

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA INSTITUTO
DE TECNOLOGIA “Prof. Jorge A. Sabato”.**

**Síntesis y caracterización de polímeros de
coordinación con aplicación al desarrollo de
dispositivos y a la conversión de energía, basados
en propiedades ópticas y eléctricas. (*)**

Lic. Victoria Alejandra Gómez Andrade.

Directora:

Doctora María Dolores Pérez.

Codirector:

Doctor Federico Roncaroli.

***(*) Tesis para optar al título de Doctora en Ciencia y
Tecnología mención Física.***

República Argentina

2022

Agradecimientos

El desarrollo de esta etapa de mi vida fue acompañado y guiado por vínculos académicos y personales que me ayudaron a sobrellevar todas las angustias y frustraciones que puede generar el enfrentarse con el sueño de hacer un doctorado.

Nunca serán suficientes las palabras que pueda escribirle a la Argentina por permitirme migrar y desarrollarme personal y académicamente. Quisiera agradecer a toda esa población que luchó para que en este país se pudiera tener educación científica y gratuita, sin duda algo que añoro para mi querida Colombia. El migrar sin duda fue una de las decisiones más difíciles y edificantes que tome en mi vida. ¡GRACIAS ARGENTINA!

Gracias a mi familia por el apoyo, el amor y la constante presencia para llenarme de motivos y recordarme lo importante que es perseguir y disfrutar los sueños. ¡LOS EXTRAÑO MUCHO! Juan, Martin, Salome, Felipe, Nataly, Lizeth, Papá y Mamá.

Aunque Jairo llego en la etapa final de la tesis, significo mucho su constancia, apoyo y eso de aprender a ser compañía a pesar de la distancia. Gracias por la paciencia, el amor y las reafirmaciones que siempre me llenaron de mucha energía para avanzar a pesar de las frustraciones y procrastinaciones. ¡Gracias, cielo!

Miguel, Gaby, Federico R, Andrés, Lalo, Lucas, Juan V, Faber, Kathe, Anita, Majo, Fernando, Natalia, Walter, Cristian S, Javo, Angelica, Federico y Marina. Gracias, por que compartir esta etapa entre risas, cafés, lloradas y situaciones complejas, me edificaron y su presencia fue fundamental para culminar esta etapa. Estos becarios fueron la mejor compañía que pude tener. Sin duda son la mejor muestra de aquel refrán “los amigos son la familia que uno elige”

No puedo dejar de mencionar a todos aquellos becarios de otros grupos y áreas con lugar de trabajo en la CNEA con los que compartí durante todo este tiempo, fue un placer representarlos. Así que ¡Gracias!

Gracias a Federico Viva y Horacio Corti del grupo de investigación de sistemas electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía. Pablo Levy y Fernando Gomez del grupo que desarrolla propiedades eléctricas y magnéticas. Ya que me abrieron las puertas de sus laboratorios y grupos de investigación, aportando cuestiones y charlas académicas necesarias para abordar críticamente las cuestiones desarrolladas en esta tesis.

Gracias a los diferentes grupos y departamentos en donde me permitieron hacer mediciones para que hoy en día pueda culminar esta etapa; departamento de energía solar, el grupo de

Química Qnano, el laboratorio de cristalografía, el departamento de micro y nanofabricación y el departamento de la materia condensada. GRACIAS a todos sus becarios, técnicos e investigadores por abrirme las puertas de estos espacios tan necesarios para desarrollar esta tesis.

Gracias a Federico Roncaroli, por darme la posibilidad de acceder a la beca del CONICET, sin sus ideas todo esto no hubiese sido posible.

La persona a continuación merece una mención muy especial, ya que me reafirmo, me enseñó y cultivo en mi mucho empoderamiento como mujer. Dolo ¡GRACIAS! Siempre quedare corta para agradecerte el empuje, exigencia, amor y valor que le imprimiste a esa becaria confundida de años atrás. Ha sido un placer tenerte como directora, espero que aquellos proyectos que nos hemos planteado al futuro se sigan cumpliendo, anhelo que este sea solo alguno de muchos. Gracias por confiar en mí y aventurarte a formarme en esta etapa con tanto calidez, respeto, paciencia y amor. ¡Gracias jefa!

No puedo dejar de mencionar a esos amigos de la vida; Eduard, Ingrith, Edgar, Guerrero, Laura, Benkos y las ardillas rabiosas, gracias por estar y acompañarme como han podido en este proceso.

Gracias al POR, me edifique mucho en el corto tiempo que milite allí.

Quisiera no dejar de mencionar a los Gómez y Andrade en Colombia y España.

Por último, GRACIAS TOTALES al INN, CNEA y CONICET.

Tabla de Contenido

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. MOF.....	1
1.1.1. Familia de MOF.	1
1.1.2. Síntesis y fabricación de películas delgadas.	4
1.1.3. Conducción eléctrica de los MOF.....	7
1.2. Memorias Resistivas.....	16
1.2.1. Memoria de acceso aleatorio resistivo	16
1.2.2. Conmutación resistiva.	17
1.2.3. Forma de la curva I-V y clasificación de la conmutación resistiva.	17
1.2.4. Mecanismos de conmutación.	19
1.2.5. ¿Por qué los <i>MOF</i> pueden aplicarse en <i>ReRAM</i> ?	20
1.3. Celdas Solares.....	21
1.3.1. Energía Solar.....	21
1.3.2. Celdas Solares.....	22
1.3.3. Parámetros de las celdas solares.	24
1.3.4. Celdas solares híbridas de estado sólido de MOFs	26
1.3.5. Celdas solares de perovskitas.....	26
1.3.6. Capas transportadoras de carga.	30
1.3.7. ¿Por qué los MOFs pueden aplicarse en PSC?	31
Capítulo 2. Parte experimental.	33
2.1. Difracción de rayos X.....	33
2.1.1. Introducción.	33
2.1.2. Fundamentos.	33
2.1.3. Configuraciones del instrumento.....	35
2.2. Microscopía de Fuerza Atómica	37
2.2.1. Introducción.	37
2.2.2. Fundamentos.	38

2.3.	Espectroscopía UV-VIS	41
2.3.1.	Introducción.	41
2.3.2.	Fundamentos.	41
2.3.3.	Mediciones para materiales en polvo y película delgada	43
2.3.4.	Aproximación (Tauc).	43
2.4.	Microscopía electrónica de barrido	44
2.4.1.	Introducción.	44
2.4.2.	Fundamentos.	44
2.4.3.	FIB-SEM (haz de iones focalizados con el microscopio electrónico de barrido).	47
2.5.	Porosimetría.....	48
2.5.1.	Introducción.	48
2.5.2.	Fundamentos.	48
2.5.3.	Tipo de curvas.	51
2.6.	Crecimiento de películas delgadas <i>MOF</i>	53
2.6.1.	Introducción.	53
2.6.2.	Crecimientos de películas delgadas particuladas.....	55
2.6.2.1.	Crecimiento de películas delgadas por nucleación a partir de la solución madre.	55
2.6.2.2.	Crecimiento de películas delgadas a partir de suspensión de partículas de <i>MOF</i> (PMD) por rotación (<i>Spin coating</i>).....	55
2.6.3.	Capa por capa (<i>Layer by layer</i>)	55
2.7.	Fabricación de dispositivos.	56
2.7.1.	Memorias resistivas (ReRAM)	56
2.7.1.2.	Preparación de sustratos.....	56
2.7.1.3.	Crecimiento de películas particuladas.	57
2.7.2.	Celdas Solares <i>MOF</i>	59
2.7.1.1.	Preparación del sustrato	59

2.7.1.2.	Crecimiento de películas delgadas particuladas por inmersión en solución madre y capa por capa	59
2.7.2.	Celdas Solares de Perovskitas (PSC)	61
2.7.2.1.	Preparación del sustrato	61
2.7.2.2.	Síntesis de MOF en polvo.....	61
2.7.2.3.	Películas delgadas de MOF por Spin coating.....	62
2.7.2.4.	Películas delgadas de MOF por Layer by layer.....	62
2.8.	Características de transporte de los dispositivos electrónicos.....	63
2.8.1.	Caracterización ReRAM.....	66
2.8.1.1.	Setup experimental.....	66
2.8.2.	Análisis de pendientes de curvas I-V.....	68
2.8.3.	Análisis del parámetro Gamma.....	71
2.9.	Caracterización de celdas solares.....	72
2.9.1.	Curvas J-V.....	72
2.9.2.	Eficiencia cuántica externa.....	73
2.9.3.	Simulación de curvas J-V de celdas solares.....	74
Capítulo 3. Síntesis y caracterización de MOFs.....		76
3.1.	MOF en dispositivos electrónicos memristivos.....	77
3.1.1.	Películas fabricadas sobre sustratos metálicos.....	78
3.1.2.	Películas fabricadas sobre sustratos metálicos evaporados sobre Si.....	92
3.2.	MOF en celdas solares.....	96
3.2.1.	Celdas solares de MOF	97
3.2.1.1.	MOF para celdas solares de hetero-juntura.....	97
3.2.1.2.	MOF en celdas solares p-i-n.....	99
3.2.2.	MOF en celdas solares de perovskita.....	100
3.3.	Conclusiones.....	109
Capítulo 4. Aplicación de MOF en Memorias resistivas (ReRAM).....		110
4.1.	MOF en memorias resistivas ReRAM	110

4.2.	Fabricación de dispositivos.	111
4.2.1.	Crecimiento del contacto superior.....	111
4.3.	Puntas para realizar medidas de comportamiento resistivo.	112
4.3.1.	Influencia de valores elevados de voltaje sobre ReRAM basadas en <i>MOFs</i>	113
4.4.	Análisis del comportamiento eléctrico de Zn/ <i>MOFs</i> /Au, Zn o Ag.....	114
4.5.	Influencia del comportamiento eléctrico dependiendo de la dimensionalidad y la atmósfera en la que es sometido el dispositivo. (MeOH/60°C).....	120
4.6.	Análisis del comportamiento eléctrico de Si/SiO ₂ /M/ <i>MOF</i> /Au	129
4.7.	Posibles mecanismos de conducción.	131
4.8.	Conclusiones.....	134
Capítulo 5.	Aplicación de <i>MOF</i> en celdas solares.....	135
5.1.	Celdas solares MOF.	135
5.1.1.	Fabricación de dispositivos.	137
5.1.1.1.	Películas delgadas de P3HT	138
5.1.1.2.	Película delgada de Spiro-MeOTAD	138
5.1.1.3.	Crecimiento del contacto superior.....	138
5.1.2.	MOF como capas intrínseca.	138
5.2.	Celdas Solares de Perovskita (PSC)	141
5.2.1.	MOF como ETL en <i>PSC</i>	141
5.2.2.	Fabricación de dispositivos	145
5.2.2.1.	Películas delgadas de perovskita.....	145
5.2.2.2.	Película delgada de Spiro-MeOTAD	146
5.2.2.3.	Crecimiento del contacto superior.....	146
5.2.3.	Parámetros fotovoltaicos.	146
5.2.4.	Eficiencia cuántica.	155
5.3.	Conclusiones.....	158
6.	Conclusiones generales y perspectivas	159

7.....	Referencias
.....	161

Tabla de Figuras

Figura 1.1. Avances en el desarrollo de estructuras metalorgánicas (MOF). Entre los hitos importantes se incluye el desarrollo de un compuesto de coordinación "Azul de Prusia" y el polímero de coordinación poroso $\text{Cu}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]$, la construcción de MOF-5 y ultraporoso MIL-101, el desarrollo MOF ultraestables UiO-66 y el flexible MIL-88, además de la evolución de los MOF jerárquicos en materiales con alta diversidad, secuenciales y con arquitecturas internas controlables. ⁹	3
Figura 1.2. Cronología de los métodos sintéticos más comunes para la síntesis de MOFs. ³²	5
Figura 1.3. Esquemas de cristales y espectro de absorción de $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ sintetizados con diferentes volúmenes totales de solvente. ³⁴	6
Figura 1.4. Defectos en películas delgadas de MOF. ⁴²	7
Figura 1.5. Esquema de mecanismo de transporte en MOFs. ⁵¹ (a) band y (b) hopping.	8
Figura 1.6. Diagrama de bandas de energía de un aislante genérico, semiconductor, y metal, donde E_g es la banda prohibida y E_f es el nivel de Fermi.	10
Figura 1.7. Representaciones de orbitales moleculares involucrados en el transporte de carga. (a) Por enlace, directo implica orbitales de los grupos funcionales del metal y el ligando. (b) Por conjugación, lo cual implica la conjugación $\pi\text{-d}$ incluyendo el núcleo del ligando ($M =$ una transición metal). (c) A través del espacio implica un apilamiento $\pi\text{-}\pi$ de fracciones orgánicas. ⁵⁸	12
Figura 1.8. Representaciones esquemáticas del transporte de electrones a través de (a) mecanismo de hopping redox entre ligandos orgánicos y (b) vía promovida por el huésped que involucra interacciones huésped-huésped entre los nodos del marco inorgánico y moléculas huésped. ⁵⁸	14
Figura 1.9. Diagrama de bandas electrónicas calculadas y densidades de estados para un MOF aislante, MOF-5; un MOF semiconductor, $\text{Zn}_2(\text{TTFTB})$; y un MOF metálico, $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$. ⁵⁸	15
Figura 1.10. Esquema básico de dispositivo ReRAM. ⁸⁵	18
Figura 1.11. Curvas I-V características de (A) unipolar y (B) bipolar. ⁸⁵	19
Figura 1.12. Espectro de radiación solar.	21
Figura 1.13. Representación de dopaje de átomos de Silicio.	23

Figura 1.14. Esquema de funcionamiento de dispositivos fotovoltaico tipo p-n.....	23
Figura 1.15. Curvas de corriente, potencia y voltaje de una celda solar.	24
Figura 1.16. Diagrama de bandas de energía de una celda p-i-n sin considerar caídas de potencial en las interfases p-i y i-n. Se presenta un esquema del proceso de absorción de un fotón y del transporte de portadores. ¹¹¹	25
Figura 1.17. Esquema de configuración de celdas solares híbridas MOFs.....	26
Figura 1.18. Evolución en el tiempo de la eficiencia de conversión de celdas solares basadas en Perovskita híbridas.	27
Figura 1.19. La estructura cristalina de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. ¹¹⁸	28
Figura 1.20. Diagramas de bandas de energía de una celda híbrida basada en Perovskita con estructura n-i-p (a) y p-i-n(b). El proceso típico de transferencia de portadores de carga: 1. Fotogeneración de pares electrón-hueco en el absorbente de perovskita, 2. Proceso de extracción y transporte de electrones, 3. Proceso de extracción y transporte de huecos. 4, 5, 6 son procesos de recombinación de carga no deseados.....	29
Figura 1.21. Diagrama de bandas de energía de materiales comúnmente utilizados como ETL y HTL en PSC.....	30
Figura. 2.1. Ilustración del principio básico de ley de Bragg. a) Interferencia constructiva y b) Interferencia destructiva. ¹⁴⁴	34
Figura. 2.2. Configuración Bragg-Brentano de $(\theta-2\theta)$. ¹⁴⁵	36
Figura. 2.3. Configuración de haz rasante. ¹⁴⁵	37
Figura. 2.4. Esquema del sistema de realimentación AFM. ¹⁵¹	38
2.2.3.Configuraciones del instrumento.	39
Figura. 2.5. Esquemas de los tres modos diferentes de funcionamiento del AFM: (a) modo de contacto, (b) modo no contacto y (c) modo de tapping.	39
Figura. 2.6. Fuerzas de interacción en función de la distancia de separación entre punta y superficie. ¹⁵⁴	40
Figura 2.7. Espectro de absorbancia UV-VIS $\text{NH}_2\text{-MIL-101 (Fe)}$ (a) 1Fe a 6Fe en sustratos de vidrio. Recuadro (b) curva de calibración de relación lineal. ⁴¹	42
Figura 2.8. Esquema de medición espectroscopía UV-vis. ¹⁵⁶	43

Figura 2.9. (a)Espectro de absorción película delgada MOFs; ⁴¹ (b) Aproximación de E_g por el método de Tauc.	44
Figura 2.10. Esquema de Microscopio electrónico de barrido.	45
Figura 2.11. Imágenes SEM que ilustran el proceso de preparación de las muestras para observar secciones transversales de los dispositivos solares fabricados.	48
Figura 2.12. Representación esquemática de varias superficies posibles de un adsorbente. ¹⁶⁹	50
Figura 2.13. Clasificación de isothermas de fisisorción. ¹⁷⁰	53
Figura 2.14. Fotografía de sustrato metálico de Zn pulido mecánicamente.	56
Figura 2.15. Fotografía de sustratos Si/M (Zn ó Co), depositados por evaporación térmica.	57
Figura 2.16. Fotografía (Izq) Sustrato metálico pulido mecánicamente (izquierda) y película delgada crecida sobre sustrato pulido mecánicamente de ZIF-8 (derecha).	57
Figura 2.17. Esquema de Crecimiento capa por capa de película de MOF Cu-TCPP	59
Figura 2.18. Fotografía de aspecto de películas delgadas de MOFs para aplicaciones en celdas solares MOFs.	61
Figura 2.19. Esquema de fabricación de películas delgadas particuladas por spin coating de MOFs	62
Figura 2.20. Esquema de fabricación de películas delgadas particuladas por epitaxia líquida de MOFs.	63
Figura 2.21. (a) Diagrama de bandas de energía para un material desordenado con estados localizados de donantes y trampas. ϵ_F simboliza la energía del nivel de Fermi. (b) Contacto de bloqueo entre un electrodo metálico y un aislante. (c) Contacto inyector entre un electrodo metálico y un aislante. E_F denota la energía del nivel de Fermi. ¹⁷⁷	64
Figura 2.22. Montaje experimental para caracterización eléctrica de dispositivos memristivos.	66
Figura 2.23. Protocolo de caracterización eléctrica de dispositivos memristivos.	67
Figura 2.24. Curvas I-V en diferentes tipos de ejes y escalas.	70
Figura 2.25. Representación de la relación $\gamma = d\ln(I)/d\ln(V)$ vs $V^{1/2}$, la cual describe algunos procesos de conducción típicos: óhmica, Langmuir-Child (L-Ch), corrientes limitadas de carga espacial (SCLC), Schottky (Sch), y Poole-Frenkel (PF). ⁹⁵	71
Figura 2.26. Esquema de la medición de curvas tensión-corriente utilizando un SMU. ^{111,182}	73

Figura 2.27. Esquema de medición utilizando para obtener la respuesta espectral de una celda, utilizando un amplificador de tipo lock-in para censar la corriente.	74
Figura 2.28. Circuito equivalente de una celda solar según el modelo de 2 diodos.....	74
Figura 2.29. Circuito equivalente de una celda solar según el modelo de 3 diodos.....	75
Figura 3.1. MOF diseñados para crecer películas delgadas sobre sustratos metálicos.	77
Figura 3.2. Patrón de GIXRD del Zn/ZIF-8, Zn/ZIF-67 y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.	79
Figura 3.3. Patrón de GIXRD del Zn/ZIF-67 sometido a tratamientos térmicos suaves y agresivos para polímeros 3D y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.....	80
Figura 3.4. Patrones de GIXRD del Zn/ZIF-L-Zn y Zn/Phen-BDC-Zn polímeros 2D a RT y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.....	81
Figura 3.5. Patrón de GIXRD del Zn/PzCO ₂ -Co y Zn/ (CO ₂) ₂ Pz-Co complejo y polímero, 0D y 1D respectivamente a RT y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.....	82
Figura 3.6. Representación del crecimiento de ZIF de Zn y Co sobre sustrato metálico Zn. Izquierda) ZIF-8 y Derecha) ZIF-67	83
Figura 3.7. Representación del crecimiento de ZIF-L sobre sustrato metálico de Zn. Izquierda) ZIF-L-Zn y Derecha) ZIF-L-Co.....	84
Figura 3.8. Topografía AFM del espesor de las películas de ZIF de crecimiento por inmersión en la solución madre. Escalón superior: crecimiento de película delgada ZIF con 15 ciclos de crecimiento. Escalón inferior: crecimiento de película delgada ZIF con 10 ciclos de crecimiento.	84
Figura 3.9. Topografía AFM 5µm x 5µm de las películas delgadas de ZIF-L para crecimiento por inmersión en la solución madre.	85
Figura 3.10. Topografía AFM 5 µm x 5µm de las películas delgadas de ZIF para crecimiento por inmersión en la solución madre.	86
Figura 3.11. Imagen SEM de 3000X para película delgada de ZIF-8 con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.	88
Figura 3.12. Imágenes SEM de 3000X para película delgada de ZIF y ZIF-L de Zn con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.	89

Figura 3.13. Imágenes SEM de 3000X para película delgada de ZIF y ZIF-L de Co con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.	90
Figura 3.15. Imágenes FIB-SEM de 30000X superficial y 65000X para corte transversal de película delgada de ZIF -L-Zn con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.	92
Figura 3.16. Patrón de GIXRD del Si/Zn y Si/Co.....	93
Figura 3.17. Patrones de XRR para Zn y Co evaporados térmicamente.	93
Figura 3.18. Topografía AFM 5x5µm de sustratos de Si metalizados con Zn (izquierda) y Co (derecha).....	94
Figura 3.19. Patrones de GIXRD para el ZIF-67 sobre sustratos evaporados térmicamente de Co sobre Si y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.	95
Figura 3.20. MOF diseñados para crecer películas delgadas sobre sustratos conductores transparentes y vidrio.	96
Figura 3.21. Espectros de absorción de Phen-BDC-Fe (Fe ²⁺) en los sustratos de vidrio. El recuadro del interior muestra la absorbancia a 517nm vs número de ciclos	98
Figura 3.22. Espectros de absorción de MIL-101-Fe (Fe ³⁺) y (CO ₂) ₂ -Pz-Fe (Fe ²⁺) sobre sustratos de vidrio.	98
Figura 3.23. Espectro de absorción del crecimiento epitaxial de Si/m-TiO ₂ /Cu-TCPP-Cu. El recuadro del interior muestra la absorbancia a 433nm vs número de ciclos.....	99
Figura 3.24. Patrones XRD en polvo NH ₂ - MIL-101(Fe) (a) y NH ₂ -MIL-125(Ti) (b). Simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.....	100
Figura 3.25. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K de NH ₂ -MIL-101(Fe) (a) y de NH ₂ -MIL-125(Ti) (b).....	102
Figura 3.26. Imágenes SEM del polvos cristalinos de NH ₂ -MIL-101(Fe) (a) y NH ₂ -MIL-125(Ti) (b).	102
Figura 3.27. Topografía AFM 5µm x 5µm de películas delgadas de NH ₂ -MIL-125(Fe) 1-6 ciclos por spin coating.	103
Figura 3.28. Topografía AFM 5µm x 5µm de las películas delgadas de NH ₂ -MIL-125(Ti) 1-6 ciclos por spin coating.....	104
Figura 3.29. Espectros de absorción de (a) 1Ti a 6Ti en los sustratos de vidrio. Recuadro (b) curva de calibración de relación lineal.....	105

Figura 3.30. Espectros de absorción V-Vis: la curva de estrellas azules corresponde al ligando, los cuadrados morados corresponden al NH ₂ -MIL-101 (Fe) y los círculos rosas a el NH ₂ -MIL-125(Ti) (a). El recuadro (b) muestra las gráficas Tauc de ambos materiales y sus correspondiente Eg.	106
Figura 3.31. Patrones XRD de simulados (negro) y sintetizados (rojo) para el NH ₂ -MIL-125(Ti) y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.....	107
Figura 3.32. Topografía AFM de las películas NH ₂ -MIL-125(Fe) ciclos depositados por epitaxia líquida.....	108
Figura 4.1. Representación esquemática de dispositivos memristivos de configuración Zn ó Si/M (M= Zn o Co) /MOFs/Au, Zn o Ag	112
Figura 4.2. Imagen SEM de Punta de tungsteno pulida mecánicamente.	112
Figura 4.3. Imágenes SEM de electrodos estimulados con voltaje.....	113
Figura 4.4. Curvas de comportamiento resistivo de ReRAM con ZIF-8. A) Respuesta eléctrica para dispositivos de configuración Zn/ZIF-8/Au. B) Respuesta eléctrica para dispositivos de configuración Zn/ZIF-8/Ag. Con 5 ciclos de inmersión en solución madre.....	115
Figura 4.5. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ ZIF-67/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.	116
Figura 4.6. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración A) Zn/ZIF-L-Co/Au, B) Zn/ZIF-L-Zn/Au y C) curva I-V Zn/ZIF-L-Zn/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.....	117
Figura 4.7. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración A) Zn/BDC-Co (DMF)/Au y B) Zn/BDC-Co (NaOH (H ₂ O)) /Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.....	118
Figura 4.8. curvas I-V A) Zn/BDC-Co (DMF)/Au y B) Zn/BDC-Co (NaOH (H ₂ O)) /Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.....	119
Figura 4.9. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración A) Zn/ (CO ₂) ₂ -Pz-Co/Au y B) Zn/(CO) ₂ -Pz-Co/ Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.....	120
Figura 4.10. Izquierda) Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-8(MeOH)/Au. Derecha) Curva I-V dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-8(MeOH)/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.	121

Figura 4.11. Izquierda) Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-67(MeOH)/Au. Derecha) Curva I-V dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-67(MeOH)/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.	122
Figura 4.12. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-8(MeOH)/Au.....	123
Figura 4.13. Retención del estado de LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-8(MeOH)/Au. 10 ciclos de inmersión en la solución madre.	124
Figura 4.14. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ ZIF-L-Co (MeOH)/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.	124
Figura 4.15. Comportamiento memristivo de dispositivos con configuración Zn/ZIF-67(60°C) /Au. A) Curvas I-V de dispositivos. B) Estabilidad de la resistencia con respecto al tiempo. y C) Ciclados de estabilidad.....	126
Figura 4.16. Comportamiento memristivo de dispositivos con configuración Zn/ZIF-67(60°C+MeOH) /Au. Izquierda) Curvas I-V de dispositivos. Derecha) Estabilidad de la resistencia con respecto al tiempo.....	127
Figura 4.17. Relación entre los tratamientos post-sintéticos y el comportamiento del ZIF-67 MOF 3D en ReRAM de configuración Zn/ZIF-67/Au.	129
Figura 4.18. Comportamiento memristivo de dispositivos crecidos sobre sustratos de Si metalizados. A y C) Estabilidad de la resistencia con respecto al tiempo para dispositivos Si/Zn/ZIF-67/Au y Si/Co/ZIF-67/Au. B y D) Curvas I-V de dispositivos Si/Zn/ZIF-67/Au y Si/Co/ZIF-67/Au.....	130
Figura 4.19. Graficas de Ln(I) vs Ln(V) de HRS y LRS para configuraciones Zn/ZIF-67(60°C+MeOH) /Au.....	132
Figura 4.20. Posible mecanismo de conducción para dispositivos memristivos a base de MOFs con el parámetro γ en función de $V^{1/2}$	133
Figura 4.21. Gráficas de Ln(I) vs Ln(V) de HRS y LRS para configuraciones Si/Co/ZIF-67/Au....	133
Figura 5.1. Diagrama de bandas de energías de celdas solares MOF.	135
Figura 5.2. Fotografía de aspecto de celdas solares n-i-p MOF como capa intrínseca.....	138

Figura 5.3. Curva J-V de celdas solares n-i-p FTO/D-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cu-Cu-TPP/Spiro-MeOTAD/Au bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.	139
Figura 5.4. Curvas J-V de celdas solares n-i-p FTO/D-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Pz (CO ₂) ₂ -Fe/Spiro-MeOTAD/Au, FTO/D-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Pz (CO ₂) ₂ -Fe/P3HT/Au, FTO/D-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Phen-BDC-Fe/Spiro-MeOTAD/Au y FTO/D-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Phen-BDC-Fe/P3HT/Au bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.	140
Figura 5.5. Diagrama de bandas de energía de PSC. ⁴¹ *MOF como ETL a base de Fe ₂ O ₃ y Spiro-MeOTAD como HTL.	141
Figura 5.6. Patrones GIXRD de NH ₂ -MIL-125(Ti)/MAPbI ₃ corroborando la presencia de la fase cristalina de la perovskita y el MOF	145
Figura 5.7. Esquema de fabricación de PSC basadas en MOF como ETL.	146
Figura 5.8. (a): representación de la estructura del dispositivo de la PSC que incorpora NH ₂ -MIL-101(Fe) (izquierda) y NH ₂ -MIL-125(Ti) (derecha). (b): imágenes SEM de vista lateral de los crecimientos de capa de dispositivo correspondientes que contienen ETL (Fe) y (Ti).	147
Figura 5.9. Parámetros fotovoltaicos de dispositivos FTO/ETL-n MOF /MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD /Au con diferente número de ciclos por spin coating (n) bajo iluminación de 1 sol AM1,5G. .	148
Figura 5.10. (a) Curvas J-V medidas en reverse (RV) y (b) forward (FW) de dispositivos FTO/nFe/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au con diferente número de ciclos por spin coating (n) bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.	150
Figura 5.11. (a) Curvas J-V medidas en reverse (RV) y (b) forward (FW) de dispositivos FTO/nTi/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au con diferente número de ciclos por spin coating (n) bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.	150
Figura 5.12. Curvas J-V de dispositivos FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD /Au bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.	151
Figura 5.13. curvas J-V en reversa FTO/3Fe/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au y FTO/2Ti/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au estos dispositivos se fabricaron con depósitos de MOF por spin coating bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.	152
Figura 5.14. Curvas J-V medidas en reversa (RV) de dispositivos FTO/nFe/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au con diferente número de ciclos depositados por epitaxia líquida, bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.	153

Figura 5.15. Curvas J-V en reversa de dispositivos con 2Ti con diferente tratamiento térmico: Temperatura ambiente (RT) y a 100°C, los dispositivos se fabricaron con depósitos de MOF por spin coating bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.	155
Figura 5.16. Eficiencia cuántica externa de dispositivos FTO/300EFe/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au y FTO/3Fe/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au.....	156
Figura 5.17. La distribución estadística de PCE de dispositivos con MOF como ETL en PSC.	157

Tabla de Tablas

Tabla 2.1. Condiciones de crecimiento de películas delgadas de MOFs y compuestos de coordinación de distinta dimensionalidad y porosidad para el uso en dispositivos electrónicos ReRAM.....	58
Tabla 2.2. Condiciones de crecimiento de películas delgadas de MOF para celdas solares MOF.	60
Tabla 2.3. Mecanismos de conducción básicos en aislantes o semiconductores.....	68
Tabla 3.1. Familias de MOF para aplicaciones electrónicas.....	76
Tabla 3.2. Rugosidad de películas ZIF-L (Zn) y (Co) sobre sustratos de Zn con 10 ciclos por inmersión en la solución madre. a: AFM imágenes	85
Tabla 3.3. Rugosidad de películas ZIF (Zn) y (Co) sobre sustratos de Zn con 10 ciclos por inmersión en la solución madre. a: AFM imágenes	87
Tabla 3.4. Valores de adsorción de N ₂ del polvo de MOF sintetizado	101
Tabla 3.5. Relación entre rugosidad de películas MOF(Fe) y (Ti) sobre vidrio con el número de ciclos depositados por spin coating. a: AFM imágenes.....	104
Tabla 3.6. Relación entre rugosidad de películas MOF(Fe) sobre vidrio con el número de ciclos epitaxiales. a: AFM imágenes.....	108
Tabla 4.1. Parámetros de algunas ReRAM de dispositivos con configuración Zn/MOF/Au, con I _{bias} : 1 ⁻³ A, Compliancia: 5V, dt/ON: 0,001 y Latencia: 1. RT: temperatura ambiente	128
Tabla 5.1. Parámetros fotovoltaicos de dispositivos FTO/nTi o nFe/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au en reversa, con diferente número de ciclos por spin coating (n) bajo iluminación estándar 1 sol AM 1,5G. También se informa la rugosidad de las películas de MOF, la resistencia en paralelo (Rsh) y la resistencia en serie (Rs).	148
Tabla 5.2. Parámetros fotovoltaicos de dispositivos FTO/nE Fe/MAPbI ₃ /Spiro-MeOTAD/Au en reversa, con diferente número de ciclos 50 y 300 ciclos de deposición de epitaxia líquida bajo iluminación estándar 1 sol AM 1,5G. También se informa la rugosidad de las películas de MOF, la resistencia en paralelo (Rsh) y la resistencia en serie (Rs).	154

Lista de abreviaturas.

MOFs Metal Organic Frameworks

Eg band gap

E_F Energía de fermi

ReRAM Resistive Random Access Memory

RS Resistance Switching

LRS Low Resistive State

HRS High Resistive State

SCLC Space-Charge-Limited Conduction

SEM Scanning Electron Microscopy

I-V Relación de voltaje contra corriente

UV-VIS Ultravioleta Visible

J-V Relación de densidad de corriente contra voltaje

PSC Perovskite Solar Cells

PCE Power Conversion Efficiency

CTL Charge Transport Layer

ETL Electron Transport Layer

HTL Hole Transport Layer

XRD X Ray Diffraction

GIXRD Grazing Incidence X Ray Diffraction

XRR X Ray Reflectivity

AFM Atomic Force Microscopy

FE-SEEM Field Emission Scanning Electron Microscope

FIB-SEM Focused Ion Beam and Scanning Electron Microscope

BET Brunauer-Emmett-Teller

PMD Powder **MOFs**-Based Deposition

LBL Layer by Layer

LPE Liquid Phase Epitaxy

ITO óxido de indio y estaño (In_2O_5Sn)

FTO óxido de estaño dopado con flúor ($Sn_2: F$)

m-TiO₂ óxido de titanio mesoporosa

d-TiO₂ óxido de titanio densa

BDC ácido tereftálico

BTC ácido trimésico

2-Melm 2-metilimidazol

CO₂-Pz pirazincarboxilato

(CO₂)₂-Pz pirazindicarboxilato

Phen fenantrolina

SMU Source Meter Unit

EQE Eficiencia Cuántica Externa

ZIF Zeolitic Imidazolate Framework

ZIF-L Zeolitic Imidazolate Framework – Laminar

MIL Materials Institute Lavoisier

HKUST Hong Kong University

RT Room Temperature

EtOH etanol

MeOH metanol

RS Resistencia en serie

Rsh Resistencia en paralelo

FF Fill Factor

Voc Voltaje de Cortocircuito

Jsc densidad de Fotocorriente

RV reverse

FW forward

BJH Barret-Joyner-Halenda

Motivación

Los *Metal Organic Frameworks (MOFs)* son materiales porosos, cristalinos, construidos por centros metálicos y ligandos orgánicos, y se han utilizado ampliamente para catálisis, almacenamiento y separación de gases, drug delivery, etc. Cada vez llaman más la atención por sus posibles aplicaciones en la industria electrónica, debido a la diversidad de compuestos que pueden conformar, y la capacidad de variar su estructura electrónica.

Entre los candidatos a convertirse en la próxima generación de memorias no volátiles se encuentran los dispositivos que presentan Conmutación Resistiva (*Resistive switching (RS)*), la cual consiste en la modulación reversible pero no volátil del valor de su resistencia eléctrica, mediante la aplicación de estímulos eléctricos. Este tipo de memorias, que reciben el nombre de *Resistive random access memory (ReRAM)*, presentan características muy prometedoras tanto en desempeño como en integralidad con las tecnologías actuales de fabricación microelectrónica. Los **MOFs** han evidenciado capacidades interesantes de transporte, su diversidad permite modular la conductividad de estos materiales.

Por otro lado, en los últimos años las celdas solares de perovskita (*Perovskite Solar Cell (PSC)*) han generado un gran interés en la comunidad científica debido a sus elevadas eficiencias de fotoconversión eléctrica y a sus bajos costos de procesamiento y materias primas. Uno de los retos del desarrollo de estos dispositivos está relacionado con el diseño de las capas transportadoras de carga (*CTL*), las cuales son determinantes en el desempeño de la celda. Los **MOFs**, pueden emplearse tanto como capa transportadora de huecos (*HTL*) o como capa transportadora de electrones (*ETL*) debido a la posibilidad de ajustar los niveles energéticos y el *band gap* mediante simple modificación de los metales o ligandos.

Resumen

Esta tesis estudia cómo las películas delgadas de **MOFs** son una interesante alternativa que ofrece nuevas posibilidades de integración de estos materiales en dispositivos electrónicos. Estos compuestos híbridos proporcionan una opción interesante para nuevos enfoques de miniaturización de dispositivos. En particular, sabemos que estos compuestos son altamente ordenados y que sus poros son susceptibles de atrapar/transportar huéspedes, lo que permite la modulación de las propiedades eléctricas.

Los **MOFs** 3,2,1 y OD a base de centros metálicos de Co^{2+} y Zn^{2+} en películas delgadas se fabricaron por inmersión en la solución madre sobre sustratos metálicos de Zn, Si/Zn y Si/Co, encontrando una dependencia de la morfología y rugosidad de las películas a las condiciones de síntesis y sustratos. Este estudio es evidencia de la capacidad de estos materiales de modular la resistencia químicamente ya que el efecto de conmutación se estabilizó una vez que se realizaron tratamientos post-sintéticos. Por otro lado, los crecimientos sobre Si abren la posibilidad de integrar este tipo de materiales a la industria electrónica. Se logró establecer una relación entre la estabilidad de por lo menos un estado y la homogeneidad de la superficie del sustrato.

El potencial que tienen este tipo de materiales como capa transportadora de cargas en celdas solares de perovskitas se evaluó con películas particuladas de los **MOFs** de Fe^{3+} y Ti^{4+} crecidas por *spin coating* y epitaxia líquida. Las propiedades estructurales junto con la capacidad de formar películas homogéneas determinan el rendimiento de las celdas solares fabricadas con ambas estrategias sintéticas. También juegan un papel crucial en la cristalización de la capa de perovskita, ya que determinan la calidad optoelectrónica de la capa fotoactiva y tienen un gran impacto en los parámetros fotovoltaicos. Aunque las eficiencias no fueron excesivamente altas, es un primer paso muy prometedor y es un enfoque para demostrar el uso de estos materiales como el **ETL** en una arquitectura de solo 3 capas.

Abstract

This thesis studies how MOF thin films are an interesting alternative that offers new possibilities for the integration of these materials in electronic devices. These hybrid compounds provide an interesting option for new device miniaturization approaches. We know that these compounds are highly ordered and that their pores are likely to trap or transport guests, allowing modulation of their electrical properties.

3,2,1 and 0D MOFs based on Co^{2+} and Zn^{2+} metal centers in thin films were fabricated by immersion in the stock solution on Zn, Si/Zn and Si/Co metal substrates., finding a dependency of the morphology and roughness of the films to the synthesis conditions and substrates. This study is evidence of the ability of these materials to chemically modulate resistance since the effect of change was stabilized once the post-synthetic treatments were carried out. On the other hand, the growth of Si opens the possibility of integrating this type of material in the electronics industry. It was possible to establish a relationship between the stability of at least one state and the homogeneity of the support surface.

The potential of this type of material as charge transporting layer in PSC was evaluated with Fe^{3+} and Ti^{4+} MOF particle films grown by spin coating and liquid epitaxy. The structural properties together with the ability to form homogeneous films determine the performance of solar cells manufactured with both synthetic strategies. They also play a crucial role in the crystallization of the perovskite layer, determining the optoelectronic quality of the photoactive layer, and have a great impact on photovoltaic parameters. Although the efficiencies were not excessively high, it is a very promising first step and is an approach to demonstrate the use of these materials as ETL in a 3-layer only architecture.

Capítulo 1. Introducción

1.1. MOF

1.1.1. Familia de MOF.

Desde 1965, se introdujo la definición de materiales porosos y nuevos compuestos denominados más tarde *Metal Organic Frameworks (MOF)*.¹ Proponiendo así estos nuevos compuestos como una alternativa para producir materiales con propiedades fisicoquímicas personalizadas. Una combinación de elementos de estructura orgánicas e inorgánicas que pueden conducir a materiales con propiedades únicas. Estos compuestos pueden estar constituidos por centros oxo-metálicos o metálicos, enlazados a ligandos orgánicos, los *MOFs* son una clasificación de compuestos híbridos.²

La alta diversidad de centros metálicos y ligandos orgánicos que se pueden utilizar da lugar a la ingeniería de los materiales, generándose así *MOFs* con diferentes porosidades, dimensionalidad y topología cristalina. Entre los ligandos orgánicos más comunes que se utilizan para sintetizar estos compuestos están las poliaminas, carboxilatos, grupos piridilo, ciano, fosfonatos, entre otros.

Los *MOFs* se forman mediante el autoensamblado de iones metálicos y ligandos orgánicos. Durante la reacción, la elevación de la temperatura y la presión puede acelerar la formación del producto a expensas del crecimiento de un polvo policristalino. En general se prefieren condiciones suaves para obtener materiales cristalinos. Entre los diversos métodos sintéticos la síntesis solvotermal / hidrotermal es el más utilizado. En este método, los ligandos se mezclan con sales metálicas o grupos en un disolvente, se encapsulan en un autoclave revestido de teflón y se calientan a una temperatura definida.³

La combinación de unidades orgánicas e inorgánicas en su construcción da como resultado propiedades únicas, como la alta porosidad y gran área superficial, lo cual los hace interesantes para usarlos como adsorbentes selectivos. La porosidad de los *MOFs* puede alcanzar hasta el 90% de su volumen con superficies específicas de hasta más de 7000 m²/g.^{4,5}

La flexibilidad de síntesis de estos materiales permite ajustar el tamaño del poro y por ende el tamaño del huésped que este puede contener y la selectividad hacia una reacción química particular. En la literatura se han reportado materiales con funcionalidades similares como las Zeolitas inorgánicas. Pero los *MOFs* son superiores a las zeolitas en muchos aspectos⁶⁻⁸; en particular, la gran diferencia debido a su alta porosidad, gran área superficial y capacidad de

funcionalización, los *MOFs* son candidatos sobresalientes para la separación de gases, catálisis y reacciones de intercambio en las que tradicionalmente se utilizan zeolitas.

Las familias de *MOFs* se nombran a partir de combinar el nombre del laboratorio de su descubrimiento y la topología de la estructura cristalina. Dicha clasificación es útil para agrupar la gran variedad de *MOFs* isoestructurales en pequeños grupos. Una de las familias más reportadas en la literatura son los *Zeolitic imidazolate frameworks* o *ZIF* por su abreviatura del inglés. Estos *MOFs* pueden estar compuestos de iones metálicos como Fe, Co, Cu, Zn, entre otros. Los centros metálicos están coordinados a los átomos de nitrógeno de los iones imidazolatos en geometría tetraédrica. Los *MOFs* pueden tener diferentes funciones dependiendo de los radicales que lo compongan. El otro tipo de clasificación es la que involucra el nombre de los grupos de investigación que sintetizaron por primera vez una determinada familia de *MOF*. Por ejemplo, la Familia *MIL* se llama así porque fueron compuestos inicialmente reportados por el Instituto de Materiales de Lavoisier o *Materials of Institut Lavoisier*. Dichos *MOF* podrían estar conformados por centros metálicos de Fe, Cu, Al, Cr, Ti, entre otros, y, ligandos orgánicos con radicales carboxílicos como lo son el ácido tereftálico, ácido succínico y el ácido glutárico, entre otros.

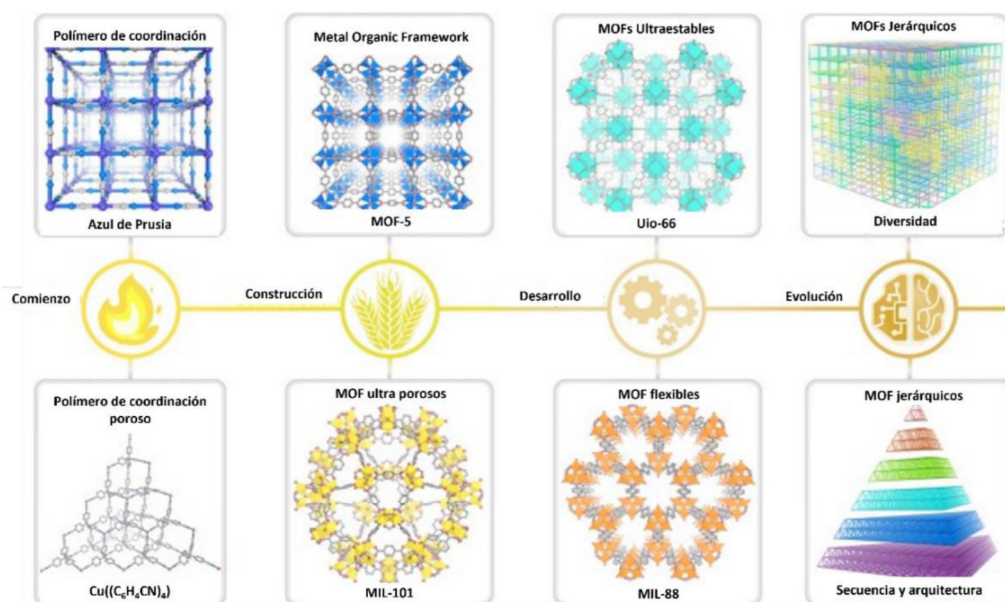


Figura 1.1. Avances en el desarrollo de estructuras metalorgánicas (MOF). Entre los hitos importantes se incluye el desarrollo de un compuesto de coordinación "Azul de Prusia" y el polímero de coordinación poroso $\text{Cu}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]$, la construcción de MOF-5 y ultraporoso MIL-101, el desarrollo MOF ultraestables UiO-66 y el flexible MIL-88, además de la evolución de los MOF jerárquicos en materiales con alta diversidad, secuenciales y con arquitecturas internas controlables.⁹

Desde el siglo XVII se conocían compuestos de coordinación como el Azul de Prusia y el primer polímero de coordinación poroso, $\text{Cu}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]$, que fue reportado en 1990.¹⁰ Sin embargo estos compuestos no se denominaron *MOF*, hasta que Yaghi y sus colaboradores informaron en 1999 el *MOF-5* formado a partir de grupos oxo-metal Zn_4O y ácido tereftálico como ligando orgánico.^{11,12} Con el paso del tiempo y el avance de los métodos de síntesis, se lograron desarrollar materiales ultra porosos como el *MIL-101*, ultra estables como el *UiO-66* y muy flexibles como el *MIL-88*.¹³⁻¹⁵ Actualmente, hay mucho interés en el desarrollo de compuestos multivariados con amplia diversidad y jerarquías con arquitecturas controlables y secuencias de monómeros internas. Este tipo de compuestos complejos han ganado cada vez más atención ya que tienen el potencial de imitar organismos vivos que pueden conducir comportamientos secuenciales y realizar funciones complicadas.¹⁶⁻²⁰ (Figura 1.1)

En resumen, los *MOFs* son una nueva alternativa para la preparación de nanomateriales diversificados con muchas propiedades atractivas, como: (i) simplicidad de los procesos de preparación; (ii) tamaño de poro controlable y estructura de poro de distribución ordenada/uniforme; (iii) ajuste preciso de los sitios activos; (iv) suficientes opciones para

productos sintéticos en virtud de la diversidad de nodos metálicos y ligandos en *MOFs* prístinos; (v) dopaje de heteroátomos simples e hibridación con otros materiales funcionales.^{21–24} Por lo expuesto entonces, estos nanomateriales con ultra alta porosidad, gran área superficial y textura personalizada; proponen una interesante alternativa para diversas aplicaciones.²⁵

Asimismo, los *MOFs* se han utilizado ampliamente como precursores para la síntesis de materiales de carbono, con nanoestructuras y composiciones químicas sintonizables y controlables adecuadas para aplicaciones en electroquímica. Los derivados de *MOFs* se han investigado ampliamente en aplicaciones relacionadas con la energía, como supercapacitores, *water splitting*, baterías de iones de litio y almacenamiento de hidrógeno.^{26–30} El uso de estos materiales en el campo ambiental también es extremadamente prometedora. Incluso las aplicaciones con más reportes hasta la fecha son en adsorción y catálisis. Los nanomateriales derivados de *MOFs* han recibido entonces gran atención debido a sus diversas composiciones y aplicaciones, se los considera como materiales sobresalientes en muchas áreas.

1.1.2. Síntesis y fabricación de películas delgadas.

La síntesis de *MOFs* influye directamente en la cristalización de la estructura de *MOFs*, por lo que dicta sus propiedades y rendimiento funcional.

Dado que los *MOFs* son una clase única de materiales cristalinos porosos híbridos por su flexibilidad de diseño de estructura inherente y aplicaciones potenciales han sido ampliamente estudiados durante las últimas dos décadas.³¹ El primer método para la síntesis de *MOFs* reportado fue el solvotermal. Generalmente en este método los precursores de metales y los ligandos orgánicos se disuelven en un solvente y se colocan en un recipiente de reacción cerrado para la formación y autoensamblaje de cristales de *MOF*. Los solventes comúnmente utilizados son N, N-dimetilformamida (DMF), N, N-dietilformamida (DEF), metanol, etanol y acetonitrilo. La temperatura y presión de síntesis por encima del punto de ebullición del solvente, y el tiempo de cristalización varía entre horas y decenas de días. Después de más de dos décadas de investigación y desarrollo, se han logrado grandes avances en la síntesis de *MOFs*, como se muestra en la línea de tiempo de la Figura 1.2. Se han informado nuevos métodos como la síntesis electroquímica, asistida por microondas, mecanoquímica, el método de síntesis microfluídica, etc.³² Además, se reporta el uso de solventes volátiles y menos contaminantes para sintetizar estos materiales.

Estos nuevos y diversos métodos han permitido el descubrimiento de cientos de nuevas estructuras de *MOFs*. Ya que “la estructura dicta la función”,³³ se busca tener la capacidad de controlar y adaptar la morfología, el tamaño y la funcionalización química de los cristales de

MOFs. Esto exige el desarrollo de estrategias de síntesis más sofisticadas basadas en la comprensión de los mecanismos de cristalización que se producen durante la síntesis. A continuación, se proporciona una descripción general de los métodos de síntesis desarrollados actualmente para el control de la morfología y el tamaño de los cristales de *MOFs* y el dopaje para crear cristales híbridos.

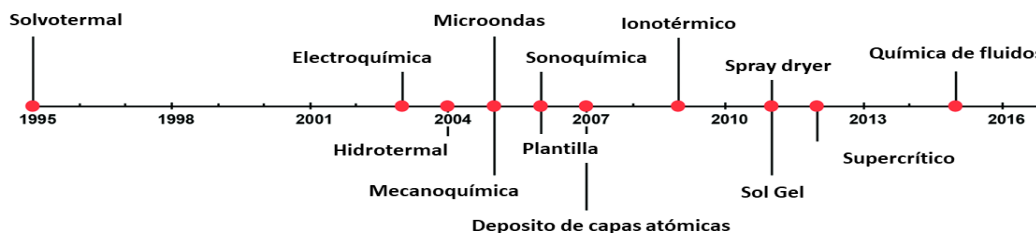


Figura 1.2. Cronología de los métodos sintéticos más comunes para la síntesis de *MOFs*.³²

La síntesis de estos materiales implica el proceso de cristalización durante el cual se produce la nucleación y el crecimiento de los cristales, el cual requiere del autoensamblaje entre iones metálicos y ligandos orgánicos. Comprender los factores que influyen en la nucleación y el crecimiento de los cristales de *MOFs* durante su síntesis permitirá un control preciso del tamaño y la morfología del cristal.

Está bien documentado que las condiciones de síntesis, como la temperatura, el tiempo, el tipo de solvente y las concentraciones de los reactivos, juegan un papel importante en la morfología y el tamaño de los cristales del *MOF* en polvo y películas delgadas.

Por ejemplo, el *MOF* $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ se puede sintetizar mediante un método solvotérmico en una mezcla de solventes DMF/metanol. La Figura 1.3 muestra los esquemas de los cristales de este compuesto sintetizado con diferentes concentraciones de reactivo, como lo indican los volúmenes totales de solvente. Al cambiar el volumen total del solvente y la relación entre la DMF/metanol y la cantidad de reactivos, la morfología de los cristales se puede modificar de placas circulares a tetraédros y octaedros.³⁴

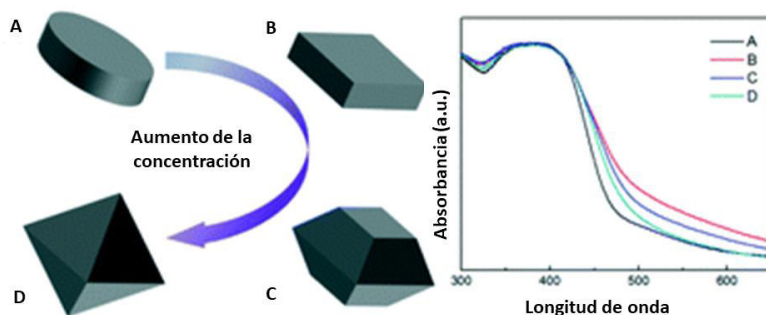


Figura 1.3. Esquemas de cristales y espectro de absorción de NH₂-MIL-125(Ti) sintetizados con diferentes volúmenes totales de solvente.³⁴

A medida que cambia la morfología del cristal, la banda de absorción de luz del NH₂-MIL-125(Ti) se puede ajustar de 480 a 533 nm, lo que lo hace ventajoso en aplicaciones fotocatalíticas.

Se ha encontrado que la concentración de reactivos tiene un efecto significativo en la tasa de desprotonación de los ligandos orgánicos durante la síntesis de MOF.³⁴ Otra forma interesante reportada para controlar morfología, tamaño y dimensionalidad de los cristales de MOF, es agregando aditivos a las soluciones madre precursoras de los materiales, como el ácido acético, acetato de sodio o amoníaco.³⁵

Por otro lado, para fabricar películas delgadas es crucial la elección de un sustrato apropiado y una superficie adecuada. Se han desarrollado diferentes estrategias para desarrollar el crecimiento sobre sustratos planos (Si, Au, FTO, ITO, etc.), flexible (plástico) y sustratos no planos (óxido metálicos, partículas de polímero, metal espumas, etc.)³⁶ Numerosas estrategias sintéticas de películas delgadas se han reportado, como: epitaxia en fase líquida (LPE), deposición química de vapor (CVD), deposición de capa atómica (ALD), heteroepitaxia (SSH), ensamblado modular ascendente (BMA), *spin coating* y electro-fabricación química (ECF), entre otras. Dependiendo de la calidad de la película, la estrategia sintética se apropiará para desarrollar algunas aplicaciones específicas.³⁷⁻⁴⁰

Dado que el número de enfoques desarrollados para la fabricación de películas delgadas es bastante grande, es razonable dividirlos en dos categorías diferentes: (i) fabricación de películas delgadas basada en soluciones de precursores MOFs, un proceso en el que las películas delgadas de MOF se fabrican sobre un sustrato sumergido en soluciones madres, bien sea, precursores metálicos y ligandos orgánicos por separado o mezcladas, o a través de suspensiones de los cristales del MOF, y (ii) fabricación al vacío de películas delgadas de MOF, un proceso en el que las películas delgadas de MOF crecen al vacío sobre un sustrato utilizando reactivos en fase gaseosa.³⁶

En particular el trabajo presentado en esta tesis utiliza la fabricación de películas delgadas a través de la técnica (i), mediante precursores en solución, por técnicas de epitaxia líquida, inmersión en la solución madre y *spin coating*.⁴¹

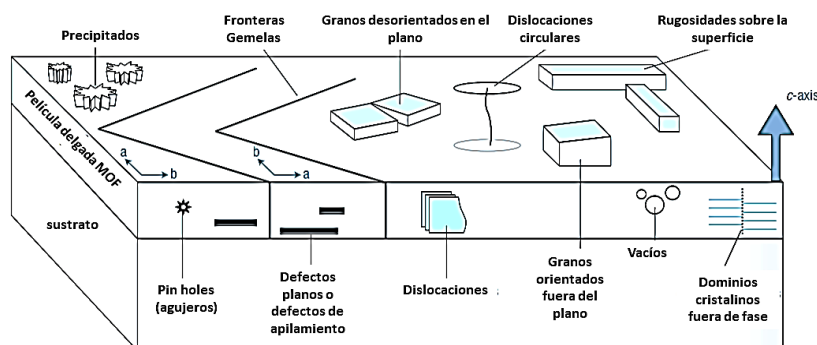


Figura 1.4. Defectos en películas delgadas de MOF.⁴²

El rápido aumento del número de dispositivos que utilizan estos nuevos nanomateriales como componentes activos o pasivos resulta de la combinación única de sus propiedades como ser: su gran área superficial, elevada porosidad, propiedades químicas y propiedades físicas ajustables. Para muchas aplicaciones se necesita estudiar la calidad de fabricación de la película delgada con depósitos compactos, homogéneos, orientados, sin poros, lisos y cristalinos. La problemática para llevar estas aplicaciones a gran escala muestra la necesidad de controlar el espesor y aumentar áreas de las películas delgadas. Las propiedades de estas películas son determinadas por el espesor, la orientación, y la densidad de los defectos (la calidad de los crecimientos de las películas delgadas determinara la diversidad de defectos de distinta naturaleza como los presentados en la Figura 1.4), tienen una influencia sustancial en los rendimientos de dispositivos electrónicos y fotovoltaicos.⁴³ Por lo tanto, el diseño y la fabricación de películas delgadas de estas estructuras sobre sustratos de diferentes naturalezas (metálicos, orgánicos, flexibles, semiconductores, etc.) han dado como evidencia que los *MOFs* son materiales con potenciales en aplicaciones tecnológicas.

1.1.3. Conducción eléctrica de los MOF

Los *MOFs* como conductores electrónicos son de gran interés, ya que son materiales activos para muchas aplicaciones, incluida la electrocatálisis,^{44,45} sensores resistivos,^{46,47} y tecnologías de almacenamiento de energía.^{48,49} Sus propiedades fundamentales de transporte merecen más estudio, ya que se ha predicho que ciertos *MOFs* que podrían ser conductores y describen estructuras electrónicas complejas. Los *MOFs* permiten evaluar nuevos diseños de ligandos, auto-ensamblaje e ingeniería de cristales. Esta tesis estudia algunos avances recientes en la

química sintética de esta clase de materiales, con énfasis en la variación morfológica que aporta el cambio de la dimensionalidad, dando lugar a nuevos materiales y nuevas propiedades de transporte. Además de considerar el rol protagónico del tamaño de los poros, también se estima el del huésped que puede estar contenido en estos, lo que permite evaluar los posibles mecanismos de la conductividad eléctrica de los materiales propuestos. Por otro lado, se puede estudiar el transporte electrónico de compuestos isoestructurales que no presentan una porosidad similar.

La conductividad eléctrica es una característica de un material que cuantifica la eficacia del transporte de carga eléctrica, la cual es un producto entre la concentración de portadores de carga, n , y la movilidad del portador, μ .⁵⁰ Esto nos lleva a estudiar la estructura electrónica del material, así como los mecanismos subyacentes del transporte de carga. Desde una perspectiva fundamental, el transporte de carga en sólidos puede ser descrito por uno de dos mecanismos generales: “*hopping*” y “*band*” como se muestra en la Figura 1.5⁵¹. En ambos mecanismos de transporte los electrones son excitados por un campo aplicado (E), lo cual genera que los electrones pasen a un estado de mayor energía. En el transporte *band*, el movimiento de electrones procede a lo largo de un decaimiento de la energía, mientras que en el transporte que se da por *hopping* de electrones, la carga está controlada por energías de activación (E_a)

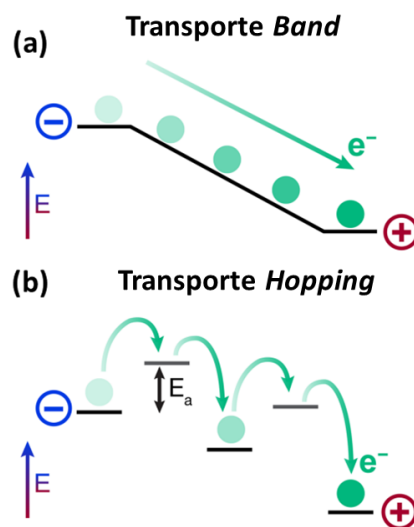


Figura 1.5. Esquema de mecanismo de transporte en MOFs.⁵¹ (a) band y (b) hopping.

En el primero, la transferencia de carga es discreta, no vincula sitios donde se localizan los portadores de carga. Este mecanismo es común en materiales ordenados, vidrios y orgánicos semiconductores, donde las fuertes interacciones entre los sitios permiten la formación de

bandas de energía continua con portadores de carga deslocalizados. Este mecanismo también se encuentra a menudo en materiales inorgánicos cristalinos. Estos mecanismos se pueden entender haciendo una analogía entre estos dos mecanismos y la clasificación de Robin y Day de los compuestos de valencia mixta.⁵² Esta teoría explica las causas de la deslocalización electrónica y la dinámica de la transferencia de electrones, dos fenómenos relacionados. Los compuestos de Clase III son buenos conductores eléctricos (se comportan como metales) lo cual coincide con que los iones metálicos por los cuales circulan los electrones tienen el mismo entorno de coordinación y por lo tanto la misma participación en el estado fundamental.

Para los materiales con enlaces covalente en donde se espera un transporte *band*, los electrones se deslocalizan entre los diferentes estados a la de un compuesto de valencia mixta de clase III. La diferencia del transporte de carga en materiales iónicos se describe mejor mediante el mecanismo de *hopping*. En estos casos, existen distintos sitios con diferentes valencias y se debe aplicar energía adicional para transferir el electrón entre ellos, similar a una clase II de compuestos de valencia mixta. (Materiales aislantes con muy baja conductividad son análogas a la clase I de compuestos de valencia mixta, en los que las valencias quedan atrapadas e incluso saltar es inaccesible.) En los compuestos de Clase II, la diferencia en los entornos de los metales es suficiente como para que la densidad electrónica esté concentrada en el metal, el cual es estabilizado por el entorno de coordinación. En esencia, este es el mismo fenómeno que ocurre cuando se forma una unión química entre dos átomos de diferente electronegatividad; el orbital atómico más estabilizado tiene una participación mayoritaria en el orbital molecular (enlazante) y, por lo tanto, la densidad electrónica se desplaza hacia él. Y un compuesto de clase I data de un material aislante. En conclusión, la teoría de Robin y Day logra redefinir las teorías de conducción electrónica de compuestos químicos con los argumentos de los sólidos cristalinos u óxidos metálicos.

La diferencia clave entre los parámetros observables para los dos mecanismos radica en la dependencia de la conductividad con la temperatura. La conductividad tipo *hopping* es siempre térmicamente activada: temperaturas más altas conducen a conductividades más altas. Esta dependencia sigue una ley exponencial y se describe en la ecuación (1.1), donde σ es la conductividad, T es la temperatura, T_0 y σ_0 son constantes específicas del material, y d es la dimensionalidad de la muestra.^{53,54}

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/d}} \quad (1.1)$$

A diferencia del transporte por *hopping*, el transporte en *band* puede ser activado y desactivado térmicamente. En materiales metálicos las concentraciones de portadores son suficientemente

altas por lo que la conductividad es limitada por procesos de dispersión diversos que aumentan a altas temperaturas, lo que conduce a un transporte menos eficiente. Contrariamente, en semiconductores, la conductividad generalmente está limitada por la concentración de portadores de carga siendo que a mayor temperatura se promueven una mayor cantidad de huecos o electrones, dando conductividades más altas. La conductividad de semiconductores a menudo sigue una dependencia de Arrhenius (ecuación 1.2), donde E_a es la energía de activación.⁵⁰

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_a/kT)} \quad (1.2)$$

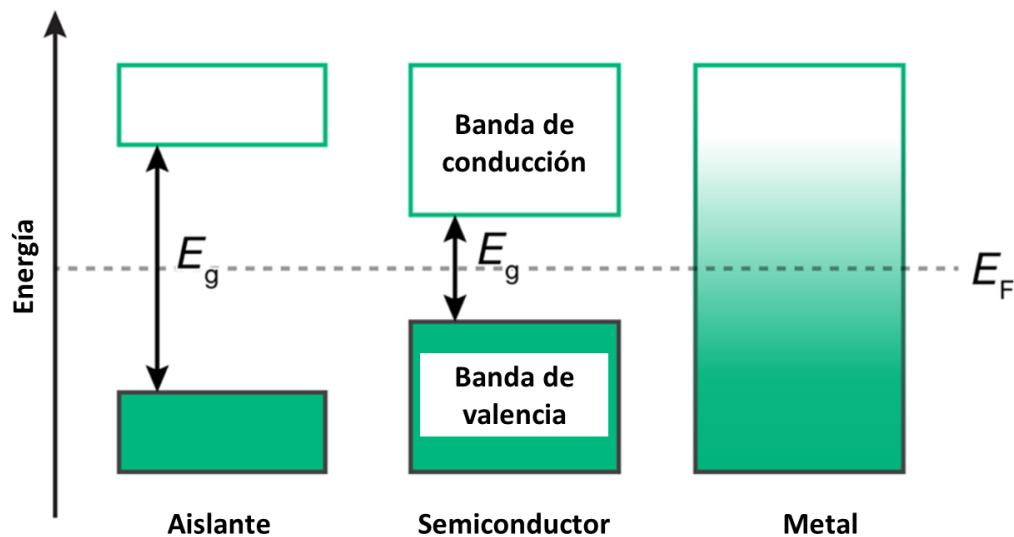


Figura 1.6. Diagrama de bandas de energía de un aislante genérico, semiconductor, y metal, donde E_g es la banda prohibida y E_F es el nivel de Fermi.

Las estructuras de bandas electrónicas generalizadas de un aislante, semiconductor y metal se ilustran en la Figura 1.6. Un aislante se define por un E_g generalmente en exceso de ~ 4 eV, lo que da como resultado una muy reducida concentración de portadores de carga en la banda de conducción. El semiconductor tiene un E_g intermedio que permite la promoción de portadores de carga libres a la banda de conducción (por excitación térmica u óptica). Un metal contiene al menos una banda que cruza el nivel de Fermi (E_F), resultando en un continuo de estados electrónicos permitidos que conduce a alta conductividad. En la práctica, muchos factores complican la determinación de mecanismos de transporte de carga, específicamente para aquellos MOFs que son conductores. Dos cuestiones clave podrían ser: 1. En la literatura se han llevado a cabo mediciones en muestras policristalinas granulosas y no en monocristales. Esto añade una inherente contribución térmica a la resistencia de *hopping* entre diferentes granos

del material.⁵⁵ 2. El desorden o los defectos significativos pueden conducir a la creación de trampas, estados, donde los portadores de carga se localizarán para saltar.^{54,56,57} En última instancia, una determinación del mecanismo de transporte de carga en un material implicaría una combinación de estudios de conductividad monocristalina a temperatura variable, cálculos de estructura electrónica y espectroscopia óptica.⁵⁸

Sin embargo, pocos estudios brindan una información tan detallada sobre el transporte de carga en *MOFs*, haciendo que los mecanismos subyacentes sean difíciles de discutir en el contexto de la presente tesis.

Por lo tanto, hemos optado por discutir los enfoques que los investigadores han aplicado para diseñar *MOFs* conductores y describir qué tan exitosas han sido estas estrategias. Gran parte del trabajo inicial sobre transporte eléctrico en *MOFs* se basó en un estudio posterior sobre polímeros de coordinación,⁵⁹ compuestos orgánicos covalentes (COF),⁶⁰ y conductores moleculares.⁶¹ De hecho, los *MOFs* pueden considerarse como compuestos conductores moleculares porosos. Uno de los aspectos de estudio en la literatura es la síntesis de *MOFs* con propiedades de transporte, estas estrategias se enfocan principalmente en mejorar la unión entre el metal y los ligandos para lograr una mayor deslocalización de cargas; o en manipular las interacciones no covalentes entre fragmentos orgánicos, particularmente el apilamiento π - π , para introducir vías de transporte de carga continua.⁵¹ Se puede anticipar que la naturaleza de los mecanismos de transporte, se puede ver afectado por las propiedades eléctricas del *MOFs*. Sin embargo, una serie de características únicas de los *MOFs* tienden a limitar las aplicaciones directas de estas estrategias. En particular, la porosidad inherente de los *MOFs* impide el contacto estrecho entre moléculas en los distintos tipos de estructuras, particularmente en isótopos estructurales (es decir, estructuras de alta simetría donde las vías de transporte de carga son idénticas en las tres direcciones cristalográficas). Además, la mayoría de los *MOFs* están formados a partir de ligandos con grupos funcionales derivados del ácido carboxílico, que normalmente forman un enlace iónico cuando unen con los metales, dando lugar a grandes brechas de energía y valencias atrapadas/estados electrónicos confinados. Dicho esto, la versatilidad química y estructural de los *MOFs*, así como su química única de anfitrión-huésped, han permitido estos enfoques para evolucionar y producir materiales como una variedad de compuestos conductores. A continuación, se describe los mecanismos de conductividad que se proponen de estos materiales (Figura 1.7).

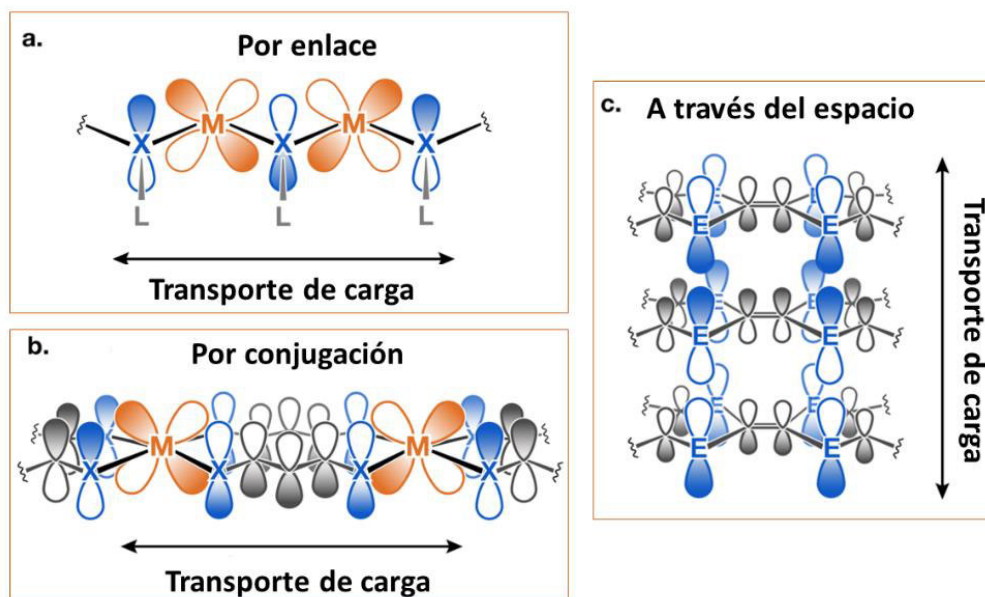


Figura 1.7. Representaciones de orbitales moleculares involucrados en el transporte de carga. (a) Por enlace, directo implica orbitales de los grupos funcionales del metal y el ligando. (b) Por conjugación, lo cual implica la conjugación π - d incluyendo el núcleo del ligando ($M = \text{metal}$). (c) A través del espacio implica un apilamiento π - π de fracciones orgánicas.⁵⁸

Los enlaces de coordinación de los MOFs pueden formar rutas continuas para deslocalización de carga. Estos caminos se constituyen por el enlace involucrado entre centros metálicos y el grupo funcional del ligando que promueve la conducción a través del enlace. Los compuestos MOFs con SBU (*Secondary building units* o unidades de construcción secundaria) que comprenden metales y fracciones de ligando que pueden resultar con niveles de energía alineados y una buena superposición orbital en pequeños intervalos de banda y altas movilidades de carga, los cuales son favorables para la conductividad. Los ejemplos comunes son aquellos materiales 1D y lo más raros 3D.⁶²⁻⁶⁶ Los ligandos electropositivos, con coordinación de azufre o nitrógeno a los metales, en los que hay superposición de orbital entre el ligando y el centro metálico favorecen así la conductividad.⁶²⁻⁶⁴ Algunos MOFs de Fe, particularmente aquellos con ligandos de azolato que contienen centros metálicos Fe $^{2+}/^{3+}$ exhiben las conductividades más altas en esta clase de materiales.^{64,67,68}

Por otro lado, la conductividad por conjugación extendida describe el solapamiento de orbitales de metales de transición con ligandos que contienen grupos funcionales quelantes (por ejemplo, ortodíoles, diaminas y ditióles). En este caso se conjugan con el núcleo orgánico y da como resultados compuestos con una amplia conjugación que abarca tanto lo orgánico como lo inorgánico. Algunos de estos MOFs con estructuras 2D se han propuesto como análogos

organometálicos del grafeno, refiriéndose a la similitud entre su conjugación extendida π -d, dentro del plano cristalino ab, y la hibridación sp^2 de grafeno. Esta conjugación π -d permite una deslocalización eficiente de los portadores de carga dentro del plano, exhibiendo las conductividades más altas para *MOFs*.^{46,49} Los ligandos orgánicos que comúnmente exponen conjugación extendida en los *MOFs* son: dihidroxibenzoquinona, ácido cloránico, trifenileno y bencenos hexasustituídos. La naturaleza redox activa de estos núcleos aromáticos, también es importante para mejorar la conductividad: muchos de estos ligandos son parcialmente oxidados durante el crecimiento solvotérmico, de manera que introducen carga en los compuestos sintetizados. Para la mayoría de los *MOFs* en 2D, el transporte de carga se promueve dentro de los planos conjugados π -d, siendo este el mecanismo dominante de la conductividad.⁵⁸ Las interacciones entre capas π - π en estas estructuras también pueden ser importante para contribuir a la deslocalización de la carga.

Por último, la conductividad a través del espacio de los ligandos orgánicos promueve las interacciones π - π entre sí y pueden formar caminos de transporte de carga. Para semiconductores orgánicos, está bien establecido que la separación espacial esta inversamente correlacionada con la magnitud de la transferencia de portadores y por lo tanto la movilidad de carga.⁶⁹ De manera análoga, los ligandos que tienen una alta propensión a las interacciones π - π pueden producir *MOFs* con alta conductividad provenientes del compuesto orgánico. Una de las motivaciones que se reportaron para estudiar estos fenómenos fueron los *MOFs* basados en el ligando tetracianoquinodimetano (TCNQ), los cuales muestran conductividades superiores a 0,1 S/cm.⁷⁰⁻⁷² La conductividad de los *MOFs* a base de ligandos de naftaleno, antraceno y naftalendiimida también exhiben un apilamiento π - π .⁷³⁻⁷⁶ Para *MOFs* 2D con comportamiento conductor que están completamente conjugados dentro del plano cristalino aún queda por dilucidar por completo el transporte a lo largo de la dirección del plano cristalino c. Sin embargo, estudios recientes sobre *MOFs* basados en trifenileno sugieren el transporte de carga a través del apilamiento π - π .^{77,78}

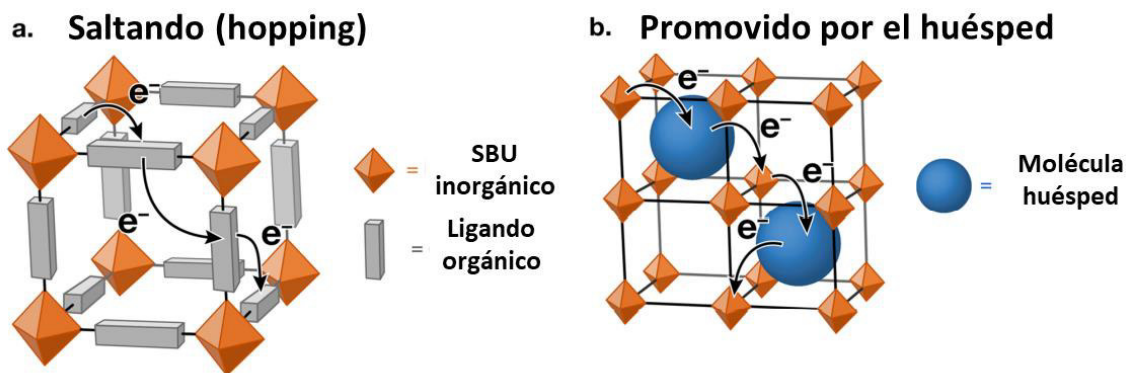


Figura 1.8. Representaciones esquemáticas del transporte de electrones a través de (a) mecanismo de hopping redox entre ligandos orgánicos y (b) vía promovida por el huésped que involucra interacciones huésped-huésped entre los nodos del marco inorgánico y moléculas huésped.⁵⁸

En la práctica es muy difícil distinguir inequívocamente entre los dos mecanismos generales a través de los cuales puede proceder el transporte de carga en *MOF* (es decir, transporte balístico “band” o el promovido por hopping de las cargas). Incluso en estructuras con alto transporte de carga y por tanto de alta movilidad, se desconocen las concentraciones de defectos reales y las resistencias en los bordes de grano. En muestras policristalinas se pueden observar un comportamiento intrínseco. Por lo tanto, la conducción por hopping no puede descartarse, especialmente a temperaturas más bajas. Sin embargo, en cristales donde no hay caminos cristalográficos que faciliten el transporte band, se puede identificar y es razonable asumir que la conductividad procede a través de un mecanismo de hopping (Figura 1.8a). En tales materiales, la presencia de metales o ligando redox activo, así como una pequeña separación espacial entre estos componentes, pueden promover el hopping de carga.

El mecanismo de transporte promocionado por moléculas huésped que habitan los poros de los *MOFs* se ejemplifican en la Figura 1.8b. Muchos investigadores han explorado la porosidad de estos materiales para inducir conductividad post-sintéticamente, introduciendo moléculas huésped electroactivas en el poro del *MOF*. Estas moléculas forman vías de transporte de carga a lo largo del material a través de interacciones huésped-huésped o huésped-*MOF*. En todos los casos que involucren esta estrategia, se debe señalar que la porosidad se reduce significativamente o incluso queda completamente eliminada, como es de esperar al ocupar los poros con huéspedes voluminosos.⁵⁸

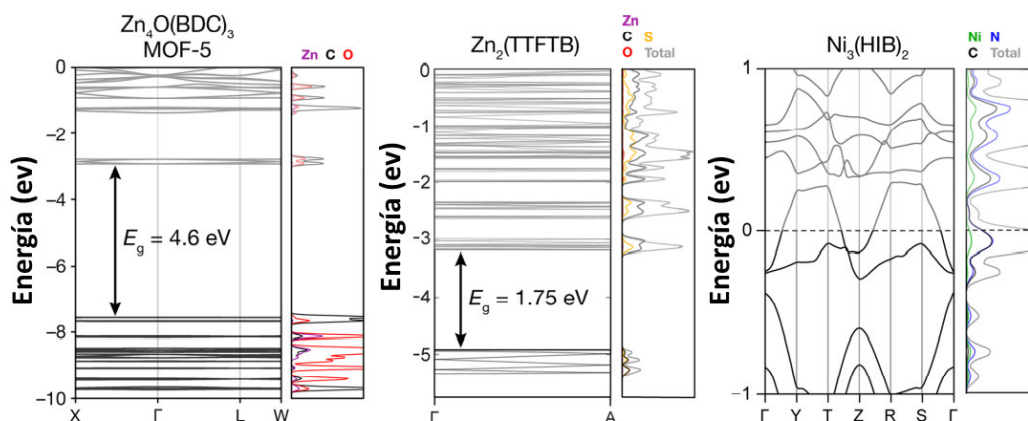


Figura 1.9. Diagrama de bandas electrónicas calculadas y densidades de estados para un MOF aislante, MOF-5; un MOF semiconductor, $Zn_2(TTFTB)$; y un MOF metálico, $Ni_3(HIB)_2$.⁵⁸

Los niveles de energía de los MOFs, como en otros sólidos extendidos, se representan convenientemente como estructuras de banda, donde las energías de las bandas se representan frente al espacio k .⁷⁹ La mayoría de reportes sobre las estructuras de bandas de los MOFs se calculan a través de cálculos teóricos de la densidad del funcional (DFT). En estos cálculos se considera el potencial electrostático dentro de un poro.⁸⁰ Las estructuras de banda calculadas para los MOFs evidencian comportamiento de tipo aislantes, semiconductores y metálicos (Figura 1.9). Un ejemplo a destacar es el MOF-5, el cual tiene como centro metálico ZnO y ligando orgánico ácido-1,4-dicarboxílico, que presenta una banda prohibida de 4,6 eV, lo que concluye un comportamiento aislante.⁸¹ Se espera que la mayoría de los MOFs sean aislantes debido a la gran energía entre sus orbitales fronterizos. Por otro lado, la diferencia de energía calculada del $Zn_2(TTFTB)$ (TTFTB = tetrabenzoato de tetratriafulvaleno) es aproximadamente 1,75 eV,⁸² un valor típico para un compuesto semiconductor. En el caso de $Zn_2(TTFTB)$, se calculó la banda prohibida electrónica y banda prohibida óptica a partir de un diagrama Tauc (2,0 eV) este resultado evidencia concordancia entre los cálculos teóricos y experimentales.⁸³ El último ejemplo por mencionar es la estructura de banda calculada de $Ni_3(HIB)_2$ (HIB = hexaminobenceno) que contiene bandas que cruzan el nivel de Fermi, lo que sugiere un carácter metálico.⁸⁴

1.2. Memorias Resistivas.

1.2.1. Memoria de acceso aleatorio resistivo

En la era del Internet, es necesario para la interconexión de dispositivos inteligentes las memorias electrónicas, que se han convertido en una parte integral del día a día del ser humano, ya que los dispositivos electrónicos, como computadoras portátiles, cámaras digitales, teléfonos inteligentes y tablets, están equipados con memorias. Por lo tanto, las memorias deben ser de mayor capacidad, mayor velocidad de acceso (lectura y escritura) y económicamente accesible.

Las tecnologías de memorias convencionales, Flash, SRAM (Estática de acceso aleatorio) y DRAM (Dinámica de acceso aleatorio) no pueden satisfacer los requisitos tecnológicos y comerciales (por ejemplo, debido a limitaciones físicas de miniaturización). Por lo tanto, se ha buscado una nueva tecnología de memoria emergentes para la próxima generación de almacenamiento de datos no volátil. Las características ideales para el futuro dispositivo de memoria incluyen una velocidad de lectura/escritura rápida ($< ns$), bajo voltaje de operación ($< 1 V$), bajo consumo de energía/energía (fJ/bit para escritura), largo tiempo de retención (> 10 años), almacenamiento de escritura/reescritura de lectura ($> 10^{16}$ ciclos) y excelente escalabilidad ($< 10 nm$).⁸⁵

Los nuevos dispositivos de memoria son: *Phase-Change random-access memory (PCRAM)*, *Ferroelectric random-access memory (FeRAM)*, *Magnetoresistive random-access memory (MRAM)* y *Resistive random-access memory (ReRAM)*. Estos dispositivos se pueden reducir por debajo de la marca de cinco nanómetros con un tamaño característico de $4F^2$ (La celda de memoria individual tiene un área mínima récord de $4F^2$, donde F es el tamaño mínimo obtenido por litografía).⁸⁶⁻⁸⁸ Recientemente, se ha logrado que el tiempo de escritura/borrado esté en el rango de subnanosegundos.⁸⁹

Las *ReRAM* tienen ventajas sobre otras tecnologías de memoria y se busca para diferentes dominios de aplicación, como la lógica neuromórfica y de reconfiguración. Además, estos dispositivos también ofrecen la capacidad de fusionar la lógica y la computación con unidades de memoria.^{90,91} Más allá de estos campos de aplicación, las *ReRAM* también son candidatas prometedoras para sistemas innovadores de inteligencia artificial. En los últimos años, los científicos han tratado de imitar las capacidades del cerebro humano con la tecnología (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) CMOS actual. Sin embargo, el consumo de energía es uno de los mayores inconvenientes de estos dispositivos. Por ejemplo, la supercomputadora IBM Watson es capaz de procesar 80 billones de operaciones por segundo y consume 2,3 MW.^{92,93} Ejecuta alrededor de 2800 núcleos de procesador y tiene 16 terabytes de memoria de trabajo. Por otro lado, el cerebro humano, un ejemplo de sinapsis artificiales y unidades de

procesador neuromórficas, contiene 100 mil millones de neuronas y consume solo 25 W. Por lo tanto, se deben considerar conceptos/tecnologías nuevos e innovadores que permitan una memoria y un cálculo significativamente más eficientes desde el punto de vista energético. Debido a similitudes claras con las sinapsis⁹⁴ y propiedades de conmutación prometedoras, las *ReRAM* podrían cumplir con todos los requisitos.⁹³

1.2.2. Conmutación resistiva.

Las *ReRAM*, constituyen dispositivos de memoria donde la información se almacena en distintos estados resistivos, no volátiles. Cada estado de resistencia se relaciona con un bit lógico (1 o 0) y algunos dispositivos cuentan con un comportamiento multimodal, lo que quiere decir que algunos materiales pueden tener más de dos estados de almacenamiento, lo cual es muy sobresaliente en pro de la mejora de la densidad de almacenamiento de un dispositivo. El comportamiento de esta tecnología se basa en la conmutación resistiva o *Resistive Switching (RS)*, este fenómeno consiste en el estudio y exploración de los estados resistivos eléctricos del dispositivo, experimentalmente se encuentran estados de baja y alta resistencia, *Low Resistive State (LRS)* y *High Resistive State (HRS)* respectivamente.

La diferencia entre estos estados resistivos es fundamental, ya que el solapamiento de estos indicaría la inestabilidad de los dispositivos. Se conocen reportes donde la diferencia entre el *LRS* y *HRS* supera el 1000%.⁸⁵ El comportamiento de conmutación resistiva se puede promover a partir de estimulación con pulsos de corriente o tensión eléctrica.

1.2.3. Forma de la curva I-V y clasificación de la conmutación resistiva.

Analizando la forma de la curva *I-V* en este tipo de dispositivos se podrá clasificar en diferentes tipos de conmutación resistiva: unipolar, bipolar y umbral. Es sabido que el comportamiento uni y bipolar son conmutaciones no volátiles, lo cual indica que sin estímulo eléctrico se mantiene el estado en el que se deja el dispositivo, bien sea *LRS* o *HRS*. Este tipo de comportamientos pueden observarse en dispositivos con configuraciones tan simples (Metal/Aislante/Metal) como se observa en la Figura 1.10.

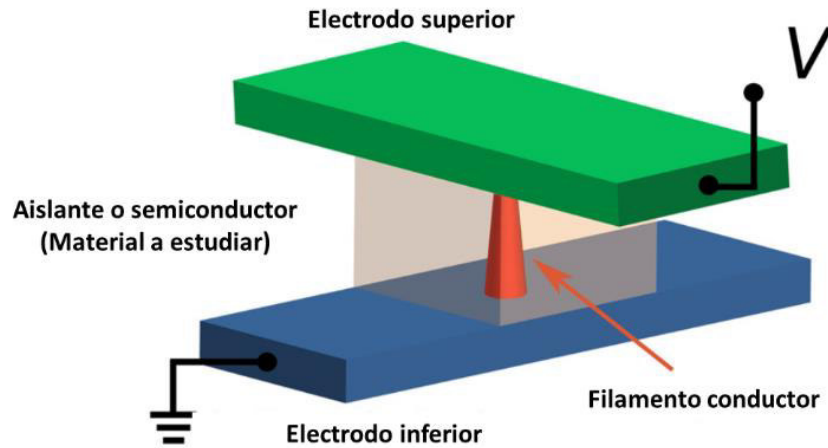


Figura 1.10. Esquema básico de dispositivo ReRAM.⁸⁵

Los estímulos de corriente o tensión que se aplican inicialmente a estos dispositivos son exploratorios para ocasionar un proceso de ruptura dieléctrica controlada (limitando la corriente), así el filamento conductor se puede formar y romper cuando se cambia el estado resistivo de las memorias. También es común que sean electrodos del mismo material (superior e inferior), haciendo dispositivos simétricos, aunque se avanza en el estudio de dispositivos asimétricos, como los reportados en este trabajo.

- Conmutación Unipolar

Los cambios de estados de alta y baja resistencia se dan en un sentido sin importar la polaridad del estímulo eléctrico aplicado. Este comportamiento se observa cuando partimos de un dispositivo en un estado *LRS*, aplicamos un determinado estímulo y la resistencia eléctrica aumenta y lleva al dispositivo a un estado *HRS* conocido también como *RESET*. Conservando el estado anterior, cuando se vuelve a estimular la muestra se observa la disminución de la resistencia del dispositivo, indicando que entra a un estado *LRS* conocido como *SET*. Una de las desventajas de estos dispositivos es la facilidad con la que pueden solaparse los estímulos inyectados, dando lugar a estados aleatorios de resistencia.

- Conmutación Bipolar

Este tipo de fenómeno se describe como el cambio de estados de resistencia eléctrica dependiente de polaridades inversas del estímulo aplicado al dispositivo. La naturaleza de este tipo de conmutación puede garantizar que los solapamientos entre *RESET* y *SET* no se vean facilitados, siempre y cuando los estados sean estables. Como se observa en la Figura 1.11b la curva tiene una “forma de ocho” es decir, cuando se estimula a la muestra con un estímulo

continuo y periódico el estado resistivo no es el mismo “a la ida” que “a la vuelta” y, por tanto, la curva i-v se cruza a sí misma.

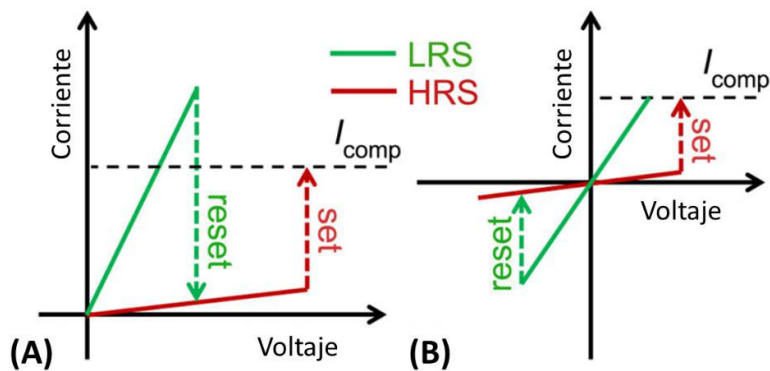


Figura 1.11. Curvas I-V características de (A) unipolar y (B) bipolar.⁸⁵

1.2.4. Mecanismos de conmutación.

Los mecanismos de RS pueden clasificarse como filamentario o de interfase. Los dispositivos que muestran conmutación filamentaria muestran que el cambio de resistencia se produce al crearse y romperse filamentos conductores entre los electrodos.

Por el contrario, la conmutación interfacial puede darse de manera homogénea en la interfaz metal/aislante o metal/semiconductor. En este caso, el transporte eléctrico ocurre a lo largo y ancho de toda el área del dispositivo y por lo tanto los distintos estados resistivos escalan con la inversa del área del dispositivo. El comportamiento de las memorias no volátiles de conmutación de estados de resistencia (alto o bajo) puede estar limitado por las propiedades microscópicas de los electrodos o del volumen del material.

- En el caso de los dispositivos limitados por electrodos, la función trabajo del metal, la afinidad del portador y el espesor del material a estudiar determinan la altura de la barrera y la probabilidad de producir una corriente inducida por un campo eléctrico a través de la juntura. El mecanismo de conducción puede entonces describirse como Schottky (*Sch*), Fowler-Nordheim (*FN*) o emisión de túnel directo.
- En el caso de dispositivos de limitados por el volumen, el mecanismo de conducción está determinado por las propiedades eléctricas del material a estudiar, cerca de la interfaz como, por ejemplo, las impuestas por la existencia de trampas y sus niveles de energía. Dos ejemplos de mecanismos de transporte influenciados por la distribución de energía y la densidad de las trampas son la emisión de Poole-Frenkel (*PF*) y la conducción limitada por carga espacial (*SCLC*).

Aunque las curvas I - V son la forma más común de caracterizar los fenómenos RS de un dispositivo, el estudio detallado de la dependencia corriente (I) – tensión (V) de cada estado estable (fuera de la zona de transición entre estados de resistencia alta, baja o intermedia) facilitaría la ruta para determinar el origen microscópico de su cambio de resistencia. Al analizar las características I - V a temperatura constante, es posible distinguir si la conducción del dispositivo está relacionada con un comportamiento *ohmico* ($I \propto V$), o *SCLC* ($I \propto V^2$), o *PF, FN, Sch* [$I \propto \exp(V^n)$].⁹⁵

1.2.5. ¿Por qué los *MOF* pueden aplicarse en *ReRAM*?

Aunque la naturaleza aislante de los *MOFs* puede limitar el uso en la construcción de dispositivos electrónicos, ya se han logrado algunos avances para mejorar la conductividad de *MOFs* mediante la encapsulación de moléculas huésped conductoras e iones.^{100,101} Esto inspira a estudiar los métodos químicos de síntesis y de tratamientos post-sintético para controlar las propiedades eléctricas en un dispositivo. Sin embargo, todavía hay desafíos para que los *MOFs* trabajen como unidades funcionales en electrónica, como el desajuste entre la cristalinidad de *MOFs* y técnicas de fabricación de dispositivos.^{102,103} En esta tesis, evidenciaremos que las películas delgadas polímeros de coordinación de *MOFs* con estructura densa y porosa de 0D (complejos), 1D (polímeros), 2D y 3D pueden ser fácilmente aplicadas en dispositivos electrónicos memristivos. Por otro lado, al someter estos compuestos a distintas atmósferas que puedan llenar los poros de pequeñas moléculas, se observa que a través de interacciones de estas moléculas (huésped-huésped), la resistencia comienza a ser modulada químicamente, exhibiendo el potencial para superar la brecha entre los productos químicos, propiedades eléctricas y la manipulación de la información.¹⁰⁴ La característica fundamental de los dispositivos con RS es el cambio de estado de resistencia en el material activo, el comportamiento modulado potenciado por diferentes parámetros operativos físicos, tales como estímulos eléctricos,¹⁰⁵ campo magnético,¹⁰⁶ temperatura,¹⁰⁷ o luz.¹⁰⁸ Las memorias con capacidad de respuesta química son prometedoras y atractivas a la hora de construir dispositivos inteligentes. Por lo tanto, debido a la propiedad de adsorción de los *MOFs*, se plantea la hipótesis de que los *MOFs* no solo podrían funcionar como materiales activos para realizar el cambio de resistencia, sino también exhiben un comportamiento de la memoria con respuesta química al huésped, los cuales pueden ser moléculas, gases y vapores orgánicos. Por lo tanto, las moléculas adsorbidas en *MOFs* proporcionarían una valiosa plataforma para conectar la interacción intermolecular y rendimiento eléctrico, conociendo la mediación químicamente de las propiedades eléctricas en dispositivos de memoria.

1.3. Celdas Solares

1.3.1. Energía Solar.

El Sol es una fuente de energía con un flujo radiante de $3,8 \times 10^{26}$ W, equivalente a una densidad de 62,5 MW por cada m^2 de superficie solar. De esta emisión solar, llega a la Tierra aproximadamente $1kW/m^2$, debido a la distancia a que se encuentra del Sol. La radiación recibida por unidad de superficie procedente de un foco puntual de flujo radiante constante varía en razón inversa al cuadrado de la distancia entre el foco y el receptor.

Las características que distinguen a la energía solar en aplicaciones terrestres dependen de las condiciones meteorológicas, atmosféricas y de la ubicación geográfica. Además, otra propiedad específica de la energía solar a nivel terrestre es su variabilidad como consecuencia de los efectos de absorción y dispersión producidos por la atmósfera y sus componentes (contaminación, nubosidad, aerosoles, etc.).

El Sol emite radiación electromagnética con una distribución espectral que abarca desde 100 nm hasta 2500 nm como se observa en la Figura 1.12, similar a la emisión de radiación de un cuerpo negro a 6000 K. Por lo que el uso de la energía solar a través de sus diversas aplicaciones requiere de la caracterización de la radiación tanto en su densidad de energía como en su distribución espectral.

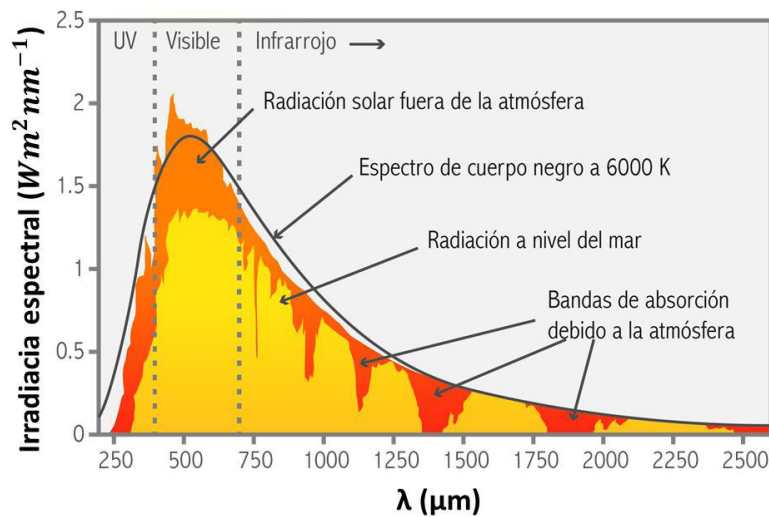


Figura 1.12. Espectro de radiación solar.

A nivel terrestre, se ve alterada la irradiancia solar total y su respectiva distribución espectral. Algunas causas son: al atravesar la atmósfera los rayos solares son a la vez parcialmente absorbidos y dispersados. También varía la composición de la atmósfera de unos días a otros e

incluso de unos instantes a otros y la aleatoriedad en la existencia o no de nubes y en las características de éstas.¹⁰⁹

1.3.2. Celdas Solares.

La cantidad de luz solar que llega a la superficie de la tierra en una hora y media es suficiente para satisfacer el consumo de energía del mundo entero durante un año completo. Las tecnologías fotovoltaicas convierten la luz solar en energía eléctrica ya sea a través de paneles fotovoltaicos o mediante espejos que concentran la radiación solar. Esta energía se puede utilizar para generar electricidad, almacenarse en baterías o almacenamiento térmico.

La gran demanda energética a nivel mundial promueve el desarrollo de nuevas fuentes energéticas de bajo impacto ambiental, dichas fuentes deben garantizar la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero los cuales cubren la tierra y retienen el calor del sol. Debido a esto la energía solar se convierte en la fuente renovable de gran interés.

Desde el siglo XIX, se observa que algunos materiales son capaces de absorber la luz solar generando energía eléctrica en lo que se conoce como efecto fotoeléctrico. Actualmente, las celdas solares agrupadas en forma de paneles fotovoltaicos se emplean en múltiples aplicaciones, aunque históricamente se han utilizado en situaciones donde la energía eléctrica de la red no estaba disponible.

Una celda solar es un dispositivo que convierte directamente la luz solar en electricidad. Este proceso requiere, en primer lugar, un material que absorbe la luz y se genere un par electrón hueco deslocalizado y, en segundo lugar, el movimiento de cargas o portadores desde la celda solar a un circuito externo. El electrón entonces disipa su energía en el circuito externo y vuelve a la celda solar. Una variedad de materiales y procesos pueden satisfacer los requisitos para la conversión de energía fotovoltaica.

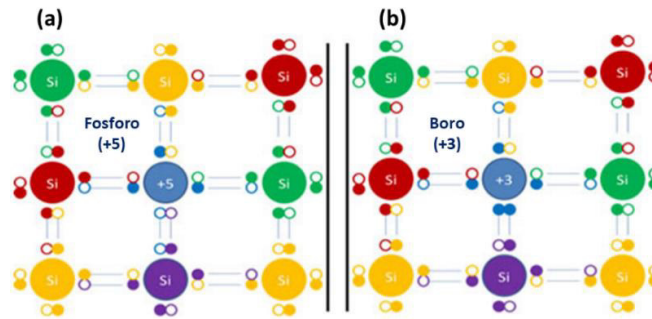


Figura 1.13. Representación de dopaje de átomos de Silicio.

Una celda solar es básicamente la unión de dos semiconductores, uno que llamaremos tipo p (aceptor) y el otro tipo n (donor). Tomemos por ejemplo el caso más estudiado, el de las celdas de silicio. Por ejemplo, se puede someter al Si a procesos de dopado, sustituyéndole algunos de los átomos del material semiconductor por átomos con menos electrones de valencia, como el boro, con lo cual aumenta el número de portadores de cargas positivas libres (huecos), (ver Figura 1.13b). Entonces será un semiconductor tipo p ya que tiende a recibir electrones. Por otro lado, un semiconductor que ha recibido un proceso de dopado inverso al anterior, es decir se reemplazaron átomos del semiconductor con más electrones de valencia (ver Figura 1.13a), como el fósforo será un semiconductor tipo n . Si se realiza una juntura entre ambos materiales sólo se requiere de un estímulo, como lo es un fotón del sol para generar corriente. El cual, excitará a un electrón llevándolo de la banda de valencia a la banda de conducción. Quedando un hueco en la banda de valencia. Luego, los portadores cargados, electrones y huecos migran a extremos opuestos según el campo electrostático de la juntura, generando así una corriente eléctrica. En la figura 1.14 se ve esquematizado el funcionamiento de una juntura $p-n$.

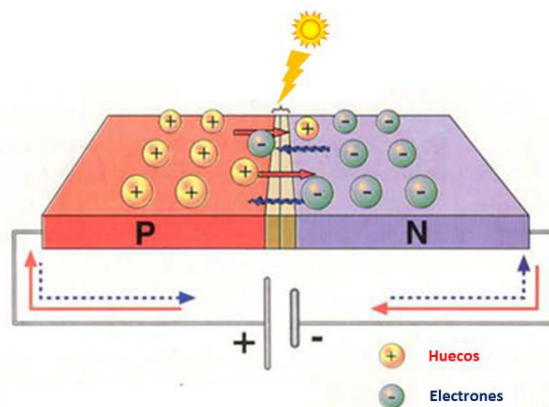


Figura 1.14. Esquema de funcionamiento de dispositivos fotovoltaico tipo $p-n$.

1.3.3. Parámetros de las celdas solares.

La capacidad para convertir energía del Sol de una celda solar se mide a partir de la potencia (P) generada. Bajo iluminación la celda se comporta como una fuente de corriente controlada por la tensión aplicada. La corriente entregada depende del área de la celda, por lo que para anular la dependencia del área se caracterizan las celdas a partir de la densidad de corriente (J). Al modificar la carga asociada a la celda, cambia la tensión aplicada a la misma (V) y por lo tanto la potencia por unidad de área que entrega ($P = J \times V$). La relación J - V en general es no lineal, como se muestra en la Figura 1.15, y en consecuencia P - V también es no lineal.

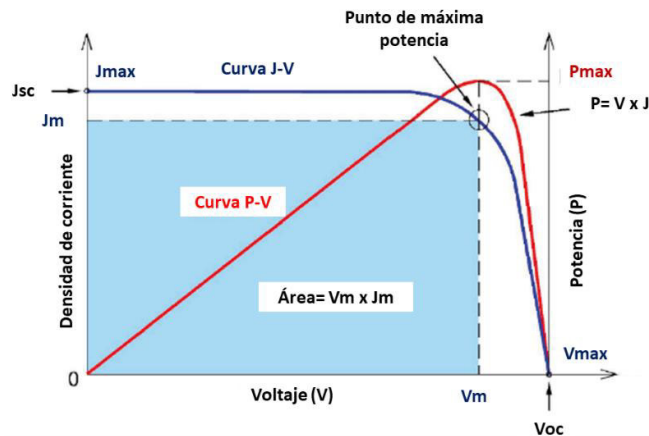


Figura 1.15. Curvas de corriente, potencia y voltaje de una celda solar.

A partir de la curva J - V se pueden extraer parámetros cuantitativos que nos permiten evaluar el funcionamiento de nuestra celda en comparación con otras tecnologías, o al momento de fabricarla para evaluar el impacto los diferentes parámetros de la fabricación. La densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} es la corriente medida cuando la tensión aplicada es 0, y nos permite evaluar la capacidad de conversión de luz máxima sin aplicar una carga a la celda. La tensión de circuito abierto V_{oc} es la tensión necesaria para anular completamente la corriente extraída por la celda solar, y es la tensión que aparecería al utilizar una carga infinita. A partir de J_{sc} y V_{oc} se puede definir la potencia máxima ideal como $J_{sc} \times V_{oc}$, que representa la potencia que se podría extraer si la celda se comportara como una fuente de corriente ideal. La potencia máxima real que se le puede extraer a una celda se caracteriza a partir del punto de máxima potencia P_{max} de la curva (V_{pmax} , J_{pmax}). Desde el P_{max} se puede definir el factor de llenado o FF como se observa en la (1.3).

$$FF = \frac{(V_{Pmax} * J_{Pmax})}{V_{oc} * J_{sc}} * 100\% \quad (1.3)$$

El FF es un factor de mérito de cuánto se acerca la celda al comportamiento de una celda ideal. Se han obtenido celdas solares con FF tan alto como 87,7% (basada en GaInP)¹¹⁰. El parámetro más importante para comparar tecnologías de celdas solares y evaluar su posible valor industrial es la eficiencia (η) como se describe en (1.4):

$$\eta = \frac{(V_{Pmax} * J_{Pmax})}{I_{incidente}} * 100\% = \frac{FF * V_{oc} * J_{sc}}{I_{incidente}} * 100\% \quad (1.4)$$

donde $I_{incidente}$ representa la intensidad de luz que llega a la superficie de la celda. Para caracterizar dispositivos se utiliza el valor estándar de $I_{incidente} = 100 \text{ mW/cm}^2$ (1 Sol). Se han logrado fabricar celdas solares basadas en un único material absorbente con eficiencias de hasta 38 %.¹¹⁰ La estructura más tradicional de celdas solares es la de un diodo $p-n$, donde n (p) define un material dopado de tal forma de que los electrones (huecos) sean el portador mayoritario, como ocurre en las celdas de silicio mono y policristalinas. Otra posible estrategia es la de la celda $p-i-n$, que consiste en utilizar una capa de semiconductor intrínseco rodeada de dos capas de menor espesor dopadas tipo n y p . La conformación de una celda $p-i-n$ genera la presencia de un campo intrínseco o V_{bi} (bi por las siglas de *built-in*) definido a partir de la diferencia de cargas mayoritarias de las capas n y p , como se puede ver en el diagrama de bandas de la Figura 1.16. Despreciando la interacción energética entre las capas $p-i$ y $n-i$, el campo originado por potencial interno se puede aproximar como $F = V_{bi}/d$, donde d es el espesor de la capa intrínseca. Además de generar el campo deseado las capas n (p) cumplen la función de bloquear el transporte de los huecos (electrones) hacia el contacto eléctrico diseñado para el otro portador.

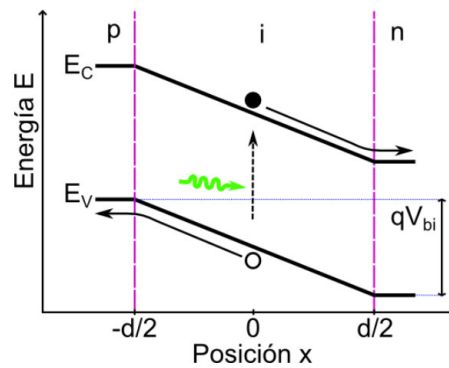


Figura 1.16. Diagrama de bandas de energía de una celda $p-i-n$ sin considerar caídas de potencial en las interfaces $p-i$ y $i-n$. Se presenta un esquema del proceso de absorción de un fotón y del transporte de portadores.¹¹¹

1.3.4. Celdas solares híbridas de estado sólido de MOFs

Las celdas solares híbridas de *MOFs* hetero-juntura tipo *bulk* donde una de las películas delgadas actúa como una especie donora y otro como especie aceptora de electrones se depositan entre dos sustratos conductores (uno transparente) como se observa en la Figura 1.17. Cuando el aceptor absorbe luz, se produce un par electrón-hueco (excitón) que difunde hasta la interfaz del aceptor, donde por la diferencia de potencial se produce la separación de cargas, dejando el hueco en el donador y pasando el electrón al aceptor. Finalmente, el hueco es colectado por el cátodo y el electrón por el ánodo, generando así una corriente eléctrica.

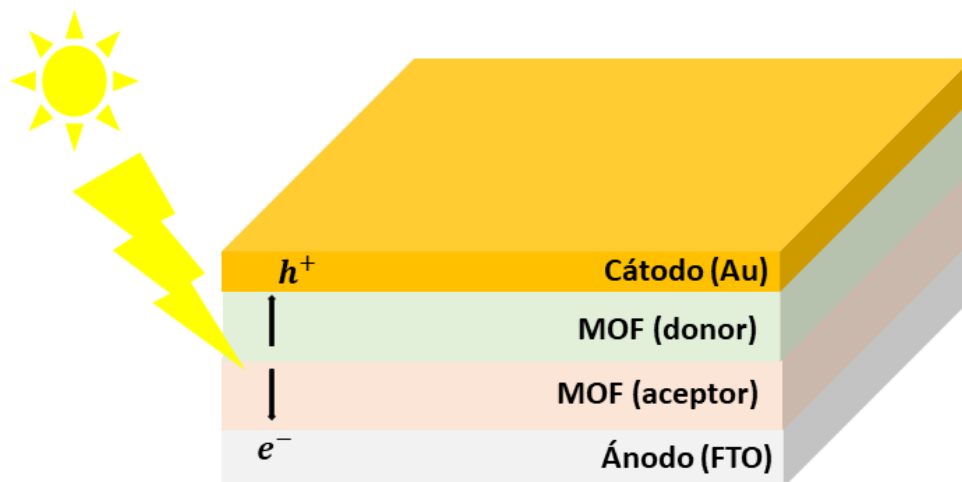


Figura 1.17. Esquema de configuración de celdas solares híbridas MOFs.

1.3.5. Celdas solares de perovskitas.

Recientemente, las celdas solares de perovskita (*PSC*, *perovskite solar cells*) híbridas de haluro han surgido como una alternativa prometedora a las tecnologías fotovoltaicas existentes debido a su facilidad de fabricación y excelentes propiedades de absorción lumínica y transporte de carga.¹¹² La eficiencia de conversión de energía (*PCE*, *Power conversion efficiency*) de las *PSC* ha aumentado del 10,0 al 25,6% en menos de 10 años, mostrando un aumento sumamente significativo y el más rápido en la historia.¹¹³

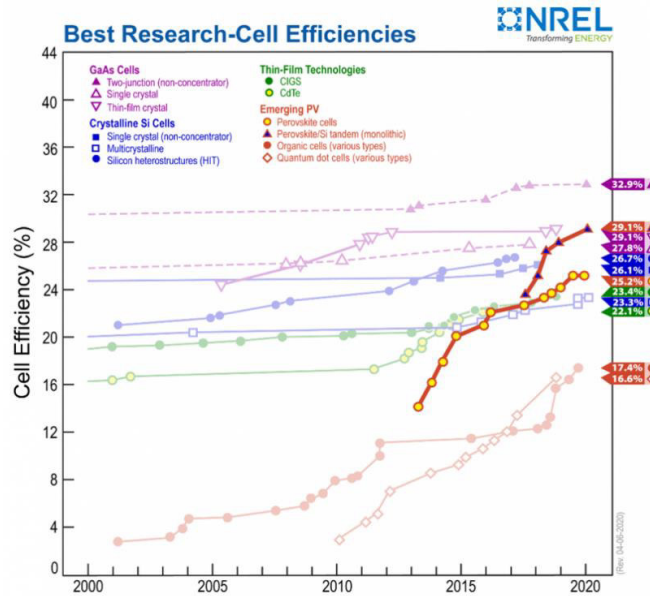


Figura 1.18. Evolución en el tiempo de la eficiencia de conversión de celdas solares basadas en Perovskita híbridas.

Además de las elevadas eficiencias de fotoconversión, para considerar la viabilidad de comercialización de una tecnología fotovoltaica, se debe tomar en cuenta la vida útil o estabilidad de los materiales y el costo de fabricación. En la actualidad más del 90 % del mercado fotovoltaico es dominado por las celdas de silicio que es una tecnología madura que ofrece una eficiencia de módulo del 21 %, una vida útil de más de 25 años y un costo de alrededor de 0,3 \$ W⁻¹. En comparación, las celdas individuales de perovskita son prometedoras debido a sus elevadas eficiencias y al bajo costo de fabricación, que se estima puede llegar a la mitad de las celdas de silicio.¹¹⁴ La problemática de la inestabilidad de las *PSC* ha sido demostrada tras la exposición al aire con humedad y altas temperaturas.¹¹⁵ Hasta ahora, la vida útil más larga reportada para las *PSC* es de aproximadamente un año.¹¹⁶ Por lo tanto, el estudio de la estabilidad y las distintas estrategias para su mejora son un eje fundamental para mejorar las dificultades que las *PSC* presentan para su comercialización.¹¹⁷

Las perovskitas son materiales que se describen por la fórmula ABX₃, donde X es un anión, A y B son cationes de distintos tamaños (Figura 1.19). El catión A es un catión orgánico de mayor tamaño, como el metilamonio (CH₃NH₃⁺) o etilamonio (CH₃CH₂NH₃⁺); el catión B es el Pb (IV) y el anión X un haluro, Cl⁻, Br⁻ o I⁻. Estos materiales semiconductores se caracterizan por tener un gap directo entre 1,6 eV y 2,3 eV, un alto coeficiente de absorción y largas longitudes de difusión de carga (del orden del μm) tanto para electrones como para huecos. La perovskita cristaliza generalmente con estructura cúbica, sin embargo, dicha estructura puede sufrir distorsiones

dependiendo de la relación de tamaños de los iones involucrados o la temperatura, adoptando también estructuras tetraédricas u Ortorrómbicas

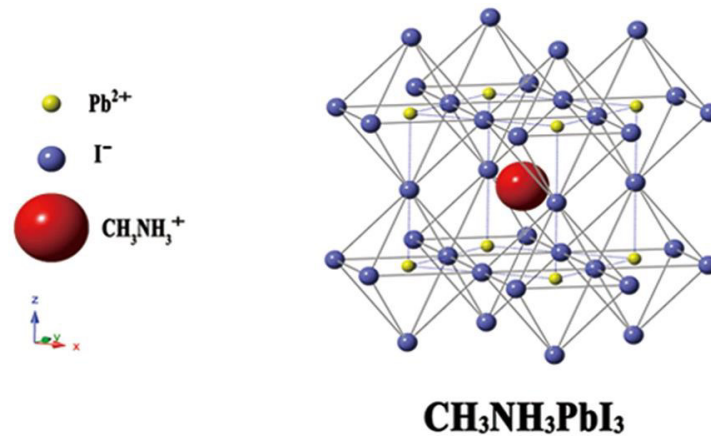


Figura 1.19. La estructura cristalina de la perovskita CH₃NH₃PbI₃.¹¹⁸

Las PSC utilizan absorbentes de perovskita como material activo. Cuando la luz del sol llega a una PSC, la perovskita absorbe la luz, se generan los portadores de carga (par electrón hueco) que son colectados por capas transportadoras de carga y transportados a los contactos superior y posterior para producir corriente.

Desafortunadamente, los compuestos híbridos orgánico/inorgánico tipo Perovskita presentan problemas de inestabilidad térmica y descomposición en presencia de humedad^{119,120} y oxígeno¹²¹, lo cual se han convertido en un desafío para los investigadores a nivel mundial, puesto que representan una limitante para poder llevar esta tecnología a nivel industrial. En la actualidad se están haciendo enormes esfuerzos para mejorar la estabilidad de las celdas solares híbridas, principalmente a través de la modificación de la composición de la capa activa de MAPbI₃ (CH₃NH₃PbI₃) y del uso de Perovskita completamente inorgánicas. En particular el uso de perovskita híbridas incluye mezcla de diferentes cationes y mezcla de haluros, lo cual ha permitido mejorar significativamente la estabilidad de los dispositivos.

El funcionamiento de las celdas solares híbridas basadas en Perovskita es similar al de dispositivos tipo juntura *n-i-p* que presentan un diagrama de bandas de energía como el mostrado en la Figura 1.20; en este tipo de celda los fotones son absorbidos en la capa *i* (capa intrínseca) correspondiente al compuesto tipo Perovskita, generando pares electrón-hueco que se mueven hacia los contactos eléctricos impulsados por el campo eléctrico interno generado en la zona intrínseca del dispositivo, dando lugar a una fotocorriente.

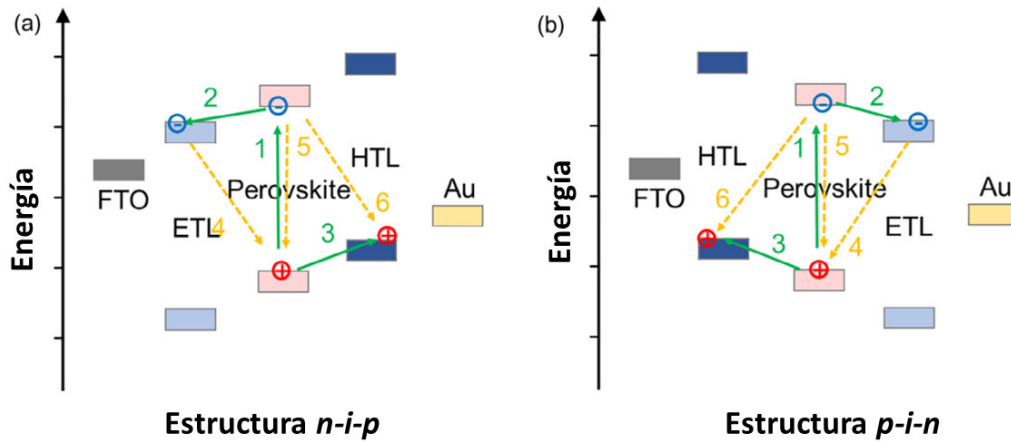


Figura 1.20. Diagramas de bandas de energía de una celda híbrida basada en Perovskita con estructura *n-i-p* (a) y *p-i-n* (b). El proceso típico de transferencia de portadores de carga: 1. Fotogeneración de pares electrón-hueco en el absorbente de perovskita, 2. Proceso de extracción y transporte de electrones, 3. Proceso de extracción y transporte de huecos. 4, 5, 6 son procesos de recombinación de carga no deseados.

Para que haya un transporte de electrones y huecos efectivo hacia los contactos es necesario incorporar una capa transportadores de huecos (*hole transport layer*, HTL) semiconductor tipo p y una capa transportadora de electrones (*electron transport layer*, ETL) semiconductor tipo n que evite la formación de barreras de potencial tanto para electrones hacia el cátodo como de huecos hacia el ánodo.

El mecanismo de funcionamiento de estos dispositivos puede ser descrito por una estructura similar a la de dispositivos *n-i-p* (semiconductor tipo p – semiconductor intrínseco – semiconductor tipo n).

Con base en este modelo, la fotogeneración de portadores sucede principalmente en la capa activa (Perovskita) y teniendo en cuenta la alta constante dieléctrica de los compuestos con estructura Perovskita usados en las celdas solares, se estima una baja energía de enlace excitónica (alrededor de 2 meV), lo cual implica que el mecanismo de fotogeneración no está limitado por la formación de excitones estables como en el caso de las celdas solares orgánicas.

Posterior a la fotogeneración de portadores libres (electrones y huecos) en la capa activa, estos deben transitar inicialmente hacia las interfases *Perovskita/ETL* (*i-n*) y *Perovskita/HTL* (*i-p*) a través de procesos de migración y posteriormente hacia los correspondientes electrodos que extraerán las cargas libres del dispositivo, a través de la acción del campo eléctrico formado en la zona *i* (intrínseca) de la capa de Perovskita.

En las *PSC* ya sean estructuradas *n-i-p* o invertidas *p-i-n*, los procesos de transferencia de portadores de carga en las interfases, principalmente en la *perovskita/ETL*, y la *perovskita/HTL*, juegan un papel crucial en el logro de un alto *PCE* y buena estabilidad (ver Figura 1.20).

1.3.6. Capas transportadoras de carga.

La capa de perovskita, que es la principal responsable de la captación de luz, se considera una de las partes más importantes para determinar el rendimiento de las *PSC*. Más allá de actuar como un absorbente de luz eficiente, se ha demostrado que el material de perovskita en sí mismo puede transportar portadores de carga de manera eficiente, sentando una base sólida para construir dispositivos optoelectrónicos de alto rendimiento. En consecuencia, se ha dedicado una gran cantidad de investigaciones para revelar los procesos fotofísicos en las perovskitas de haluro de plomo y los dispositivos correspondientes, incluida la generación de portadores, el transporte a los contactos, la difusión y la recombinación, etc. (Figura 1.20). Además, los procesos de transporte de carga y recombinación están fuertemente relacionados con propiedades electrónicas intrínsecas de los materiales de perovskita, como la concentración del portador, la posición y la densidad de la trampa, la movilidad del portador y el tiempo de vida media.

Tras la iluminación con luz de una *PSC*, se generarán y separarán en la capa de perovskita portadores libres (es decir, electrones y huecos). Luego, los portadores se difunden a través de la capa de perovskita hasta la interfaz de *perovskita/CTL* (*Charge transport layer*). Esto da lugar a una competencia posterior entre la inyección de carga interfacial y la recombinación.

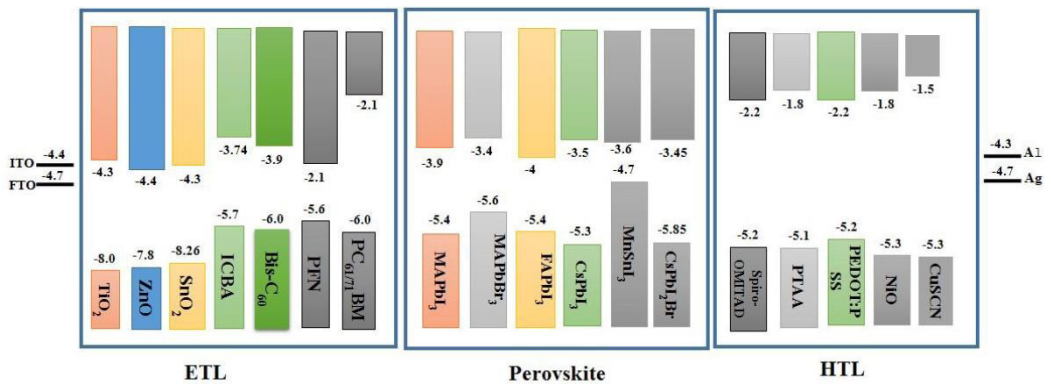


Figura 1.21. Diagrama de bandas de energía de materiales comúnmente utilizados como ETL y HTL en PSC.

Las funciones de las *CTL* son: 1) proporcionar suficiente eficiencia de recolección de carga y 2) formar contacto óhmico con el electrodo.

Las *PSC* altamente eficientes generalmente requieren un buen contacto selectivo a los electrones entre las *ETL* y los materiales de perovskita para reducir la barrera potencial y favorecer la transferencia de electrones mientras bloquean el transporte de huecos para minimizar la recombinación de portadores en la interfaz.¹²² Las *ETL*, que extraen electrones fotogenerados de capas fotoactivas y los transportan al cátodo, también desempeñan un papel importante en el rendimiento fotovoltaico.¹²³ Un material como *ETL* adecuado para *PSC* debe cumplir algunos requisitos, como una buena alineación de energía entre los materiales de perovskita y el electrodo, alta movilidad de electrones y buena estabilidad con el aire.¹²⁴ El uso de materiales orgánicos como *ETL* ofrece algunas ventajas, como compatibilidad con sustratos flexibles,¹²⁵ baja temperatura de procesamiento de la solución,¹²⁶ histéresis insignificante,¹²⁷ y fácil fabricación.¹²⁸ Los *ETL* comunes en las *PSC n-i-p* incluyen TiO_2 , SnO_2 y ZnO , así como algunos óxidos dopados.^{129,130} El *ETL* en las *PSC p-i-n* suele estar compuesto de fullereno o uno de sus derivados (por ejemplo, [6,6]-fenil- C_{61} -butírico éster metílico del ácido (PCBM) o indeno- C_{60} bisaducto (ICBA)).¹²⁸ La degradación de los *ETL* dará como resultado una eficiencia de recolección de portadores deficiente y daños en el contacto óhmico con el electrodo y disminución del rendimiento de la *PSC*.

Las *HTL* desempeñan un papel fundamental en el aumento de la eficiencia de los *PSC*.¹³¹ En particular, la *HTL* en estructuras convencionales juega un papel importante en el transporte de huecos, bloqueo de electrones y protegiendo la perovskita de la penetración de agua y oxígeno ambientales.¹³² Para lograr *PSC* invertidas altamente eficientes y de bajo costo, se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de *HTL* de alto rendimiento.¹³³

1.3.7. ¿Por qué los MOFs pueden aplicarse en *PSC*?

Como fue descrito anteriormente los problemas de estabilidad a largo plazo impiden la comercialización de *PSC*. Por otro lado, la película de perovskita contiene muchos defectos y límites de grano (donde ocurre la recombinación de electrones/huecos); estos procesos limitan el rendimiento del dispositivo. Por lo tanto, se buscan materiales que ayuden a mejorar tanto la estabilidad, como la eficiencia.^{134,135} Se han realizado estudios para mejorar la cristalinidad, usando iones inorgánicos,^{136,137} aditivos,^{138,139} nuevos materiales para *ETL* o *HTL*,¹⁴⁰ y capas intermedias.¹⁴¹

Los *MOFs* nanoestructurados son química y térmicamente estables y están atrayendo una atención considerable como un material atractivo para *PSC*. Debido a que su estabilidad permite que estos compuestos puedan manipularse y procesarse en solución, dando lugar a potenciales arreglos cristalográficos deseados y múltiples maneras de depósito como película delgada. La

simplicidad de la síntesis de los *MOFs*, ofrece una interesante versatilidad de las propiedades optoelectrónicas, las cuales pueden ajustarse controlando el tipo y la cantidad de iones metálicos, y los ligandos orgánicos; por lo tanto, pueden usarse en una variedad de formas en las *PSC*.¹⁴² Los *MOFs* pueden usarse para estos dispositivos fotovoltaicos en los siguiente 5 casos: 1) para reemplazar los *CTL*, 2) como una capa interfaz entre el *CTL* y la perovskita, 3) incorporándose en la estructura de la perovskita y 4) incorporándose en la estructura de los *CTL* convencionales y el caso 5) es el uso de estos nuevos materiales como electrodo que es el de más reciente exploración. Además, los *MOFs* pueden proporcionar excelentes rutas de transporte de electrones y huecos, y son efectivos para suprimir la recombinación de carga mejorando la calidad de las películas de perovskita.

Capítulo 2. Parte experimental.

2.1. Difracción de rayos X

2.1.1. Introducción.

La difracción de rayos X o *XRD* (*X Ray Diffraction*) es una técnica analítica de caracterización cualitativa de materiales cristalinos, policristalinos; como cerámicos, metales, aleaciones, que pueden obtenerse como *bulk*, polvos y películas delgadas. Esta técnica incorpora radiación de rayos X para determinar los parámetros de red, el espaciado d en el cristal, tamaño del grano para materiales policristalinos, determinación de estructura cristalina, orientación preferencial, composición, espesor de películas delgadas, etc. Mediante la difracción de rayos x es posible identificar diferencias entre estructuras cristalinas asumiendo que tienen el mismo perfil elemental, detectando diferencias mínimas entre muestras.

Tomando en cuenta la naturaleza ondulatoria de los rayos X podemos obtener información acerca de los sólidos por medio del fenómeno de difracción e interferencia. En 1912, Von Laue sugirió que la estructura periódica de un cristal podría usarse como una rejilla de difracción. En 1913, Lawrence y W. H. Bragg emplearon la idea de los cristales como rejillas para analizar los patrones de difracción de los rayos X. Basados en una geometría simétrica con reflexión, se obtuvo una relación que es la llamada ley de Bragg.¹⁴³

2.1.2. Fundamentos.

Los rayos X están conformados por radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda corta. Una vez que el haz colimado de rayos X incide sobre una muestra sólida, una parte de dicho haz puede ser dispersado en todas las direcciones por los electrones asociados con cada uno de los átomos que componen el material lo que da lugar a la difracción de los rayos X inducida por la red cristalina del sólido, generando interferencias constructivas y destructivas, que construyen el patrón de difracción.

Para que tenga lugar la difracción, los haces de rayos X dispersados por planos adyacentes del cristal deben estar en fase. En caso contrario, tiene lugar una interferencia destructiva de las ondas y no se observa prácticamente ninguna intensidad dispersada. Cuando se da la geometría precisa para que se produzca una interferencia constructiva, la diferencia de camino recorrido por los rayos X adyacentes debe ser un número entero (n) de longitudes de onda (λ).

El patrón de difracción se describe con un orden n que se relaciona con d y λ , se obtiene la ecuación (2.1) llamada ley de Bragg (Figura. 2.1).

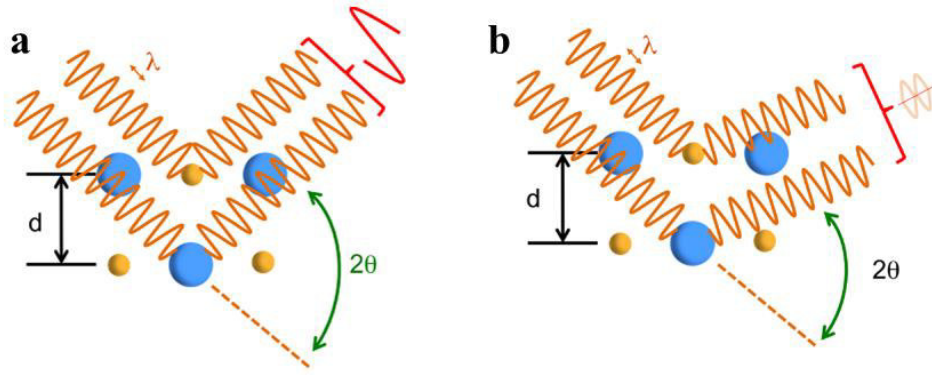


Figura. 2.1. Ilustración del principio básico de ley de Bragg. a) Interferencia constructiva y b) Interferencia destructiva. ¹⁴⁴

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.1)$$

La ecuación 1, nos permite calcular las distancias entre planos atómicos d que conforman la red cuando se conocen los ángulos donde ocurren difracción y la longitud de onda de los rayos X.

El perfil de los picos de Bragg no solo tiene información instrumental sino también de la morfología del polvo y de los defectos del material. El tamaño de cristal (D) es uno de los parámetros más relevantes que se pueden extraer. Para esto se utiliza la Ecuación de Scherrer (2.2).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\text{cos}\theta} \quad (2.2)$$

Donde K es el factor de corrección; una constante dependiente del ancho analizado y de la definición de D , λ es la longitud de onda de la radiación incidente y β es el ancho del pico de difracción.

Por otro lado, esta técnica es lo suficientemente versátil, ya que utilizando un haz rasante de rayos X y detectar la reflectancia característica de la muestra, dando así información del espesor y composición de las películas delgadas, para explicar este fenómeno se usa la ley de Snell (2.3).

$$t = \frac{\lambda}{2\Delta\alpha} \quad (2.3)$$

El método de Snell permite calcular el espesor de los recubrimientos (t), donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente y $\Delta\alpha$ es la diferencia entre ángulos de incidencia correspondientes a picos sucesivos de las oscilaciones de interferencia.

2.1.3. Configuraciones del instrumento.

El método para producir rayos X consiste en el uso de un tubo al vacío, que contiene un filamento o cátodo de tungsteno que es calentado por el voltaje alterno. Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados en el vacío bajo potenciales de 5KV a 80KV. Los electrones emitidos logran llegar al ánodo y a su vez son repelidos por los electrones del electrodo, dando lugar a un frenado y emisión de energía pérdida en forma de radiación electromagnética en el rango de los rayos X.

Gran parte de la energía cinética de los electrones es disipada en forma de calor en el ánodo y una porción mínima, por debajo del 1% se emplea en la generación de los rayos X. La distribución de longitudes de onda de la radiación que se produce en tubos de rayos X convencionales, donde el material anódico es cobre (Cu), molibdeno (Mo), cromo (Cr) o tungsteno (W).

Otra parte fundamental para el funcionamiento del equipo es el detector de rayos X. Se conoce una amplia gama de materiales dispuestos en diversas configuraciones útiles para esto. La película fotográfica, placas de imágenes, contadores proporcionales o de centelleo, fotodiodos, cámaras de ionización, dispositivos de carga acopladas o CCD, entre otros.

Inicialmente en este trabajo se analizaron las muestras con el método de polvos, en este consideramos un polvo con cristales micrométricos al azar. La familia de planos hkl difracta la radiación incidente en un ángulo de Bragg θ_{hkl} , habrá cristales que difractarán en este ángulo hacia cualquier dirección del espacio, formándose así un cono. El método de polvos se basa en interceptar estos conos barriendo el ángulo 2θ .

La geometría más empleada en un equipo de difracción convencional en método de polvos es la geometría Bragg–Brentano (Figura 2.2) o configuración simétrica, en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra.

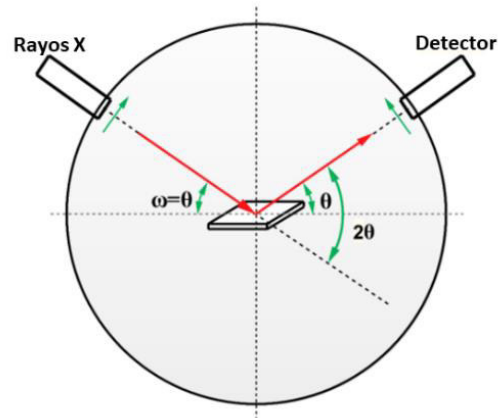


Figura. 2.2. Configuración Bragg-Brentano de $(\theta-2\theta)$.¹⁴⁵

Cuando se requiere medir el difractograma a una película delgada, este método convencional para polvos tiende a presentar desventajas ya que la profundidad de penetración de los rayos X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película, con lo cual se observarían también las reflexiones características del sustrato. Así que, para medir películas delgadas, se usa la geometría de ángulo rasante o haz paralelo descrita por Parrish¹⁴⁶ donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante la experiencia. Este método es conocido como difracción de rayos X de haz rasante o *GIXRD* (Figura 2.3) (*Grazing incidence X Ray diffraction*). El ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato. El detector se mueve alrededor de la muestra, a diferencia de una configuración simétrica en la que el ángulo de entrada cambia constantemente. Al graficar la intensidad en función de 2θ se encuentra que las reflexiones están en posiciones angulares similares a las obtenidas en un patrón medido en configuración simétrica.¹⁴⁷ Las reflexiones con distintos ángulos θ_{hkl} son producidas por planos de la celda unidad que no necesariamente son paralelos con la superficie de la película o paralelos entre sí. Para el caso de una orientación aleatoria de los cristalitas, como en una muestra en polvo, los difractogramas obtenidos en las configuraciones simétrica y asimétrica son comparables.¹⁴⁸

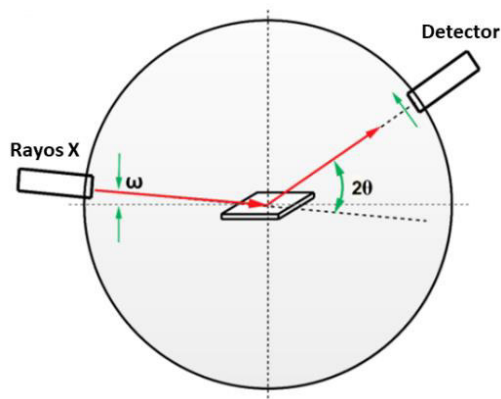


Figura. 2.3. Configuración de haz rasante.¹⁴⁵

Usando la configuración de haz paralelo se pueden hacer medidas de Reflectividad de rayos X o *XRR* (*X Ray Reflectivity*). Esta técnica permite obtener información relacionada con la interfaz y la superficie, así como de la densidad de masa y el espesor en la dirección perpendicular de la película. A partir de un perfil de *XRR* se puede obtener la densidad electrónica promedio determinando el ángulo crítico de la reflexión y la periodicidad del perfil permite determinar el espesor de la película. La *XRR* hace uso de la reflexión y la refracción de los rayos X. En *XRR* el índice de refracción del material es más pequeño que la unidad por lo que los rayos-X al pasar del aire a la película entran a un medio menos denso ópticamente. La *XRR* produce información estructural de las películas delgadas como densidad, composición química, espesor y rugosidad superficial. Es un método para caracterizar estructuras de película delgada monocapa, bicapa o multicapa.

En este trabajo de tesis, los patrones de *XRD*, *GIXRD* y *XRR* se midieron usando un Difractómetro Empyre equipado con un detector PixCel 3D, CuK α Fuente de radiación de 40mA 40Kv, y con rango de ángulos de 5° a 20° y hasta 50°, empleando un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de paso de 1s (dependiendo de la medida a realizar).

2.2. Microscopía de Fuerza Atómica

2.2.1. Introducción.

La microscopía de fuerza atómica ó *AFM* (*Atomic Force Microscopy*) es una técnica de las llamadas *SPM* (*Scanning Probe Microscopes*) que fueron desarrolladas por Binnig & Rohner en los 80's. El *AFM* es una herramienta fundamental para la caracterización morfológica de la topología de las superficies. Es una técnica con un sistema muy versátil, capaz de reconstruir la topografía de la muestra, así como también medir distintas propiedades físicas de la misma.^{149,150}

2.2.2. Fundamentos.

El principio de funcionamiento básico de un sistema *AFM* estándar con retroalimentación óptica (Figura 2.4) es el siguiente: una sonda o cantiléver con una punta afilada generalmente hecha de silicio o nitruro de silicio que escanea sobre la superficie de la muestra. El escáner de cerámica piezoeléctrica controla la posición lateral y vertical del cantiléver en relación con la superficie. A medida que la punta detecta elementos de diferente altura, la desviación del cantiléver cambia. Esta desviación es rastreada por un rayo láser reflejado desde la parte posterior de la punta y dirigido a un fotodetector sensible a la posición. Un circuito de retroalimentación controla la extensión vertical del escáner para mantener una deflexión del cantiléver constante y, por lo tanto, una fuerza de interacción constante. Las coordenadas que sigue la punta durante el escaneo se combinan para generar una imagen topográfica tridimensional de la superficie.¹⁵¹

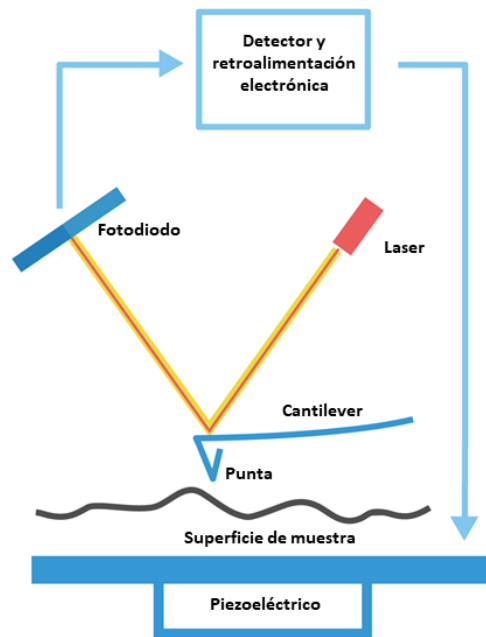


Figura. 2.4. Esquema del sistema de realimentación AFM.¹⁵¹

La idea de usar una fuerza para obtener imágenes de una superficie es general y que se puede aplicar tanto a fuerzas magnéticas como electrostáticas, así como a la interacción interatómica entre la punta y la muestra. Estas fuerzas pueden tener distintos orígenes microscópicos y distinta contribución. Algunas de ellas son: fuerzas de corto alcance, fuerzas de Van der Waals, de fricción y adhesión, y electrostáticas.

2.2.3. Configuraciones del instrumento.

El piezoeléctrico se conecta al soporte de la muestra o al soporte del cantilever y la mueve en las tres direcciones. Los voltajes aplicados al escáner piezoeléctrico para definir la posición espacial de la punta en relación con la superficie de la muestra se utilizan para crear un mapa topográfico de la superficie escaneada. La punta también puede escanear a una altura constante con la retroalimentación desactivada. Este régimen se utiliza para obtener imágenes de alta resolución de superficies muy planas. No es adecuado para superficies más rugosas ya que provoca un mayor desgaste de la punta.

Los modos básicos de obtener imágenes de la topografía de una superficie por *AFM* son (Figura 2.5): modo estático o de contacto y modo dinámico (*tapping*). El modo dinámico se divide además en golpeteo o contacto intermitente y modo sin contacto, dependiendo de las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie.

En el modo de contacto, la punta del cantilever se presiona contra la superficie escaneada y hace un contacto con ella (Figura 2.5a). El sistema de retroalimentación mantiene una deflexión del cantilever constante y, por lo tanto, una fuerza de interacción constante. La distancia punta-muestra de varios Angstrom evidencia la interacción en la región positiva del potencial de Lennard-Jones y, en consecuencia, las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie son repulsivas (Figura 2.6).^{152,153} En este modo de operación se usan cantilevers blandos con constantes de fuerza $<1\text{N/m}$ los cuales se utilizan generalmente para minimizar el desgaste de la punta y el daño de la superficie y así aumentar la sensibilidad.

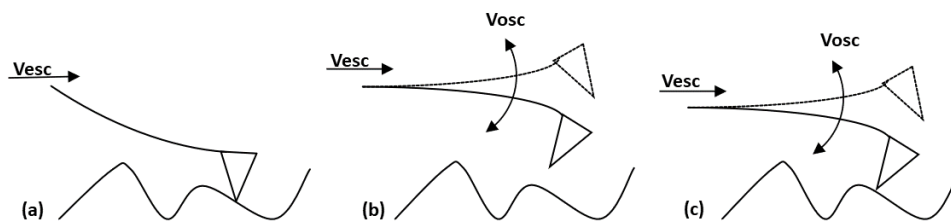


Figura. 2.5. Esquemas de los tres modos diferentes de funcionamiento del AFM: (a) modo de contacto, (b) modo no contacto y (c) modo de tapping.

En el modo no contacto (Figura 2.5b) el cantiláver es rígido con una constante de fuerza de 1-100 N / m, este es oscilado por un piezoeléctrico a una frecuencia cercana a su resonancia y a una distancia de 1-10 nm de la superficie de la muestra ubicándose en la región de fuerzas de interacción atractivas de largo alcance (Figura 2.6). Las fuerzas de interacción están en el rango de pN y la amplitud de oscilación es inferior a 10 nm. El modo no contacto ofrece la menor

interacción posible entre la punta y la superficie de la muestra, lo cual es beneficioso cuando se toman imágenes de muestras blandas y se considera la longevidad de la punta. Medir en este modo de operación no es sencillo, por eso requiere un escáner en Z de alto rendimiento con una respuesta rápida y vacío.¹⁵²

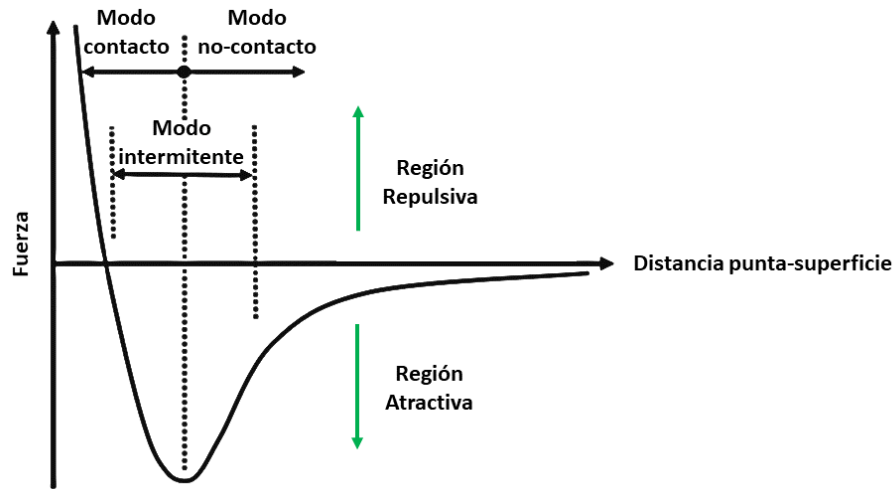


Figura. 2.6. Fuerzas de interacción en función de la distancia de separación entre punta y superficie.¹⁵⁴

El esquema de la Figura 2.5.c, describe el modo de operación *tapping*, el cual es similar al modo no-contacto y se diferencia en que la punta golpea suavemente la superficie de la muestra en el extremo inferior de cada oscilación. Las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie son repulsivas (Figura 2.6). Se utilizan cantilevers rígidos con constantes de fuerza superiores a 1 N/m y generalmente en el rango de 15-40 N / m. Este modo de operación es mucho más sencillo, y además garantiza la nula adherencia de la punta con la superficie. La resolución en este modo de operación es inferior y las fuerzas de interacción más agudas. En comparación con el modo de contacto, el modo *tapping* ofrece una interacción punta-superficie mucho menor.¹⁵²

Para analizar los espesores, rugosidades y dominios cristalinos de las películas delgadas se realizaron medidas con el microscopio de fuerza atómica comercial SPM-VeecoMultimode, utilizando el controlador NanoScope IIIa y el módulo Quadrex. Las puntas se adquirieron en Bruker (nitruro de silicio) para modo de contacto.

2.3. Espectroscopía UV-VIS

2.3.1. Introducción.

Desde hace muchos años se ha usado el color como ayuda para reconocer las sustancias químicas; al reemplazar el ojo humano por otros detectores de radiación se puede estudiar la absorción de sustancias, no solamente en la zona del espectro visible, sino también en el ultravioleta e infrarrojo.

Se denomina espectrofotometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, y a las mediciones a una determinada longitud de onda.

La teoría ondulatoria de la luz propone la idea de que un haz de luz es un flujo de cuantos de energía, llamados fotones; la luz de una cierta longitud de onda está asociada con los fotones, cada uno de los cuales posee una cantidad definida de energía.

2.3.2. Fundamentos.

La radiación ultravioleta-visible (UV-vis) comprende solo una pequeña parte del espectro electromagnético. La energía asociada con la radiación electromagnética es definida por la siguiente ecuación (2.4). Donde E es energía (J), h es la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J) y ν es la frecuencia (seg^{-1}).

$$E = h\nu \quad (2.4)$$

La radiación electromagnética se puede considerar una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan a través del espacio con un movimiento ondulatorio. Porque la radiación actúa como onda, se puede clasificar en términos de longitud de onda o frecuencia, que están relacionados por la siguiente ecuación (2.5). Donde, c es la velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) y λ es la longitud de onda (en metros). En la espectroscopía UV-vis, la longitud de onda generalmente se expresa en nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

$$\nu = c/\lambda \quad (2.5)$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que la radiación con la longitud de onda más corta tiene mayor energía. En algunos casos, esta energía es suficiente para causar reacciones fotoquímicas no deseadas.

La combinación de las dos leyes da la ley de Beer-Bouguer-Lambert (2.6), la cual describe la transmitancia. Donde I_0 es la radiación incidente, I es la radiación transmitida, e es la base de los logaritmos naturales, ϵ es el coeficiente de absorción o extinción molar., b es la longitud del

camino óptico (generalmente en centímetros) y c es la concentración de la especie absorbente (generalmente expresado en gramos por litro o miligramos por litro).

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon bc} \quad (2.6)$$

Esta ecuación se puede transformar en una expresión lineal tomando el logaritmo y generalmente se expresa como (2.7):

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc \quad (2.7)$$

Esta expresión se conoce comúnmente como ley de Beer. La Figura 2.7a muestra como varia el espectro de absorbancia frente al aumento del número de ciclos (1Fe a 6Fe), indicando el incremento de la concentración de grupos cromóforos en películas particuladas del *MOFs* $\text{NH}_2\text{-MIL-101Fe}$. Mientras que en la sección b se observa la curva de calibración a 381nm.

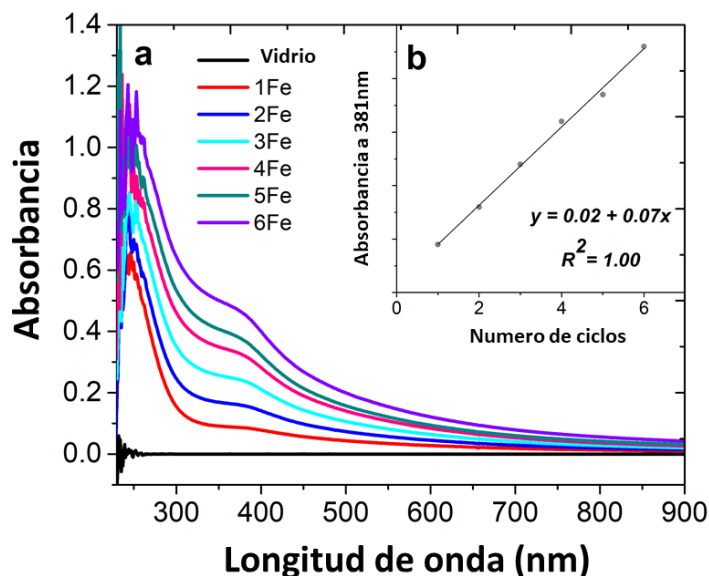


Figura 2.7. Espectro de absorbancia UV-VIS $\text{NH}_2\text{-MIL-101 (Fe)}$ (a) 1Fe a 6Fe en sustratos de vidrio. Recuadro (b) curva de calibración de relación lineal.⁴¹

Esta radiación también es usada para determinar transiciones electrónicas, la diferencia de energía entre estados no excitados y excitados es relativamente grande. Por lo tanto, a temperatura ambiente, es muy probable que todas las moléculas estén en el estado electrónico fundamental.

La absorción y retorno a un estado fundamental se entienden que son procesos rápidos, y se alcanza el equilibrio muy rápidamente. Por lo tanto, la absorción de luz UV-vis es

cuantitativamente muy precisa. La simple relación lineal entre absorbancia y concentración y la relativa facilidad de medición de la luz UV-vis ha hecho que la espectroscopía UV-vis sea la base de varios métodos analíticos cuantitativos.¹⁵⁵

2.3.3. Mediciones para materiales en polvo y película delgada

Un espectrofotómetro UV-vis mide la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra la cual puede ser una película delgada del analito depositado sobre un sustrato transparente a las longitudes de onda en estudio, o en una disolución de éste en una cubeta, y lo compara con la intensidad de la luz previa a atravesar la muestra. Los componentes principales de un espectrofotómetro son una fuente de luz, un porta-muestras y un detector. Figura 2.8

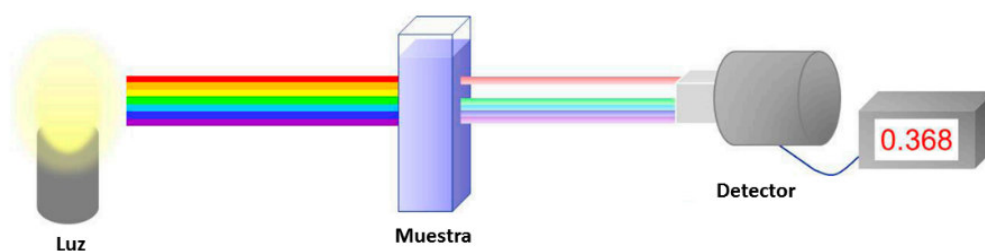


Figura 2.8. Esquema de medición espectroscopía UV-vis.¹⁵⁶

Para medir un analito con un espectrofotómetro se debe comenzar por medir el espectro de absorbancia del blanco, el cual puede ser el sustrato de soporte donde se creció la película delgada del material en cuestión o la cubeta con el solvente de la disolución. Un haz de luz emitido por la fuente atraviesa la muestra. Al pasar a través de la muestra, la luz es absorbida parcialmente por las moléculas del analito. Posteriormente, el detector mide la luz transmitida. El cambio de intensidad de la luz en diferentes longitudes de onda se calcula dividiendo la intensidad transmitida del analito por los valores correspondientes del blanco.¹⁵⁶

2.3.4. Aproximación (Tauc).

Para el análisis de absorción óptica se pueden analizar las transiciones inducidas ópticamente. También puede proporcionar información sobre la estructura de enlace y el ancho de banda energético prohibido o band gap (E_g) en materiales cristalinos y no cristalinos.¹⁵⁷ Dicho análisis permite que la energía de la banda prohibida se obtenga directamente del gráfico. Experimentalmente, se utiliza esta aproximación para determinar el band gap de polvos y películas delgadas, por ejemplo, Figura 2.9 se observan espectros correspondientes a (azul) $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ y (rojo) $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$.

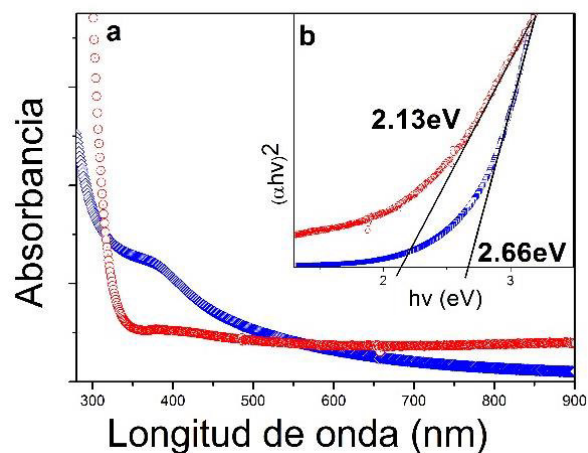


Figura 2.9. (a) Espectro de absorción película delgada MOFs;⁴¹ (b) Aproximación de E_g por el método de Tauc.

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (2.8)$$

La aproximación de la E_g se determina utilizando la expresión de Tauc (Ecuación 2.8).^{158,159} Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de la banda prohibida y B es una constante. El factor γ depende de la naturaleza de la transición de electrones y es igual a $1/2$, 2 , $3/2$ y 3 para directo permitido, indirecto permitido, directo prohibido y transiciones indirectas prohibidas, respectivamente.^{160,161}

En este trabajo de tesis se utilizó un espectrofotómetro HP Agilent 8453 para registrar Espectros UV-vis-NIR.

2.4. Microscopía electrónica de barrido

2.4.1. Introducción.

Con el fin de analizar la formación de polvos y crecimiento de películas delgadas de *MOFs*, usualmente se recurre al uso de la Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscope*), *SEM*. Esta microscopía es una de las técnicas más usadas para la caracterización de materiales ya que es una técnica accesible y brinda una variedad de información que evidencia la versatilidad de la técnica. Las imágenes de *SEM* pueden tener resoluciones del orden de los nanómetros magnificando alrededor de 10X y 30000X.

2.4.2. Fundamentos.

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz enfocado de electrones que reaccionan con la muestra para producir una imagen topológica y composición relativa. Al entrar en contacto con la muestra, el haz de electrones enfocado producirá electrones secundarios (*SE*), electrones

retro dispersados (*BSE*) y rayos X característicos, que luego se detectan y finalmente se muestran en el monitor. Los componentes principales en un *SEM* típico incluyen la fuente de electrones, la columna que contiene lentes electromagnéticas, el detector de electrones, la cámara de muestras y la pantalla de la computadora. Figura 2.10.¹⁶²

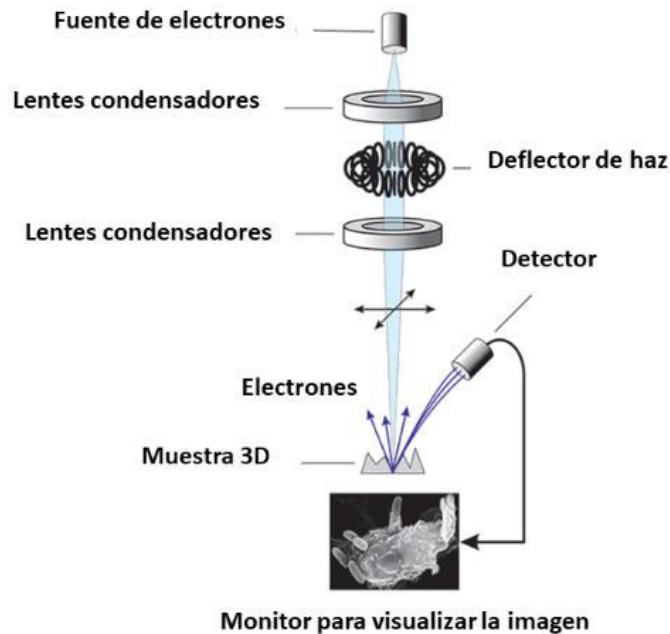


Figura 2.10. Esquema de Microscopio electrónico de barrido.

Generalmente, hay dos tipos de interacciones que pueden ocurrir, a saber, interacciones elásticas e inelásticas. En la interacción inelástica, los *SE* de baja energía se emiten desde las muestras después de ser bombardeadas por los electrones del haz primario (transferencia de energía al átomo de la muestra). Por otro lado, la interacción elástica se debe a la desviación del electrón primario al entrar en contacto con el núcleo atómico de las muestras o con electrones de energía comparable. La desviación de los electrones dispersos en un ángulo de más de 90° se denominan *BSE* y se pueden utilizar para obtener imágenes de muestra.

El modo *SE* es el tipo de señal más común utilizado para el procesamiento de imágenes *SEM*. Como los electrones incidentes tienen una energía relativamente baja, la detección solo se puede lograr en unos pocos nanómetros de la superficie de la muestra. Por lo tanto, *SE* es relativamente preciso para producir el contraste topológico de la muestra, como la textura y la rugosidad de la superficie. Vale la pena señalar que solo los *SE* que lleguen al detector producirán la imagen, y los *SE* obstruidos producirán un contraste oscuro para la imagen. Además, el electrón de bajo voltaje en el haz primario probablemente producirá los *SE* desde la superficie

más extrema de la muestra, retratando así con precisión la información topográfica detallada de la muestra. La colisión elástica del electrón con un cambio de dirección superior a 90° dará como resultado que casi la mitad de los electrones reboten en la dirección de su origen y retengan la mayor parte de su energía inicial.¹⁶³

Para una muestra plana, el modo *BSE* produciría una imagen topológica relativamente diferente a la del modo *SE*. La generación de imágenes del modo *SE* depende de la topografía de la superficie, mientras que en el modo *BSE*, el número atómico de elementos en la superficie de las muestras contribuirá al contraste en la imagen, permitiendo así la distinción en el límite entre diferentes elementos.¹⁶²

La fuente de electrones suele ser un filamento de tungsteno o un cristal de estado sólido. El filamento de electrones de tungsteno es el tipo más común de fuente de electrones principalmente debido a su bajo precio, alta confiabilidad e idoneidad para imágenes de bajo aumento y microanálisis de rayos X.¹⁶⁴

El diámetro del filamento es de unos 100mm. La fuente de electrones de tungsteno (el cátodo) suele ir acompañada de un cilindro de Wehnelt y un ánodo. Se suministrará una fuente de alto voltaje al tungsteno y al cilindro Wehnelt en un rango de 0,1 a 30 kV. El cilindro de Wehnelt funcionará para inducir la aparición del haz de electrones, mientras que el ánodo acelera el haz de electrones después de salir de la fuente termoiónica.¹⁶⁵

Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (*The Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEEM*). Se basa en incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, que pueden dispersarse o provocar la aparición de electrones secundarios. Dependiendo del espesor y la composición del objeto, el haz de electrones puede sufrir distinta atenuación en función de la posición. El haz viaja a través de dos o más lentes antes de ser detectado y atravesar un fotomultiplicador o un dispositivo CCD. Este procedimiento se realiza a bajos voltajes aceleradores y haces más angostos, permitiendo el análisis de muestras no conductoras y provocando menor daño a la superficie. La mayor diferencia entre un *FESEM* y un *SEM* radica en el sistema de generación de electrones. Como fuente de electrones, el *FESEM* utiliza un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía extremadamente focalizados, lo que mejora considerablemente la resolución espacial y permite trabajar a potenciales muy bajos (0,02–5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en las muestras no conductoras y a evitar daños en las muestras sensibles al haz de electrones. Otra característica muy destacable de *FESEM* es el uso de detectores en la lente. Estos detectores, que están optimizados para trabajar a alta

resolución y muy bajo potencial de aceleración, son fundamentales para obtener el máximo rendimiento del equipo. La morfología de los *MOFs* sintetizados en este trabajo se caracterizaron mediante *SEM* en dos microscopios distintos, el FEI Quanta 400 y el Carl Zeiss NTS-SUPRA 40.

2.4.3. FIB-SEM (haz de iones focalizados con el microscopio electrónico de barrido)

Para obtener imágenes de canto de los dispositivos fabricados en base a multicapas se usó la tomografía combinada de haz de iones focalizados con el microscopio electrónico de barrido (*FIB-SEM, focused ion beam and scanning electron microscope*). En esta técnica se adquiere un conjunto de datos 3D en serie donde, entre cada imagen, se forman zanjas marcando una porción de la muestra y utilizando el haz de iones para revelar una nueva sección transversal plana. La formación de imágenes se realiza utilizando el haz de electrones del *SEM*. Este proceso se repite hasta el número deseado de cortes en la muestra y el tamaño del volumen a analizar.

En el proceso de preparación de las muestras se combinan varias de las técnicas disponibles en el equipo, como por ejemplo el crecimiento de materiales, el uso del *FIB* para hacer zanjas, y el control del nanomanipulador. Además, como únicamente se trabaja sobre un área de $50 \mu\text{m}^2$, el resto de la muestra queda preservada para otro tipo de estudios.

Las zanjas se preparan a partir del siguiente procedimiento: 1. Crecimiento de Pt mediante un haz de electrones focalizado. Esta película de Pt sirve para proteger el área de interés del desbastado con Ga (Figura 2.11a). Dimensiones del depósito: $15 \times 2 \times 0,1 \mu\text{m}^3$ (largo \times ancho \times espesor); 2. Crecimiento de Pt mediante un haz de iones focalizado. Película depositada sobre la descrita en el punto 1 para proteger el área de interés de las siguientes etapas de desbastado (Figura 2.11b). Dimensiones del depósito: $15 \times 2 \times 1 \mu\text{m}^3$; 3. Desbastado grueso con *FIB*. Formación de zanjas a partir de la eliminación del material situado en los laterales superior (Figura 2.11c) Dimensiones de las zanjas: $18 \times 9 \times 4 \mu\text{m}^3$. El espesor de la zanja después de esta etapa es de $\sim 1 \mu\text{m}$. Puede necesitarse un desbastado fino y en ese caso las dimensiones de la cavidad son: $18 \times 1 \times 4 \mu\text{m}^3$.

En resumen, los *FIB-SEM* tienen la capacidad de metalizar, cortar y hacer imágenes con alta exactitud y precisión. Lo más importante, es el uso de iones de alta energía, los cuales permiten hacer cortes y pulidos de muestras con poco daño a la estructura general.

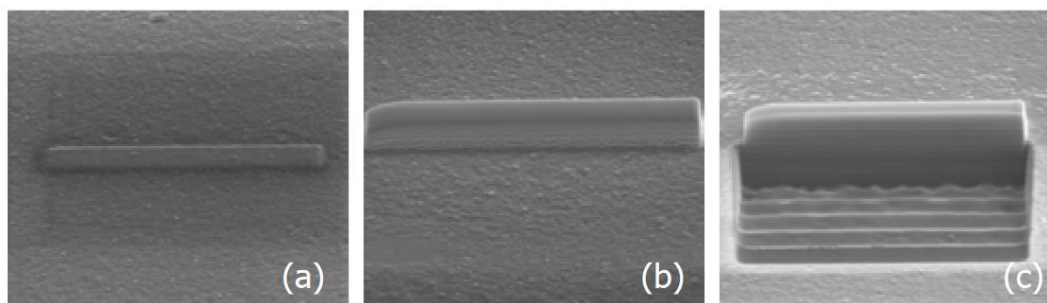


Figura 2.11. *Imágenes SEM que ilustran el proceso de preparación de las muestras para observar secciones transversales de los dispositivos solares fabricados.*

2.5. Porosimetría

2.5.1. Introducción.

La adsorción de gases es una herramienta bien establecida para la caracterización de la textura de sólidos porosos y polvos finos. En 1985 se publicó un manual de la IUPAC sobre “Reporte de datos de fisisorción para sistemas de gas / sólidos”, con especial referencia a la determinación del área de superficie y la porosidad.¹⁶⁶

En los últimos 30 años se han logrado importantes avances en el desarrollo de materiales nanoporosos con estructuras de poros uniformes y hechas a medida. Su caracterización ha requerido el desarrollo de protocolos experimentales de alta resolución para la adsorción de varios fluidos subcríticos (por ejemplo, nitrógeno a $T = 77$ K, argón a 87 K, dióxido de carbono a 273 K) y también vapores orgánicos y gases supercríticos.¹⁶⁷

2.5.2. Fundamentos.

La adsorción puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción). La fisisorción es un fenómeno general: ocurre siempre que un gas adsorbible (el adsorbato) se pone en contacto con la superficie de un sólido (el adsorbente). Las fuerzas intermoleculares involucradas son del mismo tipo que las responsables de la imperfección de los gases reales y la condensación de los vapores. Además de las fuerzas de dispersión atractivas y las fuerzas repulsivas de corto alcance, las interacciones moleculares específicas suelen ocurrir como resultado de propiedades geométricas y electrónicas particulares del adsorbente y adsorbato. Mientras que, en la quimisorción, las fuerzas intermoleculares implicadas en la unión adsorbato-adsorbente conducen a la formación de enlaces químicos.

El sistema de adsorción consta de tres zonas: sólido, gas y el espacio de adsorción (por ejemplo, la capa adsorbida) cuyo contenido es la cantidad adsorbida (n^a). La evaluación de n^a depende del volumen (V^a) del espacio de adsorción, que es una cantidad desconocida. Para abordar este

problema, Gibbs propuso un modelo para evaluar con precisión una cantidad intermedia denominada cantidad de exceso de superficie (n^σ). Aquí se supone que la adsorción es totalmente bidimensional ($V^a = 0$) y que tiene lugar en una superficie imaginaria, en el caso de la adsorción de gas, limita el volumen disponible (V^g) para una fase gaseosa homogénea. A continuación, se calcula la cantidad (n^g) en la fase gaseosa en equilibrio con el adsorbente mediante la aplicación de las leyes de los gases correspondientes. La diferencia entre n^a y n^g es el exceso de superficie (n^σ).

Para las mediciones de adsorción de gas a presiones altas, se debe considerar la diferencia entre n^a y n^σ . El exceso de adsorbato en la superficie experimental se puede convertir en la cantidad correspondiente del adsorbato adsorbido, siempre que se conozcan los volúmenes del espacio de adsorción V^a y del adsorbente sólido V^s . En el caso más simple, cuando el n^g coincide exactamente con la superficie de adsorción real,¹⁶⁸ la cantidad adsorbida de n^a viene dada por (Ecuación 2.9)

$$n^a = n^\sigma + C^g V^a \quad (2.9)$$

La relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida, n^a , n^σ , y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción. La forma en que se traza la presión depende de si la adsorción se lleva a cabo a una temperatura por debajo o por encima de la temperatura crítica del adsorbato. A una temperatura de adsorción por debajo del punto crítico, generalmente se adopta la presión relativa p/p_o , donde p es la presión de equilibrio y p_o la presión de vapor de saturación en la temperatura de adsorción. A una temperatura de adsorción superior a la crítica, donde no hay condensación y no existe p_o , se utiliza la presión de equilibrio p .

En la fisisorción, clasifican los poros según su tamaño¹⁶⁶:

- I. Macroporos son aquellos poros con anchos superiores a 50 nm.
- II. Mesoporos son aquellos poros con anchos entre 2 nm y 50 nm.
- III. Microporos son aquellos poros con anchos inferiores a 2nm.

Los poros descritos anteriormente son abarcados por los nanoporos que son aquellos que levemente superan los ~ 100 nm. La totalidad del volumen accesible presente en los microporos puede considerarse espacio de adsorción. El proceso que se produce entonces es el relleno de microporos, a diferencia de la cobertura superficial que tiene lugar en las paredes de macroporos o mesoporos abiertos. En el caso del relleno de microporos, la interpretación de la

isoterma de adsorción solo en términos de cobertura de superficie es incorrecta. El relleno de microporos se puede considerar como un proceso primario de fisiorción. A menudo es útil distinguir entre los microporos estrechos (también llamados ultra microporos) de ancho aproximado $<0,7$ nm y los microporos anchos (también llamados super microporos).¹⁶⁷

La fisiorción en los mesoporos tiene lugar en tres etapas más o menos distintas. En la adsorción monocapa todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente. En la adsorción multicapa, la adsorción se da a través de un apilamiento de moléculas del adsorbato, de modo que no todas las moléculas adsorbidas están en contacto directo con la superficie adsorbente. En los mesoporos, la adsorción de múltiples capas va seguida de la condensación de los poros.¹⁶⁷

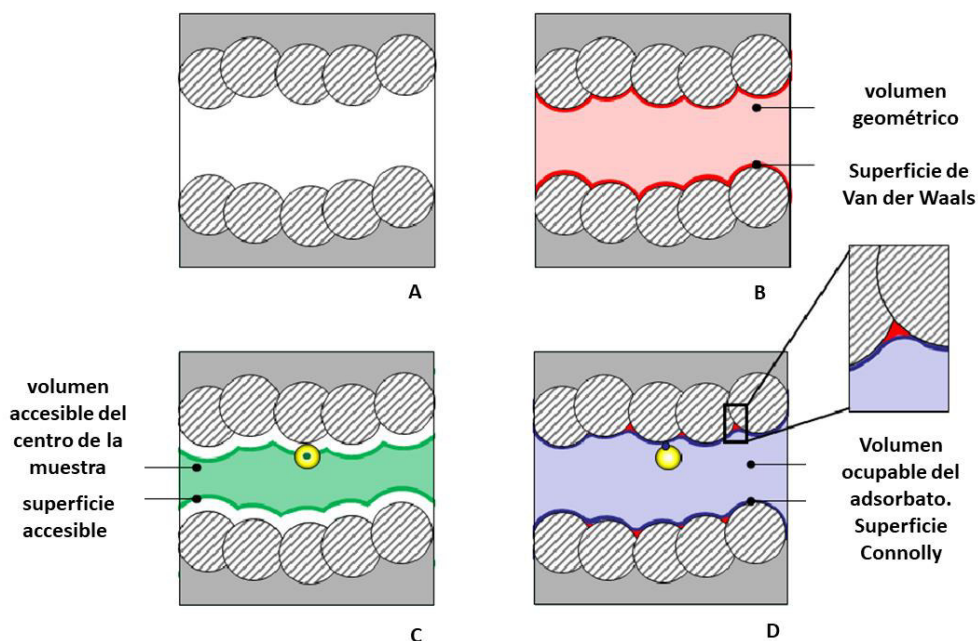


Figura 2.12. Representación esquemática de varias superficies posibles de un adsorbente.¹⁶⁹

En la Figura 2.12 A, se describe un sistema que consta de un material poroso, que se muestra como el área gris y un canal que abarca el sistema de izquierda a derecha. Los átomos de la estructura que forman el canal se muestran como círculos rayados. Consideremos ahora una partícula de tamaño cero (un punto) que se mueve sobre la superficie de los átomos de la estructura. En un sistema tridimensional, esto creará la llamada superficie de van der Waals, delineando el límite de los átomos esféricos. En el esquema bidimensional que usamos, esta propiedad está representada por la línea roja (Figura 2.12B). El volumen encerrado por esta

superficie se llama volumen de poro geométrico, (V^g), que es el volumen accesible a un adsorbente, y se muestra como el área sombreada en rojo claro en la Figura 2.12B.

En las Figura 2.12C y D consideramos el mismo proceso para un adsorbato de tamaño finito. En este caso, generamos dos superficies: una por el centro de la partícula, que se muestra como la línea verde en la Figura 2.12C, y la otra por la punta de la partícula, como se muestra en la línea azul en la Figura 2.12D. La primera es superficie accesible en estudios biomoleculares. La segunda superficie es la región excluida por el adsorbente, o la superficie de Connolly.¹⁶⁹

La condensación capilar (o porosa) es el fenómeno por el cual un gas se condensa a una fase similar a un líquido en un poro a una presión p menor que la presión de saturación p_o del líquido a granel; es decir, la condensación capilar refleja una transición de fase vapor-líquido en un sistema de volumen finito. El término condensación capilar (o porosa) no debe usarse para describir el relleno de microporos porque no implica una transición de fase vapor-líquido.

2.5.3. Tipo de curvas.

En la Figura 2.13, se observan las diferentes curvas de isothermas de adsorción y desorción. Las isothermas de Tipo I reversibles están dadas por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas. Una isoterma de tipo I es cóncava al eje p/p_o y la cantidad adsorbida se acerca a un valor límite. Esta absorción limitante está gobernada por el volumen de microporos accesible en lugar de por el área de la superficie interna. Una captación pronunciada a p/p_o muy baja se debe a interacciones adsorbidos-adsorbentes mejoradas en microporos estrechos, lo que da como resultado un relleno de microporos a p/p_o muy bajo. Para la adsorción de nitrógeno y argón a 77 K y 87 K, las isothermas de Tipo I (a) vienen dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos ($< \sim 1$ nm); mientras que las isothermas de tipo I (b) se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio que incluye microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ($< \sim 2,5$ nm). Las isothermas reversibles de tipo II se dan por la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de una adsorción sin restricciones monocapa-multicapa hasta un alto p/p_o . Si se observa un hombro (B) en la curva, generalmente corresponde a la finalización de la cobertura monocapa. Cuando no se observa un hombro B en la curva es un indicio de la superposición de la monocapa y el inicio de adsorción multicapa. El espesor de la multicapa adsorbida generalmente parece aumentar sin límite cuando $p/p_o = 1$. En el caso de una isoterma de Tipo III, no hay hombro B y, por lo tanto, no hay formación de monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbato son ahora relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de

los sitios más favorables en la superficie de un sólido macroporoso o no poroso. En contraste con una isoterma de Tipo II, la cantidad adsorbida permanece restringida a la presión de saturación. Las isotermas de tipo IV vienen dadas por adsorbentes mesoporosos. El comportamiento de adsorción en los mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsorbato y también por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En este caso, la adsorción inicial monocapa-multicapa en las paredes del mesoporo, que toma el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma de Tipo II, es seguida por la condensación de poros. Una característica típica de las isotermas de Tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable. En el caso de una isoterma de tipo IVa, la condensación capilar se acompaña de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho de poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura. Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor ancho, se observan isotermas de tipo IVb completamente reversibles. En principio, las isotermas de Tipo IVb también están dadas por mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo puntiagudo. En el rango bajo de p/p_0 , la forma de la isoterma del Tipo V es muy similar a la del Tipo III y esto puede atribuirse a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A p/p_0 más alto, la agrupación molecular va seguida del llenado de los poros. Por ejemplo, se observan isotermas de tipo V para la adsorción de agua en adsorbentes hidrófobos microporosos y mesoporosos. La isoterma de tipo VI escalonada reversible es representativa de la adsorción capa por capa sobre una superficie no porosa altamente uniforme. La altura del escalón ahora representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la nitidez del escalón depende del sistema y la temperatura.¹⁶⁶

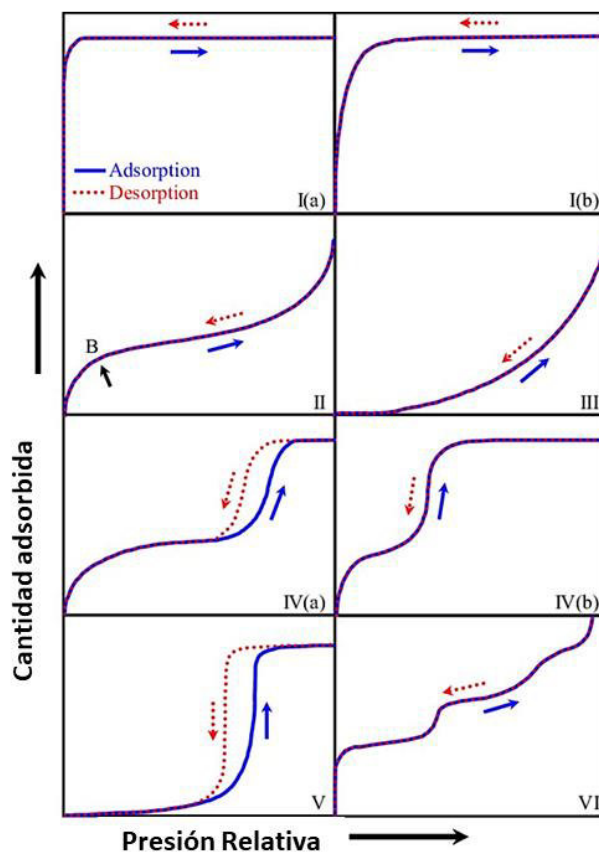


Figura 2.13. Clasificación de isothermas de fisisorción.¹⁷⁰

En este trabajo, se empleó un analizador de porosidad y área superficial Micromeritics ASAP 2020 y se determinó el área de superficie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el diámetro de poro de Barret-Joyner-Halenda (BJH) y distribuciones de volumen. Antes de la medición, las muestras se desgasificaron 60°C durante 48 hs a presión reducida (10 mmHg)

2.6. Crecimiento de películas delgadas MOF.

2.6.1. Introducción.

La funcionalización de superficies es uno de los temas en auge para aplicaciones tecnológicas. Ajustar, aumentar, mejorar o cambiar las propiedades ópticas, eléctricas, tribológicas, humectantes o biológicas de una superficie son cuestiones clave con respecto a la funcionalidad de materiales para una determinada aplicación. El uso de estas estructuras jerárquicas se vuelve cada vez más importante controlar y llevar a cabo esta modificación de superficies de una manera muy flexible con el objetivo final de crear superficies con propiedades que puedan ser ajustadas y modificadas.^{171,172}

Como se menciona en el capítulo 1, los *MOFs* son una nueva clase de materiales porosos de naturaleza híbrida orgánica / inorgánica que permiten combinar las propiedades de los materiales porosos orgánicos e inorgánicos.¹⁷³⁻¹⁷⁵ Estos se caracterizan por su estabilidad térmica superior a 200°C, exhibiendo un alto grado de cristalinidad y por las áreas superficiales altas. El grado máximo de porosidad, así como el tamaño de los poros, supera claramente a los materiales mucho más estudiados como el carbón activado y las zeolitas.¹⁷²

Las películas de *MOFs* serán porosas, delgadas y continuas, y se pueden depositar sobre sustratos sólidos o como membranas autoensambladas. La disponibilidad de las mencionadas películas delgadas altamente porosas proporciona una serie de nuevas perspectivas para la aplicación de estos materiales. La presencia de un soporte sólido al que las películas de *MOFs* están rígidamente ancladas crea posibilidades que no están disponibles para los polvos de *MOF* típicos obtenidos por el esquema de síntesis solvotérmica con tamaños de partículas de unos pocos μm . Dentro de las aplicaciones de tales películas *MOFs* se encuentran dispositivos electrónicos, ópticos y fotovoltaicos.

Debido a la sobresaliente demanda para desarrollar la fabricación de tales películas delgadas, en los últimos años se han desarrollado varias estrategias de síntesis para la preparación de películas porosas delgadas de *MOF*.¹⁷² Debido al interés pronunciado en la fabricación de recubrimientos bien definidos y altamente porosos, se han desarrollado una serie de métodos para el depósito de películas delgadas de *MOF* y se ha demostrado que dichas películas delgadas son estables en una gama de sustratos.

Algunas técnicas empleadas para estos crecimientos son:

1. Crecimiento directo de soluciones madre o solvotermiales.
2. Crecimiento epitaxial o capa por capa donde se somete el sustrato a las soluciones precursoras del *MOF* de interés, esta técnica puede tener como auxiliar otras técnicas conocidas para crecimiento particulado.
3. Crecimiento por autoensamblaje de nanocristales de *MOF*.
4. Crecimiento electroquímico de películas delgadas de *MOF* sobre sustratos metálicos.
5. Crecimiento de películas delgadas de *MOF* utilizando una capa de gel.

En esta tesis estudiamos las 2 primeras estrategias. Mostrando así el potencial de estos materiales para dispositivos eléctricos y ópticos.

2.6.2. Crecimientos de películas delgadas particuladas.

2.6.2.1. Crecimiento de películas delgadas por nucleación a partir de la solución madre.

Esta estrategia es una de las más usadas para obtener crecimientos de *MOFs* sobre sustratos. En la llamada inmersión en la solución madre, los sustratos a modificar se sumergen en la solución envejecida o precursora del *MOF*. En el 2005 se conoció el primer reporte de crecimiento de película delgada del *MOF-5*; los investigadores demostraron que los cristalitas de este material podrían anclarse rígidamente y selectivamente en sustratos de oro modificado.¹⁷⁶ Dando lugar a crecimientos sencillos de películas delgadas, económicos, fáciles y amigables, usando sustratos directamente sumergidos en las soluciones de síntesis de *MOF* ligeramente envejecidas .

2.6.2.2. Crecimiento de películas delgadas a partir de suspensión de partículas de *MOF* (PMD) por rotación (*Spin coating*)

El crecimiento de películas delgadas a partir del polvo de *MOF* ó *powder MOF-based deposition* (PMD) describe la formación de películas particuladas a partir de suspensiones de cristales de *MOF* previamente sintetizados. Una de las técnicas comúnmente empleadas para hacer estos crecimientos es *Spin coating*, que utiliza una suspensión de partículas de *MOF*. Se sugiere que los sustratos utilizados para estos crecimientos sean funcionalizados para favorecer la adherencia del material. Cabe destacar la versatilidad de la técnica ya que se pueden usar para estos crecimientos sustratos flexibles, rígidos, metálicos y semiconductores, entre otros.

2.6.3. Capa por capa (*Layer by layer*)

A diferencia de los crecimientos de películas delgadas de *MOF* descritas previamente, donde los reactivos se mezclan y reaccionan formando así el compuesto deseado, se reporta un proceso sencillo y delicado de crecimiento de películas delgadas de *MOF*, llamado capa por capa (*Layer by layer* (LBL) o epitaxia en fase líquida (*Liquid phase epitaxy* (LPE)). En este proceso, el sustrato se sumerge de manera alternada en soluciones precursoras de metal y ligando que coordinan para formar el *MOF*. Este crecimiento de manera secuencial y escalonada se puede utilizar para sintetizar películas delgadas cristalinas y epitaxiales. Una de las ventajas más importantes que tiene este método, es la baja temperatura con la que se forman las estructuras metal-orgánicas, las cuales pueden ser mono o policristalinas. Dichas películas delgadas son altamente porosas y exhiben un orden cristalino tanto perpendicular como paralelo a la superficie del sustrato. Normalmente se funcionaliza la superficie de los sustratos para garantizar la adhesión de los reactivos y la formación de los *MOFs* capa por capa. Además de

funcionalizar los sustratos con moléculas orgánicas tipo *SAM* (*self-assembled monolayer*) también se pueden modificar con grupos -OH a través de un tratamiento por plasma de oxígeno.⁴¹

2.7. Fabricación de dispositivos.

2.7.1. Memorias resistivas (ReRAM)

El interés en la aplicación de *MOFs* para aplicaciones electrónicas como *ReRAM*, nos llevó a fabricar dispositivos con la siguiente configuración *Zn/MOF/Au* ó *Si/M/MOF/Au*. Donde el (M) puede ser Zn o Co evaporado sobre silicio y los *MOF* pueden ser compuestos uni-, bi- y tridimensionales.

2.7.1.2. Preparación de sustratos

- Sustratos metálicos

Los pulidos mecánicos se realizaron inicialmente con lijas de 600 y se fue puliendo la superficie cambiando la lija a 1000, 2000, 2500, 3500 y 4000, obteniendo de esta manera una superficie homogénea. Posterior a esto se hizo un pulido en paños y con diferentes suspensiones de alúmina, variando de tamaño de 1, 0,3 y 0,05 micrones. Dejando de esta manera superficie espejadas y homogéneas. (Figura 2.14)

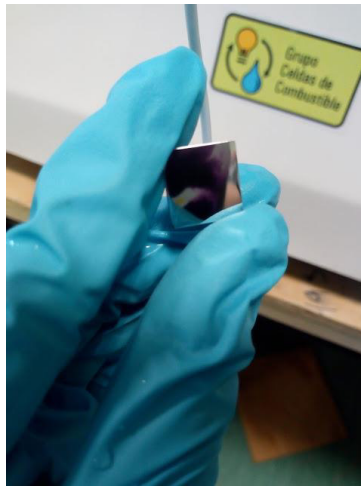


Figura 2.14. Fotografía de sustrato metálico de Zn pulido mecánicamente.

- Obleas de Silicio

Los sustratos de silicio fueron sometidos a una limpieza química con la solución piraña ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2/5:1$) y posteriormente se funcionalizó la superficie con -OH a través de plasma de oxígeno por 10seg. Después de haber preparado la superficie de Si, las naves de tungsteno

(barcos de tungsteno para el Zn y filamentos o cestas de alambre de molibdeno para el Co) se llenaron con 250mg de M (Co o Zn) y se evaporó a una presión de $P_{\text{back}} = 10^{-6}$ torr. Obteniendo así sustratos de Si/M como se observa en la Figura 2.15.

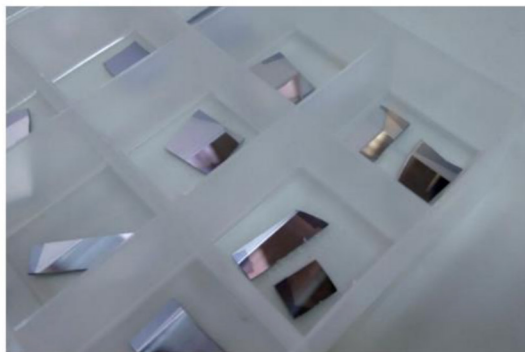


Figura 2.15. Fotografía de sustratos Si/M (Zn o Co), depositados por evaporación térmica.

2.7.1.3. Crecimiento de películas particuladas.

Una vez acondicionados los sustratos se crecieron películas particuladas sumergiendo estos en las soluciones precursoras de las MOFs, con tiempos cortos de lavados entre 30 min por inmersión hasta días, dependiendo de la cinética de nucleación y crecimiento de la película delgada (Figura 2.16). Se crecieron películas delgadas de MOFs utilizando los siguientes ligandos: tereftalato (BDC), bencenotricarboxilato (BTC), 2-metilimidazol (2-Melm), pirazincarboxilato ($\text{CO}_2\text{-Pz-}$), pirazindicarboxilato ($\text{CO}_2\text{-Pz-}$), fenantrolina (phen); coordinados a los iones metálicos de Zn^{2+} y Co^{2+} . La relación de la concentración de los precursores y solventes se varió dependiendo de la dimensionalidad esperada, buscando síntesis sencillas y amigables con el medio ambiente. La Tabla 2.1. reúne las condiciones que se usaron para crecer las películas delgadas. Todas las películas fueron promovidas por una inmersión inicial de 10 min en el ligando característico del MOF a estudiar; funcionalizando de esta manera la superficie del sustrato.

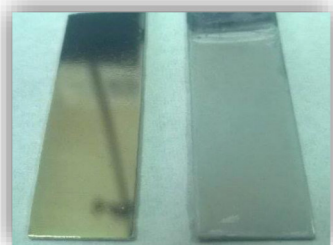


Figura 2.16. Sustrato metálico pulido mecánicamente (izquierda) y película delgada crecida sobre sustrato pulido mecánicamente de ZIF-8 (derecha).

Tabla 2.1. Condiciones de crecimiento de películas delgadas de MOFs y compuestos de coordinación de distinta dimensionalidad y porosidad para el uso en dispositivos electrónicos ReRAM.

N°	MOFs	Relación Ligando: Metal	Solventes	T° (°C)	Dimensionalidad	min x ciclos	# ciclos
1	ZIF-L-Zn	1: ½ + ½ HCOONa	Agua/EtOH	22	2	15	10
2	ZIF-L-Co	1: ½ + ½ HCOONa	Agua/EtOH	22	2	15	10
3	ZIF-8	1: 1/20	*EtOH	22	3	15	10
4	ZIF-67	1: 1/20	*EtOH	22	3	15	10
5	Phen-BDC-Zn	1: 2,2: 1,1	*EtOH / (Agua+NH ₄ OH) / *EtOH	Δ	2	45	10
6	BTC-Zn	1:0,9	DMF/*EtOH	Δ	3	15	10
7	MOF-5	1:2	DMF/MeOH	Δ	3	15	10
8	MOF-2	1:1	Agua+NaOH / *EtOH	Δ	2	15	10
9	CO ₂ Pz-Co	1: ½	Agua+NH ₄ OH / *EtOH	Δ	0	15	10
10	(CO ₂) ₂ Pz-Co	1,30:1	Agua+NH ₄ OH / *EtOH	Δ	1	15	10
11	CO ₂ Pz-BDC-Co	¼: ¼: 1	Agua+NH ₄ OH / *EtOH	Δ	3	15	10

✓ Etanol de farmacia: 4%H₂O+96%Etanol=*EtOH

✓ DMF= dimetilformamida

✓ MeOH= metanol

✓ Δ = Calentamiento a baño María

2.7.2. Celdas Solares MOF.

Los *MOFs* como compuestos donores con estados de oxidación más alto (3+) se han crecido sobre ITO (óxido de indio y estaño ($\text{In}_2\text{O}_5\text{Sn}$)), Si (silicio) o FTO (óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2: \text{F}$)) y los *MOF* de estado de oxidación (2+) sobre TiO_2 mesoporosa depositada por *spin coating*. Los materiales que se estudiaron como intrínsecos son *MOF* de porfirinas de Co^{2+} , Cu^{2+} y polímeros Fe^{2+} con ligandos p aceptores (piridinas, pirazinas, etc., capaces de generar una intensa transferencia de carga del metal al ligando).

El uso de *MOF* como donores, aceptores e intrínsecos para celdas solares *MOF* se evaluó mediante la fabricación de los siguientes dispositivos: *FTO/MOF/Spiro-MeOTAD/Au*, *FTO/MOF/P3HT/Au*, *FTO/m-TiO₂/MOF/Au* ó *FTO/MOF/MOF/Au*.

2.7.1.1. Preparación del sustrato

Los sustratos de FTO, ITO y vidrio se lavaron con una solución acuosa de detergente alcalino en un ultrasonido durante 10min, y en una solución 1: 1 de etanol y alcohol isopropílico. Los sustratos limpios posteriormente se secaron bajo un flujo de nitrógeno (4.8) y finalmente se expusieron a plasma de oxígeno con microondas durante 5 segundos. Los sustratos de Si se prepararon como se mencionó anteriormente.

2.7.1.2. Crecimiento de películas delgadas particuladas por inmersión en solución madre y capa por capa

Las películas delgadas de *MOF* con centro metálicos de Fe, Cu y Zr se fabricaron haciendo crecimientos capa por capa (Figura 2.17) a temperatura ambiente con solvente orgánicos, acuosos y etanólicos, como se observa en la Tabla 2.2.

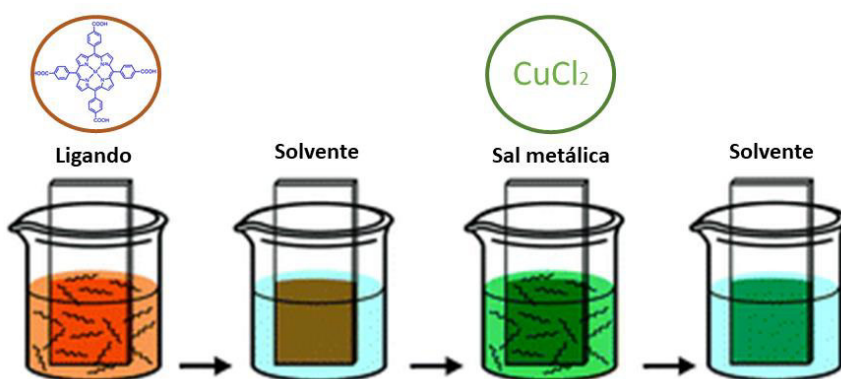


Figura 2.17. Esquema de Crecimiento capa por capa de película de MOF Cu-TCP

Tabla 2.2. Condiciones de crecimiento de películas delgadas de MOF para celdas solares MOF.

	MOFs	Relación ligando: metal	Solventes
Donores	Phen-BDC-Fe	1:0,45:0,9 Δ	Agua+NH ₄ OH ó DMF
	Bipy (CO ₂) ₂ -Fe	1:4 *	EtOH
	(CO ₂) ₂ Pz-Fe	1:1,1 Δ	Agua+NH ₄ OH ó DMF
	MOF-5	1:1,8 Δ	Agua+NH ₄ OH ó DMF
Intrínsecos	Cu-Cu-TPP	1:0,5 \diamond	EtOH
	Phen-BDC-Fe	1:0,45:0,9 Δ	Agua+NH ₄ OH ó DMF
	(CO ₂) ₂ Pz-Fe	1:1,1 Δ	Agua+NH ₄ OH ó DMF
Aceptores	BTC-Fe	1:1,5 *	DMF/ MeOH
	UiO-66	1:0,85 Δ	DMF/ MeOH
	MIL-101-Fe	1:1,1 Δ	DMF/ MeOH

Δ Inmersión solución madre con calentamiento

\diamond Inmersión solución madre a temperatura ambiente

*capa por capa

Los crecimientos epitaxiales de capa por capa consisten en 4 pasos (ligando-solvente-metal-solvente). Los tiempos de inmersión son de 15 minutos en las soluciones precursoras y 5 minutos en el solvente para lavar exceso de material. Mientras que los crecimientos por inmersión en la solución madre se promovieron por calentamiento a baño maría por 2 horas. En la Figura 2.18. se muestran algunas películas depositadas en vidrio y FTO para ser caracterizadas y evaluadas como celdas solares MOFs.



Figura 2.18. Fotografía de aspecto de películas delgadas de MOFs para aplicaciones en celdas solares MOFs.

2.7.2. Celdas Solares de Perovskitas (PSC)

El interés del uso de MOF como material ETL en PSC llevó a fabricar dispositivos con la siguiente configuración FTO/MOF/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au. Donde los MOF utilizados fueron NH₂-MIL-101 (Fe) y NH₂-MIL-125 (Ti).⁴¹

2.7.2.1. Preparación del sustrato

Inicialmente se realizó un proceso de ataque químico o *etching* de la capa de óxido conductor transparente FTO o ITO en forma de banda lateral de 0,3cm con polvo de Zn y HCl. El área total de los sustratos fue típicamente de 2,5 cm 2,5 cm. Luego el sustrato se lavó con una solución acuosa de detergente alcalino en un ultrasonido durante 10min, y en una solución 1: 1 de etanol y alcohol isopropílico. Los sustratos limpios posteriormente se secaron bajo un flujo de nitrógeno (4.8) y finalmente se expusieron a plasma de oxígeno con microondas durante 5 segundos.⁴¹

2.7.2.2. Síntesis de MOF en polvo.

Los MOFs a evaluar se sintetizaron a partir de sales precursoras FeCl₃.6H₂O (0,30g) y C₁₂H₂₈O₄Ti (0,6μL), respectivamente. Ambos MOFs se prepararon usando el ligando de ácido 2-aminotereftálico (0,01 g). La sal y el ligando se disolvieron por separado en una solución de DMF/MeOH en una proporción de 9: 1 y luego se mezclaron para formar la solución madre de MOF que se calentó durante 2 horas en un baño de agua hirviendo, precipitando un polvo marrón para el compuesto de Fe y amarillo para el de Ti, respectivamente, fue separado con una

centrífuga, seguido de lavado con DMF y metanol y finalmente se dispersó en una solución con isopropanol (8 mg/ml).⁴¹

2.7.2.3. Películas delgadas de MOF por Spin coating.

Se utilizó el método de fabricación en polvo (*PMD*), para la fabricación de películas por *Spin coating*.³⁶ El polvo del *MOF* se dispersó en isopropanol se sónico durante 2 horas y se depositó sobre el sustrato FTO (preparado previamente y funcionalizado con -OH) a 3000 RPM durante 30seg. Se crecieron entre 1-6 ciclos para estudiar la rugosidad y cristalinidad de las películas.⁴¹ (Figura 2.19)

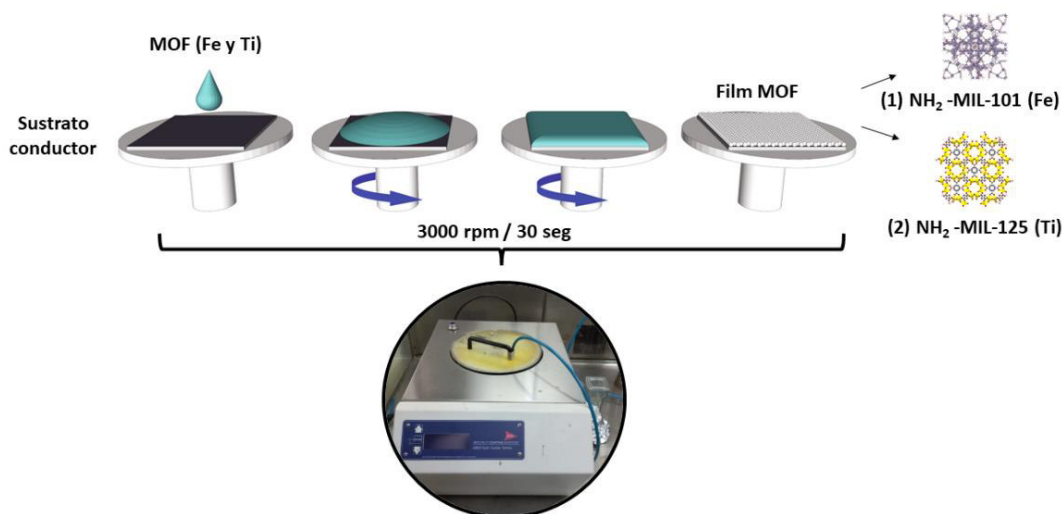


Figura 2.19. Esquema de fabricación de películas delgadas particuladas por spin coating de MOFs

2.7.2.4. Películas delgadas de MOF por Layer by layer.

Los sustratos de FTO (preparado previamente y funcionalizado con -OH) se sumergieron secuencialmente en las soluciones precursoras del *MOF*. Se realizaron lavados con el solvente para que después de cada inmersión de reactivo se elimine el exceso para asegurar el crecimiento de monocapa. Cada ciclo de crecimiento contempla entonces la inmersión de 4 pasos (ligando-solvente-metal-solvente). Los tiempos de inmersión fueron 120 segundos en las soluciones precursoras y 60 segundos en el solvente para lavar exceso de material fisisorbido. Los pasos de inmersión se realizaron con un robot capa por capa construido y programado en el desarrollo de esta tesis por grupo de investigación al que pertenezco. (Figura 2.20)

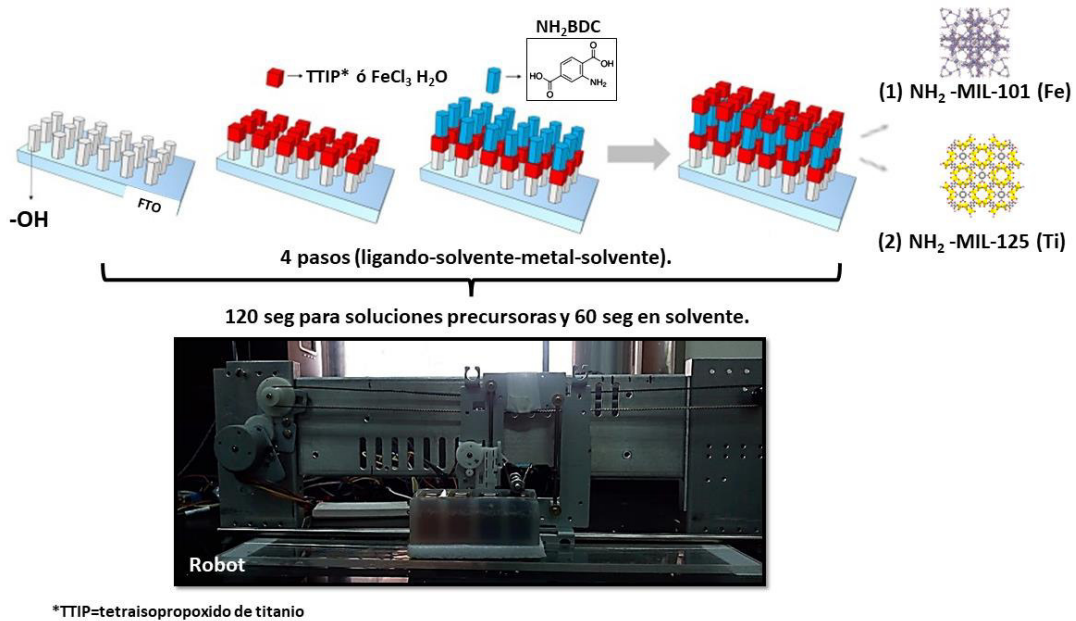


Figura 2.20. Esquema de fabricación de películas delgadas particuladas por epitaxia líquida de MOFs.

2.8. Características de transporte de los dispositivos electrónicos.

Un aislante es un material que posee muy pocos portadores de carga libres a temperatura ambiente. La que lleva a tener un *band gap* de energía relativamente grande. En la práctica, las películas delgadas aislantes son generalmente amorfas o policristalinas, y el modelo habitual de *band gap* no se puede aplicar. En su lugar, aparecen “colas” difusas cerca de los extremos de las bandas de conducción y de valencia. Estas “colas de banda” se extienden hacia el gap y se superponen para formar una distribución continua de estados electrónicos. Cuando esto ocurre, el aislante en cuestión asume propiedades similares a las de un semiconductor.

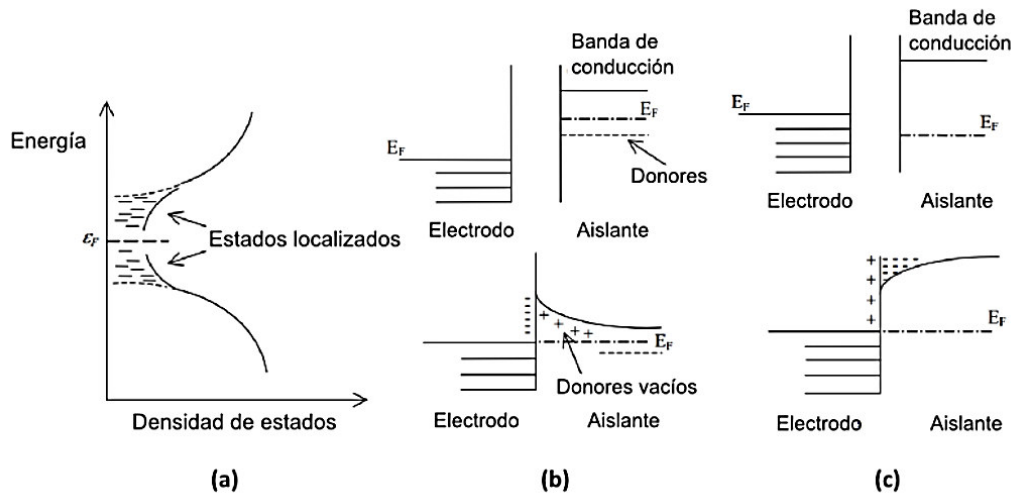


Figura 2.21. (a) Diagrama de bandas de energía para un material desordenado con estados localizados de donantes y trampas. E_F simboliza la energía del nivel de Fermi. (b) Contacto de bloqueo entre un electrodo metálico y un aislante. (c) Contacto inyector entre un electrodo metálico y un aislante. E_F denota la energía del nivel de Fermi.¹⁷⁷

Debido a imperfecciones estructurales, puede existir de hecho una densidad relativamente alta de portadores de carga. Éstos tienden a estar localizados o atrapados en estos centros por largos periodos, y el comportamiento aislante puede provenir de la baja movilidad que presentan estos portadores. Este es el caso de las películas delgadas obtenidas por métodos químicos de crecimiento, que suelen presentarse en forma policristalina o amorfa. Las impurezas, defectos de borde de grano y defectos no estequiométricos resultan en una falta de orden a gran escala, que distorsiona y ensancha los bordes de las bandas de conducción y de valencia. De todos modos, dado que es el orden de corto alcance el que determina las características esenciales de la estructura de bandas, el concepto del caso cristalino aún se puede usar. En lugar del *band gap* bien definido, existe una transición gradual de la banda de conducción con los electrones que se mueven libremente, hacia los estados localizados de donantes y trampas en las que los electrones están inmóviles (Figura 2.21a). Las colas de estados localizados que se extienden desde el borde de la banda de conducción a la de valencia (llamados “colas de banda”) suelen tener una distribución exponencial en los materiales desordenados. Es posible encontrar también estados de trampas y donantes situados en rangos estrechos de energía, que no están conectados con las “colas de banda”. Estos estados se pueden deber a efectos tales como vacancias o impurezas. Al disponer películas aislantes entre dos electrodos que pueden ser metálicos o semiconductores en distintas combinaciones, estas películas exhiben una gran variedad de fenómenos de conducción eléctrica. Bajo la influencia de un campo eléctrico

aplicado, tanto electrones, como huecos y iones pueden migrar dando origen a corrientes apreciables. La identificación del mecanismo de transporte dominante es clave para comprender las relaciones entre los parámetros del aislante, los contactos, y las características de corriente-voltaje resultantes. Se han establecido dos grandes categorías de mecanismos de transporte¹⁷⁸:

- Limitados por el contacto. Estos mecanismos operan en el entorno de las interfaces entre el electrodo y el aislante. La conducción está limitada por la transferencia de carga desde el contacto hacia el aislante. Una vez que la carga es inyectada, tiene poca dificultad en migrar hasta el otro electrodo. Los ejemplos más importantes de conducción controlada por el contacto son la emisión Schottky y el efecto túnel.
- Limitados por el aislante. En este caso, se inyecta un número suficiente de portadores de carga en la banda de conducción del aislante por emisión Schottky o por efecto túnel. Sin embargo, éstos experimentan dificultad en alcanzar el otro electrodo debido a limitaciones del transporte en volumen. Ejemplos de este tipo de mecanismos incluyen la conducción limitada por la carga espacial, intrínseca y de Poole-Frenkel.

De acuerdo con la estructura de bandas y los niveles de Fermi del metal (o semiconductor) que forme el electrodo, y del aislante en consideración, se podrán producir mecanismos limitados por el contacto o por el aislante. Cuando la función trabajo del metal es mayor a la del aislante, la energía de Fermi (E_F) del electrodo está por debajo de la energía de Fermi del aislante, y al ponerlos en contacto se produce un flujo de electrones desde el aislante hacia el electrodo, creando una región de vaciamiento o deserción en el aislante, para equiparar los niveles de Fermi (este tipo de contacto se conoce como contacto de “bloqueo”). Debido a este efecto, se produce una región de carga espacial positiva en el aislante. Este proceso se ilustra en la Figura 2.21b. La densidad de electrones libres en la interfaz es mucho menor que en el volumen del aislante, por lo que el flujo a través de ésta determina la tasa de conducción, dando origen a procesos de conducción controlados por el electrodo. Sin embargo, el proceso limitado por el electrodo no puede continuar indefinidamente, ya que la resistencia del aislante decrece mucho más lentamente con el creciente voltaje aplicado que la resistencia del contacto. Por lo tanto, existe un voltaje de transición a partir del cual la mayor parte de la tensión aplicada caerá sobre el aislante y la conducción estará dominada por procesos controlados por el aislante.¹⁷⁹ En el caso de tener un electrodo cuya energía de Fermi está por encima de la E_F del aislante (función trabajo del metal menor que la del aislante), caso conocido como “contacto inyector”, se inyectan electrones en la banda de conducción del aislante, para poder equiparar los niveles de Fermi del aislante y del electrodo a la misma energía. Este caso se ilustra en la Figura 2.21c. A

raíz de esto, se crea una región de acumulación de carga dando origen a un campo eléctrico inducido por la carga espacial dentro del aislante. Los procesos de conducción obtenidos con este tipo de contacto son controlados por el aislante, dado que la región de acumulación actúa como un reservorio de carga, y es el flujo de electrones a través del volumen el que determina la tasa de conducción. Cuando los niveles de Fermi originales del electrodo y el aislante están a la misma energía, no ocurre ninguna transferencia de carga y en ese caso el contacto es llamado “neutral”.

2.8.1. Caracterización ReRAM.

2.8.1.1. Setup experimental.

Una caracterización fundamental para dispositivos electrónicos son las medidas de transporte, que se realiza con el estudio de la curva I - V . La cual consiste en aplicar un barrido en voltaje y se mide la corriente establecida para cada voltaje aplicado. También es posible estimular con corriente y medir tensión.

Las medidas de caracterización eléctrica se realizan usando un *Keithley 2612A sistema Source Meter*. Los contactos eléctricos se realizaron a través de una Probe Station, la cual está contenida dentro de una jaula de Faraday, para el aislamiento electromagnético como se observa en la Figura 2.22.

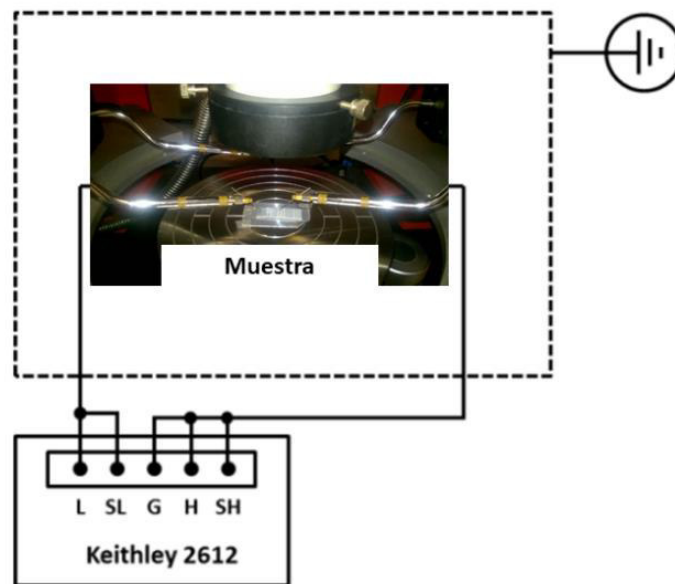


Figura 2.22. Montaje experimental para caracterización eléctrica de dispositivos memristivos.

Las medidas I - V se realizaron usando un protocolo de rampas pulsadas de corriente/tensión, como se representa en la Figura 2.23. El motivo de usar un estímulo pulsado consiste en generar

el menor calentamiento posible por efecto Joule sobre los dispositivos a estudiar. Cada pulso de tensión o corriente, denominado pulso dinámico o de escritura (V_{write} o I_{write}), viene acompañado de un pulso posterior denominado pulso remanente o de lectura (V_{read} o I_{read}). El pulso V_{write} tiene como función inducir la evolución del estado resistivo del dispositivo, y el pulso remanente V_{read} leer el respectivo estado generado. Los valores de tensión o corriente de los pulsos remanentes poseen un valor constante. Estos deben ser lo suficientemente pequeños como para no alterar el estado generado por el pulso dinámico, pero también con un valor lo suficientemente grande como para generar una lectura con poco ruido. Este protocolo de medición permite medir de manera simultánea las curvas I - V dinámicas.

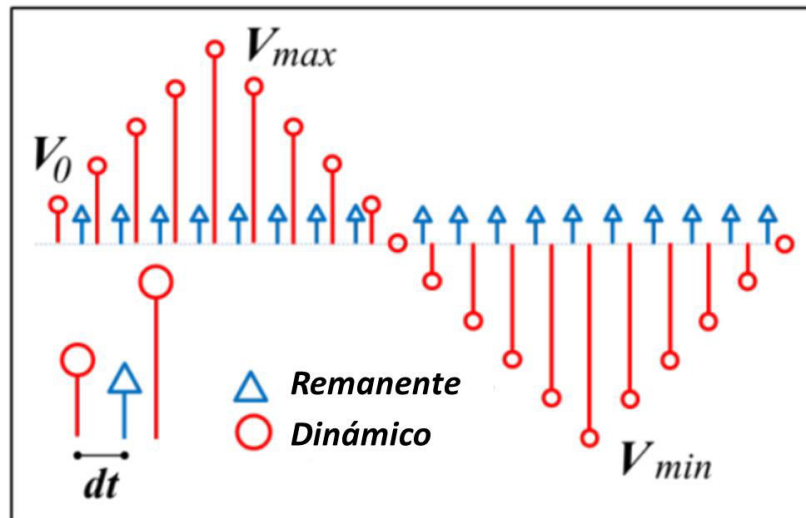


Figura 2.23. Protocolo de caracterización eléctrica de dispositivos memristivos.

2.8.2. Análisis de pendientes de curvas I-V.

Tabla 2.3. Mecanismos de conducción básicos en aislantes o semiconductores.

Mecanismo	Expresión ^a	Relación de J con la tensión y temperatura ^b
Schottky	$J = A^* T^2 \exp \left(- \frac{q \left(\phi_B - \frac{\sqrt{q\epsilon}}{4\pi\epsilon_i} \right)}{kT} \right)$	$\sim T^2 \exp \left(\frac{a\sqrt{V}}{T} - \frac{q\phi_B}{kT} \right)$
Poole-Frenkel	$J \sim \epsilon \exp \left(- \frac{q \left(\phi_B - \frac{\sqrt{q\epsilon}}{4\pi\epsilon_i} \right)}{kT} \right)$	$\sim V \exp \left(\frac{2a\sqrt{V}}{T} - \frac{q\phi_B}{kT} \right)$
Túnel	$J \sim \epsilon^2 \exp \left(- \frac{4(\sqrt{2m} (\phi_B)^{3/2})}{3qh\epsilon} \right)$	$\sim V^2 \exp \left(- \frac{b}{V} \right)$
Limitado por carga espacial (SCLC)	$J = \frac{9\epsilon_i \mu V^2}{8d^3}$	$\sim V^2$
Óhmico	$J \sim \epsilon \exp \left(- \frac{\Delta E_{ae}}{kT} \right)$	$\sim V \exp \left(- \frac{c}{T} \right)$
Iónico	$J \sim \frac{\epsilon}{T} \exp \left(- \frac{\Delta E_{ai}}{kT} \right)$	$\sim V \exp \left(- \frac{d'}{T} \right)$

^a * = constante efectiva de Richardson, ϕ_B = altura de la barrera, ϵ = campo eléctrico, ϵ_i = permitividad dinámica del aislante, m^* = masa efectiva, d = espesor del aislante, ΔE_{ae} = energía de activación de los electrones, ΔE_{ai} = energía de activación de los iones, y $a \equiv \sqrt{q / (4\pi\epsilon_i d)}$.

^b $V = \epsilon d$. Las constantes b , c y d' son positivas e independientes de V y T .

En la Tabla 2.3. se muestra la expresión de algunos de los mecanismos de conducción promovidos entre el contacto y por el aislante o semiconductor. Se incluyen las relaciones teóricas entre la densidad de corriente J y el campo V específicas para cada caso, junto con su correspondiente dependencia respecto del voltaje aplicado y la temperatura. Existen dos rasgos notables en el transporte de corriente en películas aislantes. Por un lado, las características J - V son frecuentemente no óhmicas, y por otro, con la excepción del efecto túnel, los mecanismos de conducción se activan térmicamente. Los diagramas de bandas resultan prácticos para visualizar los procesos de transporte. A continuación, se discute brevemente cada mecanismo por separado. Cabe notar que, para un dado aislante, cada proceso de conducción puede

dominar en determinado rango de temperatura y de voltaje. Además, estos procesos no son exactamente independientes entre sí, por lo que deben examinarse con cuidado.

En esta tesis consideraremos mecanismos limitados por las cargas espaciales y óhmico:

- Conducción óhmica e iónica

A bajos voltajes y temperaturas moderadas a altas, la corriente puede estar conformada por electrones térmicamente excitados que saltan de un estado aislado a otro (*hopping*). Este mecanismo es controlado por el aislante, y resulta una característica óhmica, que depende exponencialmente de la temperatura, como se presenta en la Tabla 2.3. A altas temperaturas en el volumen del aislante es frecuente que se activen procesos que involucren el movimiento de iones, y no solo de electrones. Los iones son portadores de mayor tamaño con baja movilidad. Requieren altas energías de activación (de $\sim 1-3$ eV) para ejecutar saltos difusivos entre primeros vecinos, y cuando los iones migran también transportan carga. El transporte iónico se puede interpretar como la electrólisis de estado sólido con el posterior movimiento de los iones generados que son descargados en los contactos. Este mecanismo también da una característica *I-V* óhmica, pero tiene una dependencia con la temperatura distinta de la del mecanismo de *hopping*.

La conducción iónica es similar a un proceso de difusión. Generalmente, la conductividad iónica continua decrece durante el período en el cual se aplica el campo eléctrico, debido a que los iones no pueden inyectarse o extraerse del aislante (a diferencia de los electrones). Luego de un flujo inicial de corriente, las cargas positivas y negativas se acumularán cerca de las interfases metal-aislante y metal-semiconductor, causando una distorsión en la distribución del potencial. Grandes campos externos provocan la migración de iones. Cuando esos campos se apagan gran parte de los iones *no vuelven* a sus posiciones anteriores, lo que afecta la respuesta *I-V* de la muestra. Esta nueva configuración (fruto del “no-retorno”) es lo que se percibe como histéresis en la curva *I-V*.

- Conducción limita por las cargas espaciales

Este mecanismo controlado por el aislante ocurre debido a que la tasa con la que se inyectan los portadores desde el contacto excede la velocidad con la que la carga puede transportarse a través de la película delgada. Como consecuencia, se forma una nube de carga acumulada o “carga espacial”, que dificulta la inyección de más portadores y lleva a efectos de conducción no lineales. Solo para bajos niveles de inyección de portadores, se observa que el transporte obedece la ley de Ohm. La movilidad de estas cargas es un factor clave en este proceso, dado

que ésta suele ser muy baja en los aislantes. Este tipo de conducción se suele dar en aislantes y semiconductores con bajo dopaje.

En la bibliografía, se reporta que la forma más usada para analizar el mecanismo de conducción de dispositivos electrónicos es mediante el análisis de las pendientes de las curvas con diferentes tipos de ejes y escalas provenientes de los datos en crudo de la curva I - V , como se observa en la Figura 2.24.⁹⁵

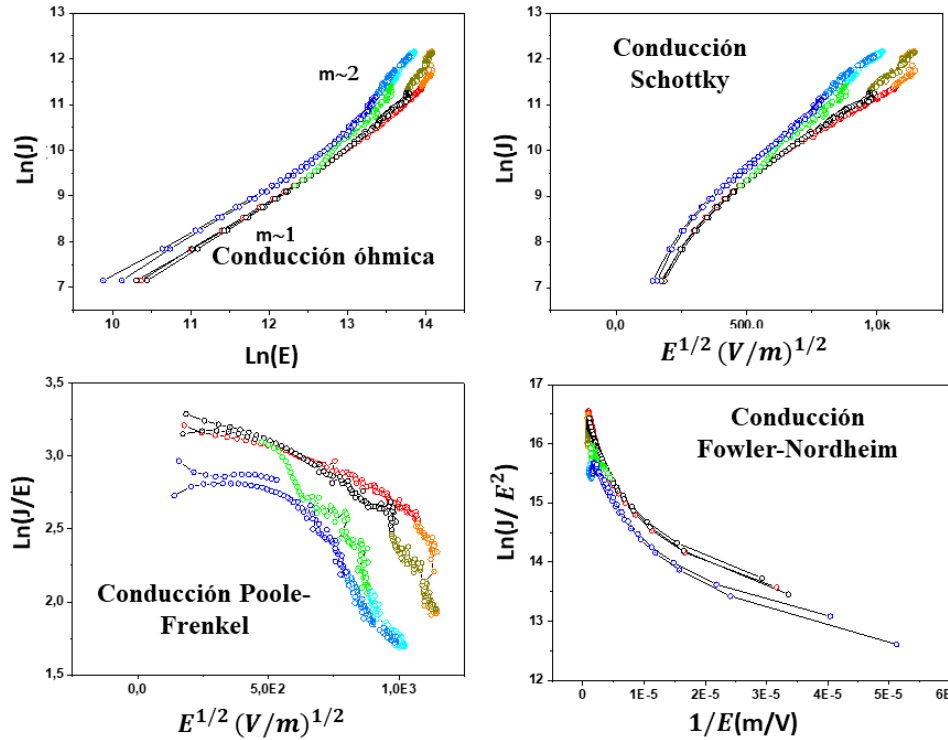


Figura 2.24. Curvas I - V en diferentes tipos de ejes y escalas.

Este proceso de análisis, aunque suele ser el más común y usado, no deja de tener sus puntos débiles, muchos autores se basan en una valoración cualitativa de la pendiente para determinar o postular el mecanismo presente, y no en una valoración cuantitativa de estos valores. De estas pendientes, pueden hallarse valores para algunos parámetros fundamentales de cada mecanismo sugerido, como la movilidad μ , constante óptica dieléctrica y constante dieléctrica estática, concentración de portadores, altura de barrera, etc. Estos valores pueden tener magnitudes que sean carentes de sentido físico si no se hace un análisis cuantitativo correcto de tales pendientes o se elige un mecanismo de conducción no adecuado para ajustar los datos experimentales.

2.8.3. Análisis del parámetro Gamma.

Como alternativa al análisis de las curvas I - V , mediante el uso de diferentes tipos de escalas y ejes como ya se mencionó anteriormente. Acha propone un método alternativo, partiendo de una relación general entre la corriente I y el campo eléctrico V de la siguiente forma:⁹⁵

$$\gamma = \frac{d\ln(I)}{d\ln(V)} \quad (2.10)$$

La expresión descrita en la ecuación 2.10, permite estudiar de manera sencilla el origen del mecanismo de conducción principal de un dispositivo, el cual consiste en graficar la raíz cuadrada del campo aplicado ($V^{1/2}$) y el parámetro γ definido según la ecuación 2.10. Así logramos aglomerar los diferentes mecanismos en una sola gráfica y dependiendo de su pendiente se podrá asignar un determinado mecanismo de conducción como se describe en la

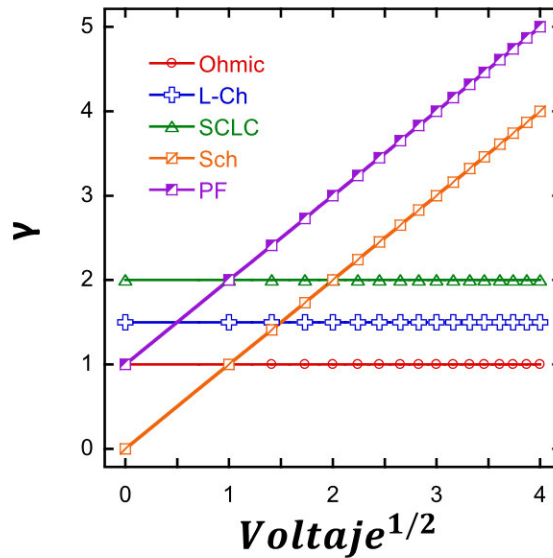


Figura 2.25. Representación de la relación $\gamma = d\ln(I)/d\ln(V)$ vs $V^{1/2}$, la cual describe algunos procesos de conducción típicos: óhmica, Langmuir-Child (L-Ch), corrientes limitadas de carga espacial (SCLC), Schottky (Sch), y Poole-Frenkel (PF).⁹⁵

En la mayoría de los casos, este simple análisis no basta para explicar por completo el comportamiento de una curva I - V . Al graficar los datos experimentales en términos de γ , generalmente nos encontramos con diferentes contribuciones debido a más de un mecanismo de conducción presente en los dispositivos electrónicos.

2.9. Caracterización de celdas solares.

2.9.1. Curvas J-V.

La curva J - V de un dispositivo fotovoltaico muestra información esencial acerca del funcionamiento de éste. De estas curvas se pueden extraer o calcular parámetros electrónicos de una celda solar como J_{sc} , V_{oc} , PCE , FF , entre otros.

- ✓ V_{oc} : Se define como el máximo valor de voltaje que se registra cuando el dispositivo se encuentra en condiciones de circuito abierto ($R = \infty$, $I = 0$). Este valor está condicionado por el grado de iluminación y los procesos de recombinación.
- ✓ J_{sc} : Es el valor máximo de corriente que circula por el dispositivo en condiciones de circuito cerrado ($V = 0$, $R = 0$). Este valor está condicionado por la absorbancia de la capa activa, la inyección de electrones en el material conductor de esta carga y la capacidad de los materiales para extraer portadores
- ✓ Potencia máxima de salida del dispositivo por unidad de área ($P_{mp}/\text{área}$): Definido como el producto del valor de voltaje en el punto de máxima potencia (V_{mp}) y la corriente en el punto de máxima potencia (J_{mp}).

$$\frac{P_{mp}}{\text{área}} = J_{mp} * V_{mp} \quad (2.11)$$

A partir de estos parámetros se puede obtener la eficiencia de conversión del dispositivo PCE :

$$PCE = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{AM1.5}} \quad (2.12)$$

Donde FF es el factor de forma de la celda y $P_{AM1.5}$ es la potencia de luz incidente. A su vez, el factor de llenado viene dado por la relación (1.3).

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

La medición consiste en iluminar la celda con una lámpara de espectro conocido; en este trabajo se utilizó una lámpara de arco de Xenón con filtros que ajustan el espectro al AM 1.5,¹⁸⁰ que es el espectro estandarizado para la medición de celdas solares de aplicación terrestre. Para la obtención de la curva la intensidad de la luz que incide sobre la muestra (I_0) debe ser 100 mW/cm². Esto se realiza midiendo la respuesta fotovoltaica de una celda de Si de referencia.¹⁸¹

La medición de la corriente y la tensión se realiza mediante un electrómetro o *SMU* por su nombre en inglés (*Source Meter Unit*), el cual cumple la función de alimentar la celda con una tensión fija y al mismo tiempo ir registrando la fotocorriente generada (ver Figura 2.26).

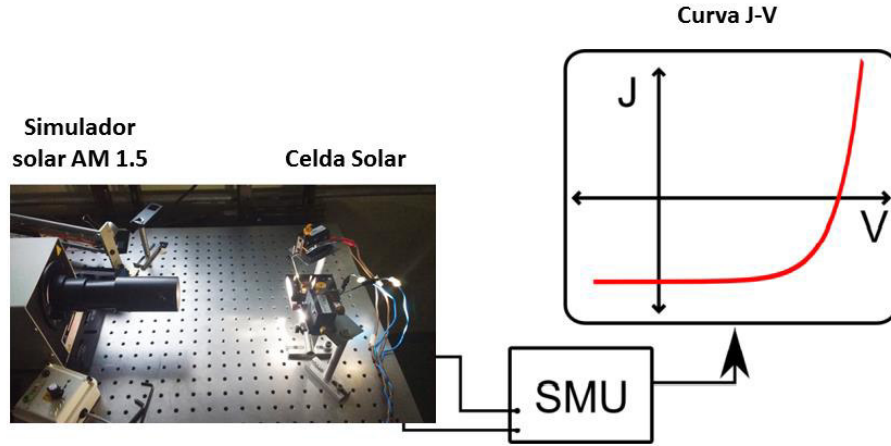


Figura 2.26. Esquema de la medición de curvas tensión-corriente utilizando un *SMU*.^{111,182}

2.9.2. Eficiencia cuántica externa

Para caracterizar espectralmente una celda solar o fotodiodo se utiliza generalmente un parámetro conocido como eficiencia cuántica externa (*EQE*). Esta describe la relación entre la cantidad de portadores que aportan a la fotocorriente de una celda y de los fotones que inciden en la superficie de la celda, para diferentes longitudes de onda (λ). La medición de *EQE* se realiza iluminando una celda con luz monocromática, seleccionada por un monocromador (Figura 2.27), registrando la corriente de cortocircuito que genera la celda mediante un amplificador *lock-in* conectado al *chopper* que se encuentra en el camino del haz monocromático. La medición directa permite obtener la corriente de cortocircuito en función de la longitud de onda, pero esta medición depende del espectro de la lámpara utilizada. Para obtener el valor de *EQE*, se mide J_{sc} vs λ a la celda y a una celda de referencia cuya *EQE* sea conocida, considerando que ambas celdas se encuentran completamente iluminadas y que la iluminación es uniforme. De esta manera, el valor de *EQE* se puede obtener según la ecuación 2.13.

$$EQE_{muestra}(\lambda) = \frac{J_{sc\ muestra} * EQE_{ref}}{J_{sc\ ref}} \quad (2.13)$$

Donde EQE_{ref} y la $J_{sc\ ref}$ representan los parámetros obtenidos de una celda de referencia¹⁸¹

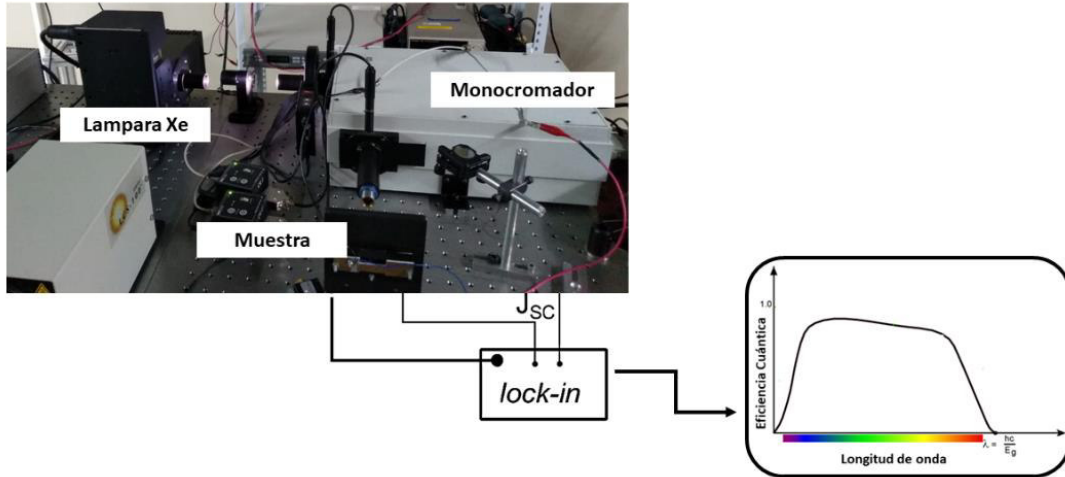


Figura 2.27. Esquema de medición utilizando para obtener la respuesta espectral de una celda, utilizando un amplificador de tipo lock-in para censar la corriente.

2.9.3. Simulación de curvas J-V de celdas solares.

Para la simulación de las curvas J - V se usó el programa “2/3-Diode Fit”. Este programa permite simular o ajustar datos de medición de J - V de celdas solares utilizando diferentes modelos de 2 o 3 diodos. Simula y ajusta a partir de diferentes parámetros: la curva J - V a oscuridad e iluminada, parámetros eléctricos fijos y variables, FF , PCE , resistencia en paralelo (R_{sh} ó R_{ph}), resistencia en serie (R_s), J_{sc} , V_{oc} y un modelo extendido de 2 diodos teniendo en cuenta una parte de la resistencia en serie.¹⁸³ Alternativamente, el modelo de 3 diodos puede tener en cuenta el aumento de la resistencia en serie en la trayectoria del 3er diodo^{184,185}.

Describir la curva J - V de una celda solar mediante un solo diodo es una buena aproximación, aunque en algunos casos se necesitan más elementos de circuito, lo que conduce al circuito equivalente de 2 diodos representado en la Figura 2.28.

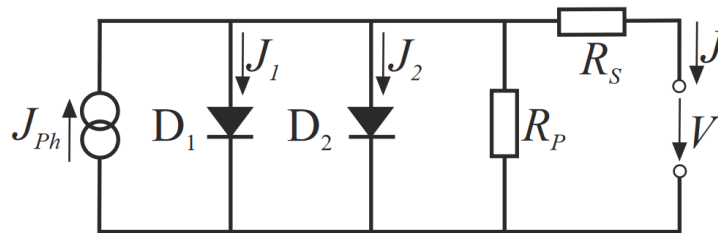


Figura 2.28. Circuito equivalente de una celda solar según el modelo de 2 diodos.

J y V son la corriente y el voltaje en los contactos, R_s es la resistencia en serie concentrada del dispositivo completo, R_p una resistencia en paralelo, D_1 es el diodo para describir la corriente de

difusión J_1 , D_2 es el diodo que representa la corriente de recombinación J_2 y J_{ph} es la fotocorriente.¹⁸⁶ En la Figura 2.28. se observa el circuito extendido para 3 diodos

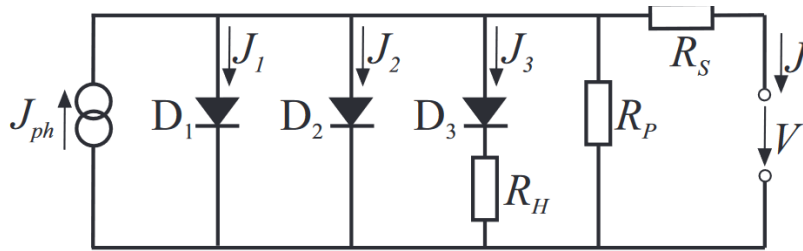


Figura 2.29. Circuito equivalente de una celda solar según el modelo de 3 diodos.

El diodo D_3 (Figura 2.29) representa corrientes de recombinación que fluyen a través de regiones con mayor resistencia en serie que se debe a defectos locales. R_H es la conocida resistencia de recombinación, es la que limita la corriente de recombinación.

Esta aproximación se usó para estimar, calcular y predecir el comportamiento de los MOFs como capas transportadoras de electrones en celdas solares de perovskita. Las resistencias en serie y paralelo calculadas dan cuenta de la relación entre el espesor del material y la facilidad para mover portadores entre las capas transportadoras y la perovskita.

Capítulo 3. Síntesis y caracterización de MOFs

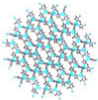
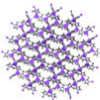
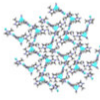
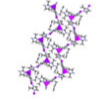
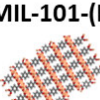
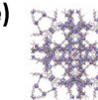
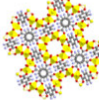
Los *MOFs* se pueden aplicar como membranas inteligentes, recubrimientos catalíticos, sensores químicos, y muchos otros dispositivos nanotecnológicos, que son dependientes de la fabricación de películas delgadas y recubrimientos con porosidad definida, combinados con químicos sintonizables que aportan una determinada funcionalidad.¹⁸⁷

Gran parte de la investigación sobre los *MOF* está dirigida a entender los mecanismos de síntesis reticular y el desarrollo de herramientas necesarias para el "diseño" de *MOF* con las propiedades deseadas.^{188–191} En consecuencia, el trabajo en esta área se concentra en la síntesis de nuevos *MOF* y correlaciones estructura/propiedad/función, en particular buscando materiales receptivos y flexibles e introduciendo interesantes funcionalidades químicas.^{192–194}

Por lo tanto, hay dos desafíos: 1. El crecimiento de películas delgadas de *MOF* sobre sustratos, idealmente de forma densa, homogénea y orientada y 2. La preparación de *MOF* con tamaño, forma y dimensionalidad ajustable.

La influencia de la química de la superficie (funcionalidad) del sustrato elegido sobre la nucleación, orientación, y crecimiento del *MOF*, así como en la adhesión de estos materiales como películas delgadas, son factores importantes que deben abordarse. Cabe señalar que el tema específico de películas delgadas de *MOFs* está estrechamente relacionado con el estudio de la síntesis ascendente de recubrimientos de superficies. Para establecer las condiciones de síntesis como las proporciones entre ligandos, metales, solventes y catalizadores o formadores de defectos para las estructuras diseñadas, se realizó la síntesis con las condiciones descritas en la Tabla 2.1, 2.2 y la sección 2.7.3.2, para *ReRAM*, celdas solares de *MOF* y celdas solares de perovskitas-*MOF*. Se adoptaron diferentes ambientes sintéticos para obtener polvo y películas delgadas de estos materiales. Así que en este capítulo se discutirá la caracterización de estos compuestos y el progreso en la fabricación de películas delgadas de *MOFs*. En la Tabla 3.1 se muestra algunos de los compuestos sintetizados clasificados por familias.

Tabla 3.1. Familias de MOF para aplicaciones electrónicas

ZIF		ZIF-L		MIL-101		MIL-125
						
ZIF-8	ZIF-67	ZIF-L-Zn	ZIF-L-Co	MIL-101-(Fe)	NH ₂ -MIL-101-(Fe)	NH ₂ -MIL-125-(Ti)

3.1. MOF en dispositivos electrónicos memristivos.

Para el estudio de los MOFs como ReRAM se usaron películas delgadas de los materiales descritos en la Figura 3.1, la fabricación de estas configuraciones se realizó sobre sustratos metálicos de Zn y sustratos preparados de Si/M (Zn o Co). Las rutas sintéticas utilizadas se describen en la Tabla 2.1 del capítulo 2.

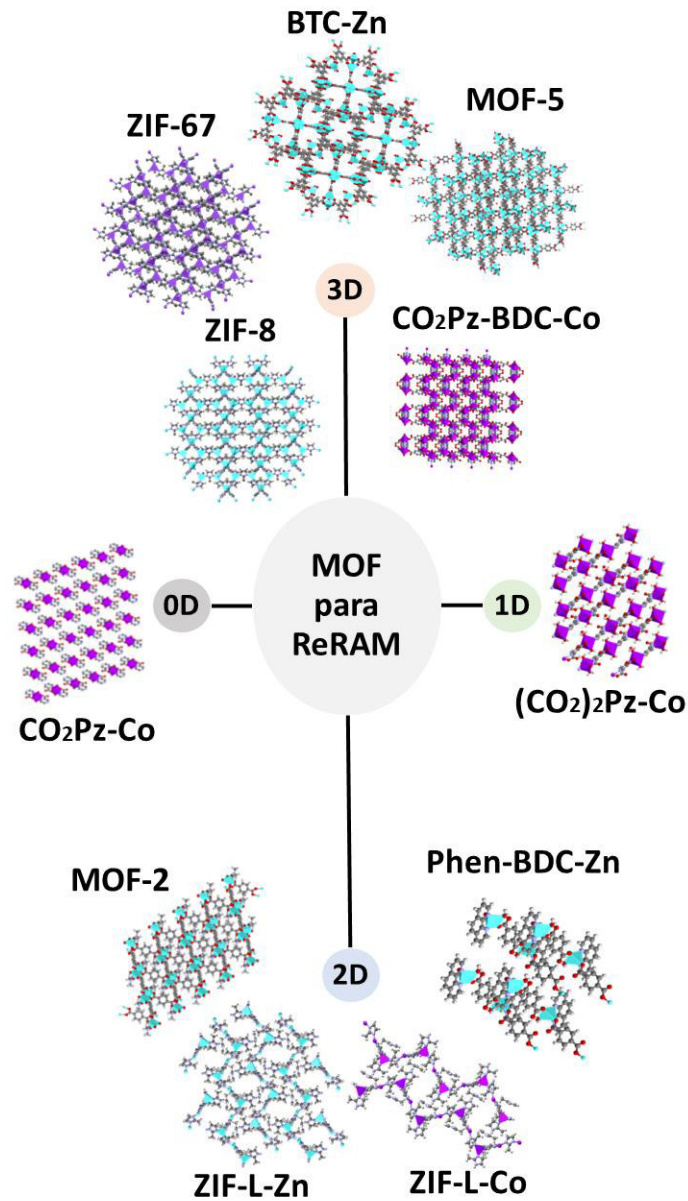


Figura 3.1. MOF diseñados para crecer películas delgadas sobre sustratos metálicos.

La respuesta de estos materiales como ReRAM se evaluó de acuerdo con la dimensionalidad de los compuestos diseñados, con estos arreglos sintéticos se obtuvieron compuestos 3D y 2D entre familias, como pasa con los compuestos ZIF (Zeolitic imidazolate framework).

Los *ZIF-8* y *ZIF-67* son compuestos que se forman a partir de la interacción entre 2-metilimidazol con iones de Zn^{2+} y Co^{2+} respectivamente, formando así estructuras dodecaédricas, estos compuestos son tridimensionales e isoestructurales. A partir de la estructura *ZIF*, se pueden generar compuestos laminares denominados *ZIF-L*, estos compuestos forman cristales bidimensionales a partir de la distorsión de la estructura *ZIF*, inducida por el $HCOONa$.

Los compuestos derivados de la pirazina (Pz) pueden generar materiales de distintas dimensionalidades (3, 1 y 0D) y es uno de los materiales más versátiles estudiados en esta tesis. Cuando se combina el piridincarboxílico y Co^{2+} (CO_2Pz-Co), se favorece la formación de complejos 0D, y si a la anterior reacción se le agrega el ácido tereftálico se obtienen compuestos 3D ($CO_2Pz-BDC-Co$). Por otro lado, la interacción entre el pirazindicarboxílico con iones de Co^{2+} genera cristales unidimensionales de $(CO_2)_2-Pz-Co$.

Así como anteriormente se utilizó el ácido tereftálico para modular estructuras tridimensionales, también es útil para obtener compuestos 2D. Un ejemplo de esto es el *MOF* formado a partir de la reacción entre fenantrolina, Zn^{2+} y el ligando en cuestión (Phen-BDC-Zn).

El *MOF-5*, es un compuesto 3D formado a partir de la interacción de ácido tereftálico con iones de Zn^{2+} . Variando relación metal: ligando y cambiando el solvente se logra obtener el *MOF-2*, el cual es un compuesto bidimensional.

El compuesto a base de ácido trimésico se formó con iones de Zn^{2+} , evidenciando una estructura 3D (BTC-Zn).

3.1.1. Películas fabricadas sobre sustratos metálicos.

Las películas delgadas de los *MOF* policristalinos con centros metálicos de Co y Zn se sintetizaron con diversos ligandos para promover la formación de una determinada dimensionalidad para las aplicaciones en dispositivos memristivos. Las películas fueron crecidas sobre sustratos metálicos de Zn preparados como se mencionó en el capítulo 2 y por inmersión en la solución madre con las condiciones expresadas en la Tabla 2.1. Las películas delgadas se identificaron mediante análisis *GIXRD*. Las medidas se realizaron de 5 a 20°, debido a que, al tener celdas unitarias de gran tamaño, los picos característicos de estos compuestos cristalinos se detectan a bajo ángulo.

- MOF 3D

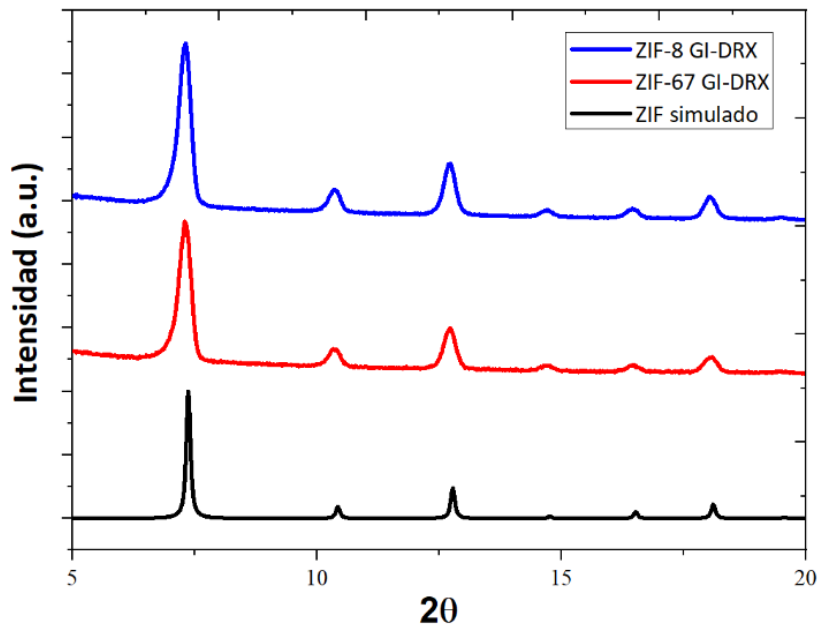


Figura 3.2. Patrón de GIXRD del Zn/ZIF-8, Zn/ZIF-67 y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.

Para el ZIF-8 se crecieron películas delgadas blancas, mientras que para el ZIF-67 los depósitos fueron de color púrpura. En la Figura. 3.2 se evidencia el patrón de difracción para la familia ZIF sobre sustratos metálicos de Zn, los perfiles experimentales coinciden con el patrón simulado generado a partir de la estructura cristalina informada (CSD-FAWCEN (ZIF-8) CSD-GITTOT(ZIF-67), Cúbico y grupo espacial I43m (217)), lo que confirma que cada película fabricada tiene una alta pureza de fase en cada caso.

En la Figura 3.2. se observan los planos cristalinos característicos de la fase sódica zeolítica (011, 002, 112, 002, 013 y 222). Posterior al análisis realizado a temperatura ambiente (RT), se evaluó por DRX (Figura 3.3) el efecto de tratamientos térmicos post-sintéticos sobre las películas delgadas de estos materiales. Se hicieron calentamientos suaves (60°C) y agresivos (100°C).

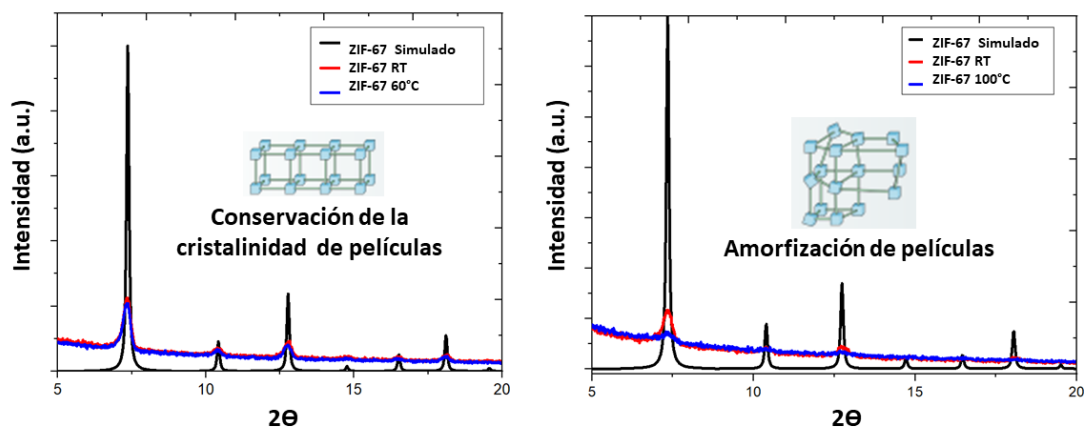


Figura 3.3. Patrón de GIXRD del Zn/ZIF-67 sometido a tratamientos térmicos suaves y agresivos para polímeros 3D y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.

Estos tratamientos térmicos se realizaron para encontrar la relación de la temperatura con la cristalinidad de las películas, ya que en polvo se es sabido que los *MOF* son muy estables química y térmicamente. Se encontró que, a mayor temperatura, la intensidad de los picos disminuye, lo cual es evidencia de la pérdida de cristalinidad, hasta llegar a tener compuestos amorfos o el colapso de la fase cristalina del material de interés. Esto es interesante ya que este tipo de tratamiento es muy referenciado para liberar los poros de los huéspedes, así que se estableció que el tratamiento térmico debía ser suave y se sometieron las muestras a 60°C y de esta manera garantizar la fase cristalina de interés de cada película fabricada. Además, esto podría ser determinante para entender el comportamiento de estos compuestos en las aplicaciones que comprenden el estudio de esta tesis. La estrategia para remover los huéspedes de los poros y no promover el colapso de la cristalinidad serían entonces, el empleo de tratamientos térmicos suaves, someter las películas a alto vacío y la sustitución por moléculas volátiles.

- **MOF 2D**

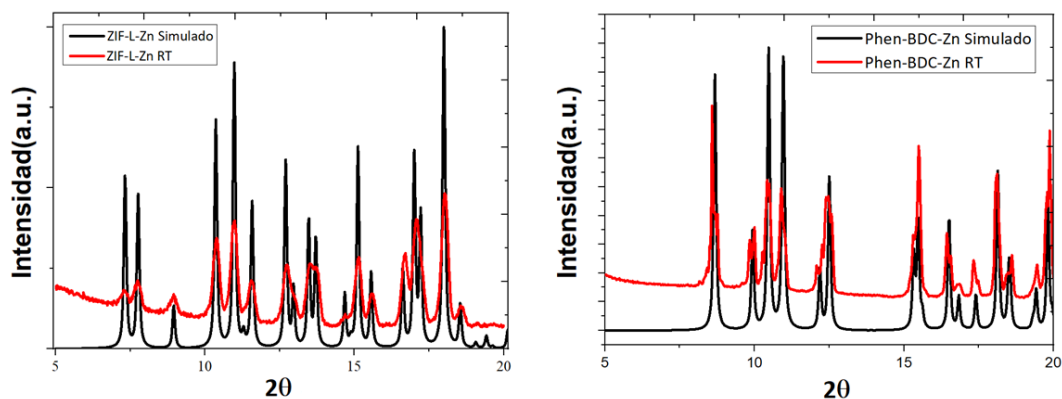


Figura 3.4. Patrones de GIXRD del Zn/ZIF-L-Zn y Zn/Phen-BDC-Zn polímeros 2D a RT y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.

Las películas delgadas de color blanco de los materiales 2D ZIF-L-Zn y Phen-BDC-Zn se caracterizaron también por GIXRD evidenciando fases puras de los materiales (Figura 3.4). Para el compuesto laminar a base de ZIF se encontraron picos característicos a los planos cristalinos 020, 023, 314, 243 y 443 (por mencionar los de menor ángulo), los cuales nos ayudan a evidenciar una similitud entre el difractograma obtenido y el simulado a partir de la estructura ortorrómbica con el grupo espacial Cmce reportado por Wang en el 2013.¹⁹⁵ Por otro lado, para el compuesto con ácido tereftálico y fenantrolina, se encontró que tiene una estructura triclinica con un grupo espacial P1. La simulación del difractograma a partir de la estructura Zntpa_0m permitió identificar los planos (011, 11-1, 010, 100, 10-1, 1-11) por nombrar los de menor ángulo.

- Polímero 1D y complejo 0D

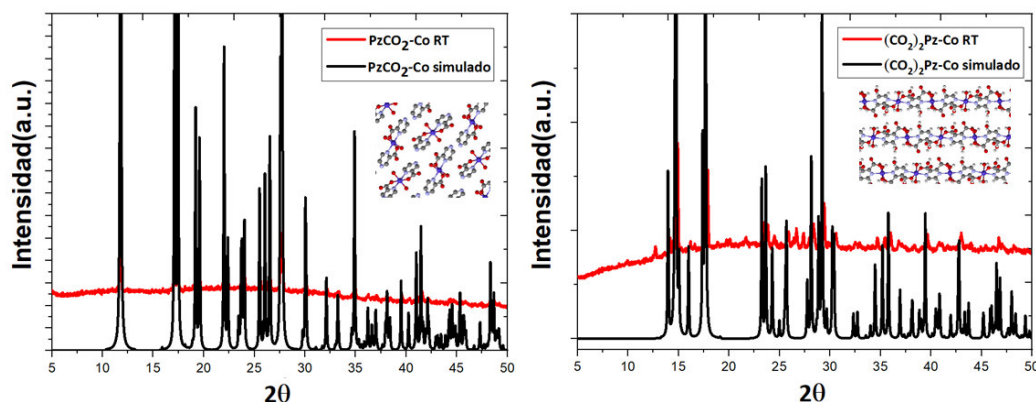


Figura 3.5. Patrón de GIXRD del Zn/PzCO₂-Co y Zn/ (CO₂)₂Pz-Co complejo y polímero, 0D y 1D respectivamente a RT y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.

En la Figura 3.5, se observa la coincidencia entre los compuestos obtenidos experimentalmente y los reportados en la literatura para el complejo 0D (Zn/PzCO₂-Co) y el compuesto unidimensional (Zn/(CO₂)₂Pz-Co). En ambos casos obtuvimos películas amarillentas/anaranjadas. Para el compuesto con un solo grupo funcional -CO₂ de la Pz, se encontró la similitud con la estructura reportada, CSD-PRZCOC y grupo espacial P2₁/c que describe una geometría octaédrica distorsionada. Los planos cristalinos de menor ángulo fueron los 011, 100, 002, 012 y 11-1. Mientras que para el compuesto unidimensional la estructura reportada para simular su difractograma fue la CSD-TEBZAB con un grupo espacial C2/c y planos cristalinos 110, 11-1, 200, 002, 111 y 20-2.

Las figuras 3.4 y 3.5 confirman la presencia de las fases cristalinas del MOF 2D, polímero 1D y el complejo 0D de interés, por lo que se establece una ruta sintética apropiada, sencilla, económica y amigable, que utiliza solventes acuosos y etanólicos, como ya se mencionó en la Tabla 2.1. Estos caminos sintéticos se presentan como una alternativa concreta para reemplazar el método solvotermal que es el más reportado para la síntesis de este tipo de compuestos.

Si bien ya se mencionó en el capítulo 2, es importante conocer las relaciones que se necesitan entre ligandos, metales y solventes para sintetizar diversos MOF. Por otro lado, para la fabricación de películas delgadas de estos materiales es muy importante seleccionar el sustrato adecuado y predecir la dinámica de crecimiento de estos materiales. En el caso de las memorias resistivas sobre soportes rugosos metálicos de Zn se debe considerar que inicialmente el ligando

interactúa formando una pequeña capa del *MOF* con el centro metálico del soporte y que posteriormente se depositará el *MOF* con el centro metálico de interés.

A modo de ejemplo en la Figura 3.6 se observa que el dispositivo de la izquierda a base de *ZIF-8*, tiene un crecimiento puro, mientras que la memoria crecida a base del *ZIF* de Co o *ZIF-67*, tiene una pequeña porción del compuesto a base de Zn, que se genera espontáneamente a partir de la interacción del ligando de la solución madre del *MOF* con el sustrato metálico Zn.

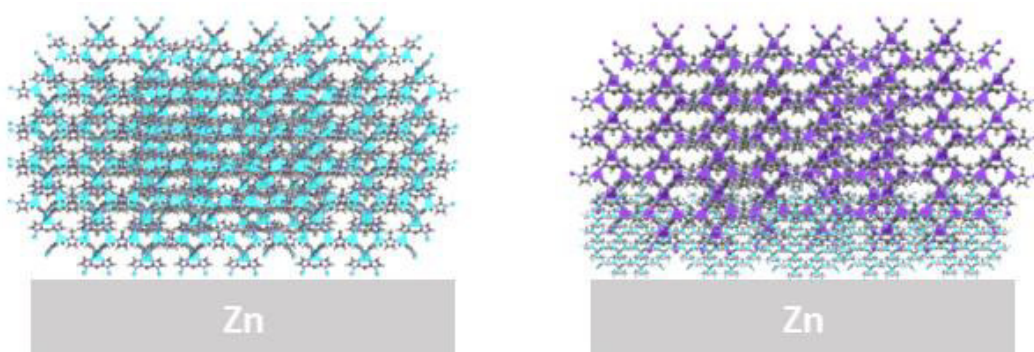


Figura 3.6. Representación del crecimiento de *ZIF* de Zn y Co sobre sustrato metálico Zn. Izquierda) *ZIF-8* y Derecha) *ZIF-67*

Los compuestos a base de Zn y Co son isoestructurales y por eso es difícil caracterizar el % de la muestra a base de Zn y de Co cuando se crece *ZIF-67* sobre sustratos de Zn, los crecimientos de *MOF* a base de Co no serán totalmente puros sobre estos sustratos.

En el caso de compuestos laminares a base de *ZIF* se observa un comportamiento parecido al descrito anteriormente, pero como la formación de estos materiales se hace a partir de la distorsión de la celda cristalina del *ZIF*, estas deformaciones dan lugar a láminas bidimensionales, obteniéndose una mezcla de *ZIF* y *ZIF-L*. Mientras que para el compuesto laminar a base de Zn se observa un mínimo porcentaje de *ZIF* y en su gran mayoría el compuesto bidimensional (Figura 3.7 izquierda), por otro lado, para el crecimiento con soluciones madre de Co como se observa en la Figura 3.7. a la derecha y por la diferencia de colores observados en las películas de Zn/*ZIF-67* (púrpura) y Zn/*ZIF-L* (púrpura pálido) se puede considerar la presencia en un pequeño % de *ZIF-8*, *ZIF-67* y *ZIF-L-Zn*, con la promoción del crecimiento del *ZIF-L-Co*.

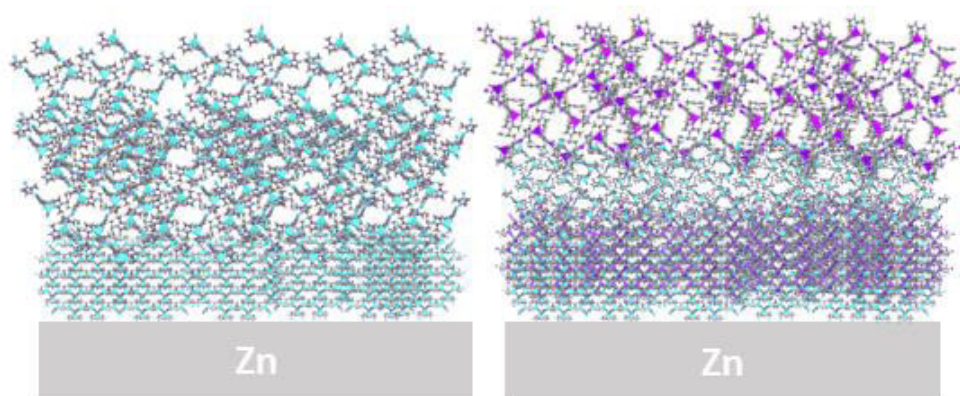


Figura 3.7. Representación del crecimiento de ZIF-L sobre sustrato metálico de Zn. Izquierda) ZIF-L-Zn y Derecha) ZIF-L-Co

Anteriormente, en los análisis de las fases cristalinas de los materiales obtenidos experimentalmente se observó cómo las intensidades de los picos de difracción disminuían y se amorfizaban las películas delgadas si se sometían a tratamientos térmicos post-sintéticos (Figura 3.3). Un análisis rápido por *AFM* permite corroborar dicha afirmación, ya que se evidencia un cambio en el tamaño de los cristales, morfologías, y dominios cristalinos, además de la homogeneidad y espesor de las películas a estudiar.

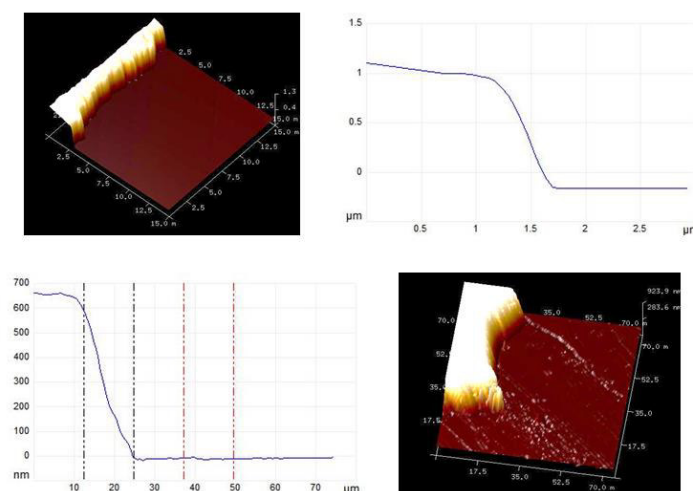


Figura 3.8. Topografía AFM del espesor de las películas de ZIF de crecimiento por inmersión en la solución madre. Escalón superior: crecimiento de película delgada ZIF con 15 ciclos de crecimiento. Escalón inferior: crecimiento de película delgada ZIF con 10 ciclos de crecimiento.

En la Figura 3.8. observamos los escalones que se obtuvieron con 15 (1200nm) y 10 (800nm) ciclos por inmersión de un sustrato de Zn metálico en la solución madre de ZIF dando lugar a

depósitos de aproximadamente ~80-85nm por ciclo de crecimiento. Como se describió en el capítulo 2, la mayoría de las configuraciones diseñadas para *ReRAM* comprendían 10 ciclos y eso equivale a espesores de ~800 +/- 150nm de *MOF*. En cada dispositivo se verificó el espesor para de esta manera comparar el comportamiento como dieléctricos en este tipo de memorias.

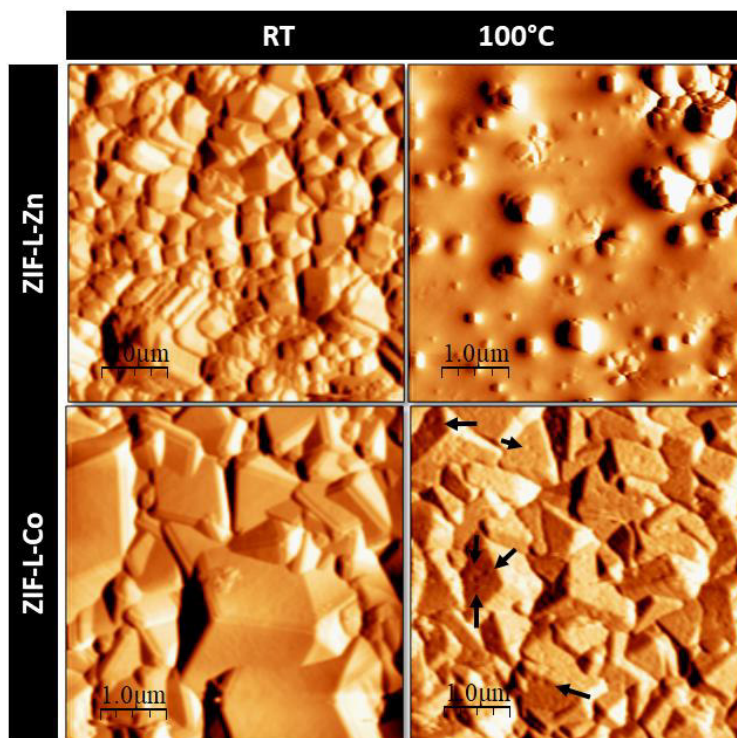


Figura 3.9. Topografía AFM $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de las películas delgadas de ZIF-L para crecimiento por inmersión en la solución madre.

Tabla 3.2. Rugosidad de películas ZIF-L (Zn) y (Co) sobre sustratos de Zn con 10 ciclos por inmersión en la solución madre. a: AFM imágenes

ZIF-L-Zn	Rugosidad ^a (nm)	ZIF-L-Co	Rugosidad ^a (nm)
RT	99,62	RT	87,15
100°C	39,97	100°C	74,51

Las imágenes de la Figura 3.9 muestran que el tratamiento térmico a 100°C degrada los dominios cristalinos obtenidos en el depósito inicial de las películas delgada de los *MOF* laminares a base de *ZIF*. Inicialmente se observa que a temperatura ambiente (imagen superior izquierda) la morfología de los cristales varía de dodecaedros (*ZIF*) a láminas agudas (*ZIF-L*), con vértices definidos. Si bien por *XRD* es difícil definir el % de *ZIF* en la muestra debido al solapamiento de

los picos de difracción, por *AFM*, si fue posible confirmar la presencia de la mezcla de *MOF* en la muestra. En la imagen superior derecha de la Figura 3.9, se observa la pérdida de los dominios cristalinos después de haber sometido las muestras a tratamientos térmicos agresivos (100°C).

Por otro lado, para el material laminar a base de Zn, se observa un colapso más pronunciado a comparación del compuesto a base de Co (Figura 3.9 (Inferior izquierda y derecha)). El crecimiento bimetalico en estas muestras es algo más homogéneo, y con cristales de mayor tamaño. El efecto del tratamiento térmico es notablemente distinto, podríamos asumir que el colapso en la estructura cristalina es más lento en el compuesto a base de Co, ya que, con el mismo tiempo de tratamiento térmico, se observa una menor rugosidad (Tabla 3.2) y además se aprecia la formación de poros (indicados con flechas negras). Esto es coherente con una pérdida de cristalinidad de las películas a medida que se someten a tratamientos térmicos agresivos, como se observó con la pérdida de intensidad en los picos de difracción.

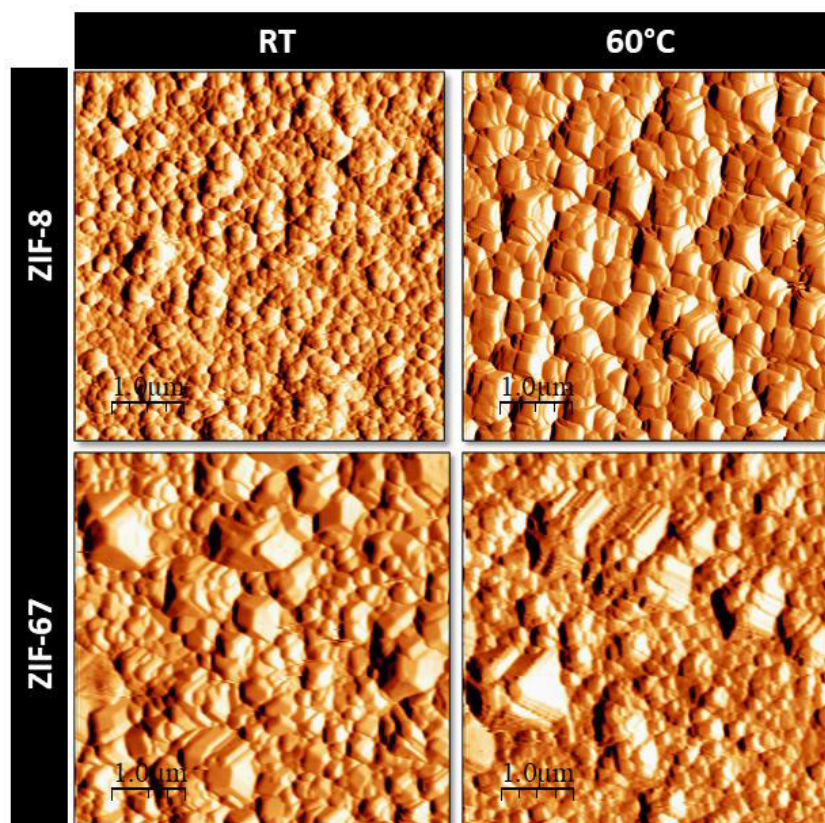


Figura 3.10. Topografía AFM 5 μm x 5 μm de las películas delgadas de ZIF para crecimiento por inmersión en la solución madre.

La influencia del tratamiento térmico suave de 60°C a la cristalinidad de los ZIF sobre sustratos metálicos de Zn se evidenció en la figura 3.10. y la Tabla 3.3. Para los compuestos 3D (Figura

3.10 superior izquierda) a base de Zn a temperatura ambiente se observa una película muy compacta y luego del tratamiento térmico suave (60°C) los cristales aumentaron de tamaño y las aglomeraciones formadas por partículas de ~50 a 250nm se reorganizaron de manera que se pueden observar cristales más definidos (Figura 3.10 superior derecha) con tamaño de ~180 a 315nm y levemente más rugosa (de 35,15 nm a 41,57nm). Mientras que para el ZIF-67 se encontró que el depósito a temperatura ambiente (Figura 3.10 inferior izquierda) era mucho más heterogéneo, combinando cristales de 200nm, hasta aglomeraciones de casi 1µm. Luego del tratamiento térmico se observan cristales más pequeños de 180nm y las formaciones de pirámides sobresalen de la superficie, evidenciando un comportamiento parecido al compuesto isoestructural de Zn cuando se sometían a 60°C (Figura 3.10 inferior derecha), ya que también se vio un aumento en la rugosidad de 83,20nm a 87,60nm.

Tabla 3.3. Rugosidad de películas ZIF (Zn) y (Co) sobre sustratos de Zn con 10 ciclos por inmersión en la solución madre. a: AFM imágenes

ZIF-8	Rugosidad ^a (nm)	ZIF-67	Rugosidad ^a (nm)
RT	35,15	RT	83,20
60°C	41,57	60°C	87,60

Para conocer la superficie final de los diferentes crecimientos sobre sustratos metálicos se realizó SEM y de esta manera concluir qué tan apropiada es la técnica de fabricación de las películas delgadas. En la Figura 3.11. observamos que, si bien a 3000X de magnificación se nota una superficie lisa y aunque no se observan grietas, los cráteres son de un tamaño considerable, lo cual podría ser determinante a la hora de evaluar estos dispositivos como memorias.

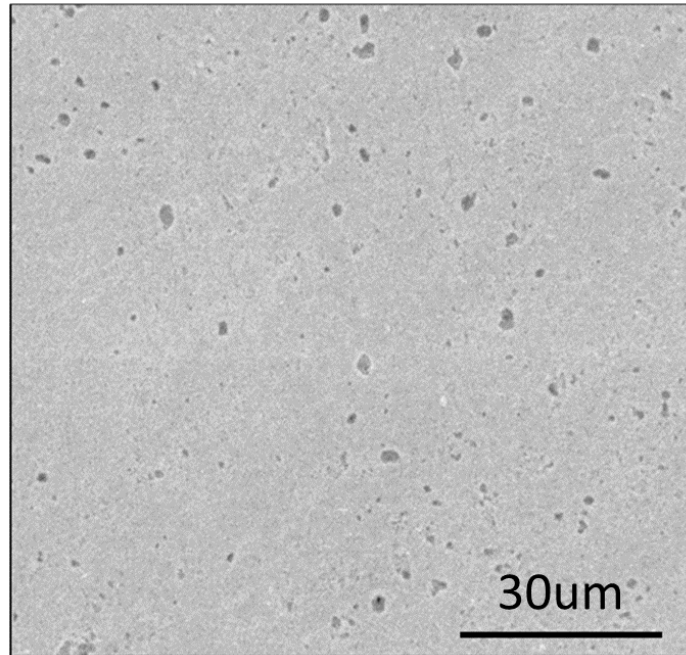


Figura 3.11. Imagen SEM de 3000X para película delgada de ZIF-8 con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.

La estabilidad térmica de las películas delgadas de *MOF* es algo que aún se debate en la comunidad científica, ya que estos materiales son reconocidos por ser estables química y térmicamente a altas temperaturas en polvo. En la Figura 3.12. y 3.13 observamos la aparición de cúmulos, la expansión de cráteres y la pérdida de homogeneidad del recubrimiento, en películas delgadas de *ZIF-8*, *ZIF-67*, *ZIF-L-Zn* y *ZIF-L-Co* sobre sustratos metálicos de Zn, al exponer estos crecimientos a tratamientos térmicos.

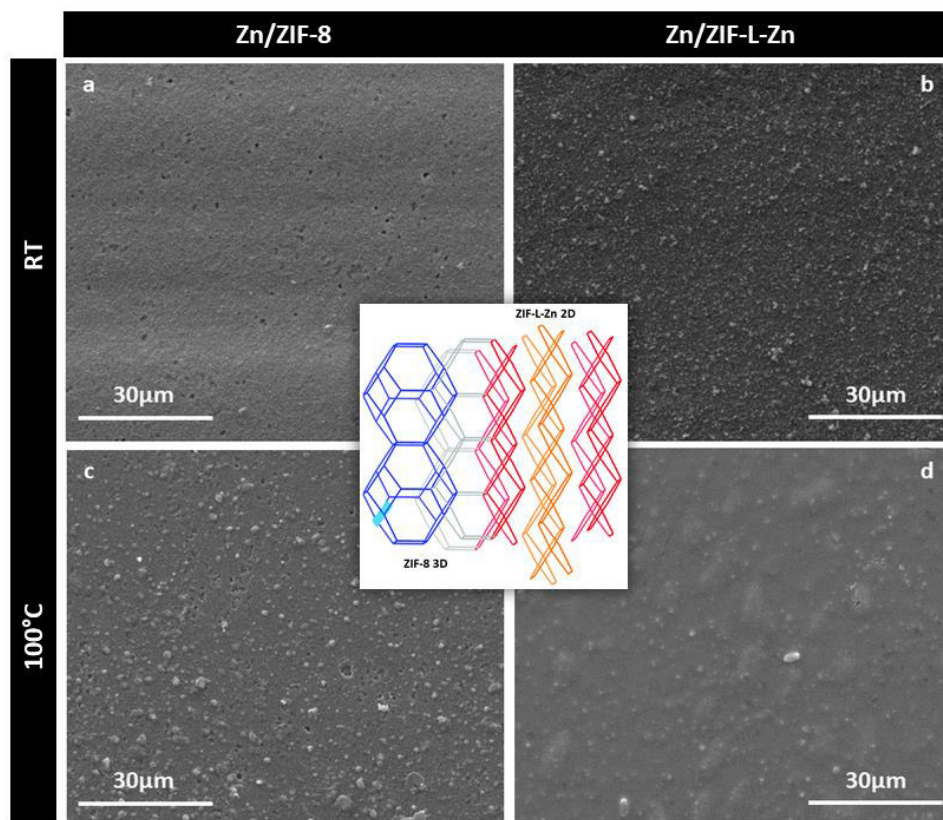


Figura 3.12. Imágenes SEM de 3000X para película delgada de ZIF y ZIF-L de Zn con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.

Las imágenes obtenidas por SEM para los compuestos 3D y 2D a base de Zn de la familia ZIF (Figura 3.12), sobre sustratos metálicos de Zn permite concluir que a temperatura ambiente ambos materiales presentan superficie compacta, en el caso de ZIF-8 podemos observar una superficie lisa con cráteres (figura 3.12 superior izquierda), mientras que la imagen de la Figura 3.12 superior derecha del crecimiento del ZIF-L-Zn muestra que si bien el depósito es compacto es mucho más rugoso que el del compuesto 3D, ya que se observan cristalitas sobresaliendo de la superficie. Estas observaciones corroboran así las rugosidades obtenidas de los análisis de AFM de las muestras. Cuando estos materiales se someten a tratamientos térmicos agresivos se evidencia una pérdida de los dominios cristalinos e incluso una aparición y expansión de cráteres. (Figura 3.12 inferior izquierda y derecha)

Como se describió anteriormente por AFM, las películas delgadas de ZIF-67 (Figura 3.13 superior izquierda) a temperatura ambiente son más rugosas, ya que el crecimiento tiene la influencia bimetalica, lo cual aporta una dinámica distinta al compuesto isoestructural de Zn (Figura 3.12 superior izquierda). Esto demuestra que, con las mismas concentraciones, tiempo de inmersión

y ciclos de crecimiento no se obtienen superficies exactamente iguales. El compuesto a base de Co tiende a formar aglomeraciones de cristales como islas, las cuales van siendo integradas por nuevos cristales a medida que se aumenta el número de ciclos. Para este caso la pérdida de cristalinidad es más lenta, ya que como se observa, para el compuesto 3D, el tratamiento térmico lo que hace es homogenizar la superficie, mientras que, para los compuestos laminares (Figura 3.13 inferior derecha), se observan manchas, que dan cuenta del inicio de la pérdida de cristalinidad que sufren estas configuraciones a altas temperaturas.

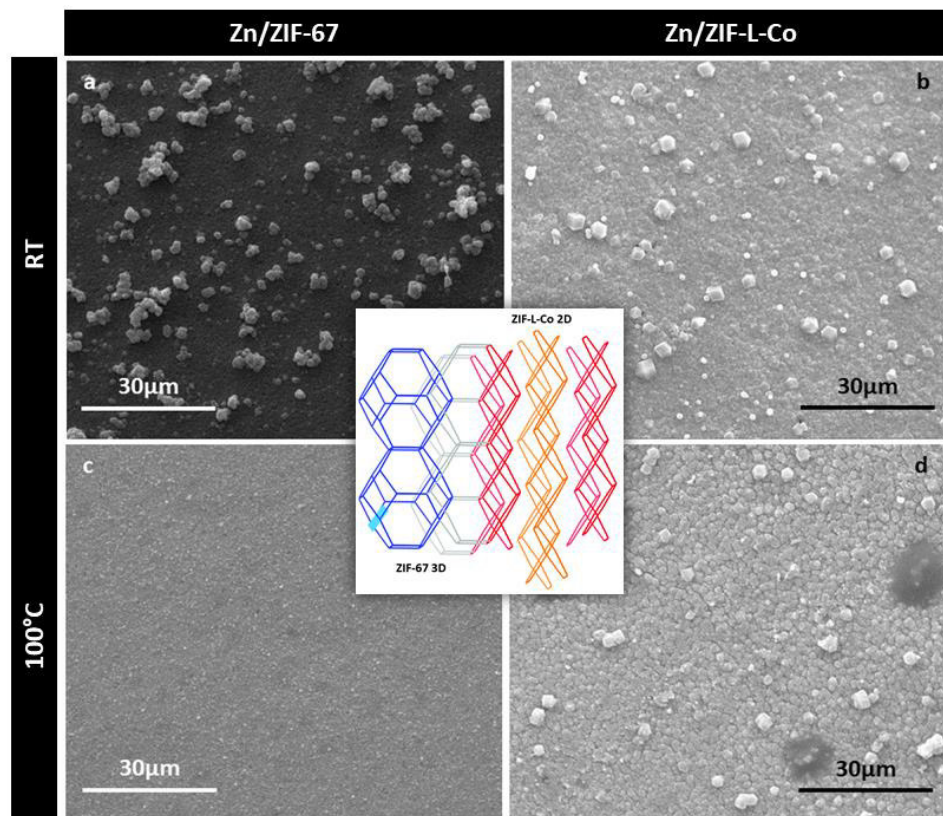


Figura 3.13. Imágenes SEM de 3000X para película delgada de ZIF y ZIF-L de Co con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.

Una de las técnicas más sofisticadas y usadas para evaluar el espesor de las muestras de forma transversal es el *FIB-SEM*. Aunque usualmente las películas delgadas se cortan de canto y luego se observan por *SEM*, esta forma de preparar las muestras mostró ser poco acertada, ya que los *MOFs* son materiales muy blandos por lo que se levantaban de la superficie, impidiendo obtener medidas precisas del espesor. Por ello fue más adecuado la preparación de muestras por *FIB* que se observaron por *SEM*.

Analizando el corte realizado se puede deducir que el espesor estimado por *AFM* no describe al total de la muestra, ya que, por la rugosidad del sustrato el crecimiento es poco controlado. La imagen de la izquierda en la Figura 3.14. se tomó con una magnificación de 60000X, en este caso observamos la aparición de microfrazas que podrían estar promovidas por la rugosidad de los sustratos y el desorden del crecimiento de los cristales de *ZIF*. Mientras que para los compuestos laminares (Figura 3.15 izquierda) se observan unas formas de hojas muy bien definidas y que promueve un crecimiento más desordenado, no se observan ni grietas, ni cráteres en la zona seleccionada, pero cuando comparamos la imagen transversal se evidencia que las altas rugosidades obtenidas por *AFM* confirman que este tipo de crecimiento será difícilmente homogéneo.

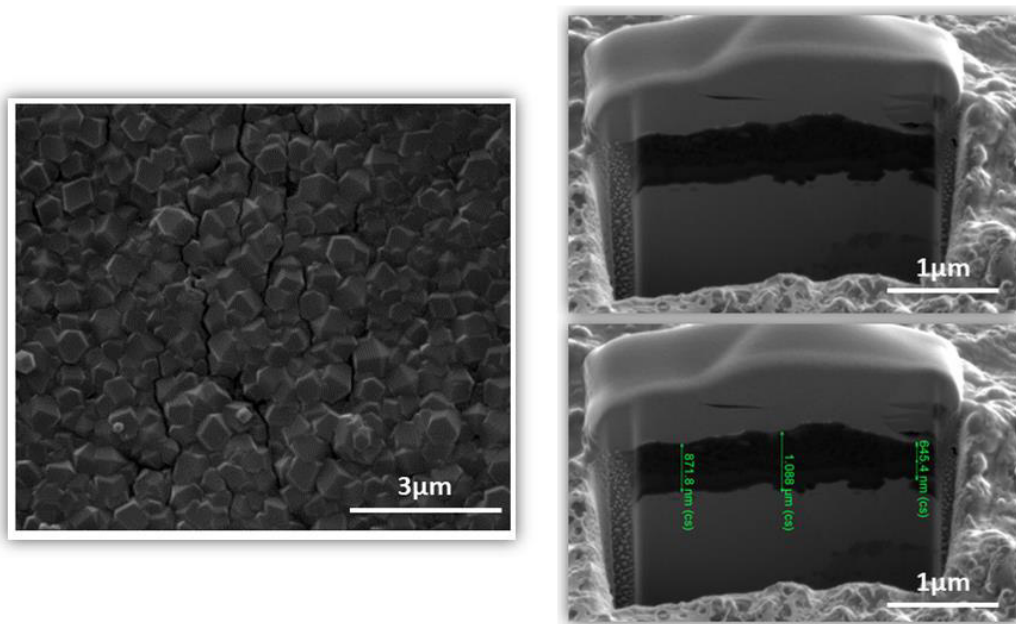


Figura 3.14. Imágenes FIB-SEM de 30000X superficial y 65000X para corte transversal de película delgada de ZIF-8 con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.

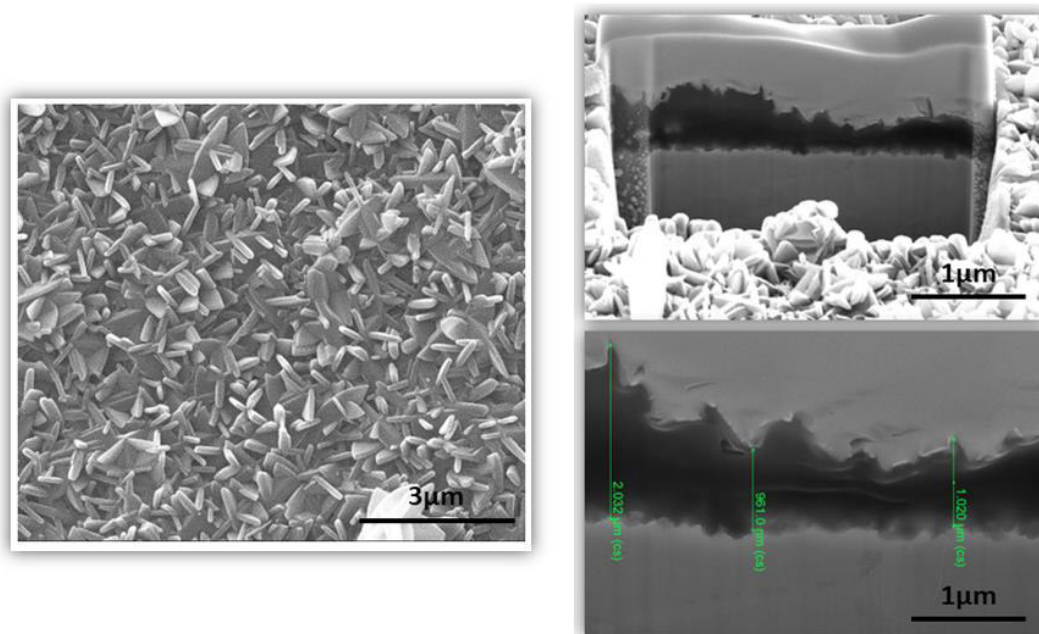


Figura 3.15. Imágenes FIB-SEM de 30000X superficial y 65000X para corte transversal de película delgada de ZIF -L-Zn con 10 ciclos crecidos por inmersión en la solución madre.

Esto puede ser una desventaja a la hora de hacer dispositivos electrónicos, ya que, cuando se vayan a evaluar como memorias no tenemos la garantía de estar estimulando con lo mínimo necesario al dispositivo, ya que la diferencia de espesor puede llevar a cortocircuitar un dispositivo y la reproducibilidad será notablemente baja entre dispositivos de la misma muestra. Este mismo efecto se puede considerar con los cráteres y grietas que se observan en las imágenes.

3.1.2. Películas fabricadas sobre sustratos metálicos evaporados sobre Si.

- Metalización de Si con Zn y Co

Se es sabido que por el método de simulación Monte Carlo se puede demostrar que el crecimiento de las películas delgadas reproducen la superficie del sustrato según el cuadrado de su rugosidad.^{196,197} Por tanto, para mejorar la superficie sobre la cual se deposita el material se propuso evaporar el metal que participaba en la síntesis del MOF sobre la superficie de Si de manera de promover un sustrato con una superficie suave y poco rugosa. Por ejemplo, para depositar el ZIF-8, se evaporó Zn sobre Si y para el ZIF-67 se usó el sustrato metalizado Si/Co.

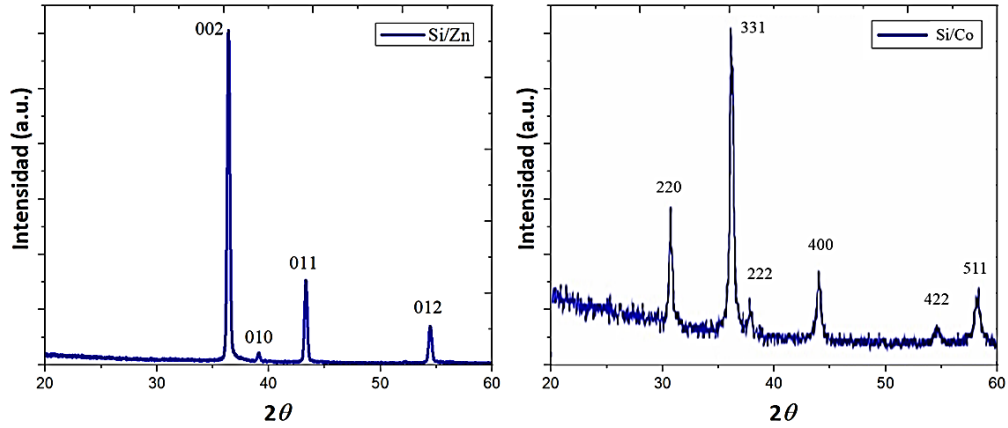


Figura 3.16. Patrón de GIXRD del Si/Zn y Si/Co.

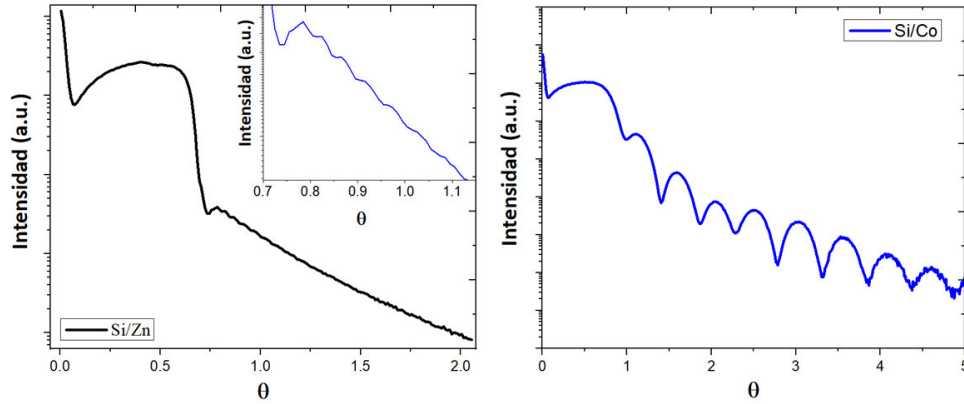


Figura 3.17. Patrones de XRR para Zn y Co evaporados térmicamente.

A partir de la medición de GIDRX, Figura 3.16, se puede identificar la presencia de óxidos metálicos formados luego de la evaporación térmica de los mismos al interactuar con el aire de manera espontánea. En la misma configuración de haz paralelo del difractómetro, se realizaron medidas de XRR para determinar el espesor de las películas metálicas, en este caso esperábamos observar interferencias como se muestra en la Figura 3.17 de la muestra de Si/Co y de esta manera estimar el espesor. (3.1) Donde Δq es la diferencia entre extremos mínimos de los batidos y d el espesor a encontrar.

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (3.1)$$

Las interferencias observadas para la película Si/Zn, indicaría que puede ser una película gruesa, ya que el límite de esta técnica es de hasta 150nm de espesor, por encima de esto es imposible lograr definir los batidos característicos. Se infiere entonces que el depósito de Co es mucho más delgado que el de Zn. Con la ecuación (1) se encontraron espesores de 14,42nm para la

película más fina y 176,48 nm para la gruesa. La rugosidad del sustrato disminuyó sustancialmente, pasó de $\sim 15\text{nm}$ para el caso de sustratos de Zn (chapitas) a 2,50nm (Figura 3.18 izquierda) para el Zn y 1,61nm (Figura 3.18 derecha) para el Co depositados sobre Si. Concluyendo así que obtuvimos una superficie menos rugosa e integradas al Si.

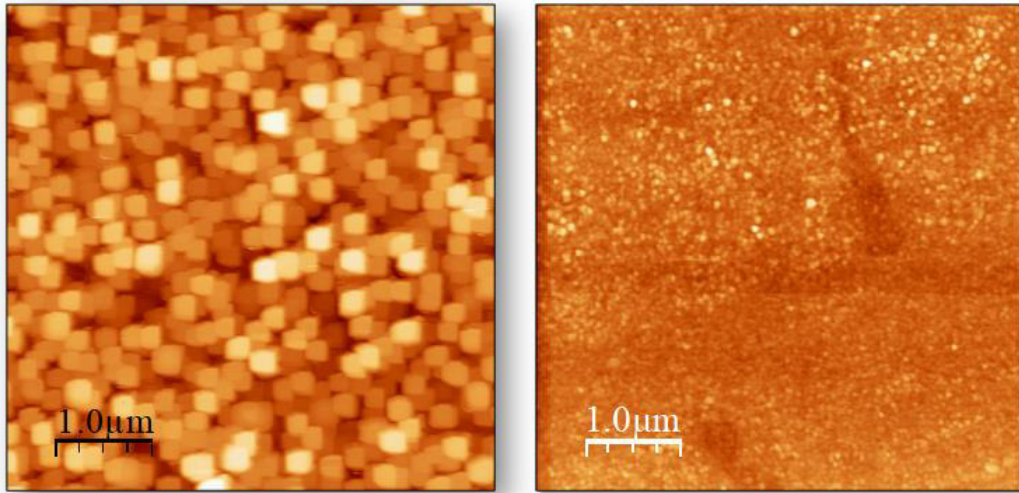


Figura 3.18. Topografía AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ de sustratos de Si metalizados con Zn (izquierda) y Co (derecha).

Una vez obtenidos estos sustratos poco rugosos, se realizaron crecimientos de películas delgadas de la familia ZIF con las rutas sintéticas de la Tabla 2.1. Para los compuestos a base de Zn sobre sustratos de Si/Zn se encontró poca adherencia, mientras que el crecimiento del ZIF-67 sobre Si/Co mostró ser estable y homogéneo, esto permitió caracterizar y explorar esta nueva configuración. En la Figura 3.19 se evidencia el patrón de GIXRD para la película delgada crecida sobre estos sustratos de Si metalizado con Co. Se comparó con el compuesto reportado CSD-GITTOT, Cúbico y grupo espacial I43m (217)), la presencia del plano cristalino con índices de Miller (011) a $7,5^\circ$ indica la presencia del ZIF-67.

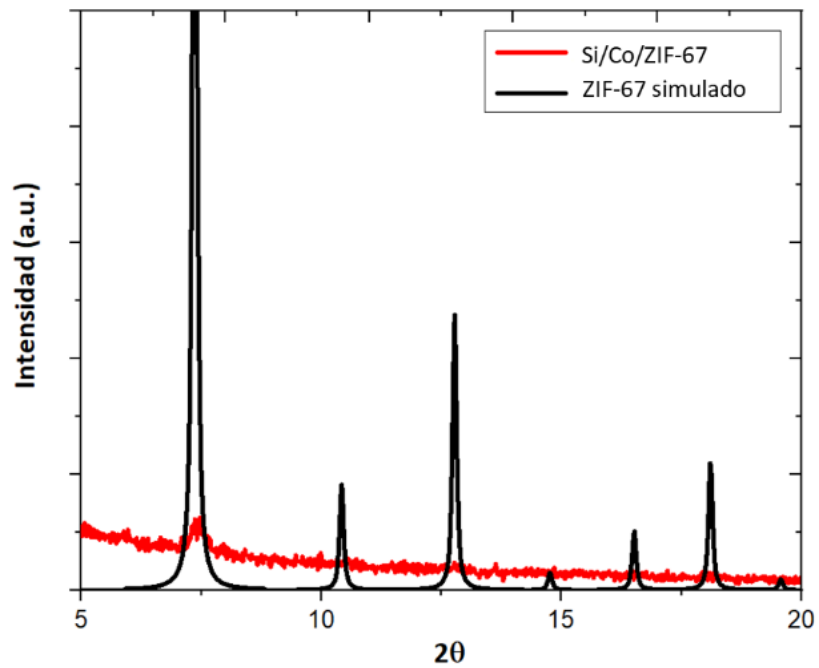


Figura 3.19. Patrones de GIXRD para el ZIF-67 sobre sustratos evaporados térmicamente de Co sobre Si y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.

3.2. MOF en celdas solares.

Para el estudio de los MOF en HOPV se usaron los materiales descritos en la Figura 3.20, los crecimientos de películas delgadas se realizaron sobre de sustratos de ITO, FTO y vidrio. Las rutas sintéticas se mencionan en la Tabla 2.2 y sección 2.7.2.3 del capítulo 2.

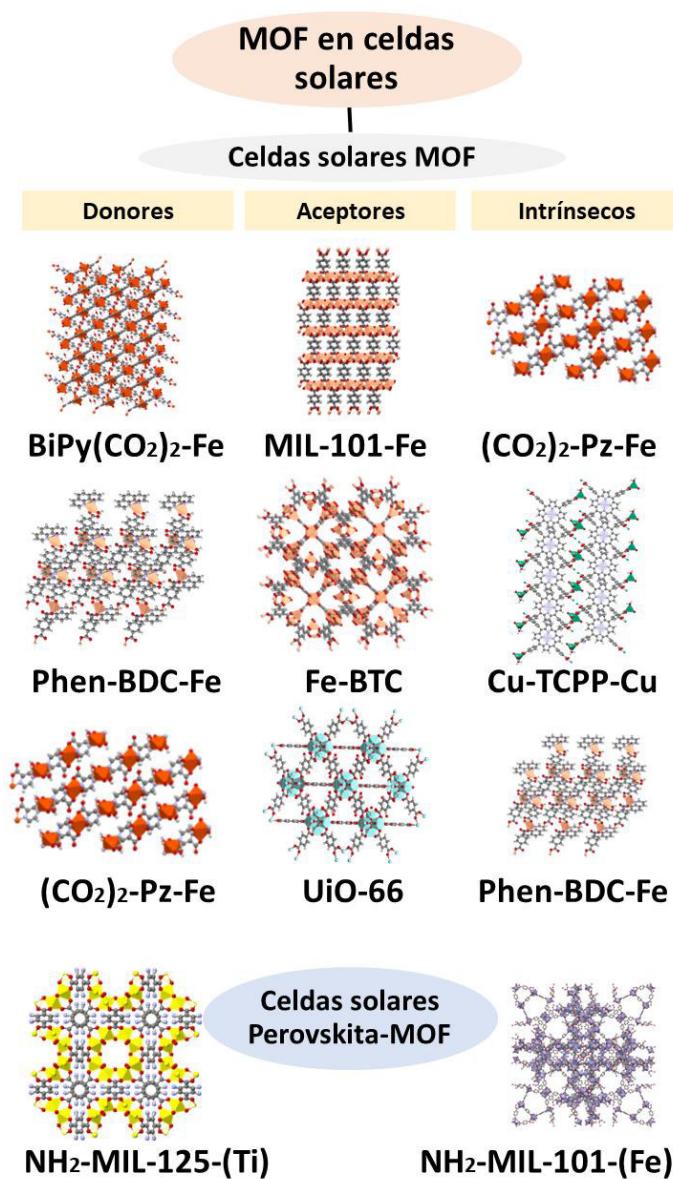


Figura 3.20. MOF diseñados para crecer películas delgadas sobre sustratos conductores transparentes y vidrio.

Se diseñaron MOF con centros metálicos que tuvieran estados de oxidación 2+, 3+ y 4+, en su mayoría compuestos a base de Fe con una importante variedad de ligandos los cuales proporcionan distintos arreglos estructurales y cristalinos de estos materiales.

Los compuestos donores de electrones están conformados por centros metálicos con estado de oxidación 2+, en la Figura 3.20 se observan las estructuras generadas a partir de ligandos como, Bipiridina, fenantrolina, ácido tereftálico y pirazina, formando los *MOF* Bipy (CO₂)₂-Fe (3D), (CO₂)₂Pz-Fe (3D) y Phen-BDC-Fe (2D).

Por otro lado, como materiales aceptores se propusieron *MOF* tridimensionales con centros metálicos 3+ y 4+. Los compuestos MIL-101-Fe y BTC-Fe, se formaron a partir del ácido tereftálico y el ácido trimésico respectivamente, con iones de Fe³⁺; por otro lado, se sintetizó el polímero proveniente del ácido tereftálico con iones de Zr⁴⁺ (UiO-66).

Para las aplicaciones como material intrínseco se prepararon compuestos de Fe²⁺ y Cu²⁺, como se describió anteriormente. Los compuestos 3 y 2D a base de Fe²⁺, fueron (CO₂)₂Pz-Fe y Phen-BDC-Fe respectivamente. Por otro lado, se sintetizó el compuesto bidimensional de Cu²⁺ con la porfirina a base de Cu, *Cu-TCPP*.

Y por último se observan aquellos materiales 3D formados a partir del ligando 2-aminotereftálico con iones metálicos de Fe³⁺ y Ti⁴⁺ (NH₂-MIL-101-Fe y NH₂-MIL-125-Ti respectivamente). Estos compuestos se aplicarán en la configuración de celdas solares de perovskita.

3.2.1. Celdas solares de MOF

3.2.1.1. MOF para celdas solares de hetero-juntura.

Uno de los compuestos bosquejados para el uso de celdas *MOF* como hetero-juntura, es el compuesto donador de Fe²⁺ (Phen-BDC-Fe). Los crecimientos de este material sobre vidrio se realizaron en condiciones acuosas y por inmersión en la solución madre, con ciclos de 24 horas dando lugar a películas de color rojo sangre. El depósito de este material se monitoreó con la cinética de crecimiento en 517 nm (Figura 3.21(recuadro interior)) y se evidenció cómo a medida que se aumenta el número de ciclos, la absorbancia de la película aumentaba, lo cual está asociado al aumento de la concentración de los grupos cromóforos en la película. La desaparición de las bandas características de los ligandos libres Phen (225, 270 y 292nm)¹⁹⁸ y BDC (240nm)¹⁹⁹ en el espectro UV-vis de este compuesto y la aparición de bandas a mayores longitudes de onda (517nm) desde el primer ciclo es un claro indicio de la formación de un nuevo compuesto. A partir del depósito #3 se observa un ensanchamiento de la banda y en el 4 ciclo recién aparecen definidas las interacciones de 480 y 421nm.

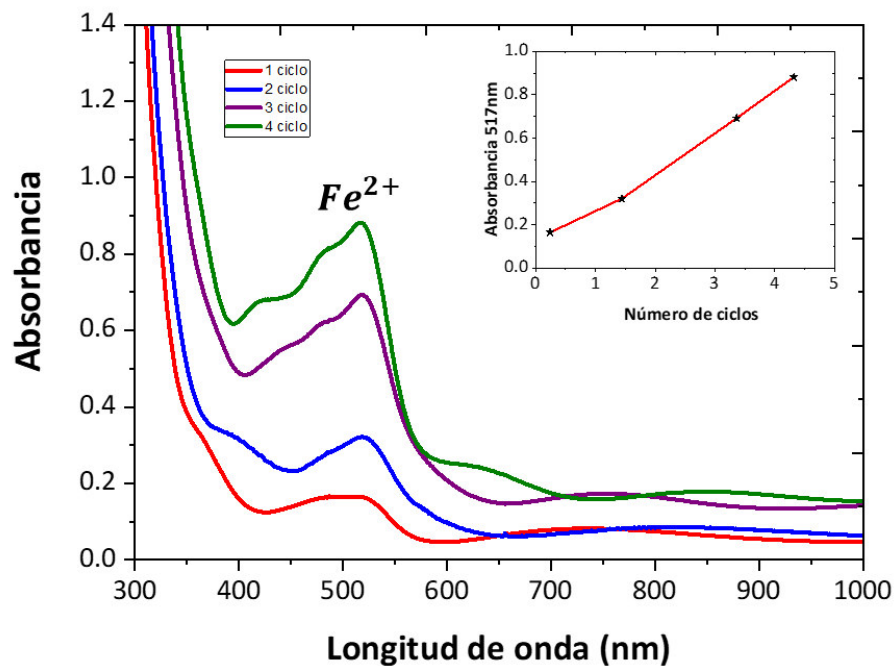


Figura 3.21. Espectros de absorción de Phen-BDC-Fe (Fe^{2+}) en los sustratos de vidrio. El recuadro del interior muestra la absorbancia a 517nm vs número de ciclos

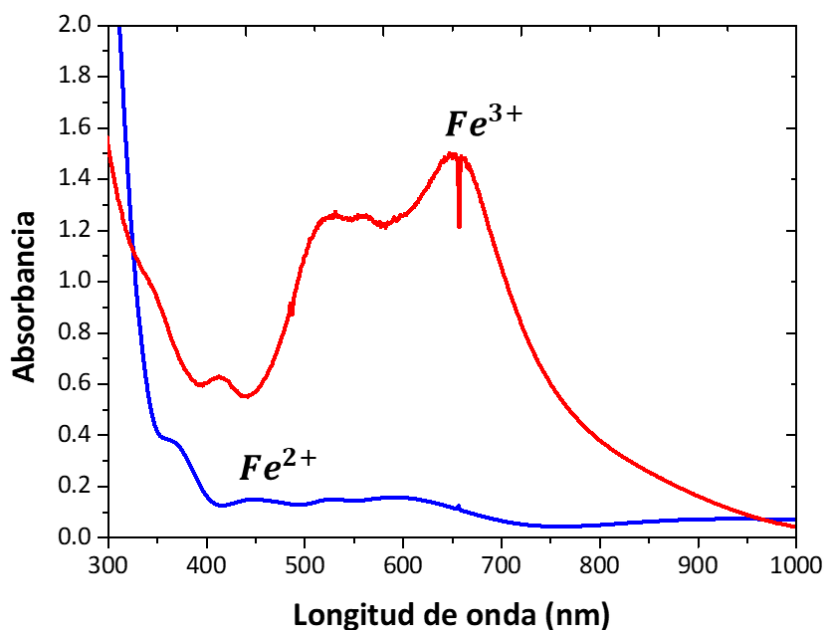


Figura 3.22. Espectros de absorción de MIL-101-Fe (Fe^{3+}) y $(CO_2)_2$ -Pz-Fe (Fe^{2+}) sobre sustratos de vidrio.

En la Figura 3.22, se observan los espectros de absorción de MIL-101-Fe (Fe^{3+}) y $(CO_2)_2$ -Pz-Fe (Fe^{2+}) sobre vidrio con 10 ciclos de inmersión en la solución madre. Las películas delgadas de los

compuestos de Fe^{2+} (violeta) y Fe^{3+} (amarillo) eran compuestos tridimensionales que se diseñaron con la intención de construir celdas solares de hetero-juntura *MOF*, la cual es dependiente de la diferencia de estados de oxidación entre los compuestos de manera que genere un campo eléctrico interno que permita la separación de cargas; en este sentido es interesante que el compuesto de Fe^{3+} tenga la capacidad de absorción en la región del visible, mientras que el *MOF* a base de Pz tiene un pequeño hombro a mayores energías, aunque también podemos observar una pequeña absorción en el visible.

3.2.1.2. MOF en celdas solares p-i-n.

Por otro lado, los crecimientos para evaluar el comportamiento intrínseco de los *MOFs* se realizaron directamente sobre TiO_2 mesoporoso, En la Figura 3.23 se muestra el espectro de absorbancia del crecimiento epitaxial en medio acuoso de la porfirina de Cu^{2+} (Cu-TCPP-Cu) el cual fue monitoreado por espectroscopia UV-vis, ya que esta técnica es útil para determinar la metalación de porfirina. El espectro muestra las 2 bandas características de las porfirinas: una banda SORET en 433 nm y la banda Q en 548 nm.²⁰⁰ La absorbancia aumenta a medida que aumenta el número de ciclos debido a que aumenta el llenado de los poros de la Titania con el *MOF*.

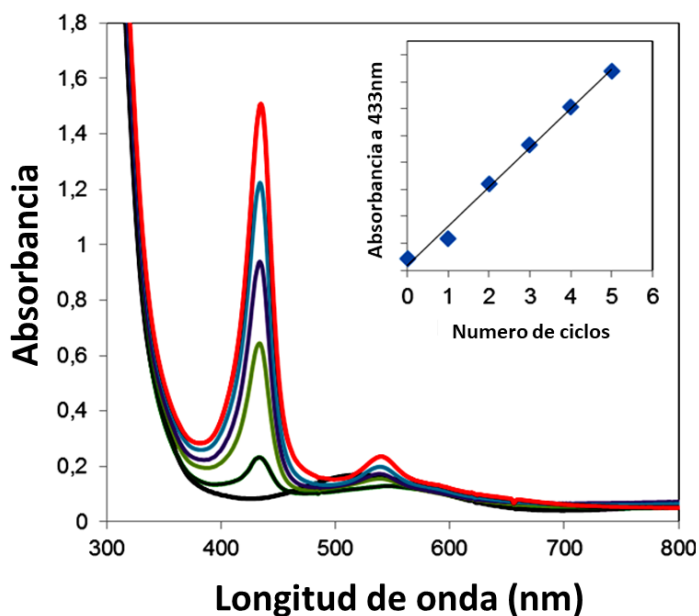


Figura 3.23. Espectro de absorción del crecimiento epitaxial de *Si/m-TiO₂/Cu-TCPP-Cu*. El recuadro del interior muestra la absorbancia a 433nm vs número de ciclos.

3.2.2. MOF en celdas solares de perovskita.

- Fabricación de polvos para hacer crecimientos por *spin coating*.

Los *MOF* policristalinos 3D con centros metálicos de Fe^{3+} y Ti^{4+} se sintetizaron con el ligando 2-aminotereftalato, formando así compuestos de la familia *MIL* (NH_2 -MIL-101(Fe) y NH_2 -MIL-125(Ti)), sólido marrón y amarillo respectivamente. Estos compuestos se identificaron mediante análisis de *XRD*.

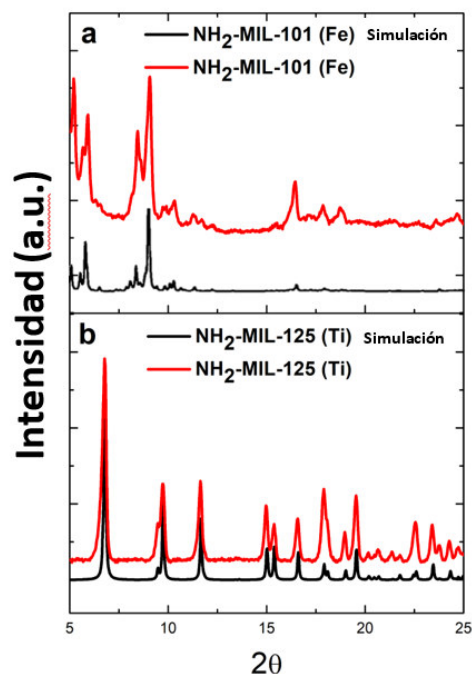


Figura 3.24. Patrones XRD en polvo NH_2 -MIL-101(Fe) (a) y NH_2 -MIL-125(Ti) (b). Simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.

Como se muestra en la Figura. 3.24a y 3.24b, los perfiles *XRD* de ambos *MOF* coinciden con el patrón simulado generado a partir de la estructura cristalina informada (COD-400663, tetragonal y grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (Fe) y COD-7211159, octaédrico y grupo espacial $\text{I}4\text{mmm}$ (Ti)), lo que confirma que ambos materiales porosos tienen una alta pureza de fase.²⁰¹ En la Figura 3.24 se muestran los planos cristalinos característicos (333, 511, 440, 531, 620, 533, 733, 660, 751, 840, entre los más importantes para el compuesto de Fe y 101, 200, 211, 112, 220, 202, 310, 103, 222 para el *MOF* a base de Ti). Ambas muestras son similares al patrón informado previamente de la familia MIL-101 y MIL-125.²⁰² El análisis de Scherrer evidencia tamaños de partículas *MOF* de ~27,41 nm para la muestra de Fe y ~31,35 nm para la muestra de Ti.⁴¹

Para evaluar las estructuras de los poros y las áreas de superficie, se llevaron a cabo mediciones de adsorción-desorción de N_2 para los materiales en polvo a 77 K cuyos resultados se muestran en la Figura 3.25. El área de superficie BET, el volumen de poro total y el tamaño de poro se extrajeron de las isotermas y se presentan en la Tabla 3.4. El área de superficie específica de la muestra de (Fe), 2563,66 m^2/g , es 4 veces mayor que el área de superficie encontrada para la muestra (Ti) 602,37 m^2/g . La diferencia en el área de superficie BET entre ambos *MOFs* puede apreciarse rápidamente a partir de los gráficos de isoterma de adsorción-desorción en la Figura 3.25. La isoterma del *MOF* de Fe (Figura 3.25a) es una curva de Tipo I (b) que resulta de sólidos microporosos con un área de superficie externa relativamente pequeña donde la absorción es limitada y se rige por el volumen de microporos accesibles más que por el área de la superficie interna. Una absorción pronunciada con una P/P_0 muy baja se debe a las interacciones del adsorbente en los microporos estrechos, lo que da como resultado un llenado rápido de los poros para presiones bajas de N_2 . Por otro lado, el *MOF* de Ti presenta una isoterma Tipo IV(a) (Figura 3.25b) con un comportamiento bimodal de los mesoporos debido a que el análisis arroja dos tamaños de poro muy diferentes, como se indica en la Tabla 3.4. El comportamiento de adsorción de los mesoporos se determina tanto por las interacciones adsorbente-adsorbente como por las interacciones entre las moléculas adsorbidas en estado condensado.¹⁶⁷

Tabla 3.4. Valores de adsorción de N_2 del polvo de *MOF* sintetizado

MOF	Área BET (m^2/g)	Volumen total del poro (cm^3/g) a		Tamaño de poro (nm)
		$P/P_0 = 0,99$		
Fe	2563,66	1,15		1,58
Ti	602,37	0,69		3,80-40,00

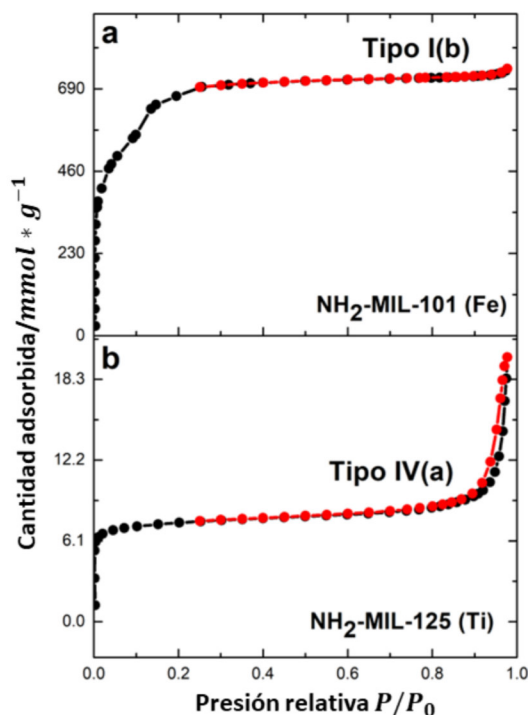


Figura 3.25. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K de NH₂-MIL-101(Fe) (a) y de NH₂-MIL-125(Ti) (b).

La morfología y el tamaño de partícula del MOF de Fe y Ti se observaron mediante SEM, concluyendo que son polvos cristalinos de la Figura 3.26a muestran al MOF de Fe con cristales similares a poliedros uniformes y tamaños entre 161 y 512 nm. Por otro lado, la muestra del compuesto de Ti evidencia estructuras granulares (Figura 3.26b) con tamaños de partículas de 190-700 nm como se informó previamente.^{34,41,203}

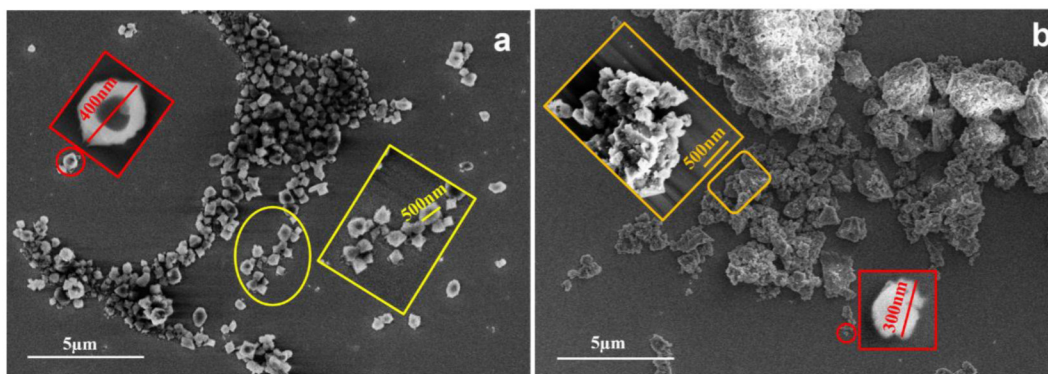


Figura 3.26. Imágenes SEM de los polvos cristalinos de NH₂-MIL-101(Fe) (a) y NH₂-MIL-125(Ti) (b).

- Fabricación de películas delgadas particuladas por *spin coating*.

Una vez caracterizados los polvos obtenidos anteriormente, se crecieron películas delgadas por *spin coating* a partir de la dispersión de los cristalitas en isopropanol como se describió en la sección 2.7.2.3. Los recubrimientos de los sustratos se hicieron depositando consecutivamente de 1 a 6 ciclos. El número de ciclos depositados por *spin coating* se nombrarán como #nMe (#n: número de ciclos y Me: Fe o Ti)

Mediante el uso de *AFM* (Figura 3.27 y 3.28) pudimos observar la dinámica de cubrimiento de la película delgada de *MOF* depositadas por *spin coating*. La medición topográfica de la superficie por *AFM* reveló que el compuesto de Fe, con cristales más pequeños, necesita 3 ciclos para producir una capa homogénea, mientras que el *MOF* de Ti, tiene cristales un poco más grandes y una marcada tendencia a la aglomeración, solo requiere 2 ciclos para formar una película homogénea. En general, la muestra de Fe presenta mayor rugosidad (Tabla 3.5) que el *MOF* de Ti para el mismo número de ciclos de crecimiento y el mínimo se encuentra para 3 ciclos cuando cubre homogéneamente toda la superficie y vuelve a aumentar a medida que la película se vuelve más gruesa. Esta característica será relevante para analizar el desempeño en las celdas solares.

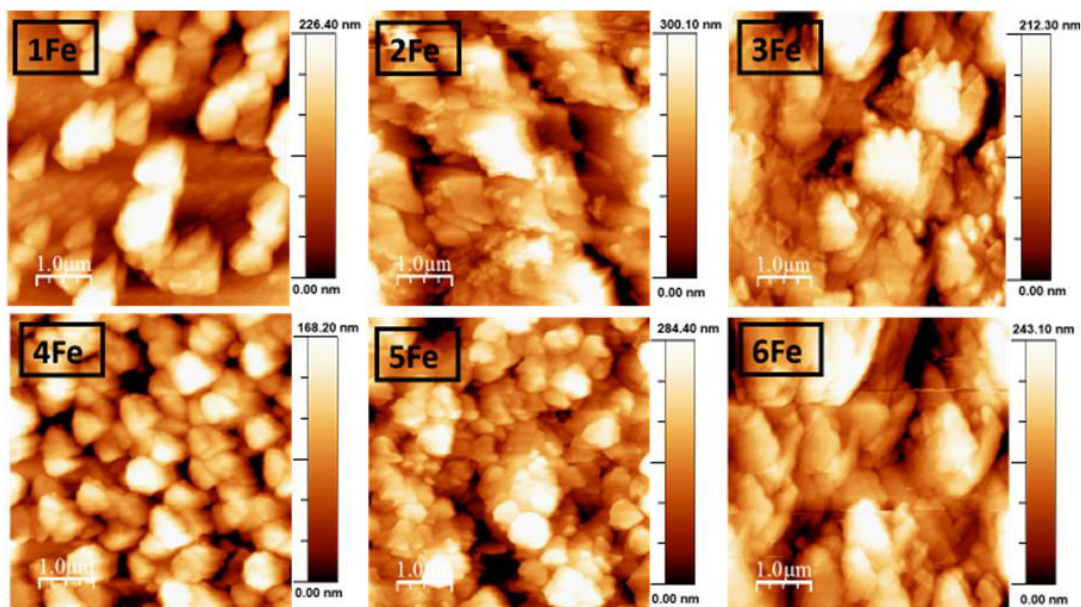


Figura 3.27. Topografía *AFM* $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de películas delgadas de $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 1-6 ciclos por *spin coating*.

Tabla 3.5. Relación entre rugosidad de películas MOF(Fe) y (Ti) sobre vidrio con el número de ciclos depositados por spin coating. a: AFM imágenes

#ciclos Fe	Rugosidad ^a (nm)	#ciclos Ti	Rugosidad ^a (nm)
1	61,20	1	39,50
2	56,47	2	36,25
3	47,71	3	42,10
4	50,85	4	53,77
5	83,70	5	55,10
6	62,87	6	51,60

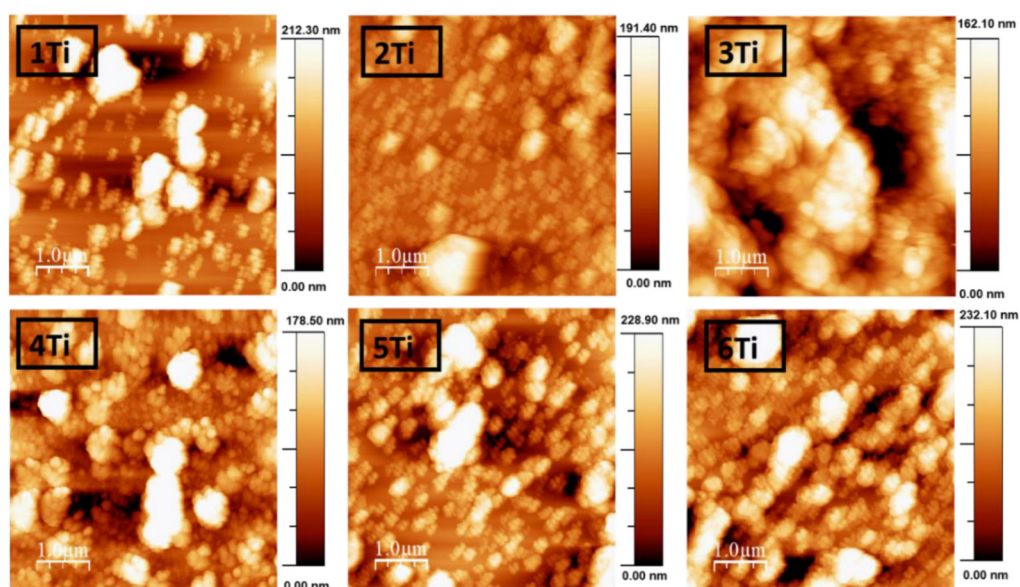


Figura 3.28. Topografía AFM 5µm x 5µm de las películas delgadas de NH₂-MIL-125(Ti) 1-6 ciclos por spin coating.

En las imágenes de AFM se observó la topografía de la superficie de las películas de los MOF de Fe y Ti preparadas mediante *spin coating*. Las películas son particuladas y el crecimiento comienza con la formación de islas o aglomeraciones de cristales del MOF y a medida que aumenta la cantidad de material o ciclos depositados sobre el sustrato, la rugosidad comienza a disminuir, con lo cual se puede suponer que este fenómeno se debe a que inicialmente se forman islas o aglomeraciones que no cubren completamente el sustrato, el cual tendrá una gran rugosidad y al depositar más ciclos, las islas se interconectan y se obtienen películas particuladas donde el sustrato está completamente cubierto con menor rugosidad 3Fe y 2Ti (Tabla 3.5), al continuar creciendo ciclos sobre el sustrato observamos que la rugosidad aumenta

y vuelve a predominar la formación de islas, aumentando así la rugosidad y llegando a obtener una disminución de la rugosidad relacionada con el aumento de los ciclos.

El crecimiento secuencial de ciclos de las películas delgadas fue monitoreado por UV-Vis. Evaluamos el crecimiento de *MOF* con aumento de número de ciclos por *spin coating* mediante el control del crecimiento de la intensidad de los grupos cromóforos en el espectro durante 1-6 ciclos, que se asocia con un aumento en el espesor de la película (Figura 2.7 para el compuesto basado en Fe y Figura 3.29 para el de Ti). La dependencia de la absorbancia del número de crecimientos del *MOF* revela una relación lineal e indica la transferencia continua de material con cada depósito.²⁰⁴

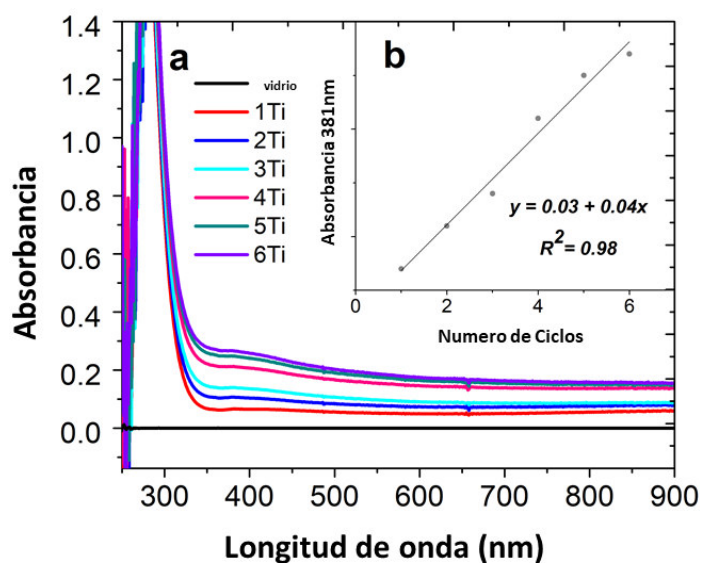


Figura 3.29. Espectros de absorción de (a) 1Ti a 6Ti en los sustratos de vidrio. Recuadro (b) curva de calibración de relación lineal.

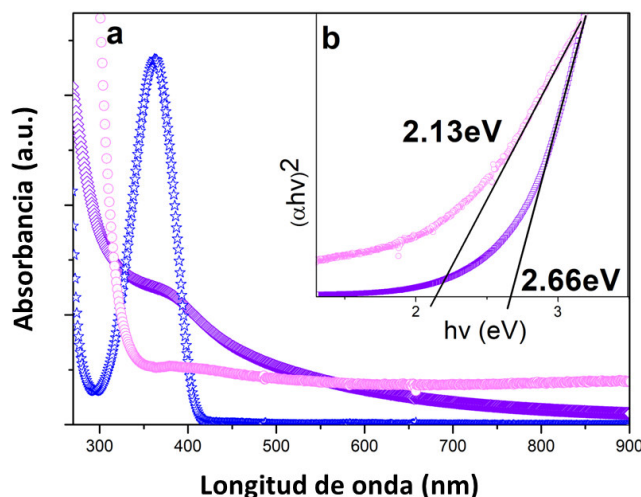


Figura 3.30. Espectros de absorción UV-Vis: la curva de estrellas azules corresponde al ligando, los cuadrados morados corresponden al $\text{NH}_2\text{-MIL-101 (Fe)}$ y los círculos rosas a el $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ (a). El recuadro (b) muestra las gráficas Tauc de ambos materiales y sus correspondiente E_g .

Las propiedades ópticas de las películas de *MOF* de Fe y Ti preparadas por *spin coating* se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis como se muestra en Figura 3.30a. En el espectro aparece un pico de absorción intenso a 362 nm característico del ligando orgánico libre debido a las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ como previamente se ha informado.²⁰⁵ Por el contrario, los espectros de *MOF* no muestran la banda de ligando libre y en su lugar se observa un pico ancho y plano a longitudes de onda más altas. Junto con las transiciones del ligando $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$, la transferencia de carga centrada en el ligando (LCCT) también puede estar presente debido a fuertes interacciones entre los ligandos orgánicos y grupos Oxo-Metal que pueden ampliar el pico del espectro.^{205–207} En la Figura 3.30b, se observa el *band gap* (E_g) de las muestras calculado a partir de la predicción del diagrama de Tauc asumiendo transiciones indirectas permitidas.²⁰⁸ La aproximación de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ predice el E_g al estimar la intersección de la tangente como se muestra en el gráfico. Para el *MOF* de Fe, obtenemos un E_g de 2,66 eV y 2,13 eV para la muestra a base de Ti.

- Fabricación de películas delgadas particuladas epitaxiales.

Los crecimientos epitaxiales de películas delgadas de *MOF*, se estudiaron por *GIXRD*, *AFM* y UV-vis como se hizo para los crecimientos particulados mencionados anteriormente. Esta estrategia sintética se empleó mayoritariamente para aplicaciones donde las propiedades ópticas son determinantes como las celdas solares de perovskita. La ruta sintética se describe en el capítulo

2. El número de ciclos depositados por epitaxia líquida tendrá la nomenclatura (#xEMe Me: Fe o Ti) para describir el número de ciclos depositados.

Observamos que los crecimientos epitaxiales también se lograban confirmar a través de *GIXRD* (Figura 3.31) con la misma fase cristalina de los crecimientos por *spin coating*, los planos cristalinos a bajo ángulo permite confirmar la presencia de redes cristalinas de gran tamaño, características de los *MOF*.

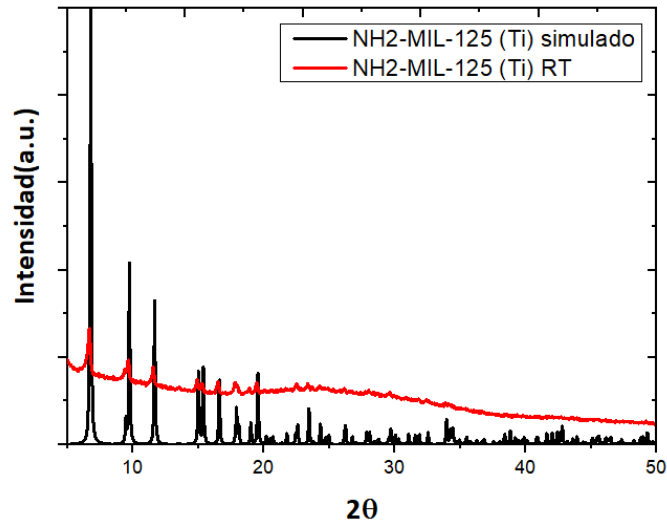


Figura 3.31. Patrones XRD de simulados (negro) y sintetizados (rojo) para el $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ y simulación teórica a partir de la estructura cristalina reportada en la literatura.

Como se observa en la Figura 3.32 y se describe en la Tabla 3.6, la rugosidad de las películas crecidas por epitaxia líquida es de 21nm y 19,30nm para las películas de 300EFe y 50EFe, respectivamente. Estas rugosidades son menores que las que se logran incluso en los crecimientos más homogéneos por *spin coating*.

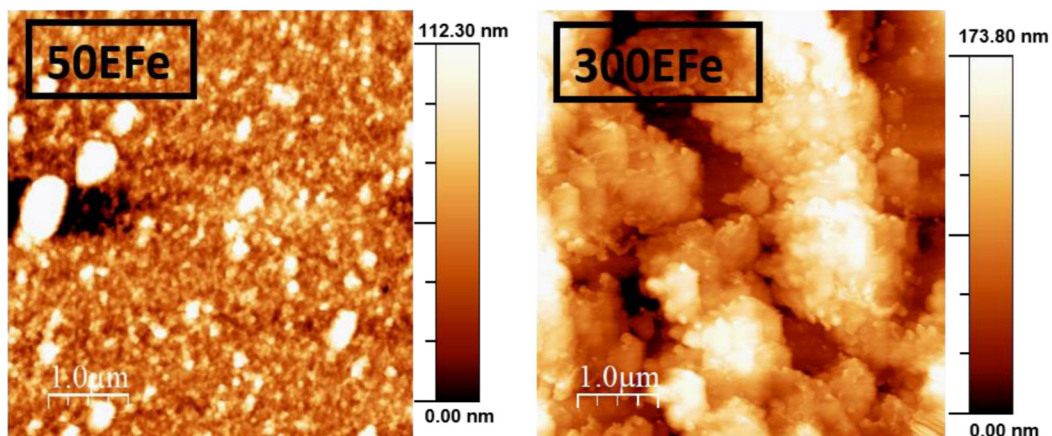


Figura 3.32. Topografía AFM de las películas NH₂-MIL-125(Fe) ciclos depositados por epitaxia líquida.

Tabla 3.6. Relación entre rugosidad de películas MOF(Fe) sobre vidrio con el número de ciclos epitaxiales. a: AFM imágenes

#Fe	Rugosidad ^a (nm)
50E	19,30
300E	21,00

3.3. Conclusiones

Se logró acondicionar sustratos y diseñar *MOFs*, para hacer crecimientos a partir de las soluciones madres, *spin coating* y epitaxia líquida. Dichos compuestos se sintetizaron en forma de polvo y películas delgadas. Los materiales se crecieron haciendo reaccionar: tereftalato (BDC), bencenotricarboxilato (BTC), 2-metilimidazolato (2-Melm), pirazincarboxilato (Pz-CO₂), pirazindicarboxilato (Pz-CO₂)₂, aminotereftalato (NH₂-BDC), fenantrolina (phen), porfirinas (Cu-TCPP), entre otros, con iones metálicos de Zn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺. Obteniendo así compuesto 3, 2, 1 y 0D. Todos los *MOFs* se caracterizaron adecuadamente para conocer su estructura cristalina y predecir posibles propiedades, además de estudiar la ruta sintética de estas micro y nanofabricaciones.

Se evaluó la influencia del tamaño de poros y tamaño de partícula a la hora de formar películas delgadas particuladas y la dinámica de crecimiento de este tipo de materiales, como islas inicialmente y la influencia del aumento del número de ciclos de crecimiento, obteniéndose superficies homogéneas.

Asimismo, se relacionó la calidad de la superficie del ETL que actúa como capa base donde se hacen los crecimientos de perovskita y capas subsiguientes de la celda solar. Los tratamientos térmicos post-sintéticos mostraron inducir una pérdida en la calidad cristalina de los depósitos, esto fue confirmado por la disminución de la intensidad de los picos de difracción, los cambios de morfología y dominios cristalinos monitoreados por *AFM* y *SEM*, estableciendo que la ruta menos agresiva para secar este tipo de materiales es someter las muestras a tratamientos térmicos suaves de 60°C.

Si bien el estudio del espesor evidenció la irregularidad de los crecimientos particulados, se mostró la importancia de las condiciones iniciales de nucleación de las nanofabricaciones y como una rugosidad de dos dígitos es nefasta para favorecer crecimientos homogéneos.

Por otro lado, se usó el UV-vis para conocer la dinámica y propiedades ópticas de los diferentes arreglos sintéticos de este tipo de materiales.

Capítulo 4. Aplicación de MOF en Memorias resistivas (ReRAM)

4.1. MOF en memorias resistivas ReRAM

En esta era de macrodatos, existe una demanda urgente de diseñar memorias de alto rendimiento para hacer frente al crecimiento exponencial de las necesidades informáticas y de almacenamiento de datos. La *ReRAM*^{209–212} con estados *HRS* y *LRS*, para almacenar bits de datos, es un candidato en auge para la próxima generación de memorias, ya que puede abrir el camino para la computación neuromórfica y cognitiva²¹³ debido a su rápida operación de SET/REST, bajo consumo de energía, almacenamiento de alta densidad y buena capacidad de escalado.

Las *ReRAM* ideales deben tener relaciones altas de ON/OFF (encendido y apagado, cuanto mayor sea la relación, se simplificará el circuito de amplificación de la señal), voltaje de operación bajo (para reducir el consumo de energía), alta resistencia y alta densidad de almacenamiento.⁸⁵

Se han explorado una amplia gama de materiales como medios de almacenamiento para las *ReRAM*, incluidos principalmente óxidos inorgánicos²¹⁴ y calcogenuros,²¹⁵ polímeros orgánicos²¹⁶ y complejos metálicos.²¹⁷ Los medios inorgánicos tienen una buena estabilidad de conmutación y una alta relación ON/OFF, pero sufren de alta corriente/voltaje de formación y una gran voltaje de SET/RESET, mientras que los medios poliméricos o complejos metálicos muestran una alta flexibilidad mecánica pero con rendimientos de conmutación deficientes. Aunque los procesos de nucleación y crecimiento de los filamentos conductores se pueden monitorear en algunos dispositivos por medio de *SEM*²¹⁸ o microscopía electrónica de transmisión (*TEM*),²¹⁹ el mecanismo de cambio para las *ReRAM* inorgánicas u orgánicas aún no está claro debido a la formación aleatoria y la disposición desordenada de los portadores o las complejidades estructurales inherentes, lo que genera dificultades en la optimización del rendimiento y estancamientos en el desarrollo del campo de las *ReRAM*.

Los *MOFs* son polímeros cristalinos porosos construidos por centros metálicos y ligandos orgánicos y se han convertido en una plataforma importante ya que los esqueletos aislantes y los canales regulares sirven como rutas de transferencia de portadores y han permitido que los *MOFs* sean materiales muy prometedores para las *ReRAM*. Su diversidad estructural permite optimizar el rendimiento de conmutación mediante el ajuste de los bloques de construcción o la modificación posterior. Hasta el momento, la investigación de *MOFs* en *ReRAM* aún está en sus inicios, con solo algunos ejemplos informados.^{100,102,103,220–223}

Aunque uno de los primeros reportes de los *MOFs* en las *ReRAM* datan del dispositivo Si/ZIF-8/Ag²²⁰ con una prometedora relación ON/OFF de 107% y el voltaje de operación de 1,2V, debido

a la formación un filamento de Ag en el *MOF*, el estudio de estos materiales no ha llegado aún a superar el rendimiento estable y deseable de ON/OFF de por lo menos $10^3\%$. Los mecanismos de conmutación que se asume para esta configuración asimétrica de dispositivos en su mayoría son filamentos conductores,²²⁰ migración de iones metálicos,^{103,221} transición ferroeléctrica,¹⁰² proceso de oxidación o reducción en la interfaz aislante-electrodo¹⁰⁰ y captura de carga.^{222,223}

Las características cristalinas y estructurales de los *MOFs* muestran que estos compuestos pueden ser muy útiles para revelar el mecanismo de conmutación a través de la observación precisa de las estructuras dinámicas y de las rutas de transporte del portador, aunque aún no se comprende cómo se favorece la conducción eléctrica en estos materiales, ya que poseen huéspedes altamente enmarañados en los poros del *MOF* y/o la complejidad de las películas. La construcción de biestabilidad para el almacenamiento de información y el efecto de rectificación en los *MOFs* siguen siendo un gran desafío. En esta tesis, se fabricaron *ReRAM* no volátiles sobre sustratos de Zn y Si/M donde M es Zn o Co, los *MOFs* fabricados tienen centros metálicos M y los ligandos orgánicos fueron tereftalato (BDC), bencenotricarboxilato (BTC), 2-metilimidazol (2-Melm), pirazincarboxilato (Pz-CO₂), pirazindicarboxilato (Pz-CO₂)₂, fenantrolina (phen), como se mencionó en el capítulo 2. El uso de la variedad de ligandos muestra la amplia versatilidad de estos materiales que permiten diseñar estructuras con diferentes dimensionalidades y así evaluar los posibles mecanismos conductores mediados por huéspedes o migración de iones en el interior del *MOF*.

4.2. Fabricación de dispositivos.

Una vez que se obtuvieron las películas delgadas de *MOFs* por inmersión en la solución madre sobre sustratos de Zn o Si/ M como se describe en el capítulo 2, se continuó con la fabricación de los dispositivos electrónicos.

4.2.1. Crecimiento del contacto superior.

Los dispositivos se terminaron con el crecimiento de 150 nm de Au, Ag o Zn por evaporación térmica al vacío ($P_{\text{back}} = 10^{-6}$ torr) a una tasa constante de 0.5Å/seg. Obteniendo dispositivos como los observados en la Figura 4.1. Los contactos depositados son circulares con áreas de 0,75mm².

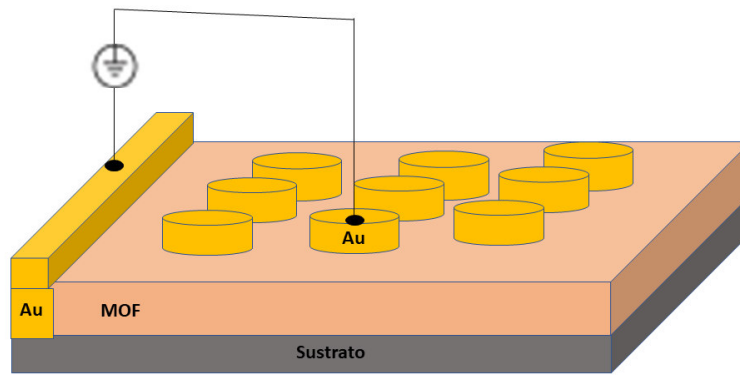


Figura 4.1. Representación esquemática de dispositivos memristivos de configuración Zn ó Si/M (M= Zn o Co) /MOFs/Au, Zn o Ag

4.3. Puntas para realizar medidas de comportamiento resistivo.

Inicialmente, al evaluar los *MOFs* como material dieléctrico con un comportamiento memristivo tuvo una complejidad debido a la dificultad de establecer contacto entre el electrodo superior y la punta que comunicaba con el circuito alimentador, ya que por un lado las puntas son muy afiladas y los materiales son muy blandos, con lo que se hizo necesario preparar puntas que tuvieran una forma determinada y que garantizaran no romper los contactos (cortocircuitar) la muestra y de esta manera optimizar la vida de los dispositivos. Se evitó usar pintura de plata debido a que el solvente penetraba en los poros del *MOF*, lo cual puede afectar el comportamiento memristivo de estos materiales.

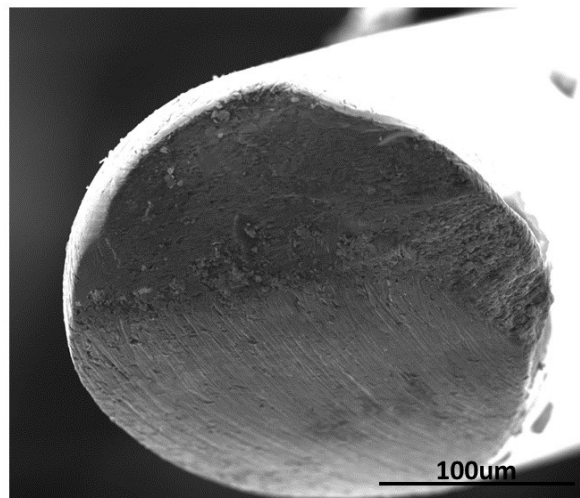


Figura 4.2. Imagen SEM de Punta de tungsteno pulida mecánicamente.

De esta manera, se pulió mecánicamente puntas de acupuntura de tungsteno y se posicionaron con una determinada inclinación en los micro manipuladores para que a medida que se acercaba

a la muestra, se garantizara el contacto de manera lenta y controlada para no dañar físicamente el dispositivo. En la Figura 4.2. se observa el aspecto de la punta después de realizarle el pulido mecánico.

4.3.1. Influencia de valores elevados de voltaje sobre ReRAM basadas en MOFs.

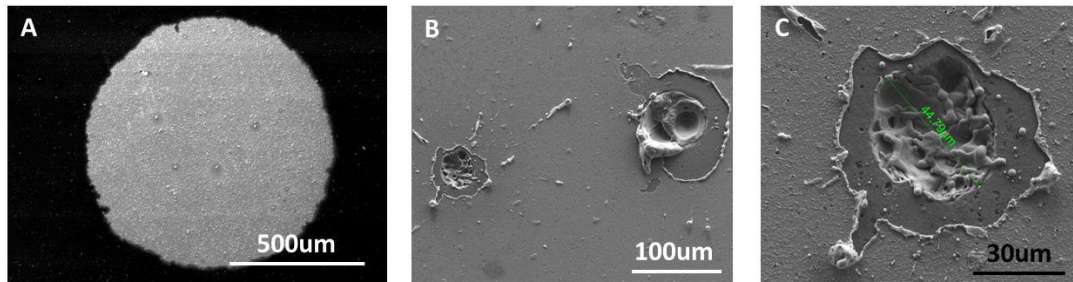


Figura 4.3. Imágenes SEM de electrodos estimulados con voltaje.

En la Figura 4.3A. se observa la apariencia de los electrodos circulares de área: $0,750\text{mm}^2$, depositados por evaporación térmica. Una vez que se comenzó a estimular los dispositivos con corriente y voltaje se observa una diferencia en el comportamiento: con voltaje rápidamente se cortocircuitaban estas configuraciones, mientras que con estímulos de corriente se podía llegar hasta valores del orden de 100mA sin cortocircuitar los dispositivos. Para explorar lo que sucedía a través del estímulo de voltaje a la muestra, una vez cortocircuitado el dispositivo hicimos SEM, observando que las muestras se habían perforado por el agresivo estímulo recibido, incluso el oro depositado sobre la película delgada se había levantado, generando cráteres de aproximadamente $450\mu\text{m}$ (Figura 4.3B y C). Este estudio nos permitió consolidar el protocolo para realizar estímulos controlados y suaves a través de pulsos de corriente.

Además, es sabido que el estímulo con corriente es más adecuado para evaluar el dispositivo debido a que es un parámetro común en todos los elementos de un circuito en serie y porque permite medir fácilmente el voltaje en una sola de las interfases. En efecto, si se hubiese querido estimular a la muestra con voltaje, la corriente a través del circuito dependería de los valores de resistencia de cada una de las interfases entre las que se conecta la fuente, susceptibles a cambios por ser interfases que presentan conmutación. Como la muestra es un divisor resistivo, la caída de voltaje en cada una de las interfases dependería de la relación entre los estados resistivos de ambas. En cambio, lo que ocurre cuando se estimula con corriente, es que la caída de voltaje en una de las interfases es independiente de la caída de voltaje en la otra.²²⁴

4.4. Análisis del comportamiento eléctrico de Zn/MOFs/Au, Zn o Ag

Como ya se describió anteriormente, inicialmente se crecieron películas delgadas de *MOFs* con centros metálicos iguales o parecidos al material usado como sustrato. Todos los dispositivos se evaluaron bajo las siguientes condiciones: con I_{bias} : $1^{-3}A$, Compliancia: 5V, dt/ON: 0,001 y Latencia: 1. En la Figura 4.4. se compara el comportamiento de la resistencia después del estímulo de corriente a los dispositivos de configuraciones Zn/ZIF-8/Au y Zn/ZIF-8/Ag, encontrando que a apenas 100 seg de estímulo ambos pierden el cambio significativo de respuesta ON/OFF que se observa inicialmente. El comportamiento bipolar del cambio de la resistencia observada para el caso del dispositivo con electrodo superior de Ag es notablemente despreciable a comparación de la memoria con Au, este comportamiento puede estar promovido por la configuración de los poros del ZIF-8 (3D) y la percolación de la Ag en estos. Haciendo que la memoria fabricada tenga un comportamiento más conductor que su análogo con Au. Esto se deduce de la diferencia con la resistencia inicial de los dispositivos, antes de estimularse.

Además, es importante considerar la reactividad de la Ag, lo cual permite que los caminos conductores a través del *MOF* se vean favorecidos. Se evidencia una diferencia entre estos dispositivos asimétricos. Para las memorias con Au como contacto superior, el tiempo de operación y la resistencia inicial del dispositivo es mucho mayor.

En general para ambas configuraciones los tiempos de operación son cortos y es imposible revertir ese camino conductor producto del estímulo de corriente. Consideramos que el análisis transversal de las muestras puede ser más explorado con más detalle usando un material inerte como electrodo superior y que no reaccione con la interfaz del *MOF* y electrodos. Los cambios de estado de resistencia al aplicar pulsos de diferente polaridad de corriente indica el comportamiento bipolar de las memorias.

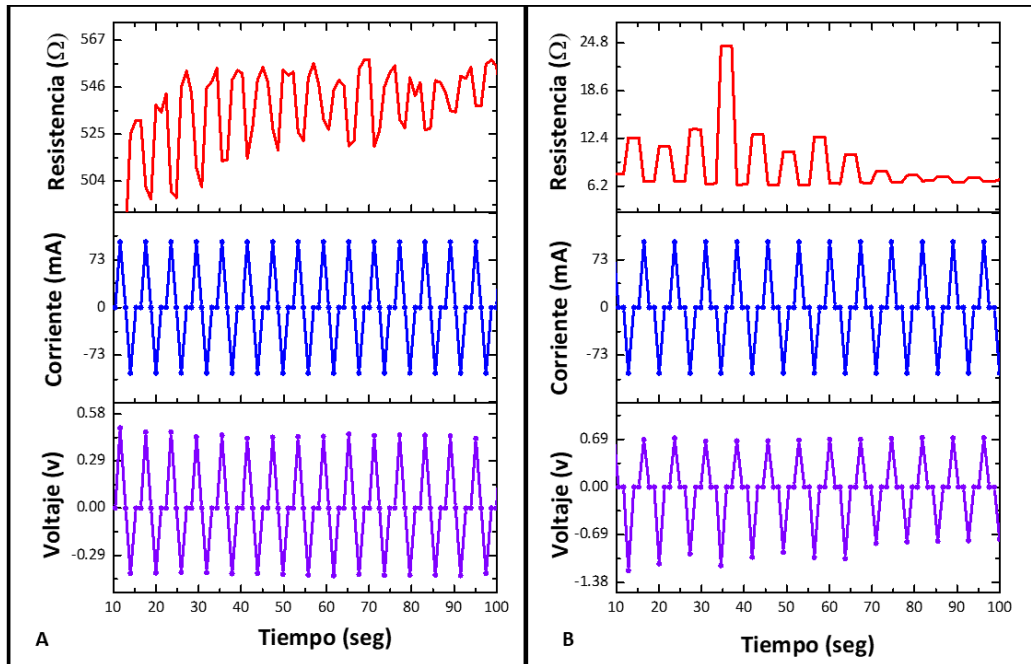


Figura 4.4. Curvas de comportamiento resistivo de ReRAM con ZIF-8. A) Respuesta eléctrica para dispositivos de configuración Zn/ZIF-8/Au. B) Respuesta eléctrica para dispositivos de configuración Zn/ZIF-8/Ag. Con 5 ciclos de inmersión en solución madre.

Ya que el ZIF-8 y el ZIF-67 son compuestos isoestructurales se estudió la influencia del centro metálico de este MOF zeolítico. En esta familia de compuestos se obtienen materiales mesoporosos con los siguientes tamaño de los poros: ZIF-8: 3nm²²⁵ y ZIF-67: 2,5nm²²⁶. Se considera que los dispositivos a base de Co van a tener una capa inicial de ZIF-8, ya que al depositarse sobre sustratos de Zn debemos considerar la nucleación inicial entre el ligando y el soporte del depósito, a medida que se aumentan los ciclos de crecimiento se promueve la formación del ZIF-67. Si bien consideramos importante la anterior mención, a lo largo de esta tesis no ahondaremos en separar los comportamientos de estos ZIF, ya que el tamaño de poro y cristales es muy parecido.

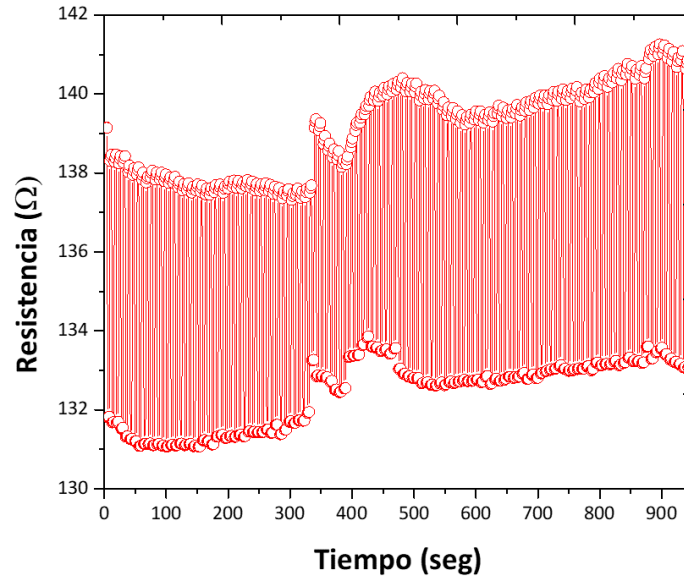


Figura 4.5. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ ZIF-67/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.

En la figura 4.5. observamos cómo una vez encontramos los valores de corriente de operación (SET/REST), podemos evaluar la evolución de la estabilidad de los estados de *HRS* y *LRS* en los dispositivos. Las memorias muestran un comportamiento bipolar inestable, ya que no se observa una línea recta de valores de resistencia después de transcurrido un determinado tiempo, sino que se evidencia la variación de los valores de resistencia en cada uno de los estados, mientras se mantiene el estímulo de la memoria. Si bien el %ON/OFF no es significativamente alto ya que se encuentra por debajo del 10%, sí se evidencia un importante potencial de estos compuestos como *ReRAM*, ya que se logra retener este comportamiento en 190 ciclos de estímulo. Este resultado es muy prometedor ya que aún se pueden optimizar estos dispositivos, la rugosidad de los sustratos se puede disminuir y por consecuencia la rugosidad de la película del *MOF* (hasta de ~90nm), además de evaluar el espesor de la película como influencia en el comportamiento y estabilidad de las memorias (~800nm y 10 ciclos de inmersión). Se sabe que la interacción entre el huésped contenido en los poros y el esqueleto del *MOF* puede promover el comportamiento conductor de estos materiales. Por ahora despreciaremos la influencia que tienen para la conducción del material.

Para estudiar la influencia de la dimensionalidad de los *MOFs* en su comportamiento como posible *ReRAM* se fabricaron dispositivos con materiales 2D, esto se logró al adicionar un generador de defectos o formador de láminas a las soluciones iniciales de los *ZIF* así a la hora de nuclearse sobre el sustrato y formar las películas se obtendrían hojas o láminas como se

observan en la Figura 3.15. El comportamiento que se observa en la Figura 4.6.A expone la estabilidad de los estados de *HRS* y *LRS* mostrando una deriva de la resistencia con respecto al estímulo eléctrico en el tiempo. Contrario a lo observado en los *MOFs* 3D, en este caso tendríamos que considerar que estos materiales no tienen la misma capacidad de alojar huéspedes, pero el formiato de sodio entre las cadenas 2D si pueden generar una interacción que promueva el comportamiento conductor del *MOF*. En este caso también se observan %ON/OFF menores al 10% (inicialmente 5,7% descendiendo hasta 3%).

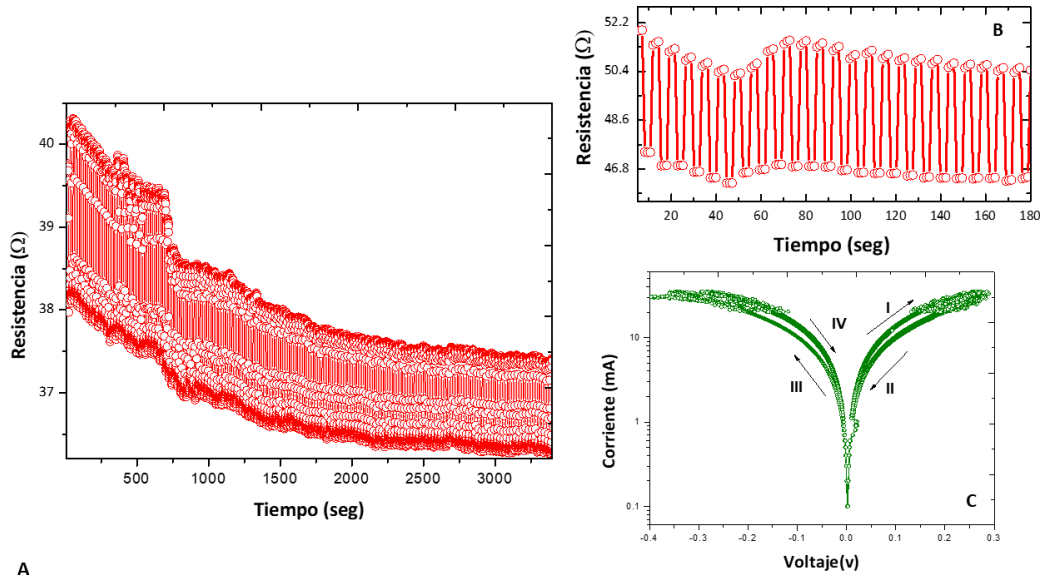


Figura 4.6. Evolución de estados de *HRS* y *LRS* con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración A) Zn/ZIF-L-Co/Au, B) Zn/ZIF-L-Zn/Au y C) curva I-V Zn/ZIF-L-Zn/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.

En la Figura 4.6C. se observa una curva *I-V* característica de estas memorias al ser estimuladas eléctricamente, se muestra también el camino por donde se inicia el estímulo en un estado de *HRS* y como a medida que se hace el barrido con la misma polaridad el estado se mantiene y hasta que no se cambia de polaridad no se cambia de estado a *LRS*, tampoco se observa una histéresis significativa, indicando el poco %ON/OFF de operación (~9,4%). Si bien ambos compuestos están por debajo del 10% ON/OFF, el *MOF* de Co muestra un menor rendimiento que el de Zn. Además, en la Figura 4.6B no se observa la deriva de 4.6A, esto puede deberse a la mezcla de centros metálicos que componen el crecimiento y la formación de los dispositivos, como se describió anteriormente. El compuesto a base de Zn mostró mayor estabilidad de los estados resistivos con respecto al tiempo. Aunque el tiempo de operación no superó los 180seg se observó comportamiento de conmutación bipolar para esta configuración.

Cabe mencionar que los compuestos 3D y 2D a base de *ZIF* se sintetizaron en etanol y agua, con lo cual se espera que una vez formados los dispositivos aún queden restos de solvente en los poros, modulando así la respuesta memristiva de estas configuraciones. En ambos casos se evidenció que la influencia de estos restos sintéticos no aportaba a la estabilidad de los estados resistivos de estas memorias. Por otro lado, la distorsión del cristal en los compuestos laminares puede generar carencia de caminos conductores. Estos dispositivos presentan una deriva descendente con variación de los estados resistivos, esta volatilidad evidencia inestabilidad de la memoria.

A continuación, se expone el comportamiento de los *MOFs* a base de ácido tereftálico y Co, dependiendo del solvente a usar se pueden obtener materiales de 3D y 2D (DMF y NaOH (H_2O) respectivamente). En la Figura 4.7A. se observa la estabilidad que logran los compuestos 3D sintetizados a partir de solventes orgánicos, se estima que, aunque cada película fabricada se lava meticulosamente, el DMF al estar contenido en los poros del *MOF* comienza a ser parte de la estructura cristalina del material a analizar. Dando así lugar a un compuesto estable y con mayor resistencia inicial que su análogo sintetizado en una solución acuosa de NaOH (Figura 4.7B.).

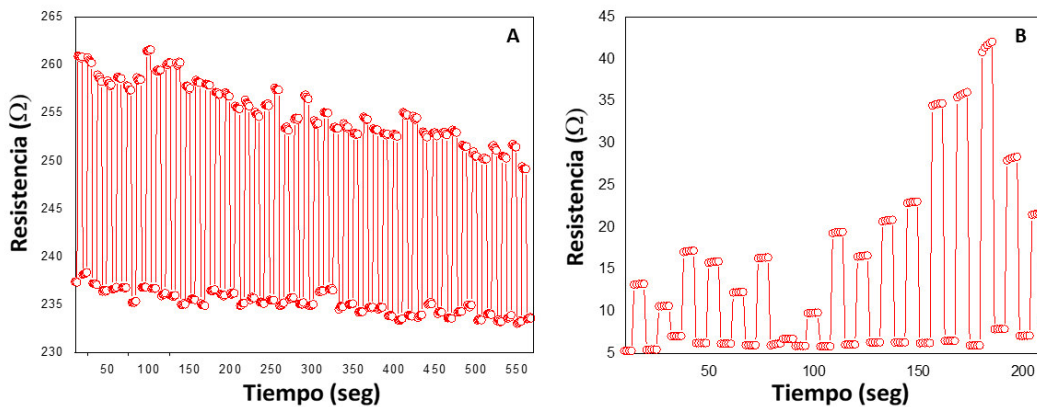


Figura 4.7. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración A) Zn/BDC-Co (DMF)/Au y B) Zn/BDC-Co (NaOH (H_2O))/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.

Los *MOFs* en 2D (Figura 4.7B) se formaron a partir de la promoción de defectos que genera el NaOH en la nucleación y formación de cristales. En este caso, se observa que la influencia de NaOH residual entre las capas de *MOF* entorpece el funcionamiento como *ReRAM*. Aunque el *LRS* presenta un valor relativamente estable, el *HRS* no logra estabilizarse con el estímulo recibido. Mientras que la evolución que se observa en la Figura 4.7A para el compuesto 3D tiene

más tiempo de operación y una leve pérdida del %ON/OFF ya que inicia con 9,5% y a tan solo transcurrir 550seg descendió a 6,6%. Se podría concluir que el compuesto 3D es más estable a comparación del compuesto 2D.

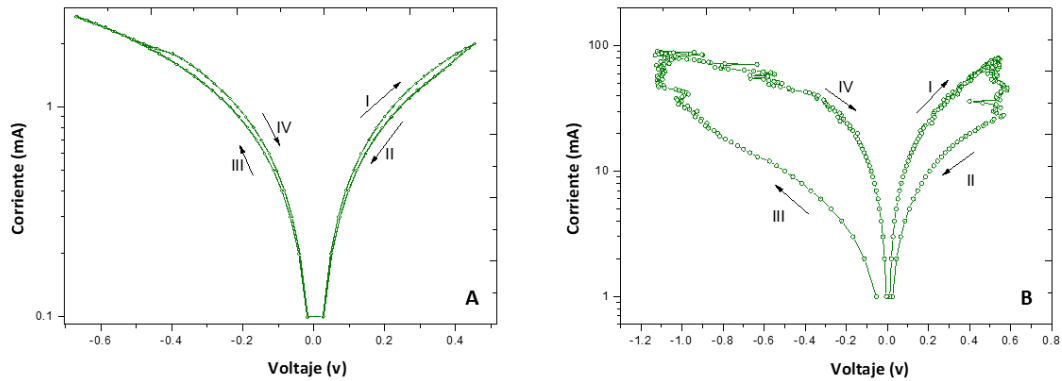


Figura 4.8. Curvas I-V A) Zn/BDC-Co (DMF)/Au y B) Zn/BDC-Co (NaOH (H₂O)) /Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.

En la Figura 4.8 se presenta la curva *I-V* de los dispositivos descritos en la Figura 4.7. En la curva B se observa una mayor histéresis que en la A, pero dicho comportamiento no solo es inestable, sino que se necesita un mayor SET/RESET para el funcionamiento, lo cual lleva a que el dispositivo rápidamente se cortocircuite. De la curva *I-V* del MOF 3D (Figura 4.8A) se puede concluir que por un lado tiene menos histéresis, pero a su vez se observa una curva mucha más limpia, eso es indicativo de la estabilidad de los de los estados de conmutación, aunque tiene un cambio despreciable de solo $\sim 30\Omega$ entre estados.

Mientras que el comportamiento memristivo de dispositivos con el polímero 1D (Figura 4.9A) y el complejo 0D (Figura 4.9B), es inexistente, el desorden de las estructuras de estas dimensiones no permite generar caminos conductores ordenados, lo cual evita que se pueda controlar por estímulos eléctricos la formación y rompimiento de filamentos conductores. Son materiales altamente conductores.

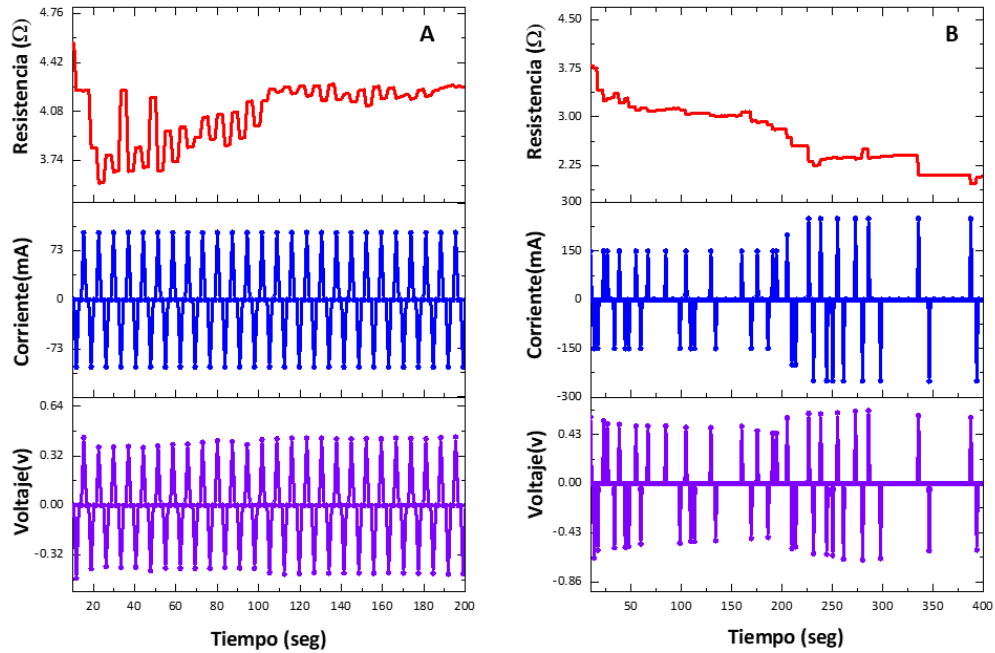


Figura 4.9. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración A) $Zn/(CO_2)_2$ -Pz-Co/Au y B) $Zn/(CO)_2$ -Pz-Co/ Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.

4.5. Influencia del comportamiento eléctrico dependiendo de la dimensionalidad y la atmósfera en la que es sometido el dispositivo. (MeOH/60°C)

Si bien anteriormente describimos el comportamiento eléctrico de *ReRAM* sin tratamientos pos-sintéticos, se observó la inestabilidad de estos dispositivos y una de las explicaciones más fuertes en la literatura es la influencia de las condiciones residuales de síntesis de los materiales. Por ese motivo se quiso explorar el sometimiento de estos dispositivos en atmósferas alcohólicas como metanol (MeOH) ya que tiene un gran dipolo y facilidad para promover interacciones de enlace de hidrógeno.²²⁷ Lo cual puede ayudar a su estabilidad y funcionamiento como *ReRAM*. Recordemos que estos materiales alojan huéspedes en sus poros y la interacción entre el esqueleto del *MOF*, el huésped y los electrodos puede promover la conductividad e inestabilidad de los estados resistivos de las memorias.

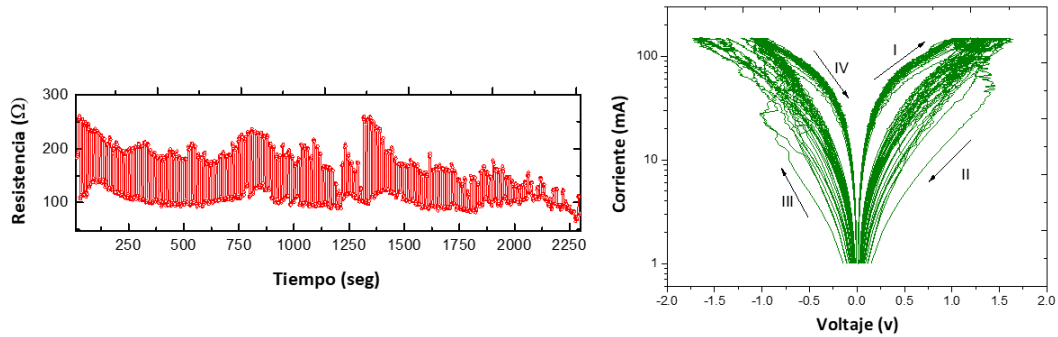


Figura 4.10. *Izquierda) Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-8(MeOH)/Au. Derecha) Curva I-V dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-8(MeOH)/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.*

Ya se explicó anteriormente la capacidad que tienen los *MOFs* de contener huéspedes en los poros y como este ayuda a la conductividad de estos materiales, así que se sometió en atmósfera de MeOH por 2 horas las *ReRAM*, la idea es que se den intercambios entre lo que contienen en los poros y este compuesto volátil, sustituyendo de esta manera los residuos de solvente de la síntesis por moléculas alcohólicas. Visualmente no se observan cambios en los dispositivos después de haber adsorbido el MeOH. En la Figura 4.10. se muestra el comportamiento del ZIF-8 (MeOH) y se confirma la sensibilidad de estos materiales a las moléculas alojadas en los poros para tener un mejor comportamiento como memoria. Se evidencia una estabilidad mucho más prolongada en el tiempo, si bien aún se observa mucha variación de los estados de resistencia, el *LRS* es mucho más estable que el *HRS*. El %ON/OFF de hasta 141,46% es mucho más sobresaliente que lo observado para los compuestos en condiciones de síntesis y evidencia el comportamiento prometedor de estos materiales dependiendo de la molécula contenida como huésped.

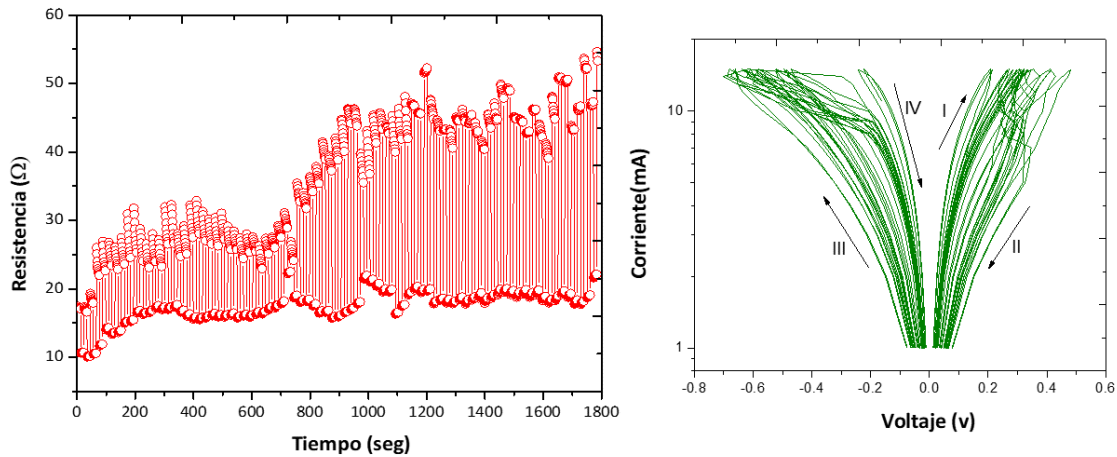


Figura 4.11. Izquierda) Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-67(MeOH)/Au. Derecha) Curva I-V dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-67(MeOH)/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.

Cuando comparamos el comportamiento entre los MOFs isoestructurales 3D encontramos una marcada discrepancia, si bien ambos MOFs mostraron diferencias en las resistencias iniciales posteriormente al cambio de huésped, el ZIF-8 se volvió más conductor y el ZIF-67 más resistivos a la hora de comenzar a estimularlos (Tabla 4.1), pero cuando encontramos el SET/RESET se obtuvieron resistencias mucho más bajas si comparamos con las obtenidas inicialmente de los dispositivos con residuos de síntesis. El ZIF-8 inicio con resistencias de $\sim 4,8\text{k}\Omega$ operando con resistencias de 500 a 400 Ω con una volatilidad mucho más marcada, mientras que el ZIF-67 de entrada era mucho más conductor $\sim 150\Omega$ y “estable” ya que era posible obtener comportamientos con respecto al tiempo. Si bien la resistencia inicial del ZIF-67 aumentó de 150 a 225 Ω , las resistencias de operación fueron mucho menores como se observa en la Figura 4.11., incluso se evidencia una deriva en el mismo sentido a la que se observa en la Figura 4.5 y vemos como incluso aumentando el tiempo de exploración la memoria muestra un aumento en el %ON/OFF, partiendo de 40% y llegando a 139,02%. En cambio, para el ZIF-8 (Figura 4.8) se observa que se necesita un mayor estímulo de corriente y que la volatilidad del HRS es mucho más considerable que lo que le pasa al estado del ZIF-67 (Figura 4.9)

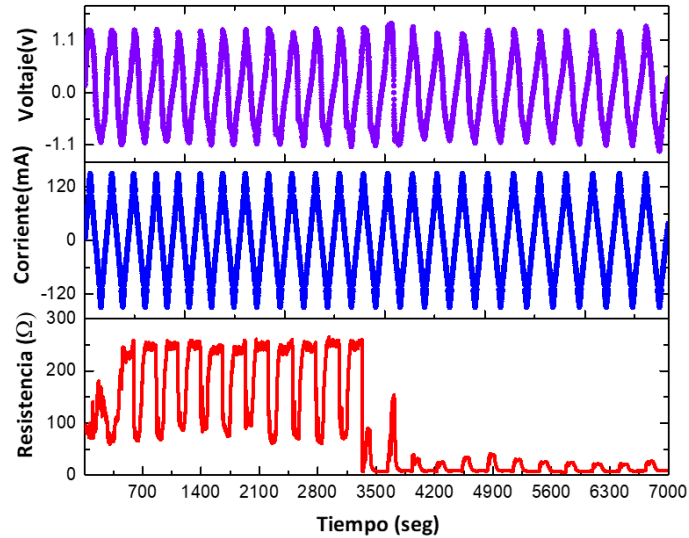


Figura 4.12. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-8(MeOH)/Au

Incluso se quiso observar la estabilidad del cambio de estados estimulando con rampas de forma ascendentes para ambas polaridades (Figura 4.12). Esta medida evidenció que con solo 11 cambios de estado o ciclos de operación SET/REST, se perdían los valores de resistencia de los estados, pasando de 252,48 a 28,50 Ω en el HRS y de 66,06 a 7,69 Ω para el LRS, mientras que el %ON/OFF solo tuvo una pérdida del 10% entre ambas escalas de resistencia, pasando de 282,19 a 270,61%. Si bien se observa que la memoria sigue conmutando, los valores de resistencia son muy bajas, lo que puede llevar al solapamiento de los estados y por último a la irreversibilidad de los caminos conductores. Una vez que el estado de LRS llegó a $\sim 20\Omega$ se quiso evaluar la estabilidad, de manera de que luego de haber estimulado con polaridad positiva para llevarlo al estado LRS, medimos la resistencia con respecto al tiempo sin otro estímulo eléctrico (Figura 4.13.). Esta medida mostró que por lo menos en 5000seg no se perdió ni se ganó resistencia, lo que habla implícitamente de una estabilidad que pueden mantener este tipo de compuestos al almacenar información, a pesar de la volatilidad de estos estados se encuentra una retención de conmutación de estos nuevos valores de resistencia.

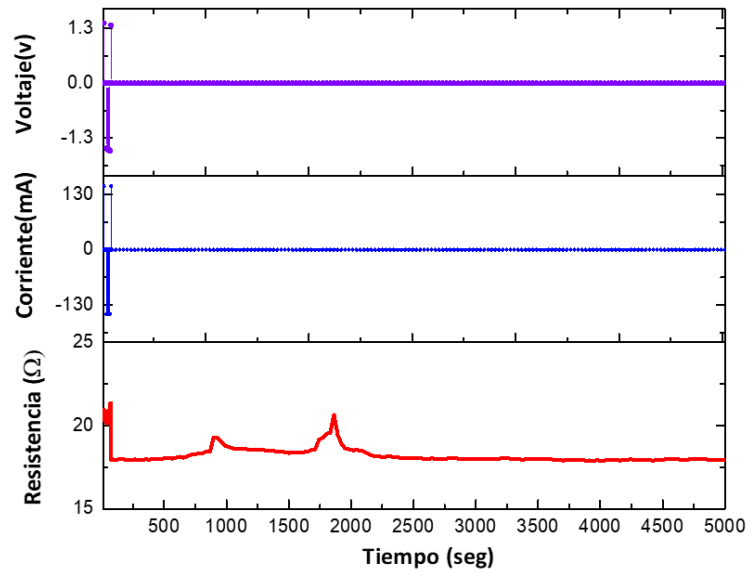


Figura 4.13. Retención del estado de LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ZIF-8(MeOH)/Au. 10 ciclos de inmersión en la solución madre.

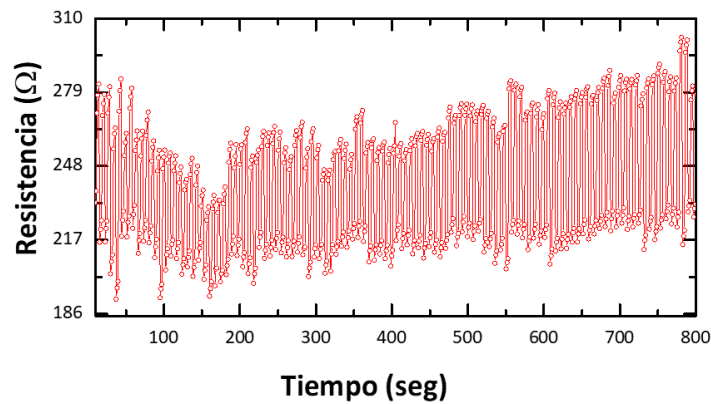


Figura 4.14. Evolución de estados de HRS y LRS con respecto al tiempo de dispositivos electrónicos con configuración Zn/ ZIF-L-Co (MeOH)/Au. 10 ciclos de inmersión en solución madre.

En la Figura 4.14. se observa el comportamiento memristivo para el ZIF-L-Co sobre sustratos de Zn en atmósfera de MeOH. La resistencia inicial cambió en comparación con los dispositivos de la Figura 4.6A, en este caso se observa 97,5Ω de resistencia inicial y llegamos a obtener hasta 45% ON/OFF dentro de la inestabilidad de los estados resistivos, la diferencia más marcada es que ahora no se visualiza una deriva a menores valores de resistencia con respecto al tiempo. Como se mencionó en el capítulo 3, la presencia de ZIF-67 dodecaedro en las películas laminares

de *ZIF-L-Co*, puede promover la adsorción de MeOH para que este huésped “estabilice” el comportamiento de estos dispositivos.

Los *MOFs* 2D, no deberían verse afectados por estos tratamientos post-sintéticos, se es sabido que en realidad los dispositivos no son 100% compuesto laminar, sino que puede tener un pequeño porcentaje de dodecaedros 3D, ya que los reactivos de partida del compuesto son los mismos, la diferencia está en el agregado del formador de defectos. Por esto, cuando lo sometemos a una atmósfera de MeOH, la resistencia inicial disminuye y el %ON/OFF aumenta a 40%, además no se observa la deriva en el ciclado con respecto al tiempo.

El metanol en los poros de estos compuestos puede actuar como una amplia red de enlaces de hidrógeno que funcionaría como vías de transferencia de electrones para disminuir la resistencia y pasar de un estado *HRS* a *LRS*.¹⁰²

Por otro lado, otra de las alternativas para eliminar impurezas de los *MOFs*, además de intercambiar moléculas huésped por atmósferas controladas, es realizar tratamientos térmicos suaves que promueva el desalojo de los residuos de síntesis. Aunque los *MOFs* en polvos son muy estables química y térmicamente, como ya se describió en el capítulo 3, ese efecto es distinto en películas delgadas de este tipo de materiales, no es posible hacer tratamientos superiores a 60°C si se desea garantizar la cristalinidad de los *MOFs*.

Luego del tratamiento térmico suave de los dispositivos se evidencia un aumento en la conductividad de la memoria a base del *ZIF-8* (resistencia inicial 19,48Ω). Esto llevó al rápido cortocircuito de los dispositivos. Mientras, que su análogo de Co tuvo un aumento significativo de esta resistencia, pasó de 146 Ω en condiciones residuales sintéticas a 360 Ω luego de calentar la muestra a 60°C por 2h.

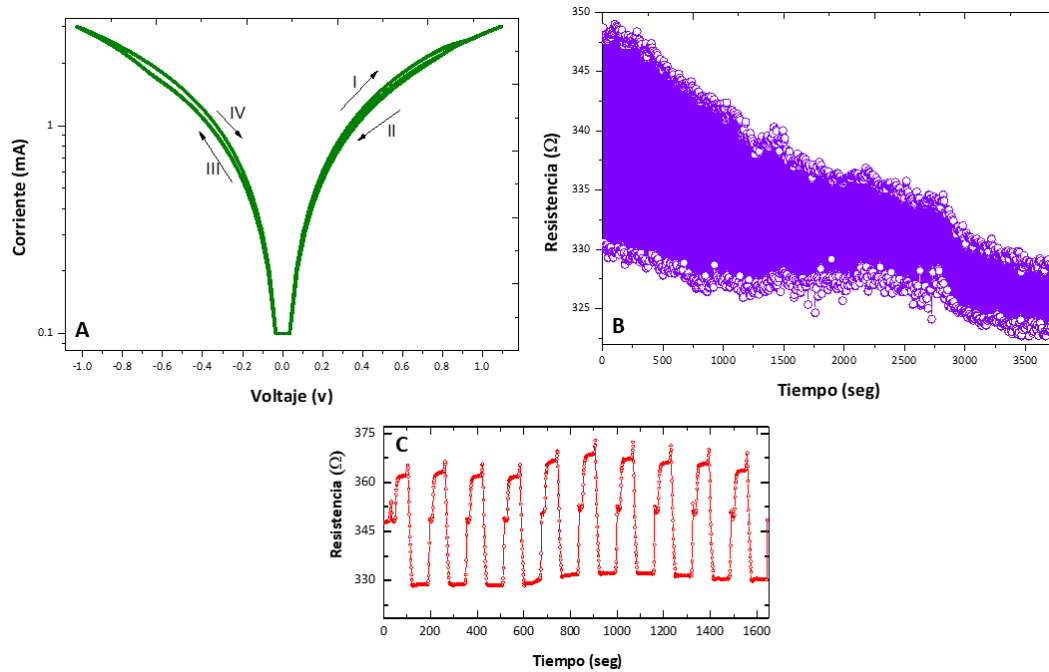


Figura 4.15. Comportamiento memristivo de dispositivos con configuración Zn/ZIF-67(60°C)/Au. A) Curvas I-V de dispositivos. B) Estabilidad de la resistencia con respecto al tiempo. y C) Ciclados de estabilidad.

Si bien es posible evaluar la estabilidad en el ZIF-67 luego del tratamiento térmico se observa un comportamiento muy parecido al evidenciado en los compuestos 2D laminares, recordemos que esos materiales tienen una menor capacidad de alojar huéspedes, y además podría contener moléculas entre cadenas, la deriva de la Figura 4.15B. y la pérdida de %ON/OFF el cual pasó de 5,95 a 1,82%. Así que se volvió a someter a MeOH dichos dispositivos para revertir el efecto anteriormente observado, esperando una respuesta mucho más estable con respecto al tiempo.

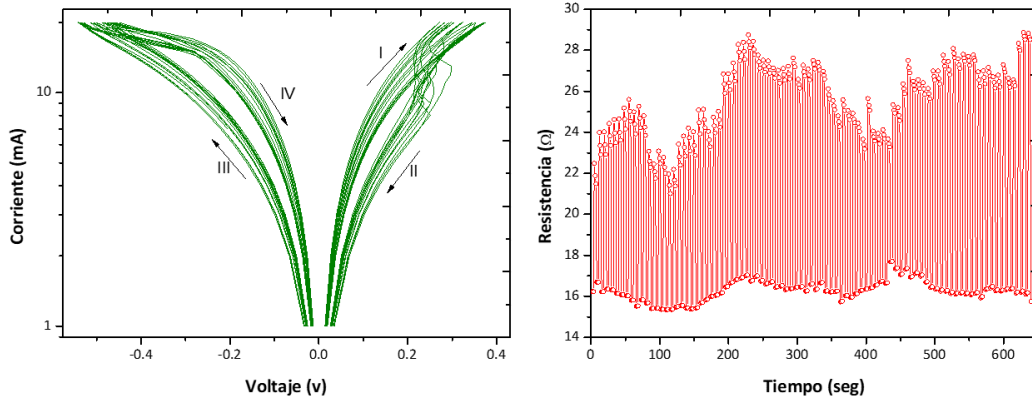


Figura 4.16. Comportamiento memristivo de dispositivos con configuración Zn/ZIF-67(60°C+MeOH) /Au. Izquierda) Curvas I-V de dispositivos. Derecha) Estabilidad de la resistencia con respecto al tiempo.

El comportamiento memristivos de los dispositivos secados a 60°C y posteriormente expuestos a atmósferas de MeOH mostró un sobresaliente comportamiento, que no se había evidenciado en la exploración que se realizó anteriormente, ya que pasamos de dispositivos con resistencias iniciales de ~ 360 a 130Ω , esto es coherente con la suposición teórica de que los *MOFs* pueden ser conductores dependiendo de la atmosfera o huésped que aloje en su esqueleto. Por otro lado, llegamos a alcanzar un %ON/OFF del 72,23% y una mayor estabilidad en el *LRS* (Figura 4.16 derecha) a comparación de los dispositivos anteriores. La curva *I-V* deja entre visto la volatilidad de los estados, ya que se observan curvas en donde para ciclos consecutivos que no se solapan, además no se evidencia una histéresis significativa con valores de resistencia que conlleven a un %ON/OFF de funcionamiento elevado para que el estímulo constante no ponga en riesgo el funcionamiento de la memoria. En la Tabla 4.1, se resume y se destaca el comportamiento de los diferentes dispositivos y la influencia que tiene la dimensionalidad de los *MOFs* en su comportamiento como memorias.

Para los compuestos 3D encontramos la relación entre los diferentes tratamientos post-sintéticos y la conductividad. Para ambos casos de la familia *ZIF* encontramos que al calentar los dispositivos aumentábamos la resistencia inicial de las memorias y una vez que sometíamos a atmósferas metanólicas esta disminuía.

Tabla 4.1. Parámetros de algunas ReRAM de dispositivos con configuración Zn/MOF/Au, con I_{bias} : $1^{-3}A$, Compliance: 5V, dt/ON: 0,001seg y Latencia: 1seg. RT: temperatura ambiente

MOFs	Resistencia				Estabilidad				
	Resistencia Inicial (Ω)	LRS (Ω)	HRS (Ω)	SET (mA)	RESET (mA)	% ON/OFF	No. Ciclos	Estabilidad del Radio ON/OFF	
3D	ZIF-8 (RT)	4800	305,67	649,09	10	-10	112,34	-	-
	ZIF-8 (MeOH)	450	107,68	259,68	140	-140	141,46	181	No
	ZIF-8 (60°C)	19,48	18,84	19,40	20	-20	2,97	23	No
	ZIF-8 (60°C+MeOH)	95,5	40,39	54,93	6,74	-3,64	36,00	-	-
	ZIF-67 (RT)	146	131,85	140,84	-6,5	7	5,50	152	No
	ZIF-67 (MeOH)	225	20,14	52,03	15	-15	139,02	168	No
2D	ZIF-67 (60°C)	360	329,69	349,32	-3	3	5,95	592	No
	ZIF-67 (60°C+MeOH)	130	16,30	28,74	20	-20	72,23	122	Si
	BDC-Co (RT con DMF)	765	238,09	260,91	2,10	-2,60	9,50	52	No
	ZIF-L-Zn (RT)	180	47,41	51,90	-9,5	9,5	9,40	30	Si
	ZIF-L-Co (RT)	52	37,97	40,27	10	-10	5,71	298	No
	ZIF-L-Co (MeOH)	97,5	194,47	283,82	10	-8,5	45,00	221	No
1D	BDC-Co (RT con NaOH)	10,2	5,78	35,97	80	-90	83,93	-	-
	Pz-(CO ₂) ₂ -Co	4,53	-	-	-	-	-	-	-
0D	Pz-CO ₂ -Co	4,23	-	-	-	-	-	-	-

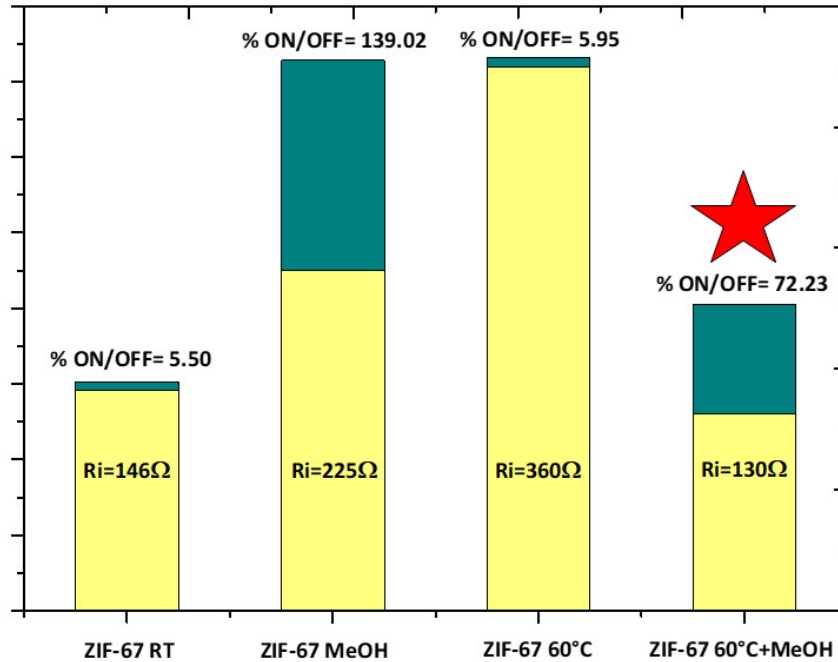


Figura 4.17. Relación entre los tratamientos post-sintéticos y el comportamiento del ZIF-67 MOF 3D en ReRAM de configuración Zn/ZIF-67/Au.

Como se observa en la Figura 4.17. y la Tabla 4.1, se encuentra una relación en el comportamiento memristivo y como la presencia de MeOH en los poros del MOF, así como también se evidencia el deficiente %ON/OFF cuando no se intercambia o introduce esta molécula. Concluyendo así que los MOFs 3D tienen una dependencia muy marcada de la conductividad y para conmutar con las moléculas alojadas. El dispositivo Zn/ZIF-67 (60°C+MeOH) /Au mostró no tener la mayor diferencia entre estados de HRS y LRS, pero sí la mayor estabilidad con respecto al tiempo y como se observa en la Figura 4.16. este tratamiento ayudó a estabilizar en un bajo porcentaje el estado LRS. Los valores de SET y RESET cambiaron de polaridad a medida que se modificaba el huésped de estos compuestos.

4.6. Análisis del comportamiento eléctrico de Si/SiO₂/M/MOF/Au

Los problemas de estabilidad de los diferentes estados resistivos de estas memorias pueden atribuirse a la manipulación humana de los sustratos, ya que el pulido mecánico de sustratos de Zn aportaba soportes de hasta ~15nm de rugosidad, dando así lugar a películas delgadas de MOF con rugosidad de hasta ~90nm. Esto es una desventaja, ya que los MOFs crecen inicialmente como islas y se van nucleando alrededor de éstas y no de una manera homogénea sobre el sustrato. Se sabe que los MOFs son compuestos altamente ordenados y el control de la cinética de crecimiento puede promover películas más o menos homogéneas, estas crecen con una

determinada fase y con las orientaciones que le permita en el entorno (sustrato). En este sentido se presupone que películas más homogéneas llevarán a estados resistivos estables, por lo que se evalúa el efecto de promoción que tiene la rugosidad del sustrato en la calidad de la memoria.

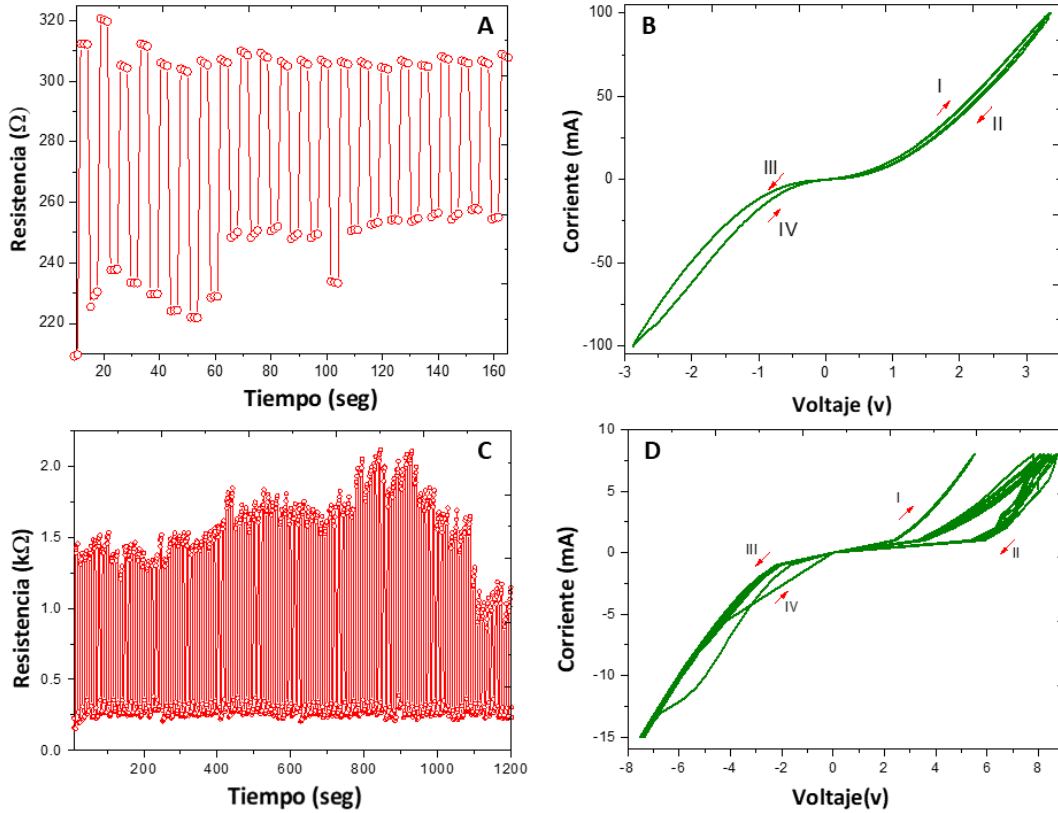


Figura 4.18. Comportamiento memristivo de dispositivos crecidos sobre sustratos de Si metalizados. A y C) Estabilidad de la resistencia con respecto al tiempo para dispositivos Si/Zn/ZIF-67/Au y Si/Co/ZIF-67/Au. B y D) Curvas I-V de dispositivos Si/Zn/ZIF-67/Au y Si/Co/ZIF-67/Au.

Ya que los MOFs contaban con poca adherencia al Silicio y al SiO₂ se prepararon sustratos de Si/M, como se describió en el capítulo 2 y 3. Dichos soportes con una rugosidad final de 1,61nm para el Co y 2,50nm para el Zn evaporado, se sumergieron en las soluciones madre de los MOFs, el crecimiento se llevó hasta completar 10 ciclos.

En la Figura 4.18 A y B, se observa el comportamiento para memorias compuestas de ZIF-67 sobre Si metalizado con Zn donde la rugosidad de los dispositivos disminuyó significativamente comparado con los sustratos metálicos de Zn pasando de casi ~90nm a ~4nm. De la curva I-V podemos observar la poca histéresis entre los estados y el alto valor de corriente con la que se estimularon estas memorias (+/- 100mA), así que pasamos a evaluar la estabilidad con respecto

al tiempo y observamos que de 890Ω de resistencia inicial, pasamos a $332,83\Omega$ de *HRS* y $207,63\Omega$ *LRS*. Lo anterior muestra un %ON/OFF inicial del 60% y posterior pérdida de la conmutación después de 60seg llegando a 20% de %ON/OFF. Pasados los 200seg se solaparon los estados y posteriormente se perdió el comportamiento memristivo al aumentar el estímulo eléctrico. La inestabilidad de este comportamiento se puede deber a la posible formación de ZnO sobre el sustrato (176,5nm de espesor), además de la mezcla de *ZIF-8* y *ZIF-67*, que como ya sabemos son compuestos isoestructurales, pero con una diferencia de 0,5nm en el tamaño del poro, lo cual puede ser fundamental a la hora de evaluar el comportamiento de estos compuestos como memorias. Por otro lado, los dispositivos con 750nm de *ZIF-67* crecidos sobre ~ 15 nm de Co presentan una resistencia muy superior ($5k\Omega$) a su análogo de Zn (890nm). Estas películas sobre Co además presentan una baja rugosidad de 5nm y muestran un comportamiento más estable, ya que comienzan a conmutar rápidamente a los -15mA y 9,5mA, como se evidencia en la Figura 4.18 C. Este es el único dispositivo fabricado en el cual el *LRS* es estable con respecto al tiempo. Si bien se sigue observando mucha volatilidad en el estado de *HRS*, el %ON/OFF de 879,97%, en 107 ciclos durante 1200seg es sobresaliente. Este último resultado evidencia la potencialidad de los *MOFs* en aplicaciones electrónicas. Se pretendió evaluar el comportamiento de estos dispositivos en atmósfera de MeOH como se describió anteriormente y no fue posible ya que con rapidez se degradaron, posiblemente por una indeseable interacción entre la película de Co y el MeOH.

Es muy interesante haber encontrado la manera de estabilizar alguno de los estados de resistencia y entender la importancia del uso adecuado del sustrato para evaluar la calidad del crecimiento. Además, el Si está integrado en todos los dispositivos electrónicos existentes, lo cual promueve la integración de estos materiales a la electrónica, constituye un desafío a la ciencia conocer las condiciones de contorno que necesitan estos materiales altamente ordenados para el funcionamiento adecuado en una determinada aplicación. Se debe estudiar en mucha profundidad este tipo de comportamiento de los *MOFs*, ya que promete sustituir muchas técnicas físicas robustas por crecimientos en fase líquida, lo cual es más económico y ambientalmente amigable.

4.7. Posibles mecanismos de conducción.

La formación de filamentos metálicos conductores en los dispositivos *ReRAM* es una de las razones más comunes del efecto de conmutación de resistencia.²¹¹ La formación y fractura de estos caminos conductores a través de la migración de átomos y grupos metálicos, especialmente Au, en una capa aislante bajo un campo eléctrico provoca la transición entre estados de alta y baja resistencia.¹⁰⁵ En esta tesis, la migración de Au, Zn o Co a lo largo del *MOF*

demostró que la dirección del campo eléctrico en las películas delgadas de compuestos 3, 2, 1 y OD desempeña un papel importante en la formación del *LRS*. El estudio del mecanismo conductor de las memorias podría considerar el proceso de atrapamiento/liberación de carga de iones de Au, Zn o Co formadas por la deposición del electrodo y el proceso de estimulación eléctrica, además de la influencia de los huéspedes en los poros y la posible interacción con los electrodos, podría tenerse en cuenta para comprender el mecanismo de conmutación resistiva basados en *MOFs*.²²⁸ Se consideran dos tipos de transporte en este tipo de materiales que desarrollan, por un lado comportamiento óhmico y por otro lado el limitado por carga espacial (SCLC). Como se muestra en la Figura 4.19, se graficó el $\ln(I)$ Vs $\ln(v)$, encontrando valores de pendientes de 1 concluyendo que tenemos un comportamiento óhmico para el estado de *HRS* y *LRS*.

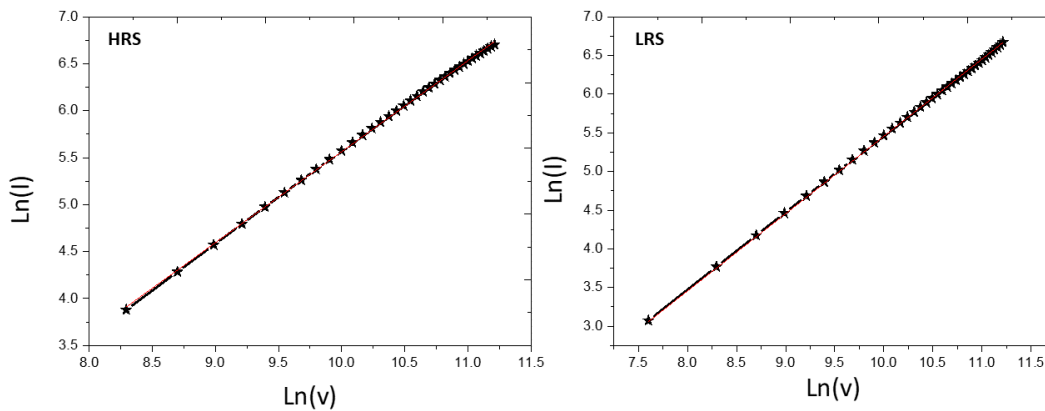


Figura 4.19. Graficas de $\ln(I)$ vs $\ln(V)$ de HRS y LRS para configuraciones Zn/ZIF-67(60°C+MeOH)/Au.

Otro de los criterios más usados para asumir determinado mecanismo de conducción es aquel desarrollado por Acha en 2017, donde se grafica el parámetro γ en función de $V^{1/2}$.⁹⁵ Y cuando comparamos el gráfico de Figura 2.25 con el obtenido en la Figura 4.20 podemos observar la línea que se forma en valores de $\gamma=1$ y la gran dispersión de los datos a medida que aumentan los valores de $V^{1/2}$ se debe a la inestabilidad de los estados, además, no logramos obtener una pendiente distinta de 1, aseverando el comportamiento óhmico en ambos estados. El mecanismo encontrado para todos los dispositivos con este método de análisis es el mismo, por lo que se presenta en detalle el obtenido para el dispositivo Zn/ZIF-67(60°C+MeOH)/Au.

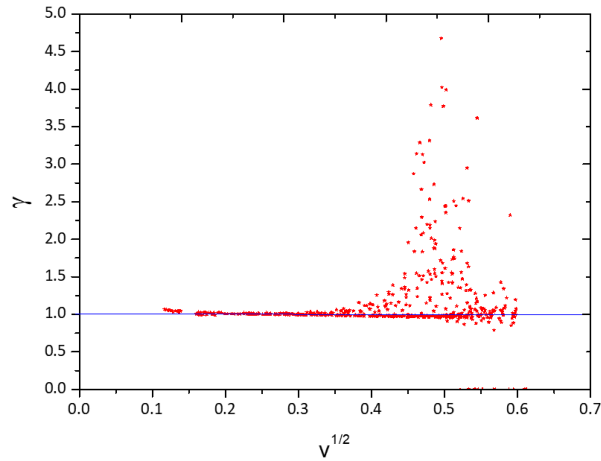


Figura 4.20. Posible mecanismo de conducción para dispositivos memristivos a base de MOFs con el parámetro γ en función de $V^{1/2}$.

El mecanismo conductor encontrado para estos materiales 3D y 2D en todas las configuraciones fabricadas sobre sustratos pulidos mecánicamente de Zn fue óhmico, en contraposición de lo que se encontró para los dispositivos fabricados sobre Si metalizado, en este caso encontramos que la mejor aproximación de las curvas I - V con $\ln(I)$ vs $\ln(v)$ describe una pendiente igual a 2 (Figura 4.21), lo cual podemos asociar a un mecanismo de SCLC.^{229,230} En este caso no encontramos una coherencia en lo observado en las gráficas de γ vs $V^{1/2}$, donde se observó comportamiento cercano al óhmico, como se describió anteriormente.

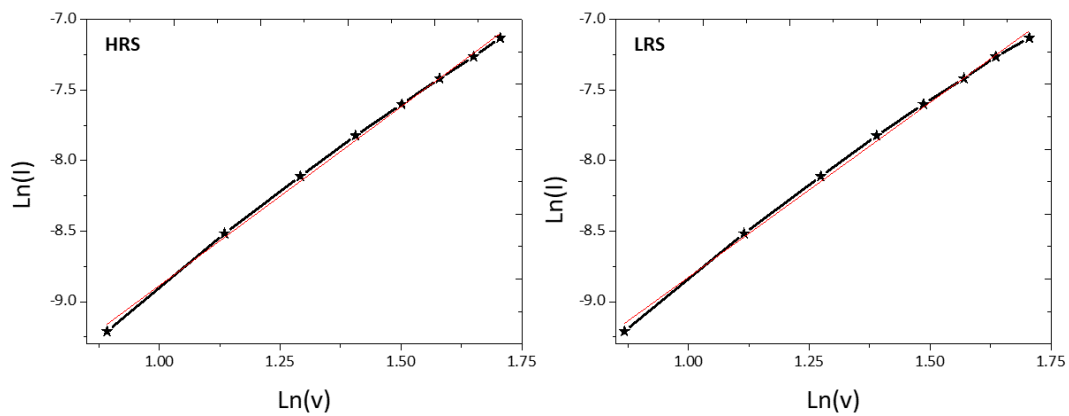


Figura 4.21. Gráficas de $\ln(I)$ vs $\ln(V)$ de HRS y LRS para configuraciones Si/Co/ZIF-67/Au.

4.8. Conclusiones.

Esta tesis demuestra que las películas delgadas de estructura *MOFs* han demostrado ser una interesante alternativa que ofrece nuevas posibilidades de integración en dispositivos electrónicos. Estos compuestos híbridos proporcionan una opción interesante para nuevos enfoques de miniaturización de dispositivos. En particular, sabemos que las estructuras de *MOFs* son altamente sintonizables y que gracias a sus poros son susceptibles de atrapar y transportar moléculas o iones huésped, lo que permite la modulación de las propiedades eléctricas. Los *MOFs* 3 y 2D, el polímero 1D y el complejo 0D en películas delgadas se fabricaron sobre sustratos metálicos de Zn y de Si metalizado con Zn y Co, encontrando una dependencia de la morfología y rugosidad de las películas a las condiciones de síntesis. Las películas más homogéneas son aquellas provenientes de materiales 3D. Los 10 ciclos de crecimiento garantizaron ~800nm (+/- 150nm) de espesor para todas las configuraciones. Las diferentes condiciones sintéticas y la dimensionalidad diseñada de los materiales facilitan el comportamiento conductor de los dispositivos (1 y 0D).

Se han caracterizado eléctricamente muestras de *MOFs*, encontrando una marcada diferencia en el rendimiento como dispositivo electrónico dependiendo de la dimensionalidad del compuesto. La bipolaridad del SET y RESET en los dispositivos evidencia mecanismos de conmutación filamentosos. Además, evidenció la capacidad de estos materiales de cambiar de resistencia mediada químicamente, ya que el efecto de conmutación se estabilizó una vez que se realizaron tratamientos post-sintéticos y se sometió en atmósferas metanólicas. Obteniéndose un interesante %ON/OFF de 72,23%, con una estabilidad de 122 ciclos en 640seg de estímulo eléctrico.

Si bien aún falta mucho por ahondar en el tema, los crecimientos sobre Si abren la posibilidad de integrar este tipo de materiales a la industria electrónica. Se logró establecer una relación entre la estabilidad de por lo menos un estado y homogeneidad de la superficie donde se crecen las películas. Dando lugar a dispositivos con *LRS* estables y %ON/OFF de 879,97%, en 107 ciclos durante 1200seg.

Nuestros resultados sugieren que películas delgadas *MOFs* con crecimientos muy controlados, sobre superficies poco rugosas y con el huésped adecuado en sus poros, pueden ser posibles candidatos para futuras arquitecturas de memoria resistiva no volátil. Estos nuevos sistemas materiales deben pasar a cumplir requisitos de retención, reproducibilidad y pruebas de tiempo de vida.

Capítulo 5. Aplicación de *MOF* en celdas solares.

5.1. Celdas solares MOF.

La tecnología fotovoltaica basada en hetero-junturas de *MOF* es una nueva alternativa para la producción de energía eléctrica, ya que los procesos de fabricación son económicos, ligeros y mecánicamente flexibles. Los dispositivos fotovoltaicos a base de *MOF*, inicialmente se basaron en la hetero-juntura de capas donantes-aceptoras depositadas por inmersión en la solución madre o *spin coating*. Estas hetero-junturas están contenidas entre un electrodo (ánodo) FTO o ITO y un electrodo metálico (cátodo). El polímero donante sirve como principal absorbente de luz solar y como fase transportadora de huecos, mientras que el compuesto aceptor transporta electrones. Por lo tanto, un amplio rango de longitudes de onda de absorción óptica, grandes coeficientes de extinción y grandes movilidades de portadores son requisitos básicos para el diseño de mezclas fotoactivas ideales. Además, las características microestructurales podrían favorecer la carga y el transporte en la dirección de los contactos, lo cual es una característica esencial para mejorar la recolección de esta. En estas tecnologías, estos compuestos pueden ser capas interfaciales que se pueden insertar entre las capas fotoactiva del ánodo y fotoactiva del cátodo para mejorar el rendimiento del dispositivo y estabilizar el funcionamiento.

Los niveles de energía de las celdas solares de MOF típicos se muestran en la Figura 5.1. para hetero-junturas MOF y celdas solares n-i-p MOF.

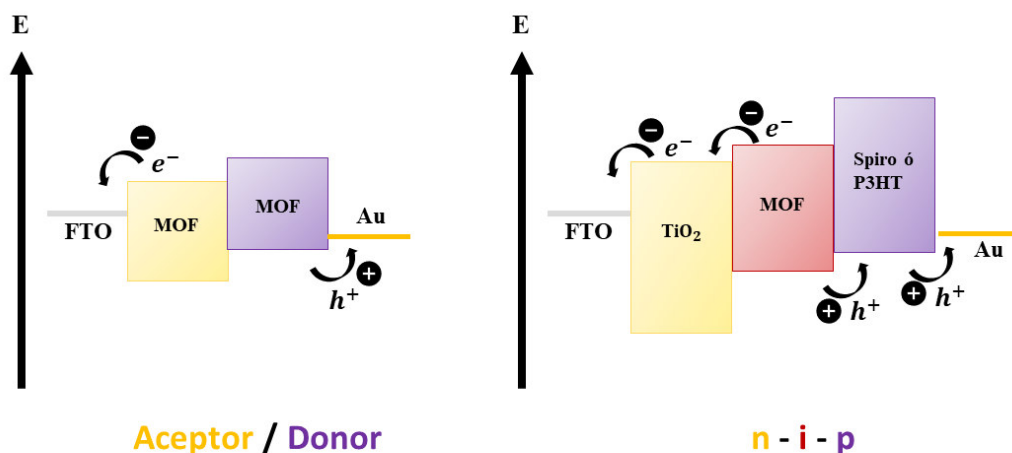


Figura 5.1. Diagrama de bandas de energía de celdas solares MOF.

Aunque los materiales híbridos orgánicos e inorgánicos demuestran ser muy prometedores para las aplicaciones optoelectrónicas de nueva generación, las interfases donante-aceptor en estos sistemas suelen estar mal ordenadas, lo que lleva a una extracción de carga ineficiente tras la

fotoexcitación.²³¹ La utilidad de los *MOFs* surge de una combinación de su porosidad, ya que puede contener moléculas huésped, la capacidad de controlar las interacciones donante-aceptor y la separación de fases a nanoescala, gracias al orden de largo alcance inherente a estas estructuras cristalinas porosas. Por ejemplo, recientemente se demostró que los fullerenos y los tiofenos, moléculas orgánicas que se usan normalmente en dispositivos de base orgánica, se pueden estabilizar dentro de un *MOF* sin segregación de fase.²³² Sin embargo, en teoría, los *MOFs* también se pueden diseñar para desempeñar un papel activo, sirviendo como la mitad de una interfaz donante-aceptor (la otra mitad reside como moléculas en los poros), lo que facilita la separación y el transporte de carga en la capa activa del dispositivo. Esto requiere que el *MOF* tenga propiedades electrónicas específicas, incluida una alta movilidad del portador de carga, grandes coeficientes de absorción y la alineación de las bandas de energía con el material que reside en los poros, al mismo tiempo que conserva los parámetros geométricos relevantes.^{233,234} Las cavidades del *MOF* o canales también deben ser lo suficientemente grandes para permitir la difusión y el alojamiento de las especies infiltradas (por ejemplo, PCBM). Hasta la fecha, casi todos los *MOF* son materiales dieléctricos, en particular aquellos con una porosidad apreciable; por lo tanto, la inclusión de estos materiales en dispositivos optoelectrónicos requiere el diseño y la síntesis de nuevos compuestos porosos con propiedades de semiconductores. La creación de un dispositivo electrónico funcional basado en *MOF* es un gran desafío dadas las delicadas estrategias sintéticas y los desafíos asociados con la integración de estos materiales de una manera estructuralmente controlada. Se han propuesto varias estrategias para diseñar *MOF* con altas movilidades de portadores (usando metales de transición, ligandos activos redox y estructuras hetero bimetálicas), con poco rendimiento.^{235,236} No obstante, la versatilidad sintética de los *MOF* es alentadora y permite un fácil ajuste de sus propiedades estructurales y electrónicas.²³⁷

La perspectiva de integrar los *MOFs* a dispositivos fotovoltaicos abrió un campo de estudio muy significativo. Muchos grupos se encuentran estudiando estos fenómenos, no obstante, aún queda camino por recorrer para lograr altas eficiencias. La relación entre la composición del *MOF* y la estructura puede promover un mejor rendimiento del dispositivo.

Los *MOF* con propiedades ópticas podrían lograr una sobresaliente absorción de luz solar y por lo tanto una transmisión de excitones favorecida. En este sentido, el uso de los *MOF* porfirínicos ha mostrado resultados prometedores ya que el uso de grupos funcionales apropiados puede conllevar a perfeccionar la captura de fotones, lo que podría mejorar las características de los compuestos de porfirina.

Una comprensión detallada de la estructura y las propiedades es necesaria para promover la migración de par electrón hueco. Los *MOFs* pueden aportar una perspectiva sintética dinámica que, manipulando las distancias y la orientación entre los sitios cromóforos, proponiendo compuestos con una capacidad mejorada de la migración de los portadores. Así como la estabilidad y adhesión de la película al sustrato o soporte y los fenómenos de interfaz (alineación de banda y la inyección de carga) también deben tenerse en cuenta. La adecuada posición de los niveles de energía del *MOF* con los demás materiales de la celda es muy importante para la generación de un campo eléctrico interno que promuevan la separación de portadores y de esa manera lograr una eficiente generación de fotocorriente.

En esta tesis se estudió la aplicación de *MOF* y se basó inicialmente en arreglos experimentales donde se presupuso que el uso de compuestos con diferente estado de oxidación de los centros metálicos permitiría la conversión fotovoltaica en un sistema novedoso. Sin embargo, los dispositivos fabricados con la estructura *FTO/MOF (acceptor)/MOF (donor)/Au* no mostraron respuesta fotovoltaica alguna debido a la falta de alineación de las bandas electrónicas que impidieron la generación y separación de carga. Es evidente que es necesario diseñar celdas solares de configuraciones conocidas en función de la energía de bandas de los materiales, para así favorecer la extracción de carga y de esta manera prever un funcionamiento eficiente de los dispositivos. Por más que los *MOFs* puedan tener un comportamiento conductor y promuevan el movimiento de carga, se necesitan generar caminos de extracción para el funcionamiento de la celda. Por otro lado, se evaluó el comportamiento como capas intrínseca en celdas n-i-p *MOF* depositando estos materiales sobre TiO_2 mesoporoso, dando lugar a la siguiente configuración *FTO/TiO₂/MOF/Spiro/Au*, y se observa que, aunque es evidente el comportamiento tipo diodo en oscuridad, no llega a ser significativa la generación de fotocorriente cuando el dispositivo esta iluminado, posiblemente debido a una deficiente generación y extracción de cargas, por la incorrecta alineación de los niveles energéticos.

5.1.1. Fabricación de dispositivos.

Las películas delgadas de *MOF* se obtuvieron por inmersión en la solución madre y también por epitaxia líquida como se describe en el capítulo 2 y luego se continuó con la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos mediante el depósito de las distintas capas según se describió en el capítulo 1.

5.1.1.1. Películas delgadas de P3HT

Para fabricar películas delgadas de P3HT, se disolvieron 10 mg por ml de tolueno. Dichas soluciones se filtraron con un microfiltro de PVDF (poro de 0,45 μm) antes del crecimiento por *spin coating*, con 3000 RPM durante 60seg.

5.1.1.2. Película delgada de Spiro-MeOTAD

Para los crecimientos de Spiro-MeOTAD, se pesaron 72,3 mg y se disolvieron en 1 ml de clorobenceno que posteriormente se mezcló con 28,8 μL de ter-butilpiridina y 17,5 μL de una solución de 520 mg / mL de Li-TFSI en acetonitrilo. Se realiza el crecimiento de esta película a 4000 RPM durante 20seg.

5.1.1.3. Crecimiento del contacto superior.

Los dispositivos se terminaron con el crecimiento a través de una máscara que describía contactos tipo dedos de 120 nm de Au por evaporación térmica al vacío ($P_{\text{back}} = 10^{-6}$ torr) a una tasa constante de 0,5 $\text{\AA}/\text{seg}$, obteniendo dispositivos como los observados en la Figura 5.2.

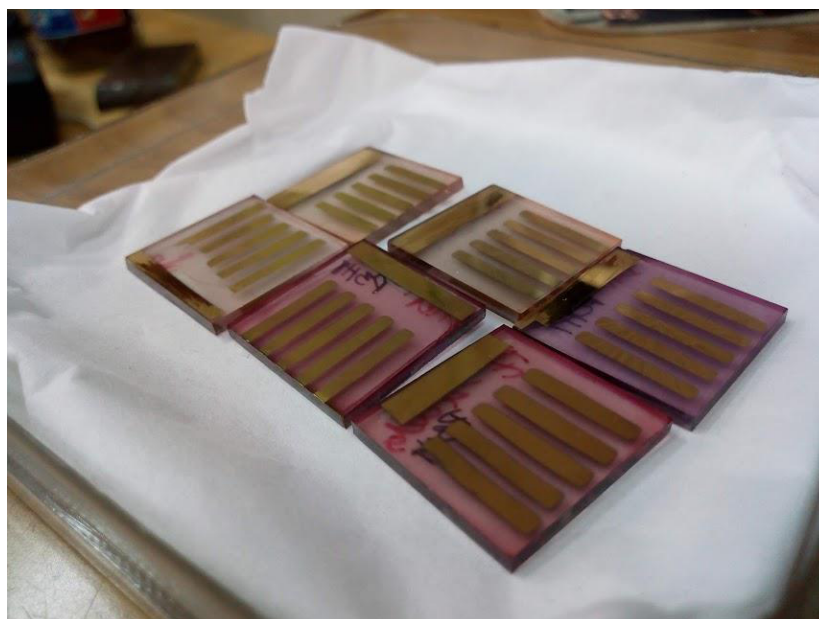


Figura 5.2. Fotografía de aspecto de celdas solares n-i-p MOF como capa intrínseca.

5.1.2. MOF como capas intrínsecas.

Los dispositivos con Cu-Cu-TPP como compuesto intrínseco en celdas solares p-i-n de MOF se estudiaron con la configuración $FTO/D-TiO_2/m-TiO_2/Cu-Cu-TPP/Spiro-MeOTAD/Au$. El crecimiento del MOF se realizó por epitaxia líquida y como se observa en la Figura 3.29, a medida que se hacía el crecimiento aumentaba la concentración de los cromóforos, dando razón de un

aumento del espesor de la película del *MOF*. Cuando se depositaron 6 ciclos, se procedió a la fabricación del resto del dispositivo y se evaluó su comportamiento como celda solar. La *J-V* (Figura 5.3) nos muestra un pequeño aumento en la fotocorriente cuando es iluminada y un comportamiento de diodo en oscuridad. Además, se evidencia una componente resistiva importante que resulta en un pobre *FF*, posiblemente debido a pocos caminos de conducción entre el polímero de coordinación y las demás capas del dispositivo.

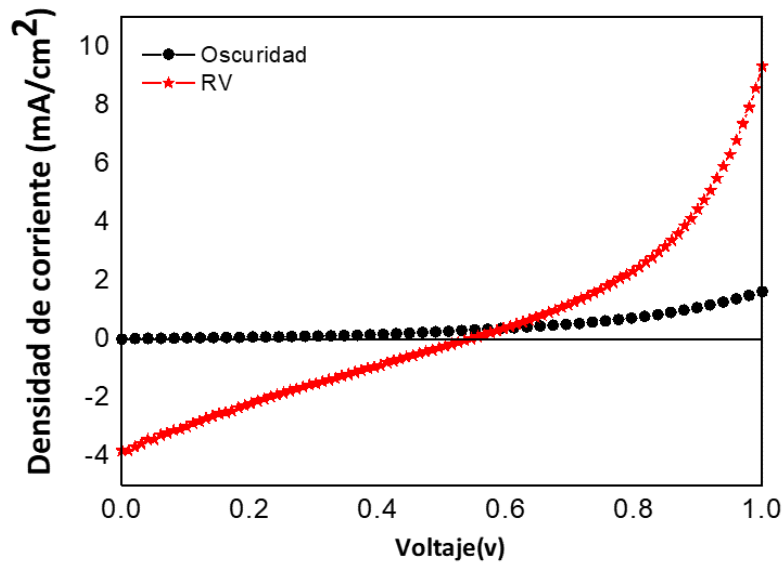


Figura 5.3. Curva *J-V* de celdas solares *n-i-p* FTO/*D-TiO*₂/*m-TiO*₂/*Cu-Cu-TPP/Spiro-MeOTAD/Au* bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

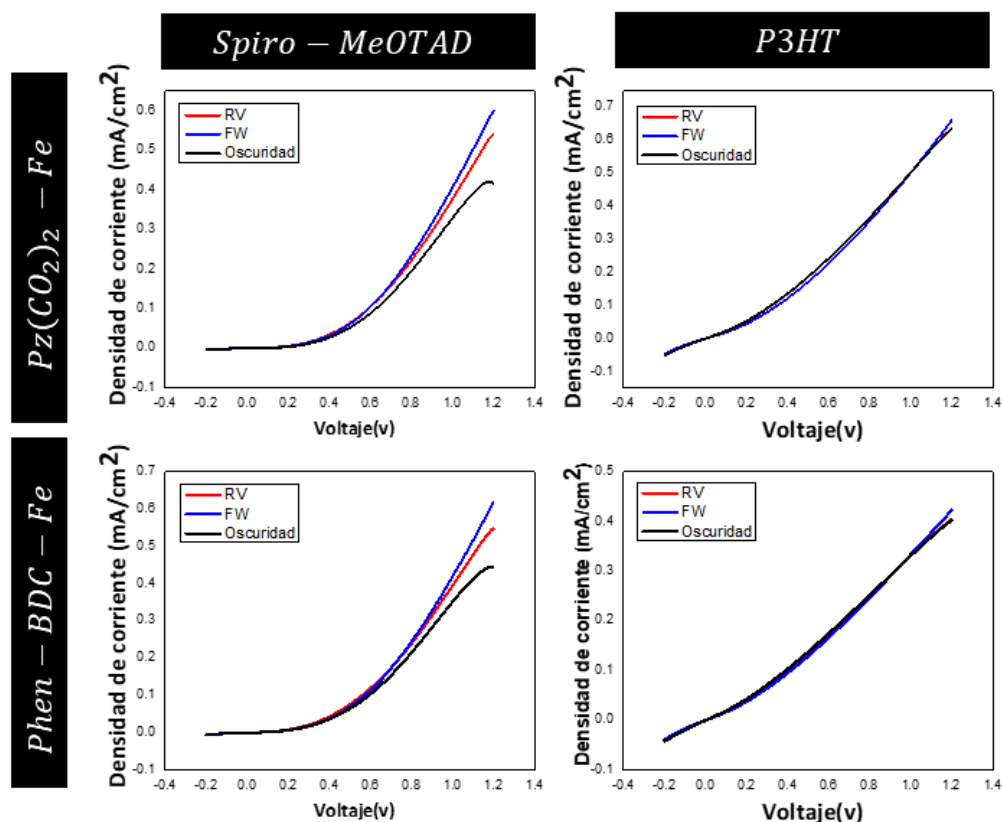


Figura 5.4. Curvas J - V de celdas solares n - i - p $\text{FTO}/\text{D-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{Pz}(\text{CO}_2)_2\text{-Fe}/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$, $\text{FTO}/\text{D-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{Pz}(\text{CO}_2)_2\text{-Fe}/\text{P3HT}/\text{Au}$, $\text{FTO}/\text{D-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{Phen-BDC-Fe}/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ y $\text{FTO}/\text{D-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{Phen-BDC-Fe}/\text{P3HT}/\text{Au}$ bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

Para encontrar una relación entre la dimensionalidad de los MOF , estructura y cristalinidad en la respuesta de las celdas solares de MOF , se depositaron como se especificó en el capítulo 2 los compuestos $\text{Pz}(\text{CO}_2)_2\text{-Fe}$ (1D) y Phen-BDC-Fe (2D) sobre Titania mesoporosa por inmersión en la solución madre, dando lugar a películas delgadas con mayor rugosidad que los epitaxiales. En la Figura 5.4 se observan las curvas J - V para celdas solares con configuraciones $\text{FTO}/\text{D-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MOF}/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ y $\text{FTO}/\text{D-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MOF}/\text{P3HT}/\text{Au}$, la incorporación de una capa densa de TiO_2 es fundamental para evitar un contacto electrónico directo entre el MOF y el contacto delantero que generaría regiones de cortocircuito, además de ser útil para la cristalización de la matriz porosa.

No se observan diferencias significativas entre los dispositivos en oscuridad e iluminados. En particular las curvas con P3HT se observan más resistivas que las contienen Spiro-MeOTAD, en

ambos casos se observa que la introducción del *MOF* en estos dispositivos no facilita ni promueve la extracción de carga. Una hipótesis de este comportamiento es que los *MOF* no son un material adecuado para separar portadores y posteriormente inyectarlos en las capas transportadoras. Otra, es que las bandas electrónicas no se encuentran alineadas, lo que dificulta los caminos conductores que favorezcan la migración de carga.

5.2. Celdas Solares de Perovskita (PSC)

5.2.1. MOF como ETL en PSC.

Las películas de *ETL* deben cumplir varios requisitos: presentar una banda prohibida adecuada, tener buena capacidad de recolección de carga, ser transparentes, compactas y poco porosas.²³⁸ El TiO_2 es uno de los mejores semiconductores para usar como *ETL* en *PSC*, debido a su alineación de banda prohibida óptima con las perovskitas, además de su bajo costo y características ambientalmente estables.

Las *ETL* deben tener niveles energéticos apropiados y alineados con los de la perovskita, y así facilitar la extracción y el transporte de electrones. Ambas, la banda de conducción y de valencia deben estar por debajo de las energías de las bandas respectivas de la perovskita. Mientras que la banda de conducción por debajo asegura una eficiente extracción de los electrones generados por la perovskita, la BV bloquea los huecos y minimiza la recombinación de portadores (Figura 5.5).

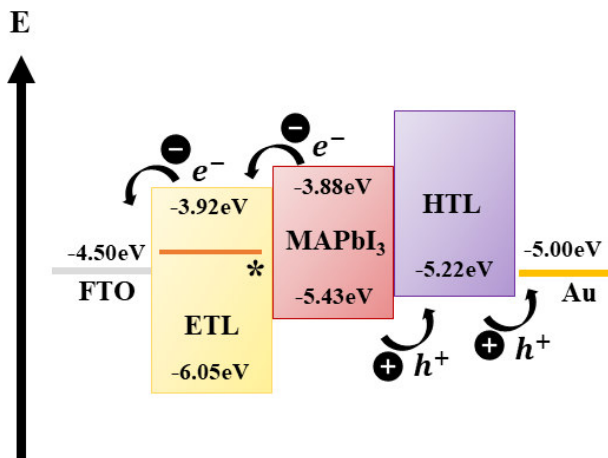


Figura 5.5. Diagrama de bandas de energía de PSC.⁴¹ *MOF como ETL a base de Fe_2O_3 y Spiro-MeOTAD como HTL.

La alta movilidad de electrones de la *ETL* es esencial ya que influye en el flujo equilibrado de electrones y huecos transportados a *ETL* y *HTL*, respectivamente. La alta movilidad de los

electrones evitará la acumulación de carga en la interfase y reducirá la probabilidad de recombinación de carga. Por otro lado, los materiales usados como *ETL* deben tener una transmisión de luz adecuada para garantizar una recolección de luz suficiente de las capas de perovskita. También se debe considerar la tolerancia a los rayos ultravioleta para garantizar la estabilidad de la perovskita cuando se expone a la luz solar. Asimismo, la *ETL* debe formar un buen contacto con las capas de perovskita para evitar efectos resistivos indeseables. Por otro lado, la morfología de la *ETL* juega un papel clave para determinar la cristalización de la capa de perovskita y reducir los estados de trampa en la interfaz *ETL/perovskita*. Finalmente, de la *ETL* no debe ser higroscópico para resistir la invasión de humedad, lo cual es importante para la estabilidad a largo plazo del *PSC*.^{239–241}

Es muy común que se utilicen óxidos semiconductores como: TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , entre otros.²³⁸ Uno de los materiales más explorados como *ETL* es el TiO_2 y para reemplazarlo se debe de conocer sus propiedades electrónicas y ópticas. El *band gap* de este material es de aproximadamente 3,3 eV ($\lambda = 380$ nm) en el rango ultravioleta, y presenta una alta movilidad de electrones promoviendo la eficiente extracción hacia el contacto adyacente. Las películas de TiO_2 para *ETL* se fabrican mediante una solución sol-gel convencional o método de pirólisis por aspersión, entre otros.^{242–244} El TiO_2 mesoporoso proporciona una gran área de contacto con la perovskita, sin embargo la síntesis de este material requiere una alta temperatura de recocido (> 450 °C), lo cual ha sido una barrera crítica para su aplicación en sustratos flexibles.²⁴⁵ Una alternativa para reducir la temperatura de recocido de este *ETL* es sintetizar nanocristales de TiO_2 cubiertos de cloro, que solo requiere un tratamiento térmico de 150°C.²⁴⁶ Pero aun así la temperatura es demasiado alta para construir *PSC* flexibles en sustratos de plástico.²⁴⁵ Los óxidos metálicos como *ETL* han desarrollado varias configuraciones para *PSC*, las más utilizadas son:

1. *PSC* de hetero unión planar intercalando la capa de perovskita con el electrodo.²⁴⁷
2. *PSC* con hetero unión mesoestructurada donde se utiliza un andamio mesoporoso.²⁴⁸

Por otro lado, se han informado *PSC* de alto rendimiento con la configuración mesoporosa basada en TiO_2 .²⁴⁹ La combinación de películas de TiO_2 mesoporosas y planas podría mejorar la extracción de electrones y promover el crecimiento de granos grandes.^{248,250} Aunque el TiO_2 es el material más utilizado para hacer *ETL*. Requiere cristales de fase anatasa que necesita un recocido a alta temperatura lo cual no es compatible con sustratos flexibles. Por lo tanto, sigue siendo urgente la búsqueda de nuevos materiales *ETL* que puedan proporcionar una alta eficiencia con el procesamiento a baja temperatura.⁴¹ Además, diseñar la interfaz entre la capa

de perovskita y la *ETL* es otro enfoque para controlar el crecimiento de cristales y mejorar la calidad de las películas de perovskita y, en última instancia, el dispositivo fotovoltaico.²⁵¹ La interfaz juega un papel importante no solo en la eficiencia sino también en la estabilidad del *PSC*.²⁵²

Una *ETL* adecuada debe cumplir algunos requisitos básicos para una alta eficiencia de *PSC*,²⁵³ incluida una transmisión óptica adecuada de la *ETL* para garantizar una penetración adecuada de la luz en la perovskita absorbente; hacer coincidir el nivel de energía con el borde de la banda de conducción del material de perovskita para producir el *Voc* deseado; y alta movilidad de electrones para extraer de manera eficiente los portadores de la capa activa para minimizar la acumulación de carga en la interfaz y facilitar la extracción de electrones en las *PSC*.^{112,129,254,255}

Los *MOF* surgen como una excelente alternativa porque ofrecen procesamiento a baja temperatura, estabilidad química, materiales económicos y amigables con el medio ambiente, porosidad ajustable para una extracción de carga eficiente y propiedades optoelectrónicas personalizables por ligando o intercambio de metales.⁴¹ La gran superficie y la red de poros uniformes de óxido derivados de *MOF* pueden proporcionar una penetración efectiva y suficiente relleno de perovskita, lo que puede aumentar el área de contacto de *ETL/perovskita*.^{245,256} Además, al llenar los poros internos con perovskita, la *ETL* puede producir dos mejoras. Una es aumentar la dispersión de luz interna, es decir, aumentar la captación de luz efectiva optimizando el aprovechamiento de la luz.²⁵⁷⁻²⁵⁹ Otra es que el aumento del área de contacto promueve la separación de cargas efectiva y esto reduce la recombinación.^{260,261} Se espera que estos *PSC* flexibles y de alto rendimiento se fabriquen mediante un proceso rápido y en condiciones de temperatura ambiente. Los *Ti-MOFs* son un candidato ideal, ya que son materiales bien ordenados, contruidos uniendo *Ti* oxo-clúster y ligandos orgánicos.^{262,263} Los nanocristales pueden mejorar la uniformidad de la película en la *ETL* de un *PSC* flexible, y la procesabilidad de la solución es compatible con los materiales de perovskita. El proceso de deposición de *Ti-MOF* no requiere recocido térmico. Por lo tanto, los *Ti-MOF ETL* son muy adecuados para su uso en sustratos de plástico.²⁴⁵

Los *MOFs* se han empleado recientemente en *PSC*, ya sea como *ETL*, *HTL* o mediante la incorporación de nanocristales en el material fotoactivo de perovskita.⁴¹ Una de las primeras aplicaciones de *MOF* como *ETL* fue reportada en el 2018 y muestra eficiencias sobresalientes del 18,94 % y 17,43 % para dispositivos rígidos y flexibles, respectivamente, mediante la modificación de una capa de PCBM (ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico) con un *nTi-MOF*.²⁴⁵ En un informe más reciente, sintetizaron TiO₂ mesoporoso dopado con *Co(MOF)* que resultó en un *PCE*

de 15,75%.²³⁸ También se conoce el uso de una *ETL* basada en una capa de ZnO derivada de *MOF* con una eficiencia del 18,1 %, sin efecto de histéresis apreciable y reducida degradación del rendimiento en condiciones normales de temperatura y humedad durante el tiempo.²⁶⁴ También recientemente, una capa intermedia de Zn-*MOF* entre la capa de bloqueo compacta de TiO₂ y la capa de perovskita activa dio como resultado el favorecimiento de cristalización de la perovskita, dando lugar a granos más grandes y mejor rendimiento fotovoltaico.²⁶⁵

Los resultados antes mencionados son muy prometedores, pero la mayoría de los informes citados solo aplican los nuevos materiales *MOF* como una capa agregada o modificación de la arquitectura original de la celda solar conservando los materiales de transporte utilizados tradicionalmente. No obstante, sería deseable reemplazar completamente la capa de TiO₂ para evitar la exposición a altas temperaturas que permitiría sustratos flexibles, así como reemplazar las costosísimas capas orgánicas como PCBM o Spiro-MeOTAD. En este sentido, los compuestos *MOF* surgen como una gran alternativa porque ofrecen procesamiento a baja temperatura, estabilidad química, materiales económicos y amigables con el medio ambiente, porosidad ajustable para una extracción de carga eficiente y propiedades optoelectrónicas personalizables por ligando o intercambio de metales. En esta tesis, informo la síntesis y caracterización de dos compuestos *MOF* NH₂-MIL-101 (Fe) y NH₂-MIL-125 (Ti) para su aplicación como *ETL* en celdas solares de perovskitas. Presentamos la caracterización completa de los materiales de película y polvo (Ver capítulo 3) y también fabricamos celdas solares de perovskita que emplean películas de *MOF* como *ETL* en la configuración simple *FTO/MOF/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au*. La capa *ETL* de *MOF* se fabrica por *spin coating* y epitaxia líquida. Mientras que el primer método de depósito permite una fabricación rápida, el segundo garantiza la homogeneidad de la película e introduce un enfoque diferente para la estrategia sintética. Por otro lado, este es el primer informe en el que se utiliza un *MOF* basado en Fe como *ETL* con eficiencias razonables para la configuración informada más simple.⁴¹

5.2.2. Fabricación de dispositivos

Una vez que se obtuvieron las películas delgadas de *MOF* de interés sobre sustratos transparentes conductores (FTO) para aplicarse como capas transportadoras de electrones (Capítulo 2), se continúa con la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos (Figura 5.5) mediante el crecimiento de las distintas capas sucesivas.

5.2.2.1. Películas delgadas de perovskita

Las películas delgadas de MAPbI_3 se fabricaron en un método de un solo paso, de acuerdo con la receta previamente informada usando una relación estequiométrica 1: 1: 1: 9,2 de PbI_2 : MAI: DMSO: DMF.²⁶⁶ El yoduro de plomo (PbI_2) se secó a 120°C durante 10 min y se disolvió en DMSO y DMF. La solución se calienta a 80°C hasta su completa disolución. El MAI se añadió a la solución resultante después de enfriar. Luego se filtra la solución con un filtro de PVDF (poro de $0,45\ \mu\text{m}$) antes del crecimiento por *spin coating* a 4000 RPM durante 50 seg. Se aplicó clorobenceno como antisolvente luego de 40 seg de giro. Finalmente, las películas se secaron a 60°C por 30seg y al vacío. La humedad relativa (RH%) dentro de la cámara de *spin coating* se redujo con un flujo de aire seco durante la deposición de la película. Las películas fabricadas son evaluadas por DRX y como se observa en la Figura 5.6 se confirma la presencia cristalina del MOF y la fase tetragonal de la capa activa de MAPbI_3 .

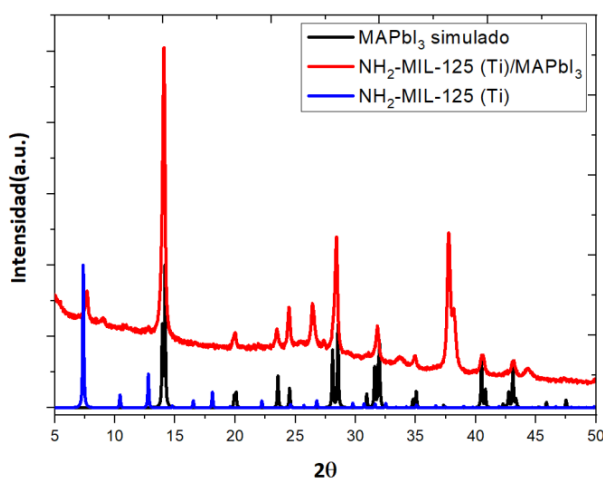


Figura 5.6. Patrones GIXRD de $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/MAPbI}_3$ corroborando la presencia de la fase cristalina de la perovskita y el MOF

5.2.2.2. Película delgada de Spiro-MeOTAD

La HTL se preparó disolviendo 72,3 mg de Spiro-MeOTAD, 28,8uL de ter-butilpiridina y 17,5uL de una solución de 520 mg / mL de Li-TFSI en acetonitrilo en 1 mL de clorobenceno. La solución resultante se depositó sobre la capa de perovskita a 4000 RPM durante 20 seg.

5.2.2.3. Crecimiento del contacto superior.

Los dispositivos se terminaron con el crecimiento de 120 nm de Au por evaporación térmica al vacío ($P_{back} = 10^{-6}$ torr) a una tasa constante de $0,5\text{\AA}/\text{seg}$. (Figura 5.7)

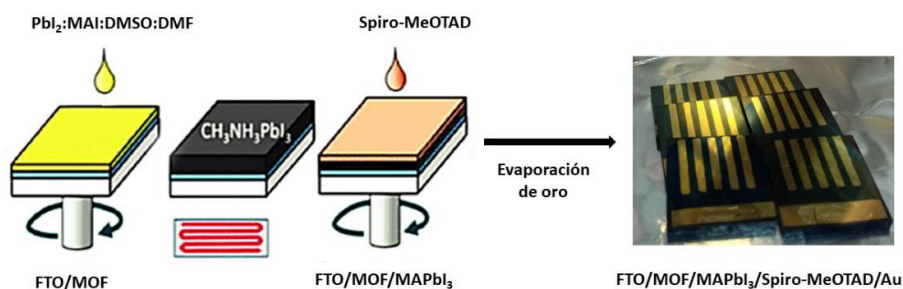


Figura 5.7. Esquema de fabricación de PSC basadas en MOF como ETL.

5.2.3. Parámetros fotovoltaicos.

Las PSC se fabricaron empleando películas de MOF puras como ETL. Dichas celdas con una estructura de tipo *n-i-p* se fabricaron en la siguiente arquitectura: FTO/MOF/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au como se muestra en la Figura 5.8a. Además, la Figura 5.8b muestra la vista lateral SEM de los crecimientos reales de la capa. La diferente morfología y el tamaño y la forma de los cristales de las películas de MOF se pueden observar en las imágenes SEM, donde el MOF de Ti muestra cristales bastante más pequeños y homogéneos que el compuesto de Fe (capítulo 3). Los esquemas de la alineación del nivel de energía de la celda solar se presentan en la Figura 5.5. Los niveles de energía de los MOF se obtuvieron de los valores de la literatura y confirman que la posición de la banda conductora es adecuada para la extracción de electrones de la capa MAPbI₃ y la inyección en el electrodo FTO. La banda de conducción de MOF Fe se estimó a partir de la banda de conducción de la base Fe₂O₃.

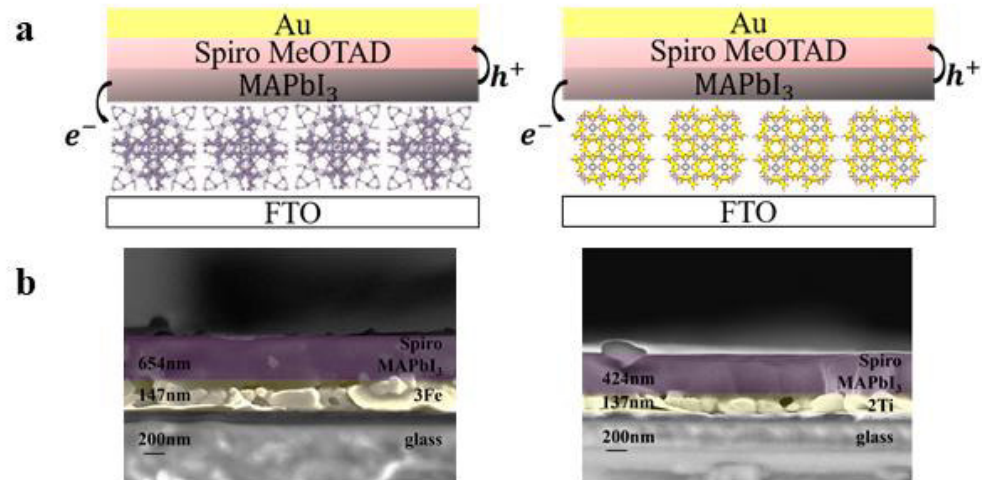


Figura 5.8. (a): representación de la estructura del dispositivo de la PSC que incorpora NH₂-MIL-101(Fe) (izquierda) y NH₂-MIL-125(Ti) (derecha). (b): imágenes SEM de vista lateral de los crecimientos de capa de dispositivo correspondientes que contienen ETL (Fe) y (Ti).

Con el fin de establecer el mejor espesor de película para optimizar la fotoconversión solar, se fabricaron diferentes dispositivos para aumentar los ciclos de deposición de MOF (El número de ciclos depositados por *spin coating* se nombrarán como #nMe (#n: número de ciclos y Me: Fe o Ti) y #xEtMe será la nomenclatura para describir el número de ciclos depositados por epitaxia líquida. Los parámetros fotovoltaicos de las celdas de los MOF de Ti y Fe muestran una marcada dependencia con el espesor de la película (Figura 5.9). Todos los parámetros de rendimiento se presentan en la Tabla 5.1 para ambas configuraciones de celdas.

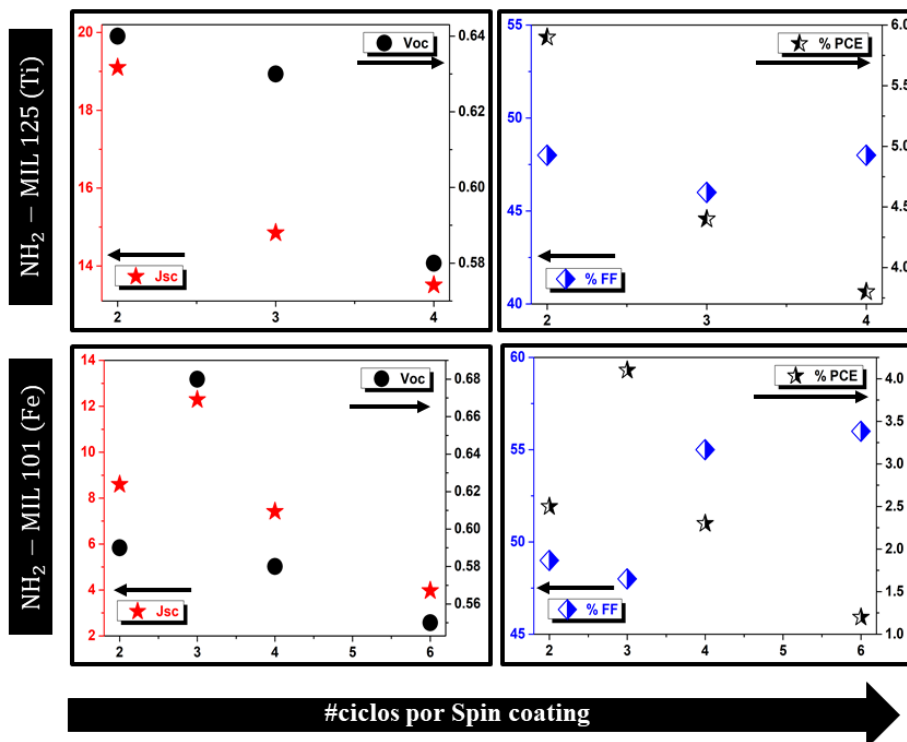


Figura 5.9. Parámetros fotovoltaicos de dispositivos FTO/ETL-n MOF /MAPbI₃/Spiro-MeOTAD /Au con diferente número de ciclos por spin coating (n) bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

Tabla 5.1. Parámetros fotovoltaicos de dispositivos FTO/nTi o nFe/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au en reversa, con diferente número de ciclos por spin coating (n) bajo iluminación estándar 1 sol AM 1,5G. También se informa la rugosidad de las películas de MOF, la resistencia en paralelo (Rsh) y la resistencia en serie (Rs).

#n	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Rugosidad ^a (nm)	Rsh ^b (Ω*cm ²)	Rs ^c (Ω*cm ²)
2Ti	19,10	0,64	48	5,9	36,25	131,68	0,37
3Ti	14,85	0,63	46	4,4	42,10	102,06	0,57
4Ti	13,51	0,58	48	3,8	53,77	1145,1	1,64
2Fe	8,6	0,59	49	2,5	56,47	2,01x10 ⁸	1,97
3Fe	12,29	0,68	48	4,1	47,71	618,20	0,66
4Fe	7,42	0,58	55	2,3	50,85	1,00x10 ¹⁶	0,42
6Fe	3,97	0,55	56	1,2	62,87	4,63x10 ¹⁰	0,02

a: Análisis de imágenes de AFM, b y c: calculado a partir de la aproximación de un doble diodo de las curvas J-V

El análisis se presenta para las mediciones inversas de J - V donde se encuentra un efecto de histéresis para todos los casos, como se puede observar en las Figuras 5.10 y 5.11. Para los dispositivos de Ti, hay un deterioro del rendimiento de la celda para un mayor número de ciclos por *spin coating*. El V_{oc} de los dispositivos 2Ti y 3Ti es bastante similar, pero se reduce significativamente para la celda 4Ti. Por el contrario, la J_{sc} solo se reduce significativamente de 2Ti a 3Ti, mientras que el FF no se ve afectado drásticamente. La rugosidad aumenta con el número de ciclos por *spin coating* y puede explicar la reducción del V_{oc} debido a una mayor recombinación en la interfaz. La disminución de J_{sc} con el grosor del *MOF* de Ti puede ser el resultado de una mayor absorción de la capa de *MOF* en la región visible del espectro según se reporta en la Figura 2.7, al no observarse un aumento o una caída significativos de la R_s en el FF . A pesar de que se espera que el aumento de espesor disminuya la conductividad de la capa de *MOF*, la ligera dependencia de R_s con el aumento del número de ciclos parece indicar una disminución irrelevante de la conductancia dentro de los espesores estudiados. Para el *MOF* de Fe, la dependencia con el espesor de la película *ETL* es diferente a la dependencia observada para el *MOF* de Ti (Figura 5.9). La máxima eficiencia se logra para el tercer ciclo (3Fe) depositado por *spin coating*. Para observar una tendencia clara de los parámetros del dispositivo, también se realizaron celdas solares que contienen 6 capas de *MOF*.

Como se discutió en el capítulo 3, las películas de *MOF* de Fe se vuelven homogéneas solo después de 3 ciclos, mientras que el *MOF* de Ti logra una película homogénea con 2 ciclos, lo que puede ser el origen de los diferentes rendimientos. La película de 2Fe no cubre completamente el sustrato y puede causar una recombinación no deseada, lo que reduce el V_{oc} . La J_{sc} aumenta de 2Fe a 3Fe a medida que la capa de *MOF* se vuelve homogénea cubriendo toda la superficie del sustrato y, por lo tanto, aumenta la eficiencia de la recolección de carga. Con más número de ciclos la J_{sc} disminuye de la misma manera que el *MOF* de Ti debido a la mayor absorción de una parte de la luz visible que no puede alcanzar la perovskita para la generación de carga. El V_{oc} también es máximo para el 3Fe que corresponde al mínimo de la rugosidad de la película (Tabla 5.1), y luego cae con el aumento del número de depósitos a medida que aumenta la rugosidad. De manera similar, para la respuesta del *MOF* de Ti no se observa un aumento de la resistencia en serie con el grosor de *MOF*, en realidad cae con el aumento del número de ciclos y podríamos inferir que no hay una disminución significativa de la conductividad de la capa de *MOF*.

Las curvas J - V medidas en ambos sentidos de polarización, *reverse (RV)* y *forward (FW)*, se muestran en la Figura 5.10 y 5.11, Si observamos detalladamente las curvas en *RV*, se logra concluir que la máxima eficiencia alcanzada por los *MOF* de Ti es cuando el dispositivo tiene 2

ciclos de crecimiento, alcanzando una eficiencia de 5,9% mientras que para 3 ciclos del material a base de Fe la PCE es de 4,1% (ver Tabla 5.1 y Figura 5.13). El MOF de Ti tiene mayor PCE debido posiblemente a la mejor cristalización de la MAPbI₃ favorecida por el tamaño de poros, el cual es más grande. El MOF de Ti muestra tener mesoporos y se observa un comportamiento bimodal (3,8-40nm) mientras que el MOF de Fe presenta microporos (1,58nm) (ver Tabla 3.1). Se ha descrito que para el TiO₂, la porosidad induce propiedades electrónicas mejoradas de la perovskita y, por lo tanto, dispositivos de mejor rendimiento.²⁶⁷

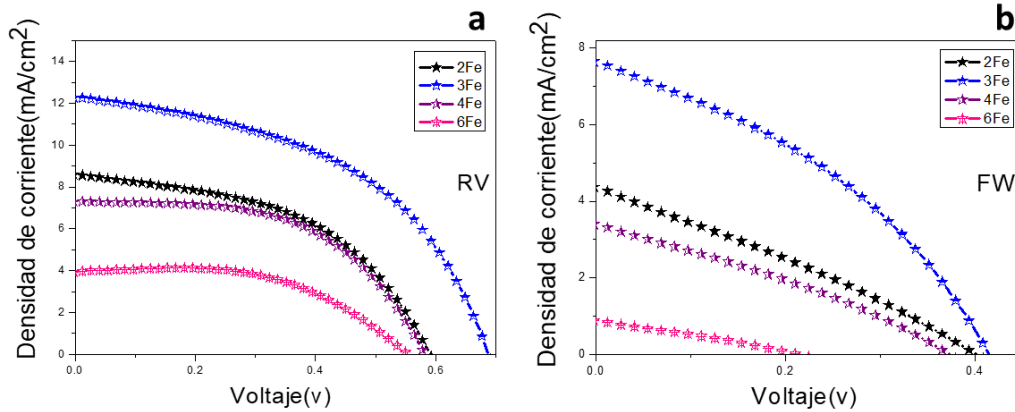


Figura 5.10. (a) Curvas J-V medidas en reverse (RV) y (b) forward (FW) de dispositivos FTO/nFe/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au con diferente número de ciclos por spin coating (n) bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

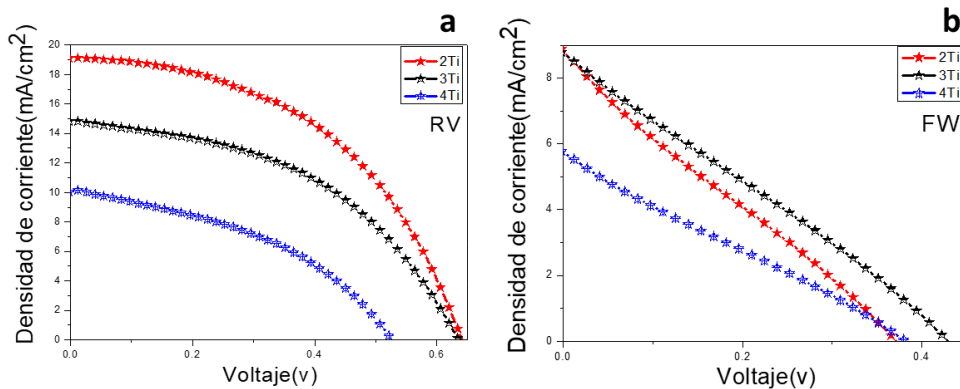


Figura 5.11. (a) Curvas J-V medidas en reverse (RV) y (b) forward (FW) de dispositivos FTO/nTi/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au con diferente número de ciclos por spin coating (n) bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

Se compararon estos resultados con la PSC convencional que emplea TiO₂ como ETL. Este dispositivo “control” produce un PCE de ~ 10% (ver figura 5.12). Si bien los resultados con MOF

como ETL son menos eficientes que las celdas control, los resultados obtenidos son promisorios ya que se obtienen eficiencias razonables para una arquitectura más simple que reemplaza al TiO_2 por películas de *MOF*. Estos dispositivos no se suman una capa de bloqueo (densa) entre el sustrato y la *ETL*, lo cual permitiría optimizar las eficiencias. En resumen, aún hay caminos de mejora que podrían elevar aún más las eficiencias y quedan como trabajo pendiente a futuro.

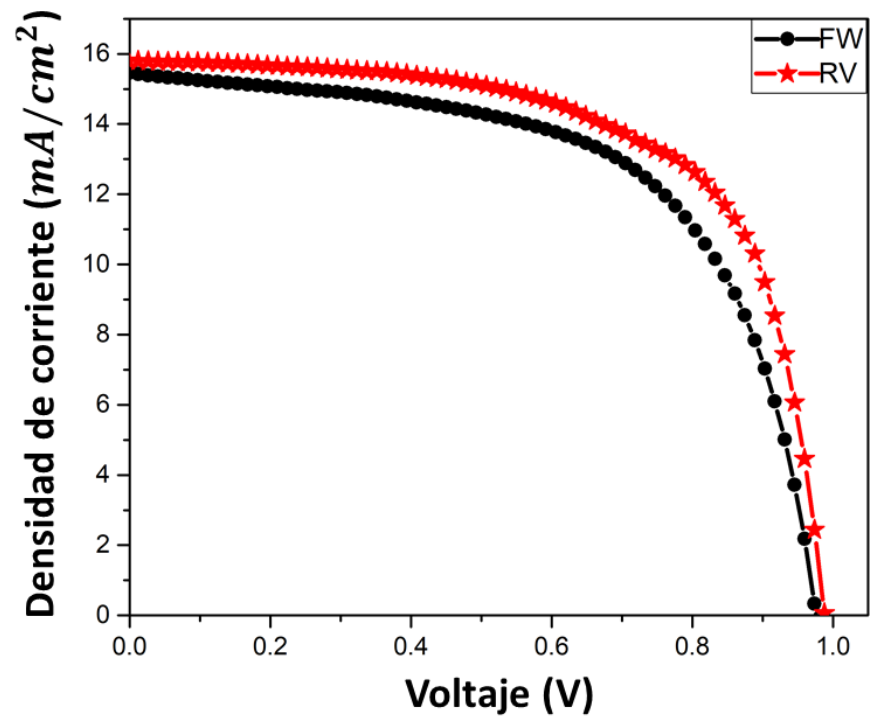


Figura 5.12. Curvas J-V de dispositivos $\text{FTO}/c\text{-TiO}_2/m\text{-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

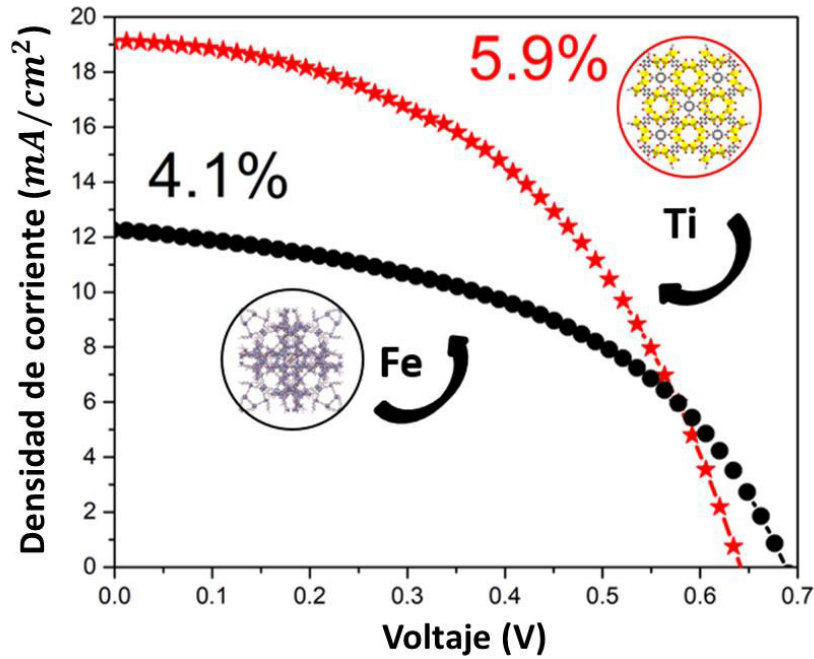


Figura 5.13. curvas J-V en reversa $FTO/3Fe/MAPbI_3/Spiro-MeOTAD/Au$ y $FTO/2Ti/MAPbI_3/Spiro-MeOTAD/Au$ estos dispositivos se fabricaron con depósitos de MOF por spin coating bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

También se implementó el crecimiento de películas por epitaxia líquida con el fin de evaluar el efecto de reducir la rugosidad de la película sobre la respuesta de las celdas solares, ya que una elevada rugosidad podría ir en detrimento del rendimiento general del dispositivo. Las películas epitaxiales de MOF de Fe se crecieron por epitaxia líquida según se menciona en el capítulo 2. La figura 5.14. muestra la respuesta J-V para dos dispositivos con diferente número de ciclos. Observamos que la fotocorriente es significativamente mayor para el dispositivo con la película más gruesa.

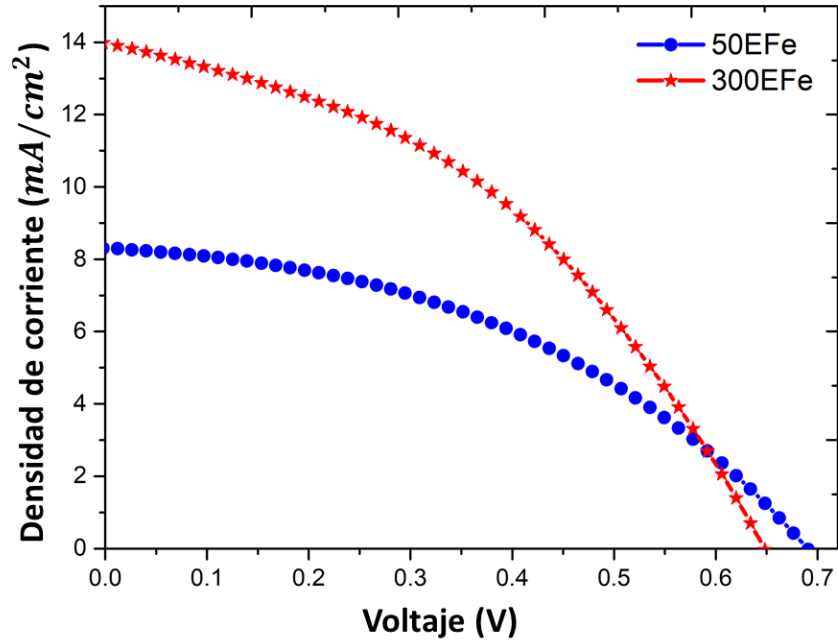


Figura 5.14. Curvas J-V medidas en reversa (RV) de dispositivos FTO/nFe/ MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au con diferente número de ciclos depositados por epitaxia líquida, bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

Debe tenerse en cuenta que la transferencia de material al sustrato es menos eficiente que por *spin coating* y se necesitan 300 ciclos para lograr una película con un espesor similar al del 3Fe. Mientras que el J_{sc} y el V_{oc} de la muestra con 300EFe son similares a la fabricación promovida por *spin coating*, el FF se ve afectado principalmente por la R_{sh} que es sustancialmente menor (ver Tabla 5.2). Una R_{sh} baja implica la pérdida de corriente por caminos indeseables distintos a los de los contactos coplanares de la celda. La disminución de la R_{sh} se percibe en la deriva que se observa en la curva I-V a tensión 0 ó negativa, donde las corrientes deberían ser constantes. Aunque la rugosidad de la película *MOF* se reduce con el crecimiento por epitaxia líquida, las pérdidas eléctricas del dispositivo se ven reflejadas en la baja R_{sh} , esto dificulta el desempeño de los dispositivos resultantes. Aunque los parámetros de las celdas de los dispositivos *PSC* fabricados con crecimiento epitaxial no son extraordinariamente buenos, esta es la primera demostración que las películas *MOF* se pueden fabricar cuidadosamente y epitaxialmente para aplicarse en energía solar con un rendimiento aceptable en las celdas.

Tabla 5.2. Parámetros fotovoltaicos de dispositivos FTO/nE Fe/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au en reversa, con diferente número de ciclos 50 y 300 ciclos de deposición de epitaxia líquida bajo iluminación estándar 1 sol AM 1,5G. También se informa la rugosidad de las películas de MOF, la resistencia en paralelo (Rsh) y la resistencia en serie (Rs).

a: de imágenes AFM

b y c: calculados a partir del ajuste de doble diodo

#Fe	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Rugosidad ^a (nm)	Rsh ^b (Ω*cm ²)	Rs ^c (Ω*cm ²)
50E	8,29	0,69	42	2,4	19,30	4,50x10 ¹⁷	13,17
300E	13,98	0,64	41	3,8	21,00	82,02	0,09

Como se mencionó en el capítulo 2 y 3, se evaluó la estabilidad e influencia en la cristalinidad a los tratamientos térmicos de los MOF como ETL. Se encontró que la cristalinidad es significativamente importante, ya que, si la película es sometida a un tratamiento térmico post-sintético, ésta no sólo pierde la cristalinidad como se observó en el GIXRD, sino que deja de ser un material que promueve la correcta cristalización de la capa de perovskita superior, traduciendo esto en dispositivos fotovoltaicos con menor PCE como se observa en la Figura 5.15. para dispositivos con 2Ti. En consecuencia, el rendimiento del dispositivo tratado térmicamente se ve reducido; aunque el V_{oc} se mantiene casi invariable, la J_{sc} cae drásticamente, indicando así la dificultad para extraer carga del nuevo material amorfizado. Se propone entonces que la mejor ruta para crecer y aplicar los MOF como materiales para ETL es aquella en donde no se involucra pasos de tratamientos térmicos antes de depositar la perovskita.

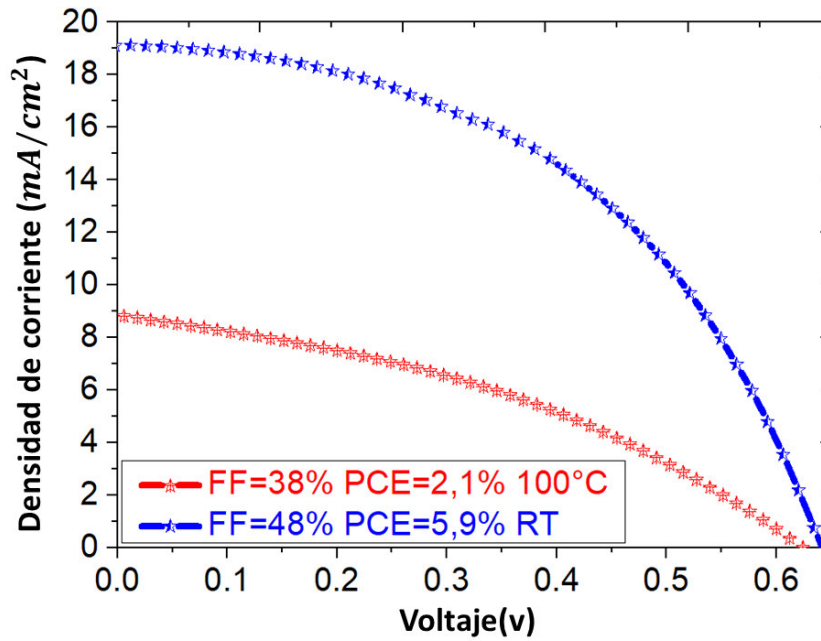


Figura 5.15. Curvas J-V en reversa de dispositivos con 2Ti con diferente tratamiento térmico: Temperatura ambiente (RT) y a 100°C, los dispositivos se fabricaron con depósitos de MOF por spin coating bajo iluminación de 1 sol AM1,5G.

5.2.4. Eficiencia cuántica.

Las curvas EQE para los dispositivos $FTO/300EFe/MAPbI_3/Spiro-MeOTAD/Au$ y $FTO/3Fe/MAPbI_3/Spiro-MeOTAD/Au$ se presentan en la Figura 5.16. Ambos dispositivos funcionan de manera similar, logrando PCE de 4,1% para la película crecida por spin coating y 3,8% para la película epitaxial (ver Tablas 5.1. y 5.2). La medida EQE revela que el origen de los fotoportadores es diferente para ambos dispositivos.

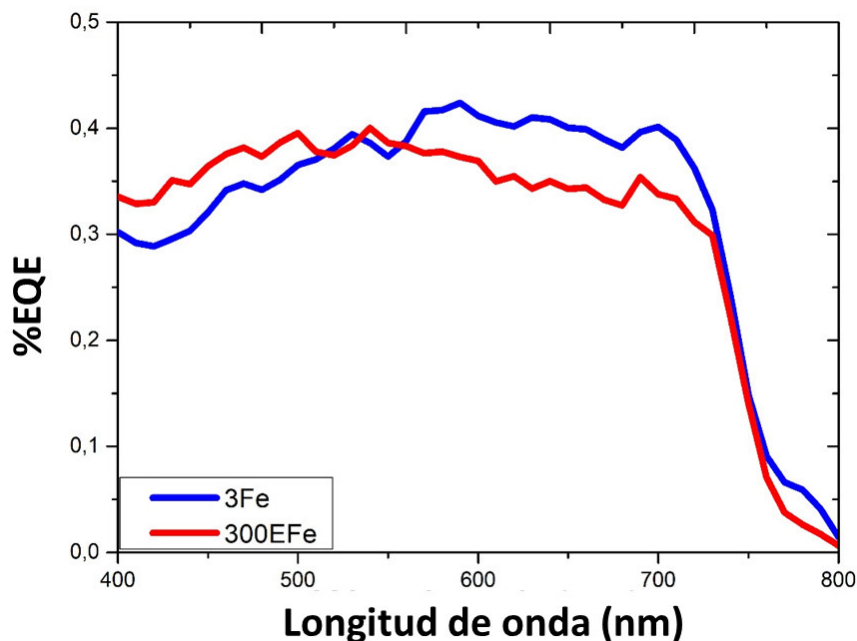


Figura 5.16. Eficiencia cuántica externa de dispositivos FTO/300EFe/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au y FTO/3Fe/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au.

Para el dispositivo 300EFe, la curva *EQE* es bastante plana con eficiencias mejoradas en la región UV cercana y menor respuesta para longitudes de onda más altas, lo que sugiere que los portadores fotogenerados en el seno de la perovskita se pierden por recombinación o bien por una reducción del número de fotones que llegan a la película MAPbI₃ debido a la absorción por la película *MOF*. La primera razón podría ser posible por un mala calidad de la película de perovskita debido a una cristalización inferior sobre una superficie no porosa como se mencionó anteriormente.²⁶⁷ Por el contrario, para el dispositivo 3Fe, la respuesta en la región de baja energía donde la perovskita presenta su máxima absorción se potencia y cae a eficiencias más bajas para longitudes de onda por debajo de 550 nm en el región de alta energía del espectro. Esta respuesta sugiere que la calidad de la película MAPbI₃ se mejora para las películas depositadas en la película de *MOF* fabricada por *spin coating* debido a la mayor rugosidad que compensa la baja porosidad del *MOF* de Ti y permite una mejor cristalización de perovskita. Sin embargo, la pérdida en la calidad del *MOF* de la película fabricada por *spin coating* produce una reducción de los portadores fotogenerados por fotones de alta energía que, en general, disminuye el *J_{sc}*.

Cabe mencionar que la integral de la *EQE* arroja valores de *J_{sc}* un poco por encima de los obtenidos para 1 sol AM1,5G, el *J_{sc}* integrado para el dispositivo 300EFe es aún mayor que el

dispositivo 3Fe, 14,57 y 13,95 mA/cm², respectivamente, como se observó para las mediciones J-V (13,98 mA/cm² para el 300EFe y 12,29 mA/cm² para el 3Fe).

En la Figura 5.17 se observa la distribución de la reproducibilidad de los dispositivos fabricados, se observa una baja variabilidad de las PCE a pesar de los cambios de las condiciones climáticas que afectan los crecimientos de las perovskitas. Pero en general las eficiencias de las celdas se mantienen en +/- 0,5% de PCE

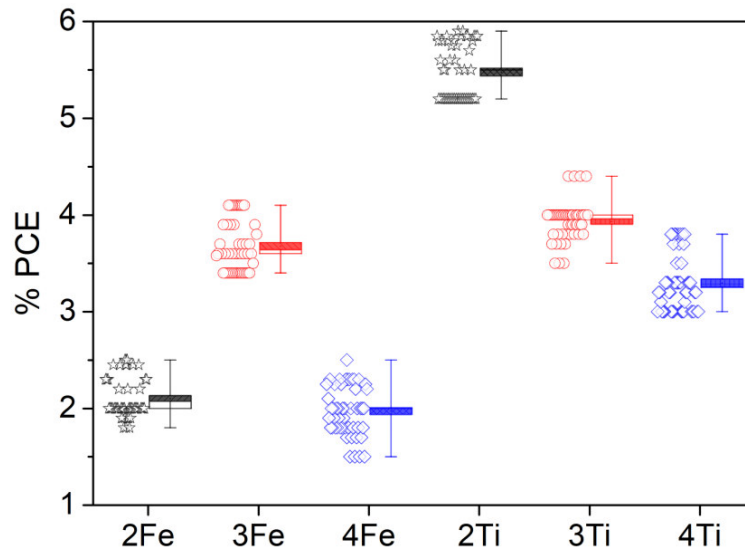


Figura 5.17. La distribución estadística de PCE de dispositivos con MOF como ETL en PSC.

5.3. Conclusiones.

Después de haber estudiado el uso de *MOF* en celdas solares y haber observado el potencial que tenían en particular los *MOF* 3D para aplicaciones fotovoltaicas se exploraron compuestos que puedan simplificar las configuraciones de diferentes tecnologías fotovoltaicas como *PSC*.

Esta tesis muestra una clara evidencia del potencial que tienen este tipo de materiales como *CTL* en *PSC*. Se sintetizaron nanocristales de *MOF* en polvo $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ y $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ y se fabricaron películas por *spin coating* y por métodos epitaxiales. Tanto el polvo como las películas se caracterizaron por diferentes técnicas con el fin de observar las diferentes propiedades morfológicas y ópticas de ambos materiales. Mientras que el *MOF* basado en Ti produce cristales granulares con comportamiento bimodal y poros más grandes, el *MOF* basado en Fe presenta estructuras en forma de poliedro con microporosidad. Estas propiedades estructurales junto con la capacidad de formar películas homogéneas determinan el rendimiento de las celdas solares fabricadas con ambas estrategias sintéticas, aplicadas como *ETL*. La función principal de las películas de *MOF* es recopilar los electrones de la película de perovskita e inyectarlos en el electrodo inferior (FTO). Sin embargo, también juegan un papel crucial en la cristalización de la capa de perovskita, ya que determina la calidad optoelectrónica de la capa fotoactiva y tienen un gran impacto en los parámetros fotovoltaicos. Por lo tanto, la morfología de la película de *MOF* afecta en gran medida el rendimiento general del dispositivo. Con esta tesis reportamos que no solo la naturaleza porosa del *MOF* afecta la fotoconversión del dispositivo (el *MOF* (Ti) resulta en celdas más eficientes que las del *MOF* (Fe)), pero también la calidad de la rugosidad de la película es relevante al encontrarse diferentes respuestas para películas particuladas fabricadas por epitaxia líquida y *spin coating* del mismo *MOF*.

6. Conclusiones generales y perspectivas

En esta Tesis se abordó el estudio de sistemas formados a partir de *MOF*, analizando su comportamiento en dispositivos electrónicos, celdas solares de *MOF* y su rol dentro de celdas solares de perovskita. Las películas delgadas de estos materiales se sintetizaron a partir de rutas de crecimientos suaves como lo es la inmersión de la solución madre, *spin coating* y epitaxia líquida. Una gran variedad de *MOFs* exhiben buenas capacidades de movilidad de portadores, conversión de luz y recolección de energía, haciéndolos candidatos para aplicaciones que involucren la microelectrónica y dispositivos optoelectrónicos.

Inicialmente el estudio descrito en esta tesis aborda el desafío de realizar crecimientos de películas delgadas de *MOF* sobre sustratos metálicos o transparentes, con el fin de conocer las condiciones sintéticas necesarias y adecuadas para la aplicación de estos compuestos en determinadas configuraciones de dispositivos electrónicos.

Para conocer el comportamiento o rendimiento de los materiales descritos en la tabla 2.1 como dispositivos memristivos se fabricaron las configuraciones: Zn/*MOF*/Au, Si/Zn/*MOF*/Au y Si/Co/*MOF*/Au; en las cuales se variaron las dimensionalidades (3 y 2D para *MOF*, 1D para polímeros y 0D para complejos) de los compuestos a estudiar. Los dispositivos fabricados con *MOF* 3D mostraron ser los más homogéneos y con respuesta preponderante como *ReRAM*. Se observó un comportamiento bipolar para estas configuraciones al estimularse con polaridades alternas de corriente. Por otro lado, los poros de los *MOF* pueden ayudar a promover el comportamiento conductor de estos materiales, por lo tanto, se estudió la modulación química de las propiedades eléctricas por las moléculas contenidas en los poros de estos compuestos; por lo tanto se evaluó su respuesta a condiciones residuales de síntesis y cómo influyen los tratamientos post-sintéticos (intercambio de moléculas residuales de síntesis por MeOH, tratamiento térmico suave a 60°C y la combinación del secado suave (60°C) con el llenado de los poros con MeOH) en la modulación de la conmutación resistiva de estos materiales. La configuración de Zn/ZIF-67(60°C+MeOH) /Au fue la más sobresaliente de los dispositivos fabricados sobre sustratos metálicos de Zn y arrojó un interesante %ON/OFF de 72,23%, con una estabilidad de 122 ciclos en 640seg de estímulo eléctrico. En contraste, los dispositivos sobre Si/Co mostraron un sugerente comportamiento y abren la posibilidad de integrar este tipo de materiales a la industria electrónica. Además, se logró establecer una relación entre la estabilidad de por lo menos un estado y homogeneidad de la superficie donde se crecen las películas, dando lugar a dispositivos con LRS estables y %ON/OFF de 879,97%, en 107 ciclos durante 1200seg. Los cambios de resistencia en los materiales llevaron a analizar los posibles

mecanismos de conducción involucrados en estos materiales, encontrándose la formación de filamentos conductores formados a partir de la migración de iones de los electrodos y apilamiento de los huéspedes, generando así caminos conductores. Estas rutas conductoras se pueden clasificar como óhmica y limitadas por la carga espacial.

En aplicaciones fotovoltaicas se exploró el potencial de estos materiales (Tabla 2.2 y sección 2.7.2.3) para ser parte de distintas configuraciones: celdas solares de hetero-juntura *MOF*, celdas solares con *MOF* como intrínseco y en celdas solares de perovskita. La mejor respuesta fotovoltaica fue aquella en donde se usaba este tipo de materiales como ETL en *PSC*. Los compuestos a estudiar son aquellos *MOF* que provienen del ligando 2-aminotereftálico (NH_2 -MIL-101(Fe) y NH_2 -MIL-125(Ti)). El *MOF* basado en Ti produce cristales granulares con comportamiento bimodal y poros más grandes, mientras que el *MOF* de Fe presenta estructuras en forma de poliedro con microporosidad. Estas propiedades estructurales junto con la capacidad de formar películas homogéneas por *spin coating* y epitaxia líquida determinan el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos. La función principal de las películas de *MOFs* es recopilar los electrones de la película de perovskita e inyectarlos en el electrodo inferior (FTO). Sin embargo, también juegan un papel crucial en la cristalización de la capa de perovskita, ya que determinan la calidad optoelectrónica de la capa fotoactiva y tienen un gran impacto en los parámetros fotovoltaicos. Por lo tanto, la morfología de la película de *MOF* afecta en gran medida el rendimiento general del dispositivo. Las celdas de estructura *FTO/MOF/MAPI/Spiro-ometad/Au* se fabricaron bajo condiciones ambientales, controlando la humedad dentro de la cámara de *spin coating*. Se evaluó la eficiencia del dispositivo por medio de curvas *J-V* bajo iluminación estándar AM1,5. Dando lugar a eficiencias de 4.1% en las películas delgadas particuladas y 3.8% en los crecimientos epitaxiales del *MOF* en los dispositivos fotovoltaicos. Este estudio es el primero documentado en donde se aplica un *MOF* de Fe como *ETL* en una celda solar de perovskita con resultados prometedores. Aunque las eficiencias no fueron excesivamente altas, es un primer paso muy prometedor y es un enfoque para demostrar el uso de estos materiales como la *ETL* en una arquitectura de solo 3 capas.

En términos generales hemos mostrado que la combinación de las técnicas utilizadas en este trabajo tiene gran potencial para analizar las propiedades eléctricas y ópticas a diferentes películas delgadas de *MOFs* desarrolladas en esta tesis. Será interesante aprovechar esta sinergia en diversos experimentos en el futuro que permitan aportar a la comprensión y el desarrollo de tecnologías basadas en esta clase de nanomateriales.

7. Referencias

1. Tomic, E. A. Thermal stability of coordination polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* (1965) doi:10.1002/app.1965.070091121.
2. Safaei, M. *et al.* A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (2019) doi:10.1016/j.trac.2019.06.007.
3. Qi, Y., Luo, F., Che, Y. & Zheng, J. Hydrothermal synthesis of metal-organic frameworks based on aromatic polycarboxylate and flexible bis(imidazole) ligands. *Cryst. Growth Des.* (2008) doi:10.1021/cg700758c.
4. Furukawa, H. *et al.* Isorecticular expansion of metal-organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals. *Inorg. Chem.* (2011) doi:10.1021/ic201376t.
5. Wang, Y., Rui, M. & Lu, G. Recent applications of metal-organic frameworks in sample pretreatment. *Journal of Separation Science* (2018) doi:10.1002/jssc.201700401.
6. Morris, R. E. & Bu, X. Induction of chiral porous solids containing only achiral building blocks. *Nature Chemistry* (2010) doi:10.1038/nchem.628.
7. Cheetham, A. K., Férey, G. & Loiseau, T. Open-framework inorganic materials. *Angewandte Chemie - International Edition* (1999) doi:10.1002/(sici)1521-3773(19991115)38:22<3268::aid-anie3268>3.0.co;2-u.
8. Butova, V. V, Soldatov, M. A., Guda, A. A., Lomachenko, K. A. & Lamberti, C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ. Chem. Rev.* (2016) doi:10.1070/rcr4554.
9. Feng, L., Wang, K. Y., Willman, J. & Zhou, H. C. Hierarchy in Metal-Organic Frameworks. *ACS Cent. Sci.* (2020) doi:10.1021/acscentsci.0c00158.
10. Biondi, C., Bonamico, M., Torelli, L. & Vaciago, A. On the structure and water content of copper(II) tricyanomethanide. *Chem. Commun.* (1965) doi:10.1039/C19650000191.
11. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* (1999) doi:10.1038/46248.
12. Diercks, C. S., Kalmutzki, M. J., Diercks, N. J. & Yaghi, O. M. Conceptual Advances from Werner Complexes to Metal-Organic Frameworks. *ACS Cent. Sci.* (2018)

doi:10.1021/acscentsci.8b00677.

13. Férey, C. *et al.* Chemistry: A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* (2005) doi:10.1126/science.1116275.
14. Cavka, J. H. *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.* (2008) doi:10.1021/ja8057953.
15. Serre, C. *et al.* Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks. *Science* (2007) doi:10.1126/science.1137975.
16. Luo, Y., Ahmad, M., Schug, A. & Tsotsalas, M. Rising Up: Hierarchical Metal–Organic Frameworks in Experiments and Simulations. *Advanced Materials* (2019) doi:10.1002/adma.201901744.
17. Diring, S., Furukawa, S., Takashima, Y., Tsuruoka, T. & Kitagawa, S. Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in nano/micro regimes. *Chem. Mater.* (2010) doi:10.1021/cm101778g.
18. Kong, X. *et al.* Mapping of functional groups in metal-organic frameworks. *Science* (2013) doi:10.1126/science.1238339.
19. Feng, L. *et al.* Imprinted Apportionment of Functional Groups in Multivariate Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* (2019) doi:10.1021/jacs.9b06917.
20. Deng, H. *et al.* Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks. *Science* (2010) doi:10.1126/science.1181761.
21. Shen, K., Chen, X., Chen, J. & Li, Y. Development of MOF-Derived Carbon-Based Nanomaterials for Efficient Catalysis. *ACS Catalysis* (2016) doi:10.1021/acscatal.6b01222.
22. Mahmood, A., Guo, W., Tabassum, H. & Zou, R. Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Electrocatalysis. *Adv. Energy Mater.* (2016) doi:10.1002/aenm.201600423.
23. Gao, Q., Xu, J. & Bu, X. H. Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. *Coordination Chemistry Reviews* (2019) doi:10.1016/j.ccr.2018.03.015.
24. Dhaka, S. *et al.* Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. *Coordination Chemistry Reviews* (2019)

doi:10.1016/j.ccr.2018.10.003.

25. He, Y. *et al.* Metal-organic framework-derived nanomaterials in environment related fields: Fundamentals, properties and applications. *Coordination Chemistry Reviews* (2021) doi:10.1016/j.ccr.2020.213618.
26. Salunkhe, R. R., Kaneti, Y. V. & Yamauchi, Y. Metal-Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: Progress and Prospects. *ACS Nano* (2017) doi:10.1021/acsnano.7b02796.
27. Zhao, W. *et al.* Key Single-Atom Electrocatalysis in Metal—Organic Framework (MOF)-Derived Bifunctional Catalysts. *ChemSusChem* (2018) doi:10.1002/cssc.201801473.
28. Xie, Z., Tang, H. & Wang, Y. MOF-Derived Ni-Doped CoS₂ Grown on Carbon Fiber Paper for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem* (2019) doi:10.1002/celec.201801106.
29. Chen, Z., Qing, H., Zhou, K., Sun, D. & Wu, R. Metal-organic framework-derived nanocomposites for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Progress in Materials Science* (2020) doi:10.1016/j.pmatsci.2019.100618.
30. Liang, Z., Zhao, R., Qiu, T., Zou, R. & Xu, Q. Metal-organic framework-derived materials for electrochemical energy applications. *EnergyChem* (2019) doi:10.1016/j.enchem.2019.100001.
31. Jia, J. *et al.* Twelve-connected porous metal-organic frameworks with high H₂ adsorption. *Chem. Commun.* (2007) doi:10.1039/b614254k.
32. Rubio-Martinez, M. *et al.* New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chemical Society Reviews* (2017) doi:10.1039/c7cs00109f.
33. Tao, A. R., Habas, S. & Yang, P. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small* (2008) doi:10.1002/smll.200701295.
34. Hu, S. *et al.* Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron. *CrystEngComm* (2014) doi:10.1039/c4ce01545b.
35. Lo, Y., Lam, C. H., Chang, C. W., Yang, A. C. & Kang, D. Y. Polymorphism/pseudopolymorphism of metal-organic frameworks composed of zinc(II) and 2-methylimidazole: Synthesis, stability, and application in gas storage. *RSC Adv.* (2016) doi:10.1039/c6ra19437k.

36. Liu, J. & Wöll, C. Surface-supported metal-organic framework thin films: Fabrication methods, applications, and challenges. *Chemical Society Reviews* (2017) doi:10.1039/c7cs00315c.
37. Yassine, O. *et al.* H₂S Sensors: Fumarate-Based fcu-MOF Thin Film Grown on a Capacitive Interdigitated Electrode. *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2016) doi:10.1002/anie.201608780.
38. Sapsanis, C. *et al.* Insights on capacitive interdigitated electrodes coated with MOF thin films: Humidity and VOCs sensing as a case study. *Sensors (Switzerland)* (2015) doi:10.3390/s150818153.
39. Bouchaala, A. *et al.* Nonlinear-based MEMS sensors and active switches for gas detection. *Sensors (Switzerland)* (2016) doi:10.3390/s16060758.
40. Chernikova, V., Shekhah, O. & Eddaoudi, M. Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016) doi:10.1021/acsami.6b04701.
41. Gómez Andrade, V. A. *et al.* Fe and Ti metal-organic frameworks: Towards tailored materials for photovoltaic applications. *Appl. Mater. Today* (2021) doi:10.1016/j.apmt.2020.100915.
42. Foltyn, S. R. *et al.* Materials science challenges for high-temperature superconducting wire. *Nature Materials* (2007) doi:10.1038/nmat1989.
43. Liu, J. *et al.* Film Quality and Electronic Properties of a Surface-Anchored Metal-Organic Framework Revealed by using a Multi-technique Approach. *ChemElectroChem* (2016) doi:10.1002/celec.201500486.
44. Clough, A. J., Yoo, J. W., Mecklenburg, M. H. & Marinescu, S. C. Two-dimensional metal-organic surfaces for efficient hydrogen evolution from water. *J. Am. Chem. Soc.* (2015) doi:10.1021/ja5116937.
45. Downes, C. A., Clough, A. J., Chen, K., Yoo, J. W. & Marinescu, S. C. Evaluation of the H₂ Evolving Activity of Benzenehexathiolate Coordination Frameworks and the Effect of Film Thickness on H₂ Production. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2018) doi:10.1021/acsami.7b15969.
46. Campbell, M. G., Sheberla, D., Liu, S. F., Swager, T. M. & Dincă, M. Cu₃(hexaiminotriphenylene)₂: An electrically conductive 2D metal-organic framework

- for chemiresistive sensing. *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2015)
doi:10.1002/anie.201411854.
47. Smith, M. K. & Mirica, K. A. Self-Organized Frameworks on Textiles (SOFT): Conductive Fabrics for Simultaneous Sensing, Capture, and Filtration of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* (2017) doi:10.1021/jacs.7b08840.
 48. Sheberla, D. *et al.* Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat. Mater.* (2017) doi:10.1038/nmat4766.
 49. Shinde, S. S. *et al.* Unveiling dual-linkage 3D hexaminobenzene metal-organic frameworks towards long-lasting advanced reversible Zn-air batteries. *Energy Environ. Sci.* (2019) doi:10.1039/c8ee02679c.
 50. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 8th edition. *Wiley Sons, New York, NY* (2004).
 51. Sun, L., Campbell, M. G. & Dinca, M. Electrically Conductive Porous Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie - International Edition* (2016)
doi:10.1002/anie.201506219.
 52. Robin, M. B. & Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* vol. 10 247–422 (1968).
 53. Mott, N. F., Davis, E. A. & Weiser, K. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. *Phys. Today* (1972) doi:10.1063/1.3071145.
 54. Robertson, J. H. Electronic properties of doped semiconductors by B. I. Shklovskii and A. L. Efros. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* (1985)
doi:10.1107/s0108767385000460.
 55. Mataré, H. F. Carrier transport at grain boundaries in semiconductors. *J. Appl. Phys.* (1984) doi:10.1063/1.333793.
 56. Shore, K. A. Electronic Processes in Non-crystalline Materials (Second Edition), by N.F. Mott and E.A. Davis. *Contemp. Phys.* (2014) doi:10.1080/00107514.2014.933254.
 57. Foster, M. E., Sohlberg, K., Allendorf, M. D. & Talin, A. A. Unraveling the Semiconducting/Metallic Discrepancy in Ni₃(HITP)₂. *J. Phys. Chem. Lett.* (2018)
doi:10.1021/acs.jpcllett.7b03140.
 58. Xie, L. S., Skorupskii, G. & Dinca, M. Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks.

Chemical Reviews (2020) doi:10.1021/acs.chemrev.9b00766.

59. Takaishi, S. *et al.* Electroconductive porous coordination polymer Cu[Cu(pdt)₂] composed of donor and acceptor building units. *Inorg. Chem.* (2009) doi:10.1021/ic802117q.
60. Narayan, T. C., Miyakai, T., Seki, S. & Dincă, M. High charge mobility in a tetrathiafulvalene-based microporous metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* (2012) doi:10.1021/ja3059827.
61. Kambe, T. *et al.* π -Conjugated nickel bis(dithiolene) complex nanosheet. *J. Am. Chem. Soc.* (2013) doi:10.1021/ja312380b.
62. Sun, L., Miyakai, T., Seki, S. & Dincă, M. Mn₂(2,5-disulfhydrylbenzene-1,4-dicarboxylate): A microporous metal-organic framework with infinite (-Mn-S) $_{\infty}$ chains and high intrinsic charge mobility. *J. Am. Chem. Soc.* (2013) doi:10.1021/ja4037516.
63. Sun, L., Hendon, C. H., Minier, M. A., Walsh, A. & Dincă, M. Million-fold electrical conductivity enhancement in Fe₂(DEBDC) versus Mn₂(DEBDC) (E = S, O). *J. Am. Chem. Soc.* (2015) doi:10.1021/jacs.5b02897.
64. Sun, L. *et al.* Is iron unique in promoting electrical conductivity in MOFs? *Chem. Sci.* (2017) doi:10.1039/c7sc00647k.
65. Aubrey, M. L. *et al.* Electron delocalization and charge mobility as a function of reduction in a metal-organic framework. *Nat. Mater.* (2018) doi:10.1038/s41563-018-0098-1.
66. Xie, L. S. *et al.* Tunable Mixed-Valence Doping toward Record Electrical Conductivity in a Three-Dimensional Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* (2018) doi:10.1021/jacs.8b03604.
67. Park, J. G. *et al.* Charge Delocalization and Bulk Electronic Conductivity in the Mixed-Valence Metal-Organic Framework Fe(1,2,3-triazolate)₂ (BF₄)_x. *J. Am. Chem. Soc.* (2018) doi:10.1021/jacs.8b03696.
68. Gándara, F. *et al.* Porous, conductive metal-triazolates and their structural elucidation by the charge-flipping method. *Chem. - A Eur. J.* (2012) doi:10.1002/chem.201103433.
69. Coropceanu, V. *et al.* Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews* (2007) doi:10.1021/cr050140x.

70. Zhang, X. *et al.* A cobalt(II) spin-crossover compound with partially charged TCNQ radicals and an anomalous conducting behavior. *Chem. Sci.* (2016) doi:10.1039/c5sc03547c.
71. Heintz, R. A. *et al.* New Insight into the nature of Cu(TCNQ): Solution routes to two distinct polymorphs and their relationship to crystalline films that display bistable switching behavior. *Inorg. Chem.* (1999) doi:10.1021/ic9812095.
72. Avendano, C., Zhang, Z., Ota, A., Zhao, H. & Dunbar, K. R. Dramatically different conductivity properties of metal-organic framework polymorphs of Tl(TCNQ): An unexpected room-temperature crystal-to-crystal phase transition. *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2011) doi:10.1002/anie.201100372.
73. Chen, D., Xing, H., Su, Z. & Wang, C. Electrical conductivity and electroluminescence of a new anthracene-based metal-organic framework with π -conjugated zigzag chains. *Chem. Commun.* (2016) doi:10.1039/c5cc09065b.
74. Haider, G. *et al.* Electrically Driven White Light Emission from Intrinsic Metal-Organic Framework. *ACS Nano* (2016) doi:10.1021/acsnano.6b03030.
75. Qu, L. *et al.* Porous Molecular Conductor: Electrochemical Fabrication of Through-Space Conduction Pathways among Linear Coordination Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* (2019) doi:10.1021/jacs.9b01717.
76. Kuang, X. *et al.* Supramolecular aggregation of a redox-active copper-naphthalenediimide network with intrinsic electron conduction. *Chem. Commun.* (2019) doi:10.1039/c8cc10269d.
77. Day, R. W. *et al.* Single Crystals of Electrically Conductive Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks: Structural and Electrical Transport Properties. *ACS Cent. Sci.* (2019) doi:10.1021/acscentsci.9b01006.
78. Skorupskii, G. *et al.* Efficient and tunable one-dimensional charge transport in layered lanthanide metal-organic frameworks. *Nat. Chem.* (2020) doi:10.1038/s41557-019-0372-0.
79. Miller, G. J. Book Review: Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures. By R. Hoffmann. *Angew. Chemie Int. Ed. English* (1989) doi:10.1002/anie.198910701.
80. Butler, K. T., Hendon, C. H. & Walsh, A. Electronic chemical potentials of porous metal-

- organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* (2014) doi:10.1021/ja4110073.
81. Walsh, A., Butler, K. T. & Hendon, C. H. Chemical principles for electroactive metal-organic frameworks. *MRS Bull.* (2016) doi:10.1557/mrs.2016.243.
 82. Park, S. S. *et al.* Cation-dependent intrinsic electrical conductivity in isostructural tetrathiafulvalene-based microporous metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* (2015) doi:10.1021/ja512437u.
 83. Leong, C. F., Wang, C. H., Ling, C. D. & D'Alessandro, D. M. A spectroscopic and electrochemical investigation of a tetrathiafulvalene series of metal-organic frameworks. *Polyhedron* (2018) doi:10.1016/j.poly.2018.07.023.
 84. Dou, J. H. *et al.* Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks $M_3(\text{hexaiminobenzene})_2$ ($M = \text{Ni, Cu}$). *J. Am. Chem. Soc.* (2017) doi:10.1021/jacs.7b07234.
 85. Pan, F., Gao, S., Chen, C., Song, C. & Zeng, F. Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance. *Materials Science and Engineering R: Reports* (2014) doi:10.1016/j.mser.2014.06.002.
 86. Tsai, C. L., Xiong, F., Pop, E. & Shim, M. Resistive random access memory enabled by carbon nanotube crossbar electrodes. *ACS Nano* (2013) doi:10.1021/nn401212p.
 87. Linn, E., Rosezin, R., Kügeler, C. & Waser, R. Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories. *Nat. Mater.* (2010) doi:10.1038/nmat2748.
 88. Jo, S. H., Kim, K.-H. & Lu, W. High-Density Crossbar Arrays Based on a Si Memristive System. *Nano Lett.* (2009) doi:10.1021/nl8037689.
 89. Torrezan, A. C., Strachan, J. P., Medeiros-Ribeiro, G. & Williams, R. S. Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor. *Nanotechnology* (2011) doi:10.1088/0957-4484/22/48/485203.
 90. Siemon, A., Menzel, S., Chattopadhyay, A., Waser, R. & Linn, E. In-memory adder functionality in 1S1R arrays. in *Proceedings - IEEE International Symposium on Circuits and Systems* (2015). doi:10.1109/ISCAS.2015.7168889.
 91. Li, H. *et al.* A learnable parallel processing architecture towards unity of memory and computing. *Sci. Rep.* (2015) doi:10.1038/srep13330.
 92. Final Jeopardy: man vs. machine and the quest to know everything. *Choice Rev. Online*

- (2011) doi:10.5860/choice.49-2105.
93. Breuer, T. *Development of ReRAM-based Devices for Logic- and Computation-in-Memory Applications*. vol. 51.
 94. Jo, S. H. *et al.* Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems. *Nano Lett.* (2010) doi:10.1021/nl904092h.
 95. Acha, C. Graphical analysis of current-voltage characteristics in memristive interfaces. *J. Appl. Phys.* (2017) doi:10.1063/1.4979723.
 96. Hong, X. L. *et al.* Oxide-based RRAM materials for neuromorphic computing. *Journal of Materials Science* (2018) doi:10.1007/s10853-018-2134-6.
 97. Hayashi, Y. Switching phenomena in thin-insulator metal-insulator-semiconductor diodes. *Appl. Phys. Lett.* (1980) doi:10.1063/1.91923.
 98. Sun, Z. G., Mizuguchi, M., Manago, T. & Akinaga, H. Magnetic-field-controllable avalanche breakdown and giant magnetoresistive effects in Gold/semi-insulating-GaAs Schottky diode. *Appl. Phys. Lett.* (2004) doi:10.1063/1.1834733.
 99. Akinaga, H. & Shima, H. Resistive random access memory (ReRAM) based on metal oxides. in *Proceedings of the IEEE* (2010). doi:10.1109/JPROC.2010.2070830.
 100. Yoon, S. M., Warren, S. C. & Grzybowski, B. A. Storage of electrical information in metal-organic-framework memristors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2014) doi:10.1002/anie.201309642.
 101. Talin, A. A. *et al.* Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices. *Science* (2014) doi:10.1126/science.1246738.
 102. Pan, L. *et al.* A resistance-switchable and ferroelectric metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* (2014) doi:10.1021/ja508592f.
 103. Pan, L. *et al.* Metal-organic framework nanofilm for mechanically flexible information storage applications. *Adv. Funct. Mater.* (2015) doi:10.1002/adfm.201500449.
 104. Zhang, C., Chen, P. & Hu, W. Organic field-effect transistor-based gas sensors. *Chemical Society Reviews* (2015) doi:10.1039/c4cs00326h.
 105. Waser, R., Dittmann, R., Staikov, C. & Szot, K. Redox-based resistive switching memories nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials* (2009)

doi:10.1002/adma.200900375.

106. Asamitsu, A., Tomioka, Y., Kuwahara, H. & Tokura, Y. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. *Nature* (1997) doi:10.1038/40363.
107. Russo, U., Ielmini, D., Cagli, C. & Lacaíta, A. L. Self-accelerated thermal dissolution model for reset programming in unipolar resistive-switching memory (RRAM) devices. *IEEE Trans. Electron Devices* (2009) doi:10.1109/TED.2008.2010584.
108. Ungureanu, M. *et al.* A light-controlled resistive switching memory. *Adv. Mater.* (2012) doi:10.1002/adma.201200382.
109. Ford, D. H., Barnett, A. M., Hall, R. B., Kendall, C. L. & Rand, J. A. High power, commercial silicon-film solar cells. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* 601–604 (1996).
110. Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 51). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* (2018) doi:10.1002/pip.2978.
111. Koffman Frischknecht, A. Caracterización y modelado de celdas solares de capa delgada basadas en semiconductores orgánicos. (2018).
112. Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* (2014) doi:10.1038/nphoton.2014.134.
113. Yan, Y. *et al.* Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL. *Journal of the American Chemical Society* (2020).
114. Song, Z. *et al.* A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques. *Energy Environ. Sci.* (2017) doi:10.1039/c7ee00757d.
115. Kim, J. *et al.* An effective method of predicting perovskite solar cell lifetime—Case study on planar CH₃NH₃PbI₃ and HC(NH₂)₂PbI₃ perovskite solar cells and hole transfer materials of spiro-OMeTAD and PTAA. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2017) doi:10.1016/j.solmat.2016.12.043.
116. Grancini, G. *et al.* One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nat. Commun.* (2017) doi:10.1038/ncomms15684.
117. Rong, Y. *et al.* Challenges for commercializing perovskite solar cells. *Science* (2018) doi:10.1126/science.aat8235.

118. Ku, Z., Rong, Y., Xu, M., Liu, T. & Han, H. Full printable processed mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells with carbon counter electrode. *Sci. Rep.* (2013) doi:10.1038/srep03132.
119. Park, N. G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. *Materials Today* (2015) doi:10.1016/j.mattod.2014.07.007.
120. Peng, G., Xu, X. & Xu, G. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites Open a New Era for Low-Cost, High Efficiency Solar Cells. *Journal of Nanomaterials* (2015) doi:10.1155/2015/241853.
121. Aristidou, N. *et al.* Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nat. Commun.* (2017) doi:10.1038/ncomms15218.
122. Bera, A. *et al.* Fast Crystallization and Improved Stability of Perovskite Solar Cells with Zn₂SnO₄ Electron Transporting Layer: Interface Matters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2015) doi:10.1021/acsami.5b09182.
123. Lian, J., Lu, B., Niu, F., Zeng, P. & Zhan, X. Electron-Transport Materials in Perovskite Solar Cells. *Small Methods* (2018) doi:10.1002/smt.201800082.
124. Zhu, L. *et al.* Performance enhancement of perovskite solar cells using a La-doped BaSnO₃ electron transport layer. *J. Mater. Chem. A* (2017) doi:10.1039/c6ta09689a.
125. Heo, J. H., Han, H. J., Kim, D., Ahn, T. K. & Im, S. H. Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. *Energy Environ. Sci.* (2015) doi:10.1039/c5ee00120j.
126. Zhang, L. Q. *et al.* Highly efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells via a low temperature solution process. *J. Mater. Chem. A* (2015) doi:10.1039/c5ta01898f.
127. Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., Yuan, Y. & Huang, J. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells. *Nat. Commun.* (2014) doi:10.1038/ncomms6784.
128. Wang, Q., Chueh, C. C., Eslamian, M. & Jen, A. K. Y. Modulation of PEDOT:PSS pH for efficient inverted perovskite solar cells with reduced potential loss and enhanced stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016) doi:10.1021/acsami.6b11757.
129. Ke, W. *et al.* Lower temperature solution-processed tin oxide as an alternative electron

- transporting layer for efficient perovskite solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 6730–6733 (2015).
130. Kim, H. S. *et al.* High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile TiO₂ nanorod and CH₃NH₃PbI₃ perovskite sensitizer. *Nano Lett.* (2013) doi:10.1021/nl400286w.
 131. Krishna, A. & Grimsdale, A. C. Hole transporting materials for mesoscopic perovskite solar cells-towards a rational design? *Journal of Materials Chemistry A* (2017) doi:10.1039/c7ta01258f.
 132. Kim, G. W., Kang, G., Malekshahi Byranvand, M., Lee, G. Y. & Park, T. Graded Mixed Hole Transport Layer in a Perovskite Solar Cell: Improving Moisture Stability and Efficiency. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017) doi:10.1021/acsami.7b07071.
 133. Wagner, L., Chacko, S., Mathiazhagan, G., Mastroianni, S. & Hinsch, A. High photovoltage of 1 V on a steady-state certified hole transport layer-free perovskite solar cell by a molten-salt approach. *ACS Energy Lett.* (2018) doi:10.1021/acsenerylett.8b00293.
 134. Zhu, Z. *et al.* Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Enabled by All-Crosslinked Charge-Transporting Layers. *Joule* (2018) doi:10.1016/j.joule.2017.11.006.
 135. Tsai, C. H. *et al.* Efficient and UV-stable perovskite solar cells enabled by side chain-engineered polymeric hole-transporting layers. *J. Mater. Chem. A* (2018) doi:10.1039/c8ta03608j.
 136. Eperon, G. E. *et al.* Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* (2015) doi:10.1039/c5ta06398a.
 137. Heo, D. Y. *et al.* Role of Additives on the Performance of CsPbI₃ Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* (2018) doi:10.1021/acs.jpcc.8b04613.
 138. Heo, D. Y. *et al.* Effect of lead thiocyanate ions on performance of tin-based perovskite solar cells. *J. Power Sources* (2020) doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228067.
 139. Heo, D. Y., Luo, Z. & Kim, S. Y. Effect of Ammonium Halide Additives on the Performance of Methyl Amine Based Perovskite Solar Cells. *Materials (Basel)*. (2018) doi:10.3390/ma11081417.
 140. Jia, J., Dong, J., Wu, J., Wei, H. & Cao, B. Combustion procedure deposited SnO₂

- electron transport layers for high efficient perovskite solar cells. *J. Alloys Compd.* (2020) doi:10.1016/j.jallcom.2020.156032.
141. Liu, C. *et al.* Ultra-thin MoO_x as cathode buffer layer for the improvement of all-inorganic CsPbI₃ perovskite solar cells. *Nano Energy* (2017) doi:10.1016/j.nanoen.2017.08.048.
 142. Heo, D. Y., Do, H. H., Ahn, S. H. & Kim, S. Y. Metal-organic framework materials for perovskite solar cells. *Polymers (Basel)*. (2020) doi:10.3390/POLYM12092061.
 143. Callister, W. D. & Callister, W. D. *Fundamentals of materials science and engineering : an interactive etext.* (Wiley, 2001).
 144. Perles, J. Del Cristal Al Átomo: Un Siglo De Difracción De Rayos X From Crystals To Atoms: a Century of X-Ray Diffraction. *Cienc. y técnica entre la paz y la Guerr. 1714, 1814, 1914* 987–992 (2015).
 145. Raza, M. Chimie des Interactions Plasma-Surface (ChIPS), Faculty of Sciences Ph . D . Thesis Oxygen vacancy stabilized zirconia ; synthesis and properties Mohsin Raza Chimie des Interactions Plasma-Surface (ChIPS) Chimie des Interactions Plasma-Surface (ChIPS. (2017) doi:10.13140/RG.2.2.30274.58566.
 146. Lim, G., Parrish, W., Ortiz, C., Bellotto, M. & Hart, M. *Grazing incidence synchrotron x-ray diffraction method for analyzing thin films.* <http://journals.cambridge.org> (2015).
 147. Birkholz, M., Fewster, P. F. & Genzel, C. *Thin film analysis by X-ray scattering.* (Wiley-VCH, 2006).
 148. Tolosa, J. O. & Ortiz, C. A. *CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE EL DIFRACTOMETRO X'Pert-PRO PANalytical CARACTERIZATION OF THIN FILMS BY X'Pert-PRO PANalytical DIFRACTOMETER.*
 149. Mironov, V. L. Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. *Russ. Acad. Sci. Inst. Phys. Microstruct.* 1–95 (2004).
 150. Leggett, G. Atomic force microscopy. *Handb. Adhes. Second Ed.* 50–52 (2005) doi:10.1002/0470014229.ch1.
 151. Bhushan, B. *Handbook of Micro/Nano Tribology, Second Edition. Handbook of Micro/Nano Tribology, Second Edition* (1998).
 152. Stefanov, Y. Yordan Stefanov 2012. (2012).

153. Lennard-Jones, J. E. On the determination of molecular fields. *Proc. R. Soc. London* (1924).
154. Kalinin, S. V., Shao, R. & Bonnell, D. A. Local phenomena in oxides by advanced scanning probe microscopy. *Journal of the American Ceramic Society* (2005) doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00383.x.
155. T., O. Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy. *Hewlett-Packard Co.* (1996) doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
156. A. De Caro, C. UV / VIS Spectrophotometry. *Mettler-Toledo Int.* 4–14 (2015).
157. Mishra, R. *et al.* Optical and electrical properties of some electron and proton irradiated polymers. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* (2000) doi:10.1016/S0168-583X(99)00829-0.
158. Pascual, E., Serra, C. & Bertran, E. Optical absorption from graphitic clusters of hydrogenated amorphous carbon thin films. *J. Appl. Phys.* (1991) doi:10.1063/1.349023.
159. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters* (2018) doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
160. Pankove, J. I. & Kiewit, D. A. Optical Processes in Semiconductors. *J. Electrochem. Soc.* (1972) doi:10.1149/1.2404256.
161. Shahane, G. S., More, B. M., Rotti, C. B. & Deshmukh, L. P. Studies on chemically deposited CdS_{1-x}Se_x mixed thin films. *Mater. Chem. Phys.* (1997) doi:10.1016/S0254-0584(97)80062-4.
162. Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F. & Jaafar, J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. in *Membrane Characterization* (2017). doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.
163. Egerton, R. F. Operating Principle of the SEM. in *Physical Principles of Electron Microscopy* (2005).
164. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L. & Joy, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications* (2007). doi:10.1007/978-0-387-39620-0_1.
165. Park, M. J., Kim, D. H., Park, K., Jang, D. Y. & Han, D. C. Design and fabrication of a

- scanning electron microscope using a finite element analysis for electron optical system. *J. Mech. Sci. Technol.* (2008) doi:10.1007/s12206-008-0317-9.
166. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619 (1985).
167. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* (2015) doi:10.1515/pac-2014-1117.
168. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition* (2013). doi:10.1016/C2010-0-66232-8.
169. Sarkisov, L., Bueno-Perez, R., Sutharson, M. & Fairen-Jimenez, D. Materials Informatics with PoreBlazer v4.0 and the CSD MOF Database. *Chem. Mater.* (2020) doi:10.1021/acs.chemmater.0c03575.
170. Rahman, M. M., Muttakin, M., Pal, A., Shafiullah, A. Z. & Saha, B. B. A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. *Energies* (2019) doi:10.3390/en12234565.
171. Götzhäuser, A. & Wöll, C. Interfacial Systems Chemistry: Out of the Vacuum-Through the Liquid-Into the Cell. *ChemPhysChem* (2010) doi:10.1002/cphc.201000488.
172. Shekhah, O., Liu, J., Fischer, R. A. & Wöll, C. MOF thin films: Existing and future applications. *Chem. Soc. Rev.* (2011) doi:10.1039/c0cs00147c.
173. Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. I. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie - International Edition* (2004) doi:10.1002/anie.200300610.
174. O’Keeffe, M., Eddaoudi, M., Li, H., Reineke, T. & Yaghi, O. M. Frameworks for extended solids: Geometrical design principles. *J. Solid State Chem.* (2000) doi:10.1006/jssc.2000.8723.
175. Hoskins, B. F. & Robson, R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-rela. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1546–1554 (1990).

176. Hermes, S. *et al.* Metal@MOF: Loading of highly porous coordination polymers host lattices by metal organic chemical vapor deposition. *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2005) doi:10.1002/anie.200462515.
177. Linares, M. Propiedades eléctricas de películas delgadas mesoporosas de TiO₂ y nanocompuestos TiO₂-metal para aplicación en dispositivos. (2018).
178. Simmons, J. G. Conduction in thin dielectric films. *J. Phys. D. Appl. Phys.* (1971) doi:10.1088/0022-3727/4/5/202.
179. Simmons, J. G. Transition from electrode-limited to bulk-limited conduction processes in metal-insulator-metal systems. *Phys. Rev.* (1968) doi:10.1103/PhysRev.166.912.
180. Riordan, C. & Hulstron, R. What is an air mass 1.5 spectrum? (solar cell performance calculations). in (2002). doi:10.1109/pvsc.1990.111784.
181. Tamasi, M. J. L. *et al.* Desarrollo de Sensores Fotovoltaicos de Radiación Solar para Aplicaciones Terrestres y Espaciales.
182. Nicolás, D. N. Daño por radiación en celdas solares de perovskita. (2018).
183. Breitenstein, O. & Rißland, S. A two-diode model regarding the distributed series resistance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2013) doi:10.1016/j.solmat.2012.11.021.
184. Hernando, F., Gutierrez, R., Bueno, G., Recart, F. & Rodriguez, V. Humps, a surface damage explanation. *Proc. 2nd World Conf. Photovolt. Sol. Energy Convers.* 1321–1323 (1998).
185. McIntosh, K. R. Lumps, Humps and Bumps: Three Detrimental Effects in the Current-Voltage Curve of Silicon Solar Cells. *PhD thesis Univ. New South Wales* (2001) doi:10.13140/RG.2.2.19197.26083.
186. Suckow, S. Manual for program “2/3-Diode Fit”. *Man. Progr. “2/3-Diode Fit”* 20 (2014).
187. Zacher, D., Shekhah, O., Wöll, C. & Fischer, R. A. Thin films of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* (2009) doi:10.1039/b805038b.
188. Yaghi, O. M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* (2003) doi:10.1038/nature01650.
189. Delgado-Friedrichs, O. *et al.* What do we know about three-periodic nets? *J. Solid State Chem.* (2005) doi:10.1016/j.jssc.2005.06.037.

190. Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Taxonomy of periodic nets and the design of materials. in *Physical Chemistry Chemical Physics* (2007). doi:10.1039/b615006c.
191. Ockwig, N. W., Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. *Acc. Chem. Res.* (2005) doi:10.1021/ar020022l.
192. Uemura, K., Matsuda, R. & Kitagawa, S. Flexible microporous coordination polymers. *J. Solid State Chem.* (2005) doi:10.1016/j.jssc.2005.05.036.
193. Bureekaew, S., Shimomura, S. & Kitagawa, S. Chemistry and application of flexible porous coordination polymers. in *Science and Technology of Advanced Materials* (2008). doi:10.1088/1468-6996/9/1/014108.
194. Kitagawa, S. & Matsuda, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews* (2007) doi:10.1016/j.ccr.2007.07.009.
195. Chen, R. *et al.* A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO₂ adsorption. *Chem. Commun.* (2013) doi:10.1039/c3cc44342f.
196. Bai, P., McDonald, J. F., Lu, T. -M. & Costa, M. J. Effect of substrate surface roughness on the columnar growth of Cu films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (1991) doi:10.1116/1.577235.
197. Forgerini, F. L. & Marchiori, R. A brief review of mathematical models of thin film growth and surfaces. *Biomatter* (2014) doi:10.4161/biom.28871.
198. Santos, J. R. N. *et al.* Reduced Graphene Oxide-Supported Nickel(II)-Bis(1,10-Phenanthroline) Complex as a Highly Active Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction. *Electrocatalysis* (2019) doi:10.1007/s12678-019-00539-0.
199. Ravichandran, S. A. *et al.* Characterization of Terephthalic Acid Monomer Recycled from Post-Consumer PET Polymer Bottles. *Macromol. Symp.* (2016) doi:10.1002/masy.201400269.
200. Xu, G., Yamada, T., Otsubo, K., Sakaida, S. & Kitagawa, H. Facile 'modular assembly' for fast construction of a highly oriented crystalline MOF nanofilm. *J. Am. Chem. Soc.* (2012) doi:10.1021/ja307953m.
201. Dan-Hardi, M. *et al.* A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV)

- dicarboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* (2009) doi:10.1021/ja903726m.
202. Skobelev, I. Y., Sorokin, A. B., Kovalenko, K. A., Fedin, V. P. & Kholdeeva, O. A. Solvent-free allylic oxidation of alkenes with O₂ mediated by Fe- and Cr-MIL-101. *J. Catal.* (2013) doi:10.1016/j.jcat.2012.11.003.
203. Xie, Q. *et al.* Effective Adsorption and Removal of Phosphate from Aqueous Solutions and Eutrophic Water by Fe-based MOFs of MIL-101. *Sci. Rep.* (2017) doi:10.1038/s41598-017-03526-x.
204. Katsiaflaka, M. *et al.* Atomically thin monolayers of metal organic frameworks (MOFs) through implementing a Langmuir-Schaefer method. in *AIP Conference Proceedings* (2018). doi:10.1063/1.5060687.
205. Karthik, P., Pandikumar, A., Preeyanghaa, M., Kowsalya, M. & Neppolian, B. Amino-functionalized MIL-101(Fe) metal-organic framework as a viable fluorescent probe for nitroaromatic compounds. *Microchim. Acta* (2017) doi:10.1007/s00604-017-2215-2.
206. Karthik, P. *et al.* π - π Interaction between Metal-Organic Framework and Reduced Graphene Oxide for Visible-Light Photocatalytic H₂ Production. *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 1913–1923 (2018).
207. Castellanos, N. J., Martinez Rojas, Z., Camargo, H. A., Biswas, S. & Granados-Oliveros, G. Congo red decomposition by photocatalytic formation of hydroxyl radicals (\cdot OH) using titanium metal-organic frameworks. *Transit. Met. Chem.* (2019) doi:10.1007/s11243-018-0271-z.
208. Liu, J. *et al.* Cover Picture: Photoinduced Charge-Carrier Generation in Epitaxial MOF Thin Films: High Efficiency as a Result of an Indirect Electronic Band Gap? (*Angew. Chem. Int. Ed.* 25/2015). *Angew. Chemie Int. Ed.* (2015) doi:10.1002/anie.201504133.
209. Devised, I. S. *et al.* *I Nternational for.* (2019).
210. Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R. & Williams, R. S. The missing memristor found. *Nature* (2008) doi:10.1038/nature06932.
211. Waser, R. & Aono, M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat. Mater.* (2007) doi:10.1038/nmat2023.
212. Gao, S., Yi, X., Shang, J., Liu, G. & Li, R. W. Organic and hybrid resistive switching materials and devices. *Chemical Society Reviews* (2019) doi:10.1039/c8cs00614h.

213. Prezioso, M. *et al.* Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors. *Nature* (2015) doi:10.1038/nature14441.
214. Jiang, H. *et al.* A novel true random number generator based on a stochastic diffusive memristor. *Nat. Commun.* (2017) doi:10.1038/s41467-017-00869-x.
215. Kim, M. *et al.* Zero-static power radio-frequency switches based on MoS₂ atomristors. *Nat. Commun.* (2018) doi:10.1038/s41467-018-04934-x.
216. Van De Burgt, Y. *et al.* A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing. *Nat. Mater.* (2017) doi:10.1038/NMAT4856.
217. Goswami, S. *et al.* Robust resistive memory devices using solution-processable metal-coordinated azo aromatics. *Nat. Mater.* (2017) doi:10.1038/nmat5009.
218. Kinoshita, K. *et al.* Opposite bias polarity dependence of resistive switching in n -type Ga-doped-ZnO and p-type NiO thin films. *Appl. Phys. Lett.* (2010) doi:10.1063/1.3380822.
219. Yang, Y. *et al.* Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories. *Nat. Commun.* (2012) doi:10.1038/ncomms1737.
220. Liu, Y. *et al.* Alcohol-Mediated Resistance-Switching Behavior in Metal–Organic Framework-Based Electronic Devices. *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2016) doi:10.1002/anie.201602499.
221. Wang, Z. *et al.* Resistive switching nanodevices based on metal–organic frameworks. *ChemNanoMat* (2016) doi:10.1002/cnma.201500143.
222. Huang, X. *et al.* Coating two-dimensional nanomaterials with metal-organic frameworks. *ACS Nano* (2014) doi:10.1021/nn503834u.
223. Ding, G. *et al.* 2D Metal–Organic Framework Nanosheets with Time-Dependent and Multilevel Memristive Switching. *Adv. Funct. Mater.* (2019) doi:10.1002/adfm.201806637.
224. Sze, S. M. & Kwok, K. N. Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition. *John Wiley Sons, Inc* (2007).
225. Butova, V. V., Budnyk, A. P., Bulanova, E. A., Lamberti, C. & Soldatov, A. V. Hydrothermal synthesis of high surface area ZIF-8 with minimal use of TEA. *Solid State*

- Sci.* (2017) doi:10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.002.
226. Guo, X., Xing, T., Lou, Y. & Chen, J. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution. *J. Solid State Chem.* (2016) doi:10.1016/j.jssc.2015.12.021.
227. Gee, J. A., Chung, J., Nair, S. & Sholl, D. S. Adsorption and diffusion of small alcohols in zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-90. *J. Phys. Chem. C* (2013) doi:10.1021/jp312489w.
228. Tian, X. *et al.* Bipolar electrochemical mechanism for mass transfer in nanoionic resistive memories. *Adv. Mater.* (2014) doi:10.1002/adma.201400127.
229. Hao, C. *et al.* Liquid-Exfoliated Black Phosphorous Nanosheet Thin Films for Flexible Resistive Random Access Memory Applications. *Adv. Funct. Mater.* (2016) doi:10.1002/adfm.201504187.
230. Liu, L. *et al.* High-Quality Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanofilms for Nonvolatile Memristive Switching. *Small Struct.* (2021) doi:10.1002/sstr.202000077.
231. Lunt, R. R., Benziger, J. B. & Forrest, S. R. Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors. *Adv. Mater.* (2010) doi:10.1002/adma.200902827.
232. Leong, K. *et al.* Energy and charge transfer by donor-acceptor pairs confined in a metal-organic framework: A spectroscopic and computational investigation. *J. Mater. Chem. A* (2014) doi:10.1039/C3ta14328G.
233. Clarke, T. M. & Durrant, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. *Chem. Rev.* (2010) doi:10.1021/cr900271s.
234. Janssen, R. A. J. & Nelson, J. Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics. *Advanced Materials* (2013) doi:10.1002/adma.201202873.
235. Hendon, C. H., Tiana, D. & Walsh, A. Conductive metal-organic frameworks and networks: Fact or fantasy? *Physical Chemistry Chemical Physics* (2012) doi:10.1039/c2cp41099k.
236. D'Alessandro, D. M., Kanga, J. R. R. & Caddy, J. S. Towards conducting metal-organic frameworks. *Aust. J. Chem.* (2011) doi:10.1071/CH11039.
237. Foster, M. E., Azoulay, J. D., Wong, B. M. & Allendorf, M. D. Novel metal-organic

- framework linkers for light harvesting applications. *Chem. Sci.* (2014) doi:10.1039/c4sc00333k.
238. Nguyen, T. M. H. & Bark, C. W. Synthesis of Cobalt-Doped TiO₂ Based on Metal-Organic Frameworks as an Effective Electron Transport Material in Perovskite Solar Cells. *ACS Omega* 5, 2280–2286 (2020).
239. Xie, L. *et al.* Improving energy level alignment by adenine for efficient and stable perovskite solar cells. *Nano Energy* (2020) doi:10.1016/j.nanoen.2020.104846.
240. Wang, S. *et al.* Lewis acid/base approach for efficacious defect passivation in perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* (2020) doi:10.1039/d0ta03957h.
241. Cao, Z. *et al.* Metal oxide alternatives for efficient electron transport in perovskite solar cells: Beyond TiO₂ and SnO₂. *Journal of Materials Chemistry A* (2020) doi:10.1039/d0ta07282f.
242. Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* (2013) doi:10.1038/nature12340.
243. Lee, M. M., Teucher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* (2012) doi:10.1126/science.1228604.
244. Lu, H., Ma, Y., Gu, B., Tian, W. & Li, L. Identifying the optimum thickness of electron transport layers for highly efficient perovskite planar solar cells. *J. Mater. Chem. A* (2015) doi:10.1039/c5ta03686k.
245. Ryu, U. J. *et al.* Nanocrystalline Titanium Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient and Flexible Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* 12, 4968–4975 (2018).
246. Tan, H. *et al.* Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation. *Science* (2017) doi:10.1126/science.aai9081.
247. Park, N. G., Grätzel, M., Miyasaka, T., Zhu, K. & Emery, K. Towards stable and commercially available perovskite solar cells. *Nature Energy* (2016) doi:10.1038/nenergy.2016.152.
248. Shao, J., Yang, S. & Liu, Y. Efficient Bulk Heterojunction CH₃NH₃PbI₃-TiO₂ Solar Cells with TiO₂ Nanoparticles at Grain Boundaries of Perovskite by Multi-Cycle-Coating Strategy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017) doi:10.1021/acsami.7b02323.

249. Zhao, Y. & Zhu, K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. *Chemical Society Reviews* (2016) doi:10.1039/c4cs00458b.
250. Wei, D. *et al.* A TiO₂ embedded structure for perovskite solar cells with anomalous grain growth and effective electron extraction. *J. Mater. Chem. A* (2017) doi:10.1039/c6ta10418e.
251. Schulz, P., Cahen, D. & Kahn, A. Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces? *Chemical Reviews* (2019) doi:10.1021/acs.chemrev.8b00558.
252. Tavakoli, M. M., Tavakoli, R., Hasanzadeh, S. & Mirfasih, M. H. Interface Engineering of Perovskite Solar Cell Using a Reduced-Graphene Scaffold. *J. Phys. Chem. C* (2016) doi:10.1021/acs.jpcc.6b05667.
253. Zhang, P. *et al.* Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials. *Adv. Mater.* (2018) doi:10.1002/adma.201703737.
254. Bu, T. *et al.* Universal passivation strategy to slot-die printed SnO₂ for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module. *Nat. Commun.* 9, 1–10 (2018).
255. Zhang, M., Wu, F., Chi, D., Shi, K. & Huang, S. High-efficiency perovskite solar cells with poly(vinylpyrrolidone)-doped SnO₂ as an electron transport layer. *Mater. Adv.* 1, 617–624 (2020).
256. Chang, T. H. *et al.* Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Incorporating Metal-Organic Framework Nanocrystals. *Adv. Mater.* (2015) doi:10.1002/adma.201502537.
257. Sung, S. Do *et al.* 50 nm sized spherical TiO₂ nanocrystals for highly efficient mesoscopic perovskite solar cells. *Nanoscale* (2015) doi:10.1039/c5nr01364j.
258. Moon, B. C. *et al.* Broadband Light Absorption and Efficient Charge Separation Using a Light Scattering Layer with Mixed Cavities for High-Performance Perovskite Photovoltaic Cells with Stability. *Small* (2017) doi:10.1002/sml.201700418.
259. Wu, W. Q., Huang, F., Chen, D., Cheng, Y. B. & Caruso, R. A. Thin films of dendritic anatase titania nanowires enable effective hole-blocking and efficient light-harvesting for high-performance mesoscopic perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.* (2015) doi:10.1002/adfm.201500616.
260. Jang, S. *et al.* Facile fabrication of three-dimensional TiO₂ structures for highly efficient perovskite solar cells. *Nano Energy* (2016) doi:10.1016/j.nanoen.2016.02.050.

261. Hou, X., Pan, L., Huang, S., Wei, O. Y. & Chen, X. Enhanced Efficiency and stability of Perovskite Solar Cells using Porous Hierarchical TiO₂ Nanostructures of Scattered Distribution as Scaffold. *Electrochim. Acta* (2017) doi:10.1016/j.electacta.2017.03.192.
262. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* (2013) doi:10.1126/science.1230444.
263. Choi, K. M. *et al.* Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks. *ACS Nano* (2014) doi:10.1021/nn5027092.
264. Zhang, Y. N., Li, B., Fu, L., Li, Q. & Yin, L. W. MOF-derived ZnO as electron transport layer for improving light harvesting and electron extraction efficiency in perovskite solar cells. *Electrochim. Acta* 330, (2020).
265. Ahmadian-Yazdi, M.-R., Gholampour, N. & Eslamian, M. Interface Engineering by Employing Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) as the Only Scaffold in the Architecture of Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 3134–3143 (2020).
266. Im, J. H., Kim, H. S. & Park, N. G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *APL Mater.* (2014) doi:10.1063/1.4891275.
267. Kim, H. S. & Park, N. G. Parameters affecting I-V hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: Effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO₂ layer. *J. Phys. Chem. Lett.* (2014) doi:10.1021/jz501392m.

- Trabajo publicado

Fe and Ti metal-organic frameworks: Towards tailored materials for photovoltaic applications.

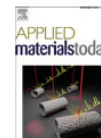
Applied Materials Today 22 (2021) 100915



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Materials Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apmt



Fe and Ti metal-organic frameworks: Towards tailored materials for photovoltaic applications

Victoria A. Gómez Andrade^{a,b}, Walter O. Herrera Martínez^{a,b}, Federico Redondo^{a,b},
Natalia B. Correa Guerrero^{a,b}, Federico Roncaroli^{b,c}, M. Dolores Perez^{a,b,d,*}

^aDepartamento Energía Solar, Gerencia de Investigaciones y Aplicaciones, CNEA, Argentina

^bInstituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET Centro Atómico Constituyentes, Av Gral Paz 1499, San Martín, B1651KNA, Buenos Aires, Argentina

^cDepartamento de Física de La Materia Condensada, Gerencia de Investigaciones y Aplicaciones, CNEA, Argentina

^dEscuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín Irigoyen 3100, San Martín, 1650, Buenos Aires, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 October 2020

Revised 19 November 2020

Accepted 8 December 2020

Keywords:

Metal-organic frameworks

Electron transporting layers

Perovskite solar cells

Liquid epitaxy

Spin coating

ABSTRACT

Several metal-organic framework (MOF) materials have been recently employed in optoelectronic devices due to the unique properties of the MOF materials that result in enhanced performance and stability. In this work, the NH₂-MIL-101(Fe) (**1**) and NH₂-MIL-125(Ti) (**2**) MOFs were prepared using 2-aminoterephthalic acid as the ligand. The crystal structures were confirmed by powder X-ray diffraction and the morphology was examined by scanning electron microscopy. We obtained specific surface areas of 2563.66m²/g for sample (**1**) and 602.37m²/g for sample (**2**) using the Brunauer-Emmett-Teller theory. Films were obtained both by spin coating and liquid epitaxy deposition techniques, and the thickness, roughness and crystalline domains were obtained with atomic force microscopy. UV-vis spectroscopy showed the absorption of the MOF films with a band gap energy of 2.66 eV and 2.13 eV for (**1**) and (**2**), respectively. Both materials were employed as the electron transport layer in perovskite solar cells and after optimizing the MOF thickness in ambient perovskite device fabrication we achieved reasonable device efficiencies that allowed convoluting the performance parameters with the structural properties of the different materials. This work yields more evidence that MOFs are promising materials as electron transporting layers for perovskite solar cells that could allow the use of flexible substrates due to their low temperature processing.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.