



Nanoestructuras semiconductoras en base a óxido cúprico y dióxido de titanio: síntesis, caracterización y funcionamiento como fotoelectrodos

ENTIDADES EJECUTORAS PRINCIPALES: Facultad de Física de la Universidad de La Habana, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de La Habana, Facultad de Ciencias de la Universidad de Mons (UMons)

AUTORES PRINCIPALES: Elena Vigil Santos¹, Fresnel Forcade Zamora², Bernardo González Ramírez², Rony Snyders³

Otros autores: Xavier Noirfalise⁴, Gregory Guisbiers⁴, Kenny Padrón Alemán², Emilio J. Juárez-Pérez⁵, Pierre Saint-Grégoire⁶, Lídice Vaillant², Miguel Guada Azze¹, Adrián Alberto Benedit Cárdenas¹, Ariel Santana Gil¹, Camila Laza López², Ramsel Toledo León¹, Suset Santana Hernández¹

Colaboradores: André Ayrál⁷, Christelle Yacou⁷, Dennys Fernández⁸, Ernesto Peláez⁸, Hania Adnani⁶, Inti Zumeta⁹, Juan Jiménez⁸, Maura Valdés-Pedroso⁸, Thierry Thami⁷, Sixto Giménez⁵, Francisco Fabregat-Santiago⁵

Filiación: ¹Facultad de Física de la Universidad de La Habana. ²IMRE-UH. ³Facultad de Ciencias de la Universidad de Mons (UMons). ⁴Materia, Nova-UMons. ⁵Universidad Jaume I. ⁶Universidad de Nimes. ⁷Universidad de Montpellier. ⁸Universidad de La Habana. ⁹Universidad Nacional Autónoma de México

Palabras clave

nanoestructuras semiconductoras; óxido cúprico; dióxido de titanio; fotoelectrodos

RESUMEN

La interfaz tridimensional CuO/TiO₂ resulta de interés por sus posibles aplicaciones en la conversión de la energía solar; en particular, para la fotólisis del agua (obtención de H₂ combustible a partir del agua con energía luminosa) y también para la conversión fotovoltaica. Se caracterizaron compositos CuO/TiO₂ que presentan una interfaz tridimensional, obtenidos por dos nuevas técnicas: mezcla de los nanopulvos componentes e impregnación húmeda modificada. Ambos métodos son simples, amigables con el medioambiente y de bajo costo. Ambos logran una nanoestructura porosa con una interfaz tridimensional penetrable por un conductor de huecos, formada por nanocristales de TiO₂ y CuO con dimensiones menores de 40 nm, mientras que las cristalitas de CuO están en el rango de 15-32 nm. Cuando el precursor utilizado es una solución acuosa de acetato de Cu(II), las nanopartículas de CuO en el composito CuO/TiO₂ no son cristalinas, no presentan orden lejano, pero son cristalinas cuando se utiliza el formiato de Cu(II) como precursor. La dimensión de los nanocristales depende de la concentración de la solución precursora y del tiempo de inmersión. Se explica que la masa de los nanocristales con el tiempo de inmersión cumple que $m(t) = K\tau [1 - \exp(-t/\tau)]$. Cuando se utiliza una solución acuosa 160 mM de formiato de Cu(II), esta dependencia se hace prácticamente lineal para tiempos inferiores a 60 min. También el valor del *gap* aumenta cuando el tiempo de inmersión disminuye. En particular el *gap* creció de 1,41 ± 0,03 eV para

un tiempo de inmersión de 18 h, a $1,49 \pm 0,03$ eV para 30 s, lo que se atribuye a la disminución del tamaño de las nanopartículas. Los espectros de absorción reportados demuestran que los composites sintetizados extienden la absorción de la radiación por parte del TiO_2 al rojo e incluso algo del infrarrojo. Los valores del *gap* obtenidos son cercanos al valor óptimo para que un semiconductor convierta la radiación solar. Para partículas de CuO y TiO_2 menores de 30 nm, los cálculos demostraron que el campo eléctrico existente no es capaz de separar las cargas en la interfaz CuO/TiO_2 . Esto implica que la separación de cargas solo ocurre si las energías de los estados ocupados en el CuO son mayores que las de estados vacíos en el TiO_2 . Cuando se analiza el sentido de la fotocorriente en las celdas fotoelectroquímicas con fotoelectrodos obtenidos por cualquiera de los métodos reportados y cualesquiera parámetros de fabricación, se concluye que el CuO inyecta electrones al TiO_2 . Esto implica que para las nanopartículas de CuO obtenidas el fondo de la banda de conducción está por encima que el del TiO_2 , que existen estados electrónicos ocupados en el CuO (debido a la absorción de fotones incidentes) que tienen energías superiores a estados vacíos en el TiO_2 . Las pérdidas estimadas asociadas a la absorción de fotones y las recombinaciones dentro del propio nanocrystal de CuO permitieron concluir que las pérdidas principales se deben a las recombinaciones en defectos superficiales e interfaciales.

Es conocida la importancia creciente que tiene el empleo de las fuentes renovables de energía debido a intereses económicos y medioambientales. De estas, la energía solar tiene el mayor potencial. La energía de la radiación solar que diariamente incide sobre el planeta es miles de veces mayor que el consumo anual de la población mundial. Actualmente se buscan e investigan materiales y estructuras para la conversión directa de la radiación solar, tanto en electricidad (conversión fotovoltaica) como en energía química. Contribuir a ello se persigue con las estructuras de óxidos semiconductores analizadas.

Cuando nanopartículas en contacto entre sí forman una estructura mesoporosa, el área real de la superficie de nanocilindros ordenados es mucho mayor que el área aparente o visible. Si esta estructura se pone en contacto con otro material, de dimensiones tales que recubre total o parcialmente su superficie (interna y externa), el área real resultante puede ser considerada como una interfaz tridimensional de los dos materiales plegada dentro del volumen de la capa –uno de los materiales penetra al otro formando una interfaz tridimensional–.

Existían indefiniciones respecto a la potencialidad de esta interfaz CuO/TiO_2 en los muy pocos reportes de la misma [1, 2]. Incluso, discrepancias con relación al tipo y valor de la banda prohibida del CuO . Además, se encuentran reportados diferentes valores para la posición relativa de la banda de conducción del CuO con respecto al vacío y, por ende, con respecto a la del TiO_2 [1, 2]. El conocimiento de las características anteriores resulta imprescindible para la conversión de la energía solar en energía química o fotovoltaica.

Una ventaja adicional de la interfaz CuO/TiO_2 , relativa a otras interfaces tridimensionales que se usan o estudian para la conversión de la energía solar en electricidad o energía química, es que los óxidos empleados son inocuos, abundantes y poco costosos. Si se logra la obtención de la interfaz CuO/TiO_2 con técnicas simples y poco costosas, también lo serán los dispositivos que la utilicen.

Por otra parte, depositar dentro de los intersticios nanométricos de TiO_2 para obtener las estructuras tridimensionales es difícil de lograr con la mayoría de las técnicas de deposición usadas, ya que se cubre la superficie, se obstruyen los poros y se logra muy poca penetración del segundo semiconductor.

Interfaz de CuO/TiO_2 obtenida por inmersión modificada

Se obtuvieron capas del composito CuO/TiO_2 utilizando una técnica sencilla a partir de soluciones acuosas de acetato de Cu (II) y de formiato de Cu (II). Según los análisis de DRX, XPS y absorción óptica, se deposita óxido de cobre dentro de la capa de TiO_2 tanto con una solución acuosa de formiato de Cu (II) como con la solución acuosa de acetato de Cu (II). Los análisis de DRX indicaron que con la primera se obtienen nanocristales de CuO . Con el uso de la solución acuosa de acetato de Cu (II), el CuO depositado en el TiO_2 es no cristalino. El procesamiento de los patrones de DRX, usando la fórmula de Scherrer indicó que las dimensiones de los nanocristales de CuO disminuye al disminuir los tiempos de inmersión de las muestras de 18 h hasta 1 min con el formiato de Cu (II) 160 mM como precursor.

A partir de las mediciones de absorción óptica se ratificó que la banda prohibida del CuO es directa, siendo los valores del *gap* superiores a los reportes para CuO macro- y microcristalino. Se ha corroborado la función del CuO como sensibilizador mediante las mediciones de la fotocorriente y el sentido de la misma para los diferentes fotoelectrodos de TiO₂ sensibilizados con formiato y acetato de Cu(II) para los tiempos de inmersión de 10 min, 1 min y 30 segundos utilizando 40 mM de concentración, y para 1 min se usaron concentraciones 160 mM y 400 mM. [1, 3]

Interfaz de CuO/TiO₂ obtenida por mezcla de nanopolvos

Se sintetizó un nano-composito de CuO/TiO₂ con una tecnología simple basada en la mezcla de nanopolvos disponibles comercialmente. Se determinó la dependencia espectral del coeficiente de absorción óptico. El aumento del rango espectral de la absorción óptica, así como los valores del coeficiente de absorción encontrados, indican que el CuO también sensibilizaría al TiO₂ en estas estructuras. Se determinó el tamaño de los nanocristales a partir de los experimentos de XRD y de SEM. Las imágenes SEM no muestran diferencias en la distribución del tamaño de los nanocristales con la adición de nanocristales CuO, y con la DRX, indican que estos no son mayores que en el TiO₂ Degussa P25. Se observó que predominan las cristalitas en el rango de dimensiones de 15-18 nm, y el proveedor solo garantiza que los nanocristales son más pequeños que 50 nm. Considerando además las observaciones por SEM, es posible concluir que la mayoría de los nanocristales tienen menos de 3 cristalitas [2].

Estas capas mesoporosas y nanocristalinas de CuO/TiO₂ fabricadas sobre vidrio conductor actuaron como fotoelectrodos en una celda PEC de dos electrodos con electrolito acuoso. Se produjo una fotocorriente de cortocircuito con una intensidad de luz visible de 100 mW/cm² y sin aplicar voltaje externo; la existencia de esa fotocorriente en el caso de una mezcla de nanocristales es destacable. La dirección de la corriente en el circuito indica que los electrones se transfieren desde el CuO al TiO₂. El comportamiento de la fotocorriente cuando se apaga la luz indica la existencia de trampas con un largo tiempo de recombinación [2].

Dimensiones de los nanocristales

Utilizando la técnica modificada de inmersión con el formiato de Cu (II) 160 mM como precursor se obtuvo, a partir del análisis de DRX, que disminuye la dimensión de los nanocristales de CuO dentro del TiO₂ al disminuir los tiempos de inmersión. Los valores hallados para las cristalitas de CuO son de 32 nm, 25 nm y 18 nm al usar los tiempos de inmersión

18 h, 1 h y 1 min, respectivamente. Estos valores se obtuvieron aplicando la fórmula de Scherrer al pico de difracción correspondiente al plano (111) del CuO (tenorita) y se apoyan por imágenes de SEM.

La variación del diámetro de los nanocristales con el tiempo de inmersión es rápida inicialmente, pero tiende a una saturación para tiempos suficientemente grandes [3].

La ecuación diferencial que describe la evolución de la masa de las nanopartículas con el tiempo de inmersión se fundamentó y su solución se ajustó a los datos experimentales. Para tiempos menores de 60 min la dependencia de la masa crece casi linealmente a medida que aumenta el tiempo de inmersión [3]. Esto es importante para el control de las dimensiones de los nanocristales cuando se utiliza esta técnica modificada de inmersión.

A partir de las mediciones de absorción óptica, para las muestras obtenidas con tiempos de inmersión de 1 h o menos, se ratificó que la banda prohibida del CuO es directa, siendo $E_g = 1,49 \pm 0,03$ eV. Este valor es superior al reportado para CuO macro o microcristalino, incluso en el caso de los nanocristales cuyas dimensiones son mayores que las del excitón correspondiente al primer radio de Bohr. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que antes que los estados electrónicos se hayan vuelto discretos a causa del confinamiento cuántico, la estructura de bandas debe cambiar gradualmente (y correspondientemente la banda prohibida) cuando la suposición de Hartree-Fock de un cristal infinito ya no es aplicable. Tal tendencia de los valores de banda ratifica una disminución en las dimensiones de las nanopartículas de CuO cuando el tiempo de inmersión disminuye.

Fotocorriente, sensibilización y pérdidas

La dirección de todas las fotocorrientes medidas ratifica que el CuO sensibiliza al TiO₂; o sea, los electrones son inyectados del CuO al TiO₂ [2, 8]. Tanto una posible inyección de electrones del TiO₂ al CuO, como un posible contacto del CuO tipo p con el FTO, darían una corriente en sentido contrario al medido. Por otra parte, filtrando la luz, se eliminó el rango espectral de $400 < \lambda < 520$ nm para que no exista contribución posible del TiO₂ a la fotocorriente. La existencia de la fotocorriente en la dirección medida y sin aplicar voltaje significa que existen estados en la banda de conducción del CuO con energía superior a estados vacíos en la banda de conducción del TiO₂.

Fue posible determinar el espesor efectivo del CuO en las capas de compositos a partir del espectro hallado para el coeficiente de absorción del CuO en la zona donde no absorben ni el TiO₂ ni el FTO [4], y de las dependencias espectrales del coeficiente de absorción efectivo para los compositos fabri-

cados con formiato de Cu(II) 40 mM como precursor y tiempos de 10 min, 1 min y 30 s. A partir de los espesores equivalentes estimados para cada composito, se calculó la fracción absorbida para cada uno de ellos. Suponiendo que todos los compositos absorban igualmente, la mayor fotocorriente corresponde a la muestra con el mayor valor del *gap* con las menores nanopartículas. Se concluyó que la absorción óptica no determina las pérdidas presentes.

Por otra parte, si se considera la longitud de difusión reportada para el CuO (LD = 40 nm), se demuestra que las recombinaciones en el volumen de los nanocristales del CuO tampoco originan las mayores pérdidas presentes. Por lo tanto, otros mecanismos que contribuyen a las pérdidas influyen en mayor medida. Estos mecanismos son las pérdidas por recombinación en defectos en la superficie del CuO o en la interfaz. Los electrones fotoexcitados en el CuO que alcanzan la superficie del nanocristal y no encuentran estados vacíos en el TiO₂ con energía inferior, se recombinarán con defectos superficiales e interfaciales.

TiO₂ mesoporoso

El incremento del área real de la superficie de la capa porosa de TiO₂ favorece la absorción de la luz en las celdas solares basadas en este, pues implica un incremento de la cantidad de sensibilizador que se puede adherir a la superficie, aumentando la absorción de la luz. Además, el área real y porosidad de la capa desempeñan un rol importante en permitir la penetración del sensibilizador y para las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en celdas fotoelectroquímicas, o sea, para la extracción de huecos, que impide la recombinación del par electrón-hueco creado por la luz.

El análisis de las tecnologías que permiten disminuir el tamaño de los cristales nanométricos para aumentar el área real de la interfaz con el electrolito arrojó que la mayor eficiencia de conversión de la electricidad en corriente o en energía química no se corresponde con la mayor área real [5] debido a que se reduce la dimensión de los intersticios entre los nanocristales que contribuyen a la porosidad. Los poros muy pequeños dificultan la penetración del conductor de huecos y el flujo de especies redox a través de la capa impidiendo que ocurra un intercambio adecuado de cargas entre la estructura semiconductor que transporta los electrones y el conductor de huecos. Se concluye que no basta con maximizar el área real para optimizar el funcionamiento de estas celdas, sino que es necesario que en esa superficie real pueda producirse el flujo de las cargas a través de los poros. Existe un compromiso a tener en cuenta entre el incremento del área real interna y la porosidad de la capa. Los mejores resultados se

obtuvieron con las capas porosas de TiO₂ obtenidas utilizando polvo nanométrico Degussa P-25 [5].

Películas nanoestructuradas de CuO

Utilizando el precursor de formiato de Cu(II) se hicieron crecer capas de CuO de forma análoga a la deposición por inmersión modificada, pero depositando el precursor sobre vidrio conductor FTO por la técnica de *spinning* [4]. Estas resultaron ser nanocristalinas con un espesor ca. de 200 nm. Las nanopartículas, según el análisis por SEM, tienen dimensiones de 20 < SCuO < 60 nm) y, según el análisis por Scherrer aplicado a los patrones de DRX, las dimensiones de la cristalitas son de 20 nm aproximadamente. Se caracterizaron ópticamente las capas para obtener la dependencia espectral del coeficiente de absorción y se determinó que $E_g = (1,54 \pm 0,01)$ eV; valor superior al *gap* de CuO no nanocristalino pero que continúa absorbiendo un rango amplio del espectro solar.

Utilizando las películas finas de CuO fabricadas, se analizaron por primera vez estructuras de capas FTO-TiO₂-CuO-SpiroOMeTAD-Au, dispositivo fotovoltaico completamente sólido. Estas poseen la heterounión plana CuO-TiO₂, donde el CuO actúa como sensibilizador del TiO₂ sustituyendo al sensibilizador orgánico, mucho menos estable y más costoso, empleado en las llamadas celdas solares sensibilizadas (DSSC). El TiO₂ transporta los electrones, y el compuesto polimérico SpiroOMeTAD transporta los huecos. El vidrio conductor FTO y el Au sirven de contactos eléctricos con el TiO₂ y el polímero, respectivamente. Se estudió el comportamiento de la fotocorriente de cortocircuito de diferentes dispositivos con la mencionada estructura de capas y se evidenció la inyección de electrones del CuO al TiO₂, lo cual se explica dado el valor de la energía del *gap* del CuO depositado. Del comportamiento en el tiempo de la fotocorriente de cortocircuito se analizaron los procesos que inciden en las pérdidas de portadores y en la degradación de las celdas; afectando el buen funcionamiento de los dispositivos.

Referencias bibliográficas

1. Impact of the chemical precursor on the crystalline constitution of nano-CuO/ TiO₂ films. Fresnel Forcade, Rony Snyders, Gregory Guisbiers, Bernardo González, Xavier Noirfalise, Elena Vigil, *Materials Research Bulletin* 70 (2015) 248-253
2. A simple technology for CuO/TiO₂ 3D interface fabrication using nanocrystalline oxide powders. Fresnel Forcade, Rony Snyders, Xavier Noirfalise, Bernardo González, Camila Laza and Elena Vigil, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 035019 (8pp).
3. Size control of CuO nanocrystals grown within TiO₂ mesopores with a simple technique. Fresnel Forcade, Rony Snyders, Bernar-

- do González, Xavier Noirfalise, Elena Vigil, *Ceramics International* 44 (2018) 16058-16061
4. Nanostructured CuO films deposited on fluorine doped tin oxide conducting glass with a facile technology. Kenny Padrón, Emilio J. Juárez-Pérez, Fresnel Forcade, Rony Snyders, Xavier Noirfalise, Camila Laza, Juan Jiménez, Elena Vigil, *Thin Solid Films* 660 (2018) 386-390.
 5. On fundamental mechanisms in dye sensitized solar cells through the behaviour of different mesoporous titanium dioxide films. Lídice Vaillant, Elena Vigil, Fresnel Forcade, Thierry Thami, Hania Adnani, Christelle Yacou, Andre Ayrat, Pierre Saint- Gregoire, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 72 (2015) 20404p-1-20404p-8
 6. Propiedades ópticas del dióxido de titanio mesoporoso y nanocristalino obtenido con la técnica de doctor blade, K. Padrón, B. González, F. Forcade, I. Zumeta y E. Vigil, *Revista Cubana de Física* 33, 27-31 (2016)
 7. CuO/TiO₂ composite obtained using a new and simple technique. Fresnel Forcade, Bernardo González, Rony Snyders, Gregory Guisbiers. Suset Santana, Elena Vigil. *Revista Cubana de Física* 32 (2015) 90-95.
 8. Evaluation of the three-dimensional CuO/TiO₂ interface for possible use in the conversion of solar energy, Tesis para el grado de Dr. en C. Fisicas de Fresnel Forcade. Tutores: Elena Vigil y Rony Snyders, UMon PhDThesis

AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA

Dra.C. Elena Vigil Santos. *Facultad de Física, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, La Habana. CP 10 400. Correo electrónico: evigil@fisica.uh.cu*