de 300  $V_{pap}$ . Para ello se pensó en un arreglo Darlington de transistores NPN J13009-2 en el siguiente circuito:

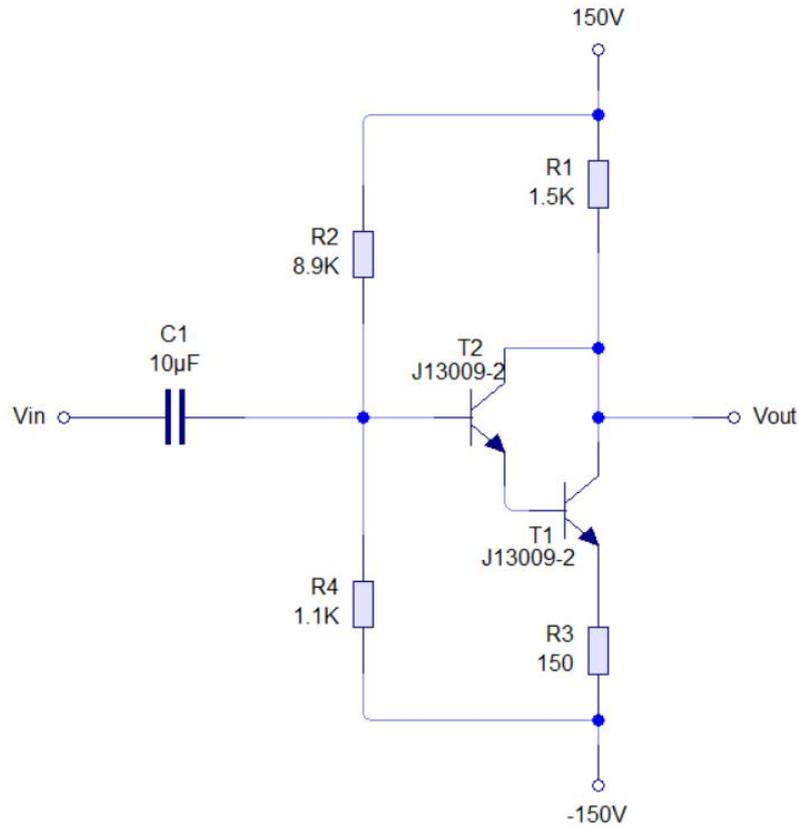


Figura B. 4 - Diseño: etapa de amplificación de tensión.

### Etapa de amplificación de corriente

Esta es la última etapa del dispositivo y la función principal de la misma es la de amplificar la corriente máxima para poder cumplir el requerimiento de 100 mA solicitado en el objetivo de este trabajo. Para ello se pensó en un amplificador complementario tipo B utilizando transistores complementarios MJE350G (PNP) y MJE340G(NPN) dispuestos de la siguiente forma:

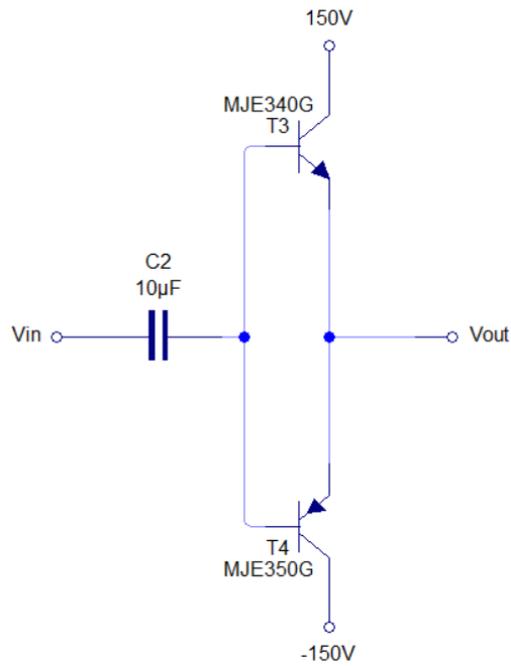


Figura B. 5 - Diseño: amplificador complementario tipo B.

## Fuentes de alimentación

Como se pudo apreciar en los anteriores esquemas circuitales, se necesitan fuentes de  $\pm 150\text{ V}$  y  $\pm 15\text{ V}$ . Utilizando un transformador multi-devanado de  $50\text{ W}$ , con salidas de  $96\text{ V AC}$  y  $16\text{ V AC}$  se fabricó las dos fuentes necesarias. Dado que las mismas tienen el mismo circuito sólo que con diferentes valores de capacitores y están conectados a diferentes devanados del transformador, sólo se muestra el circuito de la fuente de  $\pm 150\text{ V}$ .

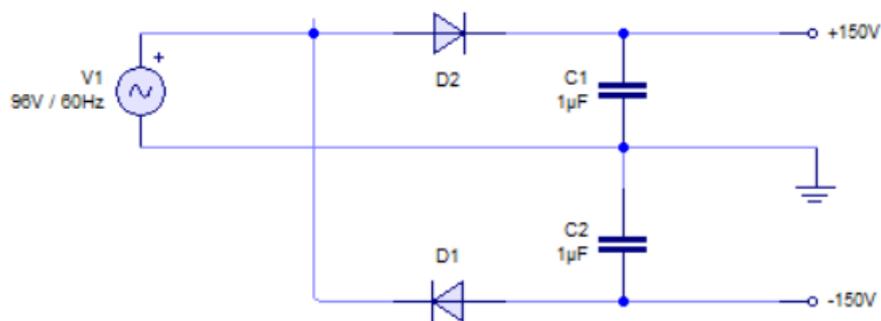


Figura B. 6 - Diseño: fuente de  $\pm 150\text{V DC}$ .

## Fabricación

A continuación, se muestran fotos de los circuitos armados:



Figura B. 7 - A la izquierda, marcada en el rectángulo rojo, la fuente de  $\pm 150$  V. En el centro, la etapa de pre-amplificación marcada en naranja y a la derecha, marcada en amarillo, la fuente de  $\pm 15$  V. A ambas fuentes le falta el transformador, el cual no entró en el cuadro de la foto.

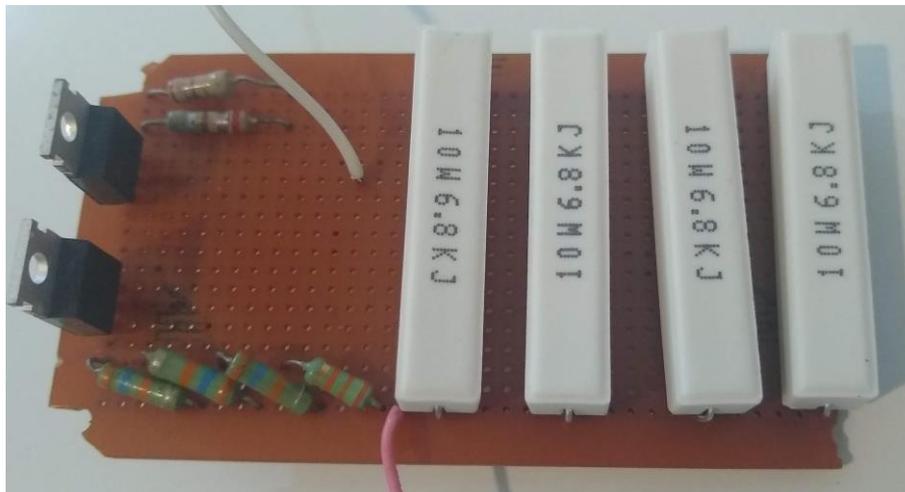
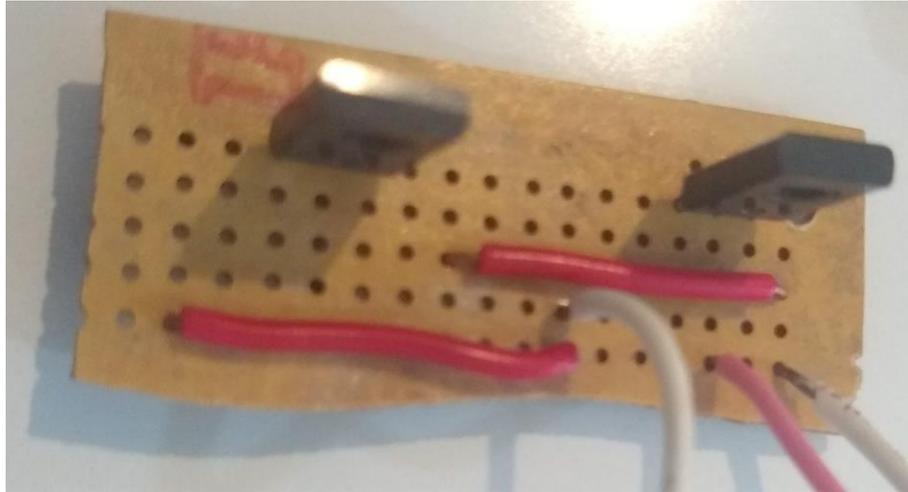


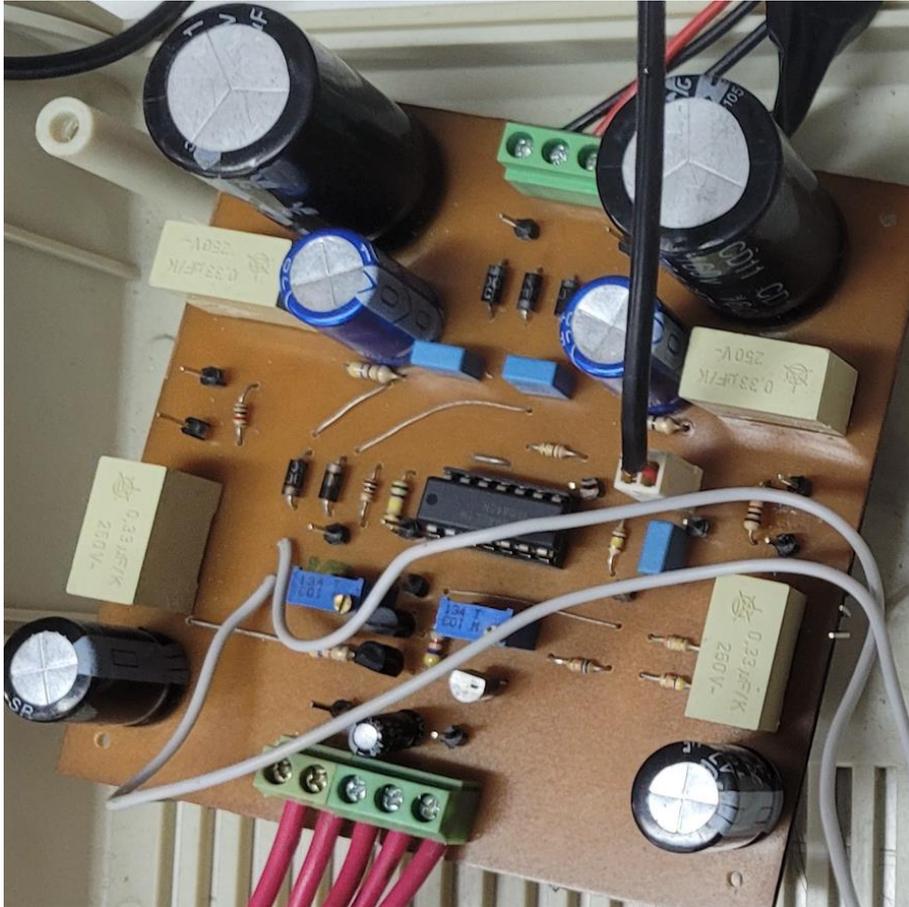
Figura B. 8 - En esta figura se puede ver la etapa de amplificación de tensión, notar que a la misma le faltan los disipadores de los transistores los cuales serán colocados una vez montados todos los circuitos en el chasis.



*Figura B. 9 - Etapa de amplificación de corriente*

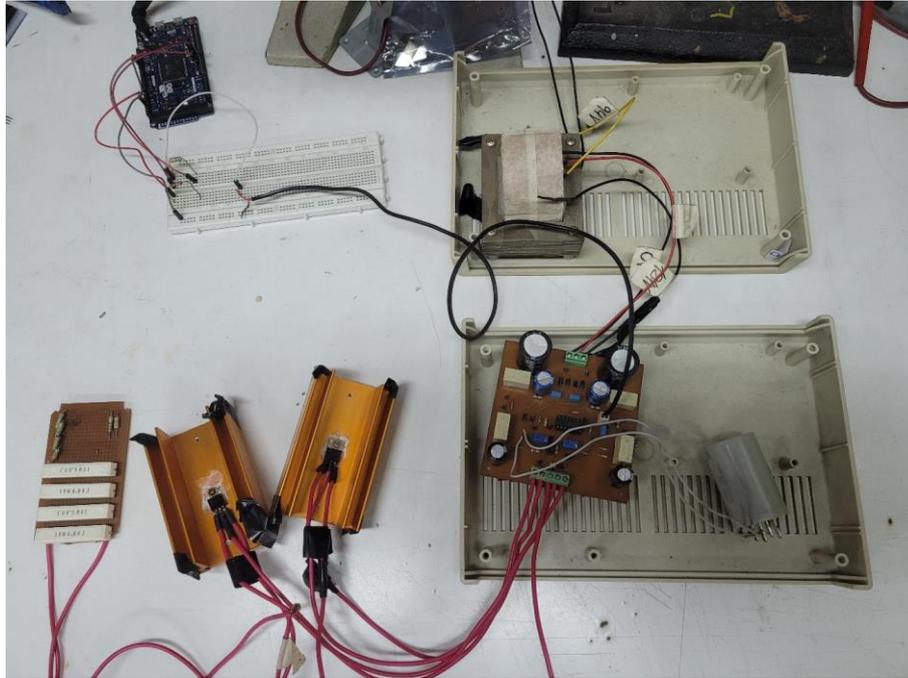
En la figura B.9 se pueden apreciar los transistores complementarios sin sus respectivos disipadores, los mismos serán colocados en el ensamblaje final. Con el cual se logró depositar nanotubos de carbono (en suspensión acuosa) sobre platino como se muestra en el apéndice E de esta tesis.

Al ver que el dispositivo funcionaba, se procedió (con la ayuda del Ing. Gustavo Jiménez) a hacer una segunda versión, en la cual se puede controlar los ajustes de cruce por cero de las distintas etapas de amplificación de este con mayor facilidad.



*Figura B. 10 - Placa principal del GOA V2, todo integrado en un solo circuito.*

En la figura B.10 puede apreciarse la plaqueta principal luego de la reestructuración, más compacta y con fácil acceso a pines de medición de señal entre etapas.



*Figura B. 11 - GOA V2 completo, utilizando Arduino DUE como fuente de señal.*

Fotografía del equipo completo, donde se puede apreciar el Arduino DUE®, mediante el cual generamos una señal de 0 a 3,3V. La cual es primero compensada y luego amplificada hasta 250 V pico a pico.

# Apendice C: Medidas de precaución

## Norma NFPA 4040

Es la norma estadounidense que explica el "diamante de materiales peligrosos" establecido por la Asociación Nacional de Protección contra el Fuego (NFPA por sus siglas en inglés), utilizado para comunicar los riesgos de los materiales peligrosos.

Las cuatro divisiones tienen colores asociados con un significado. El azul hace referencia a los peligros para la salud, el rojo indica la amenaza de inflamabilidad y el amarillo el peligro por reactividad: es decir, la inestabilidad del producto. A estas tres divisiones se les asigna un número de 0 (sin peligro) a 4 (peligro máximo). Por su parte, en la sección blanca puede haber indicaciones especiales para algunos materiales, indicando que son oxidantes, corrosivos, reactivos con agua o radiactivos.



Figura C. 1 - Resumen del diamante de riesgo, NFPA 704[208].

## Apéndice D: Caracterizaciones auxiliares

En este apéndice se presentan las caracterizaciones completas de las muestras utilizadas en este trabajo. En algunos casos, al igual que para el material suplementario de algunas publicaciones, no fue necesario colocar las caracterizaciones completas en el cuerpo principal de la tesis, ya que esto desviaría el foco de atención de los resultados de interés. Por lo tanto, se consideró que era mejor colocar estas caracterizaciones en este anexo.

### Muestras de NiO

Set completo de micrografías SEM.

Grupo A: muestras sintetizadas mediante coprecipitación.

Grupo B: muestras sintetizadas mediante hidrotermal.

Grupo C: muestras sintetizadas mediante Pechini.

Grupo D: muestras sintetizadas mediante sol-gel.

	filtrado	N total	Mean	Standard Deviation
A1	Co-precipitación Aire	42	360	145
A2	Co-precipitación Ar+O	45	404	129
A3	Co-precipitación Ar+H	21	417	119
B1	HT aire	48	190	54
B2	HT Ar+ O	46	222	77
B3	HT Ar + H (hilos)	31	94	20
B3*	HT Ar + H (granos)	49	189	80
C1	Pechini Aire	48	343	119
C2	Pechini Ar+O	47	293	158
C3	Pechini Ar + H	49	121	91
D1	Sol-gel Aire	49	433	151
D2	Sol-gel Ar+O	48	522	267
D3	Sol-gel Ar + H	25	433	221

Tabla D.1 - Tamaños de grano de las muestras de polvos de NiO

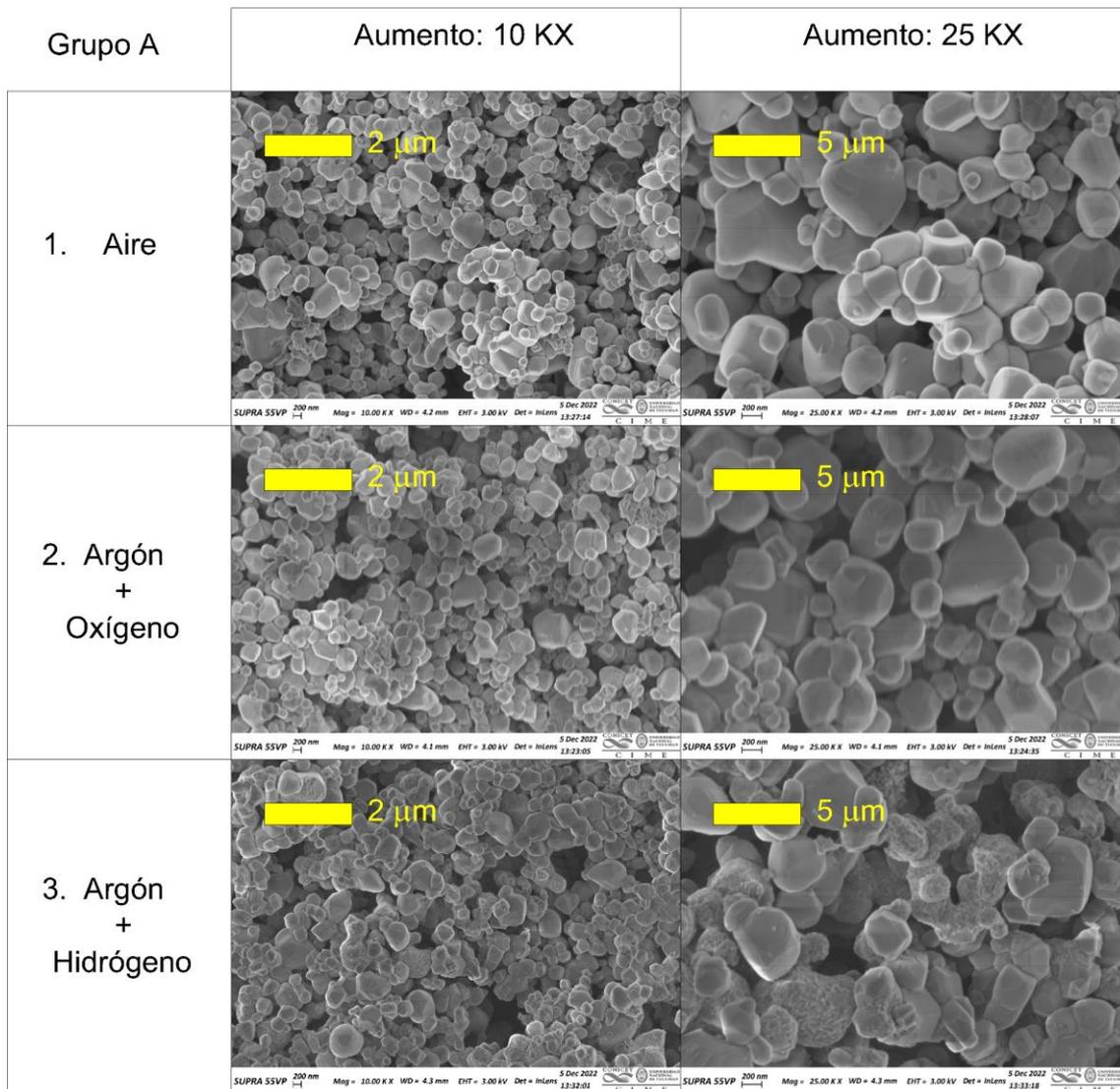


Figura D. 1 - Micrografías SEM del grupo A, muestras de NiO sintetizado mediante coprecipitación.

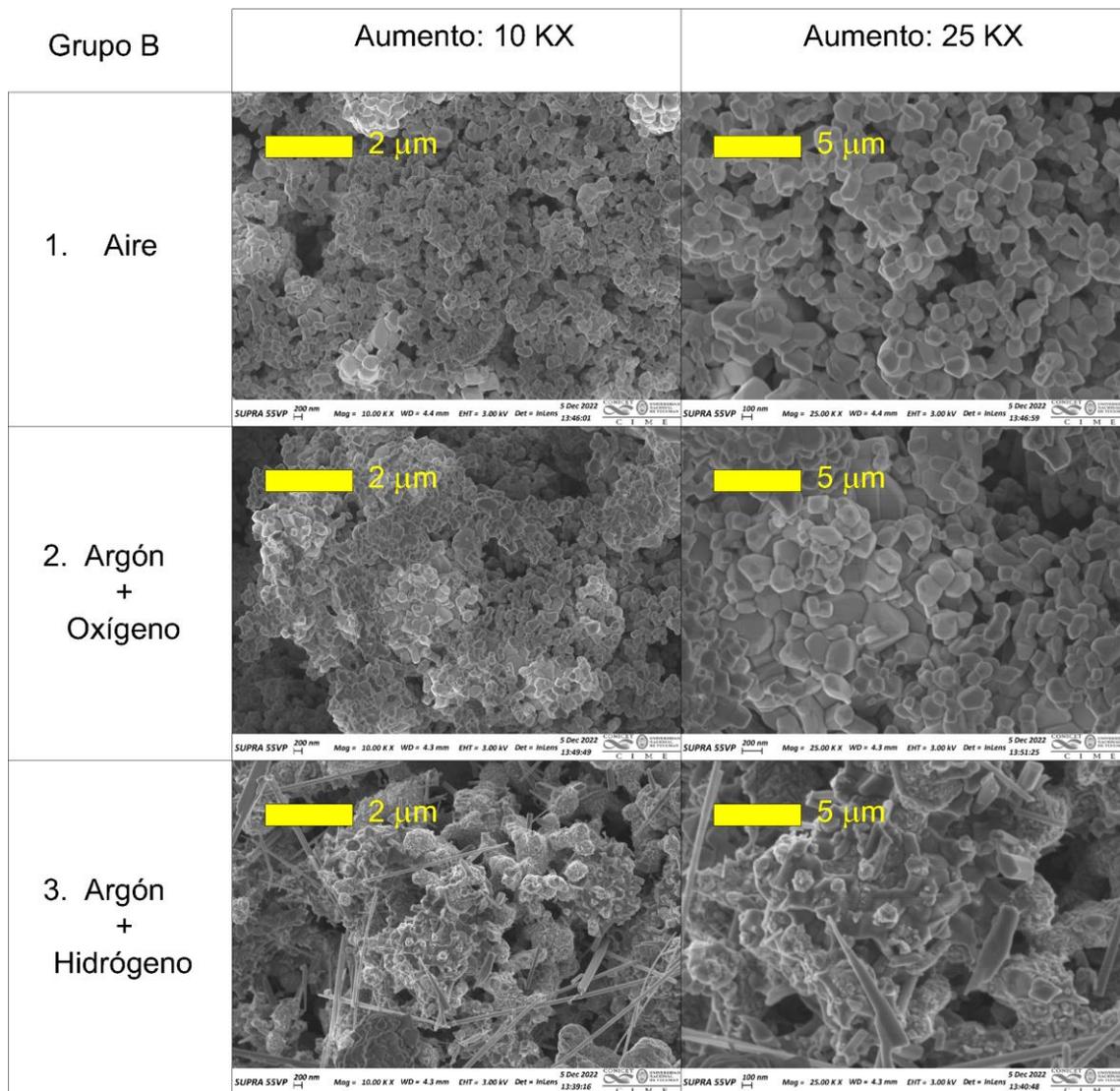


Figura D. 2 - Micrografías SEM del grupo B, muestras de NiO sintetizado mediante hidrotermal.

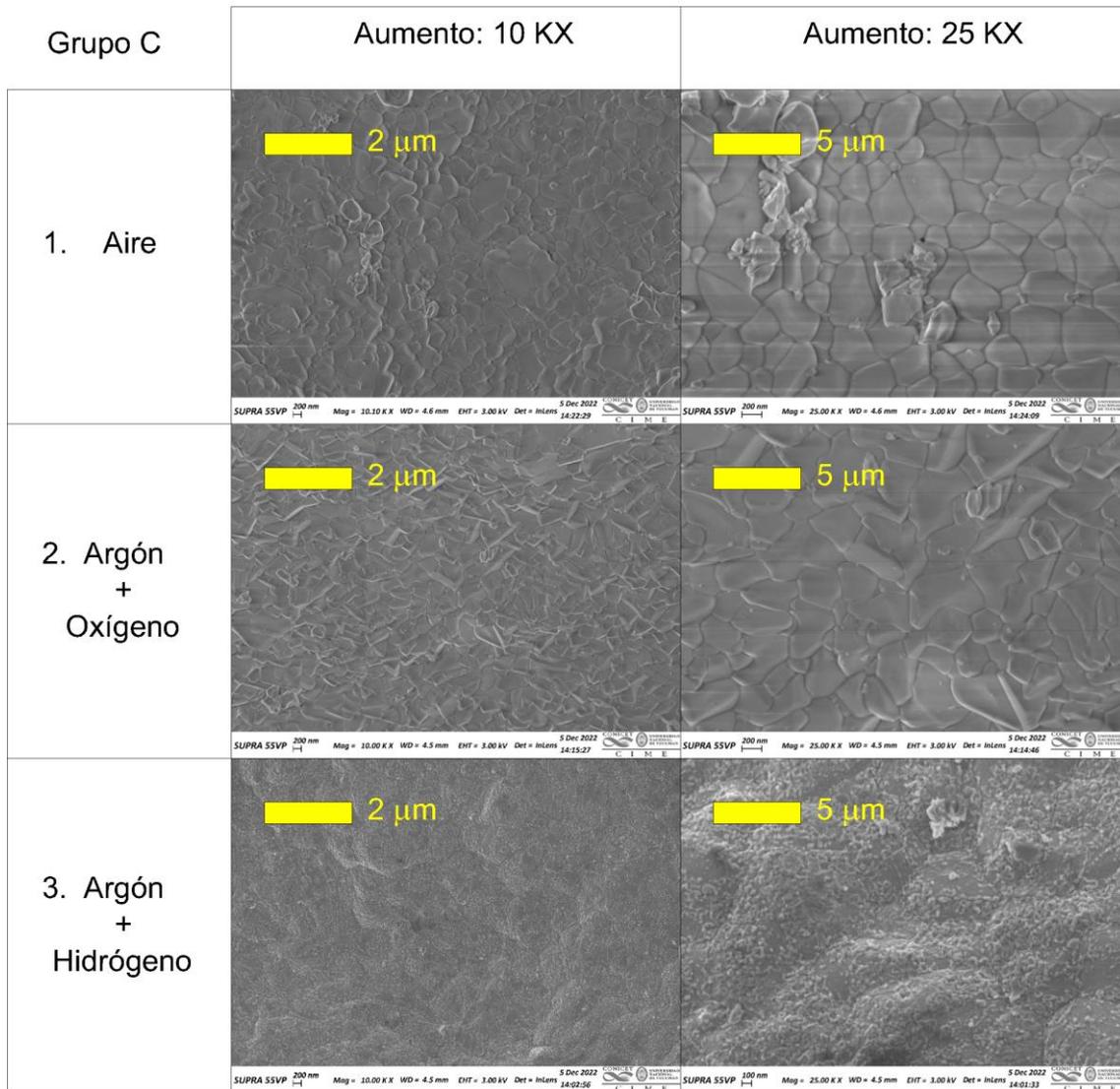


Figura D. 3 - Micrografías SEM del grupo C, muestras de NiO sintetizado mediante Pechini.

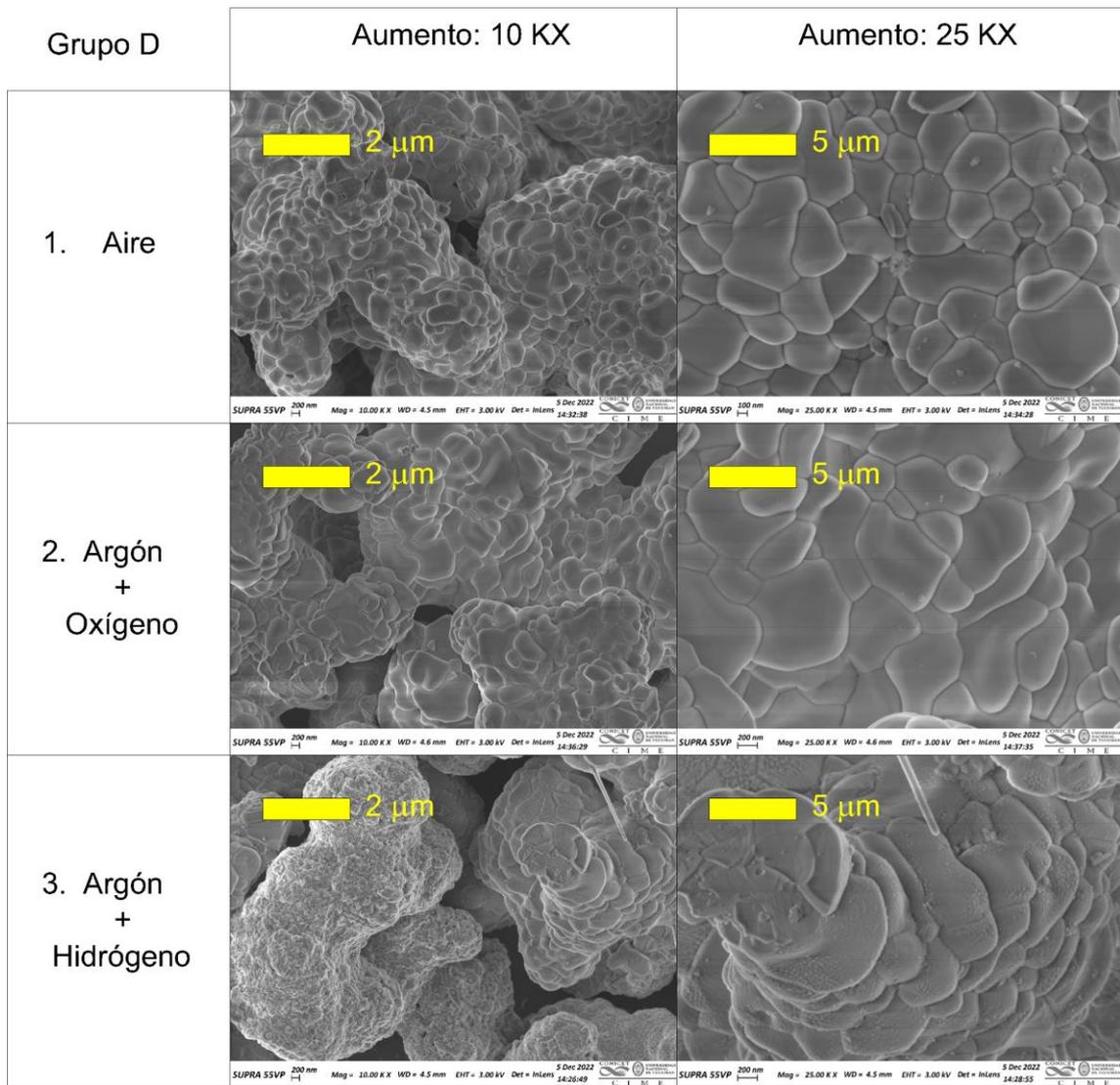


Figura D. 4 - Micrografías SEM del grupo D, muestras de NiO sintetizado mediante sol-gel.

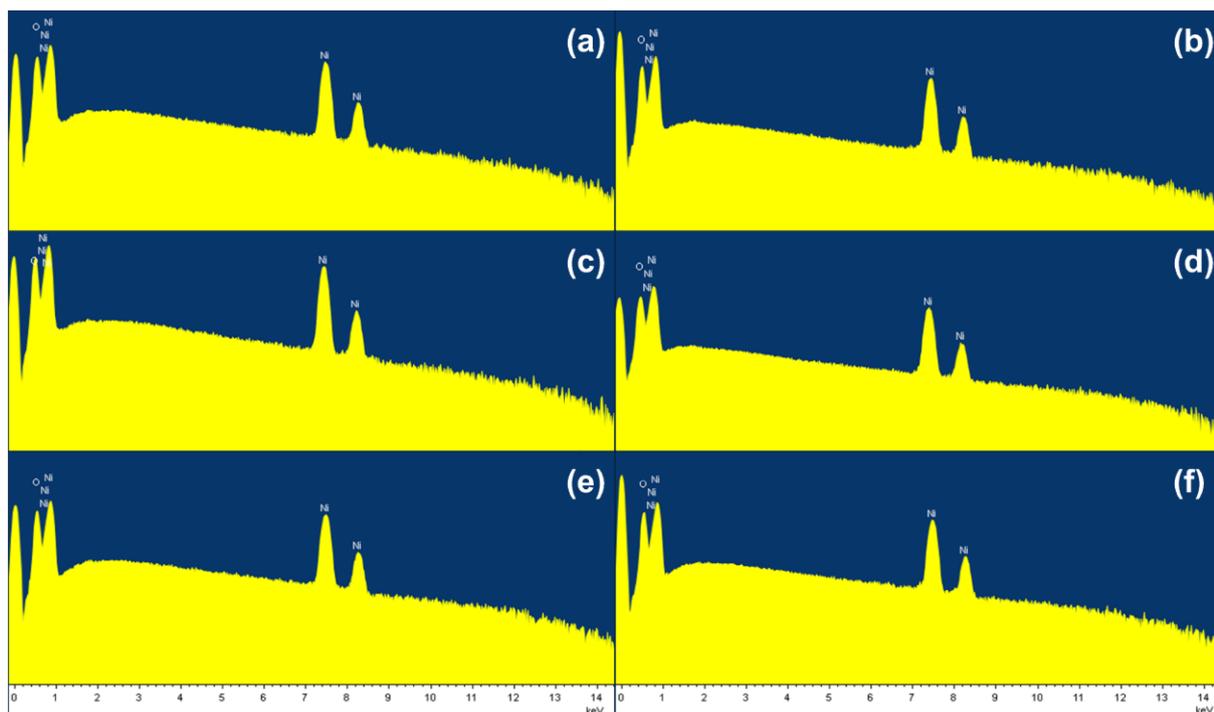


Figura D. 5 - Espectros de EDS obtenidos de muestras NiO obtenidas mediante coprecipitación (a,b), hidrotermal (c, d) y sol-gel (e, f) calcinadas en aire y recalcinadas en  $O_2$  respectivamente.

En la figura D.5 se puede observar los espectros de EDS de las siguientes muestras con sus respectivas relaciones porcentuales  $Ni/O$ ; (a,b) Obtenidas mediante coprecipitación tratada en aire (54,22/45,78) y tratada en  $O_2$ (48,29/51,71); (c,d) Obtenidas mediante coprecipitación tratada en aire (52,65/47,35) y tratada en  $O_2$ (46,04/53,96); (e,f) Obtenidas mediante coprecipitación tratada en aire (55,82/44,18) y tratada en  $O_2$ (49,78/50,22). Tener en cuenta que las mediciones de EDS son semicuantitativas, por lo que no sería correcto utilizar los valores exactos medidos por esta técnica. Sin embargo, estas mediciones sirven para mostrar tendencias composicionales.

Muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$

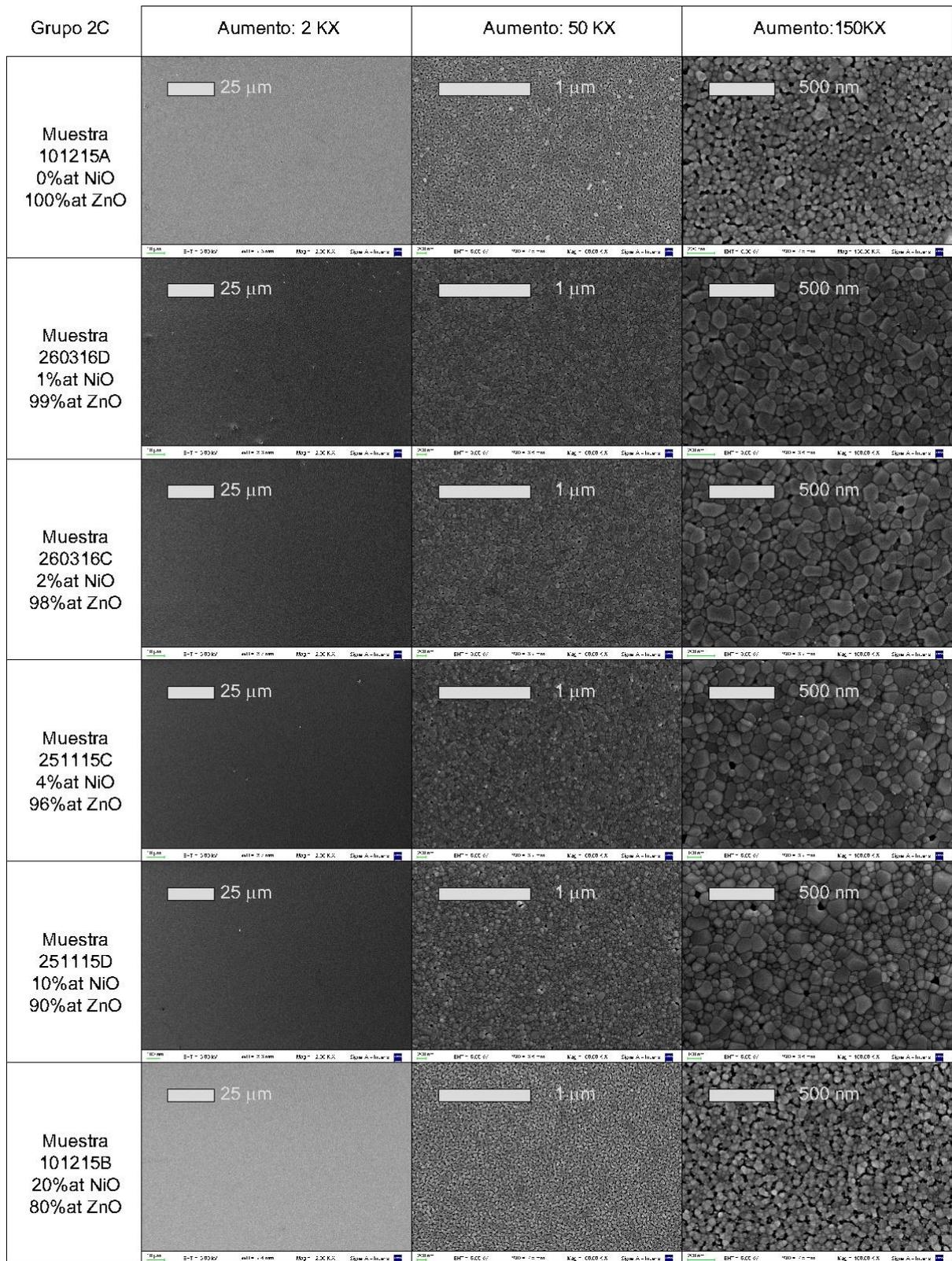


Figura D. 6 - Set completo de muestras del grupo 2C, muestras de  $Zn_{1-x}Ni_xO$

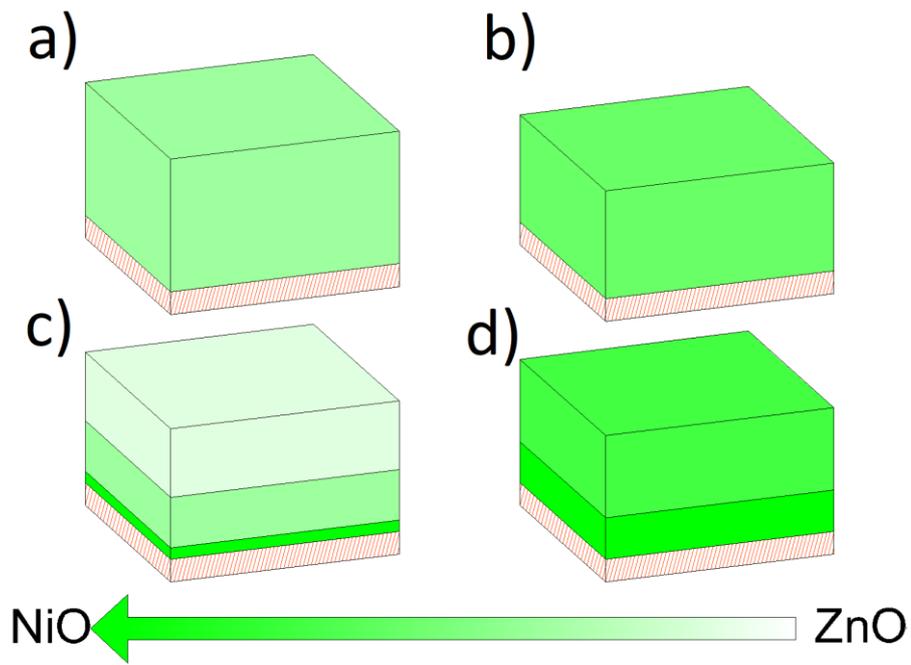


Figura D. 7 - Esquema de modelo multicapas utilizado para ajustar el espectro de RBS, a)  $x = 0,01$ ; b)  $x = 0,02$ ; c)  $x = 0,1$ ; d)  $x = 0,2$

# Muestras de CNT

Juegos completos de caracterizaciones SEM:

En función del tiempo de deposición	Aumento: 500 X	Aumento: 10 KX	Aumento:100KX	De canto:100KX
Muestra M-SWCNT 8VDC-5M				
Muestra M-SWCNT 8VDC-10M				
Muestra M-SWCNT 8VDC-20M				
Muestra M-SWCNT 8VDC-40M				
Muestra M-SWCNT 8VDC-1				
Muestra M-SWCNT 8VDC-120M				

Figura D. 8 - Micrografías SEM de muestras de SWCNT/Pt en función del tiempo de deposición.

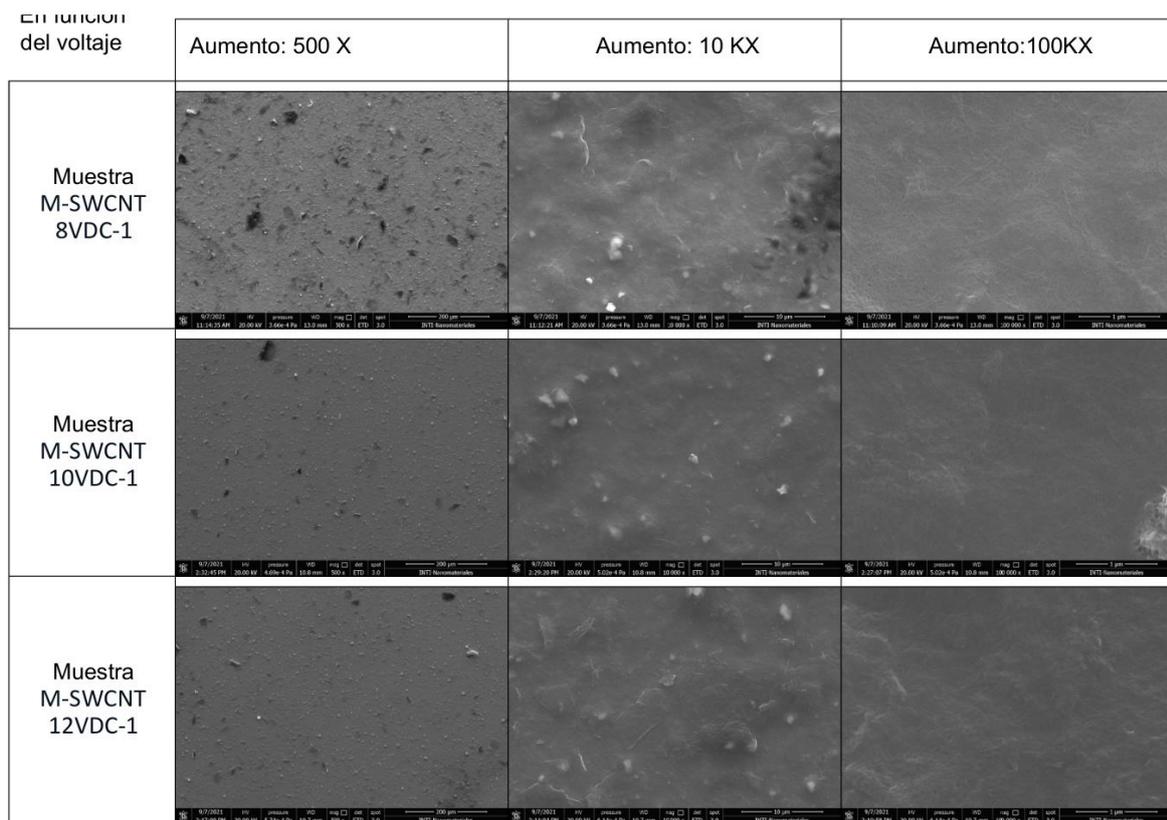


Figura D. 9 - Micrografías SEM de muestras de SWCNT/Pt en función del voltaje aplicado durante la síntesis.

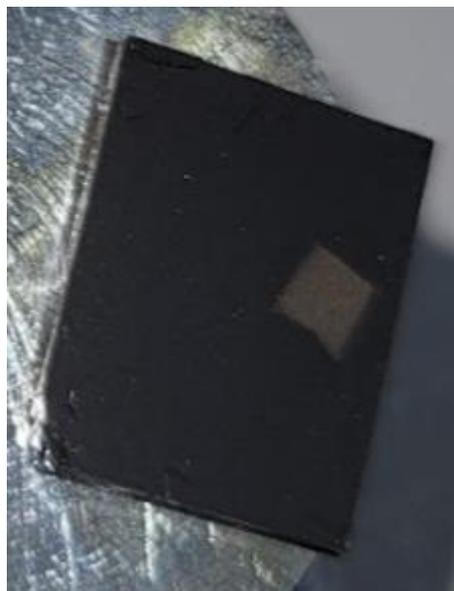
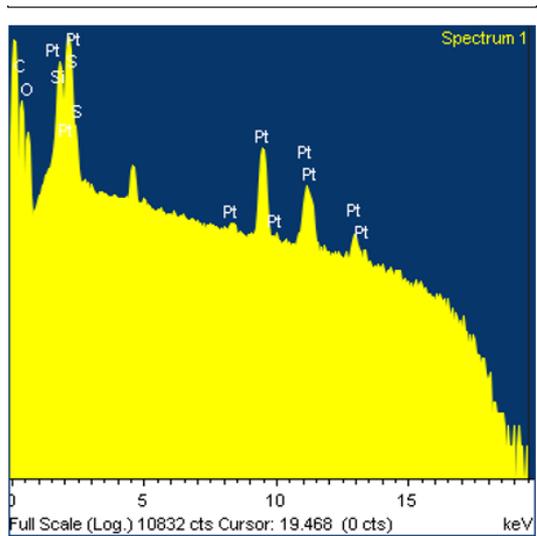


Figura D. 10 - Muestra de SWCNT a  $10 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 60 min, con pad de Au depositado y puntura de Ag para contacto con hilo de Au. Superficie aproximada del pad de Au:  $6 \text{ mm}^2$ .



Standard:  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Pt Pt 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	38.03	71.85
O K	10.88	15.44
Si K	7.82	6.32
S K	2.31	1.63
Pt M	40.96	4.76
Totals	100.00	

Figura D. 11. Medición de EDS de muestra de SWCNT. Todos los elementos que se observan son esperables en el depósito, inclusive el S que proviene del violeta de pirocatecol.

## Apéndice E: Muestras Auxiliares

En este apéndice se presentan muestras que son de interés, pero no fueron exhibidas en el cuerpo principal de esta tesis, principalmente debido a que se decidió hacer énfasis en otro grupo de muestras por diferentes motivos.

### Óxido de zinc dopado con aluminio

Se sintetizaron muestras de AZO sobre vidrio tomando como referencia el trabajo de Salam et al. [209] mejorando y optimizando todos los parámetros posibles. Se utilizó la técnica dip-coating, ya que dicha técnica es la mejor opción para cubrir grandes superficies de forma homogénea. Utilizamos dietanolamina como agente quelante, ya que con esta el sistema obtiene una viscosidad idónea para la técnica de deposición. Utilizamos etanol como solvente y acetato de zinc dihidratado y dado que Salam et al. reportaron el mejor rendimiento óptico en el valor de 1% de átomos de zinc reemplazados por Al, se decidió trabajar con concentraciones atómicas de aluminio de 0,5%, 1,0% y 1,5%. A continuación, se muestra un diagrama con los detalles del proceso de síntesis empleado.

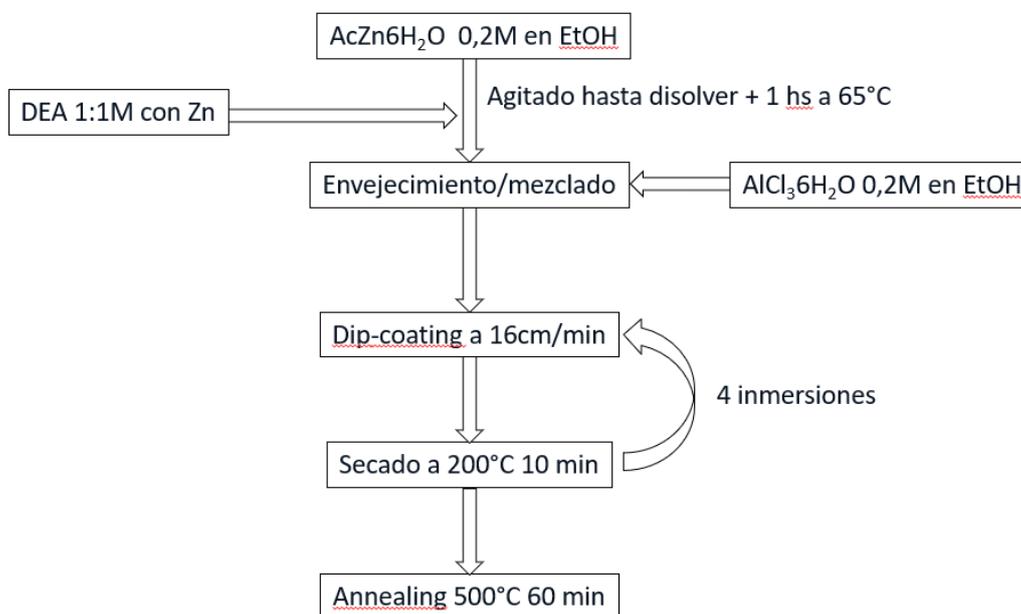


Figura E. 1 - Diagrama de síntesis de films de AZO

## Caracterización

### Transmitancia de luz visible

Se realizaron medidas de transmitancia óptica obteniéndose los siguientes resultados en comparación con los de Salam et al. [209].

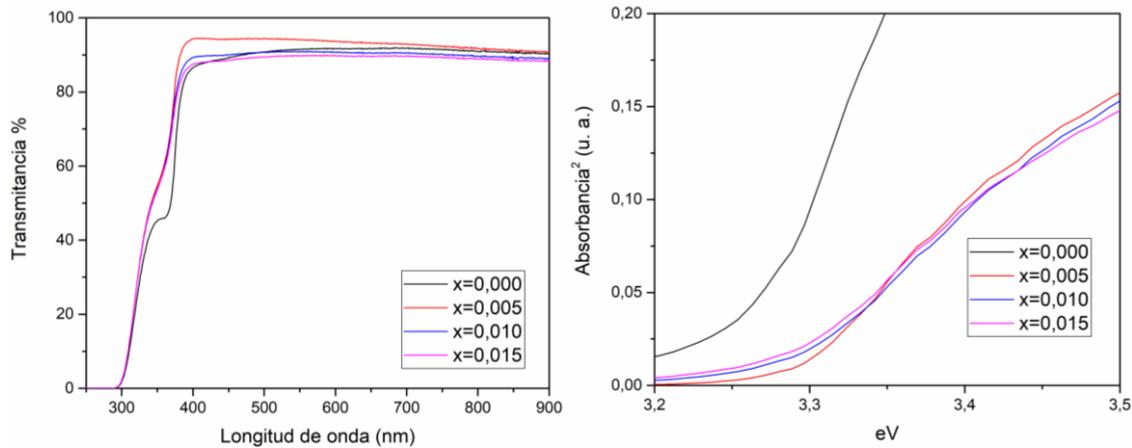


Figura E. 2 - Transmitancia de muestras propias (izquierda) y absorbancia al cuadrado de las mismas muestras (derecha).

Como puede observarse en la figura E.2 (izquierda), se obtuvieron muestras con excelentes propiedades ópticas, de hecho, mejores que las reportadas por Salam et al. [209]. De la figura E.2 (derecha) se puede apreciar que, después de aplicar el método de Pankove[193], se obtienen los siguientes valores de band gap óptico: 3,25 eV para la muestra de ZnO, 3,28 eV para las muestras de AZO (para  $x = 0,005; 0,010; 0,015$ ), lo cual es razonable para este tipo de muestras [210]

Además, también se caracterizó las muestras con microscopía electrónica de barrido, como puede verse en la figura E.3. Se puede apreciar el excelente nivel de homogeneidad de las láminas delgadas obtenidas, las mismas presentan una morfología nanoparticulada con tamaños de grano promedio de 35, 35, 28 y 33 nm en las muestras de  $x = 0,000; 0,005; 0,010$  y 0,015, respectivamente.

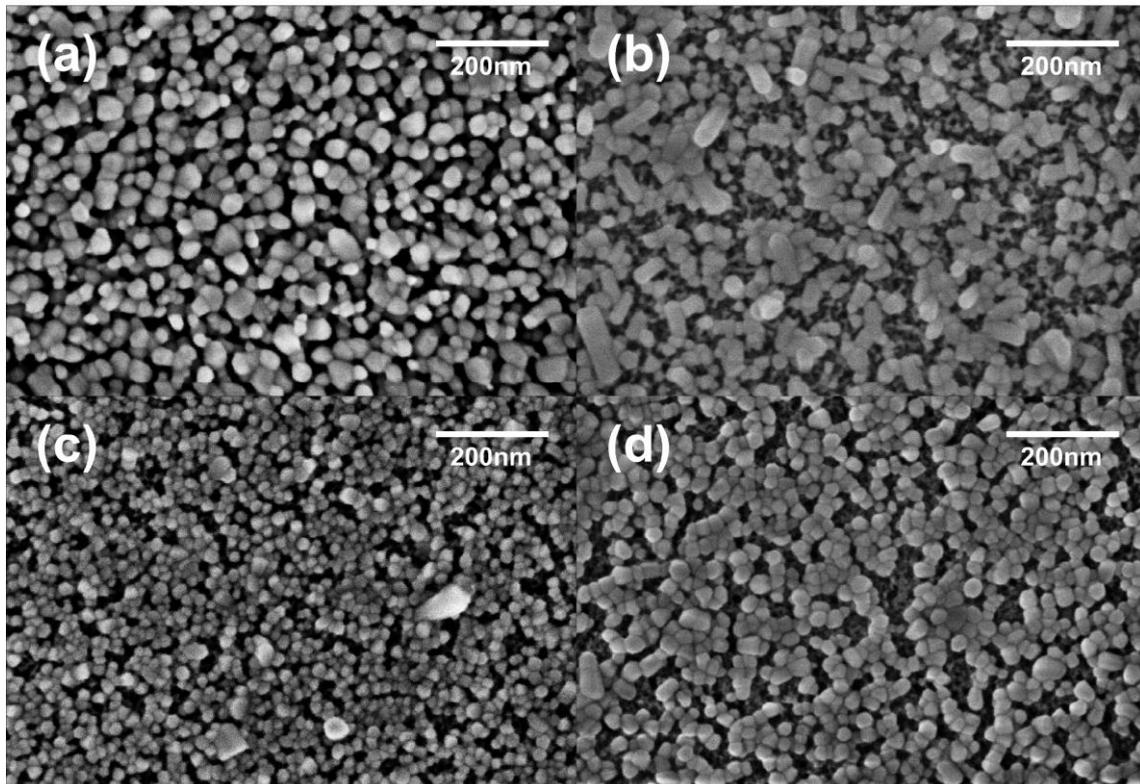


Figura E. 3 - Micrografías SEM de a) ZnO, b) AZO con 0,5%at de Al, c) AZO con 1,0%at de Al y d) AZO con 1,5%at de Al

#### *Conclusiones parciales*

- Se logró repetir, e incluso mejorar, los resultados de Salam et al. [209].
- Se determinó que, dentro del rango de concentraciones en el que se trabajó, la mejor respuesta óptica la tiene la muestra de 0,5% at de Al en el ZnO.

## NiO: Primer intento

A continuación, se muestra los distintos tipos de síntesis que se utilizaron para conseguir este objetivo:

### *Técnica hidrotermal*

#### Síntesis

Se preparó una solución de sembrado de 20 mM de  $NiCl_2 \cdot 6(H_2O)$  en Etanol.

Luego de agitar la misma, se hace dip-coating a 16cm por min con secados intermedios de 5 min a 125°C.

Se llenó el reactor con 6,5 ml de  $H_2O$  destilada, 2 ml de  $NiCl_2 \cdot 6(H_2O)$  0,3M en etanol y 4 ml de dietanolamina. Se cerró el reactor y se elevó su temperatura a 150°C durante el tiempo correspondiente a cada muestra (2hs, 4hs, 8hs, 12hs, 16hs).

Al sacar las muestras, en las de 2hs y 4hs se despegó el film. Las demás salieron bien y se realizaron annealings a 150°C, 250°C, 400°C y 550°C.

Con los sobrenadantes de cada caso se hizo algo parecido. Se los lavó centrifugando y redispersándolos en agua 10 veces a cada uno. Luego de ello se los redispersó en etanol y se hizo una lámina sobre el dorso de silicios reciclados mediante drop-coating a 150°C (ver temperatura, conviene más algo así como 100°C porque si no entra en ebullición violenta y despega las capas anteriores).

Nota: El sobrenadante de la muestra de 2 hs de síntesis tuvo muy poco precipitado, prácticamente nada. Esto puede deberse a que los tamaños de la nanopartículas en el mismo son muy chicas y necesitan de una centrífuga con más velocidad para precipitar. Por lo tanto, esta muestra fue descartada.

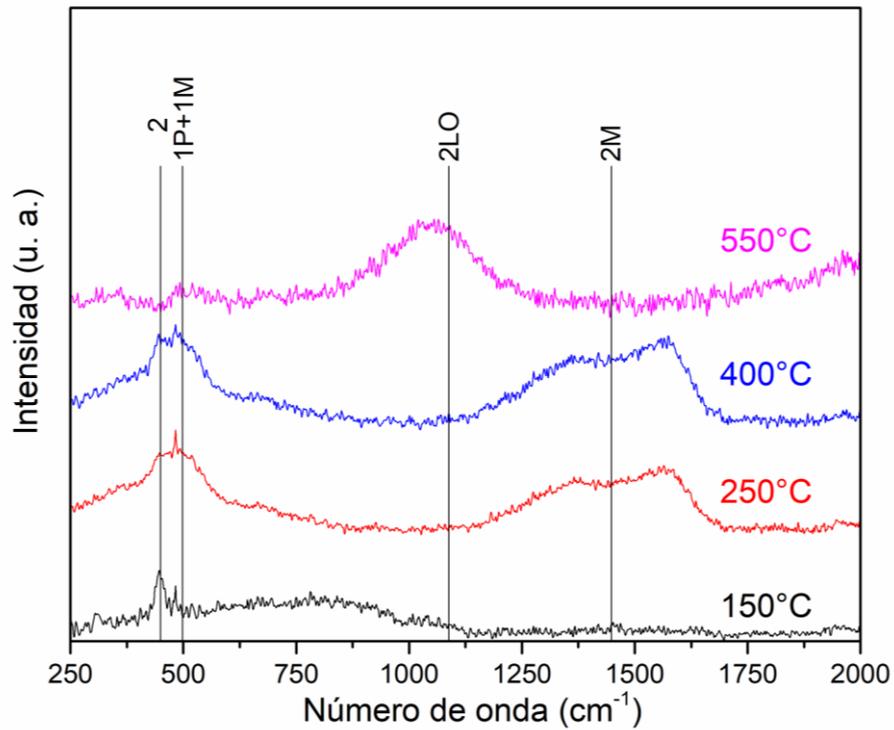


Figura E. 4 - Espectro Raman de las muestras de sobrenadante con síntesis 16hs variando la temperatura de annealing.

Las mediciones de Raman de las muestras de films no se pudieron realizar debido al grosor submicrométrico de las mismas, por lo que se optó por trabajar con el polvo del sobrenadante.

Si bien este set completo de caracterizaciones de espectroscopia Raman no pudo ser completado principalmente al aislamiento debido a la pandemia de SARS Covid-19, si se llegó a hacer una medición más, la de el polvo del sobrenadante obtenido a 150 °C con 4 hs de síntesis HT.

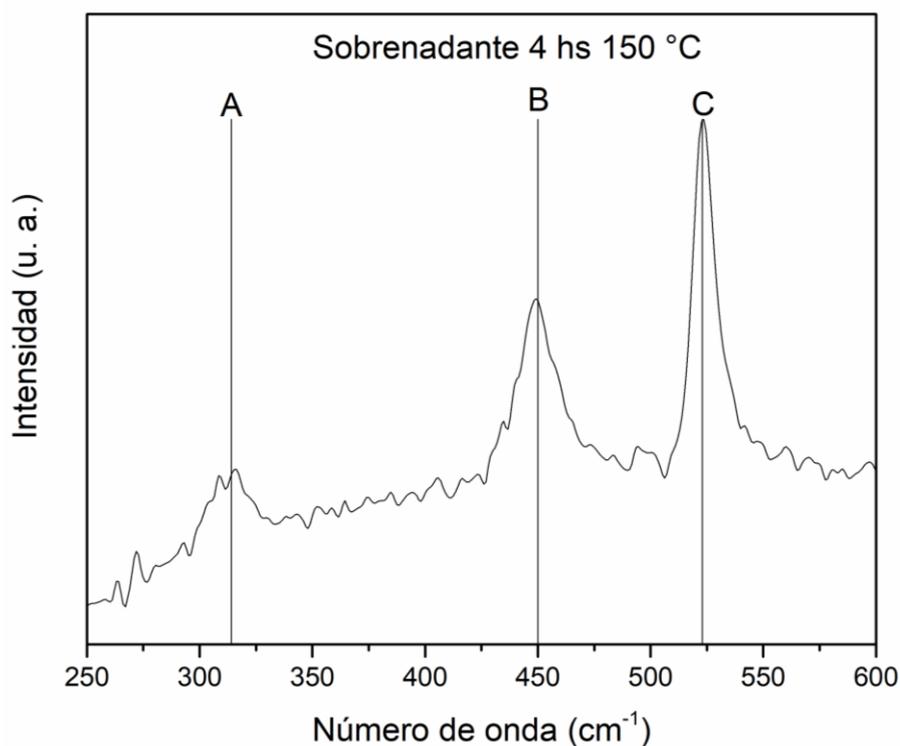


Figura E. 5 - Espectro Raman de muestra de polvo de sobrenadante sintetizado mediante hidrotermal durante 4 hs a 150 °C. Se pueden distinguir los modos marcados como A, B y C. Los tres correspondientes al  $\beta - Ni(OH)_2$  [211].

#### Mediciones SEM

En las muestras con tratamiento térmico a bajas temperaturas (250°C y 150°C) se encontró cloro y carbono en pequeñas cantidades lo cual es esperable debido a que como precursor de níquel se utilizó  $NiCl_2$  hexahidrato. El carbono puede provenir de la dietanolamina o el etanol. En algunas muestras, de distintas temperaturas, se detectó muy bajas cantidades de Zn, lo cual nos sugiere que durante el tratamiento térmico la muestra se “ensucia” con el  $ZnO$  presente en las paredes del tubo del horno.

Films en función del tiempo de síntesis

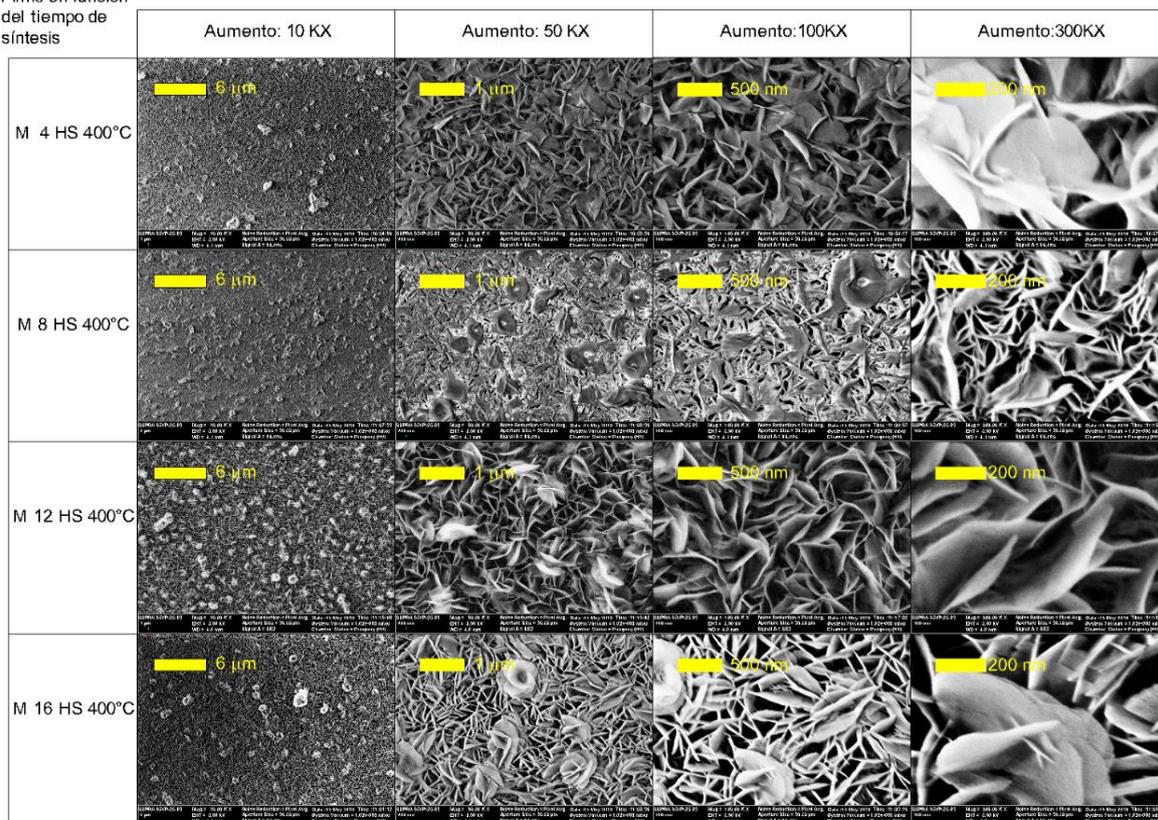


Figura E. 6 - Set de micrografías SEM de muestras de films de NiO crecidos sobre sustratos mediante hidrotérmal en función del tiempo de síntesis.

Films en función de la temp. de annealing

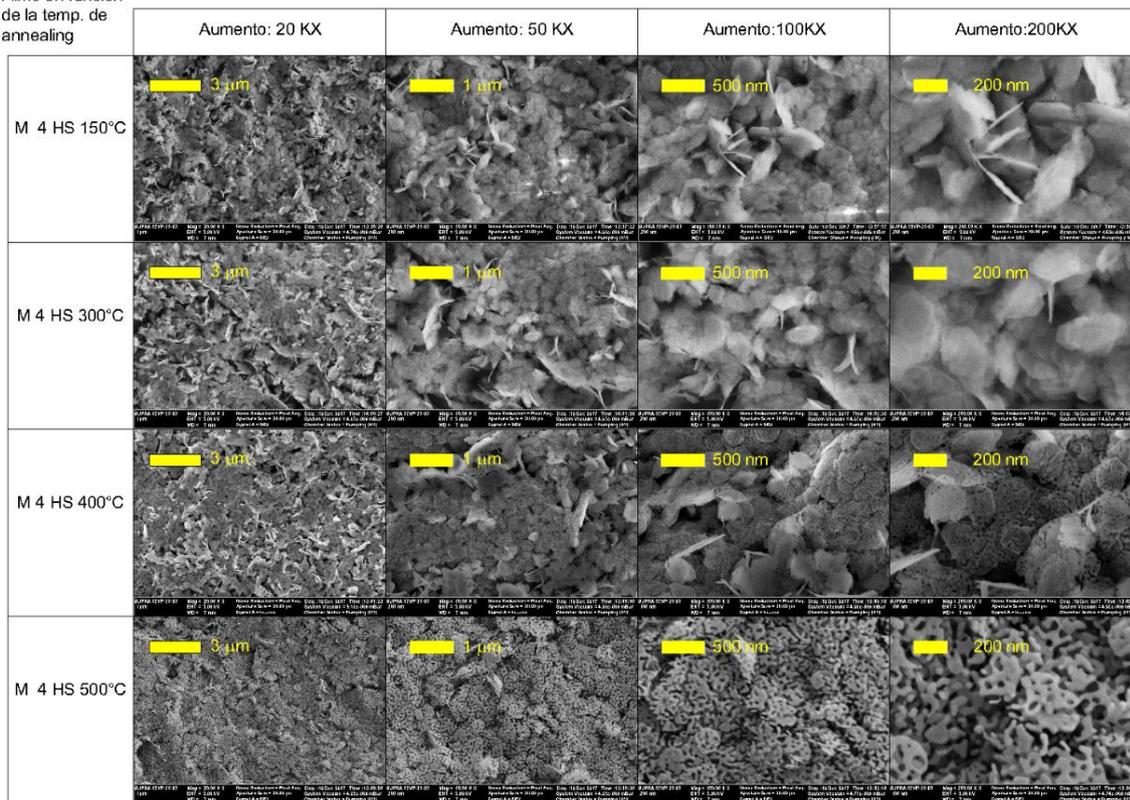


Figura E. 7 - Set de micrografías SEM de muestras de films de NiO crecidos sobre sustratos mediante hidrotermal en función de la temperatura de recocido térmico.

Sobrenadante  
en función de hs  
de síntesis



Figura E. 8 - Set de micrografías SEM de muestras de polvos de nano o micropartículas sintetizadas mediante técnica hidrotermal en función del tiempo de síntesis.

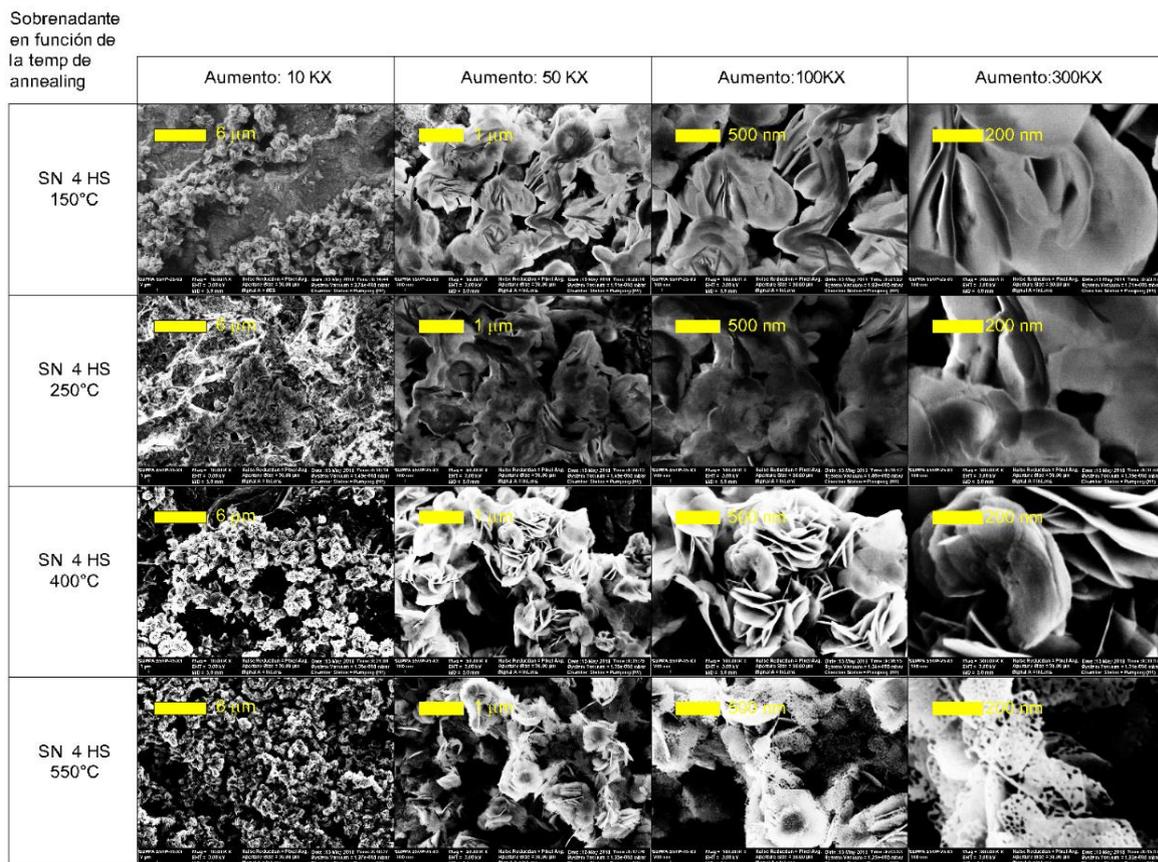


Figura E. 9 - Set de micrografías SEM de muestras de polvos de nano o micropartículas sintetizadas mediante técnica hidrottermal en función de la temperatura de recocido.

### Discusión

Pueden distinguirse claramente láminas hexagonales en todos los casos cuyo tamaño aumenta en función de su tiempo de síntesis (250 nm para muestras de 4 hs de síntesis hasta 1 μm para muestras de 16 hs). Las muestras cuyo annealing fue realizado a 550°C muestran un gran cambio en la morfología, de hecho se vuelven mesoporosas, lo cual está medianamente de acuerdo con lo que dice[203] sobre que a temperaturas de annealing menores o iguales a 250°C se obtiene  $Ni(OH)_2$  y a mayores a 300°C obtiene  $NiO$ .

## Fotoluminiscencia

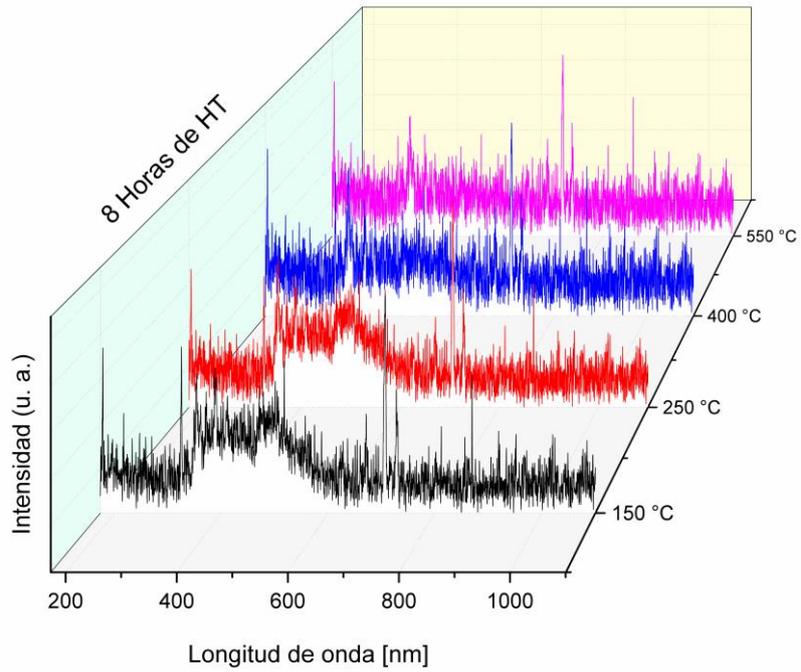


Figura E. 10 - Muestras sintetizadas durante 8 hs de hidrotermal con annealing a distintas temperaturas.

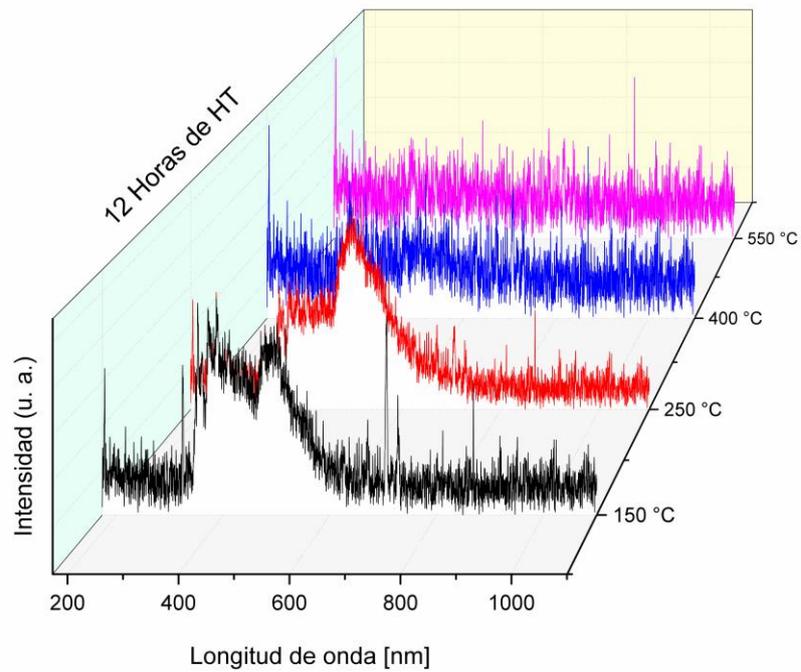


Figura E. 11 - Muestras sintetizadas durante 12 hs de hidrotermal con annealing a distintas temperaturas.

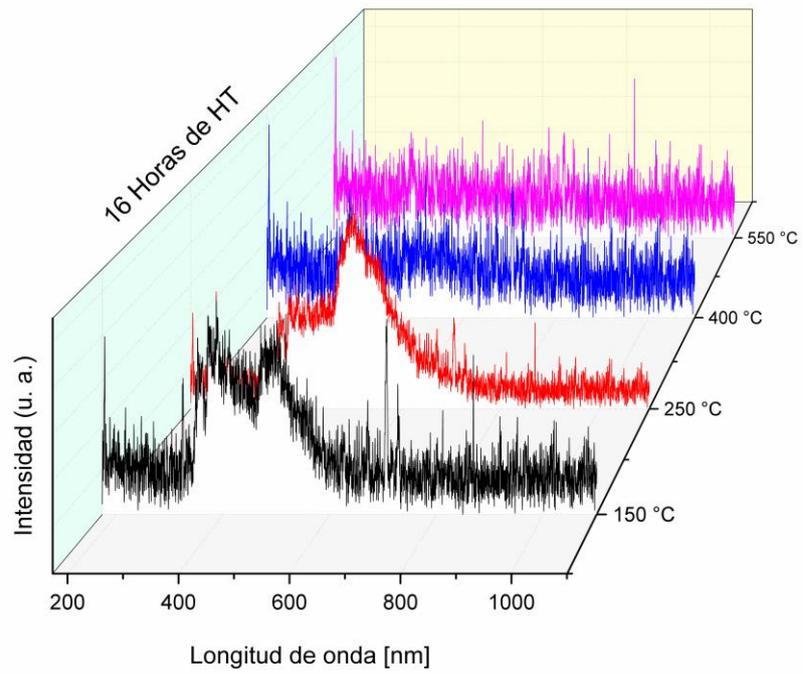


Figura E. 12 - Muestras sintetizadas durante 16 hs de hidrotermal con annealing a distintas temperaturas.

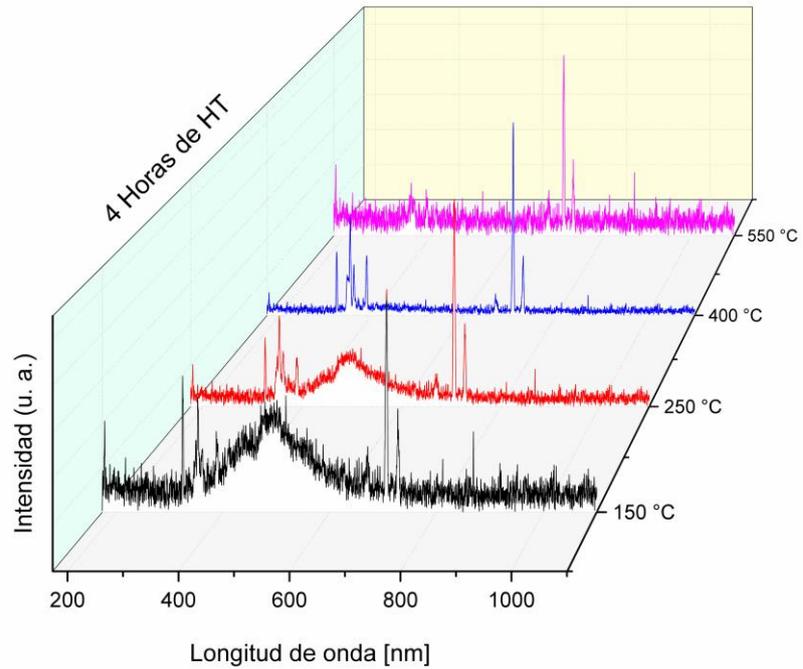


Figura E. 13 - Muestras del sobrenadante de la síntesis de 4 hs de hidrotermal con annealing a distintas temperaturas.

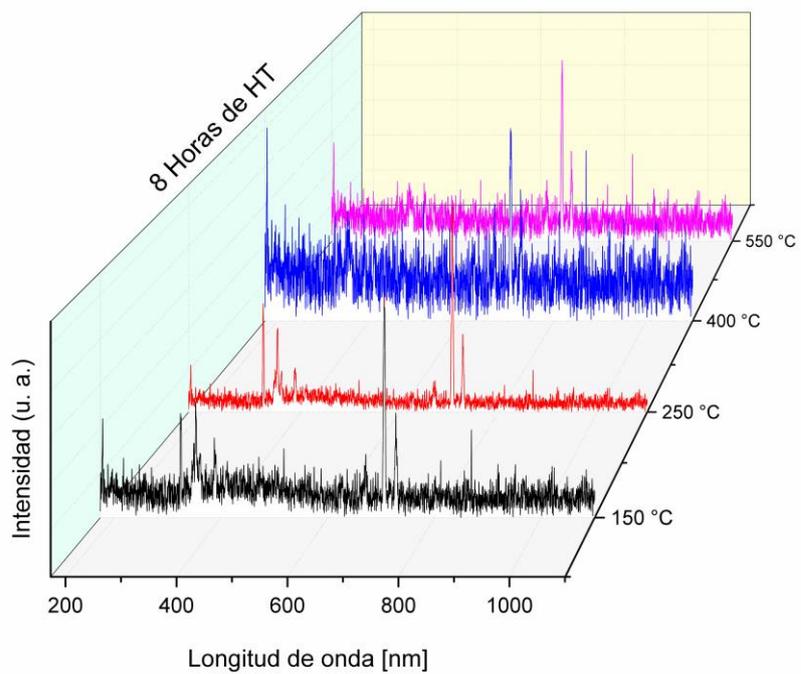


Figura E. 14 - Muestras del sobrenadante de la síntesis de 8 hs de hidrotermal con annealing a distintas temperaturas.

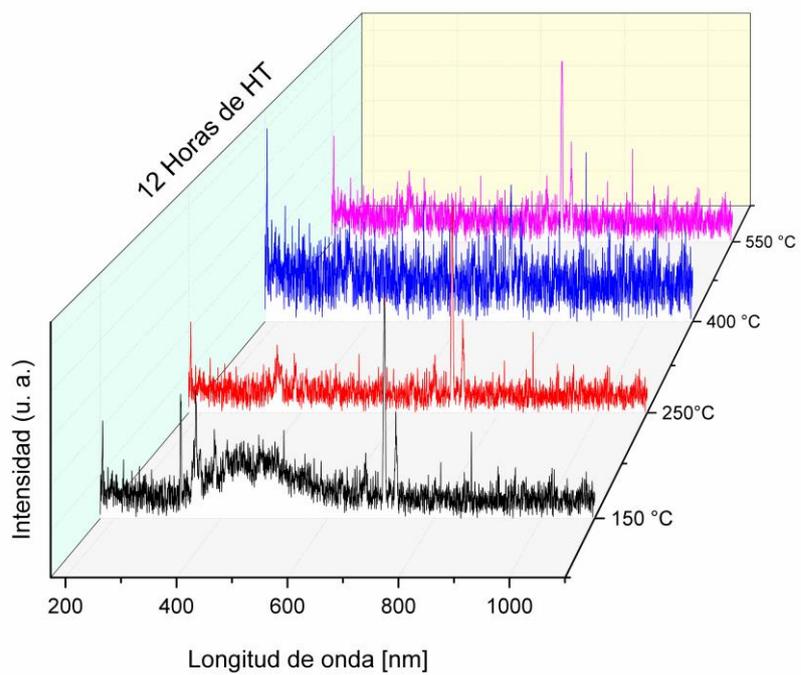


Figura E. 15 - Muestras del sobrenadante de la síntesis de 12 hs de hidrotermal con annealing a distintas temperaturas.

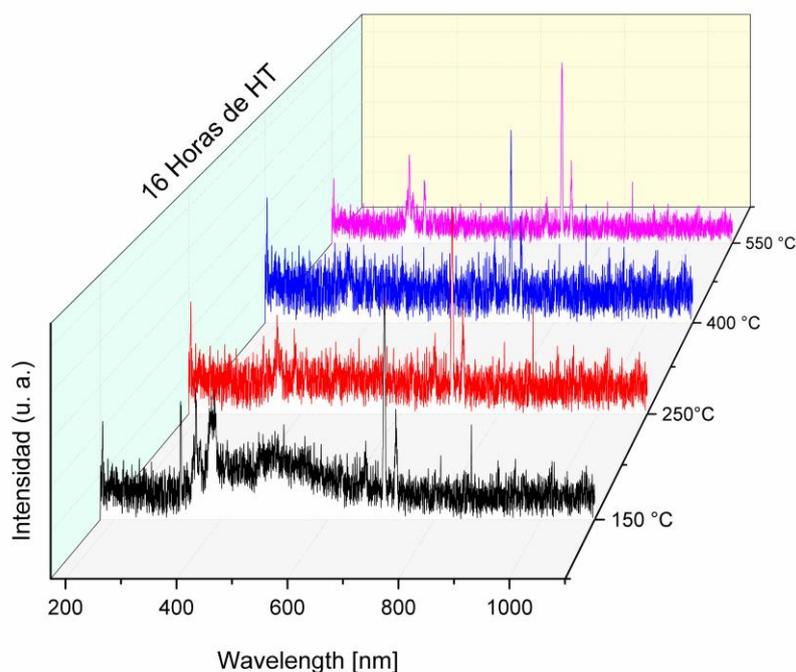


Figura E. 16 - Muestras del sobrenadante de la síntesis de 16 hs de hidrotérmal con annealing a distintas temperaturas.

## Discusión

Como puede observarse, los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente no son concluyentes, de hecho, prácticamente no se mide más que ruido en la mayoría de los casos. Para la muestra de sobrenadante de 16 *hs* de síntesis y 150°C de “annealing”, se puede observar que en distintas zonas de la misma muestra se miden espectros diferentes. Una de estas zonas tiene un espectro con una fuerte emisión en 380nm y en el rango del color verde, lo cual nos sugiere que en esa zona de la muestra hay una impureza de *ZnO*, la misma puede provenir tanto del horno tubular donde se hizo el tratamiento térmico como del autoclave de hidrotérmal (creo que no viene del autoclave ya que las nanoestructuras crecidas por hidrotérmal prácticamente no fotoluminescen en el visible). Hay unos picos de emisión en 705 *nm* y 730 *nm* que se repiten, en distintas intensidades, en todas las muestras. Los mismos tienen una energía levemente menor que la mitad de los fotones que emite el láser. Estos picos pueden deberse a un máximo de difracción de 2do orden de la luz del láser dentro del espectrómetro por lo cual fueron descartados.

Además, en todos los casos se ve que las muestras de 400°C y 550°C tienen un comportamiento similar y claramente distinto a las de 250°C y 150°C, esto nos sugiere que al igual que en el trabajo de [203] a temperaturas de annealing 250°C o menores lo que tenemos

es  $Ni(OH)_2$  en fase hexagonal y que recién para annealings con temperaturas de  $300^\circ C$  o más, tenemos  $NiO$  en fase fcc.

## Muestras de CNT depositadas mediante AC-EPD

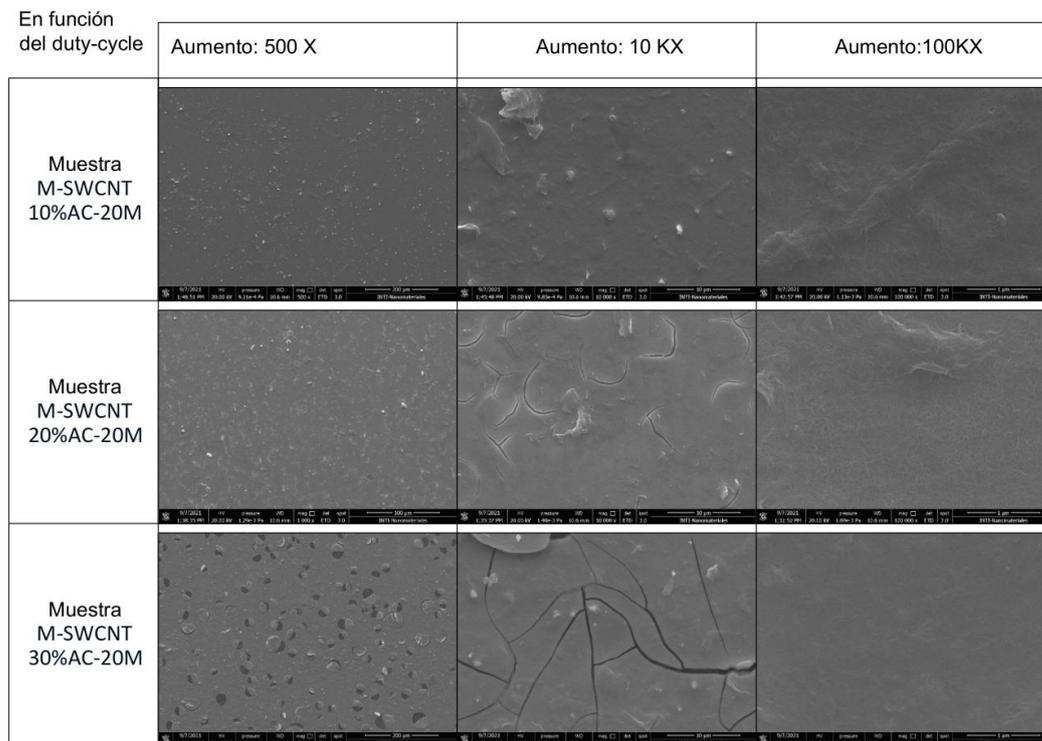


Figura E. 17 - Muestras AC-EPD en función del ciclo de trabajo de la función de onda.

Como puede verse en la fig. 1, hay algunas grietas en la película SWCNT cuyo tamaño depende del ciclo de trabajo siendo inexistente al 10 %, alrededor de 10  $\mu\text{m}$  para el 20 % y totalmente agrietado al 30 %. Pero estos resultados no son concluyentes sobre la profundidad de las grietas, es imposible decir, solo a partir de ellos, si la grieta es solo en la película SWCNT o si es tan profunda como la película de Pt. Con este enfoque se realizaron mediciones de EDS y se obtuvo el siguiente reporte.

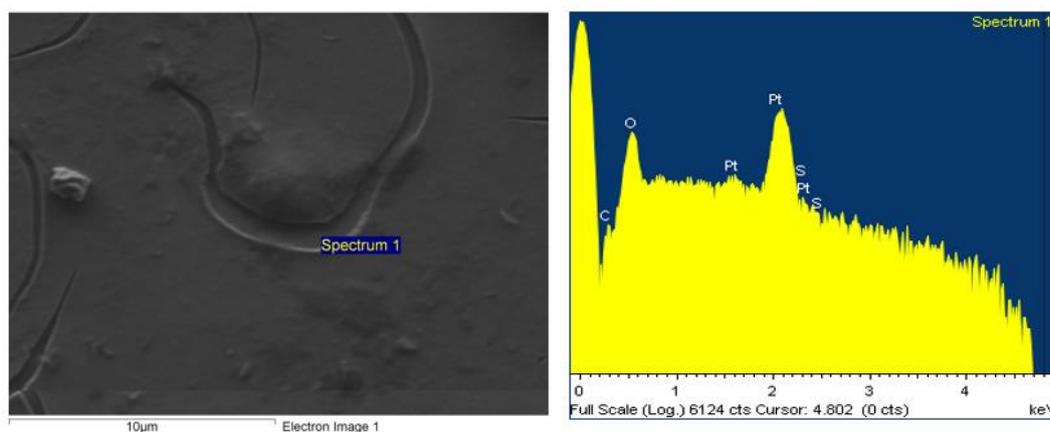


Figura E. 18 - Espectro de EDS, dentro de la grieta en la muestra de AC-EPD 20%. Se mide 0%at de C, 9,99%at de O y 90%at de Pt.

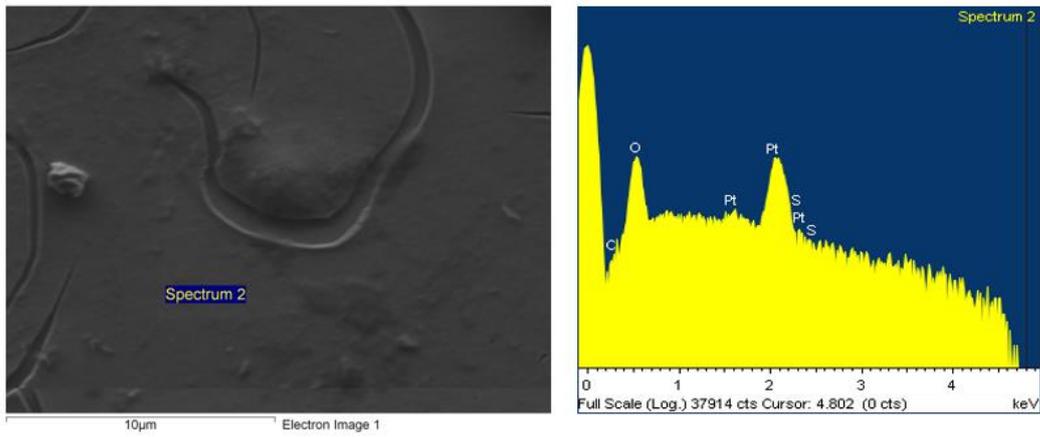


Figura E. 19 - Muestra AC-EPD 20%, pero con el spot de EDS afuera de la grieta. Se mide 0,53%at de C, 17,09%at de O y 82,38%at de Pt.

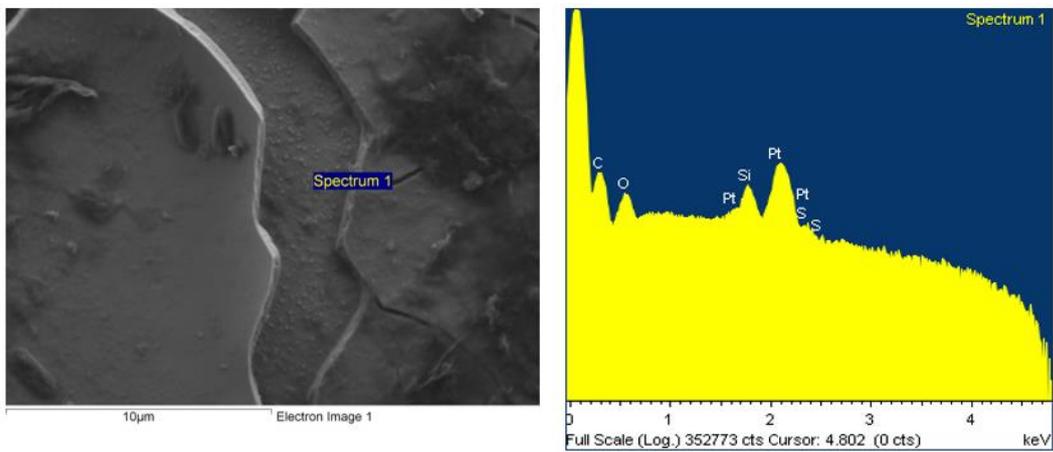


Figura E. 20 - Muestra AC-EPD 30% dentro de la grieta. Se mide 14.60%at de C, 3.39%at de O y 76.79%at de Pt.

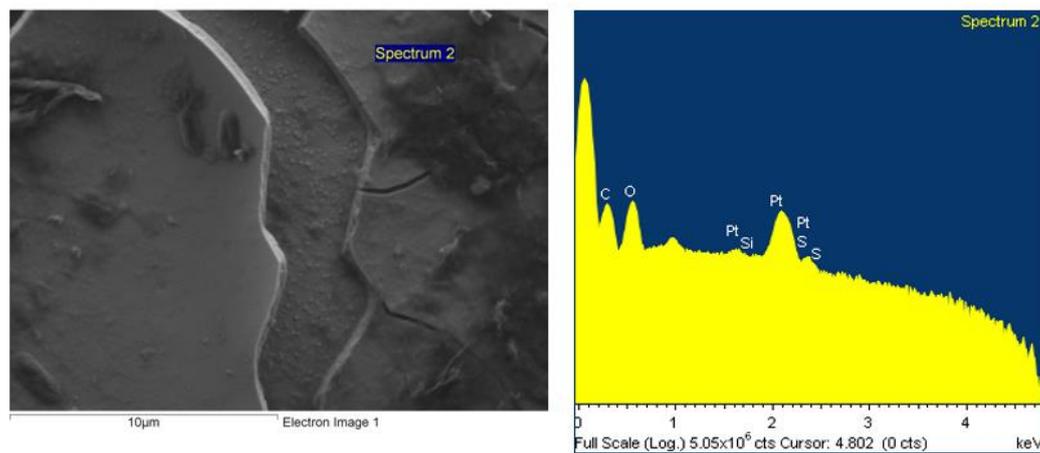


Figura E. 21 - Muestra AC-EPD 30% afuera de la grieta. Se mide 19.49%at de C, 14.26%at de O y 66.26%at de Pt.

# Apéndice F: Aportes a la comunidad científica derivados de este trabajo de tesis

A continuación, se muestra una lista de los aportes a la comunidad científica realizados por el autor de esta tesis durante el tiempo de esta.

## Presentaciones en congresos:

- **P. Alastuey**, O. Marin, D. Comedi y M. Tirado, “Estudio de  $Zn_xNi_{1-x}O$  sintetizado por sol-gel: separación de fases y supresión de la emisión visible”, 102 Reunión Nacional de Físicos, Asociación Física Argentina, La Plata, Buenos Aires, Argentina, Octubre de 2017.
- D. Comedi; M. Tirado; O. Marin; S. Real; M. Carrillo; N. Vega; V. González Lemus; E. Tossi; O. Espíndol; **P. Alastuey**; C. Jerez., “ZnO nanostructures: growth, properties and their application in devices”, 10th International German-Japanese Symposium on Nanostructures, Wenden, Germany, from March 4th to 7th of 2018, Poster and Oral presentation: Dra. Mónica Tirado
- **P. Alastuey**, G. Toquer, D. Comedi, M. Tirado, “Absorbente solar selectivo tipo tandem basado en nanotubos de carbón de monocapa sobre sustratos de silicio recubiertos con platino”, 2do Encuentro Científico de Investigadores de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán: ECIFACET 2019, San Miguel de Tucumán from April 25th to 26th of 2019
- **P. Alastuey**, Oscar Marin, David Comedi, Mónica Tirado, “Eliminación de la emisión en visible, separación de fases y aumento del acople electrón-fonón en  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sintetizado por sol-gel”, XIX National Meeting of Surface and Nanostructured Materials, Topic: Nanomaterials, Parque Tecnológico Miguelete, Buenos Aires, Argentina from June 5th to 7th 2019
- **P. Alastuey**, G. Toquer, D. Comedi, M. Tirado, “Tandem selective solar absorbers based on carbon nanotubes/Pt/Si”, XIX National Meeting of Surface and Nanostructured Materials, Topic: Nanomaterials, Parque Tecnológico Miguelete, Buenos Aires, Argentina from June 5th to 7th 2019
- **P. Alastuey**, Oscar Marin, Ezequiel Tosi, Joseba Orive, Edgar Mosquera, Conferencia Guillermo Zampieri, Sergio Suárez, David Comedi, Mónica Tirado, “Study of the incorporation of  $Ni^{+2}$  into the ZnO lattice synthesized by sol-gel: separation of phases and suppression of

visible emission”, 14<sup>th</sup> International Conference on Advanced Nano Materials, Topic: Nanomaterials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal from July 17th to 19th 2019 (Oral presentation: Dra. Mónica Tirado)

- **P. Alastuey**, G. Toquer, D. Comedi, M. Tirado, “Fabricación y Conferencia caracterización de celda solar fototérmica basada en SWCNT/Pt”, 2do Workshop "Nanomateriales para la Energía y el Medio Ambiente", Instituto de Nanociencia y Nanotecnología CNEA-CONICET, Centro Atómico Constituyentes, Buenos Aires, Argentina from August 29th to 30 th of 2019, (Oral Presentatio: Lic. Patricio Alastuey)
- **P. Alastuey** “Fabricación y caracterización de películas delgadas absorbentes solares selectivas basadas en nanotubos de carbono”, XXVII International Meeting of Young Researchers Montevideo’s Group Association of Universities – AUGM, from October 23th to 25th of 2019, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Brasil,
- Nadia Vega, Silvina Real, Gustavo Grinblat, Omar Espíndola, **Patricio Alastuey**, Priscila Zelaya, Cecilia Jerez, Ezequiel Tosi, Miguel Carrillo, Oscar Marin, Mónica Tirado, David Comedi, “ZnO nanowires: growth, properties and their application in devices”, The 5th EMN Mauritius Meeting 2019: Computation, Theory and Nanowires, Port Louis, Mauritius, from November 26th to 30th of 2019, (Oral presentation: Dra. Mónica Tirado).  
<http://emnmeeting.org/2019-nanowires/>
- Alastuey, Patricio; Marin, Óscar; Comedi, David; Tirado, Mónica, "Síntesis de films de ZnO dopado con aluminio AZO mediante la técnica de sol-gel". Encuentro Científico de Investigadores de la FACET de la Universidad Nacional de Tucumán: ECIFACET 2021, San Miguel de Tucumán del 23 al 27 de agosto de 2021 (Modalidad e-poster P. Alastuey).  
[https://drive.google.com/open?id=1vocWqVOVOII-C\\_nP9W9lwFN07xCtjfQX](https://drive.google.com/open?id=1vocWqVOVOII-C_nP9W9lwFN07xCtjfQX)
- G. Toquer, F. Didier, P. Alastuey, M. Tirado, X. Deschanel, "Selective absorbers based on carbon nanotube coating from Electrophoretic Deposition". Electrophoretic Deposition VII: Fundamentals and Applications (EPD 2022), Santa Fe, USA, del 30 de octubre al 3 de noviembre de 2022 (Presentación Oral G. Toquer).  
<https://dc.engconfintl.org/epdvii/18>
- Priscila Zelaya, Patricio Alastuey, Omar Espíndola, Silvina Real, Nadia Vega, Oscar Marin, David Comedi, Mónica Tirado, "Síntesis de nanomateriales y su aplicación en dispositivos". XXIII JORNADAS CIENTÍFICAS Y ENCUENTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES: "AUGUSTO E. PALAVECINO", del 16 al 17 de diciembre de 2022, en San Miguel de Tucumán. (Conferencista Invitada: Dra. Mónica Tirado).

<https://www.youtube.com/watch?v=J7aP9hDVcIk>

#### Artículos publicados en revistas científicas:

- Oscar Marin, **Patricio Alastuey**, Ezequiel Tosi, Joseba Orive, Edgar Mosquera, Guillermo Zampieri, Sergio Suáreze, David Comedi, Mónica Tirado. “Suppression of the green emission, texturing, solute-atom diffusion and increased electron-phonon coupling induced by Ni in sol-gel ZnNiO thin films”. Applied Surface Science 456 (2018) 771–780.
- Ovejero, Martin; Parentis, Ulises; **Alastuey, Patricio** y Gómez Marigliano, Ana Clelia “Diseño de dispositivo para deposición metálica homogénea”, INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA, Argentina, ISSN: 1853-6662 (2020), n. 6, p. 265-273
- F.Didier, **P.Alastuey**, M.Tirado, M.Odorico, X.Deschanel G.Toquer “Solar absorbers based on electrophoretically deposited carbon nanotubes using pyrocatechol violet as a charging agent” Thin Solid Films v. 764 (2023), 139614.
- **P.Alastuey**, D. Pais, D. Comedi, M.Tirado y O. Marín “On the properties of NiO powders obtained by different wet chemical methods and Calcination” Journal of the American Ceramic Society, Agosto 2023, doi: 10.1111/jace.19433.

#### Artículos de difusión de la ciencia:

- <https://www.telam.com.ar/notas/202301/617036-paneles-fototermicos-tucuman-nanotecnologia.html#:~:text=La%20ventaja%20de%20este%20material,los%20materiales%20conocidos%20hasta%20hoy.>
- <https://www.universidad.com.ar/desarrollan-paneles-fototermicos-mas-eficientes-que-los-del-mercado>
- <https://codigobaires.com.ar/cientificos-argentinos-mejores-paneles-solares/>
- [https://www.eltucumano.com/noticia/actualidad/287770/orgullo-tucumano-desarrollan-paneles-fototermicos-que-podria-reemplazar-a-las-garrapas?utm\\_medium=Social&utm\\_source=Facebook&fbclid=IwAR1FR96al4V7TA\\_JcH9ax9ZmhEizm7J2orPj3JrVLaeOGsNILgaYmgMF9J4#Echobox=1673979652](https://www.eltucumano.com/noticia/actualidad/287770/orgullo-tucumano-desarrollan-paneles-fototermicos-que-podria-reemplazar-a-las-garrapas?utm_medium=Social&utm_source=Facebook&fbclid=IwAR1FR96al4V7TA_JcH9ax9ZmhEizm7J2orPj3JrVLaeOGsNILgaYmgMF9J4#Echobox=1673979652)
- <https://www.autobild.es/noticias/desarrollan-nanomateriales-permiten-paneles-solares-sean-eficientes-1189916>

- <https://nexosdigital.com.ar/2023/01/18/orgullo-tucumano-desarrollan-paneles-fototermicos-que-podria-reemplazar-a-las-energias-tradicionales/>
- <https://mase.lmneuquen.com/tucuman/tucuman-desarrollan-paneles-fototermicos-mas-eficientes-n986005>

## Bibliografía

- [1] C. A. Covarrubias Gordillo, F. J. Medellín Rodríguez, C. A. Ávila Orta, J. G. Martínez Colunga, y V. J. Cruz Delgado, «Nanotecnología aplicada en calentadores solares: un beneficio para la sociedad», *Revista Digital Universitaria*, vol. 23, n.º 3, may 2022, doi: 10.22201/cuaieed.16076079e.2022.23.3.5.
- [2] P. Buffat, J. B.-P. review A, y undefined 1976, «Size effect on the melting temperature of gold particles», *APS*, Accedido: 29 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRevA.13.2287>
- [3] D. Astruc, Ed., *Nanoparticles and Catalysis*. Wiley, 2007. doi: 10.1002/9783527621323.
- [4] «Nanotecnología - Wikipedia, la enciclopedia libre». Accedido: 29 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Nanotecnolog%C3%ADa>
- [5] R. Saini, S. Saini, y S. Sharma, «Nanotechnology: The future medicine», *J Cutan Aesthet Surg*, vol. 3, n.º 1, p. 32, 2010, doi: 10.4103/0974-2077.63301.
- [6] G. M. Lin, M. Shang, y W. G. Zhang, «Research on Nanomaterials and its Latest Application», *Adv Mat Res*, vol. 912-914, pp. 305-308, abr. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.912-914.305.
- [7] O. Marin, G. Grinblat, A. M. Gennaro, M. Tirado, R. R. Koropecski, y D. Comedi, «On the origin of white photoluminescence from ZnO nanocones/porous silicon heterostructures at room temperature», *Superlattices Microstruct*, vol. 79, pp. 29-37, mar. 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2014.12.016.
- [8] I. Thomas, «Semiconductor Nanostructures: quantum states and electronic transport», 2010.
- [9] M. Quintili, «Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño», *Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos*, n.º 42, pp. 125-155, 2012, Accedido: 29 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: [http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1853-35232012000400010&lng=es&nrm=iso&tlng=es](http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1853-35232012000400010&lng=es&nrm=iso&tlng=es)
- [10] S. Assefa, F. Xia, y Y. A. Vlasov, «Reinventing germanium avalanche photodetector for nanophotonic on-chip optical interconnects», *Nature*, vol. 464, n.º 7285, pp. 80-84, 2010.

- [11] T. Ito y S. Okazaki, «Pushing the limits of lithography», *Nature*, vol. 406, n.º 6799, pp. 1027-1031, 2000.
- [12] C. Vieu *et al.*, «Electron beam lithography: resolution limits and applications», *Appl Surf Sci*, vol. 164, n.º 1-4, pp. 111-117, 2000.
- [13] Q. Zhang, S. A. Jenekhe, y G. Cao, «Chemical Modification on Hierarchically Structured ZnO Films for Energy Conversion Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells», *MRS Proceedings*, vol. 1102, pp. 1102-LL06-08, feb. 2008, doi: 10.1557/PROC-1102-LL06-08.
- [14] N. S. Goroff, «Mechanism of fullerene formation», *Acc Chem Res*, vol. 29, n.º 2, pp. 77-83, 1996.
- [15] I. Berlanga Mora, «Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D», 2013.
- [16] V. V Pokropivny y V. V Skorokhod, «Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science», *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, n.º 5-8, pp. 990-993, 2007.
- [17] G. A. Ozin, I. Manners, S. Fournier-Bidoz, y A. Arsenault, «Dream nanomachines», *Advanced Materials*, vol. 17, n.º 24, pp. 3011-3018, 2005.
- [18] S. Griffin *et al.*, «Natural Nanoparticles: A Particular Matter Inspired by Nature», *Antioxidants*, vol. 7, n.º 1, p. 3, dic. 2017, doi: 10.3390/antiox7010003.
- [19] K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, y K. Makino, «A novel method for synthesis of silica nanoparticles», *J Colloid Interface Sci*, vol. 289, n.º 1, pp. 125-131, sep. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.02.019.
- [20] S. Yu, Y. Yin, y J. Liu, «Silver nanoparticles in the environment», *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 15, n.º 1, pp. 78-92, 2013, doi: 10.1039/C2EM30595J.
- [21] M. Ruscello *et al.*, «Nanocomposite of nickel oxide nanoparticles and polyethylene oxide as printable hole transport layer for organic solar cells», *Sustain Energy Fuels*, vol. 3, n.º 6, pp. 1418-1426, 2019, doi: 10.1039/C9SE00216B.
- [22] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, y W. E. Buhro, «Two-versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots», *Nat Mater*, vol. 2, n.º 8, pp. 517-520, 2003.

- [23] T. Trindade, P. O'Brien, y N. L. Pickett, «Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives», *Chemistry of Materials*, vol. 13, n.º 11, pp. 3843-3858, 2001.
- [24] C. N. R. Rao y A. Govindaraj, *Nanotubes and nanowires*, vol. 18. Royal Society of Chemistry, 2011.
- [25] N. C. Vega *et al.*, «ZnO nanowire co-growth on SiO<sub>2</sub> and C by carbothermal reduction and vapour advection», *Nanotechnology*, vol. 23, n.º 27, p. 275602, 2012.
- [26] G. S. Grinblat, F. Bern, J. Barzola Quiquia, M. C. Tirado, D. M. Comedi, y P. Esquinazi, «Electrical properties and luminescence of single ZnO/MgO core/shell nanowires», 2014.
- [27] B. Voloskiy *et al.*, «Metal-organic framework templated synthesis of ultrathin, well-aligned metallic nanowires», *ACS Nano*, vol. 9, n.º 3, pp. 3044-3049, 2015.
- [28] C. Sandoval, O. Marin, S. Real, D. Comedi, y M. Tirado, «Electrophoretic deposition of ZnO nanostructures: Au nanoclusters on Si substrates induce self-assembled nanowire growth», *Materials Science and Engineering: B*, vol. 187, pp. 21-25, 2014.
- [29] Y. L. Kim *et al.*, «Hybrid architecture of rhodium oxide nanofibers and ruthenium oxide nanowires for electrocatalysts», *J Alloys Compd*, vol. 663, pp. 574-580, 2016.
- [30] J. Li y E. Traversa, «Sensors Based on Nanotechnology 3», The Electrochemical Society, 2008.
- [31] W. Pan *et al.*, «An efficiency of 14.29% and 13.08% for 1 cm<sup>2</sup> and 4 cm<sup>2</sup> flexible organic solar cells enabled by sol-gel ZnO and ZnO nanoparticle bilayer electron transporting layers», *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, n.º 31, pp. 16889-16897, 2021.
- [32] R. Tenne y A. K. Zettl, «Nanotubes from inorganic materials», en *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer, 2001, pp. 81-112.
- [33] G. F. Ortiz, I. Hanzu, P. Lavela, J. L. Tirado, P. Knauth, y T. Djenizian, «Novel fabrication technologies of 1D TiO<sub>2</sub> nanotubes, vertical tin and iron-based nanowires for Li-ion microbatteries», *Int J Nanotechnol*, vol. 9, n.º 3-7, pp. 260-294, 2012, doi: 10.1504/IJNT.2012.045331.

- [34] S. Liu, H. Li, L. Zhang, y Q. Guo, «Pulsed electrodeposition of carbon nanotubes-hydroxyapatite nanocomposites for carbon/carbon composites», *Ceram Int*, vol. 42, n.º 14, pp. 15650-15657, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.020.
- [35] A. Bianco, K. Kostarelos, C. D. Partidos, y M. Prato, «Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes», *Chemical Communications*, n.º 5, pp. 571-577, feb. 2005, doi: 10.1039/B410943K.
- [36] J. N. Coleman, U. Khan, y Y. K. Gun'ko, «Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes», *Advanced Materials*, vol. 18, n.º 6, pp. 689-706, mar. 2006, doi: 10.1002/ADMA.200501851.
- [37] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, y W. A. De Heer, «Carbon nanotubes - The route toward applications», *Science (1979)*, vol. 297, n.º 5582, pp. 787-792, ago. 2002, doi: 10.1126/SCIENCE.1060928.
- [38] C. Du y N. Pan, «Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition», *J Power Sources*, vol. 160, n.º 2, pp. 1487-1494, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.092.
- [39] B. Kozinsky y N. Marzari, «Static Dielectric Properties of Carbon Nanotubes from First Principles», *Phys Rev Lett*, vol. 96, n.º 16, p. 166801, abr. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.166801.
- [40] I. Jeon, R. Xiang, A. Shawky, Y. Matsuo, y S. Maruyama, «Solar Cells: Single-Walled Carbon Nanotubes in Emerging Solar Cells: Synthesis and Electrode Applications (Adv. Energy Mater. 23/2019)», *Adv Energy Mater*, vol. 9, n.º 23, p. 1970091, jun. 2019, doi: 10.1002/aenm.201970091.
- [41] M. Atiqur Rahman *et al.*, «Synergistic Strengthening in Graphene Oxide and Oxidized Single-walled Carbon Nanotube Hybrid Material for use as Electrolytes in Proton Exchange Membrane Fuel Cells», *Chem Asian J*, vol. 17, n.º 14, jul. 2022, doi: 10.1002/asia.202200376.
- [42] F. Vietmeyer, B. Seger, y P. V. Kamat, «Anchoring ZnO Particles on Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes. Excited State Interactions and Charge Collection», *Advanced Materials*, vol. 19, n.º 19, pp. 2935-2940, oct. 2007, doi: 10.1002/adma.200602773.

- [43] J. K. Salem, T. M. Hammad, y R. R. Harrison, «Synthesis, structural and optical properties of Ni-doped ZnO micro-spheres», *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, n.º 5, pp. 1670-1676, 2013, doi: 10.1007/s10854-012-0994-0.
- [44] T. Yamamoto, T. Shiosaki, y A. Kawabata, «Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering», *J Appl Phys*, vol. 51, n.º 6, pp. 3113-3120, 1980.
- [45] S. Choopun *et al.*, «Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire», *Appl Phys Lett*, vol. 75, n.º 25, pp. 3947-3949, 1999.
- [46] M. A. Martinez, J. Herrero, y M. T. Gutierrez, «Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells», *Solar energy materials and solar cells*, vol. 45, n.º 1, pp. 75-86, 1997.
- [47] I. Ayoub *et al.*, «Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials», *Nanotechnol Rev*, vol. 11, n.º 1, pp. 575-619, ene. 2022, doi: 10.1515/ntrev-2022-0035.
- [48] L. D'Amario, J. Föhlinger, G. Boschloo, y L. Hammarström, «Unveiling hole trapping and surface dynamics of NiO nanoparticles», *Chem Sci*, vol. 9, n.º 1, pp. 223-230, 2018, doi: 10.1039/C7SC03442C.
- [49] A. Akkaya, B. Şahin, R. Aydın, H. Çetin, y E. Ayyıldız, «Solution-processed nanostructured ZnO/CuO composite films and improvement its physical properties by lustrous transition metal silver doping», *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, n.º 17, pp. 14400-14410, sep. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03999-z.
- [50] D. C. Joshi, K. Dasari, S. Nayak, R. Palai, P. Suresh, y S. Thota, «Localized Charge Carrier Transport Properties of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O/NiO Two-Phase Composites», *J Electron Mater*, vol. 45, n.º 4, pp. 2059-2065, 2016, doi: 10.1007/s11664-015-4243-1.
- [51] M. Zhong *et al.*, «Effect of oxygen vacancy induced by pulsed magnetic field on the room-temperature ferromagnetic Ni-doped ZnO synthesized by hydrothermal method», *J Alloys Compd*, vol. 675, pp. 286-291, ago. 2016, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.03.062.

- [52] A. Hayat *et al.*, «Nickel Oxide Nano-Particles on 3D Nickel Foam Substrate as a Non-Enzymatic Glucose Sensor», *J Electrochem Soc*, vol. 166, n.º 15, pp. B1602-B1611, nov. 2019, doi: 10.1149/2.0491915jes.
- [53] M. Assefi, S. Maroufi, Y. Yamauchi, y V. Sahajwalla, «Core–Shell Nanocatalysts of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiO Shells from New (Discarded) Resources: Sustainable Recovery of Cobalt and Nickel from Spent Lithium-Ion Batteries, Ni–Cd Batteries, and LCD Panel», *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, n.º 23, pp. 19005-19014, dic. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b04618.
- [54] W. Qi, J. G. Shapter, Q. Wu, T. Yin, G. Gao, y D. Cui, «Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives», *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, n.º 37, pp. 19521-19540, 2017, doi: 10.1039/C7TA05283A.
- [55] M. I. Pintor-Monroy, B. L. Murillo-Borjas, M. Catalano, y M. A. Quevedo-Lopez, «Controlling Carrier Type and Concentration in NiO Films To Enable *in Situ* PN Homojunctions», *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, n.º 30, pp. 27048-27056, jul. 2019, doi: 10.1021/acscami.9b04380.
- [56] J. Ryu, S. Yoon, J. Park, S. M. Jeong, y D.-W. Kang, «Fabrication of nickel oxide composites with carbon nanotubes for enhanced charge transport in planar perovskite solar cells», *Appl Surf Sci*, vol. 516, p. 146116, jun. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146116.
- [57] H. Yamane y M. Kobayashi, «Differential type giant magnetoresistive memory using spin-valve film with a NiO pinning layer», *J Appl Phys*, vol. 83, n.º 9, pp. 4862-4868, 1998.
- [58] H. Sato, T. Minami, S. Takata, y T. Yamada, «Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering», *Thin Solid Films*, vol. 236, n.º 1-2, pp. 27-31, 1993.
- [59] M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, y S. Yamada, «Preparation and electrochromic properties of RF-sputtered NiOx films prepared in Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> atmosphere», *Jpn J Appl Phys*, vol. 33, n.º 12R, p. 6656, 1994.
- [60] C. G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.
- [61] I. Hotovy, J. Huran, y L. Spiess, «Characterization of sputtered NiO films using XRD and AFM», *J Mater Sci*, vol. 39, n.º 7, pp. 2609-2612, 2004.

- [62] L. Dimesso, «Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications», en *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 1-22. doi: 10.1007/978-3-319-19454-7\_123-1.
- [63] S. Sagadevan y J. Podder, «Investigations on structural, optical, morphological and electrical properties of nickel oxide nanoparticles», *International Journal of Nanoparticles*, vol. 8, n.º 3/4, p. 289, 2015, doi: 10.1504/IJNP.2015.073731.
- [64] Z. Xuping y C. Guoping, «The microstructure and electrochromic properties of nickel oxide films deposited with different substrate temperatures», *Thin Solid Films*, vol. 298, n.º 1-2, pp. 53-56, 1997.
- [65] E. Fujii, A. Tomozawa, H. T. H. Torii, y R. T. R. Takayama, «Preferred orientations of NiO films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition», *Jpn J Appl Phys*, vol. 35, n.º 3A, p. L328, 1996.
- [66] W. Y. W. Yeh y M. M. M. Matsumura, «Chemical vapor deposition of nickel oxide films from bis- $\pi$ -cyclopentadienyl-nickel», *Jpn J Appl Phys*, vol. 36, n.º 11R, p. 6884, 1997.
- [67] K. Eller, E. Henkes, R. Roszbacher, y H. Höke, «Amines, Aliphatic», en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. doi: 10.1002/14356007.a02\_001.
- [68] D. P. Birnie, «Spin Coating Technique», en *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Boston, MA: Springer US, 2004, pp. 49-55. doi: 10.1007/978-0-387-88953-5\_4.
- [69] S.-C. Pang, M. A. Anderson, y T. W. Chapman, «Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide», *J Electrochem Soc*, vol. 147, n.º 2, p. 444, 2000, doi: 10.1149/1.1393216.
- [70] C. Cheng, G. Xu, H. Zhang, y Y. Luo, «Hydrothermal synthesis Ni-doped ZnO nanorods with room-temperature ferromagnetism», *Mater Lett*, vol. 62, n.º 10-11, pp. 1617-1620, abr. 2008, doi: 10.1016/J.MATLET.2007.09.035.
- [71] Y. Liu *et al.*, «Structural and photoluminescent properties of Ni doped ZnO nanorod arrays prepared by hydrothermal method», *Appl Surf Sci*, vol. 257, n.º 15, pp. 6540-6545, may 2011, doi: 10.1016/J.APSUSC.2011.02.074.

- [72] L. Xu *et al.*, «3D Flowerlike  $\alpha$ -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method», *Chemistry of Materials*, vol. 20, n.º 1, pp. 308-316, ene. 2008, doi: 10.1021/cm702207w.
- [73] V. V. Pathak, A. Rai, S. K. Shukla, S. Jangra, y S. Tiwari, «Prospects of iron oxide nanomaterial for remediation of wastewater», en *Functionalized Nanomaterials Based Devices for Environmental Applications*, Elsevier, 2021, pp. 261-273. doi: 10.1016/B978-0-12-822245-4.00012-X.
- [74] B. Neirinck, J. Fransaer, O. Van der Biest, y J. Vleugels, «Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD)», *Electrochem commun*, vol. 11, n.º 1, pp. 57-60, ene. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2008.10.028.
- [75] Cao, «Growth of Oxide Nanorod Arrays through Sol Electrophoretic Deposition», *J Phys Chem B*, vol. 108, n.º 52, pp. 19921-19931, dic. 2004, doi: 10.1021/jp040492s.
- [76] F. Didier, P. Alastuey, M. Tirado, M. Odorico, X. Deschanel, y G. Toquer, «Solar absorbers based on electrophoretically deposited carbon nanotubes using pyrocatechol violet as a charging agent», *Thin Solid Films*, vol. 764, p. 139614, ene. 2023, doi: 10.1016/j.tsf.2022.139614.
- [77] S. A. Ahualli Yapur, «Propiedades electrocinéticas de suspensiones coloidales concentradas», 2008.
- [78] J. Lyklema, «Principles of the stability of lyophobic colloidal dispersions in non-aqueous media», *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 2, n.º 2, pp. 67-114, jul. 1968, doi: 10.1016/0001-8686(68)85001-8.
- [79] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, y J. Lyklema, «Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena», *J Colloid Interface Sci*, vol. 309, n.º 2, pp. 194-224, may 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2006.12.075.
- [80] S. C. Real, «Fabricación de nanoestructuras semiconductoras mediante deposición electroforética», Tesis Doctoral, FACET, Tucumán, Argentina, 2017.
- [81] R. J. Hunter, B. R. Midmore, y H. Zhang, «Zeta Potential of Highly Charged Thin Double-Layer Systems», *J Colloid Interface Sci*, vol. 237, n.º 1, pp. 147-149, may 2001, doi: 10.1006/jcis.2001.7423.
- [82] ETH University, «<http://www.microscopy.ethz.ch/sem.htm>.»

- [83] L. D. Sappia *et al.*, «Nanostructured ZnO films: A study of molecular influence on transport properties by impedance spectroscopy», *Materials Science and Engineering: B*, vol. 200, pp. 124-131, oct. 2015, doi: 10.1016/j.mseb.2015.06.005.
- [84] S. Limandri, C. Olivares, L. Rodriguez, G. Bernardi, y S. Suárez, «PIXE facility at Centro Atómico Bariloche», *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, vol. 318, pp. 47-50, ene. 2014, doi: 10.1016/j.nimb.2013.06.058.
- [85] M. Manabeng, B. S. Mwanemwa, R. O. Ocaya, T. E. Motaung, y T. D. Malevu, «A Review of the Impact of Zinc Oxide Nanostructure Morphology on Perovskite Solar Cell Performance», *Processes*, vol. 10, n.º 9, p. 1803, sep. 2022, doi: 10.3390/pr10091803.
- [86] N. Tiwari *et al.*, «Advances and Potentials of NiO<sub>x</sub> Surface Treatments for p-i-n Perovskite Solar Cells», *Solar RRL*, vol. 6, n.º 3, p. 2100700, mar. 2022, doi: 10.1002/solr.202100700.
- [87] S. Calnan y A. N. Tiwari, «High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells», *Thin Solid Films*, vol. 518, n.º 7, pp. 1839-1849, ene. 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.09.044.
- [88] P. Kung *et al.*, «A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells», *Adv Mater Interfaces*, vol. 5, n.º 22, p. 1800882, nov. 2018, doi: 10.1002/admi.201800882.
- [89] A. S. Al-Ezzi y M. N. M. Ansari, «Photovoltaic Solar Cells: A Review», *Applied System Innovation*, vol. 5, n.º 4, p. 67, jul. 2022, doi: 10.3390/asi5040067.
- [90] F. F. Salomón *et al.*, «Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes with 2,2'-Bipyridines Having Carbonitriles as Anchoring Groups for ZnO Surfaces: Syntheses, Physicochemical Properties, and Applications in Organic Solar Cells», *Inorg Chem*, vol. 60, n.º 8, pp. 5660-5672, abr. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c03691.
- [91] A. S. Gertsen, M. F. Castro, R. R. Søndergaard, y J. W. Andreasen, «Scalable fabrication of organic solar cells based on non-fullerene acceptors», *Flexible and Printed Electronics*, vol. 5, n.º 1, p. 014004, ene. 2020, doi: 10.1088/2058-8585/ab5f57.
- [92] P. Patel y P. K. Nayak, «Research Highlights: Perovskites», *MRS Bull*, vol. 44, n.º 09, pp. 673-674, sep. 2019, doi: 10.1557/mrs.2019.212.

- [93] F. M. Rombach, S. A. Haque, y T. J. Macdonald, «Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells», *Energy Environ Sci*, vol. 14, n.º 10, pp. 5161-5190, 2021, doi: 10.1039/D1EE02095A.
- [94] J. R. Manders *et al.*, «Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells», *Adv Funct Mater*, vol. 23, n.º 23, pp. 2993-3001, jun. 2013, doi: 10.1002/adfm.201202269.
- [95] Q. Wang *et al.*, «Effects of Self-Assembled Monolayer Modification of Nickel Oxide Nanoparticles Layer on the Performance and Application of Inverted Perovskite Solar Cells», *ChemSusChem*, vol. 10, n.º 19, pp. 3794-3803, oct. 2017, doi: 10.1002/cssc.201701262.
- [96] Y. Jia *et al.*, «Strong, conductive carbon nanotube fibers as efficient hole collectors», *Nanoscale Res Lett*, vol. 7, n.º 1, p. 137, dic. 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-137.
- [97] V. González, O. Marin, M. Tirado, y D. Comedi, «Metastability effects on the photoluminescence of ZnO nano-micro structures grown at low temperature and influence of the precursors on their morphology and structure», *Mater Res Express*, vol. 5, n.º 12, p. 125003, sep. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aadfc4.
- [98] P. Hosseini Vajargah, H. Abdizadeh, R. Ebrahimifard, y M. R. Golobostanfard, «Sol-gel derived ZnO thin films: Effect of amino-additives», *Appl Surf Sci*, vol. 285, pp. 732-743, nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.118.
- [99] T. Tangcharoen, W. Klysubun, y C. Kongmark, «Synthesis of nanocrystalline NiO/ZnO heterostructured composite powders by sol-gel auto combustion method and their characterizations», *J Mol Struct*, vol. 1156, pp. 524-533, mar. 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.12.019.
- [100] H. Duan *et al.*, «Non-stoichiometric NiO<sub>x</sub> nanocrystals for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 885, p. 114966, mar. 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114966.
- [101] K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. A. Elabd, y J. B. Baxter, «Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires at Near-Neutral pH Conditions without Hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the Role of HMTA in ZnO Nanowire Growth», *Langmuir*, vol. 27, n.º 7, pp. 3672-3677, abr. 2011, doi: 10.1021/la105147u.

- [102] O. Marin, V. González, M. Tirado, y D. Comedi, «Effects of methanol on morphology and photoluminescence in solvothermal grown ZnO powders and ZnO on Si», *Mater Lett*, vol. 251, pp. 41-44, sep. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.05.033.
- [103] M. Kuwa, M. Harada, R. Sato, y T. Teranishi, «Ligand-Stabilized CoO and NiO Nanoparticles for Spintronic Devices with Antiferromagnetic Insulators», *ACS Appl Nano Mater*, vol. 3, n.º 3, pp. 2745-2755, mar. 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00092.
- [104] K. Varunkumar, R. Hussain, G. Hegde, y A. S. Ethiraj, «Effect of calcination temperature on Cu doped NiO nanoparticles prepared via wet-chemical method: Structural, optical and morphological studies», *Mater Sci Semicond Process*, vol. 66, pp. 149-156, ago. 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2017.04.009.
- [105] M. H. Mamat *et al.*, «Synthesis, structural and optical properties of mesostructured, X-doped NiO (x = Zn, Sn, Fe) nanoflake network films», *Mater Res Bull*, vol. 127, p. 110860, jul. 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110860.
- [106] M. R. Ahghari, V. Soltaninejad, y A. Maleki, «Synthesis of nickel nanoparticles by a green and convenient method as a magnetic mirror with antibacterial activities», *Sci Rep*, vol. 10, n.º 1, p. 12627, jul. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-69679-4.
- [107] R. A. Ciola Amoresi *et al.*, «Pure and Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-decorated CeO<sub>2</sub> nanoparticles applied as CO gas sensor: Experimental and theoretical insights», *Ceram Int*, vol. 48, n.º 10, pp. 14014-14025, may 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.286.
- [108] K. Jouini *et al.*, «Investigation of gamma-ray irradiation induced phase change from NiO to Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for enhancing photocatalytic performance», *Optik (Stuttg)*, vol. 195, p. 163109, oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163109.
- [109] S. Dey, S. Bhattacharjee, M. G. Chaudhuri, R. S. Bose, S. Halder, y C. Kr. Ghosh, «Synthesis of pure nickel(III) oxide nanoparticles at room temperature for Cr(VI) ion removal», *RSC Adv*, vol. 5, n.º 67, pp. 54717-54726, 2015, doi: 10.1039/C5RA05810D.
- [110] J. Pan, J. Du, Y. Sun, P. Wan, X. Liu, y Y. Yang, «The change of structure and electrochemical property in the synthesis process of spherical NiOOH», *Electrochim Acta*, vol. 54, n.º 14, pp. 3812-3818, may 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.01.083.

- [111] H. S. Liu, Z. R. Zhang, Z. L. Gong, y Y. Yang, «Origin of Deterioration for LiNiO<sub>2</sub> Cathode Material during Storage in Air», *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n.º 7, p. A190, 2004, doi: 10.1149/1.1738471.
- [112] Y. Guo *et al.*, «Annealing atmosphere effect on Ni states in the thermal-decomposed NiOx films for perovskite solar cell application», *Electrochim Acta*, vol. 282, pp. 81-88, ago. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.06.019.
- [113] C. Suryanarayana, M. G. Norton, C. Suryanarayana, y M. G. Norton, *X-rays and Diffraction*. Springer, 1998.
- [114] P. Shunmuga Sundaram, T. Sangeetha, S. Rajakarthisan, R. Vijayalakshmi, A. Elangovan, y G. Arivazhagan, «XRD structural studies on cobalt doped zinc oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation method: Williamson-Hall and size-strain plot approaches», *Physica B Condens Matter*, vol. 595, p. 412342, oct. 2020, doi: 10.1016/j.physb.2020.412342.
- [115] N. Tigau, V. Ciupina, G. Prodan, G. I. Rusu, y E. Vasile, «Structural characterization of polycrystalline Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by thermal vacuum evaporation technique», *J Cryst Growth*, vol. 269, n.º 2-4, pp. 392-400, sep. 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2004.05.052.
- [116] R. W. Cairns y E. Ott, «X-Ray Studies of the System Nickel—Oxygen—Water. I. Nickelous Oxide and Hydroxide <sup>1</sup>», *J Am Chem Soc*, vol. 55, n.º 2, pp. 527-533, feb. 1933, doi: 10.1021/ja01329a013.
- [117] B. Walls *et al.*, «Nanodomain structure of single crystalline nickel oxide», *Sci Rep*, vol. 11, n.º 1, p. 3496, feb. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-82070-1.
- [118] P. Alastuey, D. P. Ospina, D. Comedi, M. Tirado, y O. Marin-Ramirez, «On the properties of NiO powders obtained by different wet chemical methods and calcination», *Journal of the American Ceramic Society*, ago. 2023, doi: 10.1111/jace.19433.
- [119] S. T. Breviglieri, E. T. G. Cavalheiro, y G. O. Chierice, «Correlation between ionic radius and thermal decomposition of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) diethanoldithiocarbamates», *Thermochim Acta*, vol. 356, n.º 1-2, pp. 79-84, ago. 2000, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00465-2.

- [120] M. Kato y K. Konashi, «Lattice parameters of (U, Pu, Am, Np)O<sub>2-x</sub>», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, n.º 1, pp. 117-121, mar. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.09.037.
- [121] N. Bala, H. K. Singh, S. Verma, y S. Rath, «Magnetic-order induced effects in nanocrystalline NiO probed by Raman spectroscopy», *Phys Rev B*, vol. 102, n.º 2, p. 024423, jul. 2020, doi: 10.1103/PhysRevB.102.024423.
- [122] J. Qiu *et al.*, «Two-dimensional correlation spectroscopy analysis of Raman spectra of NiO nanoparticles», *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 280, p. 121498, nov. 2022, doi: 10.1016/j.saa.2022.121498.
- [123] A. C. Gandhi *et al.*, «Growth mechanism and magnon excitation in NiO nanowalls», *Nanoscale Res Lett*, vol. 6, n.º 1, p. 485, dic. 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-485.
- [124] A. Sunny y K. Balasubramanian, «Laser-induced phonon and magnon properties of NiO nanoparticles: A Raman study», *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 52, n.º 4, pp. 833-842, abr. 2021, doi: 10.1002/jrs.6067.
- [125] A. Sunny y K. Balasubramanian, «Raman Spectral Probe on Size-Dependent Surface Optical Phonon Modes and Magnon Properties of NiO Nanoparticles», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, n.º 23, pp. 12636-12644, jun. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02638.
- [126] A. C. Gandhi *et al.*, «Short-Range Magnon Excitation in NiO Nanoparticles», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n.º 36, pp. 18666-18674, sep. 2013, doi: 10.1021/jp4029479.
- [127] A. Sunny y K. Balasubramanian, «Phonon, magnon and magnetic properties of Cu-doped NiO nanostructures», *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 53, n.º 7, pp. 1249-1258, jul. 2022, doi: 10.1002/jrs.6354.
- [128] X. Meng, Y. Du, y X. Gao, «Face-centered cubic p-type NiO films room-temperature prepared via direct-current reactive magnetron sputtering—Influence of sputtering power on microstructure, optical and electrical behaviors», *Physica B Condens Matter*, vol. 579, p. 411897, feb. 2020, doi: 10.1016/j.physb.2019.411897.
- [129] P. S. Menon *et al.*, «Role of surface defects in the third order nonlinear optical properties of pristine NiO and Cr doped NiO nanostructures», *Ceram Int*, vol. 49, n.º 4, pp. 5815-5827, feb. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.301.

- [130] C. C. Boyd *et al.*, «Overcoming Redox Reactions at Perovskite-Nickel Oxide Interfaces to Boost Voltages in Perovskite Solar Cells», *Joule*, vol. 4, n.º 8, pp. 1759-1775, ago. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.06.004.
- [131] K. Ellmer, «Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes», *Nature Photonics* 2012 6:12, vol. 6, n.º 12, pp. 809-817, nov. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.282.
- [132] M. R. Alenezi, S. J. Henley, y S. R. P. Silva, «On-chip fabrication of high performance nanostructured ZnO UV detectors», *Sci Rep*, vol. 5, n.º 1, pp. 1-9, 2015.
- [133] D. R. Miller, S. A. Akbar, y P. A. Morris, «Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review», *Sens Actuators B Chem*, vol. 204, pp. 250-272, dic. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.07.074.
- [134] E. Mosquera, C. Rojas-Michea, M. Morel, F. Gracia, V. Fuenzalida, y R. A. Zárate, «Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties», *Appl Surf Sci*, vol. 347, pp. 561-568, ago. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.148.
- [135] G. Srinet, R. Kumar, y V. Sajal, «Structural, optical, vibrational, and magnetic properties of sol-gel derived Ni doped ZnO nanoparticles», *J Appl Phys*, vol. 114, n.º 3, p. 033912, 2013.
- [136] S. C. Das, R. J. Green, J. Podder, T. Z. Regier, G. S. Chang, y A. Moewes, «Band Gap Tuning in ZnO Through Ni Doping via Spray Pyrolysis», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n.º 24, pp. 12745-12753, jun. 2013, doi: 10.1021/jp3126329.
- [137] D. Kouyate, J. C. Ronfard-Haret, P. Valat, J. Kossanyi, U. Mammel, y D. Oelkrug, «Quenching of zinc oxide photoluminescence by d-and f-transition metal ions», *J Lumin*, vol. 46, n.º 5, pp. 329-337, 1990.
- [138] L. Chen, Z. Yin, S. Mei, X. Xiao, y H.-Q. Wang, «Enhanced photoelectric performance of inverted CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with zwitterion modified ZnO cathode interlayer», *J Power Sources*, vol. 499, p. 229909, jul. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229909.
- [139] T. Hanada, «Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials», 2009, pp. 1-19. doi: 10.1007/978-3-540-88847-5\_1.

- [140] V. Jayaram y B. Sirisha Rani, «Soft chemical routes to the synthesis of extended solid solutions of wurtzite ZnO–MO (M=Mg,Co,Ni)», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 304-306, n.º 1-2, pp. 800-804, may 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01575-6.
- [141] S. K. Mandal, A. K. Das, T. K. Nath, y D. Karmakar, «Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe, and Ni) in ZnO nanoparticles», *Appl Phys Lett*, vol. 89, n.º 14, p. 144105, 2006.
- [142] P. Alastuey, «TESIS DE LICENCIATURA», 2016.
- [143] J. J. Yeh y I. Lindau, «Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ », *At Data Nucl Data Tables*, vol. 32, n.º 1, pp. 1-155, ene. 1985, doi: 10.1016/0092-640X(85)90016-6.
- [144] M. Kumar, A. Kumar, y A. C. Abhyankar, «Influence of Texture Coefficient on Surface Morphology and Sensing Properties of W-Doped Nanocrystalline Tin Oxide Thin Films», *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, n.º 6, pp. 3571-3580, feb. 2015, doi: 10.1021/am507397z.
- [145] L. Znaidi, «Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review», *Materials Science and Engineering: B*, vol. 174, n.º 1-3, pp. 18-30, oct. 2010, doi: 10.1016/J.MSEB.2010.07.001.
- [146] O. Marin, M. Tirado, N. Budini, E. Mosquera, C. Figueroa, y D. Comedi, «Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent», *Mater Sci Semicond Process*, vol. 56, pp. 59-65, dic. 2016, doi: 10.1016/J.MSSP.2016.07.007.
- [147] J. Rodríguez-Carvajal, «Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction», *Physica B Condens Matter*, vol. 192, n.º 1-2, pp. 55-69, oct. 1993, doi: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [148] N. C. Vega *et al.*, «The shell effect on the room temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: exciton–phonon coupling and strain», *Nanotechnology*, vol. 28, n.º 27, p. 275702, jul. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7454.
- [149] W. Shan *et al.*, «Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO», *Appl Phys Lett*, vol. 86, n.º 19, p. 191911, may 2005, doi: 10.1063/1.1923757.
- [150] Thomas Neset Sky, «Nickel Diffusion and Configuration in Crystalline Zinc Oxide», University of Oslo, Oslo, 2014.

- [151] N. Yarykin y J. Weber, «Evidence for room-temperature in-diffusion of nickel into silicon», *Appl Phys Lett*, vol. 109, n.º 10, p. 102101, sep. 2016, doi: 10.1063/1.4962394.
- [152] L. J. Chen y K. N. Tu, «Epitaxial growth of transition-metal silicides on silicon», *Materials Science Reports*, vol. 6, n.º 2-3, pp. 53-140, mar. 1991, doi: 10.1016/0920-2307(91)90004-7.
- [153] T. Schuler y M. A. Aegerter, «Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings», *Thin Solid Films*, vol. 351, n.º 1-2, pp. 125-131, ago. 1999, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00211-4.
- [154] M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji, y H. Ezzaouia, «Effect of nickel doping on physical properties of zinc oxide thin films prepared by the spray pyrolysis method», *Appl Surf Sci*, vol. 301, pp. 216-224, may 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2014.02.045.
- [155] S. Mnasri, S. Abdi-Ben Nasrallah, N. Sfina, N. Bouarissa, y M. Said, «Electronic, lattice vibration and mechanical properties of CdTe, ZnTe, MnTe, MgTe, HgTe and their ternary alloys», *Semicond Sci Technol*, vol. 24, n.º 9, p. 095008, sep. 2009, doi: 10.1088/0268-1242/24/9/095008.
- [156] C. Bundesmann, A. Rahm, M. Lorenz, M. Grundmann, y M. Schubert, «Infrared optical properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films ( $0 \leq x \leq 1$ ): Long-wavelength optical phonons and dielectric constants», *J Appl Phys*, vol. 99, n.º 11, p. 113504, jun. 2006, doi: 10.1063/1.2200447.
- [157] C.-H. Ho, Y.-M. Kuo, C.-H. Chan, y Y.-R. Ma, «Optical Characterization of Strong UV Luminescence Emitted from the Excitonic Edge of Nickel Oxide Nanotowers», *Sci Rep*, vol. 5, n.º 1, p. 15856, oct. 2015, doi: 10.1038/srep15856.
- [158] R. P. Wang, G. Xu, y P. Jin, «Size dependence of electron-phonon coupling in ZnO nanowires», *Phys Rev B*, vol. 69, n.º 11, p. 113303, mar. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.113303.
- [159] S. Adachi, *GaAs and Related Materials*. WORLD SCIENTIFIC, 1994. doi: 10.1142/2508.
- [160] P. J. Gielisse *et al.*, «Infrared Properties of NiO and CoO and Their Mixed Crystals», *J Appl Phys*, vol. 36, n.º 8, pp. 2446-2450, ago. 1965, doi: 10.1063/1.1714508.
- [161] «<https://physicsworld.com/a/ren21-on-renewables-much-progress-but-world-not-on-track/>».

- [162] «<https://www.bbc.com/mundo/noticias-46378303>».
- [163] CAMMESA, «<https://cammesaweb.cammesa.com/informe-anual/>».
- [164] N. S. Seroka, R. Taziwa, y L. Khotseng, «Solar Energy Materials-Evolution and Niche Applications: A Literature Review», *Materials*, vol. 15, n.º 15, p. 5338, ago. 2022, doi: 10.3390/ma15155338.
- [165] J. Hong *et al.*, «Photothermal Chemistry Based on Solar Energy: From Synergistic Effects to Practical Applications», *Advanced Science*, vol. 9, n.º 3, p. 2103926, ene. 2022, doi: 10.1002/advs.202103926.
- [166] D. Y. Goswami, *Principles of solar engineering*. CRC Press, 2022.
- [167] X. Li y B. He, «Development Prospect of Solar Photothermal Power Station [J]», *Energy and Environment*, vol. 6, pp. 75-77, 2017.
- [168] S. Shehayeb, X. Deschanel, I. Karamé, G. Leila, y G. Toquer, «Spectrally selective coatings obtained from electrophoretic deposition of CuO nanoparticles», *Surf Coat Technol*, vol. 322, sep. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.028.
- [169] R. Bahru y M. A. Mohamed, «Enhancement of thermal interface material properties using carbon nanotubes through simple electrophoretic deposition method», *Int J Energy Res*, vol. 44, n.º 6, pp. 4944-4960, may 2020, doi: 10.1002/er.5221.
- [170] B. J. C. Thomas, A. R. Boccaccini, y M. S. P. Shaffer, «Multi-Walled Carbon Nanotube Coatings Using Electrophoretic Deposition (EPD)», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, n.º 4, pp. 980-982, abr. 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00155.x.
- [171] I. Robel, B. A. Bunker, y P. V. Kamat, «Single-walled carbon nanotube–CdS nanocomposites as light-harvesting assemblies: Photoinduced charge-transfer interactions», *Advanced Materials*, vol. 17, n.º 20, pp. 2458-2463, 2005.
- [172] M. M. Jamil, N. A. C. Sidik, U. S. Umar, M. T. Hamisu, y A. Sa'ad, «Carbon nanotube for solar energy applications: A review», *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, vol. 56, n.º 2, pp. 233-247, 2019.
- [173] A. Rahman y A. Zubair, «Alignment dynamics of single-wall carbon nanotubes under electric field in different surfactant solutions», *Mater Res Express*, vol. 8, n.º 4, p. 045609, 2021.

- [174] H. Hoppe y N. S. Sariciftci, «Organic solar cells: An overview», *J Mater Res*, vol. 19, n.º 7, pp. 1924-1945, 2004.
- [175] C. Du, D. Heldebrant, y N. Pan, «Preparation of carbon nanotubes composite sheet using electrophoretic deposition process», *J Mater Sci Lett*, vol. 21, n.º 7, pp. 565-568, 2002.
- [176] D. A. Kurnosov, A. S. Baturin, A. S. Bugaev, K. N. Nikolski, R. G. Tchesov, y E. P. Sheshin, «Influence of the interelectrode distance in electrophoretic cold cathode fabrication on the emission uniformity», *Appl Surf Sci*, vol. 215, n.º 1-4, pp. 232-236, jun. 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00307-6.
- [177] W. B. Choi *et al.*, «Electrophoresis deposition of carbon nanotubes for triode-type field emission display», *Appl Phys Lett*, vol. 78, n.º 11, pp. 1547-1549, mar. 2001, doi: 10.1063/1.1349870.
- [178] S. J. Oh, J. Zhang, Y. Cheng, H. Shimoda, y O. Zhou, «Liquid-phase fabrication of patterned carbon nanotube field emission cathodes», *Appl Phys Lett*, vol. 84, n.º 19, pp. 3738-3740, may 2004, doi: 10.1063/1.1737074.
- [179] X. Li y I. Zhitomirsky, «Electrodeposition of polypyrrole–carbon nanotube composites for electrochemical supercapacitors», *J Power Sources*, vol. 221, pp. 49-56, ene. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.017.
- [180] E. K. Hobbie, T. Ihle, J. M. Harris, y M. R. Semler, «Empirical evaluation of attractive van der Waals potentials for type-purified single-walled carbon nanotubes», *Phys Rev B*, vol. 85, n.º 24, p. 245439, jun. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.245439.
- [181] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, y M. Prato, «Chemistry of Carbon Nanotubes», *Chem Rev*, vol. 106, n.º 3, pp. 1105-1136, mar. 2006, doi: 10.1021/cr050569o.
- [182] L. M. Woods, Ş. C. Bădescu, y T. L. Reinecke, «Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes», *Phys Rev B*, vol. 75, n.º 15, p. 155415, abr. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.155415.
- [183] D. Lin y B. Xing, «Adsorption of Phenolic Compounds by Carbon Nanotubes: Role of Aromaticity and Substitution of Hydroxyl Groups», *Environ Sci Technol*, vol. 42, n.º 19, pp. 7254-7259, oct. 2008, doi: 10.1021/es801297u.
- [184] P. Sarkar y P. S. Nicholson, «Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n.º 8, pp. 1987-2002, ago. 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x.

- [185] L. BESRA y M. LIU, «A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)», *Prog Mater Sci*, vol. 52, n.º 1, pp. 1-61, ene. 2007, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
- [186] A. Sze, D. Erickson, L. Ren, y D. Li, «Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow», *J Colloid Interface Sci*, vol. 261, n.º 2, pp. 402-410, may 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(03)00142-5.
- [187] H. Wang, «Dispersing carbon nanotubes using surfactants», *Curr Opin Colloid Interface Sci*, vol. 14, n.º 5, pp. 364-371, oct. 2009, doi: 10.1016/j.cocis.2009.06.004.
- [188] M. Ammam, «Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review», *RSC Adv*, vol. 2, n.º 20, p. 7633, 2012, doi: 10.1039/c2ra01342h.
- [189] E. Wäckelgård y G. Hultmark, «Industrially sputtered solar absorber surface», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 54, n.º 1-4, pp. 165-170, jul. 1998, doi: 10.1016/S0927-0248(98)00067-1.
- [190] W. F. Bogaerts y C. M. Lampert, «Materials for photothermal solar energy conversion», *J Mater Sci*, vol. 18, n.º 10, pp. 2847-2875, oct. 1983, doi: 10.1007/BF00700767.
- [191] Z. Chen y T. Boström, «Electrophoretically deposited carbon nanotube spectrally selective solar absorbers», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 678-683, ene. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.10.016.
- [192] Y. Mastai, S. Polarz, y M. Antonietti, «Silica–carbon nanocomposites—a new concept for the design of solar absorbers», *Adv Funct Mater*, vol. 12, n.º 3, pp. 197-202, 2002.
- [193] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975.
- [194] J. Schindelin *et al.*, «Fiji: an open-source platform for biological-image analysis», *Nat Methods*, vol. 9, n.º 7, pp. 676-682, jul. 2012, doi: 10.1038/nmeth.2019.
- [195] T. Abendroth, H. Althues, G. Mäder, P. Härtel, S. Kaskel, y E. Beyer, «Selective absorption of Carbon Nanotube thin films for solar energy applications», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 553-556, dic. 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.07.044.
- [196] N. Selvakumar, S. B. Krupanidhi, y H. C. Barshilia, «Carbon Nanotube-Based Tandem Absorber with Tunable Spectral Selectivity: Transition from Near-Perfect Blackbody

- Absorber to Solar Selective Absorber», *Advanced Materials*, vol. 26, n.º 16, pp. 2552-2557, abr. 2014, doi: 10.1002/adma.201305070.
- [197] K. Mizuno *et al.*, «A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, n.º 15, pp. 6044-6047, abr. 2009, doi: 10.1073/pnas.0900155106.
- [198] A. Cao, X. Zhang, C. Xu, B. Wei, y D. Wu, «Tandem structure of aligned carbon nanotubes on Au and its solar thermal absorption», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 70, n.º 4, pp. 481-486, ene. 2002, doi: 10.1016/S0927-0248(01)00083-6.
- [199] Z. Chen, A. Jain, y T. Boström, «Simulation of Anti-reflection Coated Carbonaceous Spectrally Selective Absorbers», *Energy Procedia*, vol. 58, pp. 179-184, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.426.
- [200] J. Lim, M. Jalali, y S. A. Campbell, «Properties of electrophoretically deposited single wall carbon nanotube films», *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 278-285, ago. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.05.042.
- [201] G. Katumba, J. Lu, L. Olumekor, G. Westin, y E. Wäckelgård, «Low Cost Selective Solar Absorber Coatings: Characteristics of Carbon-In-Silica Synthesized with Sol-Gel Technique», *J Solgel Sci Technol*, vol. 36, n.º 1, pp. 33-43, oct. 2005, doi: 10.1007/s10971-005-4793-4.
- [202] J. D. Cutnell y K. W. Johnson, *Physics*.(V. 1. John Willey and Son, INC., 2020.
- [203] M.-S. Wu y H.-H. Hsieh, «Nickel oxide/hydroxide nanoplatelets synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors», *Electrochim Acta*, vol. 53, n.º 8, pp. 3427-3435, mar. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.12.005.
- [204] A. Pramanik, S. Maiti, y S. Mahanty, « $\beta$ -Ni (OH) 2 nanoflowers as anode material for lithium-ion battery», *Sci. Lett.*, vol. 4, p. 104, 2015.
- [205] B. Li *et al.*, «Improved performances of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>@reduced-graphene-oxide in Ni-MH and Li-ion batteries», *Chemical Communications*, vol. 47, n.º 11, p. 3159, 2011, doi: 10.1039/c0cc04507a.
- [206] B. Li *et al.*, «Improved performances of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>@reduced-graphene-oxide in Ni-MH and Li-ion batteries», *Chemical Communications*, vol. 47, n.º 11, pp. 3159-3161, mar. 2011, doi: 10.1039/C0CC04507A.

- [207] «<https://abora-solar.com/panel-solar-hibrido/>».
- [208] «<https://www.nfpa.org/>».
- [209] S. Salam, M. Islam, y A. Akram, «Sol–gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells», *Thin Solid Films*, vol. 529, pp. 242-247, 2013.
- [210] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, y H. Rathnayake, «Band gap engineered zinc oxide nanostructures *via* a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth», *RSC Adv*, vol. 9, n.º 26, pp. 14638-14648, 2019, doi: 10.1039/C9RA02091H.
- [211] S. S. Mitra, «Vibration spectra of solids», en *Solid state physics*, vol. 13, Elsevier, 1962, pp. 1-80.