



Síntesis y caracterización de semiconductores de película delgada de Zn(O,S), para su empleo en celdas solares

Trabajo Final de la carrera de Ingeniería en Materiales, presentado por:

Alejandro Javier Robledo

Bajo la dirección y codirección de:

Dra. Mariana Berruet y Dra. Marcela Vivian Vázquez

Presentado en:

Mar del Plata, Argentina el 1 de marzo de 2019

*Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)
Facultad de Ingeniería
INTEMA (División Electroquímica Aplicada)*



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Resumen

En vista de las condiciones energéticas actuales, es necesario el avance en el desarrollo de las tecnologías que aprovechan la energía solar. Con el objetivo de producir celdas solares fotovoltaicas más eficientes, de bajo costo y amigables con el medio ambiente, se están desarrollando permanentemente nuevos materiales y caminos de síntesis. En este trabajo se sintetizó oxisulfuro de zinc (Zn(O,S)) mediante el método de deposición por baño químico (CBD) y mediante la técnica de *Spin-Coating* con el fin de ser utilizado como capa *buffer* en una celda de película ultra delgada. También se generó ZnO mediante *Spin-coating*.

Los métodos de deposición seleccionados (*CBD* y *Spin-Coating*) son de bajo costo, sin la necesidad de generar vacío en su entorno, permite grandes áreas de deposición y sobre geometrías intrincadas, de equipamiento económico y fácilmente escalables a la industria. El objetivo de este trabajo es la obtención de películas de Zn(O,S) por ambos caminos, y la verificación de su posible utilidad como capa *buffer* mediante la caracterización de su microestructura, morfología y propiedades opto-electrónicas.

Las variables analizadas para este trabajo fueron el método de síntesis, el sustrato utilizado, el tratamiento térmico aplicado, la concentración de los reactivos y en ciertos casos la cantidad de material depositado.

Fueron utilizados los métodos de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis por energía dispersiva de electrones (EDS), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía Raman para la caracterización de la cristalinidad, morfología y estequiometría de las películas. Para la caracterización opto-electrónica fueron utilizados ensayos de fotopotencial/fotocorriente, EIS Mott-Schottky y espectroscopia UV-Visible.

La composición química del Zn(O,S) fue constatada por EDS, y su carácter amorfo confirmado por DRX y espectroscopia Raman. Se observó mediante imágenes SEM la morfología y el grado de cobertura sobre los tres sustratos explorados.

El ancho de banda prohibido estimado para las películas de Zn(O,S) varió en el rango de 3.6 a 3.8 eV para el caso de las películas de Zn(O,S) y fue de 3.4 eV para las películas de ZnO, siendo valores coincidentes con aquellos informados en bibliografía. El estudio electroquímico ayudó a elucidar el carácter semiconductor de las películas resultó ser tipo n para el Zn(O,S) generado por *CBD* y el ZnO por *Spin-Coating*, mientras que el Zn(O,S) generado por *Spin-Coating* presentó un carácter tipo p.

Índice

Resumen	ii
Índice	iii
Símbolos y abreviaciones	v
1- Introducción	1
2- Objetivos	4
2.1- Generales	4
2.2- Específicos	4
3- Marco teórico	5
3.1- Celdas solares de película delgada	5
3.2- Capas <i>buffer</i>	7
3.3- Compuestos generados (ZnO, Zn(O,S))	8
4- Experimental	10
4.1- Sustratos	10
4.2- Técnica de deposición por baño químico (CBD)	10
4.2.1- Proceso de deposición	14
4.3- Técnica de deposición por rotación (SC)	17
4.3.1- Síntesis de las partículas	18
4.3.1.1 Oxi-sulfuro de zinc (Zn(O,S))	18
4.3.1.2- Óxido de zinc (ZnO)	20
4.3.2- Deposición y re-dispersión de las partículas	20
4.4- Tratamiento Térmico (TT)	22
5- Resultados y Discusión	25
5.1- Caracterización morfo-química	25
5.1.1- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
5.1.2- Análisis por dispersión de electrones (EDS)	28
5.1.3- Difracción de Rayos X (DRX)	31
5.1.4- Espectroscopia Raman	34
5.2- Caracterización opto-eléctrica	36
5.2.1- Espectroscopia UV-Vis	36
5.2.2- Caracterización electroquímica	44
5.2.3- Fotopotencial/Fotocorriente	46
5.2.4- Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) - Mott Schottky	52
6- Conclusiones	59

7- Dificultades encontradas	61
7.1.1- Síntesis CBD	61
7.2- Difracción por rayos X	62
7.3- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	63
7.4- EIS- Mott-Schottky	63
8- Trabajo futuro	65
9- Anexos	66
9.1- Anexo I: Valores completos obtenidos por EDS para la relación Azufre-Zinc de diversas muestras.	66
9.2- Anexo II: Proceso de cálculo y corrección del ancho de banda (E_g) proveniente de los datos de espectrofotometría.	67
9- Referencias	72

Símbolos y abreviaciones

E_g	Ancho de banda prohibido
CBD	Deposición por baño químico
SC	Deposición por rotación
ZCE	Zona de carga espacial
FTO	Vidrio recubierto con oxido de estaño dopado con flúor
ITO	Vidrio recubierto con oxido de estaño dopado con indio
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad
TT	Tratamiento térmico
SEM	Microscopia electrónica de barrido
EDS	Análisis por dispersión de electrones
DRX	Difracción de rayos X
λ	Longitud de onda
E_{FB}	Potencial de banda plana
α	Coefficiente de absorción
E_U	Energía de Urbach
E_F	Nivel de Fermi
EIS	Espectroscopia de impedancia
V_{SHE}	Potencial versus electrodo normal de hidrogeno
E_{OCP}	Potencial de circuito abierto
V_{SCE}	Potencial versus electrodo saturado de calomel
C_{ZCE}	Capacitancia de la zona de carga espacial
MS	Ensayo Mott-Schottky
N_a	Densidad de portadores aceptores
N_d	Densidad de portadores donores

1- Introducción

Actualmente la principal fuente energética a nivel mundial está compuesta por los combustibles fósiles (gas, carbón, petróleo), los cuales son recursos no renovables de impacto ambiental muy negativo a raíz de los subproductos generados durante su utilización y de disponibilidad limitada. Esto sumado a la continua concientización de la población a nivel mundial sobre la importancia de mantener bajos los niveles de contaminación, ha dado como resultado un gran interés a escala mundial por la búsqueda de fuentes energéticas nuevas, sobre todo por aquellas de carácter renovable y limpio.

Las energías limpias se corresponden solamente con el 12.1% de la energía global generada durante el 2017 (Frankfurt School-UNEP Collaborating Centre for Climate & Sustainable Energy Finance, 2018). Aunque es necesario remarcar que el crecimiento acompañado con políticas favorables para su desarrollo es de tipo exponencial. Dentro de estas puede observarse en la figura 1.1 (izquierda) como se destacan la energía solar y la energía eólica, como aquellas de mayor crecimiento. Por otro lado, también se puede ver en la figura 1.1 (derecha) cómo a medida que transcurren los años el costo de la energía fotovoltaica va disminuyendo, lo cual genera que presente cada vez un atractivo mayor en la búsqueda para reemplazar los combustibles fósiles.

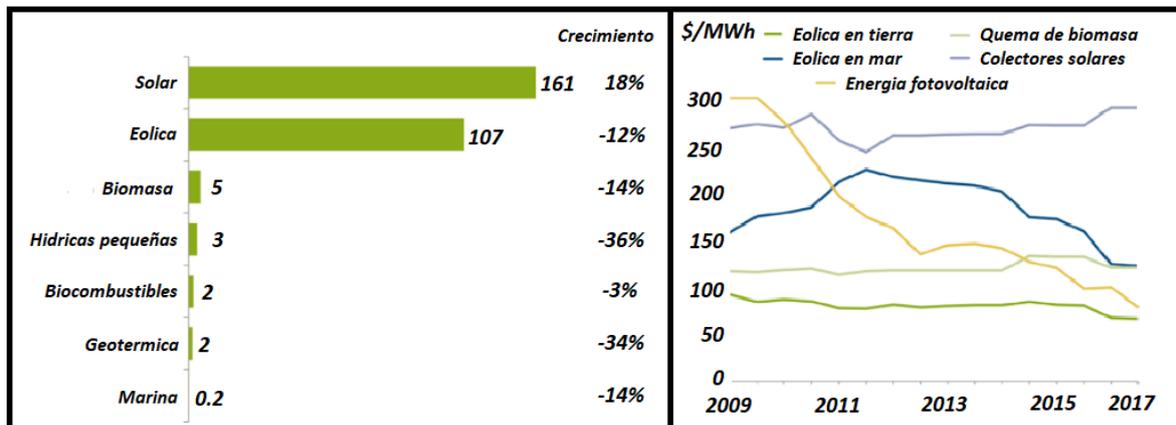


Figura 1.1. Izquierda: Nuevas inversiones (en cantidad) en energías renovables realizadas durante el año 2017, y su crecimiento respecto del año 2016. Separadas por el tipo de energía. **Derecha:** Costo en dólares del MWatt hora para diversas energías a través de los años. (Frankfurt School-UNEP Collaborating Centre for Climate & Sustainable Energy Finance, 2018)

Dentro de lo que se conoce como la energía solar se presentan dos grandes grupos: energía fotovoltaica y energía fototérmica (Herrando & Markides, 2016). En el primero encontramos los dispositivos fotovoltaicos, los cuales son capaces de generar energía

eléctrica directamente por la absorción de luz solar, comúnmente llamados paneles solares. Estos pueden ser pequeños como los presentes en las calculadoras o por el contrario conformar plantas fotovoltaicas gigantes debido a la gran versatilidad de este tipo de generación. En el segundo grupo la energía solar térmica se genera mediante el uso de espejos que reflejan la luz y la concentran en un área específica u otros materiales absorbedores de calor. Dicho calor puede ser dispuesto finalmente como energía térmica aprovechable o para generar vapor, el cual servirá para movilizar un sistema de turbinas responsables de la generación eléctrica conformando grandes granjas solares.

El primer grupo es el que resulta de interés para este proyecto final y en el cual se ahondará. Los dispositivos fotovoltaicos no son nuevos, la primera celda solar fue realizada en el año 1883 por Charles Frittz presentando una efectividad de conversión del 1% (Arno, Klaus, Olindo, Miro, & Van Swaaij, 2016). El continuo estudio y desarrollo de las celdas solares fue decantando hacia la utilización del silicio como principal material, generando de esta manera las celdas solares basadas en la tecnología del silicio (consideradas celdas de primera generación). Estas siguen siendo dominadoras del mercado terrestre de energía fotovoltaica, tanto en su forma policristalina como monocristalina, como responsables del 90% de la producción mundial de los últimos años (Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 2018). A medida que avanzan los esfuerzos para reducir los costos en la producción, se desarrollan continuamente otras tecnologías en competencia con las tradicionales. Esto es, debido a que el principal factor que define el costo de las celdas solares de primera generación está dado por la cantidad de material que utilizan, la investigación llevó al desarrollo de celdas solares con una cantidad mínima de material, las cuales son llamadas celdas solares de película delgada (consideradas celdas de segunda generación). En este grupo se destacan las celdas de heterojuntura de silicio amorfo, de CIGS (CuInGaSe_2) y de telurio de cadmio (CdTe). En cuanto a la eficiencia energética, actualmente las celdas de primera generación pueden lograr una eficiencia del 27% y 22% en las de silicio monocristalino y policristalino respectivamente, mientras que las celdas de segunda generación se encuentran alcanzado eficiencias del 23% (CIGS) y del 21% (CdTe)(Green et al., 2019).

Dentro de la generación de celdas solares de películas de heterojuntura se encuentra una capa llamada "capa *buffer*" que cumple una función fundamental en su desempeño como alineador de las bandas energéticas. Los valores de eficiencia reportados en el párrafo anterior, y en general todos los valores de eficiencia altos obtenidos para celdas de películas delgadas son obtenidos utilizando el sulfuro de cadmio (CdS) como capa *buffer*. Sin embargo, este compuesto es altamente nocivo para el medio ambiente, por estar compuesto por un metal pesado. El mismo resulta ser peligroso para los humanos, siendo cancerígeno y mutagénico, su inhalación en el proceso de fabricación puede llevar a

desarrollar serios problemas de salud (Thermo Fisher Scientific, 2017). El compuesto en sí presenta un ancho de banda prohibido (E_g) de 2.4 eV, relativamente bajo para el uso deseado lo que lleva a que absorba parte de la radiación del espectro visible (radiación solar de onda corta) impidiendo que sea aprovechado por el resto de la celda.

En diversas investigaciones sobre posibles reemplazantes del sulfuro de cadmio (CdS), puede citarse al sulfuro de zinc (ZnS) debido a que es amigable con el ambiente y posee una estructura eléctrica compatible y capaz de sustituir al sulfuro de cadmio (CdS). Además presenta un ancho de banda prohibido superior al que presenta el sulfuro de cadmio, lo que mejora la respuesta de la celda a menores longitudes de onda (Lokhande et al., 1999). El récord de eficiencia logrado en una celda de película delgada libre de cadmio ha sido de 18% aproximadamente, obtenida utilizando una capa *buffer* de oxi-hidroxi-sulfuro de zinc (ZnS(O,OH)) (Contreras, Nakada, Hongo, Pudov, & Sites, 2003). Este compuesto es prometedor en el campo debido a su facilidad de síntesis y su abundancia, por ello el presente trabajo se basa en la síntesis y caracterización del Zn(O,S) para ser usado como posible capa *buffer* en futuras celdas solares de películas delgadas.

En este trabajo final el material fue sintetizado por dos tipos de procesos. Se empleó la deposición por baño químico (*CBD* por sus siglas en inglés) y se lo comparó con la viabilidad de un segundo método de síntesis y procesamiento por rotación (*spin-coating*). Ambas técnicas resultan muy atractivas para la síntesis del Zn(O,S) ya que son simples y económicas, permiten grandes áreas de deposición sin gran limitación de geometría del sustrato y son extrapolables a escala industrial.

2- Objetivos

2.1- Generales

El objetivo general es la obtención de una película ultradelgada de Zn(O,S), por la técnica de spin coating y evaluar sus propiedades semiconductoras según la relación S/(S+O) en la película. Los resultados se compararán con la deposición por inmersión en baño químico, que es una técnica ampliamente documentada para preparar este tipo de material.

2.2- Específicos

- Preparación de películas de Zn(O,S) depositadas sobre vidrio y vidrio conductor (ITO e FTO).
- Caracterización morfológica de los recubrimientos obtenidos mediante microscopía electrónica.
- Caracterización química de los recubrimientos obtenidos mediante difracción de rayos X y EDS.
- Caracterización opto-electrónica de las películas de Zn(O,S) mediante espectroscopía UV-Vis.
- Relacionar las propiedades obtenidas con las variables de deposición utilizadas.

3- Marco teórico

3.1- Celdas solares de película delgada

Las celdas solares son dispositivos fotovoltaicos que, a grandes rasgos, están constituidos por una unión rectificadora de dos semiconductores. Estos dos semiconductores deben tener un comportamiento eléctrico distinto, uno debe ser de tipo-n (presentando una concentración superior de electrones que de huecos) y el otro debe ser de tipo-p (presentando una concentración de huecos superior a los electrones). Esta unión o juntura representa la estructura básica de un diodo p-n (ver figura 3.1, izquierda). Dentro de este tipo de uniones la primera clasificación que se realiza es si ambos semiconductores son del mismo material base (homojuntura) o si son distintos materiales base (heterojuntura). Esta juntura, al ser iluminada, absorberá los fotones incidentes siempre y cuando su energía sea igual o mayor al ancho de banda prohibido (E_g) del material. Este ancho de banda prohibido representa la diferencia energética entre el punto máximo de energía de los electrones en la banda de valencia y el punto mínimo de la misma para los electrones en la banda de conducción, y es una propiedad de cada semiconductor y su nivel de dopaje. Producida la absorción del fotón, se generará un par electrón-hueco (debido al salto energético del electrón, dejando un hueco en su lugar de origen y ocupando un lugar en la banda de conducción). Estos pares electrón-hueco pueden ser transportados por procesos de difusión y arrastre hasta un circuito exterior (ver figura 3.1, derecha), motivo por el cual es posible obtener una fotocorriente. Aquellos pares cercanos a la juntura serán separados por el campo eléctrico, generando dos zonas de cargas opuestas, la llamada "Zona de Carga Espacial" (ZCE). Este proceso generará energía en forma de corriente continua si se le colocan contactos eléctricos en ambos extremos de la juntura.

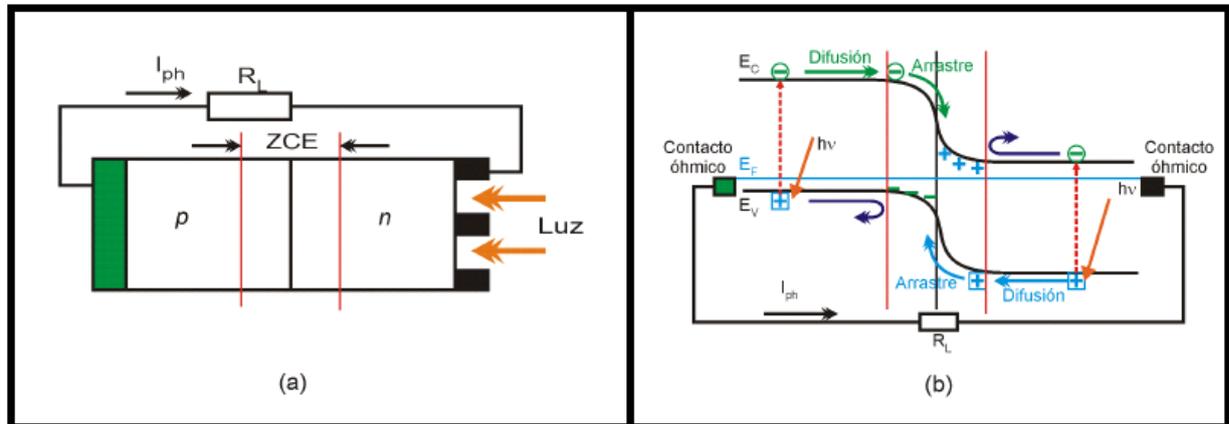


Figura 3.1. Izquierda(a): Estructura de una celda solar con homojuntura p-n tipo. Derecha(b): Diagrama de bandas de la celda en la cual se aprecia el movimiento de la carga (Vallejo-Lozada, 2011).

Como se ha dicho anteriormente para este trabajo es interesante la síntesis de un material capaz de cumplir el rol de *capa buffer* en una celda de película delgada. Este tipo de celda está conformada por capas de diferentes semiconductores, cada una con espesores variables, como indica la figura 3.2. Son fabricadas de manera estratificada (depositando cada capa de material sobre su anterior), poseen dos contactos eléctricos uno sobre el sustrato de vidrio y el otro presente sobre la ventana óptica. Dentro de sus capas es importante remarcar la función de cada una; la ventana óptica está constituida por el semiconductor tipo n y la capa buffer, debe encargarse de que la mayor cantidad de radiación solar llegue hacia la capa absorbente. Además, debe favorecer la generación de un campo eléctrico fuerte en la ZCE de la celda. Por otro lado, la capa absorbente debe aprovechar la mayor cantidad de radiación solar dentro de la ZCE, esto junto a la presencia de un campo eléctrico intenso permitirá la generación de fotocorriente junto a la disminución de pérdidas por los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco en la interfase.

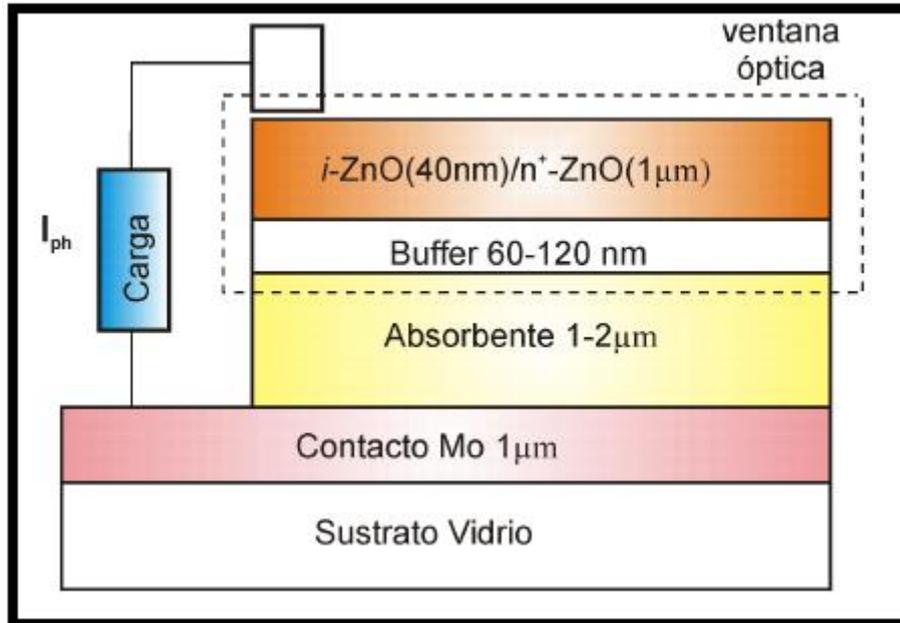


Figura 3.2. Celda solar de película delgada con estructura ventana óptica/ capa absorbente. Se muestra el correspondiente ancho de las diversas capas (Lozada Vallejo, 2012).

3.2- Capas *buffer*

Como se explicó anteriormente las capas *buffer* son una parte fundamental de las celdas de película delgada. Estas son películas ultradelgadas (aproximadamente 100 nm de espesor) dispuestas en contacto con el semiconductor tipo p (absorbente) con la finalidad de mejorar la eficiencia de las películas al permitir un mejor alineamiento de las bandas entre este y el semiconductor tipo n de la ventana óptica. Esto es posible debido a que su presencia mejora el acople mecánico entre ambos semiconductores lo cual, sumado al alineamiento de bandas permite disminuir la tasa de recombinación de los portados en la interfaz mediante la generación de un campo eléctrico intenso en la ZCE. Aquellos materiales candidatos a ser utilizados como capa *buffer* en celdas solares deben cumplir ciertos requisitos(Naghavi et al., 2011):

- El material semiconductor debe ser tipo n a fin de formar una unión pn con la capa absorbente.
- La energía de banda prohibida (E_g) debe ser lo suficientemente alta tal que no limite la absorción de luz.

- Tanto el proceso de obtención como el material seleccionado como capa buffer deben proveer un alineamiento favorable de las bandas de conducción tanto con el absorbente como con la capa de ventana óptica.
- El proceso de deposición deber ser capaz de pasivar los estados superficiales de la capa que hace de sustrato.
- La deposición debe ser altamente conforme al sustrato (crecimiento epitaxial).

Actualmente existe un gran interés en poder lograr un material sustituto del CdS como capa buffer, la investigación se ha volcado hacia aquellos materiales que siendo amigables con el entorno presenten un bajo costo siendo abundantes en disponibilidad (ZnO, Zn(O,S), ZnSe, In₂S₃ y InSe). En el presente trabajo se profundizará en el material Zn(O,S).

3.3- Compuestos generados (ZnO, Zn(O,S))

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo n, de la familia II-VI, siendo este uno de los más estudiados. Esto es debido a sus importantes propiedades físicas (Norton et al., 2004) como son :un alto coeficiente piezoeléctrico; una conductividad térmica mayor que otros materiales de su tipo; y la mayor energía de enlace de excitación (60 meV) de todos los semiconductores II-VI y III-V; además, su valor de energía de banda prohibida es de 3.2 eV. Presenta ventajas en el desarrollo de componentes para aplicaciones optoelectrónicas. Entre las principales aplicaciones tecnológicas en las que este material se destaca se encuentran: varistores , láseres ultravioleta y visible, componentes de celdas solares y sensores de gas en forma de películas delgadas (Dayan, Sainkar, Karekar, & Aiyer, 1998).

Como la mayoría de los demás semiconductores binarios del tipo II-VI, el ZnO cristaliza tanto en la estructura llamada blenda de zinc o en la wurtzita hexagonal, donde químicamente presentan una unión iónica por su marcada diferencia en electronegatividad (1.65 para el zinc y 3.55 para el oxígeno), cada catión (Zn⁺²) se encuentra rodeado de cuatro aniones (O⁻²) por las esquinas formando un tetraedro, ver figura 3.3. Entre estas dos la más común resulta ser la wurtzita mientras que la blenda de zinc se obtiene mediante el crecimiento del ZnO sobre una estructura cristalina cúbica. También pueden encontrarse estructuras del tipo sal de roca (NaCl) que se forman bajo condiciones de presión particulares, pero estas no son tan comunes.

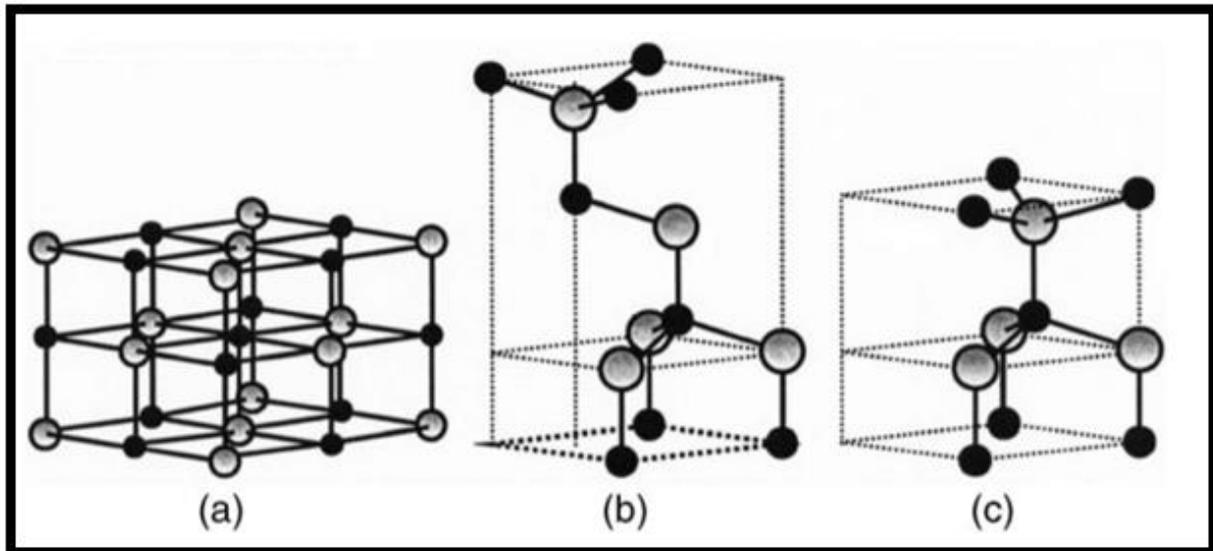


Figura 3.3. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas pequeñas y grandes representan átomos de O y Zn, respectivamente (Özgür et al., 2005).

El oxisulfuro de zinc (Zn(O,S)) es un material semiconductor híbrido entre el óxido de zinc (ZnO) y el sulfuro de zinc (ZnS), de manera que podría encuadrarse dentro de la familia II-VI. Este semiconductor se presenta como tipo n de manera regular (T. Kobayashi, Kao, & Nakada, 2015), aunque se ha informado de su existencia en forma de tipo p de manera ocasional (K. Kobayashi et al., 2017). A diferencia del ZnO este material no se encuentra fácilmente en bibliografía y su estudio sobre el mismo es escaso. Actualmente es analizado como potencial reemplazante del sulfuro de cadmio (CdS) como capa intermedia (*Buffer Layer*) de la juntura de los semiconductores tipo p y tipo n, en la composición de celdas solares de paredes delgadas (Bär et al., 2006; T. Kobayashi et al., 2015).

Dentro de las pocas propiedades estudiadas de este compuesto en bibliografía se puede observar que su E_g es variable según el grado de sustitución del oxígeno por el azufre. Va desde valores de 2.6 eV para una sustitución del 50% hasta valores de 3.6 eV correspondiente al sulfuro de zinc (ZnS) puro (Khomyak, Shtepliuk, Khranovskyy, & Yakimova, 2015). En la bibliografía se han reportado para el ZnS valores de E_g mayores a 3.7 en ciertas condiciones (Torabi & Staroverov, 2015). Estructuralmente el Zn(O,S) se presenta como el tipo blenda de zinc o wurtzita debido a que tanto el óxido de zinc (ZnO) como el sulfuro de zinc (ZnS) son capaces de cristalizar bajo estas dos estructuras. El paso entre estas estructuras se da por el reemplazo, de manera puntual, de los aniones de oxígeno por aniones de azufre.

4- Experimental

4.1- Sustratos

Se utilizaron tres tipos de sustratos, vidrio portaobjeto, FTO (del inglés *Fluorine Tin Oxide*) e ITO (del inglés *Indium Tin Oxide*) como se puede ver en la figura 4.1. Estos dos últimos son vidrios de soda lima que en su superficie tienen depositada una película delgada (200-400 nm) de óxido de estaño altamente dopado (con flúor el FTO e indio el ITO) lo que permite realizar ensayos que involucren contacto eléctrico tal como los ensayos electroquímicos.

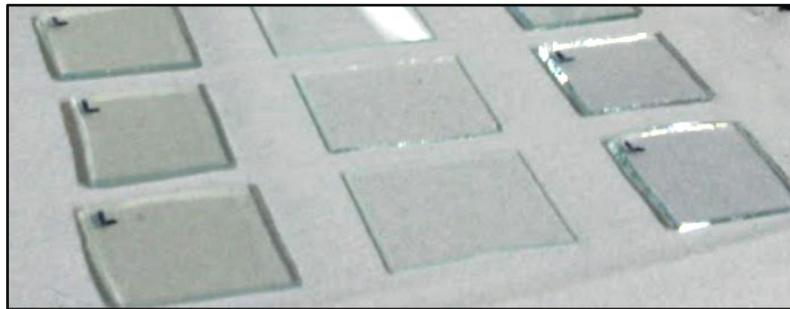


Figura 4.1. Muestras de sustratos cortados. Puede observarse a la izquierda el vidrio con FTO, al centro el vidrio portaobjetos y a la derecha el vidrio con ITO.

Las dimensiones de los sustratos fueron variables, adaptándose según los requerimientos y/o limitaciones de cada técnica tanto de síntesis como de caracterización utilizadas. Se decidió tomar como medida estándar muestras de 20 mm x 20mm.

El proceso de corte se realizó con la ayuda de un lápiz con punta diamantada y pinzas adecuadas. El lápiz se utiliza para marcar el vidrio siempre teniendo la consideración en los vidrios conductores de realizarlo sobre el lado vítreo para no dañar la película conductora tanto sea FTO o ITO.

La preparación de los sustratos se realizó mediante un protocolo de limpieza el cual consistió en un primer lavado con agua y detergente, luego un aseo con agua destilada y por último una inmersión en isopropanol en un baño de ultrasonido durante 10 minutos.

4.2- Técnica de deposición por baño químico (CBD)

Entre los métodos químicos de deposición en película delgada, el método de deposición por baño químico o *Chemical Bath Deposition* (CBD por sus siglas en inglés) es probablemente uno de los métodos más sencillos para la deposición de películas delgadas. Este puede ser

definido como la nucleación heterogénea y crecimiento controlado de un compuesto sobre un sustrato por una reacción forzada entre al menos dos reactivos en solución (Fuchs, 2017). Por su sencillez operativa, los pocos materiales necesarios para llevarlo a cabo son el recipiente para contener la solución (usualmente en un medio acuoso) y el sustrato que se quiere recubrir, sumados a varios accesorios que de ser necesarios son utilizados tales como un baño térmico para mantener una temperatura constante y/o algún método de agitación de la solución, tal como puede observarse en la figura 4.2 (Mugle& Jadhav, 2016).

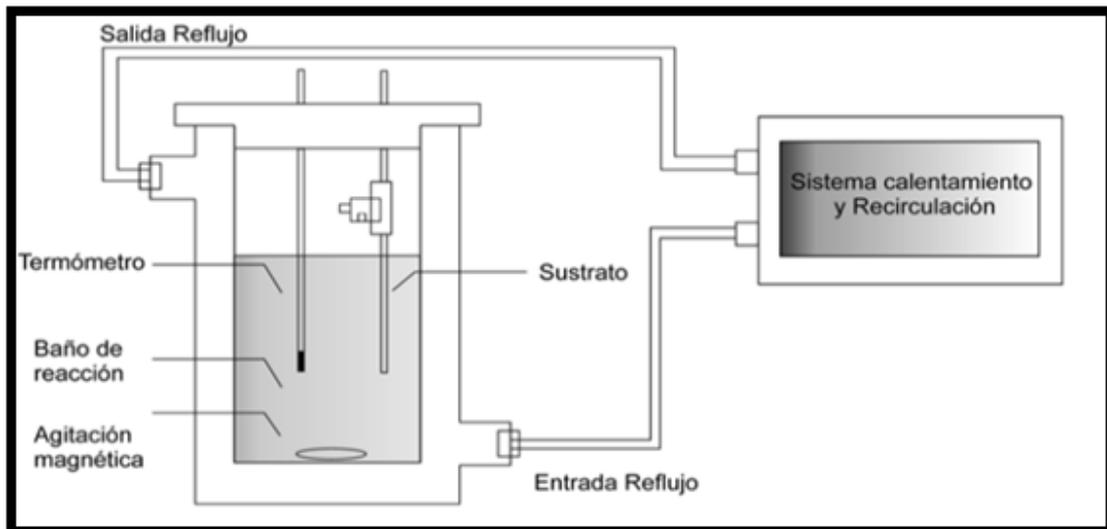


Figura 4.2. Esquema del reactor utilizado para la deposición por CBD.

Existen varios parámetros cuyo impacto es observable en la capa depositada tales como los precursores, la temperatura, el pH y la velocidad de agitación. Si bien es un método que se lleva a cabo, generalmente, en soluciones alcalinas no es raro verlo también para reacciones en solución ácida.

En principio cualquier material que cumpla con las siguientes cuatro condiciones es candidato a ser producido por este método:(Hodes, 2002)

- El compuesto puede ser sintetizado por precipitación simple (generalmente compuestos estequiométricos formados por reacción iónica).
- El compuesto debe ser insoluble en la solución, la cual en la mayoría de los casos es acuosa.
- El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- Si la reacción es de tipo de descomposición compleja, entonces la descomposición del metal debe ser relativamente lenta.

Este proceso está documentado desde 1910 cuando se utilizó para la deposición de películas delgadas de sulfuro de plomo (PbS) (Hauser & Biesalski, 1910) por lo cual no puede considerarse una técnica nueva. Sin embargo, ha sufrido un incremento muy notable

en su utilización desde el comienzo del siglo XXI impulsado principalmente por la necesidad de depositar capas semiconductoras o arreglos de nano cables, de gran área para su aplicación en celdas fotovoltaicas. El método ha demostrado, en la actualidad, ser un excelente medio de deposición para materiales semiconductores debido a su simpleza y bajo costo.

El proceso de crecimiento por CBD típicamente incluye tres etapas acordes a la figura 4.3. Al comienzo de la reacción el crecimiento es muy bajo y casi no observable, correspondiente a un llamado periodo de inducción (región A), durante el cual toma lugar el proceso de nucleación. Luego el crecimiento empieza a observarse con la particularidad que el ritmo de crecimiento puede asociarse a un crecimiento lineal (asociado al mecanismo de crecimiento ion por ion) donde la desviación ha sido atribuida a un periodo de coalescencia de los núcleos. Este rango corresponde al crecimiento de una película delgada compacta de buena adhesión (región B). Bajo estas condiciones experimentales y al ir variando la composición química de la solución se presenta un aumento marcado de la tasa de crecimiento, alejándose de la linealidad y asociado a la deposición de partículas coloides sobre la película generando a diferencia de la región anterior, una capa porosa y de mala adhesión de material depositado (región C) (Ortega-Borges, 1993).

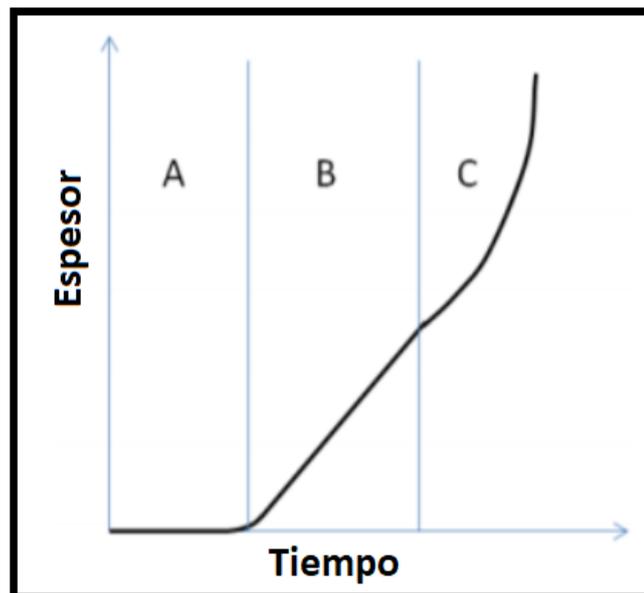
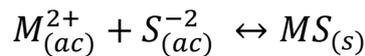


Figura 4.3. Una curva típica del crecimiento en el espesor del recubrimiento por CBD con la presencia de un agente complejante. La región A es un periodo de inducción antes de la formación de núcleos estables. En la región B se forma una capa compacta de nuestro compuesto a depositar y se comienza a producir la coalescencia. En la región C, se presenta un crecimiento poroso en la cual ya se han producido y adherido coloides al sustrato.

Existen actualmente 4 maneras de deposición consideradas (Hodes, 2002), las cuales pueden dividirse en ion por ion y deposición por *cluster*, considerando asimismo que cada una de estas puede producirse por un proceso simple o complejo, generando así las diferentes posibilidades y caminos químicos con lo que es posible encontrarse al utilizar estas técnicas.

La principal diferencia encontrada entre la deposición vía ion por ion respecto a la deposición por *cluster* es que en la primera se puede observar un crecimiento epitaxial mientras que en la segunda este tipo de crecimiento no se observa ya que necesitaría de un gran reordenamiento de la red del *cluster* de material para que coincida con el sustrato. Uno de los principales factores que impactan sobre el cambio del mecanismo es la concentración de precursores (Kushiya, 2004).

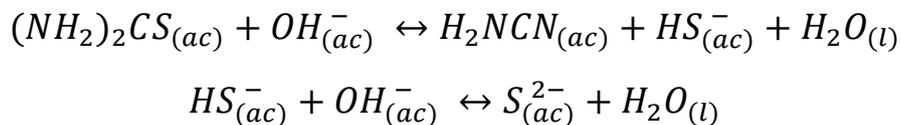
Según bibliografía (Hubert et al., 2008), para la deposición del material tratado en este trabajo uno puede considerar el mecanismo de deposición ion por ion mediante una reacción iónica secuencial que a gran escala puede escribirse como:



Reacción A. Generación del sulfuro metálico sólido, absorbido en la superficie

Se producirá la deposición de una capa de sulfuro metálico [MS] sólido en la superficie cuando el producto iónico de $[M]^{+2}$ y $[S]^{-2}$ sea superior a la constante del producto de solubilidad K_{ps} pues representa el grado con el cual un compuesto puede ser disuelto en una solución acuosa (Hodes, 2002).

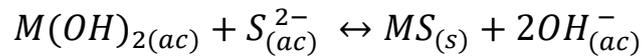
Los iones sulfuro pueden ser generados por varios caminos. Particularmente se verá el camino dado por la utilización de la tiourea debido a que es la fuente de azufre utilizada en nuestro trabajo y la más común en este tipo de procesos. Se muestra en la reacción B.



Reacción B. Descomposición de la tiourea para la generación de los iones sulfuro.

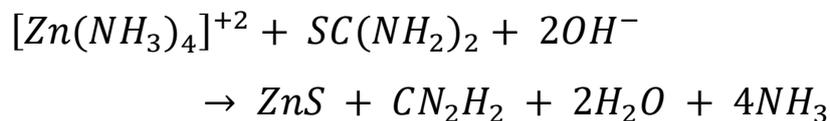
Los iones metálicos disueltos en la solución que, como se dijo arriba, es usualmente alcalina presentan una tendencia a asociarse con los hidróxidos presentes y como hemos discutido antes, estos iones metálicos en exceso, fomentan el cambio hacia el mecanismo de deposición de *cluster*, por lo cual se agrega un agente complejante con el fin de evitar la generación excesiva de hidróxidos metálicos, en este caso amoníaco que incluso permite alcanzar el pH alcalino necesario para la deposición. La presencia de estos hidróxidos no es

definitiva ya que pueden interactuar dando paso en una reacción de equilibrio a sulfuros metálicos deseados como se muestra a continuación en la reacción C.



Reacción C. Formación de los sulfuros metálicos a partir de iones azufre e hidróxidos metálicos.

Se ha encontrado en bibliografía que la formación del Zn(O,S) puede asociarse al camino químico producido en la formación de ZnS y cuyo componente de óxido de zinc (ZnO) se forma a partir del tratamiento térmico a posterior de la síntesis dando como consecuencia la transformación de los hidróxidos de zinc presentes en la película. La reacción general global de la formación del ZnS (reacción D) queda descrita de la siguiente manera (Hubert et al., 2008):



Reacción D. Camino de formación general del ZnS según CBD, el mismo camino es utilizado en la generación de Zn(O,S).

4.2.1- Proceso de deposición

Se decidió partir de la base de un trabajo conocido, replicando la técnica informada por Ennaoui y colaboradores (Ennaoui et al., 2006), el cual se basa en un baño químico con la presencia de complejos de $[Zn(SC(NH_2)_2)_n]^{+2}$ obtenidos al mezclar los precursores de zinc (sulfato de zinc ($ZnSO_4$), solución 0.15 mol L^{-1}) y azufre (tiourea ($SC(NH_2)_2$), solución 0.6 mol L^{-1}) en una solución acuosa a $70-80^\circ\text{C}$ bajo agitación constante. Un exceso de hidróxido de amonio ($NH_3:H_2O$) es agregado a la solución coordinando así los iones de Zn^{+2} que no hayan reaccionado con la tiourea para dar $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$. Se utiliza hidróxido de amonio para mantener el pH de la solución, en valores superiores a 10. La agitación se mantiene durante 10 – 20 minutos, hasta observar que la solución comienza a tornarse lechosa. Una vez retiradas las muestras del baño, se las lava con una solución $NH_3:H_2O$ al 10% en volumen, para evitar una precipitación descontrolada de hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) sobre el sustrato.

Para la síntesis se utilizó un vaso de precipitado de doble camisa con calentamiento por recirculación agua. Durante la reacción se agitó la solución con buzo y agitador

magnético y el sustrato se sujetó verticalmente con una pinza envuelta en cinta de teflón. A continuación, se muestra en la figura 4.4 el sistema experimental armado.



Figura 4.4. Proceso experimental utilizado para la deposición del Zn(O,S) a través de la técnica CBD en el cual puede verse a la izquierda el proceso en el comienzo de la deposición y a la derecha puede verse al final de la síntesis, cuando la solución ya es lechosa.

Debido a la falta de información detallada en la bibliografía del procedimiento experimental, esto es, el acondicionamiento y orden de deposición de los reactivos, la disposición de la muestra, el tiempo de permanencia o reacción, entre otros, fue necesario hacer varios experimentos de prueba y error hasta encontrar el que mejor se adaptase al sistema experimental montado. Las dificultades encontradas en esta etapa se resumen en el apartado 7 y los pasos detallados de la síntesis se describen a continuación:

1. Se calentó el agua del sistema de recirculación a 70°C.
2. Se pesaron 3.4856 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y se colocaron en el vaso de precipitado.
3. Se vertieron 12 mL de H_2O bidestilada (generando una solución 1 mol L^{-1}).
4. Se comenzó una agitación de manera vigorosa.
5. Se pesaron y colocaron 3.6907 g de $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.
6. Se vertieron 50 mL de H_2O bidestilada.
7. Se sumergió el sustrato.
8. Se aguardaron tres minutos.
9. Se colocaron 20 mL de $\text{NH}_3(\text{OH})$ al 30% v/v.

10. Se redujo la velocidad de agitación y se esperó la aparición de turbidez en la solución (sin límite de tiempo, hasta observar una apariencia como en la figura 4.4).
11. Se enjuagó el sustrato durante cinco segundos (sumergiendo delicadamente) con $\text{NH}_4(\text{OH})$ al 2,5% v/v.
12. Se enjuagó el sustrato durante cinco segundos con H_2O bidestilada (sumergiendo delicadamente).
13. Se limpió la contracara de la muestra con ácido clorhídrico (HCl).
14. Se llevó a la mufla para el tratamiento térmico a 200°C durante 10 minutos.
15. Se repitieron los pasos 1 a 14, generando así otro ciclo de deposición sobre la muestra anteriormente obtenida.

A través de este método se realizaron 4 muestras de 10 mm x 40 mm cada una, dos sobre FTO y dos sobre ITO. A continuación, en la tabla 4.1 se informa el tiempo que requirió el paso 10 durante la síntesis por CBD y el nombre asignado a cada muestra.

Tabla 4.1. Tiempos de síntesis para las 4 muestras realizadas por CBD.

Muestra	CBD-F1		CBD-F2		CBD-I1		CBD-I2	
Sustrato	FTO		FTO		ITO		ITO	
Número de ciclos	1 ^{er} ciclo	2 ^{do} ciclo						
Tiempo de reacción	16 min	27 min	30 min	25 min	20 min	25 min	30 min	25 min

Si bien el método de CBD es eficiente para la deposición de Zn(O,S) sobre un sustrato basado en vidrio, el mismo resulta inadecuado para formar parte en la síntesis de una celda de película delgada como la que se trabaja en el laboratorio de celdas solares de la Facultad (Berruet, Di Iorio, Troviano, & Vázquez, 2014) debido a que el proceso se realiza con una solución acuosa a pH básico (entre 10 y 11) y esto es perjudicial para el semiconductor tipo n de ZnO pues lo disuelve. Por esta razón se propone el siguiente método de síntesis como sustituto del CBD.

4.3- Técnica de deposición por rotación (SC)

Además de la técnica por *CBD* existen diversas estrategias diseñadas para el depósito de películas delgadas, las hay de todos los niveles de complejidad, desde aquellas que requieren equipo especializado y costoso lo cual dificulta su investigación hasta aquellas cuyo equipamiento es relativamente simple y accesible. Es en esta última categoría donde se encuentra la técnica de deposición por rotación (SC por sus siglas en inglés *Spin-Coating*), la cual es ampliamente utilizada en la deposición de materiales semiconductores, utilizando un disco rotatorio llamado *spin-coater* y una dispersión del material a utilizar. Esta técnica consiste en depositar el material de interés sobre el sustrato. Se coloca y sujeta el sustrato en el *spin-coater* y se hace girar a altas velocidades, para lograr la distribución uniforme del material sobre el mismo, gracias a la aceleración centrípeta. Se ilustra en la figura 4.5 el método de rotación. Este procedimiento involucra cuatro pasos, de los cuales los tres primeros (depósito, *spin up* y *spin off*) ocurren de manera secuencial mientras que el cuarto (evaporación) ocurre durante todo el proceso de preparación y es el principal mecanismo de adelgazamiento de la película al final del proceso (Kamalasanan & Chandra, 1996).

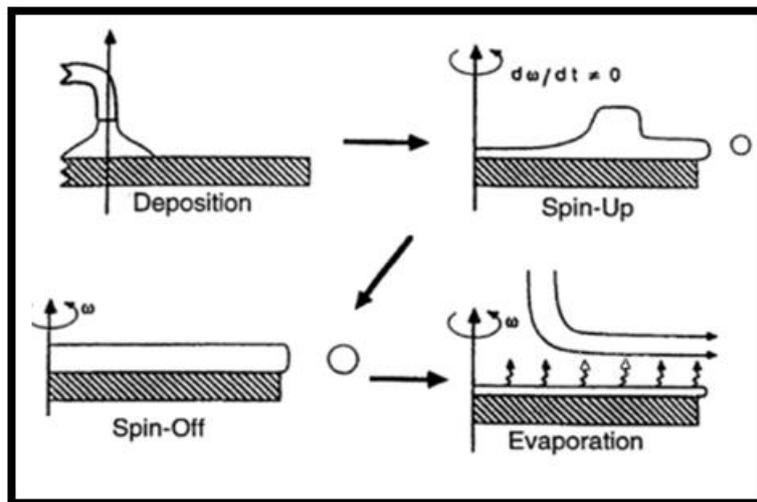


Figura 4.5. Esquema de los cuatro pasos del procesamiento por Spin-Coating. (Patil, Aravindan, Vivekanandan, & Rao, 2016).

El material particulado es dispersado en una solución, la cual debe ser preferentemente volátil, y colocada sobre el sustrato de manera manual o automática por inyección con dosificador (dependiendo de las posibilidades del equipo con que se cuenta). Se utiliza un exceso de material para asegurar la uniformidad de la película y evitar problemas de evaporación, aunque sólo una pequeña porción del material (entre 2 y 5 %)

es utilizado, lo cual conlleva una desventaja para el método ya que no es recomendable desperdiciar material si el mismo es costoso y/o tóxico (Schubert & Dunkel, 2003).

Posteriormente, se hace girar al sustrato (fase de *spin-up*) de manera uniformemente acelerada hasta alcanzar la velocidad deseada. El sustrato puede ser dosificado con el líquido antes o durante la rotación. La velocidad de rotación se encarga de eliminar aquel exceso de material que se haya depositado mediante la aceleración centrípeta. La tercera fase o *spin-off* inicia una vez alcanzada la velocidad deseada. El depósito por rotación finaliza con la evaporación del solvente. Si bien la evaporación es apreciable durante el proceso de rotación, se deben eliminar los restos del solvente mediante algún tipo de tratamiento térmico ya sea en una mufla a posteriori o en el mismo dispositivo, si este lo permitiese. Este tratamiento es importante debido a que se encarga de eliminar el solvente que queda "atrapado" dentro de la nueva capa depositada, el cual dificulta la unión de los elementos constituyentes del material, generando un recubrimiento de baja calidad si no se evapora.

Un gran número de materiales han sido depositados empleando el método de rotación. El espesor de la película es fácilmente manipulado ya que éste es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de giro y a su vez se puede ajustar mediante repetidas aplicaciones del material en el sustrato (Martínez Hernández, Córdoba, Mera, & Paredes, 2010).

Entre las principales ventajas del método se encuentra su sencillez, su bajo costo y la facilidad con la cual se puede manipular el equipo. Sus desventajas son como se ha comentado anteriormente la pérdida de material excedente y el tamaño del sustrato (el cual es pequeño, usualmente con dimensiones entre 20 mm y 100 mm en los equipos comerciales).

Particularmente, enfocado en el objetivo de este trabajo, este método contiene todas las características necesarias para ser un gran candidato en reemplazo a la técnica por CBD ya que al generar las partículas de Zn(O,S) de manera anticipada es posible independizarse de la condición de pH en el entorno de deposición.

4.3.1- Síntesis de las partículas

Previo a la deposición de las películas por la técnica SC se sintetizaron las partículas de Zn(O,S) como se describe a continuación.

4.3.1.1 Oxi-sulfuro de zinc (Zn(O,S))

Para la síntesis se adaptó el procedimiento descrito por Zhang y colaboradores (Zhang et al., 2016), con cambios en la elección de los precursores y el solvente. Esto es, se

cambiaron la etilamina ($C_2H_5NH_2$) por propilamina ($C_3H_7NH_2$), el cloruro de zinc ($ZnCl_2$) por acetato de zinc ($Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$) y la tioacetamida (C_2H_5NS) por tiourea ($SC(NH_2)_2$). Se realizaron dos tipos de síntesis en las cuales se varió la relación de los precursores Zn^{2+}/S^{2-} . En la primera se trabajó con 7 mmoles de $Zn(O_2CCH_3)_2$ y una relación 1:0.5 de Zn^{2+} y S^{2-} (SC0.5); en la segunda se utilizó 3.5 mmoles de $Zn(O_2CCH_3)_2$ y una relación 1:1 de Zn^{2+} y S^{2-} (SC1).

Al poseer la propilamina una temperatura de ebullición de $47.8^\circ C$ a presión atmosférica y a falta de autoclave tal como proceden en el trabajo de referencia (Zhang et al., 2016) fue necesario idear un modo de síntesis que evitara la evaporación del solvente. Para ello se adaptó un sistema de reacción a temperatura bajo reflujo como el que muestran el esquema y la imagen de la figura 4.6 con su correspondiente sistema de enfriamiento y condensación.

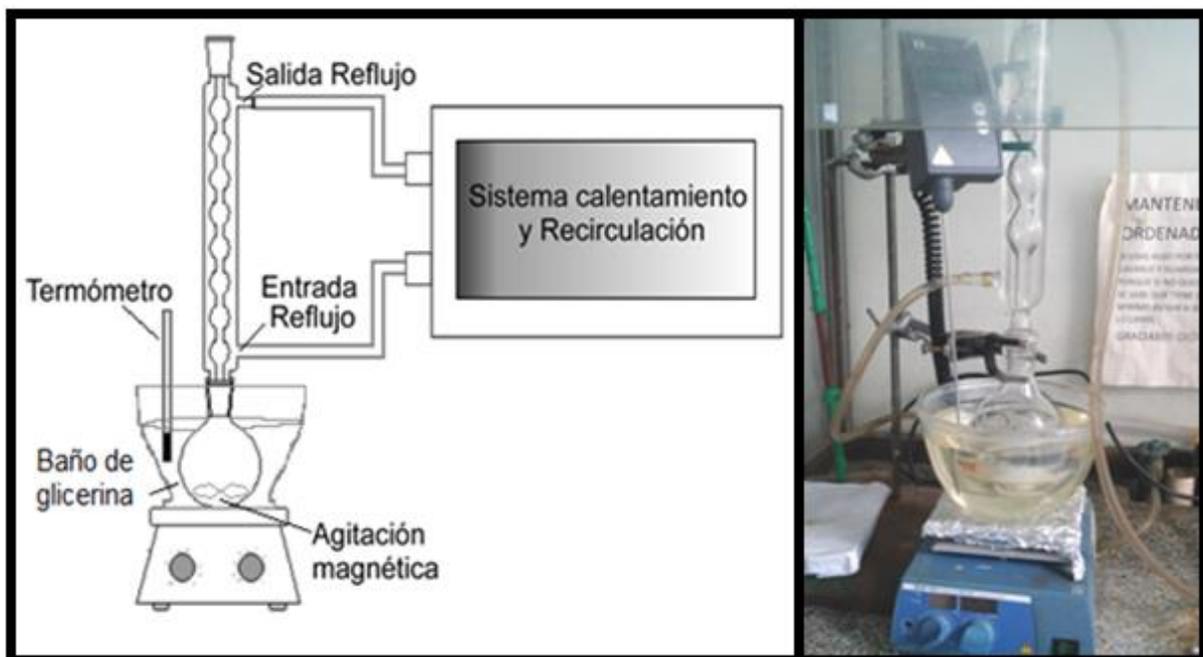


Figura 4.6. A la izquierda, esquema del reactor utilizado para la síntesis de partículas de oxisulfuro de zinc Zn(O,S). A la derecha, imagen del sistema experimental utilizado.

La síntesis completa se describe a continuación:

1. Se colocaron 8 mL de propilamina Sigma Aldrich en el balón de vidrio.
2. Para la síntesis SC1 se pesó y colocó 1.536 g de $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ Cicarelli al 98% y 0.266 g de tiourea $SC(NH_2)_2$ Sigma Aldrich correspondientes a 7 y 3.5 mmoles respectivamente. Para la síntesis SC0.5 se pesó 0.768 g de $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ y 0.266 g de tiourea correspondientes a 3.5 mmoles de cada uno.
3. Se agregaron otros 10 mL de propilamina.
4. Se agitó velozmente durante 3 a 5 min, generando de esta manera una completa disolución.

5. Se calentó la glicerina del baño a 80°C y una vez alcanzada esta temperatura se redujo la velocidad de agitación al mínimo manteniendo durante 4 horas.
6. Se suspendió la agitación y el calentamiento del baño hasta llegar a temperatura ambiente.
7. Se separaron los productos sólidos de la solución por centrifugación a 12500 rpm (revoluciones por minuto) durante 10 min.
8. Se lavaron las partículas con etanol en un baño de ultrasonido durante 5 minutos para mejorar la efectividad del lavado.
9. Se volvió a la ultracentrífuga a 12500 rpm durante 10 minutos.
10. Se repitieron los pasos 8 y 9 dos veces más, dando un total de tres lavados con etanol.
11. Se secaron las partículas en una estufa a 80°C.
12. Se re-dispersaron las partículas en una relación de 10 mL de etanol por cada 0,02 g de material obtenido.

4.3.1.2- Óxido de zinc (ZnO)

Para la síntesis del ZnO se utilizó de base la ruta del procedimiento descrito por Natsume & Sakata, 2000. Se disolvieron 0,028 g de $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ Cicarelli, en un matraz de 25 mL y luego se enrasó con alcohol etílico absoluto Biopack al 99.5% obteniendo una solución 0,005 mol L⁻¹. Luego se colocó la solución en baño de ultrasonido durante 30 minutos. También se colocó en este baño 30 minutos previos a la deposición con el *spin-coater* para asegurar la correcta dispersión de las partículas en solución y evitar posibles aglomeraciones formadas durante la espera.

4.3.2- Deposición y re-dispersión de las partículas

En la figura 4.7 se observan los dos equipos utilizados para la deposición SC. El de la izquierda corresponde a un *spin coater* comercial Laurell del laboratorio ex-Polímeros y el de la derecha corresponde al *spin coater* diseñado y fabricado por el Ing. Electrónico Juan Mesa en su Trabajo Final de carrera para el laboratorio de Electroquímica Aplicada. La única diferencia funcional de ambos dos está en la sujeción de la muestra a la placa giratoria, siendo de sujeción por orificio con presión negativa para el primero y de sujeción con cinta adhesiva de doble faz para el segundo.

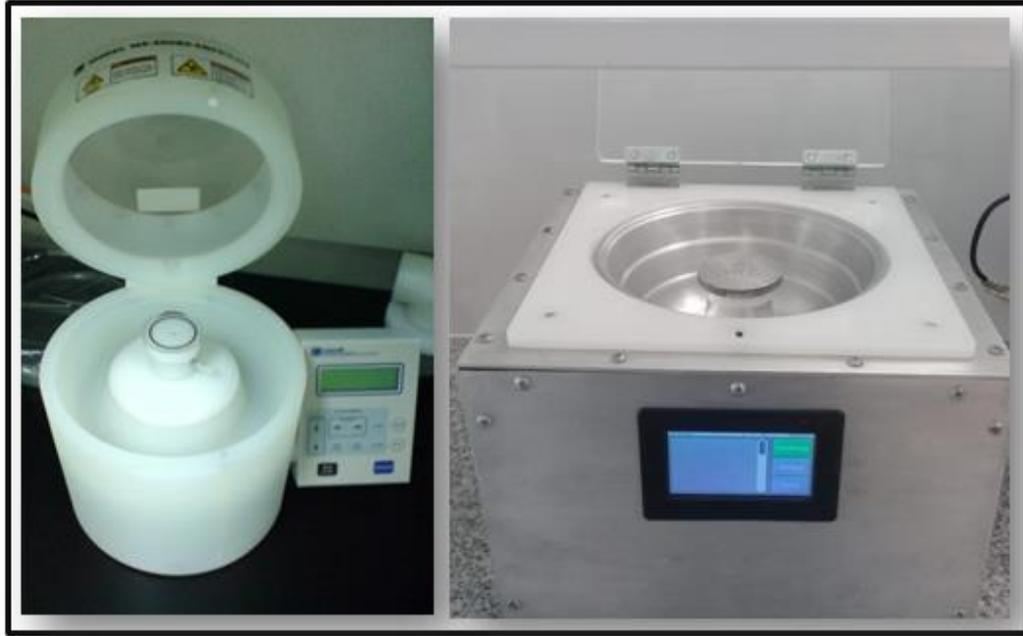


Figura 4.7. *Spin coaters* utilizados en las deposiciones. A la izquierda el equipo comercial del laboratorio ex-Polímeros. A la derecha el equipo fabricado con la pantalla táctil por el Ing. Juan Mesa.

Con una jeringa comercial de 1 mL se procedió a iniciar los ciclos de deposición. Estos se programaron con una curva de aceleración, mantenimiento y desaceleración de la velocidad de rotación del *spin-coater*, tal como indica la figura 4.8.

Los ciclos presentan una aceleración más suave que la desaceleración para asegurar que se llegue a cubrir de manera efectiva la superficie. Como al final del ciclo ya toda la solución ha sido o eliminada por los bordes o bien evaporada por la velocidad, no se presenta inconveniente en una desaceleración brusca. Se decidió utilizar este ciclo luego de una investigación bibliográfica de este proceso donde se presentaron ciclos de los más diversos en tiempos y velocidades (Berber, Bulto, Kliß, & Hahn, 2005; Ilican, Caglar, & Caglar, 2008; Natsume & Sakata, 2000). Si bien las velocidades y los tiempos de rotación son variables de ajuste importantes en este tipo de proceso, pues son responsables principalmente del espesor conseguido en las películas (Ilican et al., 2008), el objetivo general de este proyecto es la obtención y caracterización del material, por lo cual se decidió no profundizar en estas dos variables ya que excedía el alcance del plan propuesto.



Figura 4.8. Curva velocidad-tiempo de un ciclo de deposición utilizado para la técnica SC, donde se pueden ver las rampas de aceleración, desaceleración y el periodo de mantenimiento de la velocidad constante.

La cantidad de ciclos de deposición en cada muestra fue variando comenzando con 10 ciclos y con incrementos de a 10 ciclos hasta completar los 40 ciclos. Posteriormente fueron llevadas a una mufla para realizar el correspondiente tratamiento térmico como se indica en el siguiente apartado.

4.4- Tratamiento Térmico (TT)

Luego de las deposiciones todos los sustratos debieron ser llevados a tratamiento térmico en una mufla, tanto en aquellos sintetizados por *CBD* como aquellos realizados por *SC* para consolidar los recubrimientos mejorando su adherencia y cristalinidad. Se utilizó una mufla O.R.L, y se definieron tres tratamientos térmicos en condiciones atmosféricas tanto de composición del aire como de presión. Cada tratamiento térmico se denominó:

- T90-30: 90°C durante 30 minutos.
- T200-10: 200°C durante 10 minutos.
- T350-10: 350°C durante 10 minutos.

Estas condiciones de temperatura y tiempo fueron elegidas, cada una, por motivos particulares en donde:

- El T200-10 fue realizado en base al análisis general de la síntesis por *CBD*.
- El T90-30 fue propuesto como reemplazante del T200-10 con menor requerimiento de temperatura y mayor tiempo de permanencia.

- El T350-10 fue propuesto para observar si el T200-10 era insuficiente.

De los tres TT, el T350-10 no es recomendable al momento de emplear el material como componente de una celda de película delgada pues el principal problema reside en que a esta temperatura la difusividad es lo suficientemente elevada para permitir que el compuesto difunda hacia dentro de las demás capas de la celda solar (Kushiya, 2004). Esto daría como consecuencia la presencia de cortocircuitos en el sistema imposibilitando su correcto funcionamiento. A continuación, puede observarse en la figura 4.10 una imagen de las películas depositadas por SC luego del tratamiento térmico.

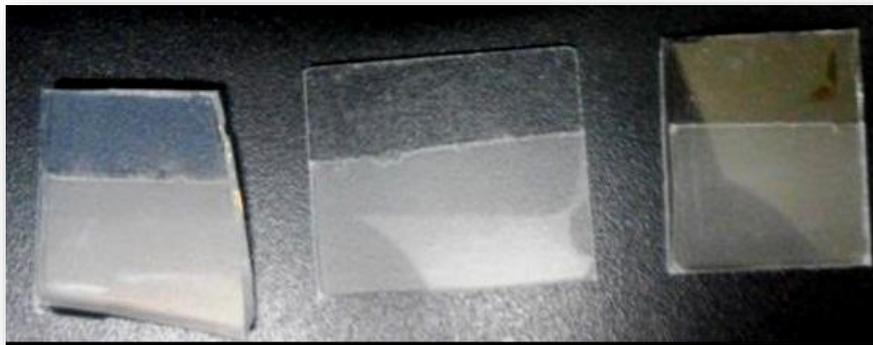


Figura4.10. Películas de Zn(O,S) SC1 sobre FTO y vidrio portaobjeto luego del tratamiento térmico T200-10. Se colocó una cinta de enmascarar durante la deposición para conservar una parte desnuda del sustrato.

A continuación, en la tabla 4.2 se presenta la nomenclatura con la que se nombran a las muestras durante la discusión de los resultados. El nombre de cada muestra comienza con la sigla del método de síntesis seguido de un número que representa la fracción de azufre en solución respecto al zinc y un guion que separa del tipo de sustrato. Por ejemplo, la muestra CBD-I es aquella depositada por la técnica CBD sobre ITO. Aquí se omitió el tipo de material porque solo se ha probado una única relación de precursores en solución para obtener el Zn(O,S) con esta técnica. La muestra SC1-F es aquella de Zn(O,S) depositada por SC en relación 1:1 sobre FTO. Luego les sigue otro guion con los respectivos tratamientos térmicos.

Tabla 4.2. Resumen de la nomenclatura utilizada para cada muestra con su correspondiente referencia al tipo de TT empleado.

Tipo de síntesis	Compuesto	Tipo de sustrato	Relación Zinc/Azufre en solución	Nombre de la muestra	Tratamiento Térmico
CBD	Zn(O,S)	FTO	1:1	CBD-F	T200-10
		ITO		CBD-I	
SC	ZnO	FTO	1:0	SC0-F	T90-30 T200-10 T350-10
		ITO		SC0-I	
		Vidrio portaobjeto		SC0-V	
	Zn(O,S)	FTO	1:0.5	SC0.5-F	
		ITO		SC0.5-I	
		Vidrio portaobjeto		SC0.5-V	
		FTO	1:1	SC1-F	
		ITO		SC1-I	
		Vidrio portaobjeto		SC1-V	

5- Resultados y Discusión

En este capítulo se presentarán los resultados y análisis de las caracterizaciones realizadas a las películas sintetizadas tal como se describieron en el capítulo anterior. La tabla 4.2 ayudará reiteradamente a identificar el nombre de cada muestra con el proceso de síntesis. Las caracterizaciones estarán divididas en dos grandes grupos, el que agrupa las caracterizaciones morfológicas y composicionales o *morfo-química* y el que agrupa las caracterizaciones ópticas y electroquímicas u *opto-eléctrica*. En cada uno de los métodos de caracterización se describirá brevemente una introducción a la técnica y el equipo utilizado. Luego, dentro del mismo apartado, se presentarán los resultados obtenidos de las muestras en el orden que fueron descriptas anteriormente, es decir, primero las películas de Zn(O,S) obtenidas por CBD y luego las obtenidas por SC. La discusión de los resultados se desarrollará comparativamente entre una técnica y otra cuando esto sea posible o por separado cuando se profundice en los parámetros de síntesis de cada una.

5.1- Caracterización morfo-química

5.1.1- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico de las películas puede realizarse mediante la técnica de microscopía de barrido electrónico, (SEM por sus siglas en inglés). Se utiliza esta técnica de caracterización debido a que provee información importante sobre la característica de la superficie. Es un instrumento el cual presenta una funcionalidad muy similar al microscopio óptico, pero permite ir más allá del aumento presentado por estos debido a que la resolución de la imagen está ligada a la longitud de onda con la cual impactemos la muestra, siendo esta para los electrones varios órdenes de magnitud menor que la utilizada por medios ópticos dando así una resolución muy mayor.

Su funcionamiento consiste principalmente en la proyección de un haz de electrones, estos son emitidos desde un filamento y acelerados hasta un ánodo, impactando de manera localizada sobre la superficie de la muestra, los electrones interactúan con la misma generando una diversa variedad de efectos los cuales puede agruparse entre otros como electrones reflejados y retro dispersados, electrones secundarios, etc. Al encontrarse en presencia de un campo eléctrico positivo, los atrae generando una señal que puede traducirse a una imagen que nos permita observar la topografía de la superficie (Flammersberger, 2010).

La morfología de las películas fue analizada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6460LV perteneciente a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

En la figura 5.1 se observan cinco imágenes SEM correspondientes a las deposiciones por CBD sobre FTO (A), ITO (B) y por SC y relación Zn^{2+}/S^{2-} 1:1 sobre FTO (C), ITO (D) y vidrio portaobjeto (E), todas ellas tratadas térmicamente a 200°C durante 10 minutos. De las cinco imágenes, la (A) y (C) correspondientes al sustrato FTO presentan un recubrimiento parejo con micropartículas de morfología tipo globular mientras que las imágenes (B), (D) y (E) presentan un fondo de partículas nanométricas (zona más oscura) con partículas o aglomerados de partículas más grandes y distribuidas de forma aislada (zonas más claras). Por contraste de estas últimas con la morfología de los sustratos desnudos se sospecha que las zonas más oscuras correspondan al sustrato. Las imágenes de la figura 5.2 presentan mayores magnificaciones de estas mismas muestras para ayudar a cotejar. La imagen (B*) se parece al sustrato desnudo de ITO (que aquí no se muestra) y se asemeja a la apariencia del fondo de la imagen (D*). La imagen (C*) aunque presenta poca nitidez permite mostrar el recubrimiento.

Si se comparan (C), (D) y (E) de la figura 5.1, que corresponden a la misma síntesis, pero distintos sustratos, se observa una apariencia semejante entre ITO y vidrio, no así sobre FTO lo que evidencia el efecto del sustrato sobre el material depositado. La misma observación sale de (A) y (B). Esta diferencia puede deberse a la morfología del sustrato sobre el cual se deposita el recubrimiento ya que este tiende a valerse de la estructura subyacente para nuclearse y crecer en el caso por CBD y adherirse en el caso de deposición por SC.

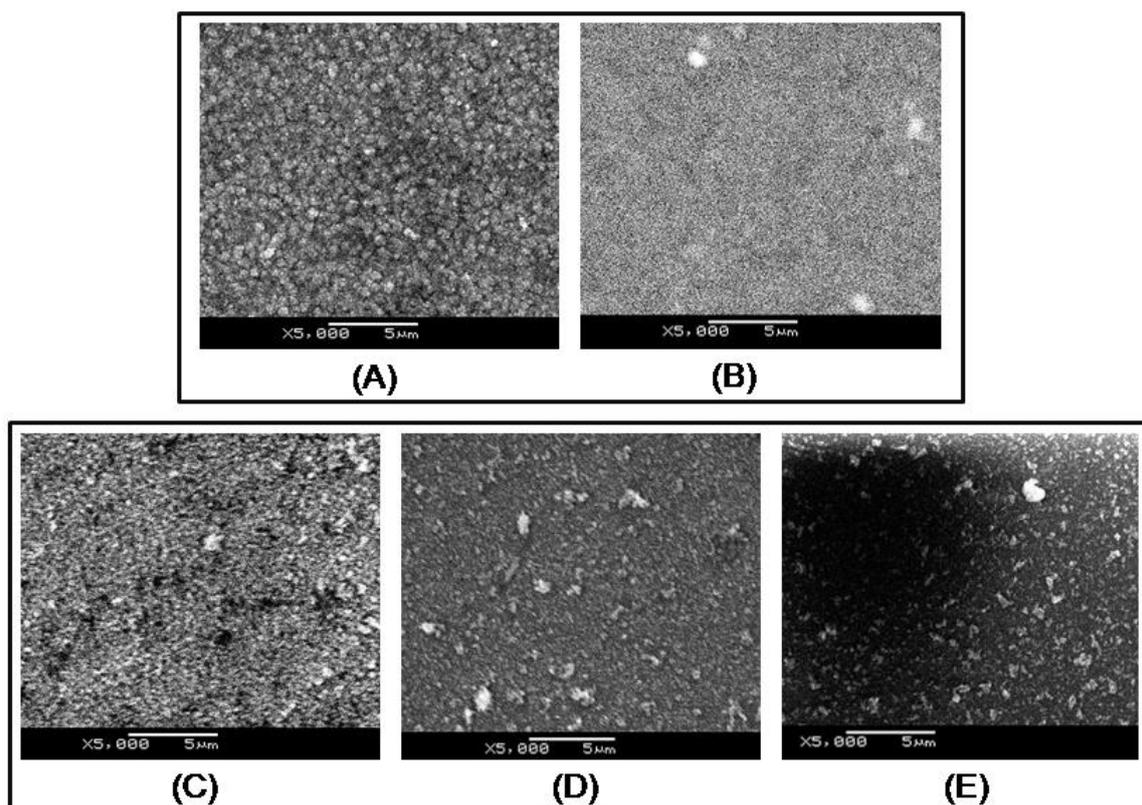


Figura 5.1. Imágenes SEM de diversos recubrimientos en un aumento de 5000X, con una escala marcada de 5µm. Las imágenes corresponden a (A) CBD-F, (B) CBD-I, (C) SC1-F, (D) SC1-I, (E) SC1-V tratadas térmicamente con T200-10.

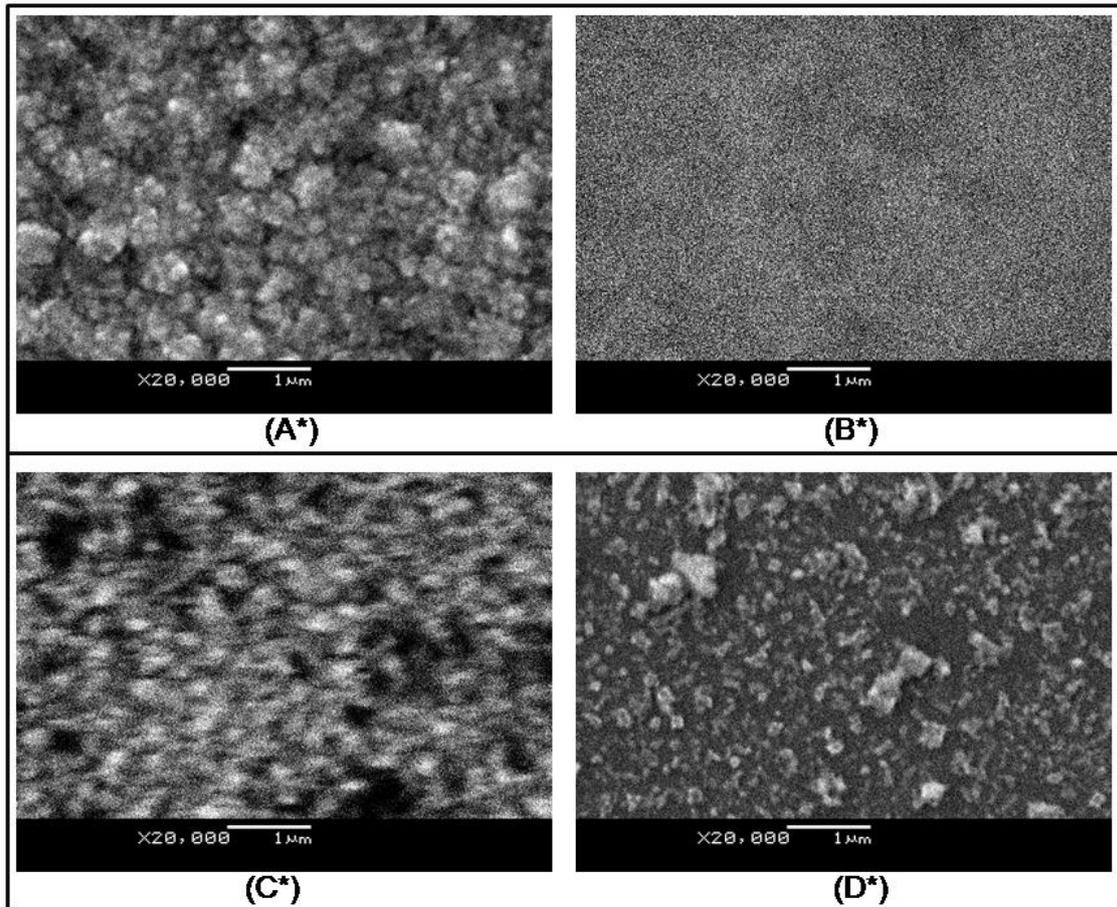


Figura 5.2. Imágenes SEM con magnificación 20000X de las imágenes de la Figura 4.2. Las imágenes corresponden a (A) CBD-F, (B) CBD-I, (C) SC1-F, (D) SC1-I tratadas térmicamente con T200-10.

5.1.2- Análisis por dispersión de electrones (EDS)

La técnica de EDS consiste en proyectar de manera directa una superficie de la muestra con un haz de electrones, generando una excitación tal en los electrones propios del material por la cual estos abandonan los orbitales en los que se encuentran, generando de esta manera huecos que son ocupados rápidamente por electrones de energía superior con el fin de restablecer la estabilidad energética. Estos saltos en los niveles de energía generan fotones los cuales son proyectados desde la muestra hasta el detector propio del equipo (hecho de silicio dopado con litio), generando una cantidad de pares electrón-hueco proporcional a la energía con la cual los fotones alcanzaron el Silicio. Se puede así conseguir un espectro dependiente de la intensidad del haz, la concentración atómica, la sección transversal de ionización, el coeficiente de absorción de la materia a los rayos X y la eficiencia propia del detector (Flammersberger, 2010).

A continuación, se utiliza un software específico para analizar estos espectros con el cual es posible identificar los elementos y su proporción en la superficie de la muestra.

Es importante resaltar que la profundidad con la cual es posible analizar de manera eficiente la muestra es alrededor de 1 μm .

La composición de las películas fue analizada utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6460LV equipado con un sistema EDAX Genesis XM4-Sys 60, con un analizador multicanal EDAX mod EDAM IV, Detector SapphireSi (Li) y ventana ultra delgada de Be, mediante un software Genesis EDAX perteneciente a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

Un ejemplo de los datos que arroja el software se muestra en la figura 5.3 para la muestra CBD-F. Se presenta en la parte superior el espectro entregado, en el cual a través de un barrido energético se registra la intensidad de la energía proyectada por el material en forma de fotones que alcanza el detector. En este caso se pidió al operador del equipo que entregue conteos de oxígeno, azufre, zinc y estaño y si los hubiera de cloro, sodio y silicio. Seguido, a través de un algoritmo propio del software, el programa entrega una tabla con los porcentajes atómicos y en peso de cada elemento con su respectivo error en la estimación.

Para este trabajo se tomó en cuenta solamente las cantidades de zinc y azufre registradas para cada muestra, ya que de esta manera además de verificar la formación de Zn(O,S) se puede analizar la relación existente de manera semicuantitativa. Para ello se trabajó con la columna de datos que arroja los porcentajes atómicos.

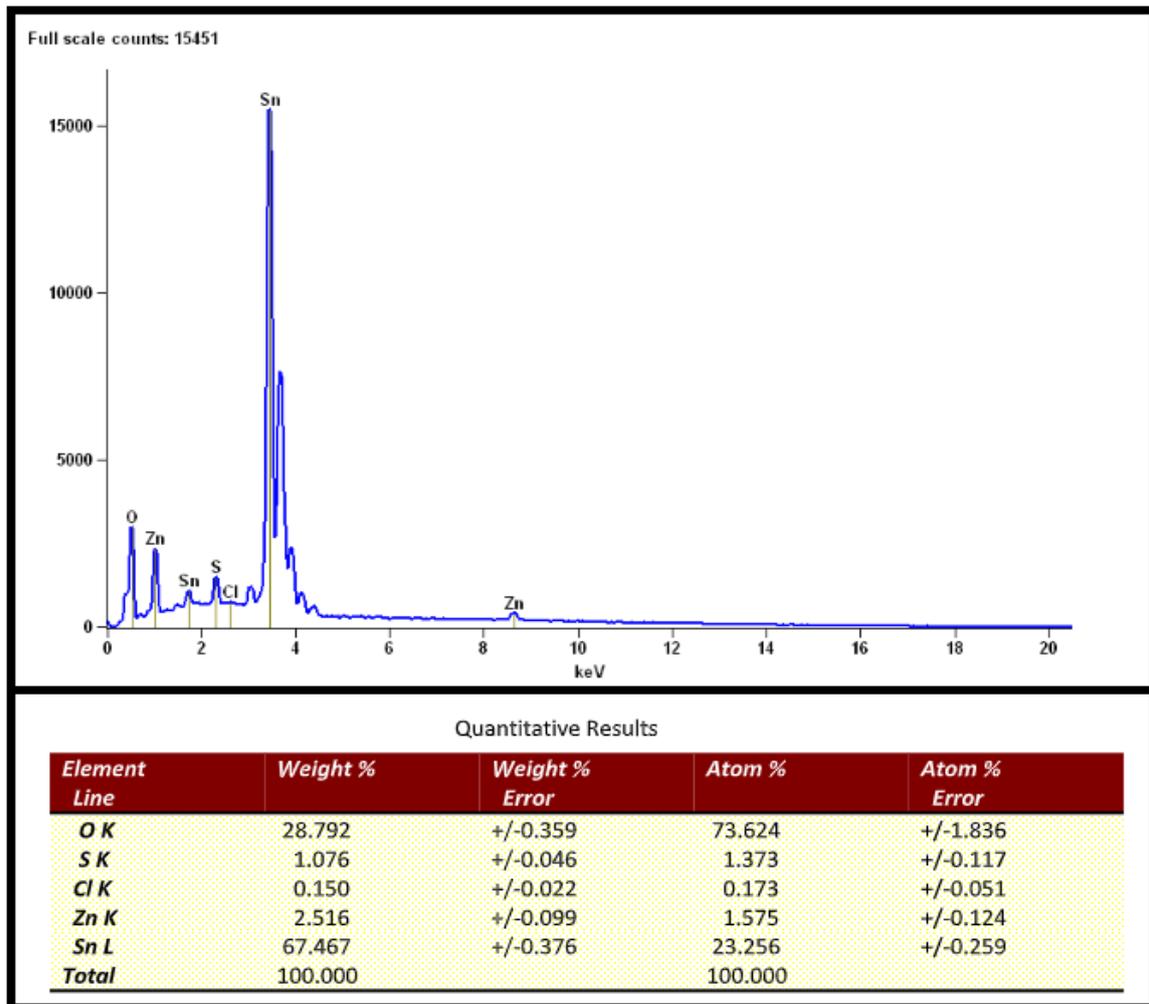


Figura 5.3. Gráfico y valores obtenidos por el EDS para la muestra de Zn(O,S) CBD-F.

No es posible medir la relación directa de azufre-oxígeno debido a que como el EDS realiza un mapeo de 1 μm de profundidad también tomará en cuenta el oxígeno encontrado en el sustrato (asumiendo que los recubrimientos poseen un espesor más delgado que la profundidad de mapeo). De esta manera y considerando que teóricamente el zinc siempre se encontrará unido al azufre u oxígeno en una relación uno a uno (si se asume la inexistencia de defectos estructurales), se puede deducir de manera indirecta la proporción de sustitución del oxígeno por azufre.

A continuación, se muestra en el gráfico de la figura 5.4 la relación azufre/zinc para distintos recubrimientos de Zn(O,S) clasificados de acuerdo con el proceso de síntesis utilizado. Debido a que los errores obtenidos por este método son relevantes (ver las barras insertadas en el gráfico y/o el anexo I con los valores exactos), no es posible asegurar de manera concluyente la magnitud de sustitución, pero sí su existencia o alguna desviación notable. De todas las muestras analizadas llaman la atención cuatro muestras. Se observa que CBD-F1 y CBD-I2 presentan relaciones S/Zn por encima de la unidad, de lo que se infiere un exceso de azufre. A su vez, la relación S/Zn sobre vidrio, muestra SC1-V, duplica

la relación máxima admisible en la solución sólida lo que advierte de una sobreestimación. Este resultado puede estar vinculado con lo observado en la imagen (E) de la figura 5.1 donde pudo observarse un recubrimiento incompleto sobre este sustrato.

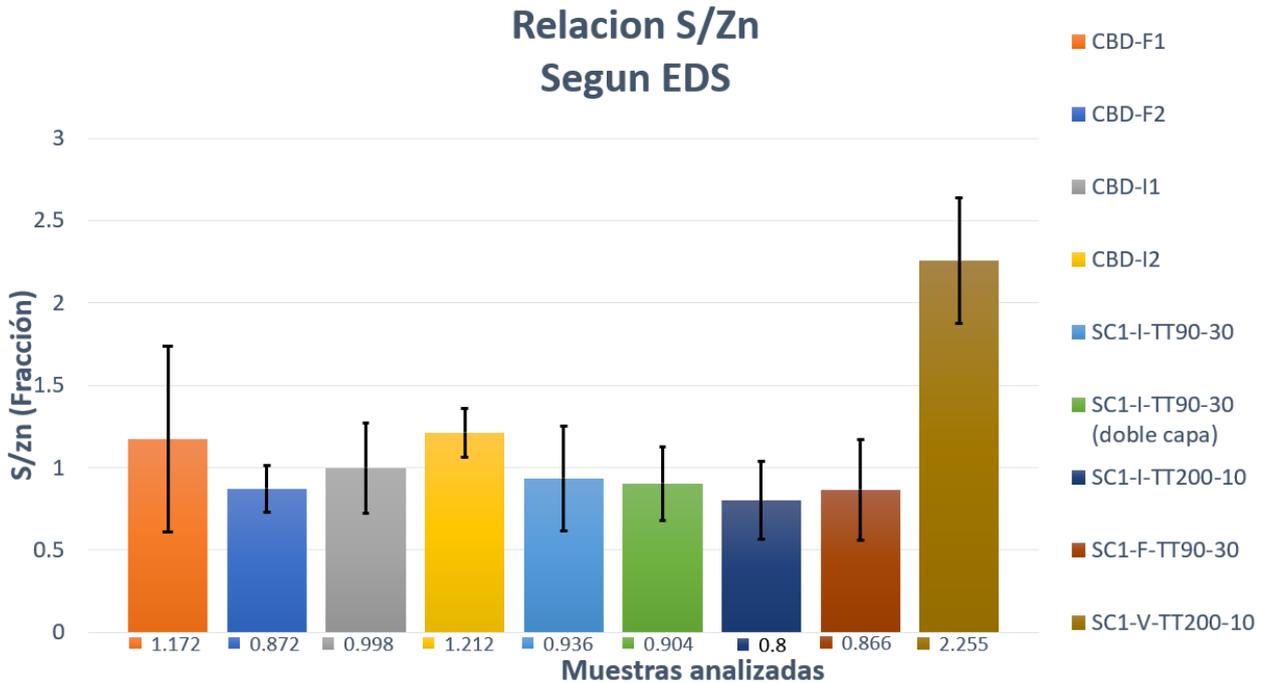


Figura 5.4. Valores obtenidos mediante EDS de la relación azufre-zinc para distintos recubrimientos, expresados según el tipo de procesamiento utilizado en su síntesis.

Por último, para las muestras CBD-F2, CBD-I1, SC1-I y SC1-F se observan unas relaciones S/Zn cercanas entre sí y todas superiores a 0.8.

5.1.3- Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más usadas para la caracterización e investigación de sólidos, debido a que por medio de ella pueden identificarse fases presentes en compuestos desconocidos y obtener parámetros valiosos de las estructuras cristalinas. Entre las propiedades que poseen los rayos X, existen dos que son realmente útiles a la hora de caracterizar materiales. Estas son su gran poder de penetración y su proyección de haz lineal. Como toda radiación electromagnética, los rayos X difractan frente a una rendija, la cual debe tener un espacio muy pequeño para lograr este fenómeno. Este espacio se encuentra en las distancias interatómicas o iónicas de los cristales (en el orden de los ångström). En estos las ondas de luz que ingresan son reflejadas por los planos cristalinos, con un cierto ángulo (θ) que depende de la longitud del rayo incidente (λ) y de la distancia entre planos cristalinos (d) mediante la Ley de Braggs (ver ecuación 1).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Ecuación I.

A través del patrón de reflexión resulta posible identificar el material con sus respectivos parámetros de red (ver figura 5.5).

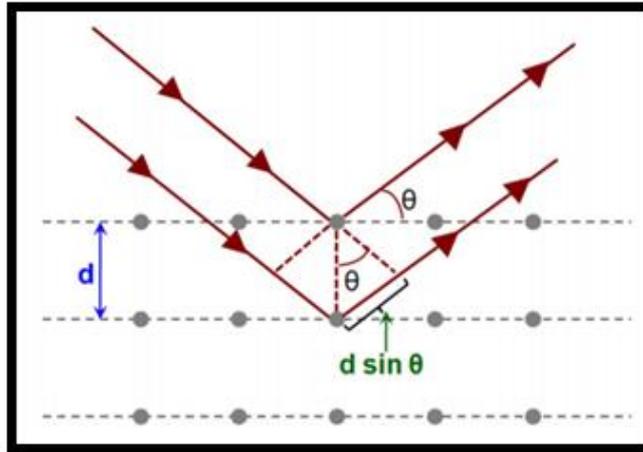


Figura 5.5. Esquema de la Ley de Bragg. d es la distancia entre planos atómicos, θ es el ángulo que forma el rayo x incidente con el plano y λ es la longitud de onda de los rayos X (Baskaran, 2014).

La principal ventaja del ensayo de DRX es su característica no destructiva. En el caso del estudio de películas delgadas se recomienda trabajar con la geometría rasante si el equipo así lo permitiese para minimizar las señales de los patrones de difracción del sustrato que en muchos casos es cristalino (Flammersberger, 2010).

Las películas fueron analizadas con un difractómetro PANalyticalX'Pert Pro con radiación Cu-K a 40kV y 40mA. Se analizó en geometría Bragg-Brentano y geometría rasante a 0.02°/s.

En las figuras 5.6 y 5.7 se muestran los difractogramas obtenidos para diversas películas sobre vidrio y FTO respectivamente.

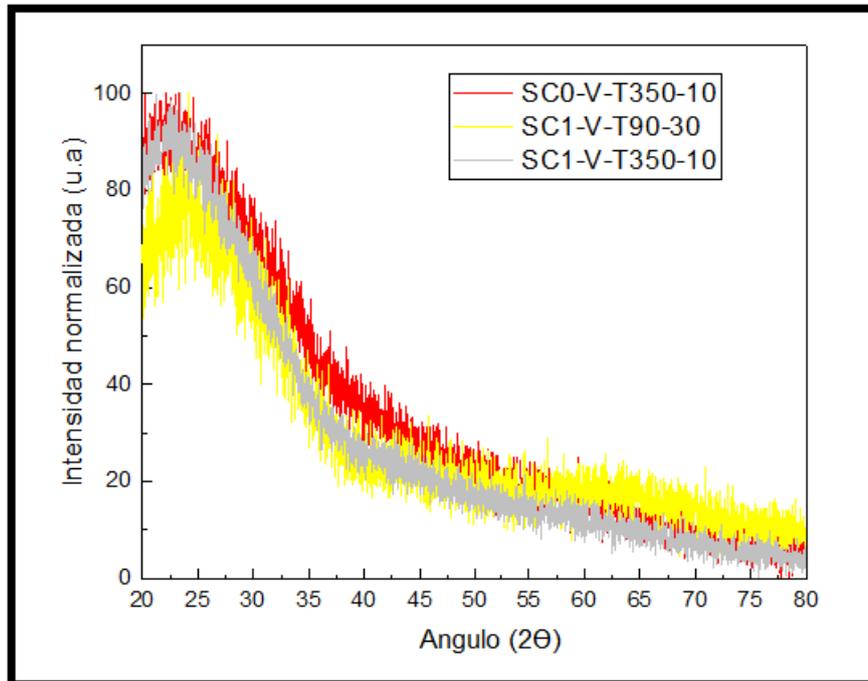


Figura 5.6. Difracción de rayos X para películas de Zn(O,S) y ZnO sobre vidrio correspondientes a las muestras SC1-V-T90-30 (amarillo), SC1-V-T350-10 (gris) y SC0-V-T350-10 (rojo). Informando la intensidad registrada en unidades arbitrarias (Normalizada) respecto al ángulo de incidencia del haz.

Como puede verse en la figura 5.6, los tres difractogramas presentan una banda ancha de orden cristalino a corto alcance como se suele resolver para materiales amorfos como vidrio. No se observan picos característicos de ningún plano cristalográfico en particular, independientemente del material depositado (ZnO o Zn(O,S)) y del tratamiento térmico.

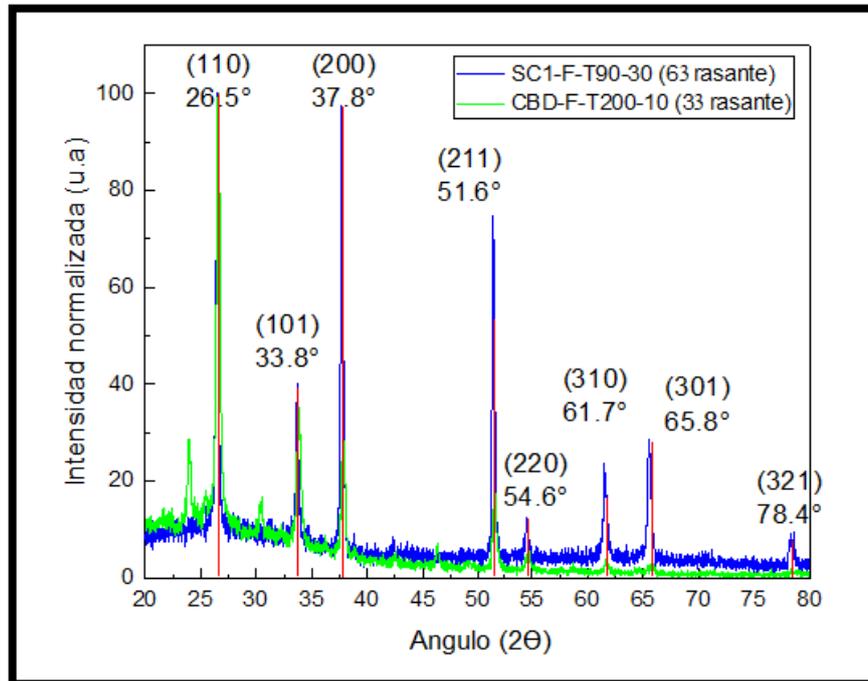


Figura 5.7. Difracción de rayos X en incidencia rasante para películas de Zn(O,S) sobre FTO correspondientes a las muestras SC1-F-T90-30 (azul) y CBD-F-T200-10 (verde). Aquellos picos no identificados en el difractograma corresponden a los planos cristalográficos difractados por la radiación K_{BETA} del ánodo de cobre.

Se analizaron los difractogramas de las muestras depositadas sobre FTO como se observa en la figura 5.7 y una vez más, no fue posible identificar el material depositado pues todos los planos difractados se correspondieron con el sustrato FTO (PDF N°41-1445). Esto es coincidente con lo visto en la figura 5.6, lo cual sería un indicador de la característica amorfa de las películas depositadas. Este carácter amorfo resulta inesperado.

5.1.4- Espectroscopia Raman

Cuando un haz de luz monocromático de una frecuencia V_i incide sobre una muestra, esta luz puede ser transmitida, reflejada o absorbida. Los materiales sólo pueden absorber la luz cuando su frecuencia se corresponde con alguna de las frecuencias características del material. El análisis de espectroscopia Raman se fundamenta en el análisis de esta luz dispersada, ya que la frecuencia característica depende de la información química y estructural de la muestra. La mayor parte de la luz es dispersada sin cambios en su frecuencia (está es llamada la dispersión de Rayleigh), el resto presenta una frecuencia distinta a la inicial V_r (llamada dispersión Raman). Está ultima nos permitirá obtener la información deseada, ya que es posible asociar las variaciones de frecuencia a variaciones de energía.

Al bombardear la muestra con fotones de luz, cuya energía será $h\nu_i$, parte de está (aquella suficientemente grande como para permitir el salto de nivel de los electrones de los enlaces hacia un estado superior de energía) será absorbida para luego ser devuelta en forma de un nuevo fotón cuya energía será registrada por el equipo, estas energías son distintivas para cada material de acuerdo a la estructura y naturaleza de los enlaces químicos que lo constituyen.

Las mediciones Raman se llevaron a cabo utilizando una microsonda InviaReflex Raman confocal con un láser de 514 nm, con intensidad 100% con 10 segundos de exposición en modo de backscattering con un objetivo de 50X. Se emplearon 2 acumulaciones. Se tomaron varios espectros en distintas zonas de la superficie y entre los límites 100-500 cm^{-1} .

Los modos activos correspondientes al ZnS con estructura de tipo wurtzita son los modos A1 (bajo) y E1 en 348 cm^{-1} (He et al., 2014). Para el ZnO (de estructura tipo wurtzita) se esperarían observar los modos A1, E1, A2 y E2 (Alberto del angel, 2014) cuyos picos característicos se encuentran para el modo E2 (alto) en 437 cm^{-1} y A1 (bajo) en 574 cm^{-1} (He et al., 2012).

Sin embargo, como puede verse en la figura 5.8 en la cual se presentan dos espectros Raman, uno correspondiente a la muestra CBD-F-T200-10 (gris) y el otro correspondiente a SC1-V-T200-10 (gris) los picos observados no se corresponden con los tres mencionados en el párrafo anterior sino a la señal de los sustratos correspondientes. Este resultado podría ser un indicador más del carácter amorfo del semiconductor depositado. Para mejorar la eficacia del ensayo es posible utilizar otro láser cuya longitud de onda se encuentre cerca de los 325 nm (E_g), de esta manera se induciría a la muestra a una condición de preresonancia dando un aumento significativo en la intensidad de la respuesta (Fontané Sánchez, 2013).

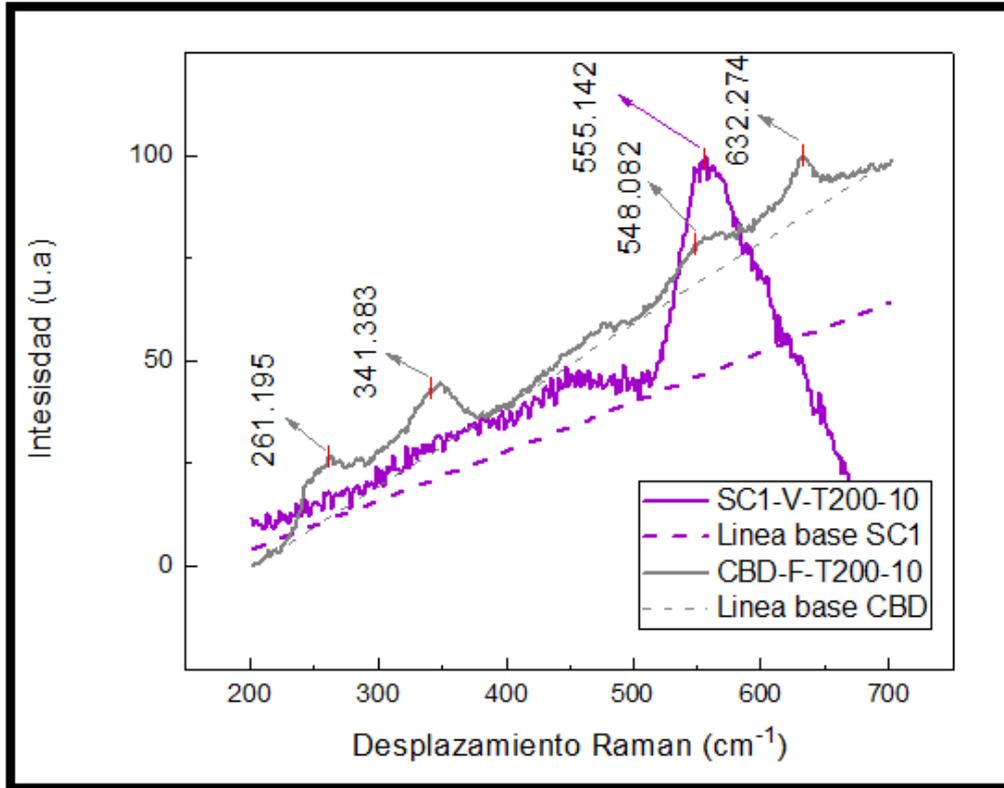


Figura 5.8. Espectro Raman para películas de Zn(O,S) sobre FTO correspondientes a las muestras SC1-V-T200-10 (violeta) y CBD-F-T200-10 (gris).

5.2- Caracterización opto-eléctrica

La caracterización opto-eléctrica de estos materiales es realizada e impulsada por el interés tecnológico como semiconductores capa buffer en celdas solares de películas delgadas. Para ello es necesario estudiar ciertos parámetros tales como el ancho de banda prohibida (E_g), la respuesta del diodo, el tipo de conducción (tipo n o tipo p), la concentración de portadores, el potencial de banda plana (E_{FB}) entre otros.

5.2.1- Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) implica el estudio de las transiciones electrónicas de una muestra sometida a la incidencia de un haz de luz, el cual varía su longitud de onda desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo.

Está técnica utiliza la Ley de Beer-Lambert para la determinación de la absorbancia (A) y la transmitancia (T) mediante la siguiente expresión:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

Ecuación II

donde I es la intensidad de luz que atraviesa la muestra e I_0 la intensidad de luz incidente. Existen dos maneras de expresar la relación entre I e I_0 . La relación directa se denomina transmitancia (T), mientras que se denomina absorbancia al logaritmo con signo cambiado de la transmitancia.

Si bien una de las principales aplicaciones de esta técnica es la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos conjugados en el marco de este trabajo se utilizará para la determinación del E_g .

La totalidad de las muestras sintetizadas fueron evaluadas en este tipo de caracterización, la cual se llevó a la práctica empleando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu 3600 plus de doble haz y esfera integradora a temperatura ambiente sobre un intervalo de longitudes de onda entre 250 nm -800 nm. De esta forma se obtuvieron datos de T (%) en función de la longitud de onda del haz incidente (nm).

Un ejemplo de los espectros obtenidos puede verse a continuación en la figura 5.9, para dos películas de Zn(O,S) sintetizadas mediante el método de CBD sobre ITO (curva gris) y sobre FTO (curva negra) tratadas térmicamente a 200°C durante 10 minutos. Como puede verse ambas muestras presentan un alto porcentaje de transmitancia en el rango visible de la luz y a medida que se acerca al ultravioleta del espectro las muestras presentan una marcada caída de transmitancia, indicando la presencia de un borde de absorción del semiconductor (a longitudes de onda cercanas a 300 nm, la película absorbe la energía de la luz y por lo tanto se vuelve opaca). Las caídas en los bordes de absorción de ambas muestras difieren en pocas decenas de unidad de longitud de onda, pero lo suficiente como para notar la influencia del sustrato en la estimación de la energía E_g como se analizará más adelante.

Las ondulaciones que se aprecian en el espectro (más notorias para la muestra sobre FTO) son patrones de interferencia entre el óxido conductor de los sustratos y el Zn(O,S). Cabe destacar que la transmitancia en el borde de absorción no cae a cero como debería esperarse debido a que se utilizó como referencia el sustrato para eliminar su borde de absorción que cae en 325 nm.

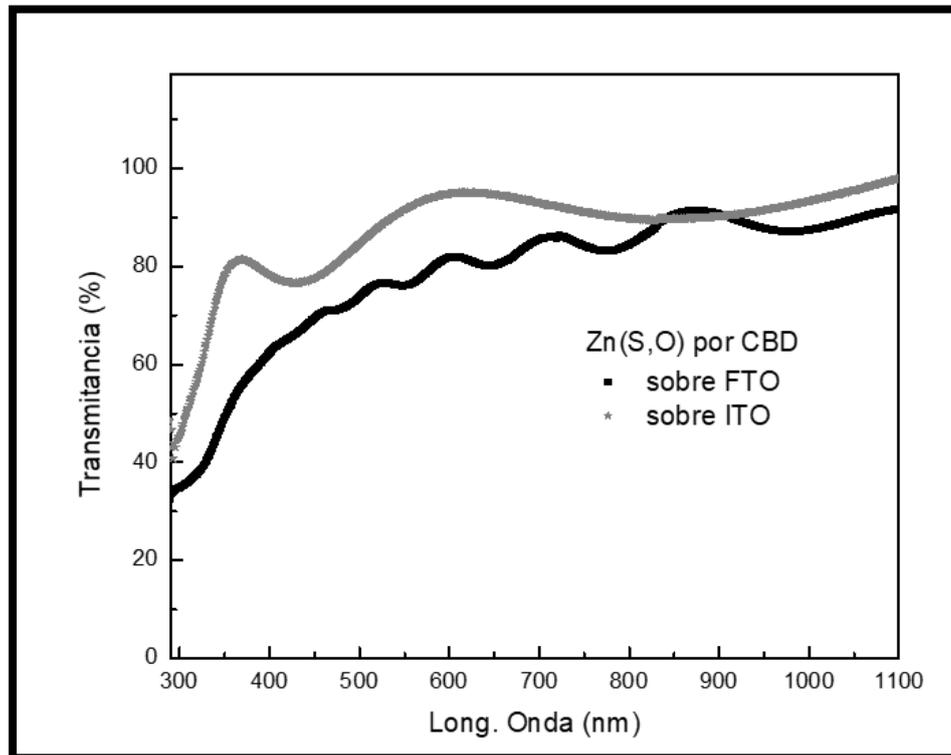


Figura 5.9. Espectros obtenidos para la deposición de Zn(O,S) mediante la técnica de CBD, las muestras corresponden a CBD-F (negro) y CBD-I (gris).

A continuación, se presentan tres figuras en las cuales se analizan los espectros de Zn(O,S) depositado por SC y comparan el efecto del sustrato, la cantidad de ciclos de deposición y los tratamientos térmicos (*TT*). La figura 5.10 (A) presenta tres películas de Zn(O,S) sobre sustrato de vidrio portaobjetos, a las cuales se les aplicó la misma cantidad de material (40 ciclos) con variaciones en el tratamiento térmico. Como puede observarse estos recubrimientos presentan una transmittancia mayor al 80% en el rango visible del espectro (400 nm a 800 nm) y al aproximarse al rango del espectro ultravioleta se pueden observar la presencia de los bordes de absorción correspondientes para cada una en donde: la muestra tratada a 200°C durante 10 min (curva verde) y la tratada a 90°C durante 10 min (curva naranja) no presentan mayores diferencias en la totalidad de su espectro con una caída abrupta de la transmittancia cercana a los 300 nm (de manera similar a lo visto en la figura 5.9 para las muestras por CBD); Por otro lado puede observarse cómo la muestra tratada a 350°C durante 10 min (curva violeta) destaca al presentar una caída en la transmittancia a longitudes de onda mayores (alrededor de 400 nm), siendo esto indicador del cambio en el comportamiento del semiconductor bajo este recocido con respecto a los dos anteriores.

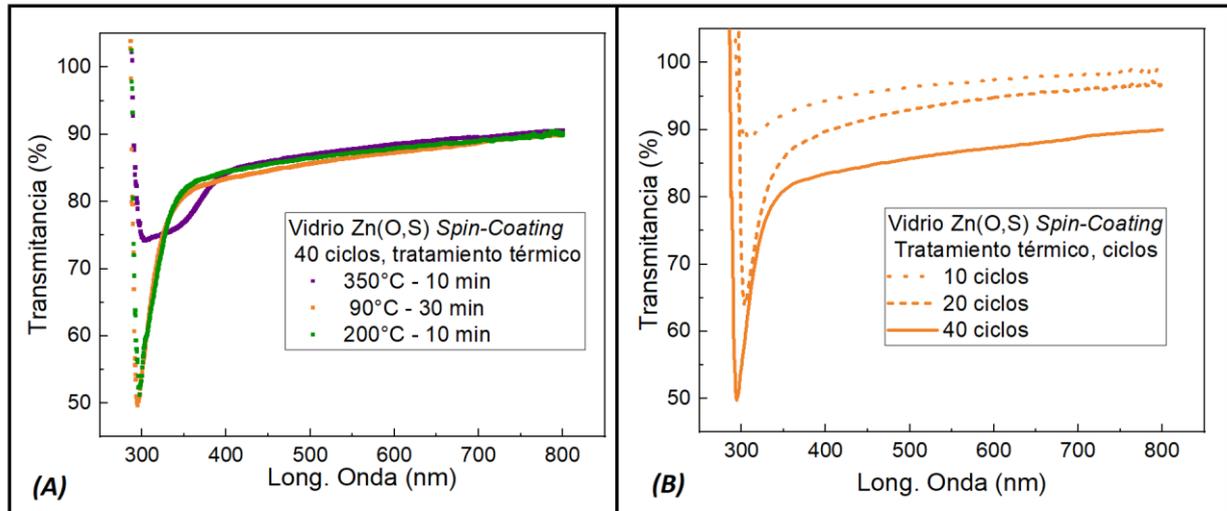


Figura 5.10. Espectros obtenidos para la deposición de Zn(O,S) mediante la técnica de *Spin-Coating* sobre vidrio portaobjetos : (A) con 40 capas de material y tres tratamientos térmicos. En naranja la muestra SC1-V-T90-30, en verde SC1-V-T200-10 y en violeta SC1-V-T350-10. (B) tratadas térmicamente a 90°C durante 30 min. La línea punteada corresponde a una muestra SC1-V-T90-30 con 10 capas de material, la línea partida a SC1-V-T90-30 con 20 capas y la línea continua a SC1-V-T90-30 con 40 capas.

La figura 5.10 (B) presenta también tres películas de Zn(O,S) sintetizadas por *Spin-Coating* sobre vidrio portaobjetos, a las cuales se les aplicó el mismo tratamiento térmico, variando la cantidad de ciclos de material depositado. No se observa un corrimiento en el borde de absorción siendo el mismo para las tres muestras y coincidente con el valor dado por la síntesis de CBD (ver tabla 5.1). El cambio en la cantidad de material depositado mediante la variación del número de capas da como resultado una relación directa con el espesor de cada película. Puede verse cómo al aumentar este espesor disminuye el valor de transmitancia para todo el rango del espectro.

En la figura 5.11 se presentan los espectros de cuatro películas, de las cuales tres corresponden a Zn(O,S) sintetizado por *Spin-Coating* sobre sustrato de FTO, con la misma cantidad de material (40 ciclos) y variación en el tratamiento térmico. El cuarto espectro, presentado con línea punteada, corresponde a ZnO, sobre el mismo sustrato y número de ciclos que los demás, con T350-10. Haciendo una comparación con la figura 5.9 (A), con la cual sólo se ha cambiado el sustrato, puede observarse cómo la película con un tratamiento térmico a 200°C presenta un borde de absorción bien marcado y cercano a los 300 nm, mientras que aquellas con otro tratamiento térmico presentan bordes más suaves. A su vez viendo el espectro del ZnO puede verse como presenta un borde de absorción cercano a los 400 nm, característico de este compuesto (la absorción del ZnO es a partir de 375 nm). Es curiosa la similitud entre esta caída en el borde de absorción y la observada para la película tratada con el recocido de mayor temperatura (tanto en vidrio como en FTO), con lo cual es posible considerar que este tratamiento térmico a alta temperatura genera sobre el

Zn(O,S) una posible pérdida de azufre en la solución sólida, llevando este a una composición química más parecida al del ZnO.

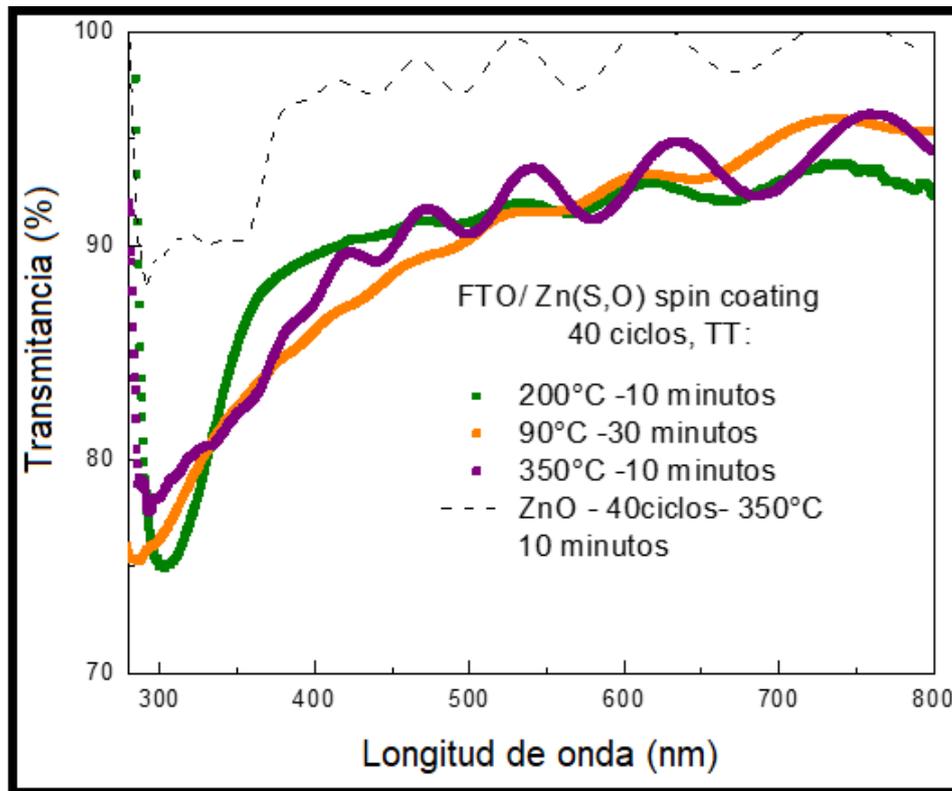


Figura5.11. Espectros obtenidos para la deposición de Zn(O,S) y ZnO mediante la técnica de *Spin-Coating* sobre FTO, mediante la colocación de 40 capas de material y diversas configuraciones de recocido. En naranja se muestra SC1-F-T90-30, en verde SC1-F-T200-10, en violeta (línea continua) SC1-F-T350-10 y en línea partida SC0-F-T350-10.

Una vez analizada comparativamente la forma de los espectros, se prosiguió al cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) del semiconductor (Sartale, Sankapal, Lux-Steiner, & Ennaoui, 2005). Para esto se utilizó una correlación con la energía de los fotones($h\nu$) absorbidos, el coeficiente de absorción (α) y la energía E_g del semiconductor directo, conocida como ley de Tauc (Tauc, 1968).

$$(\alpha h\nu)^2 = C (h\nu - E_g) \tag{Ecuación III}$$

El parámetro C en la ecuación III corresponde a una constante del material, α es el coeficiente de absorción y la energía de banda E_g se obtiene linealizando la expresión y extrapolando hacia el eje de abscisas o de energía de los fotones.

En la figura 5.12 se muestra el ajuste de los datos experimentales con la ecuación III para diversas películas de Zn(O,S) y ZnO sobre FTO. Puede observarse el corrimiento en el valor de energía para las raíces de cada curva (valor de E_g experimental).

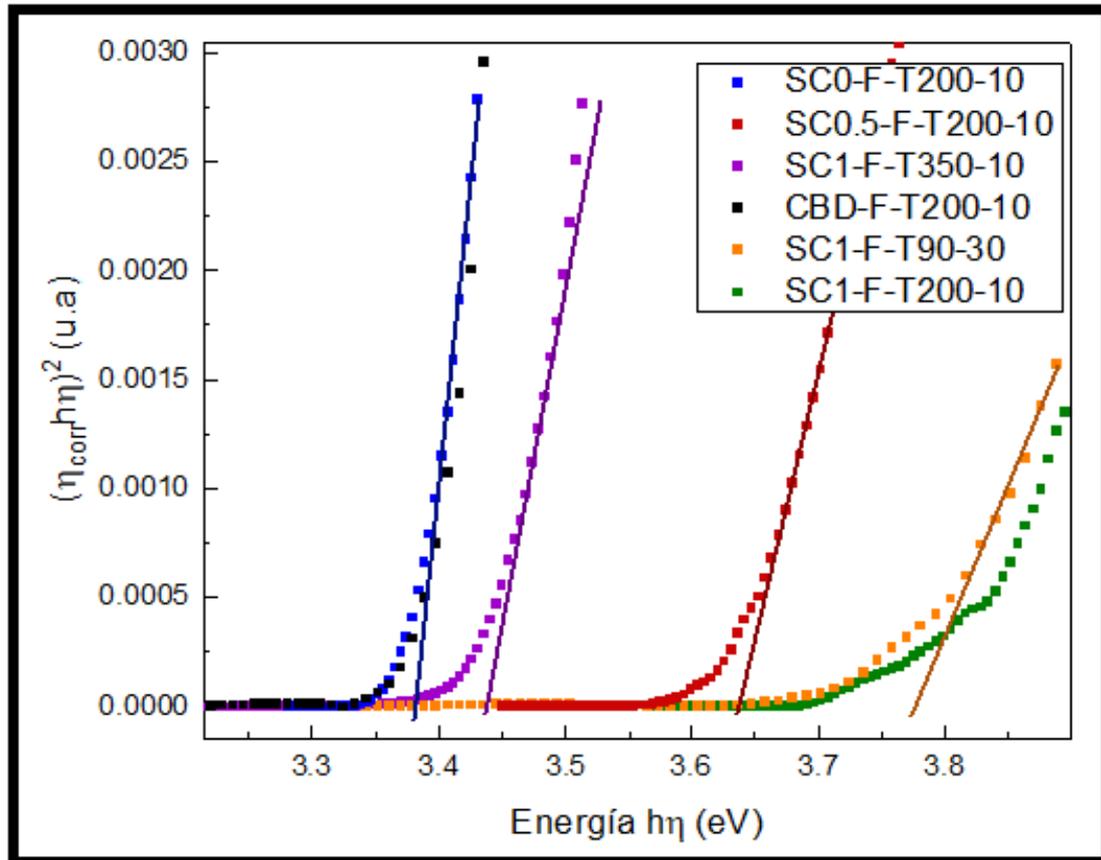


Figura 5.12. Valores graficados de la ecuación III con α corregido para diversas muestras. En azul SC0-F-T200-10, en rojo SC0.5-F-T200-10, en violeta SC1-F-T350-10, en negro CBD-F-T200-10, en naranja SC1-F-T90-30 y en verde SC1-F-T200-10.

Es importante remarcar que para poder obtener una correcta determinación del ancho de banda E_g por medio de la espectroscopia UV-Vis, la curva debe caer a cero como se observa en la figura 5.12. Al presentar este método reflexiones ópticas y al existir en el material posibles fases amorfas o dispersiones generadas en el *bulk*, es necesario considerar una corrección de los datos obtenidos (α_{exp} , E_{gexp}) para remover las influencias anteriormente citadas y llegar a obtener un valor de α corregido (el cual será utilizado en la ecuación III). Todo el tratamiento numérico y la corrección de los parámetros se encuentran informados detalladamente en el anexo II.

En la tabla 5.1 se muestran, para los diversos tipos de recubrimientos, los valores del ancho de banda prohibida promedio calculados a partir de α experimental (E_g) y α corregido (E_g corregido) con sus respectivas desviaciones. Como puede verse para los recubrimientos de Zn(O,S) realizados por el proceso de *CBD* se obtuvo una energía E_g corregida de 3.58 eV, mientras que aquellos depositados por *SC* (SC0.5 y SC1) presentaron un E_g mayor, cercano 3.80 eV para las muestras de SC1 con un tratamiento térmico T90-30 o T200-10, y de 3.63 eV para las muestras SC0.5 independientemente del tratamiento

térmico. No obstante, todos estos valores son coincidentes con aquellos reportados en bibliografía, los cuales varían entre 3.6 eV y 3.8 eV para el Zn(O,S) (Ennaoui et al., 2006; Khomyak et al., 2015). Las muestras SC1 con T-350-10 constituyen una excepción ya que presentaron un E_g corregido promedio de 3.27 eV cuyo resultado se discutirá más adelante. Las muestras SC0, de ZnO, presentan un valor de E_g promedio de 3.37 eV acorde a los reportados en la bibliografía (Natsume & Sakata, 2000), (Khomyak et al., 2015).

Las series de muestras SC0.5 y SC0 no presentaron diferencias apreciables entre los valores de E_g para los tres tipos de tratamientos térmicos por lo que se promediaron independientemente del TT arrojando una desviación de 0.01 eV tal como muestra la tabla 5.1. Por otro lado, para el caso de la serie SC1 el valor de E_g no presentó mayores diferencias entre los T90-30 y T200-10 (lo cual es coincidente con lo mostrado y discutido a partir de las espectroscopias). Sin embargo, con el tratamiento térmico T350-10 se hallaron valores de E_g bastante inferiores a los esperados para este compuesto, particularmente este valor cae dentro del rango esperado para un compuesto de ZnO. Esta variación es coincidente con lo discutido arriba, ya que puede verse que el compuesto tratado térmicamente a 350°C puede haber perdido gran parte del azufre de su solución sólida yendo de esta manera hacia un compuesto más rico en oxígeno. Este cambio no es apreciable en la serie SC0.5 debido a que fueron sintetizados con una relación pobre en azufre.

Otro parámetro a tener en cuenta en la caracterización del material es la energía de Urbach (E_u) también conocido como ancho de Urbach. Este parámetro es una constante que depende del tipo de material, está presente en la mayoría de los semiconductores amorfos y cristales iónicos. También es observable en semiconductores cristalinos con alto nivel de dopaje (Singh, 2006) y es una medida que facilita observar qué tanto se aleja el comportamiento del semiconductor cristalino, y se asemeja al de un semiconductor amorfo (a mayor energía de Urbach encontrada, se puede considerar mayor carácter amorfo) como puede verse en la figura 5.13. Esta desviación puede deberse a fuertes campos internos que surgen en el *bulk* por el dopaje y/o vacancias presentes en el sólido (Mibus, Hu, Knospe, Reed, & Zangari, 2015). También un mecanismo que genera la presencia de un alto valor de energía de Urbach son los defectos inducidos por temperatura en el semiconductor cristalino los cuales no vienen al caso en este análisis por ser realizados todos los ensayos a temperatura ambiente.

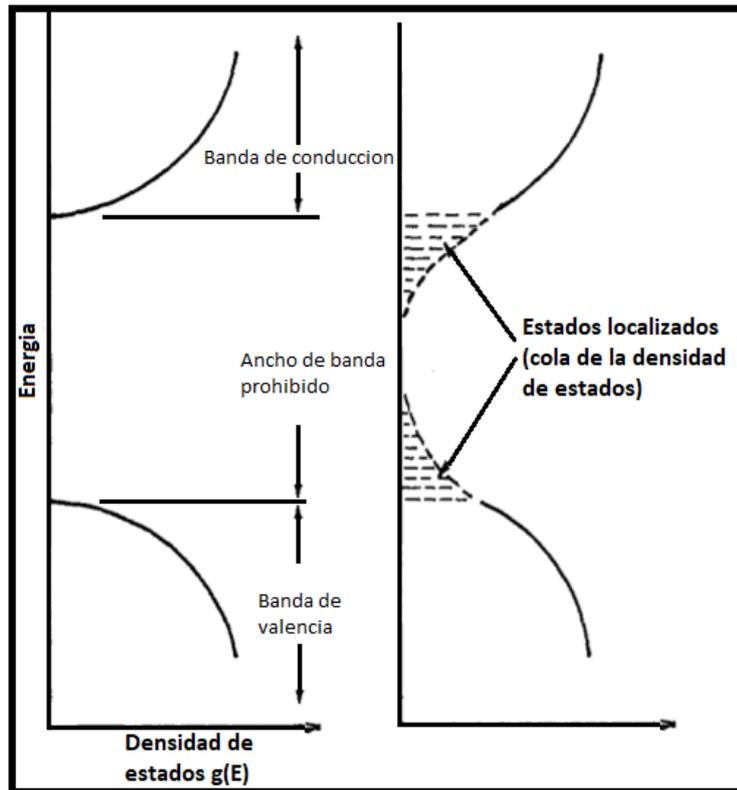


Figura 5.13. Distribución de energía de estados electrónicos, donde se aprecia el alejamiento de la idealidad (izquierda) respecto a un semiconductor imperfecto (derecha) (Simmons, 1971).

La energía de Urbach fue calculada para cada serie de muestras tal como se describe en el anexo II y se resumen en la tabla 5.1 con sus respectivas desviaciones. Las muestras que presentaron los valores mayores de E_u fueron las sintetizadas por CBD y las SC1 con tratamiento térmico T200-10 y T90-30 con 137 meV, 128meV y 193 meV respectivamente. A su vez se observa una disminución de E_u con la temperatura del tratamiento térmico lo cual es un indicador del grado de ordenamiento cristalino con la temperatura. Por otro lado, las series SC0, SC0.5, SC1-T350-10 presentaron una E_u baja, de aproximadamente 30-50 meV, cuyos valores son más característicos de semiconductores con cierto grado de cristalinidad.

Curiosamente se observa que la principal diferencia entre el valor de E_g y E_g corregido se relaciona con los valores de E_u . Es decir, aquellos recubrimientos con E_u elevado, presentaron mayor corrimiento del valor E_g en la corrección que aquellos recubrimientos con E_u bajo.

Tabla 5.1. Valores promedios de E_g (sin corregir y corregida) y E_u para los diversos tipos de recubrimientos sintetizados. Los valores calculados para SC1 se encuentran desglosados según el tratamiento térmico posterior.

Material sintetizado	E_g (eV)	Desviación E_g (+/- eV)	E_g (eV) Corregido	Desviación E_g Corregido (+/- eV)	E_u (meV)	Desviación E_u (+/- meV)
CBD	3.41	0.22	3.58	0.12	137	110
SC0	3.33	0.04	3.37	0.03	37	5
SC0.5	3.61	0.01	3.63	0.01	35	10
SC1-T350-10	3.20	0.13	3.27	0.14	52	5
SC1-T200-10	3.68	0.12	3.80	0.09	128	20
SC1-T90-30	3.61	0.21	3.79	0.07	193	130

5.2.2- Caracterización electroquímica

Mediante ensayos electroquímicos es posible analizar los parámetros mencionados en 5.2 a través de la creación de un sistema eléctrico. El mismo podrá ser capaz de registrar la respuesta eléctrica de las películas ante la incidencia de una fuente lumínica (técnica de respuesta Fotopotencial/Fotocorriente) o perturbación sinusoidal de la tensión aplicada (técnica EIS). Para esto es necesario generar una juntura (representada por la película semiconductor en contacto con un electrolito).

Generar una superficie de contacto entre el electrolito y el material afectará los valores del nivel de Fermi (E_F) (Satoca, 2010), el cual se define como aquel nivel energético en el cual la posibilidad de encontrar un electrón es del 50%. Para un semiconductor intrínseco el E_F se encuentra en el punto medio entre las bandas de valencia y conducción, en un tipo p el E_F podrá encontrarse más cercano a la banda de valencia y por otro lado en un tipo n, se hallará cerca de la banda de conducción. Al realizar la unión se debe producir una estabilización de los potenciales electroquímicos, tanto del electrolito (potencial químico) como por el semiconductor (determinado por el E_F). Como se muestra en la figura 5.14, esta estabilización provocará un doblamiento de las bandas del semiconductor en la zona de carga espacial (ZCE) según el tipo de conducción. Puede observarse que al doblarse ZCE de manera tal que la capa queda cubierta por los portadores minoritarios (electrones en el semiconductor tipo p y huecos en el semiconductor tipo n), se dice que la ZCE queda agotada o que es una región de agotamiento. Es necesario remarcar que en el caso contrario, la región será de acumulación (Escriba Cerdan, 2013).

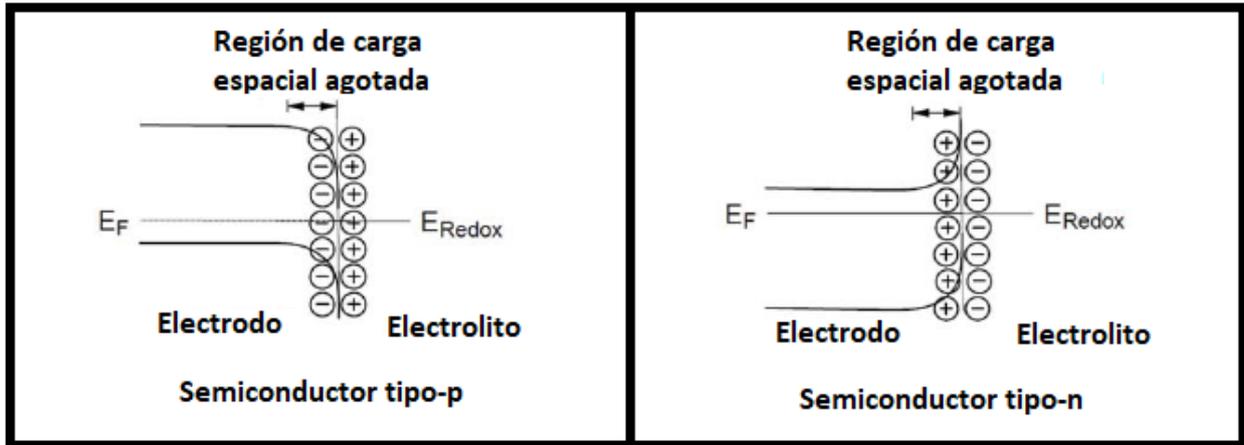


Figura 5.14. Efecto del desdoblamiento de bandas más frecuente según el tipo de semiconductor al entrar en contacto con un electrolito. A la izquierda un semiconductor tipo p cuyo electrolito posee un potencial químico mayor al E_F , a la derecha uno tipo n cuyo electrolito posee un potencial químico menor al E_F (Escriba Cerdan, 2013).

Como se ha dicho estos desdoblamientos están determinados por la diferencia de potencial entre ambas superficies. Para el caso de los ensayos con aplicación de una fuente de potencial externo, este desdoblamiento variará según el caso. Si la diferencia de potenciales resulta ser nula, se podría encontrar una concentración de portadores constante a lo largo de todo el material y desaparecería la ZCE. Para generar esta condición se deberían aplicar, teniendo en cuenta la configuración adoptada en la conexión de la celda al potencióstato, tensiones positivas para un semiconductor tipo p o tensiones negativas para un semiconductor tipo n (Berruet et al., 2014). El potencial al cual se produce este efecto se lo denomina como potencial de banda plana (E_{FB}) (Gelderman, Lee, & Donne, 2007) y es de gran utilidad en la caracterización de las películas para determinar su tipo de conducción.

Por otro lado, la aplicación de potenciales superiores o inferiores al E_{FB} según el tipo de conducción marcará el comienzo de la ZCE o doblamiento de las bandas. En el caso de potenciales mayores ($E_{Aplicado} > E_{FB}$) las bandas se doblarán hacia arriba (generando una región de agotamiento para el semiconductor tipo n, y una región de acumulación en el caso del tipo p). De manera inversa al aplicar un potencial menor ($E_{Aplicado} < E_{FB}$), las bandas se doblarán hacia abajo (en este caso la ZCE será de acumulación para el semiconductor tipo n, y de agotamiento para el tipo p).

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda de teflón de 3 electrodos. Se utilizó como electrodo de trabajo el sustrato sobre el cual se depositó la película de Zn(O,S) siendo el mismo ITO o FTO según la ocasión. Para el electrodo auxiliar o contraelectrodo, se utilizó una malla de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (Hg_2Cl_2/Hg)

en solución saturada de KCl) con un potencial de 0.24 V_{SHE} (versus electrodo normal de hidrógeno). La celda posee una ventana de cuarzo por lo cual es óptima para realización de estos ensayos al permitir el paso de la luz ultravioleta. Como electrolito se utilizó una solución 0.1 mol L⁻¹ de perclorato de litio (LiClO₄) Sigma Aldrich en carbonato de propileno (C₄H₆O₃) Sigma Aldrich como solvente. La manera de lograr el contacto eléctrico con el electrodo de trabajo fue mediante la unión de cinta de cobre a un extremo de la muestra, a la cual se le adhirió de esta manera un alambre de cobre para su conexión con el equipo.

5.2.3- Fotopotencial/Fotocorriente

Aquellos materiales semiconductores que son estimulables mediante la incidencia de luz, son llamados materiales fotoactivos. Estos tienen la particularidad de variar su respuesta electrónica dependiendo de la condición con la que se lo ilumine (o deje de hacerlo). Entre dos de sus principales características se encuentra el fotopotencial y la fotocorriente. Se entiende por fotopotencial a la alteración del campo eléctrico interno presente dentro de la juntura (medido en condiciones de circuito abierto). Para el caso de la fotocorriente, es aquella corriente generada al estimular un material con luz incidente, la cual puede estimular la generación de portadores (formación de par electrón-hueco) o bien aumentar la movilidad de aquellos presentes.

Es importante para poder comprender el comportamiento de un semiconductor, el tipo de respuesta característico en un gráfico J-V (densidad de corriente-tensión) en oscuridad y con iluminación. Los resultados dependerán fuertemente del tipo de conducción ya que para un semiconductor tipo p, donde los portadores mayoritarios son los huecos (carga positiva), se presentará una corriente fotoinducida o fotocorriente catódica. Por otro lado, al ensayar un semiconductor tipo n, donde los portadores mayoritarios son electrones (carga negativa), se presentará como respuesta una fotocorriente anódica. En la figura 5.15 se muestra la respuesta de un sistema metal/semiconductor/electrolito/metal con un semiconductor tipo n, ya que puede observarse una corriente anódica. Por el contrario, será un semiconductor tipo p si se observa una corriente catódica (negativa), la cual podría observarse en el gráfico de manera análoga, pero invertidos ambos ejes.

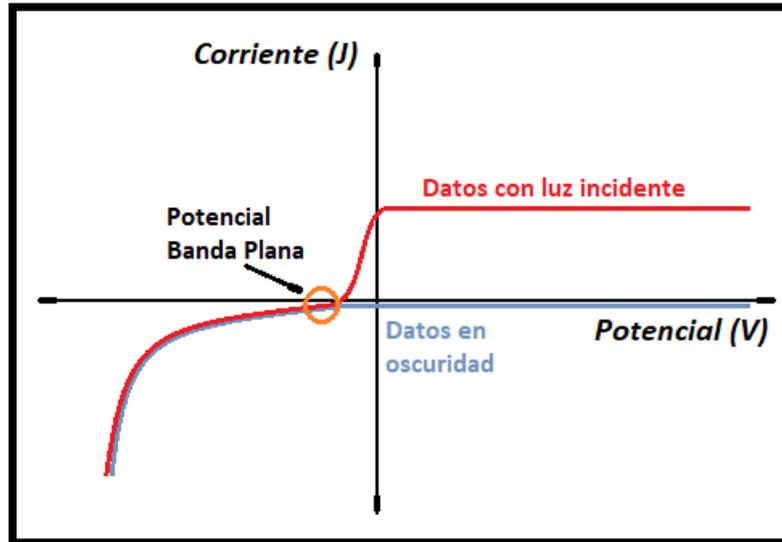


Figura 5.15. Esquema de la curva J-V con y sin iluminación para un diodo modelo con juntura p-n.

Para el ensayo electroquímico con incidencia de luz se armó un sistema alineado entre la celda electroquímica conectada a un potencióstato Ivium Compact Stat, un obturador al paso de luz UniblitzR, modelo T132 y una lámpara de xenón *Spectral Energy* modelo LPS251SR como se muestra en la figura 5.16. Las conexiones de la celda con el potencióstato se hicieron conectando la muestra al electrodo de trabajo y el electrodo de Pt al contraelectrodo formando un sistema del tipo: cobre/sustrato/semiconductor/electrolito/Pt. El área de contacto entre el electrolito y el electrodo de trabajo (la muestra) fue de 0.28 cm². De ahora en adelante las caracterizaciones electroquímicas se llamarán según el nombre de la muestra ensayada.



Figura 5.16. Fotografía del diseño experimental durante el ensayo de fotopotencial en la cual se puede apreciar a la izquierda la celda de trabajo bajo iluminación, y a la derecha la lámpara utilizada junto a su correspondiente obturador.

A continuación, en la figura 5.17 puede verse el registro del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en función del tiempo para tres muestras bajo una iluminación intermitente. La figura 5.17.B presenta a la muestra CBD-F-T200-10, en la cual puede verse cómo la juntura responde disminuyendo el valor del E_{OCP} de manera hiperbólica al ser iluminado, mientras que al interrumpir la iluminación tiende a recuperar el E_{OCP} inicial. Este tipo de comportamiento fotoactivo se corresponde con un semiconductor tipo n (Berruet et al., 2014) La figura 5.17.C presenta la muestra SC0-F-T350-10 mostrando un comportamiento de la misma índole que con muestra CBD, es decir, siendo representativo de un semiconductor tipo n. Estos resultados son coincidentes con lo informado en la bibliografía para el Zn(O,S) generado por CBD y el ZnO (Kushiya, 2004; Natsume & Sakata, 2000). Sin embargo, para la muestra SC1-F-T200-10, figura 5.17.A, puede verse cómo al estar bajo la incidencia de la luz el material de la juntura responde con un aumento del E_{OCP} y una disminución del mismo en oscuridad. Este tipo de comportamiento es consistente con el de un semiconductor tipo p (Berruet et al, 2011).

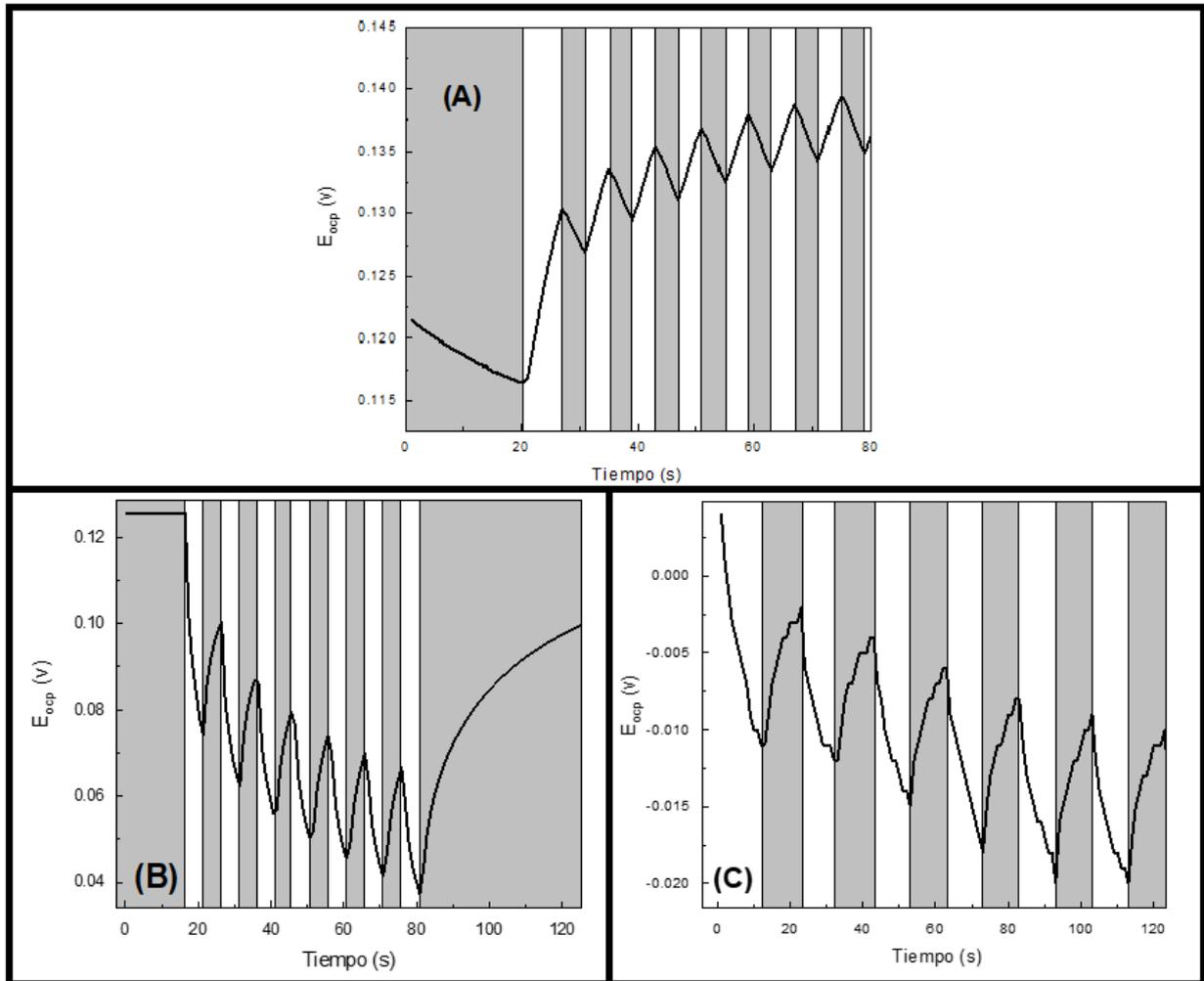


Figura 5.17. Curva de fotopotencial para diversas muestras en función del tiempo bajo iluminación intermitente, las franjas grises y blancas representan oscuridad y la presencia de la luz sobre la muestra respectivamente. La figura A corresponde a la muestra SC1-F-T90-30, la B a CBD-F-T200-10 y la C se corresponde con SC0-F-T350-10.

A través del mismo procedimiento se realizó este ensayo para diversas muestras, las cuales son informadas en la tabla 5.2.

La respuesta de fotocorriente se registró con curvas de densidad de corriente (J) en función de la tensión aplicada (V) e iluminación intermitente. Estas curvas como se explicó anteriormente permiten observar si la fotorespuesta se corresponde con una corriente anódica o catódica. Por otro lado, es posible obtener de estas curvas el potencial E_{FB} el cual es un parámetro importante en la caracterización del semiconductor.

En la figura 5.18 se muestra una curva J-V de la muestra CBD-I-T200-10. Pueden apreciarse los cambios de corriente generados al iluminar el material (fotocorriente). Esta corriente presenta un incremento al iluminar (corriente anódica), siendo consistente con lo explicado anteriormente para un semiconductor tipo n. En la figura insertada se muestra una ampliación de la curva para valores de potencial desde -0.4 V hasta 0 V, en donde la zona

sombreada en gris representa el período en oscuridad y la zona no sombreada al periodo bajo la incidencia de luz. Desde la misma curva puede estimarse el potencial E_{FB} para un semiconductor tipo n como aquel valor de potencial a partir del cual comienza a desaparecer el estímulo de la luz en la corriente. Para esta muestra se aprecia un valor de E_{FB} cercano a -0.3 V.

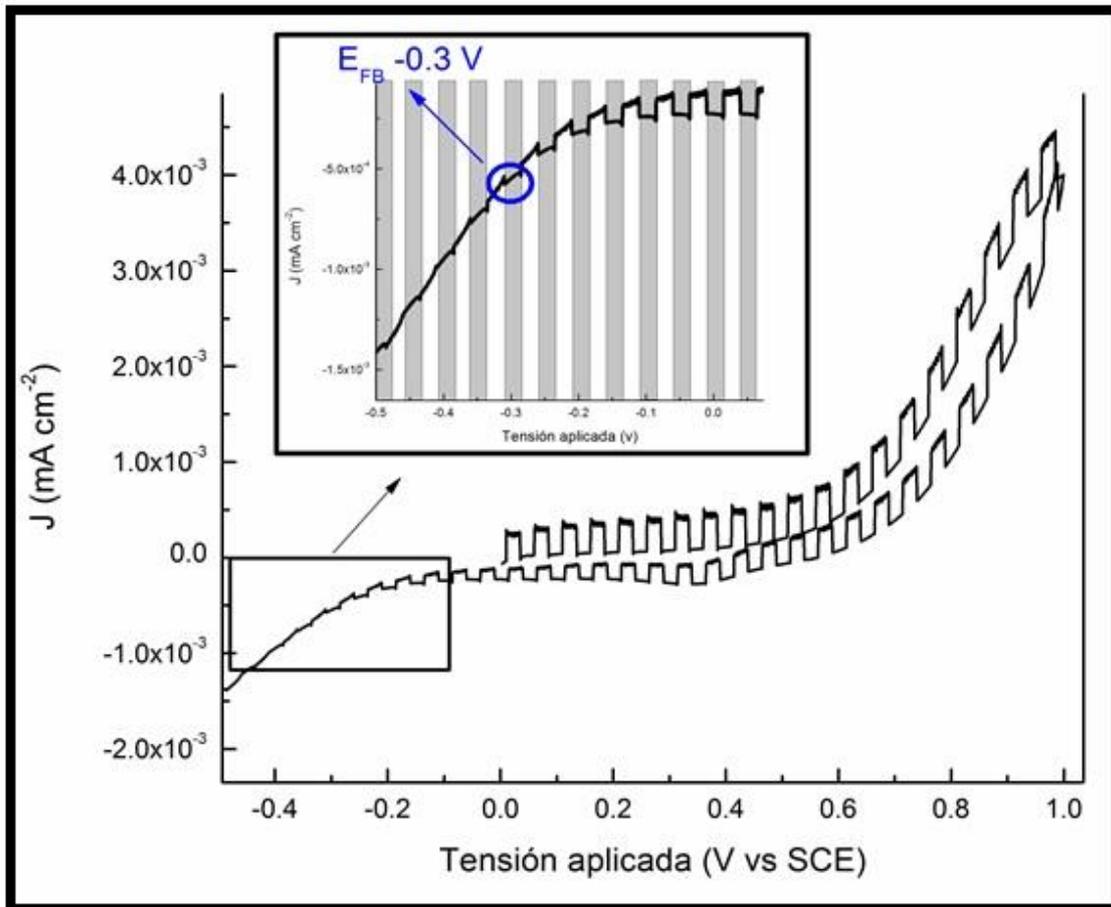


Figura 5.18. Curva J-V con incidencia de luz intermitente para la juntura semiconductor/electrolito de la muestra CBD-I-T200-10. En la ampliación del gráfico pueden verse franjas grises y blancas que representan oscuridad y la presencia de la luz sobre la muestra respectivamente.

En la figura 5.19 se muestra otro ensayo J-V para la muestra SC1-F-T200-10. Pueden verse los cambios de corriente generados al iluminar el material (fotocorriente) aunque la señal no es tan notoria como en la figura anterior. En este caso la corriente sigue un comportamiento contrario al mostrado para el caso del CBD-I-T200-10, siendo catódica ya que al ser iluminada los valores de corriente disminuyen. Esto está en acuerdo con lo observado en la figura 5.17. A como indicador del carácter tipo p del semiconductor. En el

recuadro negro se muestra una ampliación de la curva para valores de potencial desde -0.3 V hasta -0.2 V, valores de referencia vs. SCE.

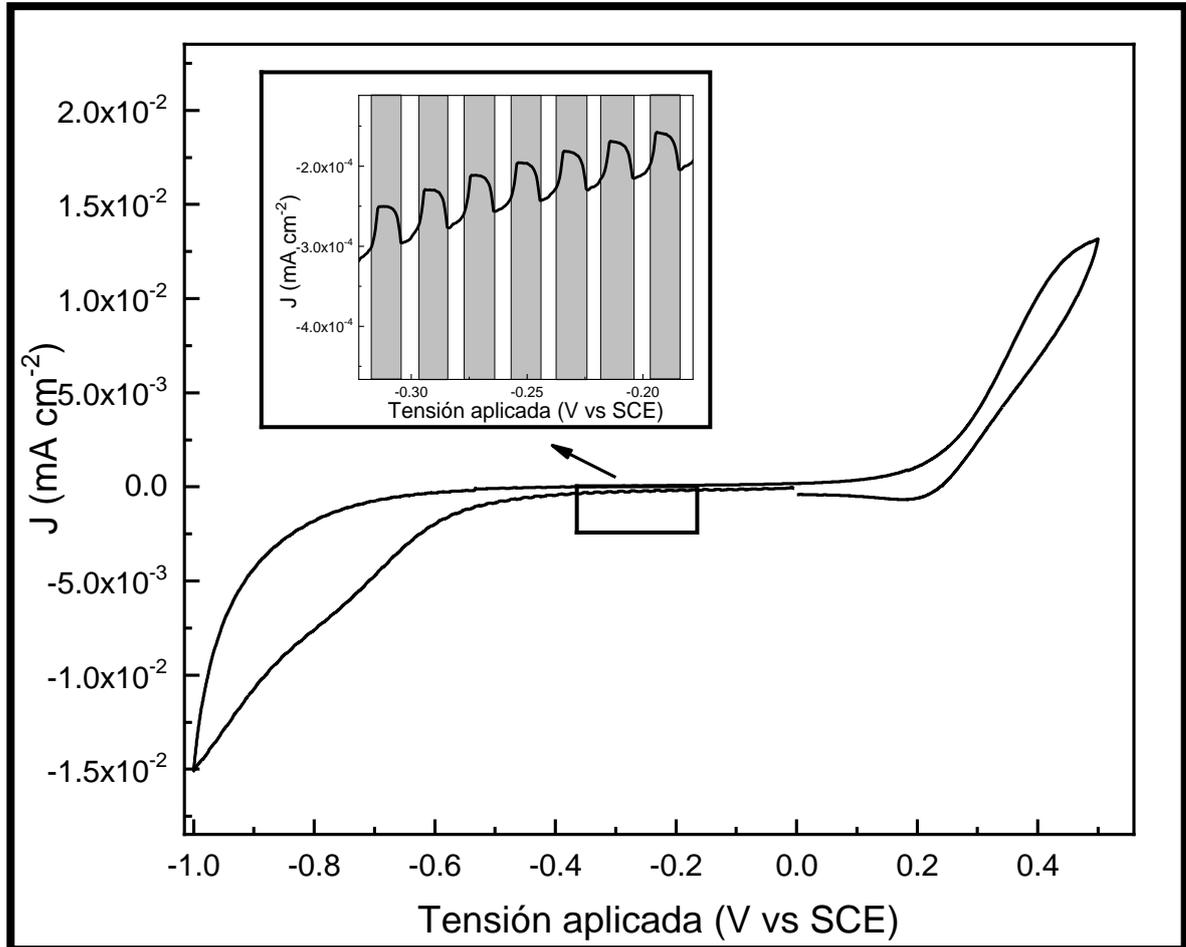


Figura 5.19. Curva J-V con incidencia de luz intermitente para la juntura semiconductor/electrolito de la muestra SC1-F-T200-10. En la ampliación del gráfico pueden verse franjas grises y blancas que representan oscuridad y la presencia de la luz sobre la muestra respectivamente.

De la misma manera se ensayaron una diversidad de muestras, las cuales se reportan en la tabla 5.2. Puede verse que tanto en el ensayo de fotopotencial como en las curvas J-V, los resultados respecto al comportamiento fotoactivo de los recubrimientos fueron consistentes demostrando que las muestras de Zn(O,S) generadas por CBD y las de ZnO generadas por SC (SC0) presentan un comportamiento de semiconductor tipo n. Por otro lado, para las muestras de Zn(O,S) generadas por SC en relación Zn/S 1:1 y 1:0.5 (SC1 y SC0.5) el comportamiento se corresponde con uno tipo p.

Tabla 5.2. Parámetros obtenidos para diversas muestras mediante los ensayos de Fotopotencial y curva J-V.

Ensayo	Fotopotencial	Curva J-V	
Parámetro obtenido	Carácter Semiconductor	Carácter Semiconductor	E_{FB}(V)
SC1-F-T90-30	Tipo p	Tipo p	-
SC1-I-T90-30	Tipo p	Tipo p	-
SC1-I-T200-10	Tipo p	Tipo p	-
SC1-F-T350-10	Tipo p	Tipo p	-
SC0.5-F-T200-10	Tipo p	Tipo p	-
SC0-F-T200-10	Tipo n	Tipo n	-0.50
SC0-F-T350-10	Tipo n	Tipo n	-0.40
CBD-I-T200-10	Tipo n	Tipo n	-0.30
CBD-F-T200-10	Tipo n	Tipo n	-0.25

5.2.4- Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) - Mott Schottky

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que consiste en la aplicación de una perturbación del potencial eléctrico (de forma sinusoidal y a una frecuencia variable) a un material presente en un sistema electroquímico (Escriba Cerdan, 2013). El fin de la perturbación es generar una respuesta, medida en forma de corriente, la cual permitirá determinar cómo es que responde el material ante los cambios y qué tipo de comportamiento, o modelo presenta. La variación de la respuesta de acuerdo al valor de la frecuencia aplicada proporciona información acerca del material; de su propiedad eléctrica debido a la estructura interna del mismo, a los procesos internos electroquímicos que esté sufriendo o bien, a una mezcla entre ambos factores. Esta técnica es de gran utilidad por el carácter no destructivo de ensayo, el cual será así mientras las perturbaciones generadas sean pequeñas, permitiéndole al sistema mantener su equilibrio. Esta técnica es relativamente moderna (su aparición data de los años 70) ya que basa el análisis en circuitos eléctricos equivalentes, y se necesitó de una capacidad de procesamiento lo suficientemente poderosa y veloz para efectuarlo (Gutiérrez, 2007).

La respuesta en impedancia se define como el cociente entre el potencial que se aplica, y la intensidad de respuesta que se registra (Macdonald & Johnson, 2005). La corriente resultante presentará la misma frecuencia que el potencial aplicado, pero tendrá una magnitud y fase distinta como se describe en la ecuación IV,

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad \text{Ecuación IV}$$

donde E_0 representa el potencial aplicado, I_0 la intensidad de corriente medida, ω la frecuencia elegida y ϕ el desfase de ambas señales. Por sus características en coordenadas polares, la impedancia puede también describirse matemáticamente en coordenadas cartesianas por un número complejo. De esta manera quedaría representada por una componente real (Z') y una componente imaginaria (Z''), ecuación (V).

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega) \quad \text{Ecuación V}$$

Estos datos colectados luego son representados gráficamente como la componente imaginaria (con valores invertidos, $-Z''$) versus la componente real de la impedancia (Z') y recibe el nombre de diagrama de Nyquist (Escriva Cerdan, 2013). Los datos también pueden ser registrados a través de las coordenadas polares (módulo de Z y ángulo de fase) versus la frecuencia, denominado diagrama de Bode. La utilidad de este ensayo es poder interpretar el comportamiento del sistema electroquímico mediante el de un circuito eléctrico equivalente. Este puede ser simple o complejo pero cada elemento eléctrico debe representar o explicar cada fenómeno físico, en caso contrario, no será útil. En la figura 5.20 puede observarse el circuito (circuito Randles simplificado) que se utiliza en la bibliografía para modelar los sistemas metal/semiconductor/electrolito (Pérez, 2002). Presenta dos resistencias, una debido a la resistencia del semiconductor a la polarización (R_P) y la otra debido a la solución (R_{ET}). En paralelo a R_P presenta un componente capacitivo (C_T) el cual es una asociación en serie de dos capacitancias, aquella formada por la zona de carga espacial del semiconductor C_{ZCE} y una capacitancia interfacial o de doble capa de Helmholtz C_H .

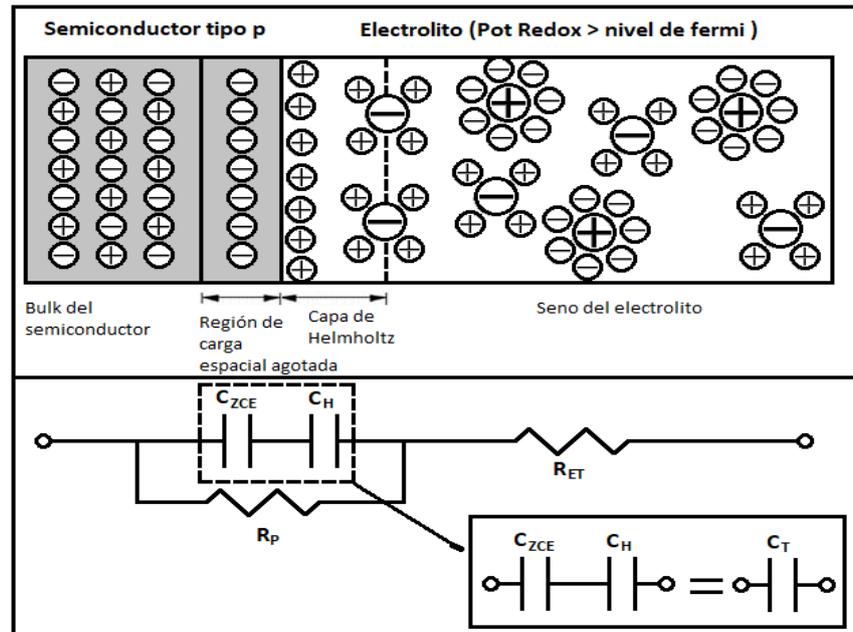


Figura 5.20.(Arriba) Esquema de la interfase semiconductor-electrolito cargada (Ding, Shi, Wang, & Li, 2017). (Abajo) Representación del sistema usando el circuito Randles simplificado donde puede verse como los dos capacitores en serie (C_{ZCE} y C_H) son tratados como uno equivalente (C_T).

A partir de los datos del ensayo de EIS, se puede realizar un análisis denominado Mott-Schottky que consiste en evaluar la componente capacitiva del circuito eléctrico para un determinado valor de frecuencia y en la condición de región de agotamiento. La ecuación VI representa el modelo Mott-Schottky en dichas condiciones lo que permite extraer varios parámetros eléctricos del semiconductor como E_{FB} y la densidad de portadores mayoritarios (N_A o N_D según corresponda a un tipo p o n respectivamente). Para poder utilizar este análisis es necesario cumplir como condición que la capacitancia C_H sea despreciable respecto a C_{ZCE} . Esto se logra a frecuencias relativamente elevadas (del orden de los kHz) (Escriva Cerdan, 2013).

$$\frac{1}{C_{ZCE}^2} = \frac{2}{A^2 \cdot e \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot N} \cdot \left(E - E_{FB} - \frac{k_b \cdot T}{e} \right) \quad \text{Ecuación VI}$$

En la ecuación (VI) C_{ZCE} y A corresponde a la capacitancia y el área superficial de contacto semiconductor-electrolito; N es el número de portadores (N_D para donores o N_A para aceptores); ϵ_r corresponde a la constante dieléctrica relativa del semiconductor (se tomó el valor de 10 para esta variable, tomando datos de películas similares); ϵ_0 es la permitividad del vacío; E el potencial aplicado; E_{FB} el potencial de banda plana; k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. A partir de esta ecuación se grafica $1/C_{ZCE}^2$ en función del potencial aplicado (E) tal como se muestra en la figura 5.21. Es posible obtener el valor de potencial de banda plana (E_{FB}) a partir de la intersección de la

recta con el eje x, mientras que el valor de N_p puede extraerse de la pendiente conociendo el valor ϵ de y del área (Gelderman et al., 2007).

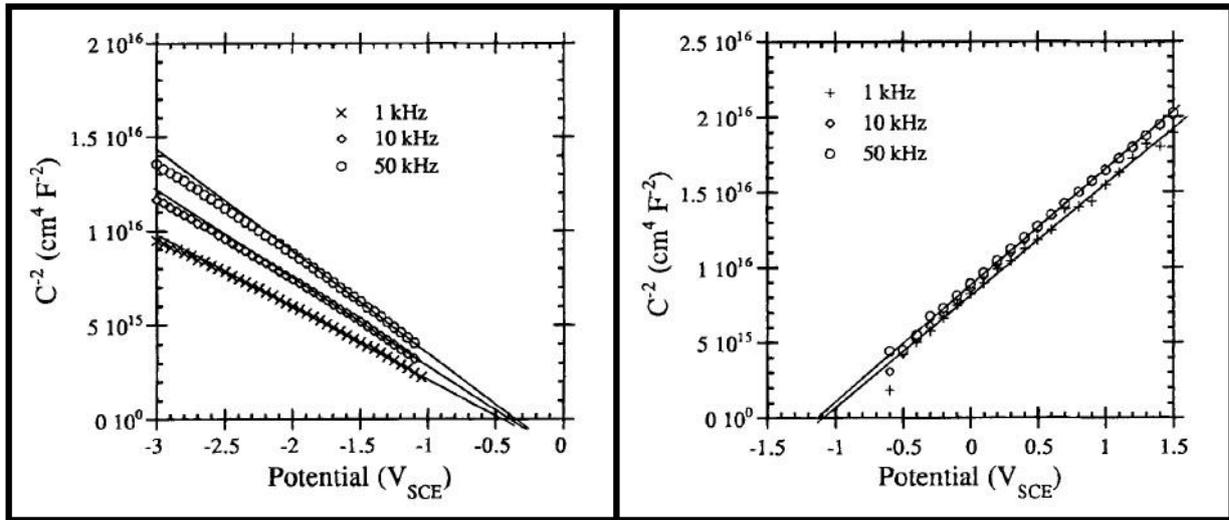


Figura 5.21. Gráfico de Mott-Schottky tipo, a la izquierda se muestra un semiconductor tipo p y a la derecha un semiconductor tipo n (Schmuki, 1995).

Para comenzar con los ensayos se dispuso el equipo experimental de la misma manera que se mostró en el apartado de fotopotencial/fotocorriente (figura 5.16) con la diferencia de que estos ensayos fueron realizados en la oscuridad, sin la presencia intermitente de luz incidente. El primer análisis consistió en la construcción los diagramas de Nyquist con la finalidad de encontrar una frecuencia a la cual el sistema presente el mayor carácter capacitivo como requerimiento para el ensayo de Mott-Schottky. En la figura 5.22 queda representado por la frecuencia de 10 Hz pues a elevadas frecuencias, superiores a 1000 Hz, se forma otro semicírculo cuyo sentido físico se ha encontrado en la bibliografía correspondiente a fenómenos de adsorción-desorción de especies en la superficie del electrodo.

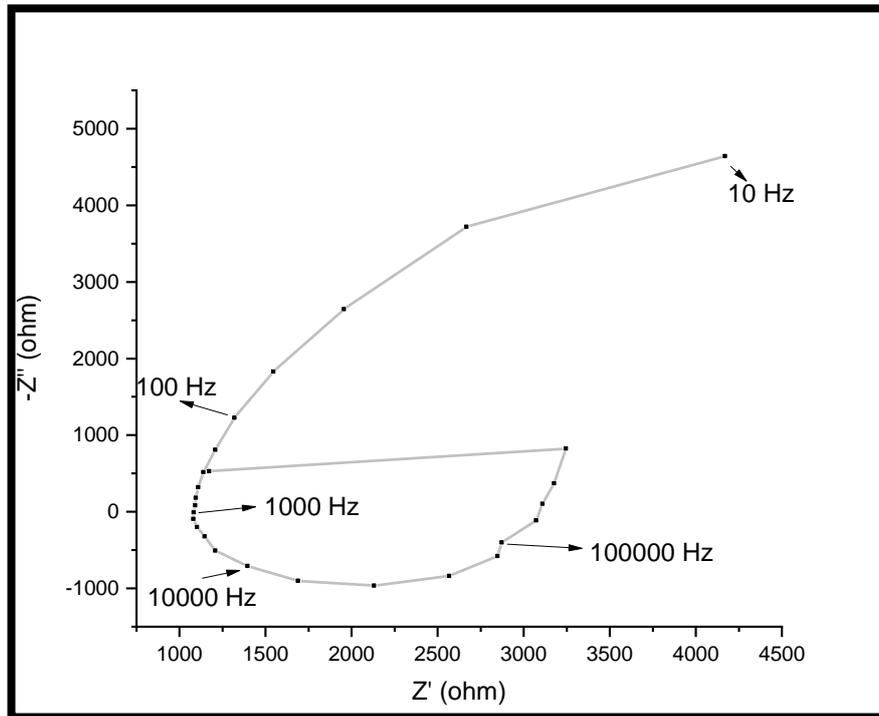


Figura 5.22. Diagrama de Nyquist para la muestra SC1-I-T90-30.

A continuación, en las figuras 5.23 y 5.24 se muestran los ajustes experimentales al modelo Mott-Schottky de cuatro muestras. La totalidad de los parámetros recogidos mediante estos ensayos se resumen en la tabla 5.3.

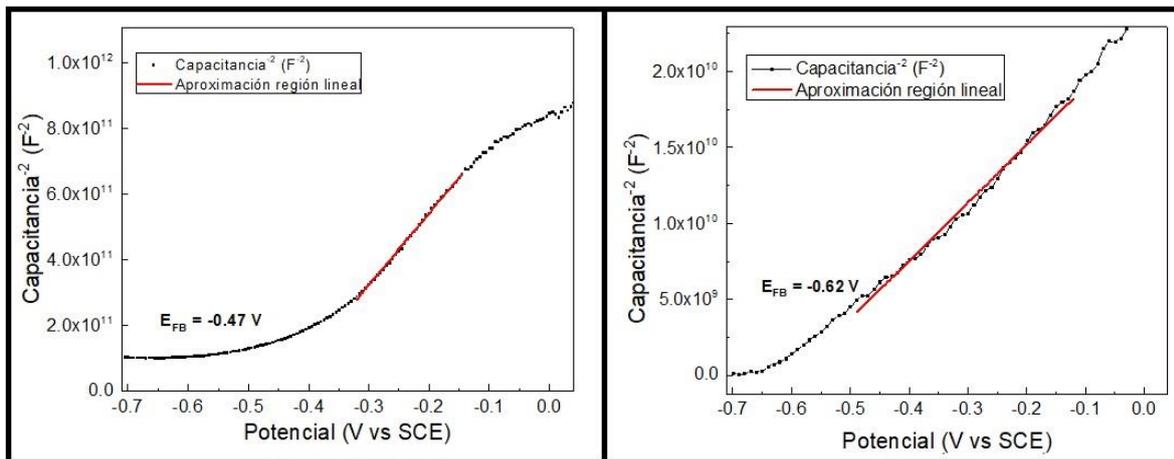


Figura 5.22. Gráficos de Mott-Schottky, a la izquierda la muestra CBD-F-T200-10. A la derecha la muestra SC0-F-T350-10.

En la figura 5.23 y la tabla 5.3 puede verse que las muestras sintetizadas por CBD y aquellas de ZnO por SC (SC0) ratifican el comportamiento de semiconductor tipo n tal como fue observado en el análisis de fotopotencial/fotocorriente, correspondiente con el signo positivo de la pendiente.

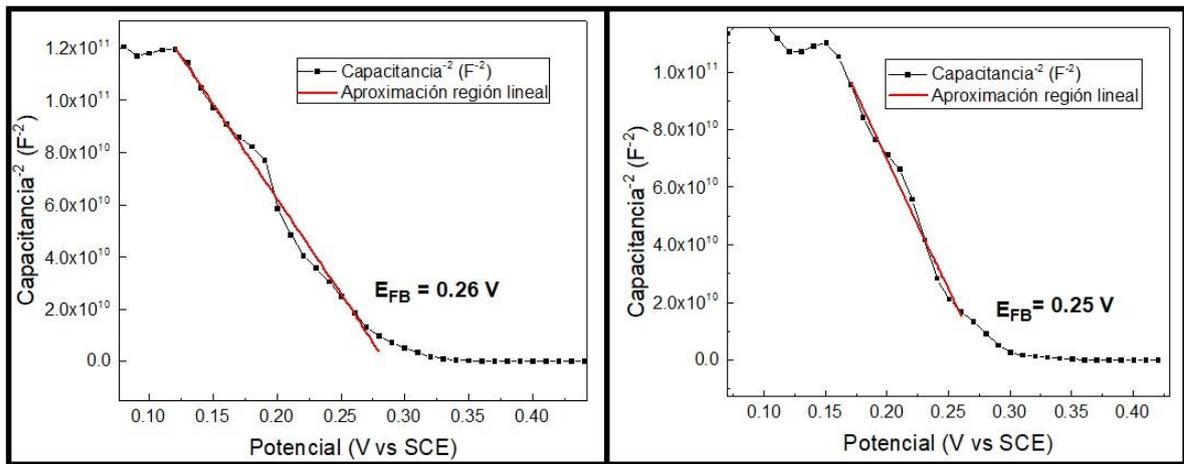


Figura 5.23. Gráficos de Mott-Schottky, a la izquierda la muestra SC0.5-F-T200-10. A la derecha la muestra SC1-I-T90-30.

De manera análoga pueden verse en la figura 5.23 los resultados del ensayo para las muestras SC0.5-F-T200-10 y SC1-F-T90-30. En este caso el ajuste del modelo indica un comportamiento tipo p debido al signo negativo de la pendiente. Al mismo tiempo se logró estimar un valor de potencial E_{FB} pero que no pudo compararse con el método de la fotocorriente.

Para finalizar el último parámetro obtenido de estos ensayos fue la concentración de portadores, como se resumen también en la tabla 5.3. Se ha encontrado en bibliografía que valores de este parámetro varían entre 10^{14} – 10^{20} cm^{-3} para semiconductores extrínsecos (Levinshtein, Rumyantsev, & Shur, 1996). Aunque la mayoría de los valores cae dentro de este rango, la discrepancia encontrada entre las distintas muestras es tal que no es posible asumir un correcto cálculo del parámetro. Además de las frecuencias utilizadas para el ajuste del modelo Mott-Schottky que fueron relativamente bajas respecto a las recomendadas en la bibliografía, se sospecha que el grado de cubrimiento del sustrato no fuera completo lo que acarrea mayor complejidad del circuito eléctrico y en consecuencia dificulta la interpretación de los resultados.

Tabla5.3. Parámetros obtenidos para diversas muestras mediante los ensayos de EIS y Mott-Schottky.

Ensayo	EIS	Mott-Schottky		
Parámetro obtenido	Frecuencia (Hz)	Carácter Semiconductor	E_{FB}(V)	Concentración de portadores N_P (cm⁻³)
SC1-F-T90-30	0.1	Tipo p	0.25	-1.99x10 ²⁰
SC1-I-T90-30	10	Tipo p	0.28	-1.50x10 ¹⁹
SC1-I-T200-10	10	Tipo p	0.37	-2.94x10 ²⁰
SC1-F-T350-10	0.1	Tipo p	0.24	-1.07x10 ²¹
SC0.5-F-T200-10	0.1	Tipo p	0.26	-2.47x10 ²⁰
SC0-F-T200-10	0.0158	Tipo n	-0.46	3.56x10 ²¹
SC0-F-T350-10	0.158	Tipo n	-0.62	4.72x10 ²¹
CBD-I-T200-10	50	Tipo n	-0.74	6.40x10 ¹⁹
CBD-F-T200-10	10	Tipo n	-0.47	8.21x10 ¹⁹

6- Conclusiones

- Se exploró el método de síntesis *CBD* para películas ultradelgadas de Zn(O,S), ampliamente utilizado en el área de celdas solares de película delgada. A partir de una búsqueda bibliográfica, fue posible definir un procedimiento para la deposición del material sobre FTO e ITO como sustratos. Consecutivamente, se estudió un método de síntesis alternativo para la obtención de películas ultradelgadas de Zn(O,S) por síntesis de partículas y deposición por *Spin-Coating*, del cual no se encontraron datos en bibliografía. Se lograron depósitos sobre FTO, ITO y vidrio portaobjeto con muy buen grado de cubrimiento en los dos sustratos conductores. Por otro lado, también fue posible replicar la técnica de síntesis del ZnO mediante *Spin-Coating* a partir de datos de bibliografía. Este ZnO fue caracterizado con la misma batería de técnicas aplicada al Zn(O,S), obteniéndose resultados comparables a los de bibliografía.

- Mediante las técnicas de caracterización estructural de DRX y Espectroscopia Raman no fue posible detectar la presencia de cristales ni modos vibracionales de átomos dentro de la red cristalina por lo que se cree que las estructuras presentaron elevado desorden estructural o carácter amorfo, tanto aquellas producidas por *CBD* como aquellas generadas por *Spin-Coating*.

- Mediante la técnica SEM fue posible observar un buen recubrimiento para las películas sobre FTO e ITO y un mal recubrimiento en el caso del vidrio portaobjeto. La nucleación y crecimiento del material se ve favorecida por la estructura subyacente del sustrato cristalino.

- Mediante la técnica de EDS se observó una relación atómica entre el zinc y el azufre de alrededor de 0.8 con variaciones según el tipo de síntesis y de tratamiento térmico lo que permite interpretar la presencia del Zn(O,S) en solución sólida.

- Las energías E_g estimadas por espectroscopía UV-Vis presentaron valores en concordancia con los datos de bibliografía para el ZnO y Zn(O,S) con relaciones atómicas de S y O similares a las encontradas en este trabajo.

- Se realizaron tres tipos de tratamiento térmicos en los cuales pudo observarse que el tratamiento térmico a 90°C durante 30 minutos puede ser un reemplazante del tratamiento térmico a 200°C durante 10 minutos debido a que no se observaron diferencias significativas según los ensayos de EDS, UV-vis, MS y fotopotencial/fotocorriente. Por otro lado, aquel tratamiento realizado a 350°C y 10 minutos generó cambios en las películas depositadas observados en el ensayo de UV-Visible, generando una similitud con aquellas muestras de ZnO. Este cambio no se observó en las muestras generadas a una menor relación de zinc/azufre para los precursores.

- Mediante los ensayos de fotopotencial/fotocorriente y EIS se observó que aquellas películas de Zn(O,S) generadas por la síntesis SC presentaron un comportamiento eléctrico correspondiente a un semiconductor tipo p, mientras que tanto aquellas películas de ZnO como las obtenidas por CBD presentaron un comportamiento de tipo n. Este resultado es importante debido a que en bibliografía sólo se ha reportado la síntesis de Zn(O,S) tipo p por el método de sputtering.

- Las películas de Zn(O,S) depositadas por SC no pueden ser utilizadas como capa *buffer* en una celda solar de película delgada debido a su comportamiento tipo p. No obstante, el método de síntesis utilizado presenta una cantidad de parámetros de ajuste sobre los cuales se puede trabajar para lograr el objetivo inicial. Además, la aplicación de este material transparente a la radiación del espectro visible, de comportamiento a la conducción tipo p y mediante síntesis en solución podría ajustarse a otras funciones dentro del campo de la energía solar o de dispositivos electrónicos.

7- Dificultades encontradas

Durante la realización de este trabajo final se encontraron ciertas dificultades que provocaron un cambio en su organización, así como la necesidad de utilizar otros métodos de análisis complementarios y/o variantes para la obtención de muestras.

7.1- Síntesis CBD

La primera dificultad se encontró al tratar de recrear el sistema experimental de la síntesis por CBD de las muestras de Zn(O,S). Esto se debió principalmente a que la publicación modelo de la cual se partió no presentaba una información detallada sino más bien vaga. Esto sumado a que la técnica de síntesis por CBD no había sido realizada antes por el grupo de investigación me impuso el desafío de identificar qué variables se debían ajustar para obtener los resultados esperados. Este proceso es informado a continuación en detalle.

Primer método de síntesis

Se decidió utilizar soluciones madre para el ZnSO_4 , el $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ y $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$. Las soluciones presentaron una concentración 1 mol L^{-1} para el ZnSO_4 y el $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Del amoníaco se realizaron dos diluciones, una 4 mol L^{-1} como reactivo y la segunda al 10% para el enjuague de las muestras.

Se tomaron 7.5 mL y 30 mL de las soluciones madre de sulfato de zinc y de tiourea respectivamente, y se vertieron en el vaso encamisado. A continuación, se agregaron 50 mL de agua bidestilada y se llevó a 76°C . Una vez alcanzada esta temperatura se agregó 10 mL de amoníaco 4 mol L^{-1} . La solución se tornó inmediatamente lechosa dando indicios de un precipitado y se tuvo que suspender la síntesis.

En el segundo intento, al comenzar la agitación a temperatura ambiente, la misma se tornó lechosa. Se decidió bajar el pH agregando de manera lenta, ácido clorhídrico (HCl), hasta lograr re disolver los precipitados (Hubert et al., 2008). A continuación, se llegó a la temperatura de operación 76°C y se le agregó en forma lenta (controlada mediante cintas indicadoras de pH) el amoníaco 4 mol L^{-1} , hasta pH 11. Se sumergió la muestra y se dejó por 12.5 minutos, luego se retiró y se enjuagó con amoníaco al 10%. De esta manera la solución nunca alcanzó a mostrar precipitado (ver figura 4.4 izquierda) y el sustrato de vidrio no presentó depósito alguno.

En el tercer intento se colocaron los reactivos y se le agregaron 50 mL de agua bidestilada, seguido por 2.5 mL de HCl. La solución se llevó a la temperatura de trabajo, se sumergió el vidrio y se vertieron 13 mL de amoníaco 4 mol L^{-1} de una vez. La solución fue tornándose de apariencia lechosa de manera progresiva y al cabo de 12,5 minutos desde el

agregado de amoniaco se retiró la muestra donde se observó un depósito y se la enjuagó con amoniaco al 10% y luego con agua bidestilada. Se limpió la contracara del sustrato por ataque químico del recubrimiento con una solución concentrada de HCl y se llevó a una mufla donde se le realizó un tratamiento térmico de 200°C durante 10 min.

Antes de proseguir con otras repeticiones se observó que la solución madre de tiourea tenía precipitados, por lo cual se decidió preparar la síntesis con tiourea sólida, directamente.

Segundo método de síntesis

Debido a la imposibilidad de utilizar la solución madre de tiourea, se agregaron 3.69 g de tiourea. Además, se decidió cambiar la temperatura de trabajo a 70°C y trabajar con un exceso de amoniaco para asegurar el pH básico (en lugar de los 12 mL de amoniaco 4 mol L⁻¹ se le agregaron 20 mL de amoniaco [30%]). Se colocó el sustrato y se esperó a que transcurran tres minutos, una vez esto se agregaron 20 mL de amoniaco [30%] y se esperó el transcurso de 15 minutos.

Se repitió el procedimiento anterior sobre tres vidrios portaobjeto, difiriendo una muestra de otra en la manera de lavarlas. Para la primera (vidrio 1) se utilizó el método de enjuagar con amoniaco [10%], directamente con la pipeta. Para la segunda (vidrio 2), se reemplazó la pipeta con un vaso de precipitado donde se sumergió por dos segundos y para la tercera (vidrio 3) se sumergió en amoniaco al 5% (Buffière et al., 2011).

Al finalizar la síntesis se observó que ninguna de las tres muestras presentaba indicios de deposición. Esto sumado a la observación de precipitados en la solución madre del ZnSO₄ llevó a buscar un nuevo método de síntesis.

Tercer método de síntesis

Se decidió no utilizar vidrio portaobjeto sino, FTO e ITO (apartado 4.2.1). Esto fue debido a que se sospechaba que la falta de depósitos podría estar relacionada con la naturaleza amorfa del sustrato y la consiguiente inestabilidad de la etapa de nucleación heterogénea.

7.2- Difracción por rayos X

Como se explicó anteriormente las películas necesitan un análisis por DRX en modo rasante, debido a que al realizarla de manera convencional y al ser tan delgadas, sus interacciones quedan apantalladas por aquellas provenientes del sustrato. Al realizar estos ensayos no se observó cristalinidad alguna lo cual indujo a pensar que los materiales eran amorfos, pero luego durante una etapa posterior del proyecto se tomó conocimiento que el

modo rasante del equipo presentaba desperfectos, funcionando con poca intensidad en este modo.

Originalmente el espesor de las películas no iba a ser una variable del proyecto, realizando todas las muestras con la misma cantidad de material. Pero al momento de la caracterización y al tomar conocimiento del desperfecto del equipo se decidió realizar un abanico de muestras con distinta cantidad de material depositado, para poder verificar un cambio en los difractogramas. Independientemente de los sustratos utilizados y de la cantidad de material depositado los espectros registrados con incidencia normal no variaron, mostrando siempre el espectro característico del sustrato.

7.3- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el caso de la técnica SEM, se informó en su apartado correspondiente que las imágenes fueron obtenidas en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de la República, Montevideo, Uruguay. Esto se debió a que durante gran parte del proyecto el SEM perteneciente a la UNMdP no se encontraba en funcionamiento.

Esto género que las imágenes SEM no pudieran cubrir todas las variables analizadas. De esta manera no se pudo registrar imágenes de SEM para las muestras del tipo SC0 y SC0.5, dificultando el análisis y visión de la calidad del recubrimiento generado por estas.

7.4- EIS- Mott-Schottky

La técnica de caracterización Mott-Schottky fue la que más dificultades presento en este trabajo final. Como pudo verse en la tabla 5.3 los valores de frecuencia para los cuales se pudo observar el mayor comportamiento capacitivo de las películas por el diagrama de Nyquist para la realización del ensayo son del orden del Hz o del 0.1 Hz. Estos valores de frecuencia no fueron aquellos determinados inicialmente, debido a que originalmente se tomaron los valores de frecuencias comúnmente reportados en bibliografía para los ensayos Mott-Schottky (los cuales utilizan frecuencias del orden de los kHz). El problema se encontró que, al caracterizar los materiales de este modo, los datos registrados no presentaban utilidad alguna, como se muestra en la figura 7.1.

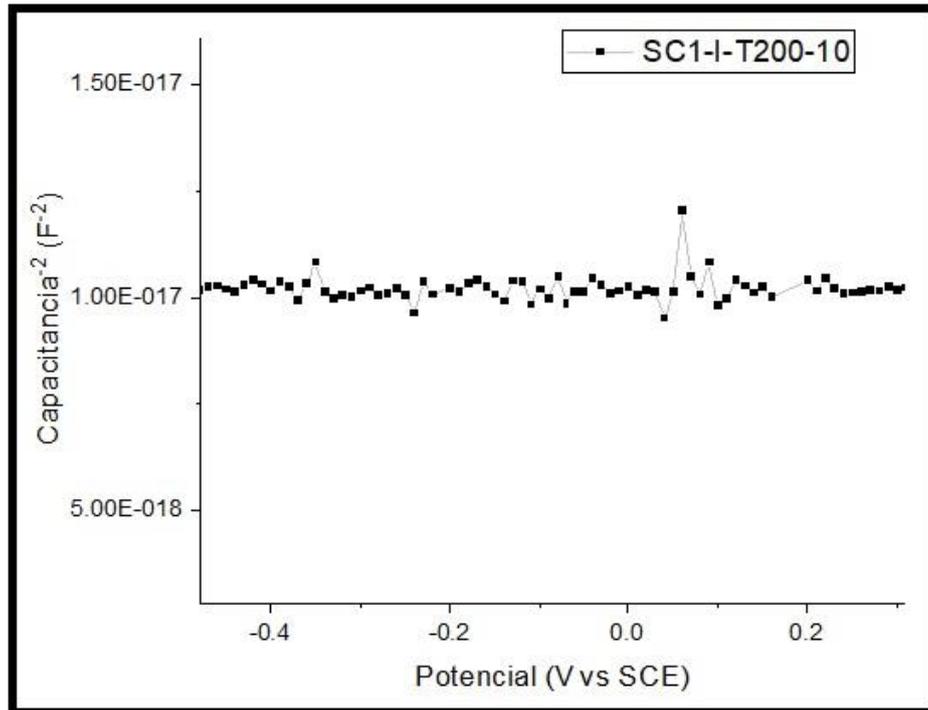


Figura 7.1. Gráfico de Mott-Schottky de la muestra SC1-I-T200-10, realizado a 30 kHz. El gráfico es representativo de las muestras ensayadas con una frecuencia del orden de los kHz.

Puede verse en esta figura como no existe una pendiente alguna, ni una variación de la capacitancia respecto al potencial aplicado. La consecuencia fue la necesidad de encontrar aquellos parámetros con los cuales se pudiera realizar de manera efectiva el ensayo Mott-Schottky, muchas muestras fueron destruidas al conseguir el método explicado anteriormente en el cual se utilizaba un ensayo previo de EIS para obtener los diagramas de Nyquist y de esta manera utilizar el valor de frecuencia que mayor comportamiento capacitivo presentase para la muestra a ensayar.

Si bien el ensayo de Mott-Schottky no es destructivo en sí (aunque aplica una gran polarización sobre el material), en el caso de este trabajo final al ser utilizado con un electrolito para su análisis, las muestras quedaban inutilizables una vez finalizado el ensayo. Esto sumado al proceso de obtención de las frecuencias culminó en una gran pérdida de muestras.

Estos ensayos pueden ser presentados tanto en estado sólido como en presencia de un electrolito, inicialmente con el fin de evitar la destrucción de la muestra una vez ensayada se intentó realizarlos en estado sólido, depositando pasta de grafito sobre la película. Lamentablemente al realizarlos por este medio las muestras presentaban inicialmente una curva J-V característica pero rápidamente al elevar el potencial las mismas se degradaban, generando un cortocircuito entre el grafito y el sustrato, mostrando una curva JV lineal, característica de un material conductor.

8- Trabajo futuro

Durante la realización de este trabajo final se propuso un camino de síntesis novedoso para la realización de Zn(O,S). Aunque se cumplió con el objetivo general, un nuevo abanico de posibilidades a estudiar se presenta para poder mejorar su efectividad y comprensión.

Considero como trabajo importante poder analizar en mayor detalle cómo las diversas variables afectan el resultado final, propongo:

- Realizar una mayor cantidad de relaciones zinc/azufre para poder verificar el tipo de comportamiento semiconductor para las muestras y si es posible obtener un semiconductor tipo n apto para su uso (como capa buffer mediante la modificación de los mismos).
- Profundizar los análisis de los tratamientos térmicos, verificando en detalle cómo es la repercusión de los mismos sobre las muestras y si es posible obtener un carácter cristalino para las películas variándolos.
- Efectuar mediciones del espesor de las películas por el método de perfilometría, determinando la cantidad de ciclos óptimos para poder obtener un recubrimiento que cumpla con las condiciones de ser una capa buffer (espesor aproximado de 100 nm).

9- Anexos

9.1- Anexo I: Valores completos obtenidos por EDS para la relación Azufre-Zinc de diversas muestras.

A continuación, se presentan la tabla 9.1, los valores obtenidos por EDS para las muestras evaluadas, con sus respectivos errores.

Tabla 9.1. Valores completos del EDS para las muestras obtenidas por CBD y SC. Todos se encuentran informados según su porcentaje atómico.

Nombre	Zinc	Error Zinc (+/-)	Azufre	Error azufre (+/-)	Relación azufre/zinc	Error relación (%)	Error relación (+/-)
CBD-F-T200-10	1.58	0.12	1.37	0.12	0.87	16	0.14
	0.55	0.18	0.64	0.10	1.17	48	0.57
CBD-I-T200-10	1.47	0.25	1.46	0.16	1.00	27	0.27
	1.76	0.11	2.13	0.13	1.21	12	0.15
SC1-I-T200-10	2.39	0.33	1.91	0.30	0.80	30	0.24
	3.00	0.59	2.54	0.30	0.85	31	0.27
	2.64	0.33	2.39	0.30	0.90	225	0.23
SC1-I-T90-30	1.94	0.33	1.81	0.30	0.94	34	0.32
SC1-F-T90-30	0.13	0.07	0.12	0.04	0.89	89	0.79
	1.94	0.33	1.68	0.31	0.87	35	0.30
SC1-V-T90-30	0.27	0.09	1.16	0.08	4.32	42	1.80
SC1-V-T200-10	0.61	0.07	1.36	0.08	2.25	17	0.38

9.2- Anexo II: Proceso de cálculo y corrección del ancho de banda (E_g) proveniente de los datos de espectrofotometría.

A continuación, se muestra el proceso analítico por el cual se llega a los datos presentados en la tabla 5.1, en el apartado de espectroscopia UV-Vis, partiendo desde el espectro obtenido y siguiendo paso a paso su tratamiento numérico. Todos los cálculos fueron hechos en el software de análisis numérico OriginPro 2018.

A partir de los datos obtenidos por el espectrofotómetro (transmitancia en función de la longitud de onda), se calculan dos parámetros importantes:

- Energía de los fotones emitidos (E) en eV

$$E[eV] = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 [eVnm]}{\lambda [nm]} \quad \text{Ecuación VII}$$

- Coeficiente de absorción experimental ($\alpha_{\text{experimental}}$)

$$\alpha_{\text{experimental}} = -\ln\left(\frac{T(\%)}{100}\right) \quad \text{Ecuación VIII}$$

Una vez obtenidos estos dos parámetros se prosigue a calcular un primer valor de E_g (Berruet et al., 2014; Sartale et al., 2005), para esto es necesario graficar $(\alpha E)^2 vs E$ (como se puede ver en la figura 9.1)

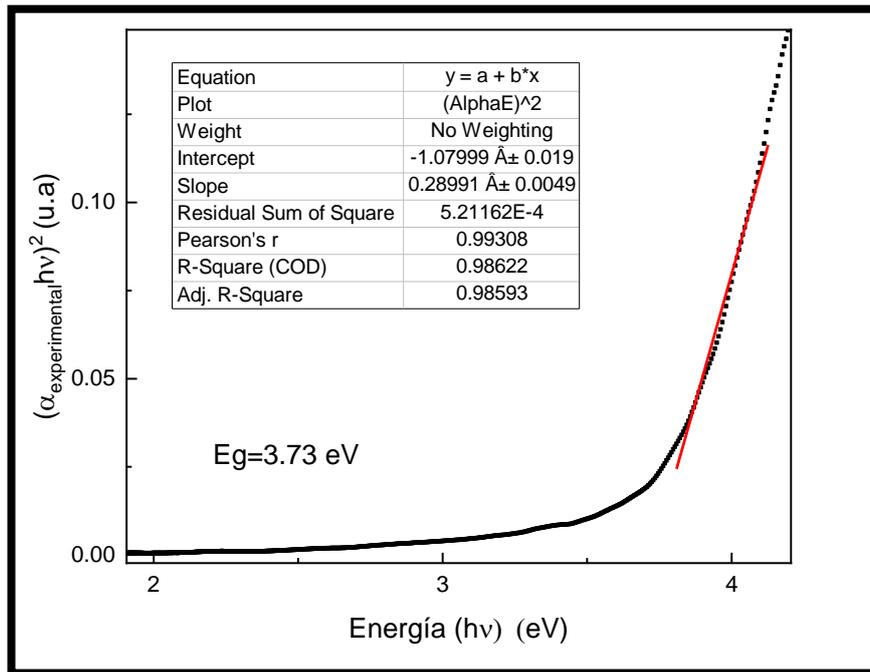


Figura 9.1 Valores graficados de $(\alpha_{\text{experimental}}h\nu)^2$ vs E (hν). En negro los datos experimentales y en rojo la aproximación lineal utilizada para encontrar la raíz (E_g). La muestra corresponde a SC1-F-T90-30.

Como se puede ver a partir de este gráfico es posible obtener un valor de $E_g = 3.73$ eV. Sin embargo, no resulta trivial la selección de la zona lineal de ajuste pues la función posee una caída suave hacia el cero, tal como lo representa la función exponencial o cola de Urbach. Este evento puede acarrear errores en el cálculo de E_g y, por ende, errores de interpretación. Al graficar el coeficiente de absorción en función de la energía para la misma muestra, figura 9.2, se presentan tres regiones distintas (Ospina Ocampo, 2013). La región A es llamada región de Tauc, atribuida a las transiciones electro-ópticas entre la banda de valencia y la de conducción del semiconductor, siendo expresada por la ecuación IX. La región B es llamada región de Urbach, la cual se rige por la ecuación X y ya ha sido explicada en el apartado 5.2.1. Por último, la región C es atribuida a transiciones ópticas que involucran defectos estructurales.

$$(\alpha E) \sim \beta(E - E_g)^r \tag{Ecuación IX}$$

$$\alpha(E) = \alpha_o \exp \left[\frac{E - E_g}{E_o} \right] \tag{Ecuación X}$$

Dentro de la región de Tauc es importante el valor que se obtenga del parámetro r , ya que el mismo denota la naturaleza de la transición. Es decir, $r=0.5$ se asocia a transiciones directas en semiconductores cristalinos y un valor de $r = 2$ se asocia a

transiciones indirectas pero que a su vez se utiliza en aquellos semiconductores directos con fases amorfas (Marotti, 2004).

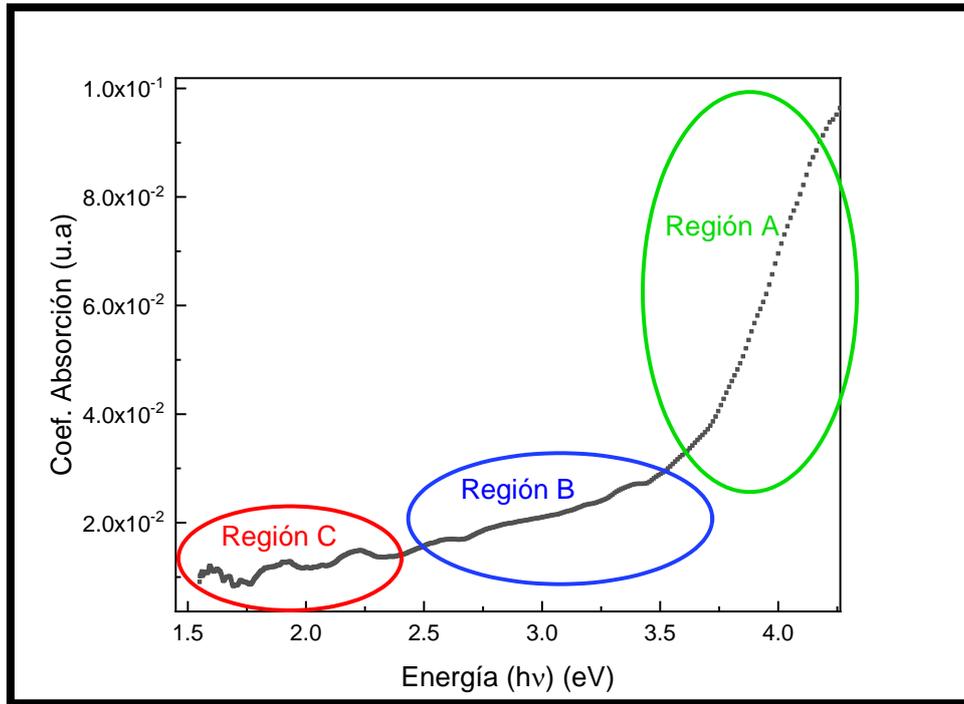


Figura9.2. Valores graficados del $\alpha_{\text{experimental}}$ vs E donde pueden apreciarse tres zonas; a mayores energías zona A (verde), a energías intermedias la zona B (azul) y a energías bajas la zona C (rojo). Los datos corresponden a la muestra SC1-F-T90-30.

Como en este trabajo existen sospechas por la presencia de fases amorfas, se corregirá el coeficiente $\alpha_{\text{experimental}}$ sustrayendo la contribución por fases amorfas, α_{amorfo} , como lo expresa la ecuación XI. El α_{amorfo} se extrae por ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Tauc para transiciones indirectas ($r = 2$) como se muestra en la figura 9.3 y la ecuación XII.

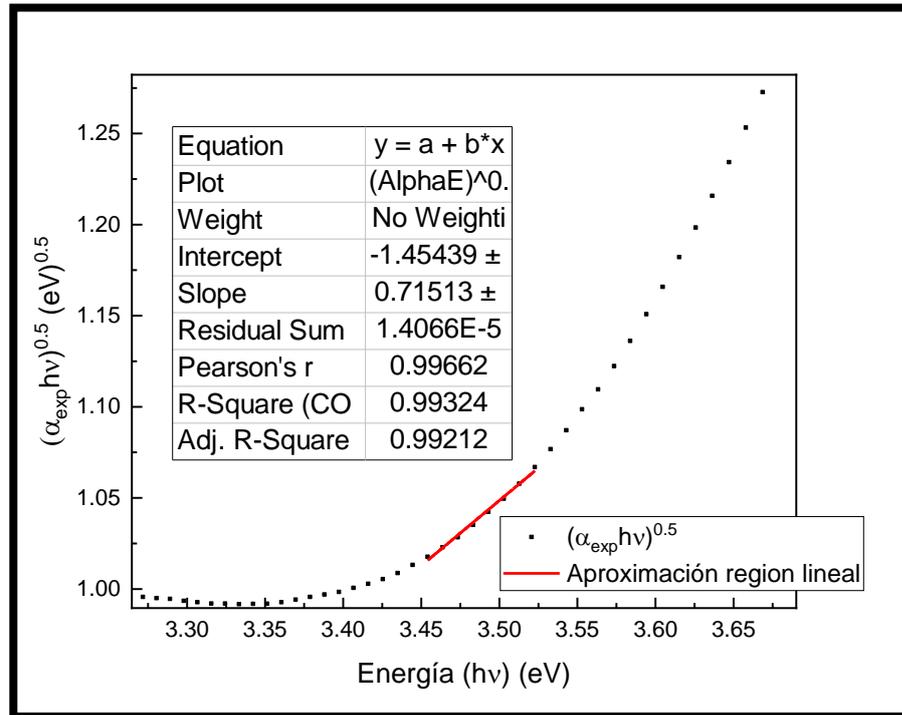


Figura 9.3. Aproximación lineal de la región lineal del gráfico $(\alpha_{\text{experimental}}E)^{0.5}$ vs Energía, de la cual se extraerán los valores de pendiente (m) y ordenada (b) para la corrección del coeficiente de absorción.

$$\alpha_{\text{corregido}} = \alpha_{\text{experimental}} - \alpha_{\text{amorfo}} \quad \text{Ecuación XI}$$

$$\alpha_{\text{amorfo}} = \frac{(mE+b)^2}{E} \quad \text{Ecuación XII}$$

Luego se procede a realizar el procedimiento de la figura 9.1 pero con el nuevo coeficiente $\alpha_{\text{corregido}}$ para calcular el E_g corregido (Berruet, Gau, Dalchiele, Vázquez, & Marotti, 2016). Para el cálculo de la energía de Urbach, la cual corresponde al parámetro E_0 de la ecuación X, se graficó el logaritmo neperiano de $\alpha_{\text{corregido}}$ en función de la energía, y se extrajo la pendiente siendo esta inversamente proporcional a E_u como muestra la figura 9.4, en la cual se puede ver el gráfico real del cual se puede obtener la E_u . En negro se muestran los datos utilizando el $\alpha_{\text{corregido}}$ y en rojo con los datos de $\alpha_{\text{experimental}}$. Puede apreciarse la diferencia entre ambas lo cual está dado ya que al aplicar todo el procedimiento de corrección las curvas se corresponderán con un semiconductor cristalino, de E_u baja comparado a uno sin tratamiento.

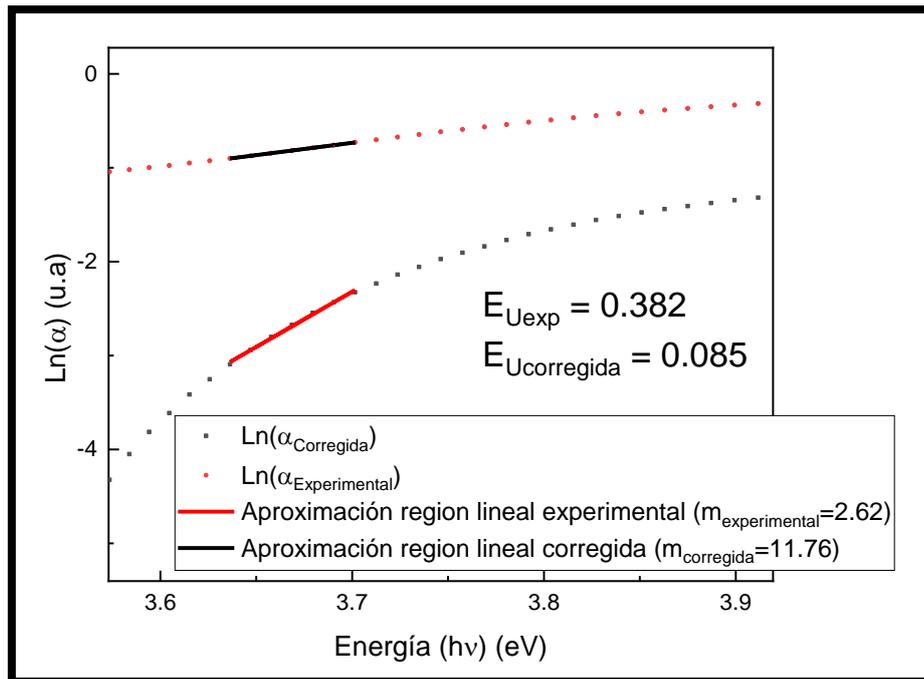


Figura 9.4. Gráfico del $\text{Ln}(\alpha_{\text{corregida}})$, en negro y del del $\text{Ln}(\alpha_{\text{experimental}})$, en rojo. Ambos en función de la energía ($h\nu$). En donde pueden verse las aproximaciones lineales utilizadas para el cálculo de pendiente, la cual será la inversa de la E_U .

9- Referencias

- Alberto del angel, L. (2014). *Espectroscopía Raman de películas de GaN y ZnO para aplicaciones fotovoltaicas*.
- Arno, S., Klaus, J., Olindo, I., Miro, Z., & Van Swaaij, R. (2016). *Solar Energy: The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems*.
- Bär, M., Ennaoui, A., Klaer, J., Kropp, T., Sáez-Araoz, R., Allsop, N., ... Lux-Steiner, M. C. (2006). Formation of a ZnS/Zn(S,O) bilayer buffer on CuInS₂ thin film solar cell absorbers by chemical bath deposition. *Journal of Applied Physics*, 99(12), 123503. <https://doi.org/10.1063/1.2202694>
- Baskaran, S. (2014). *Structure and Regulation of Yeast Glycogen Synthase*.
- Berber, M., Bulto, V., Kliß, R., & Hahn, H. (2005). Transparent nanocrystalline ZnO films prepared by spin coating. *Scripta Materialia*, 53(5), 547–551. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.04.047>
- Berruet, M., Di Iorio, Y., Troviano, M., & Vázquez, M. (2014). ZnO and copper indium chalcogenide heterojunctions prepared by inexpensive methods. *Materials Chemistry and Physics*, 148(3), 1071–1077. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.09.019>
- Berruet, M., Gau, D. L., Dalchiale, E. A., Vázquez, M., & Marotti, R. E. (2016). Optical, electrical and structural characterization of chloride-doped ZnO nanopillars obtained by electrodeposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(21), 215103. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/21/215103>
- Berruet, M., Schreiner, W. H., Ceré, S., & Vázquez, M. (2011). Deposition and characterization of CuInSe₂ films for solar cells using an optimized chemical route. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(6), 3019–3024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.190>
- Buffière, M., Harel, S., Arzel, L., Deudon, C., Barreau, N., & Kessler, J. (2011). Fast chemical bath deposition of Zn(O,S) buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 519(21), 7575–7578. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.104>
- Contreras, M. A., Nakada, T., Hongo, M., Pudov, A. O., & Sites, J. R. (2003). ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂/Mo Solar cells with 18.6 efficiency. *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1(c), 570–573. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Dayan, N. J., Sainkar, S. ., Karekar, R. ., & Aiyer, R. . (1998). Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors. *Thin Solid Films*, 325(1–2), 254–258. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00501-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00501-X)

- Ding, C., Shi, J., Wang, Z., & Li, C. (2017). Photoelectrocatalytic Water Splitting: Significance of Cocatalysts, Electrolyte, and Interfaces. *ACS Catalysis*, 7(1), 675–688. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03107>
- Ennaoui, A., Bär, M., Klaer, J., Kropp, T., Sáez-Araoz, R., & Lux-Steiner, M. C. (2006). Highly-efficient Cd-free CuInS₂ thin-film solar cells and mini-modules with Zn(S,O) buffer layers prepared by an alternative chemical bath process. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 14(6), 499–511. <https://doi.org/10.1002/pip.682>
- Escriva Cerdan, C. (2013). *Caracterización de la pasividad del acero Inoxidable Uns N08031 En Ácido Fosfórico contaminado mediante técnicas electroquímicas*.
- Flammersberger, H. (2010). Experimental study of Cu₂ZnSnS₄ thin films for solar cells. *Department of Engineering Sciences*, (December), 117. <https://doi.org/10.1093/jac/dki448>
- Fontané Sánchez, X. (2013). *Caracterización por espectroscopia Raman de semiconductores Cu₂ZnSnS₄ para nuevas tecnologías fotovoltaicas*.
- Frankfurt School-UNEP Collaborating Centre for Climate & Sustainable Energy Finance. (2018). *Global Trends in Renewable Energy Investment 2018*. Bloomberg New Energy Finance. <https://doi.org/10.3928/00220124-20081201-03>
- Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, I. (2018). *Photovoltaics Report*. <https://doi.org/20.10.2016>
- Fuchs, P. (2017). *Chemical bath deposition of transparent conductive zinc oxide thin films for solar cell applications*, DISS. ETH No. 24156, ETH Zürich. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010874054>
- Gelderman, K., Lee, L., & Donne, S. W. (2007). Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *Journal of Chemical Education*, 84(4), 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>
- Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., & Ho-Baillie, A. W. Y. (2019). Solar cell efficiency tables (Version 53). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27(1), 3–12. <https://doi.org/10.1002/pip.3102>
- Gutiérrez, J. L. V. (2007). *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales*. Cuadernos hispanoamericanos. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/8380>
- Hauser, O., & Biesalski, E. (1910). Einfache Herstellung von Metallsulfidspiegeln. *Chem. Zeit*, (121), 1079.
- He, Y., Wang, L., Zhang, L., Li, M., Shang, X., Fang, Y., & Chen, C. (2012). Solubility limits and phase structures in epitaxial ZnOS alloy films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 534, 81–85.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.040>

He, Y., Zhang, L., Wang, L., Li, M., Shang, X., Liu, X., ... Meyer, B. K. (2014). Structural and optical properties of single-phase ZnO_{1-x}S_x alloy films epitaxially grown by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 369–373.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.201>

Herrando, M., & Markides, C. N. (2016). Hybrid PV and solar-thermal systems for domestic heat and power provision in the UK: Techno-economic considerations. *Applied Energy*, 161, 512–532. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.025>

Hodes, G. (2002). *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*. CRC Press.

<https://doi.org/10.1201/9780203909096>

Hubert, C., Naghavi, N., Etcheberry, A., Roussel, O., Hariskos, D., Powalla, M., ... Lincot, D. (2008). A better understanding of the growth mechanism of Zn(S,O,OH) chemical bath deposited buffer layers for high efficiency Cu(In,Ga)(S,Se) 2 solar cells. *Physica Status Solidi (A)*, 205(10), 2335–2339. <https://doi.org/10.1002/pssa.200879446>

Ilican, S., Caglar, Y., & Caglar, M. (2008). Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(10), 2578–2583. Retrieved from

<https://pdfs.semanticscholar.org/0d43/173587770a76f7689a2143a21793318be180.pdf>

Kamalasanan, M. N., & Chandra, S. (1996). Sol-gel synthesis of ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 288(1–2), 112–115. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08864-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08864-5)

Khomyak, V., Shteplyuk, I., Khranovskyy, V., & Yakimova, R. (2015). Band-gap engineering of ZnO_{1-x}S_x films grown by rf magnetron sputtering of ZnS target. *Vacuum*, 121, 120–124. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.08.008>

Kobayashi, K., Ohtsuki, T., Tomita, Y., Kohno, Y., Maeda, Y., & Matsushima, S. (2017). Growth of p-type ZnOS films by pulsed laser deposition. *Journal of Crystal Growth*, 457, 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.06.029>

Kobayashi, T., Kao, Z. J. L., & Nakada, T. (2015). Temperature dependent current–voltage and admittance spectroscopy on heat-light soaking effects of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with ALD-Zn(O,S) and CBD-ZnS(O,OH) buffer layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.044>

Kushiya, K. (2004). Development of Cu(InGa)Se₂-based thin-film PV modules with a Zn(O,S,OH)_x buffer layer. *Solar Energy*, 77(6), 717–724. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.08.027>

Levinshhtein, M., Rumyantsev, S., & Shur, M. (1996). *Handbook series on semiconductor parameters*. (World Scientific, Ed.). Singapore.

Lokhande, C. D., Ennaoui, A., Patil, P. S., Giersig, M., Diesner, K., Muller, M., & Tributsch, H. (1999). Chemical bath deposition of indium sulphide thin films: preparation and

- characterization. *Thin Solid Films*, 340(1–2), 18–23. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00980-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00980-8)
- Lozada Vallejo, A. W. (2012). Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada. *Elementos*, 2(2), 84–91.
- Macdonald, J. R., & Johnson, W. B. (2005). Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In *Impedance Spectroscopy* (pp. 1–26). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471716243.ch1>
- Marotti, R. (2004). Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82(1–2), 85–103. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.008>
- Martínez Hernández, D., Córdoba, C., Mera, J., & Paredes, O. (2010). Construcción y Calibración de un Equipo para la Deposición de Nanopelículas Sol-Gel por el Método de Rotación o Spin-Coating. *Revista Colombiana de Física*, 42(2), 208–212.
- Mibus, M., Hu, X., Knospé, C., Reed, M. L., & Zangari, G. (2015). Anodic Metal Oxides for Electrowetting Systems. *Current Nanoscience*, 11(3), 333–342. <https://doi.org/10.2174/1573413711666150213000518>
- Mugle, D., & Jadhav, G. (2016). Short review on chemical bath deposition of thin film and characterization. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1728, p. 020597). <https://doi.org/10.1063/1.4946648>
- Naghavi, N., Renou, G., Bockelee, V., Donsanti, F., Genevee, P., Jubault, M., ... Lincot, D. (2011). Chemical deposition methods for Cd-free buffer layers in Cl(G)S solar cells: Role of window layers. *Thin Solid Films*, 519(21), 7600–7605. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.091>
- Natsume, Y., & Sakata, H. (2000). Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. *Thin Solid Films*, 372(1), 30–36. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01056-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01056-7)
- Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M. F., & Steiner, T. (2004). ZnO: growth, doping & processing. *Materials Today*, 7(6), 34–40. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00287-1)
- Ortega-Borges, R. (1993). Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(12), 3464. <https://doi.org/10.1149/1.2221111>
- Ospina Ocampo, C. A. (2013). *Estudio de las características electrónicas de las películas de a-SiGe:H y pm-SiGe:H depositadas por plasma sobre sustratos de plástico.*
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Patil, D., Aravindan, S., Vivekanandan, P., & Rao, P. V. (2016). Nano-structure Formation by

- Annealing Ultrathin Polystyrene Film. In *6th International & 27th All India Manufacturing Technology, Design and Research Conference (AIMTDR-2016)* (pp. 25–28).
- Pérez, T. (2002). Aplicación de la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. *Programa De Corrosión Del Golfo De México*, 1–29.
- Sartale, S. D., Sankapal, B. R., Lux-Steiner, M., & Ennaoui, A. (2005). Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route. *Thin Solid Films*, 480–481, 168–172. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.054>
- Satoca, D. M. (2010). *Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad*. Universidad de Alicante. Retrieved from http://www.researchgate.net/publication/216791168_Fotoelectroquimica_de_electrodos_semiconductores_nanocristalinos_proceso_de_transferencia_de_carga_y_estrategias_de_mejora_de_la_fotoactividad/file/d912f4ff8fe5f1f5a6.pdf
- Schmuki, P. (1995). In Situ Characterization of Anodic Silicon Oxide Films by AC Impedance Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(5), 1705. <https://doi.org/10.1149/1.2048644>
- Schubert, D. W., & Dunkel, T. (2003). Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations*, 7(5), 314–321. <https://doi.org/10.1007/s10019-003-0270-2>
- Simmons, J. G. (1971). Conduction in thin dielectric films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4(5), 202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/4/5/202>
- Singh, J. (2006). *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*.
- Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
- Thermo Fisher Scientific. (2017). Ficha de Datos de Seguridad (CdS). *Toxicology*. <https://doi.org/10.1021/jp000151o>
- Torabi, A., & Staroverov, V. N. (2015). Band Gap Reduction in ZnO and ZnS by Creating Layered ZnO/ZnS Heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(11), 2075–2080. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00687>
- Vallejo-Lozada, W. A. (2011). *Desarrollo De Materiales Fotovoltaicos Usados Como Ventana Optica En Celdas Solares*.
- Zhang, Q., Cao, M., Gao, W. S., Yang, J., Shen, J. S., Huang, J., ... Shen, Y. (2016). Phase-selective and photoactivity investigation of solvothermal synthesized Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles. *Materials & Design*, 91, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.074>