



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

FACULTAD DE INGENIERIA



PROYECTO FINAL

*Electrodeposición de películas
delgadas de ZnO para aplicaciones
fotovoltaicas*

Por

Camino, Micaela

Directora:

Dra. Berruet, Mariana

Codirectora:

Dra. Vázquez, Marcela Vivian

División de Electroquímica Aplicada – INTEMA



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/).



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

FACULTAD DE INGENIERIA



PROYECTO FINAL

*Electrodeposición de películas
delgadas de ZnO para aplicaciones
fotovoltaicas*

Por

Camino, Micaela

Directora:

Dra. Berruet, Mariana

Codirectora:

Dra. Vázquez, Marcela Vivian

División de Electroquímica Aplicada – INTEMA

AGRADECIMIENTOS

A mi familia y amigos,
a Mariana Berruet,
a Marcela Vázquez,
a Yesica Di Iorio,
a Sebastián Rodríguez,
a toda la División de Electroquímica Aplicada del INTEMA,
a Sheila Omar,
a Silvia Simison,
a David Comedi de la Universidad Nacional de Tucumán,
a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata,
a todos los que hicieron posible este proyecto brindando dedicación, apoyo y generosidad,
a los que ya no están y me siguen guiando.

A todos, gracias.

CONTENIDO

Resumen	4
Símbolos y abreviaciones	5
1. Introducción	6
2. Marco teórico	9
2.1 Principio de funcionamiento de una celda solar	9
2.2 Tecnología de película delgada	10
2.3 Óxido de Zinc	10
2.3.1 Dopaje de Óxido de Zinc con Cloro	12
2.3.2 Estado del arte	13
3. Objetivos	14
4. Materiales, métodos de obtención y caracterización	15
4.1 Materiales y precursores químicos	15
4.2 Obtención películas delgadas de ZnO	16
4.2.1 Pre-tratamiento del sustrato	16
4.2.2 Solución electrolítica	16
4.2.3 Electrodeposición de películas de ZnO	17
4.3 Caracterización de películas delgadas de ZnO	19
4.3.1 Espectroscopía UV-Vis (UV/VIS)	19
4.3.2 Perfilometría de superficie	21
4.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)	22
4.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
4.3.5 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	25
4.3.6 Fotoluminiscencia	25
4.3.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Modelo Mott Schottky	27
5. Resultados y Análisis	33
5.1 Selección de la calidad de los precursores	33
5.2 Selección de contra-electrodo	37
5.2.1 Difracción de rayos x	39
5.2.2 Micrografía electrónica de barrido	41
5.2.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	42
5.2.4 Espectroscopía UV-Vis	43
5.3 Influencia del agregado de cloruros en solución sobre las películas de ZnO	44

5.3.1	Difracción de rayos x	45
5.3.2	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	47
5.3.3	Micrografía electrónica de barrido	47
5.3.4	Perfilometría	49
5.3.5	Espectrofotometría de absorción molecular (UV/VIS)	50
5.3.6	Fotoluminiscencia	55
5.3.7	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Modelo Mott Schottky	59
6.	Conclusiones	64
7.	Trabajos a futuro	65
8.	Referencias	66
9.	Anexos	70
9.1	Ecuación de saturación de oxígeno gaseoso en solución	70
9.2	Cálculo de espesor de la película electrodepositada	71
9.3	Divulgación de resultados	72

RESUMEN

Se estudió la deposición de una película delgada de óxido de zinc sobre un sustrato conductor, que resultó ser transparente, semiconductor de tipo n, y apta para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Se utilizó la electrodeposición como técnica de síntesis.

Como reactivos y soporte se utilizaron cloruro de zinc (fuente de zinc y cloro), cloruro de potasio (fuente de cloro y electrolito soporte) y oxígeno gaseoso (fuente de oxígeno). Primero se seleccionó la calidad de los precursores a utilizar. Luego, la concentración del cloruro de zinc permaneció constante en 0.005 mol/L mientras que la de cloruro de potasio se varió entre 0 y 0.2 mol/L. Las demás variables del procesamiento se mantuvieron constantes a excepción del contraelectrodo, donde se seleccionó la configuración óptima optando entre una malla de platino y una chapa de zinc.

La composición química y las propiedades estructurales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), análisis por energía dispersiva de electrones (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y perfilometría. Las propiedades ópticas y eléctricas se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Visible, fotoluminiscencia y espectroscopía de impedancia electroquímica con el modelo Mott-Schottky.

SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

DRX	Difracción de rayos x
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
Eg	Energía de Ancho Prohibido
Efb	Energía de banda plana
FTO	Óxido de Estaño dopado con Flúor (SnO ₂ :F)
λ	Longitud de onda
SCE	Electrodo de calomel saturado
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TCO	Óxido Conductor Transparente
UV/VIS	Ultravioleta-Visible
ZCE	Zona de carga espacial

1. INTRODUCCIÓN

El incremento en la demanda de energía, la alta dependencia de las fuentes primarias limitadas tales como petróleo, carbón y gas natural en la matriz energética y el impacto ambiental negativo, son las principales causas de la necesidad de investigar y desarrollar fuentes de energía alternativas, preferiblemente renovables [1]. Dentro de este tipo de generación energética, se encuentra la energía solar.

La Figura 1 muestra la distribución de las distintas fuentes de generación de energía eléctrica en Argentina durante el año 2018. Según el reporte anual de *Cammesa* (Compañía Administradora del Mercado Mayorista Eléctrico), sólo el 2.4% de la energía generada fue de origen renovable [2]. Las fuentes de energía renovables son principalmente eólicas e hidroeléctricas de hasta 50 megavatios de potencia instalada (denominadas “Pequeño Aprovechamiento”), siendo únicamente el 0.07% solar. Este porcentaje tan bajo se debe principalmente al factor económico ya que el costo del kWh generado a través de la energía solar es considerablemente mayor que el obtenido de fuentes convencionales durante los primeros años de producción. ¿Cómo esto es posible si las fuentes de energía renovable son inagotables y “gratuitas”? Los primeros años de la inversión en el sistema fotovoltaico ocurre un flujo de caja negativo debido a los elevados costos en la inversión inicial. Con el transcurso de los años ese flujo de caja negativo se va reduciendo a expensas del ahorro energético que implica el reemplazo de la fuente de energía convencional (menos energía comprada a la distribuidora de electricidad). Esta reducción progresiva sigue avanzando hasta llegar al flujo de caja cero, es decir, la inversión inicial es recuperada completamente por la energía producida (lo que define el tiempo de retorno) y a partir de ese momento la producción energética comienza a generar flujos de caja positivos, es decir, ganancias hasta al menos la vida útil de los paneles solares que ronda los 25 años.

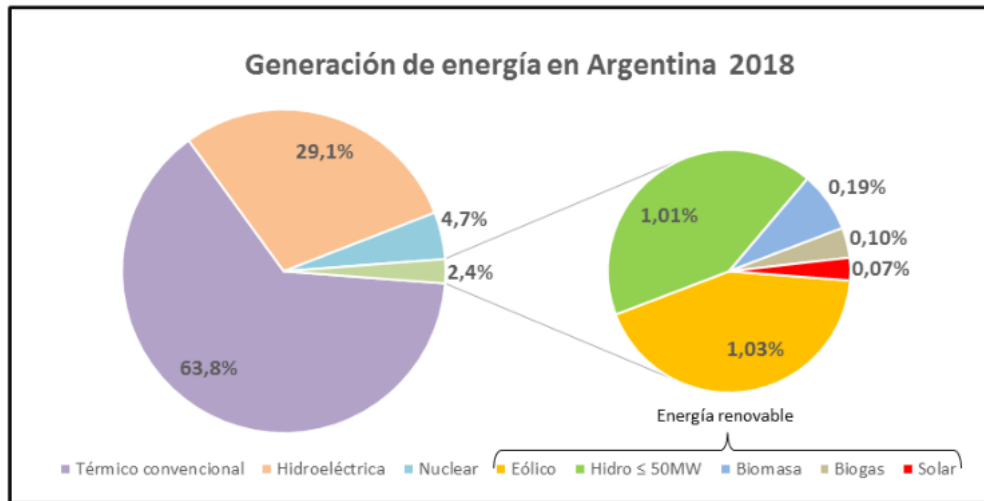


Figura 1. Composición de las fuentes de energía en Argentina en el año 2018.

Como en la mayoría de las tecnologías, los costos de inversión (CAPEX, *Capital Expenditures*) en un proyecto de generación de energía eléctrica con celdas fotovoltaicas variarán dependiendo de la tecnología utilizada, su capacidad instalada y su factor de capacidad (cociente entre la energía real generada y la energía si hubiese trabajado a plena carga, también llamado factor de planta). La producción de energía solar posee un costo económico elevado y una de las mayores prioridades en su desarrollo es reducirlo. Entre los años 2010-2018 se experimentó una reducción de los costos de inversión del 74%, lo cual en números de inversión equivale a USD 4621/kW en 2010 a USD 1210/kW en 2018 [3]. En la actualidad, el costo nivelado de electricidad (LCOE, *Levelized Cost of Electricity*) de las plantas solares fotovoltaicas no sólo se mantiene competitivo respecto a las tecnologías que utilizan combustibles fósiles, cuando años atrás era la tecnología más costosa del mercado [3,4]. Esta disminución se debe principalmente a los mejores mecanismos de financiamiento internacionales, las subastas y los avances tecnológicos que se dieron en la última década. Principalmente, esta última estrategia se puede lograr mediante el uso de sustratos y materiales menos costosos y la utilización de tecnologías simples, accesibles y reproducibles en los métodos de obtención de las celdas solares. Estas configuraciones y técnicas han ido evolucionando con el tiempo. La primera celda solar fue creada en el año 1883 por C. Fritts utilizando al selenio como material semiconductor obteniendo una eficiencia cercana al 1%. No obstante, el mercado es actualmente liderado por las fabricadas en

silicio, denominadas de primera generación, debido al amplio espectro de absorción, la abundancia y atoxicidad del Si, la estabilidad de la celda y su amplio uso en la industria microelectrónica. Sin embargo, además del alto costo de producción, se trata de un semiconductor con gap indirecto por lo cual requiere un espesor elevado de la capa absorbente (200-300 μm). Las celdas de segunda generación son dispositivos fotovoltaicos de película delgada. Están basados en tres materiales diferentes: Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), CdTe y silicio amorfo (a-Si). Son semiconductores de gap directo por lo que los espesores utilizados son muy inferiores a los de la primera generación (puede ser como mínimo desde 1 a 2 μm), reduciendo la cantidad de material necesario y por ende, los costos de producción [5]. Por último, las de tercera generación son dispositivos fotovoltaicos con celdas sensibilizadas con colorantes (llamadas celdas DSSC) y celdas orgánicas basadas en polímeros conductores pero hasta el momento, las eficiencias alcanzadas no son comparables con las de las generaciones anteriores pero se destacan por el bajo costo de producción.

Tanto para las tecnologías de segunda y tercera generación, el ZnO cumple el rol de semiconductor ventana ya que debe transmitir la radiación que será captada por el material absorbente y tiene la propiedad de transportar corriente hacia el electrodo correspondiente. Como su función en general es facilitar que la mayor cantidad de radiación solar llegue hasta la capa absorbente, resultará entonces fundamental que el ZnO presente una elevada transmitancia total (90% o superior) en el rango visible y cercano al infrarrojo del espectro solar. Para minimizar la absorción óptica, su energía de gap debe ser tan alta como sea posible y su espesor debe ser lo suficientemente delgado para no incrementar en exceso a las resistencias en serie.

Una ventaja que incorpora la tecnología de tercera generación es la utilización de nanoestructuras entre las capas que conforman la celda solar de manera tal que permita aumentar el área de contacto entre los materiales por unidad de área efectiva lo que incrementaría la eficiencia de colección de portadores [6].

El cloro (Cl) es un elemento seleccionado como sustitución aniónica en la estructura cristalina del ZnO debido a su alta solubilidad en medios acuosos a pH

neutro [7]. Se espera así, aumentar el número de portadores de carga y en consecuencia la conductividad eléctrica de la película.

El propósito del presente trabajo es el desarrollo de un método electroquímico para la obtención de películas delgadas de ZnO transparente. Como se desea que la técnica a utilizar sea de bajo costo (tanto con respecto a los equipos como respecto al proceso en sí) y reproducible, se opta por la deposición electroquímica. Además, se requiere utilizar temperaturas bajas o moderadas, reactivos de fácil disponibilidad y máximo rendimiento para conseguir el mínimo desperdicio.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 *PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA SOLAR*

La generación de energía solar se realiza a través de un dispositivo electrónico llamado celda solar donde se lleva a cabo la conversión directa de la radiación solar en energía eléctrica. Éste se basa en el efecto fotovoltaico que involucra procesos de absorción de fotones (provenientes de la luz solar) y la posterior generación de portadores de carga (pares hueco-electrón). Dicho fenómeno físico se produce en un material semiconductor con la misma energía de band gap que el fotón a absorber, y forme parte de un sistema heterogéneo, tales como una unión p-n en semiconductores, semiconductor-electrolito y contactos metal-semiconductor. Los semiconductores son especialmente tratados para formar dos capas diferentemente dopadas (tipo p y tipo n) que generen un campo eléctrico interno, dando lugar a un borne positivo y un borne negativo. Cuando la luz solar incide en la celda, se liberan electrones que pueden ser separados por el campo eléctrico dando lugar a la corriente eléctrica [8].

2.2 TECNOLOGÍA DE PELÍCULA DELGADA

Los dispositivos fotovoltaicos de película delgada están formados por materiales que se nuclean sobre un sustrato (nucleación heterogénea) y crecen a partir de compuestos que condensan o reaccionan sobre el mismo. Las propiedades estructurales, físicas y químicas de la película delgada dependen del proceso de deposición y de su espesor, que puede variar entre unos pocos nanómetros a decenas de micrómetros.

La obtención de películas delgadas puede realizarse mediante varias técnicas. La evaporación y el *sputtering* son métodos en vacío y a altas temperaturas ($T > 500\text{ °C}$) que, si bien aseguran gran uniformidad de deposición, son de alto costo económico por las condiciones de operación que utilizan [9]. En cambio las técnicas químicas en solución como por ejemplo el rocío pirolítico, la deposición directa de precursores líquidos y la electrodeposición son métodos que utilizan temperaturas intermedias y bajas y poseen una velocidad relativamente alta de deposición [6, 7].

En particular, la electrodeposición es una técnica simple respecto de las demás. Se realiza a bajas temperaturas, presión atmosférica y sobre grandes áreas. Posee alto rendimiento de deposición, no requiere un equipo complejo ni costoso y es sencillo de operar incluso a escala industrial. El espesor de la película depositada es fácil de controlar mediante el control de la carga depositada, pudiéndose obtener morfologías diferentes (desde películas nanoestructuradas y discontinuas hasta compactas y extremadamente planas) dependiendo de los precursores activos [7, 10].

2.3 ÓXIDO DE ZINC

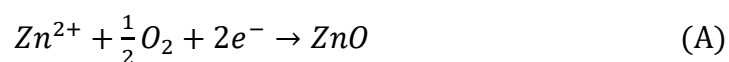
El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que se utiliza en diversas aplicaciones tecnológicas como sensores químicos, diodos emisores de luz, transductores piezoeléctricos, transistores y dispositivos optoelectrónicos. Además de la abundancia de sus componentes y su nula toxicidad, también es elegido por su amplio rango de propiedades, que son altamente dependientes de su estructura,

morfología y conductividad [7]. A partir del año 1912, después de la invención del transistor, es que comienza la investigación de sus propiedades eléctricas para la aplicación como semiconductor. En términos de caracterización, en el año 1960 se descubren buenas propiedades piezoeléctricas, siendo utilizado por primera vez, en forma de película delgada, en un dispositivo de onda acústica superficial por sus propiedades eléctricas [11].

Este semiconductor pertenece al grupo II-VI, posee una banda prohibida directa y ancha, cuya energía oscila entre 3.44 eV a temperaturas bajas y 3.37 eV a temperatura ambiente, lo que asegura su transparencia en la región visible del espectro [12]. Su energía de enlace de excitones a temperatura ambiente es de 60 meV por lo que los excitones serán el principal mecanismo de emisión y absorción de luz [12]. La conductividad es fuertemente dependiente del nivel de dopado pudiendo comportarse como un material aislante (para el material intrínseco) hasta ser del orden de $\sigma \approx 1 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ para un material altamente dopado [12].

El ZnO es un semiconductor con comportamiento de tipo n atribuido a sus defectos intrínsecos como son las vacancias de oxígeno y zinc intersticiales. Sin embargo, el dopaje también puede ser extrínseco, sustituyendo, en la red cristalina átomos de Zn (dopado catiónico) con elementos de los grupos III o IV (B, Al, Ga, In, Ge) o átomos de O (dopado aniónico) con elementos pertenecientes al grupo VII (F, Cl, I, Br) de la tabla periódica [7, 13].

Las películas delgadas de ZnO de buena calidad se pueden obtener utilizando oxígeno disuelto como precursor (con temperaturas entre 50 y 90°C), según la reacción general (A) [14]:



La diferencia de electronegatividad entre el zinc (1.7) y el oxígeno (3.5) genera un enlace con un alto porcentaje de carácter iónico. Como consecuencia, su estructura cristalina más estable, bajo condiciones normales, es de tipo wurzita con una celda hexagonal. Así, cada átomo de zinc está rodeado por un tetraedro de oxígeno y

viceversa, formando una combinación alternada de planos de átomos de estos elementos, los cuales se encuentran a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38 c$, siendo $c = 5.21 \text{ \AA}$ y $a = 2.25 \text{ \AA}$ sus parámetros de red, en condiciones normales de presión y temperatura. En la Figura 2 se muestra la estructura tipo wurzita del ZnO [15]. El ZnO también puede cristalizar con una estructura tipo blenda o sal gema.

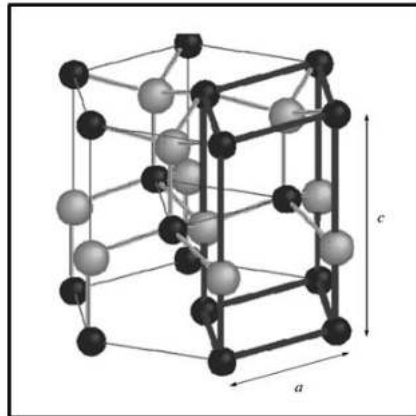


Figura 2. Estructura cristalina tipo wurzita del ZnO en condiciones normales, siendo c y a sus parámetros de red. Los átomos de Zn son los más oscuros y los de O son los más claros.

2.3.1 DOPAJE DE ÓXIDO DE ZINC CON CLORO

Las vacancias de oxígeno durante el crecimiento del ZnO son difíciles de evitar, aunque es posible sustituir ese defecto con elementos de similar electronegatividad, como una alternativa para producir películas de ZnO de mejor calidad. El cloro (Cl) es un elemento seleccionado como sustitución aniónica debido a su alta solubilidad en medios acuosos a pH neutro [7]. Cuando un átomo de Cl sustituye a un átomo de O en el ZnO, un nivel donador extrínseco se incorpora a la estructura de bandas denominado nivel donador superficial generado por el tipo de defecto Cl_o . Por lo tanto, se puede alcanzar un nivel de dopado de tipo n superior en el intrínseco aumentando el contenido de Cl en la red del ZnO [16, 17]. Este dopado genera un aumento en la concentración de portadores libres obteniendo valores incluso tres órdenes de magnitud más respecto a las no dopadas [10]. Se ha estudiado que la incorporación de cloro durante el crecimiento de ZnO influye en las propiedades ópticas-eléctricas de la

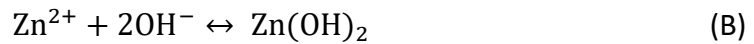
película, tanto que el aumento de la concentración de Cl tiende a desplazar el borde de absorción del ZnO a mayores energías e inducir la disminución de transmisión en el rango infrarrojo debido a la absorción de cargas libres [7, 18].

2.3.2 ESTADO DEL ARTE

El dopado de ZnO con aniones sustituyendo al oxígeno ha sido estudiado en numerosos artículos de investigación debido a sus diversas aplicaciones [7]. Los primeros reportes se centraron en los métodos de deposición, principalmente en las técnicas en fase gaseosa para luego ahondar en las de sol-gel, hidrotérmicas y electrodeposición [18, 19]. Es en 1996 cuando los primeros artículos en considerar la electrodeposición del ZnO son publicados, utilizando oxígeno disuelto o iones de nitrato como componentes activos de forma exitosa. En particular, la hipótesis de dopar con Cl mediante cloruros en la solución fue propuesta por Peuleonet *al.*, obteniendo distintas morfologías de ZnO en forma controlada [19]. Numerosos *papers* publicados hasta el momento han demostrado que la morfología y las propiedades de las películas de ZnO puede variar modificando parámetros tales como el tipo de precursores de Zn y O y sus concentraciones, la temperatura, el tipo de sustrato, la utilización de pretratamiento y su método, y la variación de los parámetros electroquímicos como la densidad de corriente y potencial de electrodeposición [6, 7, 10, 12, 14, 16, 17, 20]. Además, se han utilizado soluciones no acuosas como el carbonato de propileno, dimetilsulfóxido e iones líquidos [19].

Se ha reportado que la naturaleza del electrolito soporte incide en la concentración de portadores libres: por ejemplo, utilizando un electrolito como el perclorato se obtienen mayores cantidades de portadores que con un electrolito de nitrato [7].

Como precursores de oxígeno se han utilizado oxígeno molecular y peróxido de oxígeno, obteniendo con éxito en ambos casos ZnO con estructura tipo wurtzita [7, 20] mediante la reacción en equilibrio (B):



Para luego los hidróxidos de zinc transformarse en óxido de zinc según (C):



Los iones OH^{-} son consumidos en la precipitación del ZnO y, por lo tanto, el pH interfacial permanece casi constante en el mismo rango de polarización.

Numerosas técnicas han permitido la obtención exitosa del ZnO, desde sputtering, deposición laser pulsado, spray pirolisis, sol-gel hasta electrodeposición, entre otras. Las ventajas de utilizar la electrodeposición son que la morfología y la porosidad de las películas delgadas de ZnO pueden ser ajustadas a través de distintos parámetros de deposición ya sea voltaje aplicado, tiempo de deposición, densidad de carga y solución precursora utilizada [21].

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es obtener, mediante la técnica de electrodeposición, películas delgadas de ZnO tipo n transparentes y altamente conductoras con propiedades que las hagan aptas para su empleo en dispositivos fotovoltaicos.

Los objetivos específicos de este proyecto son:

- Seleccionar y ajustar las variables experimentales que permitan electrodepositar ZnO sobre un sustrato transparente conductor.
- Caracterizar las películas obtenidas con un conjunto de técnicas experimentales que permitan evaluar las propiedades relevantes para su empleo en dispositivos fotovoltaicos: composición, morfología, grado de cristalinidad, espesor, grado de transparencia y nivel de dopado, entre otras.

- Explorar el efecto de la naturaleza del precursor que aporta oxígeno en el baño electrolítico, sobre las propiedades ópticas del ZnO y en particular sobre el grado de transparencia de la película.
- Evaluar el dopado con Cl a efectos de que el ZnO pueda cumplir el rol de capa ventana.

4. MATERIALES, MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN

4.1 MATERIALES Y PRECURSORES QUÍMICOS

Se listan a continuación los materiales utilizados para la electrodeposición y los precursores químicos para la preparación de las soluciones:

- Vidrio/ FTO: Sustrato de vidrio de silicato sodocálcico recubierto con un óxido conductor de SnO₂:F, 2 mm espesor, ZhuhaiKaivo, R_{sheet} : 7.1 Ω/m .
- Electrodo de referencia SCE: *Saturated Calomel Electrode* o electrodo de calomelanos.
- Contraelectrodo de Pt: malla de Platino.
- Contraelectrodo de Zn: chapa de Zinc, pureza 99.99%, Aldrich.
- Agitador magnético y buzo magnético recubierto de teflón.
- Vaso encamisado de borosilicato Schott Duran con tapa de cuatro bocas.
- KCl: Cloruro de Potasio, 99% Pro-análisis, Cicarelli.
- ZnCl₂: Cloruro de Zinc, 97% Pro-análisis, Cicarelli.
- KOH: Hidróxido de Potasio, Anedra, Biopack y Cicarelli.
- O₂: Oxígeno gaseoso industrial, Linde.

- Potenciostato VoltaLab PGP 201 con baño termostático.

4.2 OBTENCIÓN PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO

4.2.1 PRE-TRATAMIENTO DEL SUSTRATO

Las placas de vidrio/FTO fueron cortadas en rectángulos de $1 \times 5 \text{ cm}^2$, siendo el área expuesta a la solución de $1 \times 3 \text{ cm}^2$. Primeramente fueron desengrasadas con agua y detergente y luego lavadas en baños de ultrasonido con diluyente A114 (Química DEM) y alcohol isopropílico durante 5 minutos respectivamente. Por último, se les realizó un pre-tratamiento de activación para la reacción oxidación-reducción sumergiéndolas en ácido nítrico HNO_3 45% P/P durante 2 minutos [17].

4.2.2 SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA

Las condiciones experimentales de partida fueron basadas en los trabajos de Rousset y de Canava [7,14], con algunas modificaciones tendientes a optimizar el proceso. Se prepararon soluciones madre de ZnCl_2 0.25 mol/L y de KCl 0.5 mol/L en agua bidestilada ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$).

Para analizar la influencia de la concentración de cloruros en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas obtenidas, se utilizaron cinco concentraciones diferentes de KCl.

Para cada solución se utilizó ZnCl_2 0.005 mol/L y la cantidad de KCl necesaria para lograr distintas relaciones $[\text{Cl}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ como resume la Tabla 1. Finalmente se añadieron gotas de una solución concentrada de KOH para estabilizar la solución a $\text{pH} = 6.07$ [19]. Se calentó la solución a 70°C por circulación de agua a través de la camisa calefactora de la celda electroquímica, ver la Figura 3. Una vez alcanzada esta temperatura, se burbujeó O_2 durante un tiempo previo a la electrodeposición tal que se alcance la saturación con 27 ppm a 70°C (concentración de O_2 calculada en Anexo

9.1). Para ello, se fue registrando la concentración de O₂ con el equipo Minisensor Trace Oxygen Meter pero la señal del registro llegó a su límite máximo de alcance al cabo de 5 minutos con 22 ppm. Por lo tanto, el burbujeo se mantuvo siempre durante 30 minutos previos a las electrodeposiciones para garantizar la saturación gaseosa. Este tiempo coincidió con el reportado en la literatura [7].

Tabla 1. Concentraciones de KCl y relaciones molares empleadas para las soluciones ensayadas.

ZnCl ₂ [mol/L]	KCl [mol/L]	[Cl ⁻]/ [Zn ²⁺]
0.005	0	2
0.005	0.02	6
0.005	0.05	12
0.005	0.1	22
0.005	0.2	42

4.2.3 ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE ZNO

Una vez saturada en oxígeno la solución electrolítica, se realizó la electrodeposición en una celda electroquímica de tres electrodos con un electrodo de trabajo de FTO pretratado, un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia y un contraelectrodo de Pt o Zn, como se muestra en las imágenes de la Figura 3. Para ello primero se midió el potencial de circuito abierto durante 3 minutos para controlar la estabilidad del sistema y tener una condición de partida reproducible. Luego, se inició la electrodeposición polarizando durante 1 h a un potencial de -1 V vs. SCE con un Potenciostato Voltalab PGP 201 y con burbujeo de oxígeno suave y continuo. No se realizó ningún tratamiento térmico posterior.

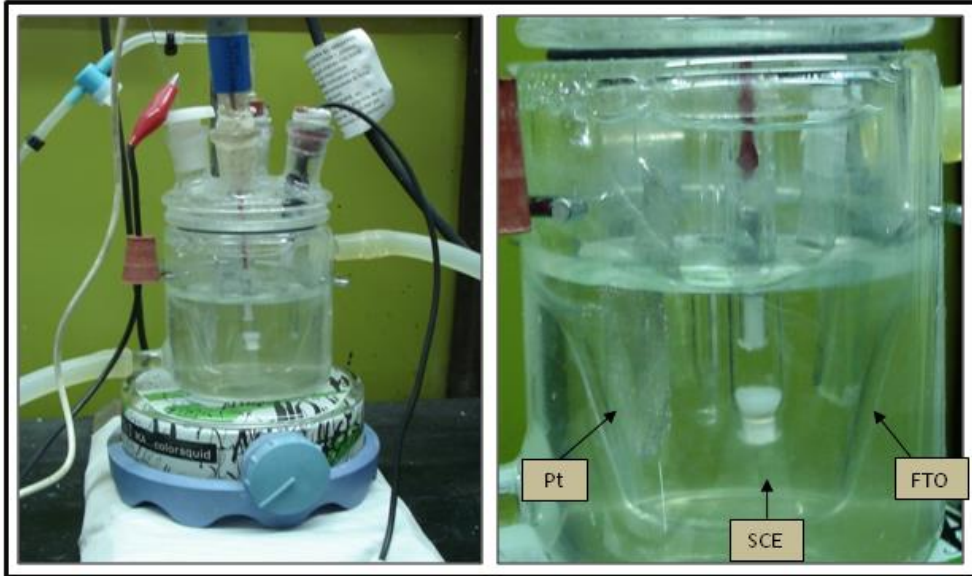


Figura 3. Celda electroquímica donde se realizaron las electrodeposiciones.

Se puede ver, en la Figura 4, algunas de las muestras de las películas de ZnO obtenidas.



Figura 4. Imagen de las películas obtenidas.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO

Una vez obtenidas las películas delgadas de ZnO, éstas fueron caracterizadas mediante las técnicas que se describen brevemente a continuación:

4.3.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS (UV/VIS)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica que permite obtener algunas propiedades ópticas de materiales en películas delgadas a través de los espectros de absorción, transmisión y/o reflexión, como son para este caso: el índice de refracción del material, la energía de band gap (E_{gap}) del semiconductor y la energía de Urbach (E_u).

Cuando un haz de luz incide sobre la muestra a analizar, la intensidad de esta luz puede ser absorbida, reflejada o atravesar la muestra (transmitancia). Las propiedades ópticas del material que de allí se derivan dependen de la longitud de onda incidente λ , que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. La espectroscopia UV-Vis utiliza la Ley de Beer-Lambert para la determinación de la absorbancia (A) y la transmitancia (T) mediante la siguiente expresión (i):

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (i)$$

donde I es la intensidad de luz que atraviesa la muestra e I_0 la intensidad de luz incidente [22].

Los semiconductores pueden ser clasificados en directos o indirectos según sus tipos de transiciones. En los semiconductores con transiciones directas, la parte superior de la banda de valencia coincide con la parte inferior de la banda de conducción en el espacio k (vector circular de onda), como se esquematiza en la Fig. 5.

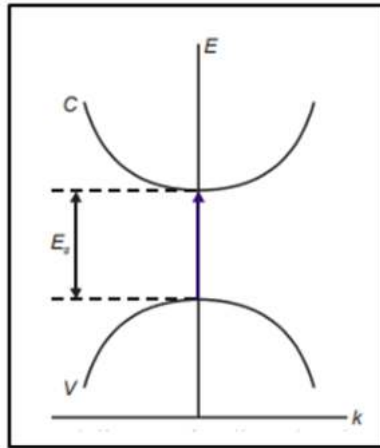


Figura 5. Diagrama de bandas para un semiconductor directo.

La energía de band gap de un semiconductor puede ser determinada mediante la siguiente relación (ii):

$$E_g = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (ii)$$

donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda donde ocurre la absorción por generación del par electrón-hueco en el gap. Esta estimación de E_g se utiliza en cristales ideales. En semiconductores reales, la presencia de inhomogeneidades, tales como defectos, crean un campo adicional, modificando la distribución de energía de los estados electrónicos, generando una “cola de Band Gap” representada en la Figura 6 [22].

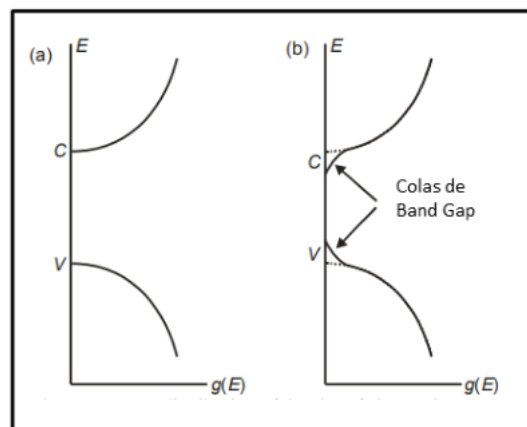


Figura 6. Diagrama de distribución de energía de estados electrónicos para a) semiconductor ideal y b) semiconductor imperfecto.

Para el cálculo de la energía de la banda prohibida del semiconductor se utilizó el modelo empírico de Tauc, que relaciona la energía de los fotones ($h\nu$) absorbidos con el coeficiente de absorción (α) y la energía E_g del semiconductor directo (iii) [23]:

$$(\alpha h\nu)^r = C (h\nu - E_g) \quad (\text{iii})$$

siendo C una constante del material independiente de la longitud de onda, α es el coeficiente de absorción y r un valor dependiente del tipo de transición electrónica (r= 2 para transiciones directas y r= 0.5 para indirectas).

Utilizando la ecuación (iii) para transiciones directas, si se grafica $(\alpha h\nu)^r$ vs. $h\nu$ se observará un comportamiento lineal a partir de energías de fotón mayores a la energía E_g [22]. Entonces, el punto de intersección de esa ecuación lineal con el eje de abscisas determina el valor de la energía E_g del semiconductor. Se adoptó esta técnica de caracterización óptica como técnica de control del material formado a través de la evaluación de la energía de gap (E_g) esperable y del grado de transparencia de la película.

Para ello se midieron espectros de transmitancia con un espectrofotómetro Shimadzu UV-160° de doble haz y con un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis-NIR con esfera integradora. La referencia utilizada fue el sustrato de vidrio FTO con pretratamiento de ácido nítrico descrito en la subsección 4.2.1.y todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

4.3.2 PERFILOMETRÍA DE SUPERFICIE

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en una aguja estilete. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que

sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determinan cambios en el espesor. En la Figura 7 se incluye una representación esquemática de un experimento de perfilometría.

El espesor de las películas se midió con un Perfilómetro AlphaStep D-100 KLA Tencor. Para ello se generó un escalón por ataque químico de la película, sumergiendo ambos extremos de la muestra en una solución concentrada de HCl durante un minuto.

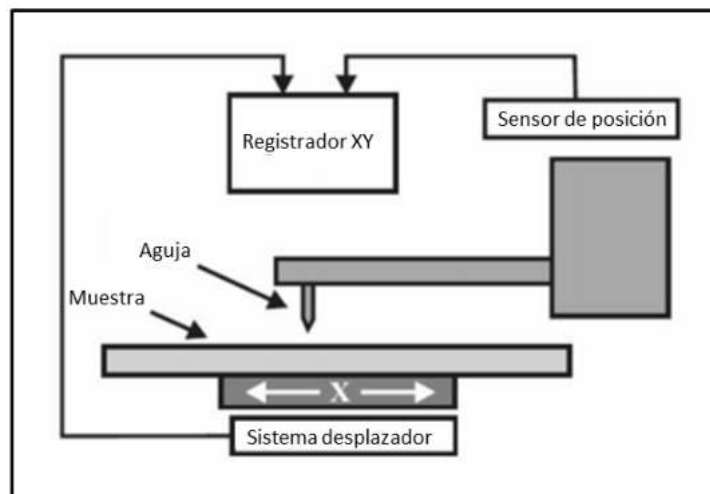


Figura 7. Representación esquemática de un equipo de perfilometría y sus subpartes.

4.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos x es una técnica de caracterización de materiales no destructiva, que se utiliza para determinar el parámetro de red de una estructura cristalina a través de los patrones obtenidos. Los patrones de difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide en estructuras periódicas con variaciones geométricas en la escala de longitud de la longitud de onda de la radiación. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de

dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación [24, 25]. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, mediante de la Ley de Bragg (ver ecuación iv):

$$\text{sen } \theta = \lambda/2d \quad (\text{iv})$$

donde θ es el ángulo que depende de la longitud de onda λ y de la distancia de los planos cristalinos d .

En la Figura 8 se incluye una representación esquemática de un experimento de difracción.

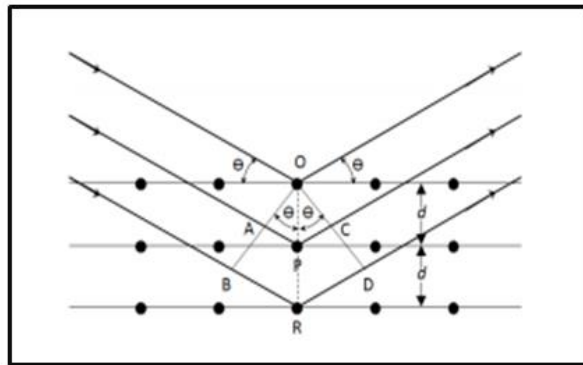


Figura 8. Representación esquemática de Ley de Braggs, donde d es la distancia entre planos atómicos, θ es el ángulo que forma el rayo x incidente con el plano.

Los difractogramas se obtuvieron utilizando la configuración para películas delgadas, esto es con ángulo rasante de 3° y radiación de Cu-K alpha ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) utilizando un Difractómetro PANalyticalX'Pert Pro. Las cartillas utilizadas fueron extraídas de la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* bajo la licencia PDF2 y analizadas con el software X'Pert.

4.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización de la microestructura y morfología de la superficie de los materiales. Tiene un límite de resolución entre 20 y 50 Å. En el microscopio electrónico, los electrones son emitidos desde un filamento y acelerados hasta un ánodo, donde se enfoca el rayo con imanes y lentes electrostáticas. El rayo de electrones es barrido por toda la muestra, luego los electrones secundarios y/o dispersados que son producidos en el proceso, son colectados por un detector y se crea una imagen [25, 26]. En la Figura 9 se incluye una representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.

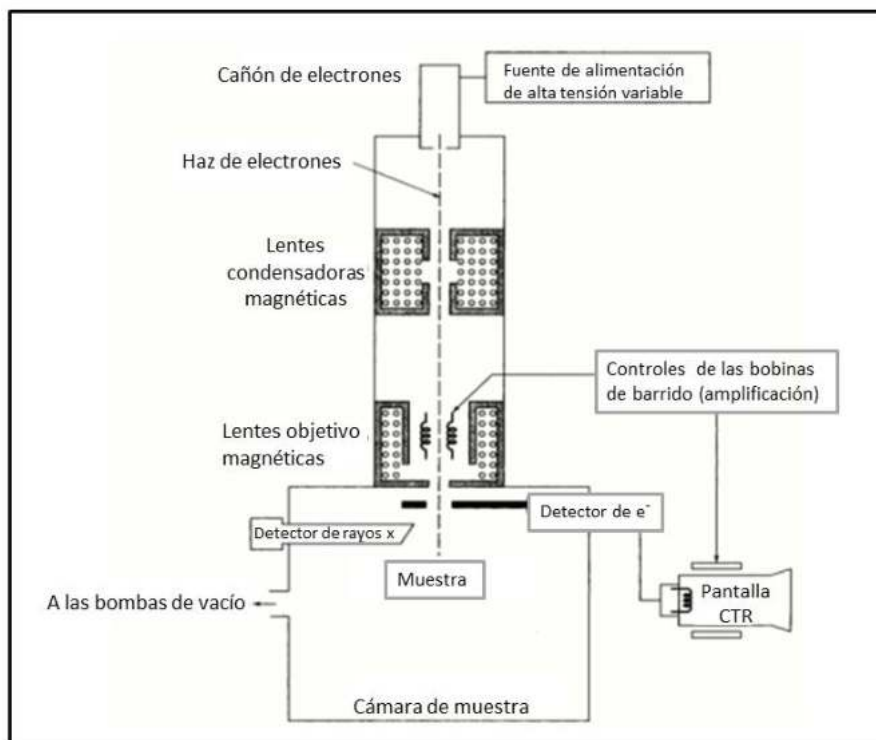


Figura 9. Representación esquemática de un microscopio electrónico y sus subpartes, con el detector de e⁻ y detector de rayos X.

Se utilizó la técnica de SEM para caracterizar la morfología de las películas de ZnO depositadas a grandes aumentos. Las imágenes se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6460LV perteneciente a la UNMDP. Se utilizó una atmósfera vacía logrando imágenes con aumentos de 5000x, 10000x y 2000x.

4.3.5 ESPECTROSCOPÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

La técnica de espectroscopia de dispersión de electrones determina la composición química de la muestra, en porcentaje másico y atómico de cada elemento. Se basa en impactar, en un área determinada, a la muestra con un haz de electrones. Estos electrones, con energía del orden de las decenas de keV, excitan a los electrones propios del material logrando que abandonen la capa atómica en la que se encuentran. Las vacancias generadas son ocupadas por electrones ubicados en niveles superiores de energías. Estas transiciones producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo permitiendo así, identificarlos. Los fotones son captados por un detector de silicio dopado con Li, generando una cantidad de pares electrón-hueco que es proporcional a la energía con la cual los fotones alcanzan el Silicio. El espectro resultante es la identificación de un elemento de la tabla periódica y el área bajo la curva de cada pico representa la cantidad relativa en masa. La forma del espectro dependerá de la intensidad del haz de electrones, la concentración atómica, la sección transversal de ionización, el coeficiente de absorción de la materia a los rayos X y la eficiencia del detector utilizado [25, 26, 27].

Se utilizó la técnica para cuantificar relativamente el porcentaje atómico de cloro en la estructura del material y comparar con la cantidad de iones cloruro en solución. Las condiciones del ensayo fueron las mismas que explicadas para SEM, utilizando una Sonda EDAX Genesis XM4 – Sys 60.

4.3.6 FOTOLUMINISCENCIA

La fotoluminiscencia es una técnica de caracterización óptica de materiales no destructiva. Se basa en la excitación de un material luminiscente con luz UV (200 - 400 nm) seguida de la disipación en forma de radiación (ultravioleta y visible) durante la recombinación electrónica. Durante la excitación, a través de la irradiación de luz UV, los electrones del material migran hacia estados excitados permitidos. En la relajación, los electrones regresan a sus estados de equilibrio, cuyo exceso de energía se disipa en

forma de luz (proceso radiativo) sumado a procesos no radiativos (producción de fonones), que son vibraciones en la red del material. La energía de la luz emitida está relacionada por la diferencia de energía entre los niveles implicados en el proceso de transición, que se lleva a cabo entre los estados excitados y los estados en equilibrio [28, 29].

La espectroscopía de fotoluminiscencia es utilizada para investigar los procesos de recombinación radiativa (emisión), debido a los excitones, defectos y niveles de impurezas en los semiconductores lo que hace de la técnica un método muy sensible a la estructura del cristal y sus defectos [28].

Las muestras fueron analizadas en el Instituto de Física del Noroeste Argentino (INFNOA) dependiente de CONICET y de la Universidad Nacional de Tucumán. Se buscó medir la señal de emisión UV y la banda ancha de emisión en el visible. Para ello, como fuente de excitación se utilizó un láser UV de He-Cd de 325 nm a temperatura ambiente y 15 mW de potencia. Se optimizó la geometría para maximizar la intensidad de la línea de emisión UV; esto trae como resultado una pérdida de intensidad de la banda visible, pues el punto focal para esta longitud de onda no está sobre la ranura del detector. Se midió una muestra de nanohilos (NHs) de ZnO crecidos sobre Si, a modo de calibración, para optimizar las coordenadas y, z del detector y maximizar el número de cuentas medida en el UV. Se utilizó la configuración esquematizada en la Figura 10.

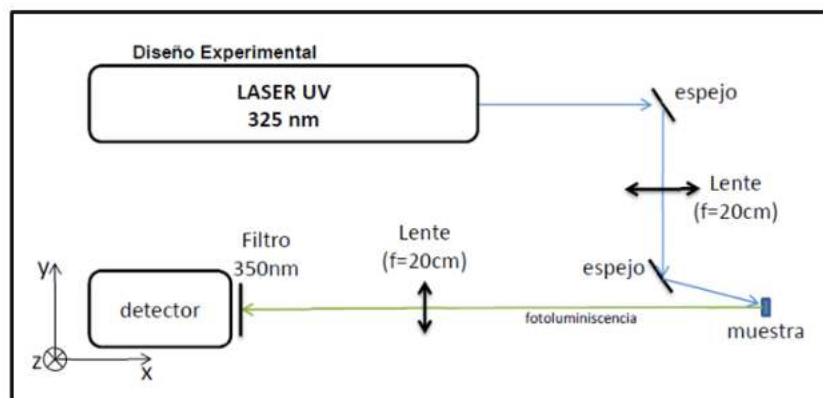


Figura 10. Representación esquemática de la configuración de ensayo utilizada para fotoluminiscencia.

4.3.7 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. MODELO MOTT SCHOTTKY

Se denomina nivel de Fermi al nivel energético donde la probabilidad de ocupación de un electrón es 0.5. Dopar un semiconductor modifica la distribución de electrones que presenta el material y, en consecuencia, modifica su nivel de Fermi [30]. Para un semiconductor de tipo n, como lo es el ZnO, este nivel se encuentra justo por debajo de la banda de conducción, representado en la Figura 11. Además, este nivel varía con el potencial aplicado.

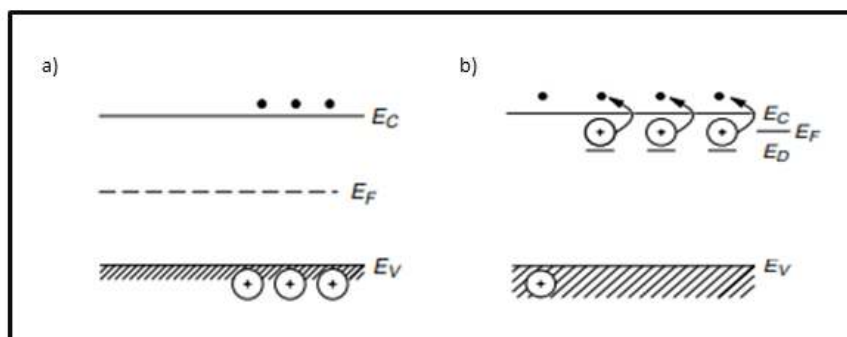


Figura 11. Esquema de diagrama de niveles de energía para un semiconductor a) intrínseco y b) tipo n.

En una interfase formada entre un semiconductor y un electrolito en solución, el potencial electroquímico en las dos fases es el mismo si se encuentra en equilibrio. El potencial electroquímico de la solución es determinado por el potencial redox del electrolito en solución y el del semiconductor es determinado por el nivel de Fermi. Si ambos potenciales electroquímicos no poseen la misma energía, se genera un movimiento de cargas entre el semiconductor y la solución para poder lograr el equilibrio en las dos fases. Estas cargas en el semiconductor se extienden en una distancia entre 100 y 10.000 Å, llamada región de carga espacial (ZCE) y está asociada al campo eléctrico. Por lo tanto, hay que tener en cuenta dos capas: la interfásial (electrodo/electrolito) y la carga espacial. Para un semiconductor de tipo n, a circuito abierto, el nivel de Fermi es mayor al potencial de redox del electrolito por lo que los electrones serán transferidos desde el electrodo a la solución y la región de carga

espacial tendrá carga positiva, generando un desdoblamiento de las bandas, esquematizado en la Figura 12. Esta región es llamada zona de agotamiento ya que la mayoría de las cargas del semiconductor fueron removidas de este sector [30].

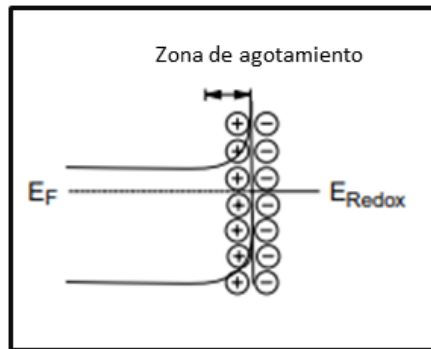


Figura 12. Representación del desdoblamiento de bandas para un semiconductor tipo n en equilibrio con un electrolito.

En cambio, si se aplica un potencial determinado, las bandas del semiconductor pueden no doblarse debido a que no hay transferencia de cargas y ese potencial será denominado potencial de banda plana (E_{fb}) o doblarse hacia abajo generando una zona de acumulación, según la Figura 13 [30, 31].

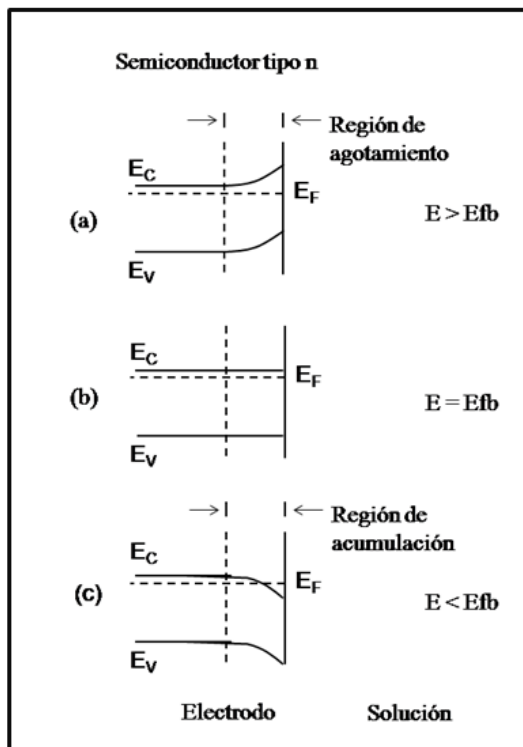


Figura 13. Representación del efecto de variar el potencial E aplicado en los bordes de las bandas en el interior de un semiconductor tipo n para a) $E > E_{fb}$, b) $E = E_{fb}$ y c) $E < E_{fb}$.

Un método para obtener una aproximación de la concentración de portadores del semiconductor y del potencial de banda plana, se basa en la simulación de un capacitor eléctrico formado entre el semiconductor y el electrolito inerte que, a través de una señal sinusoidal del potencial aplicado establecida, se pueda medir en un intervalo de potenciales. Esta técnica corresponde a un método particular de modelado por impedancia electroquímica y se la denomina modelado Mott Schottky.

En la técnica electroquímica de Impedancia se aplica un potencial en forma sinusoidal de baja amplitud con barrido en frecuencias y se mide la relación con la corriente generada que también responderá de forma sinusoidal con características particulares en función del sistema. La impedancia obtenida puede calcularse mediante la Ley de Ohm (v):

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0(\omega t)}{I_0(\omega t + \theta)} \quad (v)$$

donde ω es la frecuencia en rad/s y θ el ángulo de fase que representa la demora temporal entre la señal de entrada y la respuesta [31]. Una alternativa conveniente es expresar $Z(\omega)$ como un número complejo en vez de coordenadas polares, en términos de una componente real ($Z'(\omega)$) y una imaginaria ($Z''(\omega)$) [31], tal que:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j.Z''(\omega) \quad (\text{vi})$$

El resultado típico de una espectroscopía de impedancia electroquímica se puede observar en la Figura 14, a través del de Nyquist ($Z''(\omega)$ vs $Z'(\omega)$).

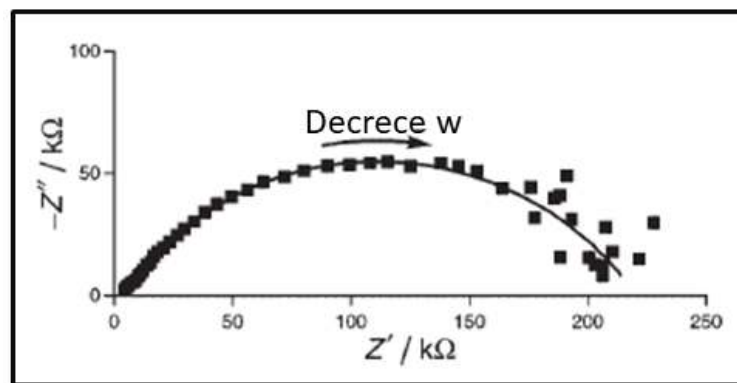


Figura 14. Típico gráfico de Nyquist obtenido de una espectroscopía de impedancia.

El modelo de Mott-Schottky consiste en representar la respuesta del sistema electroquímico en un circuito equivalente del tipo Randles simplificado (ver Figura 15), compuesto por una resistencia R_1 en serie a un sistema de capacitor C_1 en paralelo a una resistencia R_2 [30]. R_1 representa la resistencia del electrolito, C_1 la capacitancia de la región de carga espacial y la interfase semiconductor/electrolito y R_2 la resistencia a la transferencia de carga de la interfase semiconductor/electrolito.

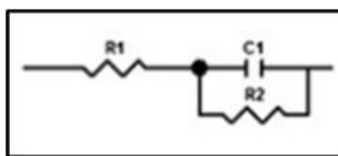


Figura 15. Representación de un circuito Randles simplificado para modelar según Mott-Schottky.

La simplificación del modelo se debe al cumplimiento de dos condiciones: a) la capacitancia de la doble capa es despreciable frente a la capacitancia de la zona de carga espacial ya que esta última es dos o tres órdenes de magnitud menor a la otra y b) solo es aplicable a frecuencias altas, del orden de los kHz. La capacitancia es calculada con la componente imaginaria de la impedancia utilizando la relación $Z'' = \frac{1}{2\pi fC}$.

La ecuación (vii) relaciona los parámetros del modelo Mott-Schottky con las propiedades del material:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_d} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (vii)$$

donde ϵ la constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 la permitividad absoluta del vacío, e la carga elemental, A el área del electrodo en contacto con la solución, N_d la densidad de donores, E el potencial aplicado, E_{fb} el potencial de banda plana, k la constante de Boltzman y T la temperatura [28, 30]. Graficando $1/C_{sc}^2$ vs el potencial E se pueden obtener el valor de E_{fb} de la intersección de la recta con el eje x y la densidad de donores N_d de la pendiente, como muestra la Figura 16, siendo pendiente positiva para semiconductores tipo n y negativa para los tipo p [30].

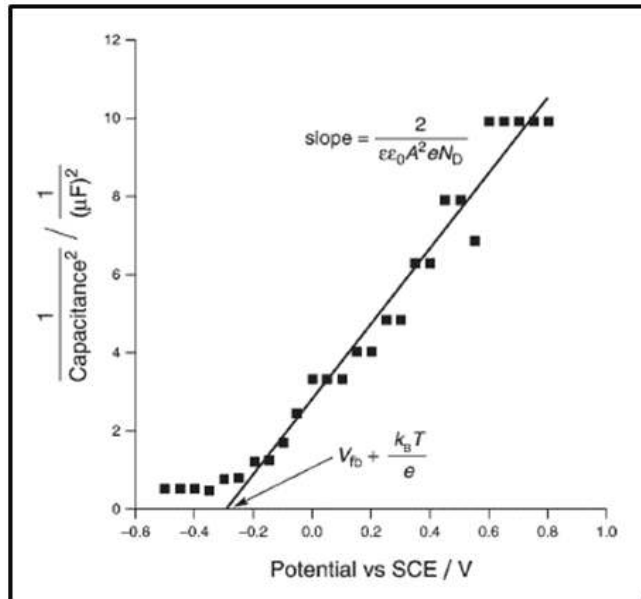


Figura 16. Gráfico Mott-Schottky $1/C_{sc}^2$ vs E de donde se pueden obtener N_d y E_{fb} .

Se utilizaron dos tipos de configuraciones para la impedancia. Una de ellas utilizó un contacto en estado sólido de un material conductor en reemplazo al electrolito que se mencionó anteriormente. Para ello, se depositó grafito en un área pequeña sobre la muestra y se conectaron tanto al grafito como al FTO utilizando puntas de oro a los electrodos de trabajo y contraelectrodo del potenciostato, respectivamente. En la otra configuración, se utilizó una solución de perclorato de Litio LiClO_4 0.1 mol/L en propilencarbonato $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ y una celda electroquímica de tres electrodos con un electrodo de platino y SCE como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. El contacto de FTO se conectó al electrodo de trabajo. Para que no entre en contacto el electrolito con el sustrato FTO y se distorsione el modelo, se depositó mediante rocío pirolítico una capa compacta de ZnO previa a la electrodeposición. Se aplicó un barrido de 0.5 V a -1 V vs SCE con una amplitud de 20 mV y 20.000 Hz de frecuencia utilizando un potenciostato Solartron 1280 y control con software CorrWare.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos en los ensayos descritos en el ítem *4.2.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO* en función del cambio en las variables de síntesis.

5.1 SELECCIÓN DE LA CALIDAD DE LOS PRECURSORES

Para poder obtener las películas electrodepositadas de ZnO sobre FTO, primero se trabajó sobre la calidad de los precursores. Esta instancia fue crítica en el proyecto.

Una de las variables estudiadas fue la marca comercial del KCl, utilizando sólidos de los laboratorios *Anedra*, *Biopack* y *Cicarelli*.

Para la síntesis se utilizó un contraelectrodo de chapa de Zn, una solución acuosa de ZnCl_2 0.005 mol/L y KCl 0.1 mol/L a pH=6.07 saturada de oxígeno a 70°C y se aplicó un potencial de -1.0 V vs. SCE durante 60 minutos.

La Figura 17 muestra una curva de la evolución de la corriente con el tiempo de electrodeposición, para el sistema propuesto con el KCl del laboratorio *Biopack*. El primer tramo corresponde a la formación de núcleos sobre la superficie del sustrato y el segundo, al crecimiento sobre esos núcleos donde la corriente se estabiliza a un valor mínimo y casi constante. Se puede confirmar así, que la electrodeposición pudo ser viable en el sistema ensayado.

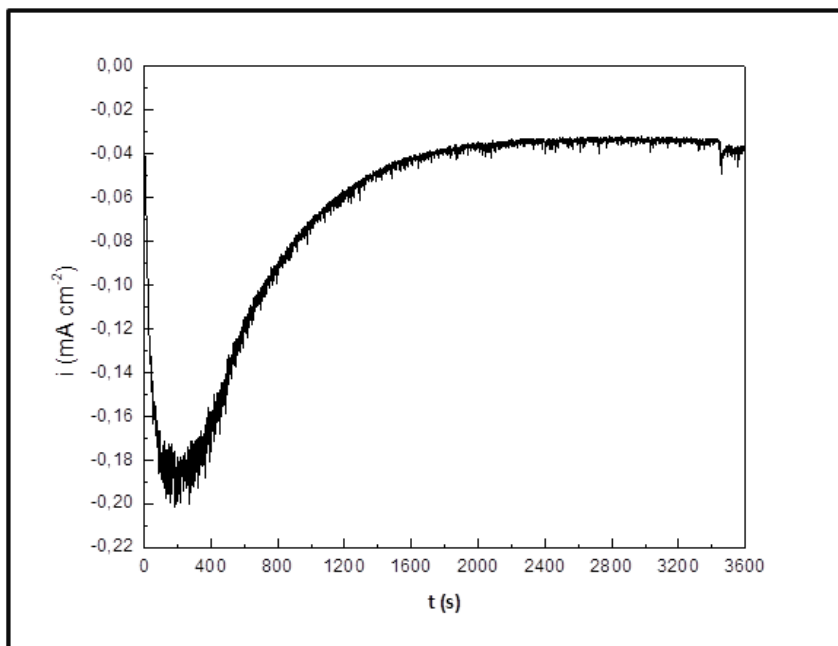


Figura 17. Gráfico de corriente vs. tiempo durante la electrodeposición de la película de ZnO sobre FTO.

Los espectros de UV visible obtenidos para las tres condiciones, una por cada laboratorio, se encuentran en la Figura 18. Se puede observar que sólo la película obtenida con el precursor de KCl del laboratorio *Cicarelli* presenta un borde de absorción en longitudes de onda cercanas a los 375 nm.

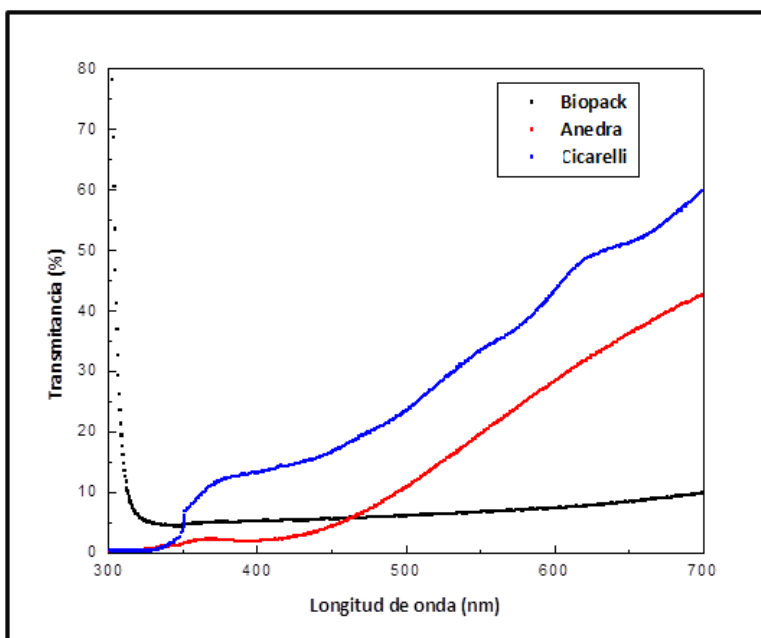


Figura 18. Espectro de transmitancia vs longitud de onda para las películas de ZnO utilizando tres laboratorios distintos del precursor KCl.

Se repitieron nuevamente los ensayos obteniendo los mismos resultados por lo que se decidió caracterizar la cristalinidad de las películas mediante el ensayo de difracción de rayos X. La Figura 19 muestra los difractogramas de las películas obtenidas con los precursores KCl de los laboratorios *Anedra* y *Cicarelli*. Las dos muestras presentan difractogramas donde aparecen los planos cristalinos correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO (PDF # 01-079-0207) y del FTO (SnO_2 PDF # 01-077-0450). Adicionalmente, la película obtenida con el precursor de Anedra presenta tres picos de altas intensidades que analizados con el Software X'Pert corresponderían a una estructura cristalina monoclinica (Na_2ZnO_2 PDF #052-1293).

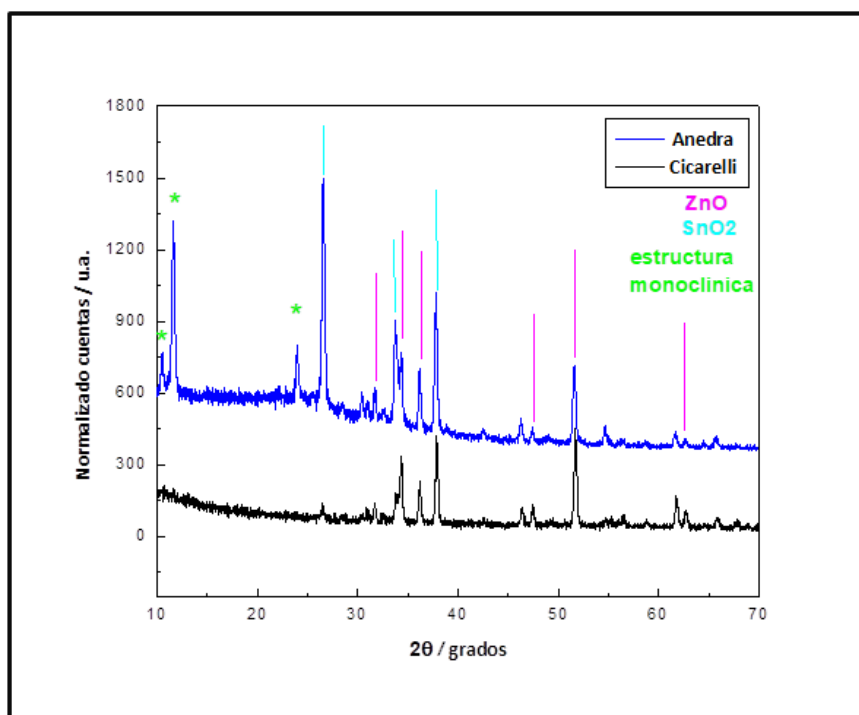


Figura 19. Difractogramas de las películas utilizando precursor de KCl marca Anedra (azul) y Cicarelli (negro).

Para finalizar, se realizó el ensayo de fluorescencia de rayos X (FRX) del KCl sólido de los laboratorios *BioPack* y *Anedra* para detectar impurezas. Los resultados se pueden ver en la Figura 20. Los espectros muestran altas intensidades en los elementos K y Cl, como se espera y también impurezas de calcio y Al. Estos últimos elementos podrían estar influyendo en el crecimiento del ZnO y generando otras

estructuras cristalinas a las deseadas alterando las propiedades ópticas, como se discutió previamente.

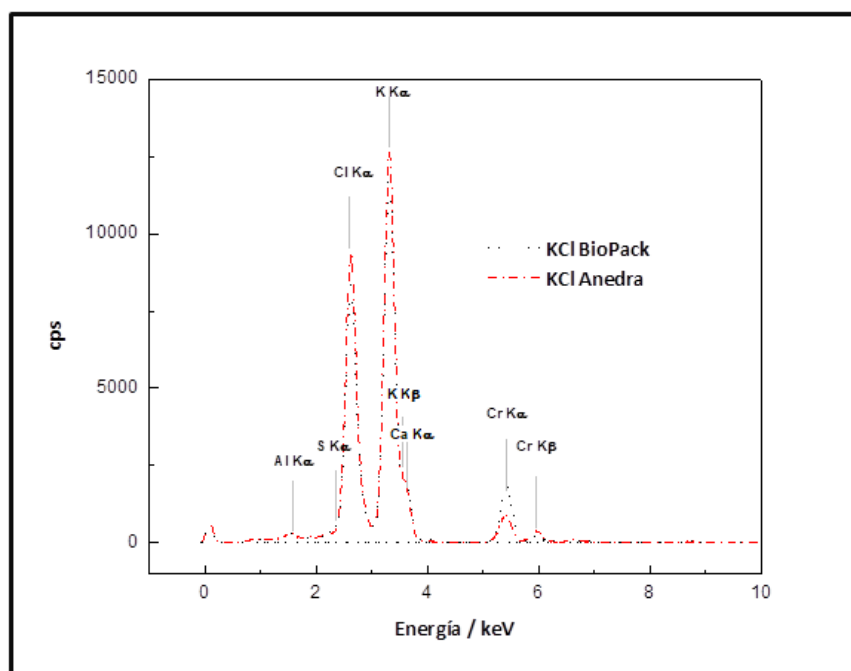


Figura 20. Espectro de energía dispersiva de los laboratorios Biopack y Anedra del precursor KCl sólido.

Se concluye que como precursor de Cl, se utilizará el KCl del laboratorio *Cicarelli* ya que las películas de ZnO mostraron bordes de absorción en las longitudes de onda esperadas y un difractograma acorde a la estructura cristalina tipo wurtzita.

Otra de las variables que se estudió para poder obtener películas de ZnO con la calidad deseada fue el precursor del oxígeno. Para ello se realizaron electrodeposiciones sobre FTO con un contraelectrodo de platino, una solución acuosa de ZnCl₂ 0.005 mol/L y KCl 0.1 mol/L a pH=6.07 y T= 70°C, aplicando un potencial de -1.0 V vs. SCE durante 60 minutos utilizando como fuente de oxígeno:

- a) oxígeno gaseoso,
- b) 40 mmol/L de H₂O₂ con burbujeo previo con argón durante 1 h,

c) aireador de pecera.

Como control de calidad de las películas de ZnO, se realizaron espectros de UV visible de cada una, como muestra la Figura 21. En las soluciones que se utiliza oxígeno gaseoso y agua oxigenada, las películas muestran similar respuesta en transmitancia entre 600 y 700 nm pero la primera posee una caída de transmitancia más marcada cercano al borde de absorción. La película que utiliza aireador de pecera en la síntesis no denota borde de absorción en su espectro. Se decide utilizar el oxígeno gaseoso como fuente de oxígeno en las síntesis a realizar.

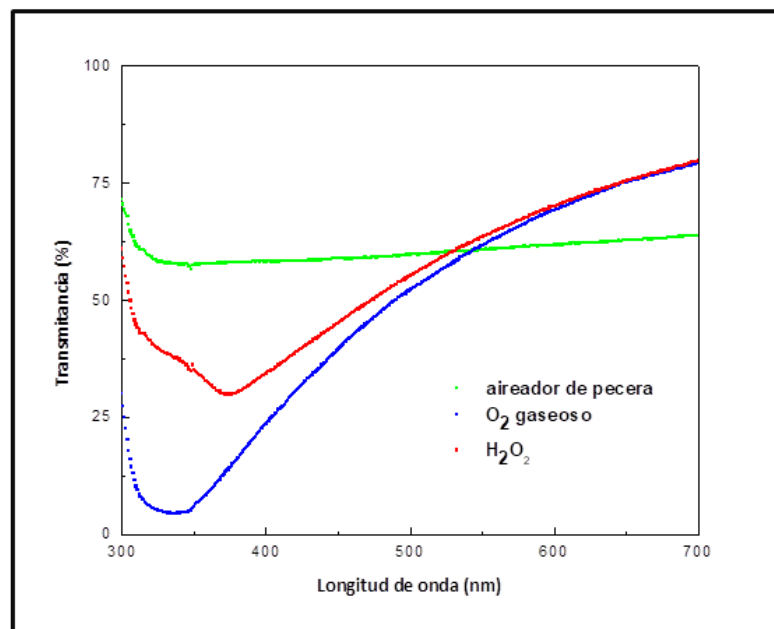


Figura 21. Espectro de transmitancia de las películas comparando los resultados de utilizar distintas fuentes de oxígeno.

5.2 SELECCIÓN DE CONTRA-ELECTRODO

Se analizó la influencia del tipo de contraelectrodo para la formación de la película delgada. Para ello, se utilizaron dos contraelectrodos diferentes, una malla de platino y una chapa de Zn de alta pureza. El platino es muy utilizado en síntesis

electroquímica por ser un electrodo inerte, mientras que el zinc aporta iones Zn^{2+} a la solución electrolítica a medida que la reacción avanza.

Para la síntesis se utilizó una solución acuosa de $ZnCl_2$ 0.005 mol/L y KCl 0.1 mol/L a pH=6.07 saturada de oxígeno a 70°C y se aplicó un potencial de -1.0 V vs. SCE durante 60 minutos.

La Figura 22 muestra los gráficos de las voltametrías cíclicas realizadas para cada contraelectrodo. Se observa que ambas curvas cíclicas son similares por lo que se deduce a priori que los procesos de oxidación y reducción son semejantes para ambos contraelectrodos.

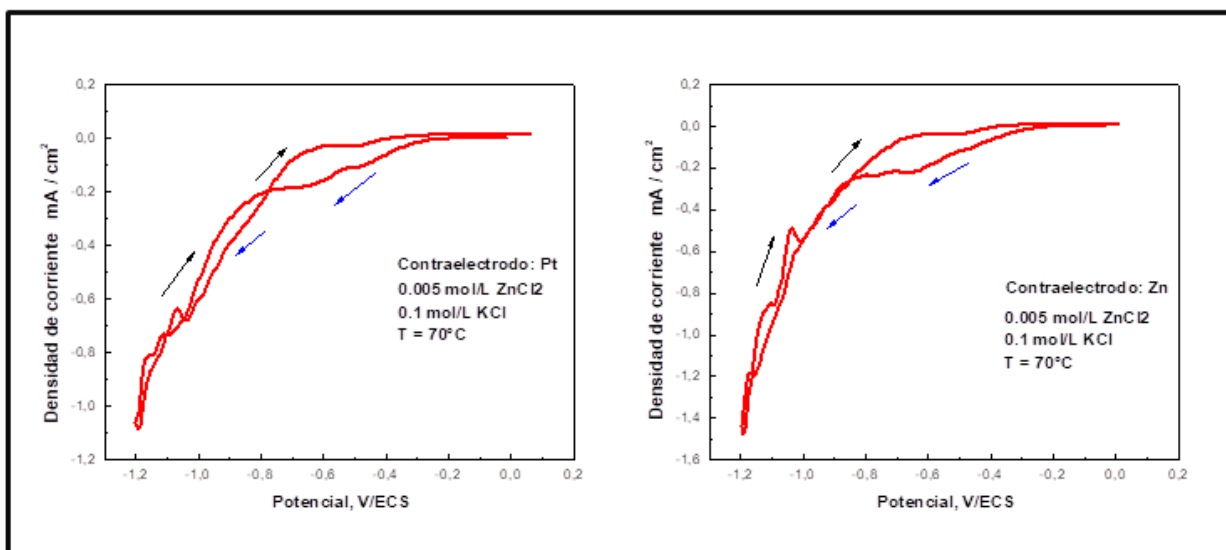
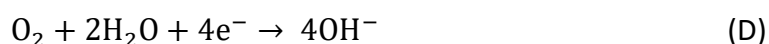
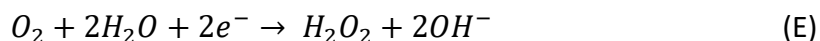


Figura 22. Voltametrías obtenidas para las muestras con concentración 0.1 mol/L KCl, utilizando electrodo de platino y un contraelectrodo de Zn. Velocidad de barrido: 10 mV/s.

Haciendo un barrido de potenciales hacia valores negativos (ver sentido flechas azules) la primera reacción que se observa es la reducción del oxígeno molecular a iones oxidrilos (D):



En electrodos de FTO y con soluciones 0.1 mol/L KCl se ha observado este proceso a potenciales más negativos que -0.65 V vs. SCE [14, 16]. A su vez, en presencia de iones cloruros, la reacción (D) puede ocurrir en paralelo con la reacción del oxígeno molecular a peróxido de oxígeno (E):



donde la velocidad de reacción depende de la concentración de Cl^- .

Luego el proceso evoluciona con un aumento en la corriente catódica debido a una competencia entre la reducción del H_2O y la reducción de iones Zn^{2+} .

A continuación se detallan los ensayos realizados para la caracterización de las muestras.

5.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se registraron difractogramas de películas delgadas de ZnO para los dos contraelectrodos mencionados anteriormente. En la Figura 23 se muestran dichos resultados, separados entre sí y normalizados respecto a la señal máxima del óxido de estaño que es el sustrato para una mejor visualización. De los difractogramas se puede determinar la orientación cristalográfica preferencial de las películas depositadas.

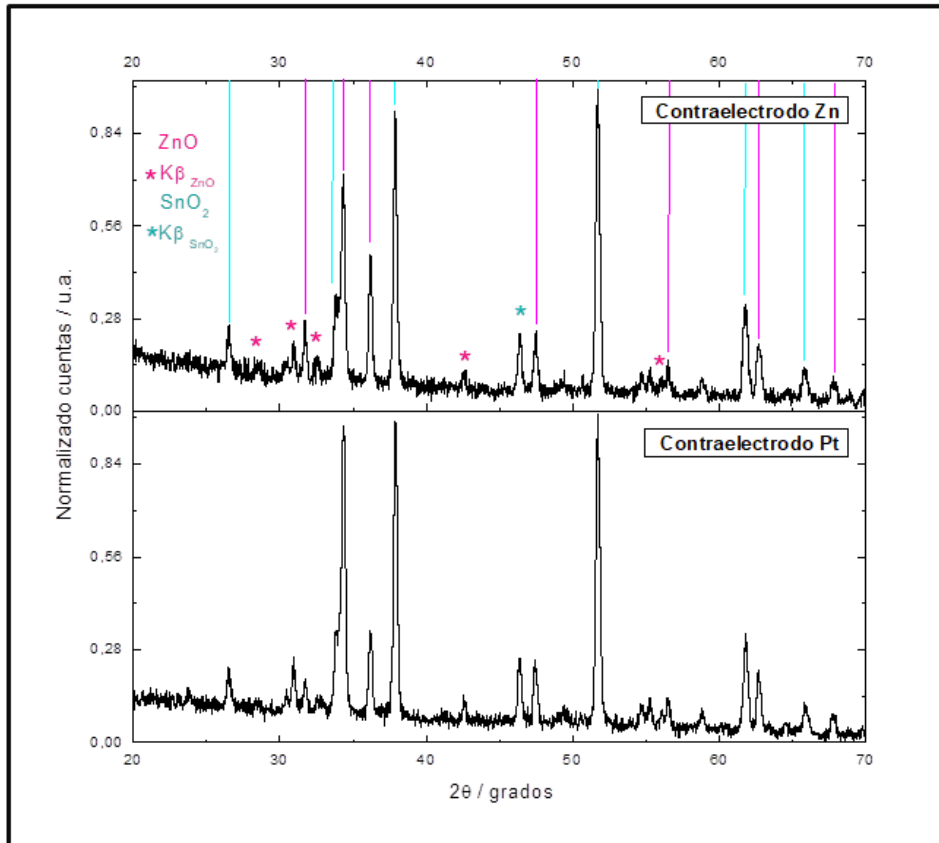


Figura 23. Difractogramas de películas de ZnO para concentración 0.1 mol/LKCl utilizando contraelectrodo de Zn y contraelectrodo de platino

Los planos identificados con * se deben a difracciones del ZnO con la radiación $K\beta$ de los rayos X

Se puede observar que en ambos difractogramas aparecen los planos cristalinos correspondientes al sustrato FTO (SnO_2 PDF # 01-077-0450) y ZnO (PDF # 01-079-0207). El ZnO cristaliza en forma de wurtzita con estructura hexagonal. Los tres picos más intensos corresponden a los planos cristalinos (100) para 31.699° de 2θ , (002) para 34.382° de 2θ y (101) para 36.182° de 2θ . No se observan diferencias significativas en el ancho de los picos pero sí se observan diferentes relaciones entre las intensidades de los tres planos difractados principales. Es decir, la relación de intensidades entre los planos (002) y (101) de la muestra crecida con el contraelectrodo de Zn es de 1.5 mientras que para el contraelectrodo de Pt la relación es 2.8. Esto puede interpretarse como un crecimiento preferencial de la estructura hexagonal en forma columnar y perpendicular al sustrato cuando el contraelectrodo es inerte.

5.2.2 MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología de las estructuras de ZnO sobre FTO se muestra en las siguientes micrografías obtenidas por SEM (Figura 24).

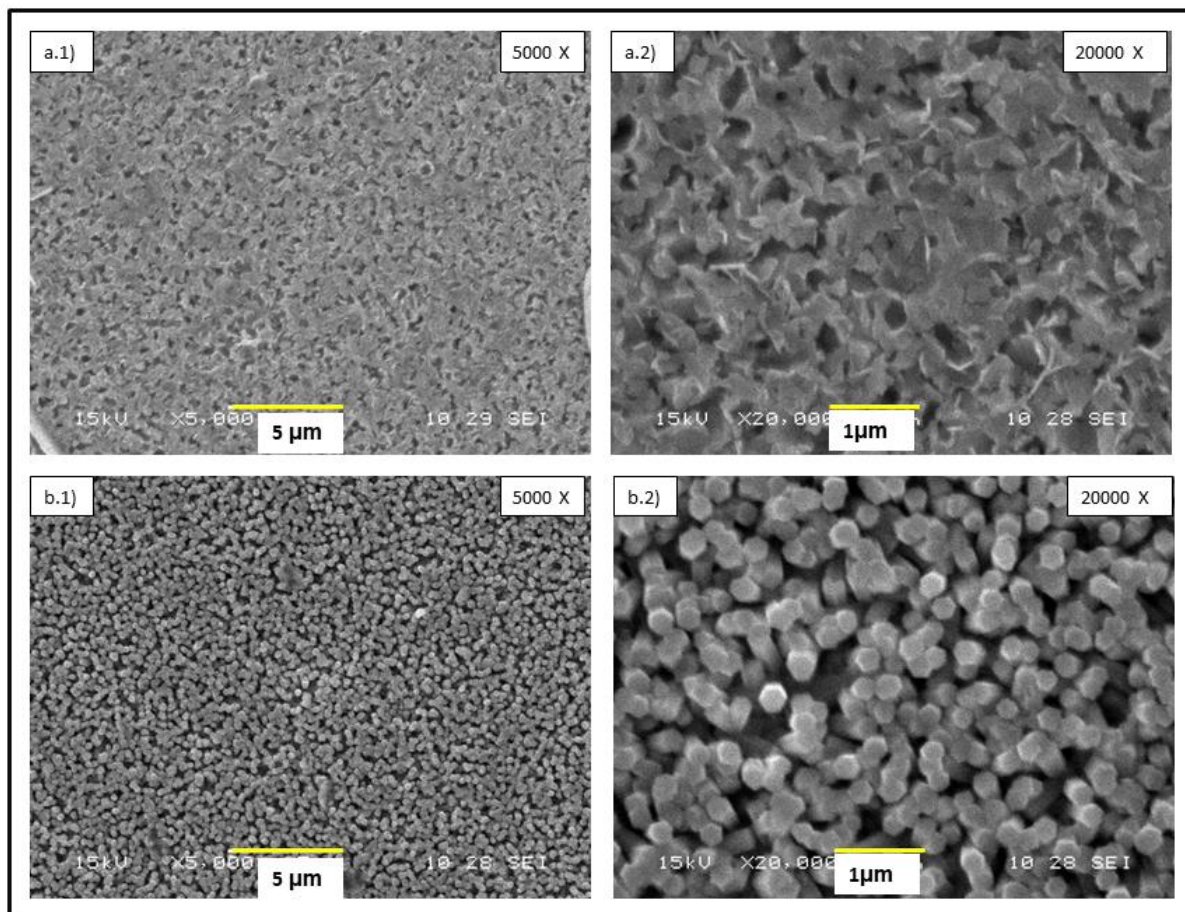


Figura 24. Micrografías de la deposición de ZnO sobre FTO obtenidas por SEM utilizando a) contraelectrodo de platino, con aumentos de 5000x en a1) y 20000x en a2) y b) contraelectrodo de zinc, con aumentos de 5000x en b1) y 20000x en b2).

Comparando las micrografías (Figura 24), se observa que se obtiene una estructura abierta de granos de ZnO en forma de nanocolumnas separadas con una sección hexagonal bien definida utilizando el contraelectrodo de Zn. La dispersión del diámetro de las nanocolumnas, en este caso, es baja. Utilizando el contraelectrodo de platino, se obtiene un notorio aumento de densidad de grano, favoreciendo la coalescencia entre granos durante su crecimiento y finalmente, logrando una

estructura más compacta en comparación con la descrita anteriormente. Además, se observa otra morfología en la superficie con formas de agujas que podría atribuirse a sales (cloruros) depositadas.

5.2.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

Las muestras también fueron caracterizadas por EDS para conocer su composición química. La Figura 25 muestra los espectros, dependientes de la intensidad del haz de electrones (keV) obtenidos a través del software Genesis EDAX.

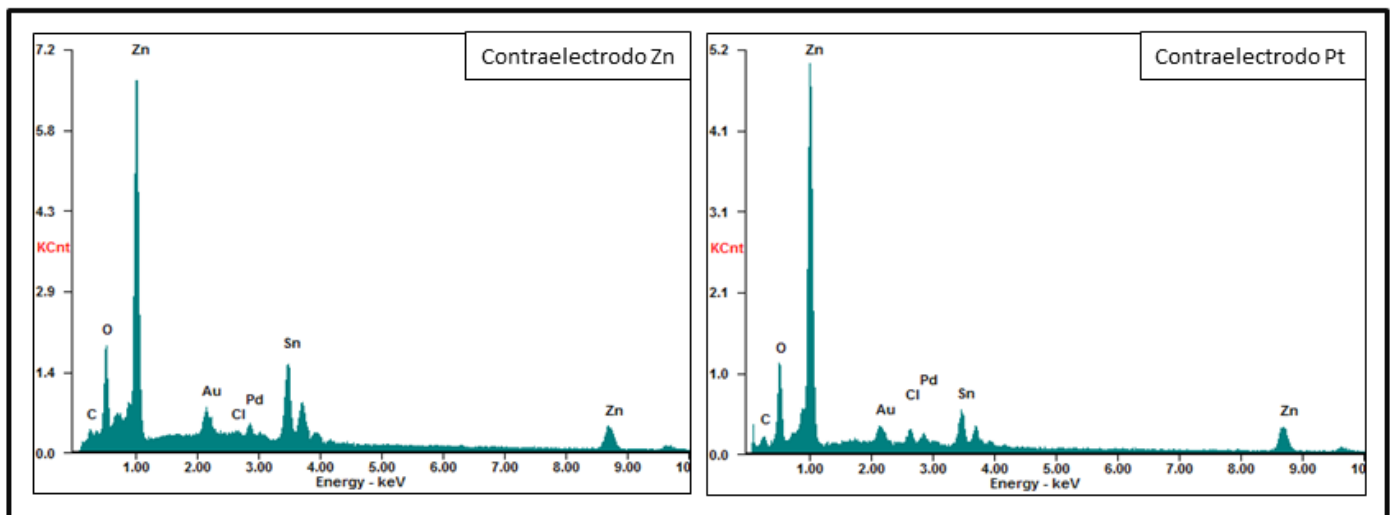


Figura 25. Gráficos de EDS obtenidos para las películas de ZnO para concentración 0.1 mol/L KCl utilizando contraelectrodo de Zn y contraelectrodo de platino, respectivamente.

Se puede observar que en ambas películas electrodepositadas hay presencia de los elementos Zn y O. Utilizando el contraelectrodo de Zn, se obtiene, en porcentaje atómico, 40.96% de O y 21.14% de Zn. Por otro lado, la película electrodepositada con electrodo de platino está compuesta por 40.44% de O y 30.67% de Zn. La relación Zn/O está más cerca de la relación estequiométrica utilizando el electrodo de platino que la chapa de zinc.

5.2.4 ESPECTROSCOPÍA UV-Vis

Los espectros de transmitancia se muestran en la Figura 26. El primero (Figura 26 a)) fue obtenido con un espectrofotómetro Shimadzu UV-160° de doble haz en modo directo y haciendo incidir el haz de luz sobre la cara posterior del sustrato, el vidrio. Se observa un borde de absorción o caída abrupta de la transmitancia cercano a los 375 nm y que está asociado a la absorción de energía del Egap. En el rango visible se observa una caída casi lineal de la transmitancia asociada a la dispersión de luz por la morfología estructurada de la película. De hecho, la muestra depositada con el contraelectrodo de Zn (curva azul) presenta mayor dispersión de luz visible debido a la geometría regular de las nanocolumnas (en coincidencia con los resultados de SEM, Figura 24). La forma ondulada del espectro para las longitudes de onda entre 600 – 800 nm se debe a interferencias con la luz entre la película de ZnO y el FTO del vidrio utilizado. El análisis de las muestras en el espectrofotómetro Shimadzu 3600 plus de doble haz y con esfera integradora se observa en la Figura 26.b). Allí no sólo se detecta la transmitancia directa sino también la dispersada en otras direcciones lo que permite analizar con mayor precisión la zona del borde de absorción.

Como puede verse, la utilización de la malla de platino como contraelectrodo genera una película de ZnO con un porcentaje de transmitancia mucho mayor que la lograda con la chapa de Zn: 83% y 67% respectivamente.

A menores longitudes de onda, en el rango UV, las muestras reflejan la presencia de un borde de absorción mediante una marcada caída de la transmitancia. Ambos bordes de absorción se encuentran cercanos a 375 nm para ambas películas.

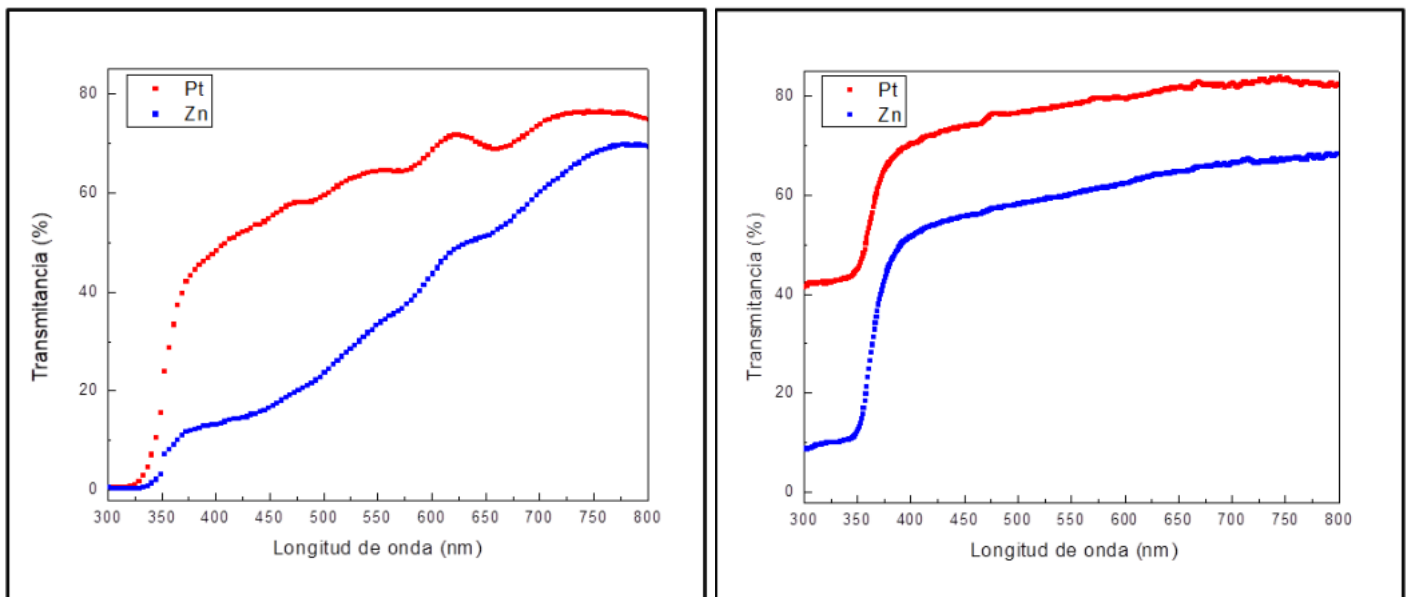


Figura 26. Espectos de transmitancia en función de la longitud para las películas de ZnO utilizando contraelectrodo de Platino y chapa de Zinc utilizando espectrofotómetro a) en modo directo y b) con esfera integradora.

A partir de los resultados mostrados anteriormente, se decide por lo tanto, utilizar como contraelectrodo la malla de platino ya que se desean obtener películas de ZnO compactas con propiedades ópticas anisotrópicas y preferentemente con incorporación de Cl en la estructura sin afectar las propiedades ópticas deseadas.

5.3 INFLUENCIA DEL AGREGADO DE CLORUROS EN SOLUCIÓN SOBRE LAS PELÍCULAS DE ZNO

Utilizando la configuración seleccionada en la sección 5.2, esto es, utilizando un contraelectrodo de Pt, se electrodepositaron películas delgadas de ZnO con soluciones electrolíticas de ZnCl_2 0.005 mol/L y KCl 0 mol/L; 0.02 mol/L; 0.05 mol/L; 0.1 mol/L y 0.2 mol/L. La Tabla 1 ayudará a identificar la relación de concentraciones Cl/Zn de la solución.

Tabla 1. Concentraciones de KCl y relaciones molares empleadas para las soluciones ensayadas.

ZnCl ₂ [mol/L]	KCl [mol/L]	[Cl ⁻]/ [Zn ²⁺]
0.005	0	2
0.005	0.02	6
0.005	0.05	12
0.005	0.1	22
0.005	0.2	42

A continuación se analizan los ensayos de caracterización de las películas obtenidas y el efecto de la variación de la concentración de KCl en la solución.

5.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se adquirieron difractogramas de películas delgadas de ZnO para las condiciones de ensayo mencionadas anteriormente. En la Figura 27 se muestran los difractogramas obtenidos, normalizados al pico más intenso del FTO.

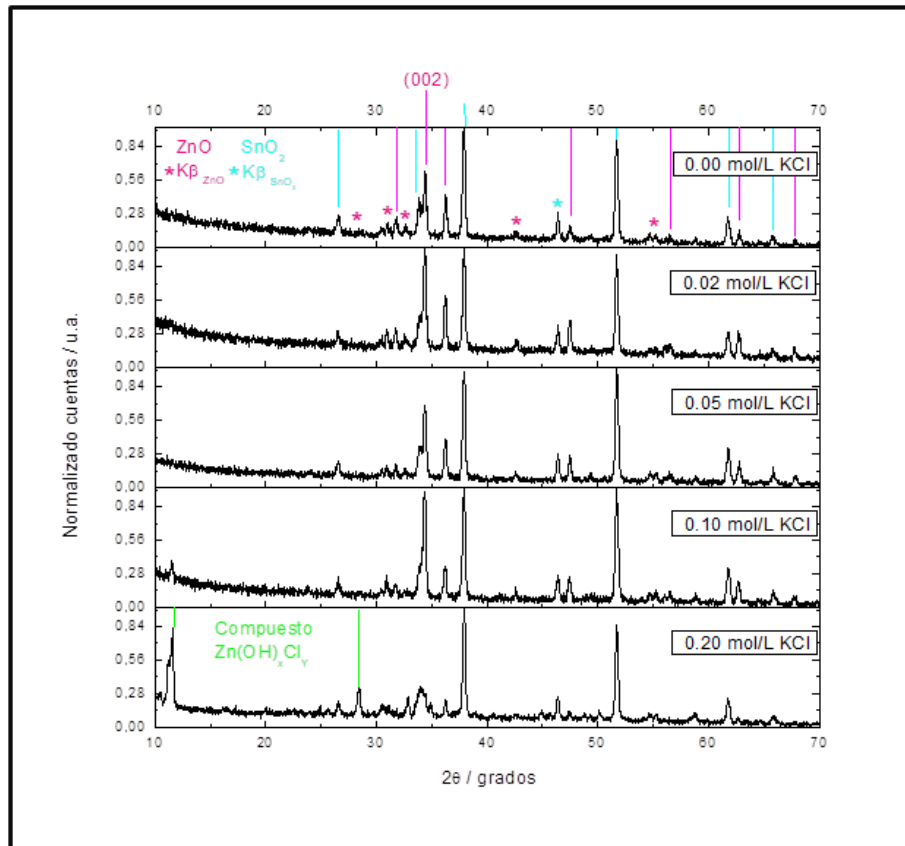


Figura 27. Difractogramas de rayos X de las películas de ZnO para diferentes concentraciones de KCl en solución: 0; 0.02; 0.05; 0.1 y 0.2 mol/L.

De la Figura 27 se observa que en todas las variantes de concentración de KCl, el ZnO posee una estructura tipo wurtzita hexagonal con orientación preferencial a lo largo del eje c debido al incremento en las cuentas del plano (002). Se identificaron los tres planos principales de la estructura a 31.699° 2θ para el plano (100), 34.382° 2θ para el plano (002) y 36.182° para el plano (101). Se observa que, a medida que aumenta la concentración de cloruros en la solución utilizada, la intensidad de los picos característicos del ZnO aumentan excepto para las soluciones 0.05 y 0.2 mol/L KCl que disminuyen. Adicionalmente, en esta última aparecen dos picos en 11.59° y 28° que podrían ser adjudicados a compuestos del tipo $Zn(OH)_xCl_\gamma$ según Ivanova y colaboradores [18].

5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

La composición química de las películas depositadas fue determinada mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. La Tabla 2 arroja los resultados obtenidos en porcentaje atómico.

Tabla 2. Valores obtenidos mediante EDS de las películas de ZnO para las distintas concentraciones.

Muestra	$[\text{Cl}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ en solución	Cl (%At)	Zn (%At)	Cl/Zn en película
0KCl	2	00.57	31.26	0.018
0.02KCl	6	01.05	35.48	0.030
0.05KCl	12	01.25	26.44	0.047
0.1KCl	22	02.09	30.67	0.068
0.2KCl	42	03.44	25.56	0.135

De la Tabla 2 se infiere que la relación atómica Cl/Zn en las películas electrodepositadas aumenta a medida que aumenta la concentración de cloruros en la solución utilizada, aunque no lo hace con la misma proporcionalidad. No obstante, el total de átomos de cloro detectados no permite discernir entre el cloro adsorbido en la superficie de las nanocolumnas del localizado dentro del *bulk*.

5.3.3 MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las morfologías de las estructuras de ZnO sobre FTO se muestran en las siguientes micrografías obtenidas por SEM (Figura 28).

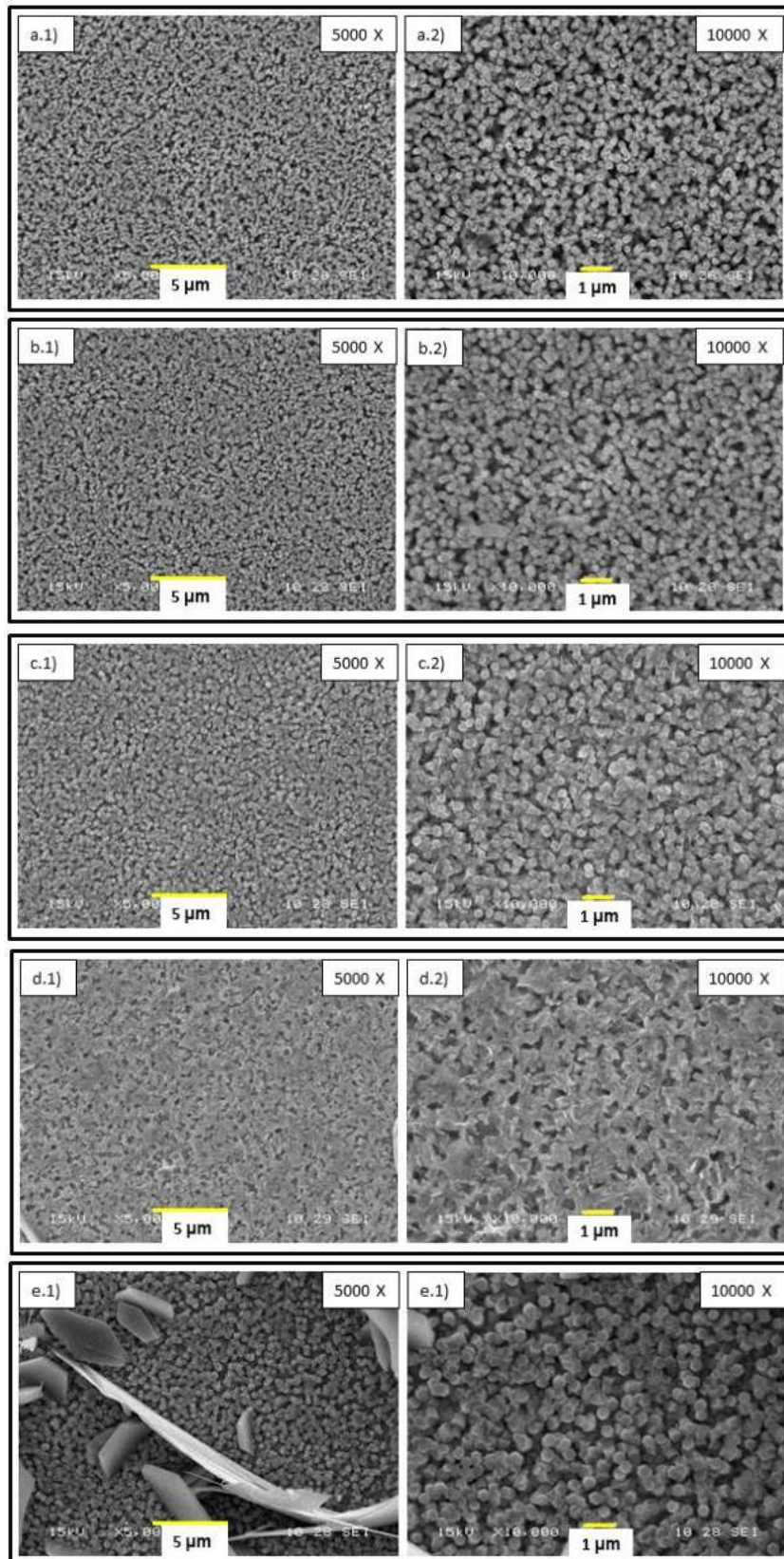


Figura 28. Micrografías del depósito de ZnO sobre FTO obtenidas por SEM utilizando una solución con concentración a) 0 mol/L KCl, con aumentos de 5000x en a1) y 10000x en a2); b) 0.02 mol/LKCl, con aumentos de 5000x en b1) y 10000x en b2); c) 0.05 mol/LKCl, con aumentos de 5000x en c1) y 10000x en c2); d) 0.1 mol/LKCl, con aumentos de 5000x en d1) y 10000x en d2); y e) 0.2 mol/LKCl, con aumentos de 5000x en e1) y 10000x en e2).

Las micrografías a), b) y c) muestran un aumento en el diámetro de las columnas de ZnO mientras que en la micrografía d) se observa que la película de ZnO es más densa y cerrada que el resto. Por lo tanto, a mayor concentración de cloruros en la solución, mayor es la densidad y diámetro de las nanocolumnas del ZnO, llegando a coalescer para soluciones con KCl 0.1 mol/L, generando una estructura más cerrada que el resto. Por otro lado, en la micrografía correspondiente a una concentración KCl 0.2 mol/L se observan cristales en forma de placas con crecimiento direccionado a lo largo de (10 $\bar{1}$ 0) luego del crecimiento en el plano (0001). Esto se genera ya que el ion cloruro, debido a su alta adsorción sobre los cristales de ZnO, actúa como un agente bloqueante limitando su crecimiento en ciertas caras y promoviéndolo en otras facetas [17]. Estos cloruros podrían ser los identificados en el diagrama de rayos X analizado anteriormente (Figura 27).

5.3.4 PERFILOMETRÍA

Para conocer el espesor y su homogeneidad a lo largo del sustrato se realizó el ensayo de perfilometría. Además, se compara el obtenido con el calculado teóricamente según la cantidad de carga transferida en la electrodeposición por la ley de Faraday (la metodología se encuentra en el Anexo 9.2), en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de espesor calculados y medidos de las distintas películas de ZnO obtenidas.

Muestra	$t_{\text{teórico}}$ (nm)	$t_{\text{medidoperfi}}$ (nm)
0KCl	589	492
0.02KCl	636	530
0.05KCl	456	332
0.1KCl	727	558

Los resultados de las mediciones de espesores para las cuatro muestras se pueden observar en la Figura 29. Se observa que en todas las películas el espesor posee un perfil de base homogéneo. La tendencia según los cálculos teóricos, se

condice con los espesores obtenidos por perfilometría. Se puede observar que el mayor espesor electrodepositado se observa en la solución con 0.1 KCl, como es lo esperado teóricamente también. A bajas concentraciones de cloruro de potasio no se observan grandes diferencias en el espesor medido.

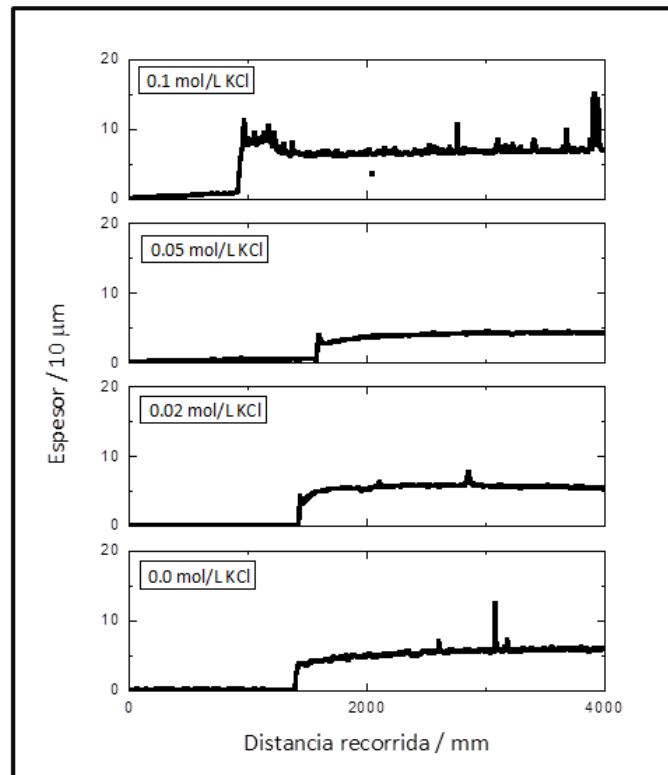


Figura 29. Perfilometría de las películas de ZnO a distintas concentraciones de KCl.

5.3.5 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR (UV/VIS)

La Figura 30 muestra los espectros de transmitancia obtenidos para las películas depositadas para las diferentes concentraciones de KCl. En el intervalo del espectro visible, las películas que poseen mayor transmitancia son las que corresponden a las concentraciones 0.05 mol/L y 0.1 mol/L de KCl (75.9% y 79.5% respectivamente) siendo incluso esta última la de mayor espesor medido (ver Tabla 3). En el espectro ultravioleta las curvas muestran un cambio abrupto de la transmitancia que corresponde al borde de absorción de fotones con energía igual o superior a E_{gap} .

Se observa que a medida que aumenta la concentración de iones cloruro en solución, el borde de absorción se traslada hacia menores longitudes de onda. Esta tendencia se estudió a continuación, estimando los valores de E_{gap} para cada muestra.

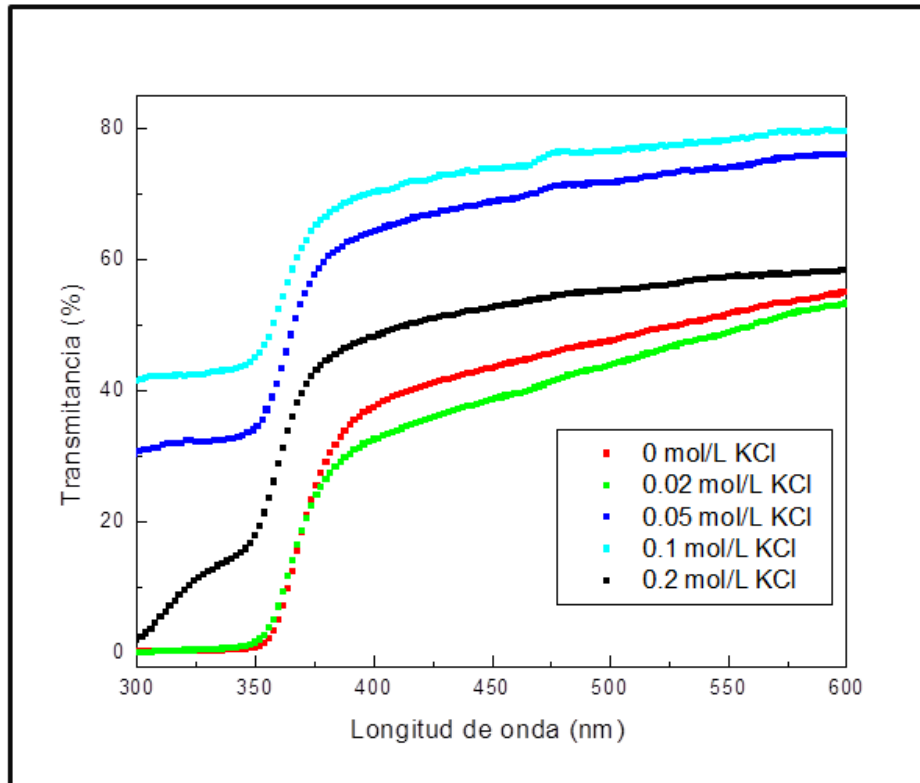


Figura 30. Espectros de transmittancia en función de la longitud para las películas de ZnO utilizando contraelectrodo de Platino y chapa de Zinc utilizando espectrofotómetro con esfera integradora.

Para semiconductores con transiciones directas, la energía de banda E_g se obtiene utilizando el modelo empírico de Tauc, es decir, linealizando la ecuación (vii), con $r=2$, graficando $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, y extrapolando hacia el eje de abscisas de energía de los fotones ya que la relación será lineal a partir de energías de fotón mayores a E_{gap} .

Como se observa en la Figura 31, el valor de E_g obtenido para la muestra con concentración 0.1 KCl mol/L es de 3.29 eV, siendo un valor cercano al reportado en la literatura [7]. No obstante, el modelo lineal de Tauc presenta una caída suave hacia el cero en el eje de ordenadas ya que factores como la presencia de fases amorfas inciden en la dependencia exponencial del coeficiente de absorción con la longitud de onda y por ende, en el valor de E_g calculado.

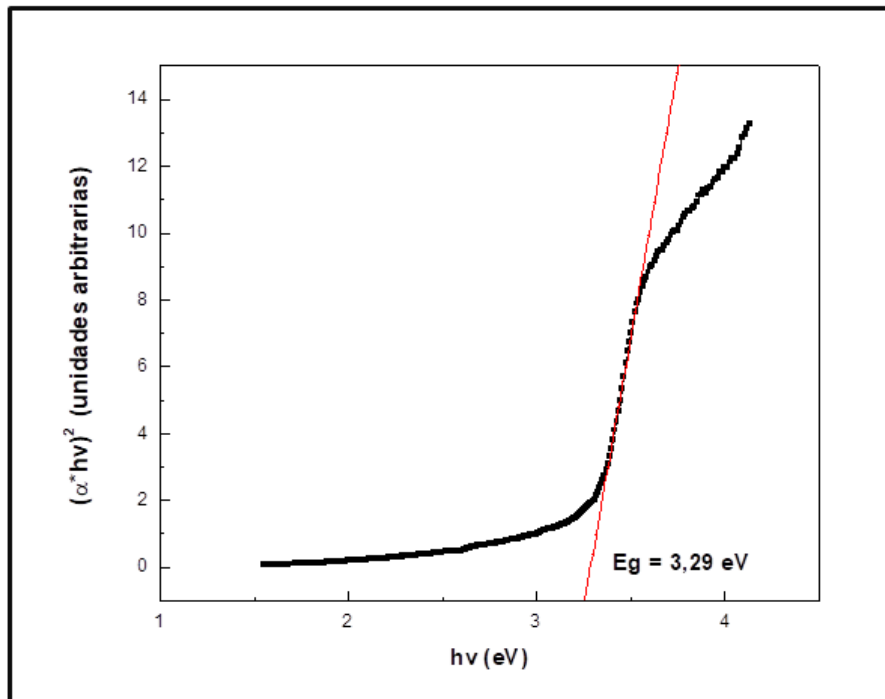


Figura 31. Gráfico $(\alpha hv)^2$ vs. hv utilizando el método de Tauc para el cálculo de E_g , para la película de ZnO con 0.1 mol/L de KCl en solución.

Para corregir el valor de E_g calculado por este método haciéndolo independiente de las fases amorfas, se empleará el siguiente método. Se denominará $\alpha_{\text{corregido}}$ a la diferencia entre el coeficiente de absorción obtenido en el ensayo $\alpha_{\text{experimental}}$ y la contribución de la parte amorfa, α_{amorfo} donde α_{amorfo} se ajusta a un modelo de semiconductor de gap indirecto ($r=0.5$ de la ecuación viii) [17]:

$$\alpha_{\text{corregido}} = \alpha_{\text{experimental}} - \alpha_{\text{amorfo}} = -\ln\left(\frac{T(\%)}{100}\right) - \frac{(mhv+b)^2}{hv} \quad (\text{viii})$$

Siendo m y b la pendiente y ordenada al origen de la linealización según el modelo de Tauc en el intervalo de energías hv menores a las de $hv_{\text{inflexión}}$, respectivamente.

La Figura 32 muestra la aproximación lineal de la región lineal del gráfico $(\alpha_{\text{experimental}} * hv)^{1/2}$ vs hv , de la cual se extraen los valores de pendiente (m) y ordenada (b) para la corrección del coeficiente de absorción.

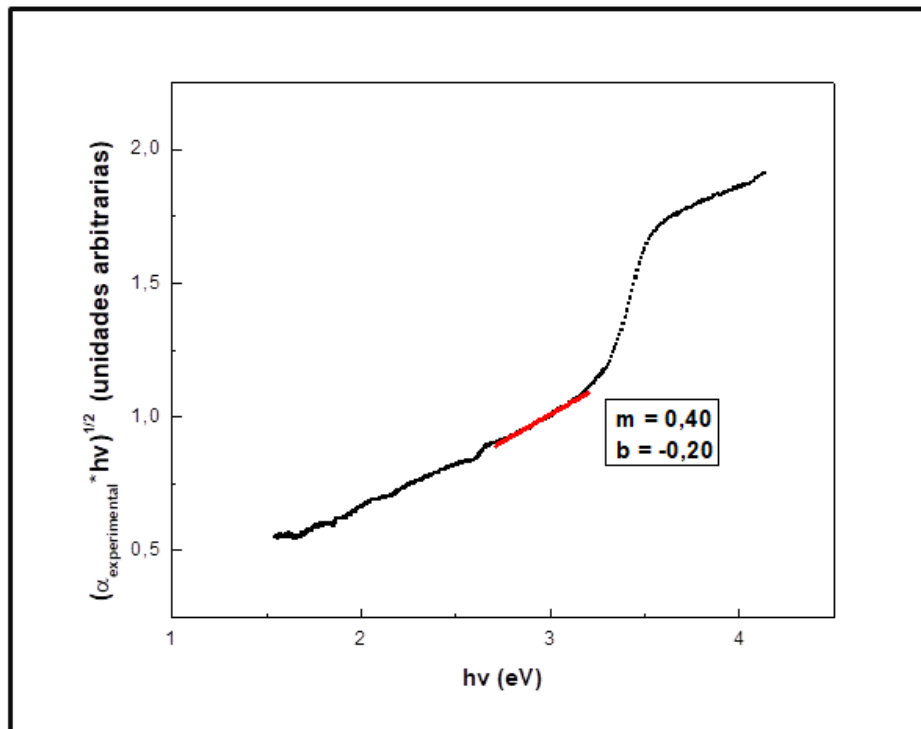


Figura 32. Gráfico $(\alpha_{\text{experimental}} E)^{1/2}$ vs Energía con la aproximación lineal para extraer los valores de pendiente (m) y ordenada (b) para la corrección del coeficiente de absorción, para la película de ZnO con 0.1 mol/L de KCl en solución.

Luego, se vuelve a utilizar el modelo de Tauc para semiconductores directos con los valores de $\alpha_{\text{corregido}}$. La Figura 33 muestra el nuevo cálculo de E_g , obteniendo, esta vez, un valor de 3.38 eV:

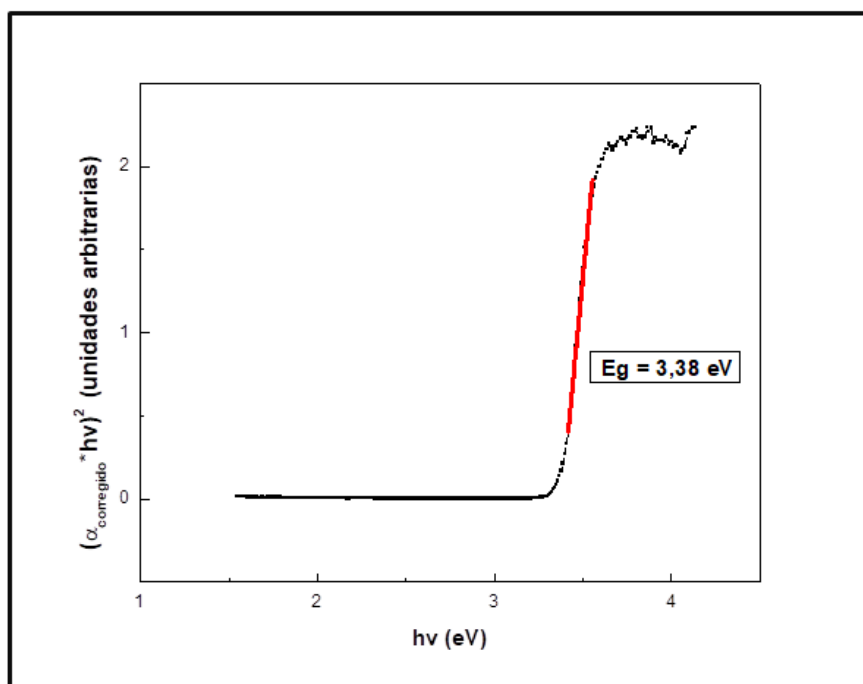


Figura 33. Gráfico $(\alpha_{\text{corregido}} \cdot hv)^2$ vs. hv para el cálculo de $E_{g\text{corregido}}$, para la película de ZnO con 0.1 mol/L de KCl en solución.

En la Tabla 4 se muestran, para las diferentes muestras, los valores del ancho de banda prohibida promedio calculados a partir de $\alpha_{\text{experimental}}$ (E_g) y $\alpha_{\text{corregido}}$ ($E_{g\text{corregido}}$) con sus respectivas desviaciones. Se observa que el valor de band gap experimental se correlaciona directamente con el corrimiento del borde de absorción observado en la Figura 30. Sin embargo, los valores de E_g corregidos son semejantes entre sí para todas las muestras. Esto significa que el corrimiento del borde de absorción observado en las muestras con mayor concentración de cloruros no se correspondería con un efecto de dopado sino a presencia de fases amorfas y/o compuestos con cloruros.

Tabla 4. Valores promedios de E_g (sin corregir y corregido) de las distintas películas de ZnO obtenidas.

Muestra	E_g	E_g corregido
0KCl	3.18 ± 0.02 eV	3.38 ± 0.05 eV
0.02KCl	3.38 ± 0.1 eV	3.38 ± 0.02 eV
0.05KCl	3.30 ± 0.05 eV	3.36 ± 0.03 eV
0.1KCl	3.29 ± 0.02 eV	3.38 ± 0.02 eV
0.2KCl	3.86 ± 0.05 eV	3.33 ± 0.04 eV

5.3.6 FOTOLUMINISCENCIA

La técnica de fotoluminiscencia se utilizó para caracterizar propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas. El espectro de fotoluminiscencia del ZnO consiste principalmente de dos bandas de emisión, una en UV y la otra en el visible. La primera se atribuye comúnmente a transiciones relacionadas con la banda prohibida, que consiste principalmente en recombinaciones radiativas de excitones. En cuanto a la banda visible, su origen se ha atribuido a la presencia de distintos tipos de defectos en la estructura cristalina del semiconductor, que dan lugar a estados adicionales dentro de la banda prohibida [15, 33].

Por lo tanto, se buscó medir el pico de emisión UV, que debería estar centrado en 3.3 eV (375 nm) y la banda ancha de emisión en el visible (entre 400 nm y 750 nm aprox.), utilizando un láser UV de 325 nm.

La Figura 34 muestra los espectros de fotoluminiscencia para todas las muestras y para el substrato limpio (vidrio/FTO (F:SnO₂)). Los espectros están compuestos sólo por estructuras en el UV, sin señal de la banda verde en el visible. Cambiando la posición "x" del detector reseñada en la sección 4.3 *Caracterización de películas delgadas de ZnO* se buscó enfocar en la línea verde sin resultado alguno. La línea de emisión UV (centrada alrededor de los 370 nm) cambió de posición y de intensidad al cambiar la posición "y" del detector, es decir, al barrer de forma lateral

denotando una segunda estructura. El filtro del sistema tiene corte en 350 nm, por lo que no hay señal por debajo de esta longitud de onda. Las intensidades relativas de ambas estructuras también cambiaron con la posición “y” del detector.

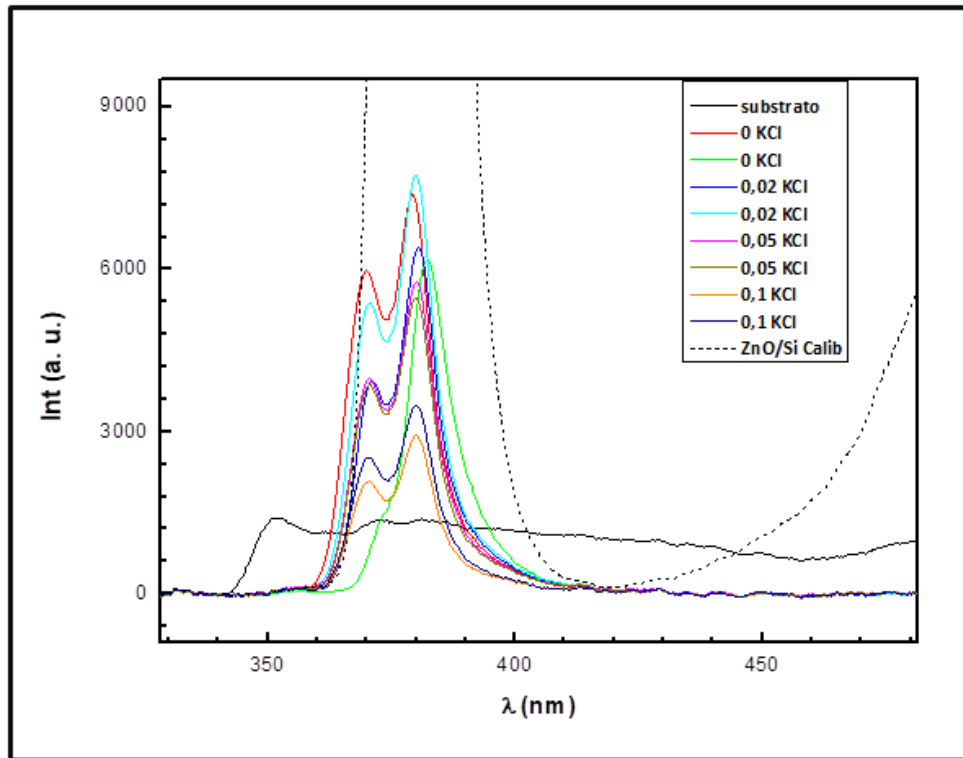


Figura 34. Espectos de fotoluminiscencia de las películas de ZnO a distintas concentraciones de KCl y del sustrato vidrio/FTO.

Debido a estos resultados, se decidió medir todas las muestras en dos condiciones o zonas del detector diferentes: a) maximizando la intensidad general de la estructura UV y b) maximizando la señal en 380 nm.

Estos resultados se encuentran en las Figuras 35 a) y b), respectivamente. Nuevamente se observan cambios en la forma y posición del máximo UV al cambiar el detector entre una zona y la otra. Este efecto aparece incluso si se desenfoca el láser que incide sobre la muestra, descartando así efectos locales. Según Rodnyi y colaboradores, cada experimentador observa cosas distintas en los ensayos de fotoluminiscencia del ZnO (posición de los picos, forma, intensidades relativas, etc.) porque cada uno está mirando sistemas distintos.

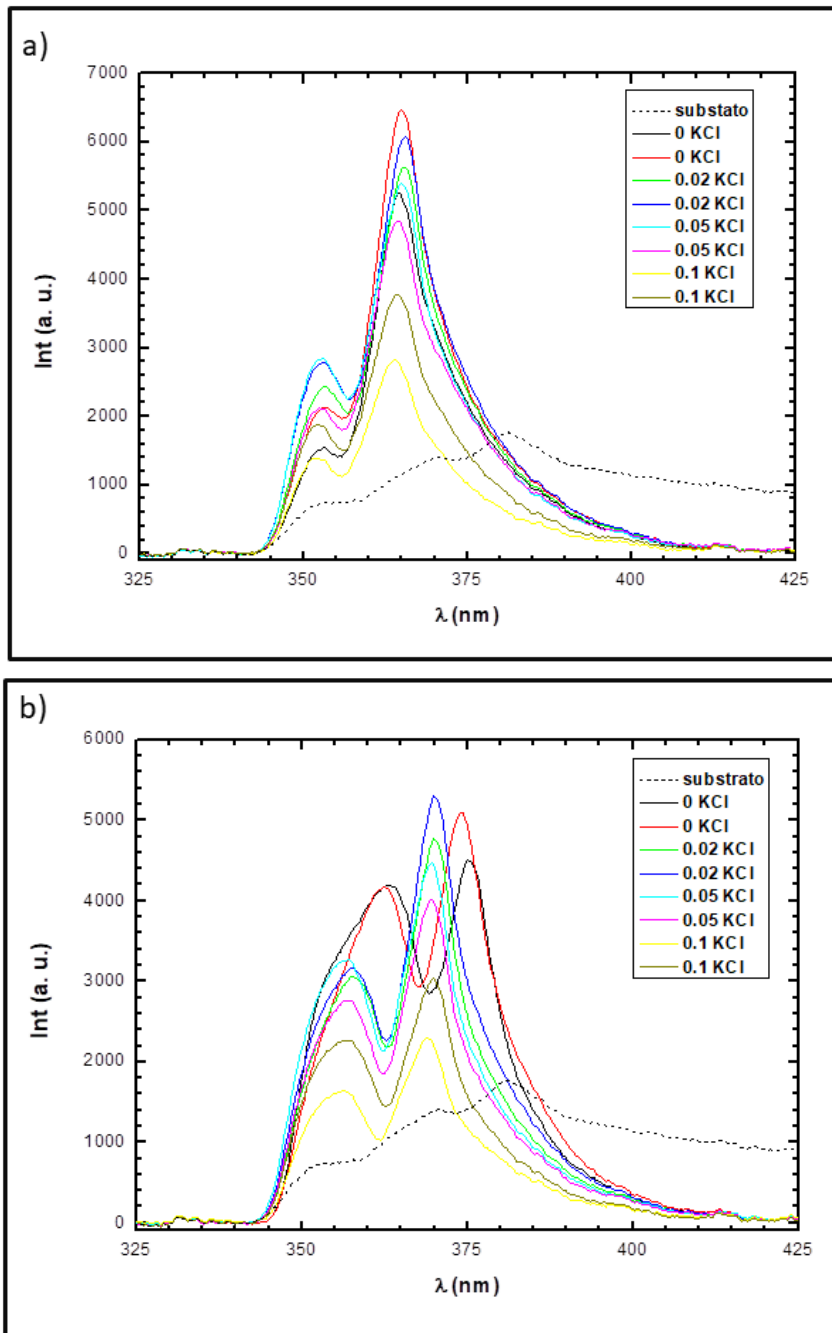


Figura 35. Espectos de fotoluminiscencia de las películas de ZnO a distintas concentraciones de KCl y del sustrato vidrio/FTO maximizando a) la intensidad general de la estructura UV y b) la señal en 380 nm.

Finalmente se realizó un tercer ensayo en el cual, para cada muestra se midieron tres zonas diferentes (extremo izquierdo z1, centro z2 y extremo derecho z3) siempre manteniendo fija la posición del detector en la condición donde es máxima la intensidad de emisión, entre 370 y 380 nm. En todas las muestras, como se refleja en la Figura 36 a modo de ejemplo para la concentración 0.1 mol/L KCl, se observa que los

espectros en las distintas zonas se superponen casi a la perfección, descartando así que los efectos observados se deban a inhomogeneidades en la superficie de la muestra.

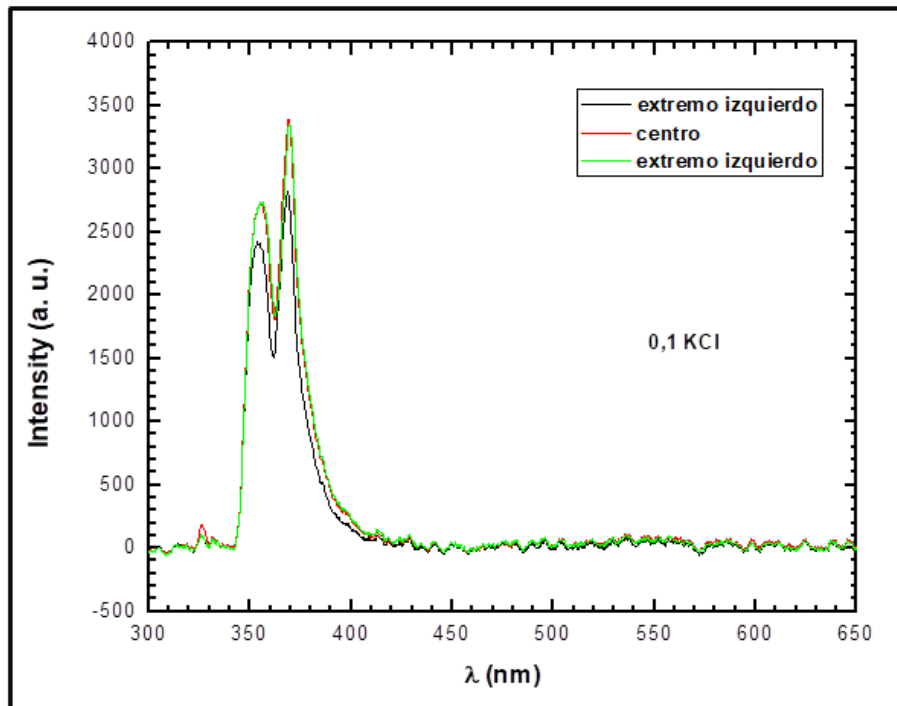


Figura 36. Espectros de fotoluminiscencia de la película de ZnO con concentración 0.1 mol/L KCl en solución midiendo tres zonas distintas.

Por lo tanto, de los experimentos de PL sobre las muestras de ZnO sobre FTO se obtuvieron espectros sin emisión visible, con dos picos, uno alrededor de los 370 nm y otro alrededor de 380 nm; y una segunda estructura a menores longitudes de onda que, debido al corte del filtro del equipo, no se puede saber dónde está centrada. Dicha estructura no aparece en el espectro tomado del sustrato limpio, por lo que puede ser asociada a la presencia de ZnO sobre el vidrio de FTO.

5.3.7 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. MODELO MOTT SCHOTTKY

Para poder utilizar el modelo Mott-Schottky y calcular un valor aproximado de la cantidad de portadores que posee la película, primero se determinó la frecuencia de trabajo. Para ello, se armó el sistema en estado sólido depositando pasta conductora de grafito sobre la película. Luego se hizo contacto con una punta de oro conectada al electrodo de trabajo mientras que otra punta de oro fue posicionada sobre el FTO y se unió al contraelectrodo del potenciostato. Se trabajó a potencial de circuito abierto con una amplitud de 20 mV y se hizo un barrido en frecuencias. El diagrama de Nyquist correspondiente se observa en la Figura 37 para la película de 0.02 mol/L de KCl en solución donde el máximo valor de la componente imaginaria del semicírculo corresponde a la frecuencia óptima, que es aquella donde toda la carga del circuito pasa por el capacitor simulado. La misma determina la frecuencia de 10000 Hz como la de trabajo.

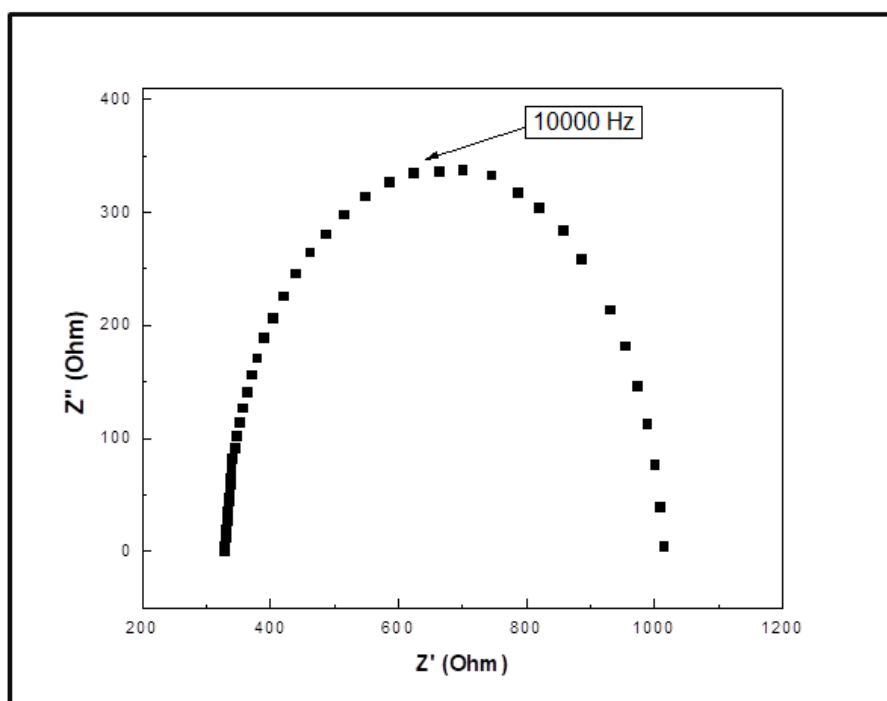


Figura 37. Gráfico del diagrama de Nyquist obtenido de una espectroscopía de impedancia para una película de ZnO obtenida con 0.02 mol/L de KCl en solución.

A continuación, en la Figura 38 se muestra el ajuste experimental al modelo Mott-Schottky de la muestra anterior que se realizó aplicando un barrido de potenciales a la frecuencia de 10000 Hz (la obtenida partir de la Fig. 37). Luego se graficó $1/C_{sc}^2$ vs el potencial E de donde se pueden obtener el valor de E_{fb} de la intersección de la recta con el eje x y la densidad de donores N_d de la pendiente, utilizando la ecuación vii. Para esta configuración de conexiones adoptada, la pendiente negativa indica la naturaleza del semiconductor tipo n.

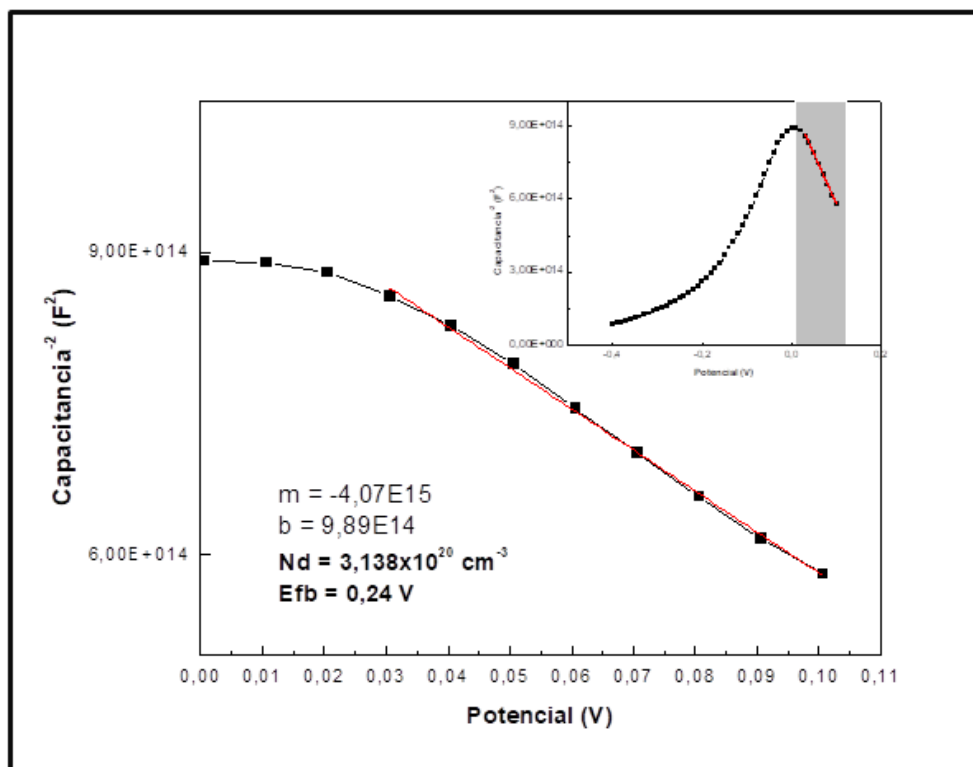


Figura 38. Gráfico de Capacitancia⁻² vs Potencial en estado sólido para el ajuste de Mott-Schottky de donde se obtienen N_d y E_{fb} , para la película de ZnO obtenida con 0.02 mol/L de KCl en solución. En la figura insertada se observa la curva completa $1/C_{sc}^2$ vs el potencial E y la franja gris corresponde a la zona donde es válido el modelo.

La Figura 39 muestra un barrido de potencial vs. corriente del diodo formado entre el ZnO y el grafito a través del comportamiento exponencial observado a potenciales positivos. El aumento de la corriente a potenciales más negativos se debe a la generación de una barrera energética entre el ZnO y el FTO.

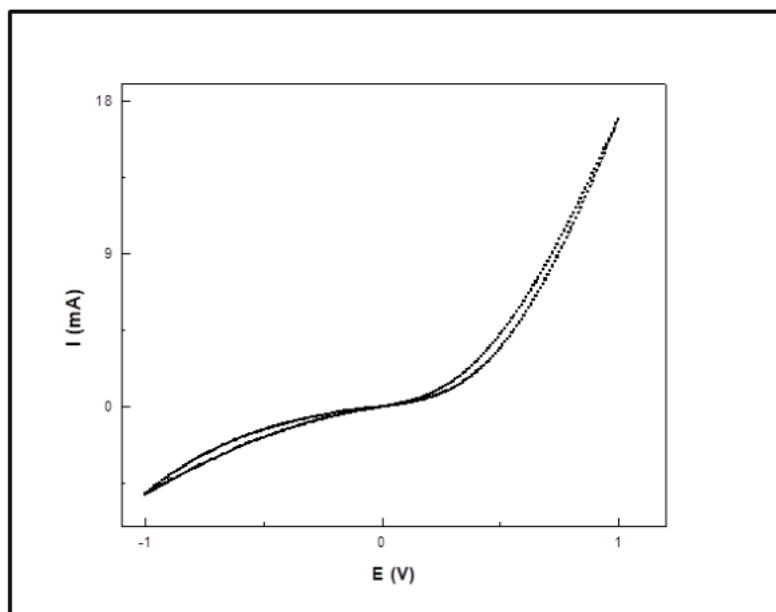


Figura 39. Gráfico de corriente vs. potencial, para la película de ZnO obtenida con 0.02 mol/L de KCl en solución.

Se realizaron los mismos cálculos para el resto de las muestras. Todas las muestras reflejan un comportamiento de semiconductor tipo n. La totalidad de los parámetros recogidos mediante estos ensayos se resumen en la Tabla 5. Se observa que la concentración de portadores Nd resultante para las cuatro películas presentan elevados órdenes de magnitud ($\approx 10^{20}$). Según Rousset y colaboradores [7], la concentración de portadores tiende a aumentar cuando la cantidad de cloruros en solución es mayor hasta alcanzar un máximo de saturación, cercano a $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Independientemente del orden de magnitud se evaluó la variación de esta propiedad frente al aumento de iones cloruros en solución y se observó que la tendencia fue contraria a lo esperado, es decir, una disminución en la concentración de portadores. El potencial de banda plana, E_{fb} presenta valores idénticos para 0 KCl y 0.02 KCl y valores cercanos para 0.05 KCl y 0.1 KCl.

Tabla 5. Valores de Nd y Efb obtenidos para las películas de ZnO a distintas concentraciones de KCl en solución.

Muestra	Nd (cm ⁻³)	E _{fb}
0KCl	3.358 x10 ²⁰	0.24 V
0.02KCl	3.138 x10 ²⁰	0.24 V
0.05KCl	2.193 x10 ²⁰	0.33 V
0.1KCl	2.324 x10 ¹⁹	0.28 V

Por último se evaluó al sistema utilizando una solución electrolítica tal como se describe en la sección 4.3.7. La Figura 40 muestra el gráfico $1/C_{sc}^2$ vs el potencial E para la película de 0.1 mol/L de KCl en solución. Se observa un ajuste lineal correspondiente al modelo Mott Schottky y una pendiente positiva debido al cambio en las conexiones respecto del método en estado sólido. Es decir, aquí se conectó el FTO al electrodo de trabajo y el electrodo de platino al contraelectrodo del potenciostato. Por lo tanto, se observa un comportamiento del semiconductor de tipo n a través de la pendiente positiva para este tipo de conexión adoptada. La densidad de portadores resultó ser de $1,05 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en contraste a la calculada con la configuración en estado sólido que resultó de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Los resultados de las demás películas no pudieron ser analizados con esta configuración debido a que los datos presentaron incongruencias. Por lo tanto, estas discrepancias en los valores hallados no son concluyentes.

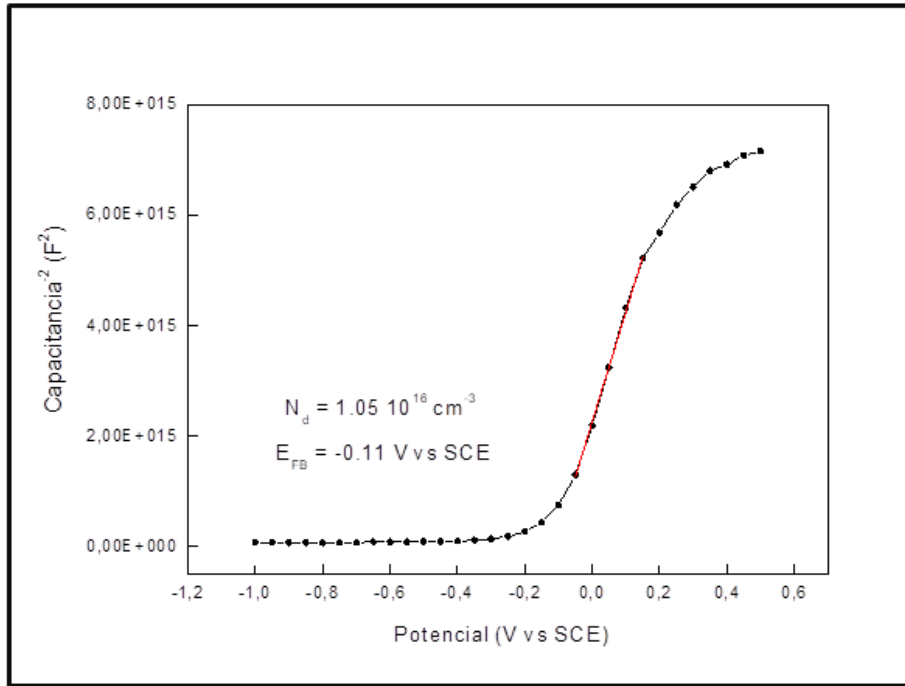


Figura 40. Gráfico de Capacitancia² vs Potencial en electrolito para el ajuste de Mott-Schottky de donde se obtienen N_d y E_{fb} , para la película de ZnO obtenida con 0.1 mol/L de KCl en solución.

6. CONCLUSIONES

Se consiguió electrodepositar satisfactoriamente películas de ZnO usando vidrio conductor como sustrato. Las películas de ZnO resultaron ser un semiconductor tipo n, y con propiedades ópticas y eléctricas que las hacen atractivas para su empleo en dispositivos fotovoltaicos.

Se exploró la influencia de la fuente de oxígeno en la síntesis, burbujeando oxígeno o aire o bien incorporando peróxido de hidrógeno. El oxígeno fue el precursor elegido, ya que mediante espectroscopía UV-Visible se observó el borde de absorción más pronunciado y un buen grado de transmitancia del ZnO.

Se estudió el efecto de emplear como contraelectrodo una malla de platino o una chapa de zinc para una concentración de KCl 0.1 mol/L. En ambos casos las películas cristalizan en forma de wurtzita con estructura hexagonal. Además, se pudo ver que utilizando el contraelectrodo de zinc se obtiene una estructura abierta mientras que con la malla de platino, las nanocolumnas coalescen. En coincidencia con este tipo de estructura, la película con contraelectrodo de Zn presenta mayor dispersión de luz y una menor transmitancia.

Variando la concentración de iones cloruro en solución se investigó si el Cl se incorporaba como dopante del ZnO. Se pudo observar que las películas cristalizan en forma de wurtzita con estructura hexagonal y que aparecen señales correspondientes a otros compuestos de Zn para la concentración de 0.2 mol/L KCl. La relación atómica Cl/Zn aumenta al aumentar la concentración de cloruros en solución. El aumento de concentración de cloruros en solución genera también una mayor densidad y mayor diámetro de las nanocolumnas, llegando a coalescer a altas concentraciones aunque sin influir sobre el espesor. Se comprobó que todas las películas son semiconductores tipo n aunque la densidad de portadores y los valores de E_g no muestran que el Cl se incorpore como dopante ya que no se correlacionan con la concentración de cloruros en solución.

Si bien, no se alcanzó el objetivo de depositar películas conductoras y transparentes para actuar como capa ventana en celdas solares, las películas obtenidas tienen morfología y propiedades eléctricas y ópticas que las hacen muy atractivas para su utilización en dispositivos fotovoltaicos nanoestructurados.

7. TRABAJOS A FUTURO

Para perseguir el objetivo inicial de dopar con Cl al ZnO se sugieren las siguientes alternativas:

- Utilizar otro precursor del Cl
- Incorporar una mayor cantidad de relaciones Zn/Cl

Para procurar una película más transparente se propone

- Utilizar otras concentraciones del precursor del Zn para conseguir una morfología más densa y compacta
- Analizar la influencia de incorporar tratamientos térmicos

8. REFERENCIAS

[1] Ministerio de Energía y Minería. Matriz energética y Energías Renovables. *Curso de formación de Formadores en Educación Energética y Ambiental*. 2017.

[2] Compañía Administradora del Mercado Mayorista Eléctrico (Cammesa). *Informe anual 2018*.

[3] Secretaría de Gobierno de Energía. Estado del Arte de la Tecnología de generación de energía eléctrica utilizando la luz solar. Octubre 2019.

[4] International Renewable Energy Agency, IRENA. *Renewable Energy and Jobs. Annual Review 2019*.

[5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. *Solar cell efficiency tables (version 37)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 19 (1): 84-92. 2011.

[6] M Berruet, M. Vázquez. *Electrodeposition of single and duplex layers of ZnO with different morphologies and electrical properties*. Materials Science in Semiconductor Processing, 13 (4): 239-244. 2010.

[7] J. Rousset, E.Saucedo, and D. Lincot. *Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications*. Chem.Mater. 21, 534-540. 2009.

[8] D. Neamen. *Semiconductor Physics & Devices* 2nd Edition. McGraw Hill. New York. 1997.

[9] A. Morales Acevedo. *Solar Cells: Research and Application Perspectives*. IntechOpen. 2013.

[10] T.Tchelidze, E.Chikoidze, O.Gorochoy, P.Galtier. *Perspectives of chlorine doping of ZnO*. Thin Solid Films 515, 8744-8747. 2007.

[11] R.C. Pawar, J.S. Shaikh, P.S. Patil. *Materials Today* 14, 447. 2011.

[12] A.Janotti and C.G.Van de Walle. *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. Rep. Prog.Phys. 72. 126501(29pp). 2009.

[13] S.D.N.Luu, T.A.Duong, T.BachPhan. *Effect of dopants and nanostructuring on the thermoelectric properties of ZnO materials*. Adv.Nat.Sci: Nanosci. Nanotechnol. 10 023001. 2019.

[14] B.Canava and D.Lincot. *Nucleation effects on structural and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide*. Journal of Applied Electrochemistry 30, 711-716. 2000.

[15] P.A.Rodnyi and I.V.Khodyuk. *Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide*. Optics and Spectroscopy 111 5, 776-785. 2011.

[16] B.Mari-Soucase, P.Cembrero-Coca, M.Mollar, M. E. Calixto. *Effective electrochemical n-type doping of ZnO thin films for photovoltaic window applications*. Symposium C – Compound Semiconductors: Thin-Film Photovoltaics, LEDs and Smart Energy Controls 1538. 215-220.2013.

[17] M.Berruet, D.L.Gau, E.A. Dalchiele, M. Vázquez and R.E. Marotti. *Optical, electrical and structural characterization of chloride-doped ZnO nanopillars obtained by electrodeposition*. J.Physics 49, 215103 (10pp). 2016.

[18] I.Mora-Seróa, F.Fabregat-Santiago, B.Denier, J.Bisquert. *Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques*. Appl. Phys. Lett. 89, 203117. 2006.

[19] M.Skompaska y K.Zarebska. *Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates-a Review*. ElectrochimicaActa 127, 467-488.2014.

[20] Th.Pauporté, D.Lincot. *Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—Mechanistic aspects*. Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol.517, 1–2, 28.2001.

[21] M.Laurenti, V.Cauda. *Porous Zinc Oxide Thin Films: Synthesis Approaches and Applications*. Coatings 2018, 8, 67. 2018.

[22] Universidad Estatal de Bielorrusia. *Study of semiconductors by UV-Vis spectroscopy*. Guidelines for laboratory work. 2012.

[23] S.D.Sartale, B.R.Sankapal, M.Lux-Steiner, A.Ennaoui. *Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route*. Thin Solid Films.480-481, 168-172.2005.

[24] J.O. Tolosa, C. A. Ortiz. *Caracterización de películas delgadas mediante el difractorómetro X'Pert-PRO PANalytical*, Revista de Física, 48 (2014).

[25] H. Flammersberger. Experimental study of Cu₂ZnSnS₄ thin films for solar cells.TVE10 021. 2010.

[26] A.J.Garratt-Reed y D.C.Bell, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*. BIOS ScientificPublishersLimited. 2003

[27] Universidad de Málaga. Servicio de Microscopía Electrónica. Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS), Conceptos básicos.

[28] J.A.PérezTaborda, J.L.Gallego, W.StivenRoman, H.Riascos Landázuri. *Películas nanestructuradas de óxido de zinc (ZnO)*. Scientia et Technica XIV 39, 2008.

[29] P. Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Physics and Material Properties. Springer. 2005.

[30] A.W.Bott. *Electrochemistry of semiconductors*. Current Separations 17:3. 1998.

[31] K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne. *Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation*. Journal of chemical education 84. 2007.

[32] M Kaneko, H Ueno, J Nemoto. *Schottky junction/ohmic contact behavior of a nanoporous TiO₂ thin film photoanode in contact with redox electrolyte solutions*. Beilstein J. of Nanotechnology 2, 127-134. 2011.

[33] N.H.Alvi, S.M.Usman Ali, S.Hussain, O.Nur, M.Willander. *Fabrication and comparative optical characterization of n-ZnO nanostructures (nanowalls, nanorods,*

nanoflowers and nanotubes)/p-GaN white-light-emitting diodes. Scripta Materialia 64:8
697-700. 2011.

9. ANEXOS

9.1 ECUACIÓN DE SATURACIÓN DE OXÍGENO GASEOSO EN SOLUCIÓN

La siguiente ecuación (ix) es utilizada para calcular la cantidad de oxígeno en solución necesaria para que esté saturada:

$$\ln X_1 = A + \frac{B}{T^*} + C \times \ln T^* \quad (\text{ix})$$

donde X_1 es la fracción molar; $A = -66.7354$; $B = 87.4755$; $C = 24.4526$ y $T^* = \frac{T}{100 K}$ siendo T la temperatura de la solución.

El rango de temperatura a la cual es aceptable esta ecuación es desde 273.15 a 348.15 °K, con una desviación estándar $\sigma = \pm 0.36\%$.

Se desea electrodepositar a una temperatura de 70°C ($T = 343 K$) y se calcula la concentración de oxígeno en solución utilizando la ecuación (ix), donde:

$$\begin{aligned} \circ \quad T^* &= \frac{T}{100 K} = \frac{343 K}{100 K} = 3.43 \\ \circ \quad X_1 &= \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } O_2 + \text{mol } H_2O} = \frac{\frac{\text{ppm}}{PMO_2 * 1000}}{\frac{\text{ppm}}{PMO_2 * 1000} + \frac{\delta_{H_2O}}{PM_{H_2O}} * 1000} = 1.522 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Entonces, la saturación de oxígeno gaseoso en solución a 343°K es $\text{ppm}|_{343K} = 27.055$.

9.2 CÁLCULO DE ESPESOR DE LA PELÍCULA ELECTRODEPOSITADA

La siguiente ecuación (x) es utilizada para estimar el espesor de la película de ZnO electrodepositada, dependiente de la cantidad de carga transferida:

$$t \text{ (cm)} = \frac{1}{n \text{ FA}} \left(\frac{Q \text{ PM}}{\rho} \right) \quad (\text{x})$$

Donde PM es la masa molecular del ZnO (81.4 g/mol), ρ la densidad del ZnO (5.6 g/cm³), n el número de moles de electrones por mol de Zn²⁺ reaccionado (2), A el área de la película electrodepositada (cm²), F la constante de Faraday y Q la carga última de la película en cuestión.

XIII Encontro da SBPMat
João Pessoa
2014
September 28 to
October 02

CHLORINE-DOPED ZnO THIN FILMS PREPARED BY ELECTRODEPOSITION

Micaela Camino, Mariana Berruet, Marcela Vázquez
División Electroquímica y Corrosión, INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional
de Mar del Plata
J. B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, ARGENTINA
*mvazquez@fi.mdp.edu.ar

INTEMA
CONICET
UNMDP

IN CONTEXT

ZnO is a semiconductor with a wide range of properties depending on its structure, morphology and conductivity. Among these properties, the transparency in the visible region is assured by its wide band gap (3.3 eV for intrinsic ZnO). The conductivity can be tuned by controlling the carrier's concentration (doping level). In this work we intend to electrodeposit n-type ZnO thin films doped with chloride, using conductive glass as substrate.

The electrochemical process that governs ZnO formation and morphology is strongly dependent on the electrochemically active precursors. Three different agents such as oxygen, hydrogen peroxide or nitrate ions were employed and are compared below.

PURPOSE

The purpose of this work is to electrodeposit transparent and highly conductive ZnO thin films.

METHODOLOGY

Substrate: FTO (Fluorine doped-Tin Oxide) conductive glass.

Electrolytic bath:

a. 0.005 mol/L ZnCl₂, 0.1 mol/L KCl. pH = 5.5. Oxygen precursor: saturated O₂. T = 70 °C

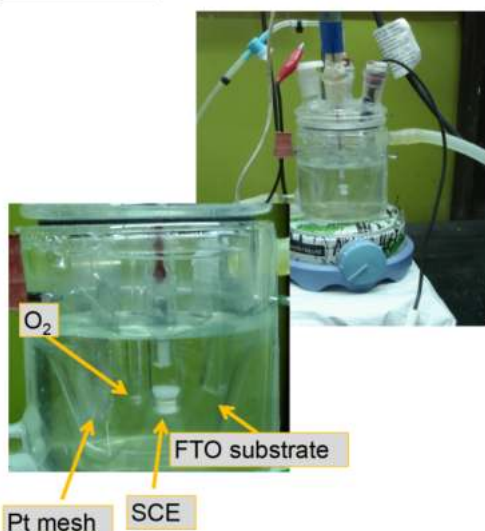
b. 0.005 mol/L ZnCl₂, 0.1 mol/L KCl. pH = 5.5. Oxygen precursor: 0.01 mol/L H₂O₂. T = 70 °C

c. 0.1 mol/L Zn(NO₃)₂, 0.1 mol/L KNO₃. pH = 5. T = 65 °C.

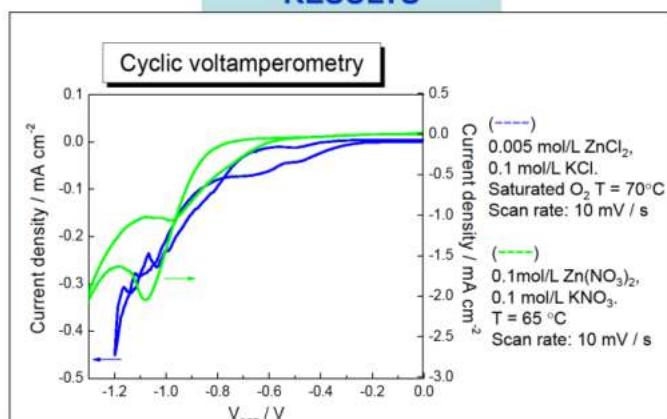
Potentiostatic electrodeposition: -1.0, -0.9 and -1.1 V_{SCE} until thickness 200 nm, respectively.

Reference electrode: SCE (Saturated calomel electrode)

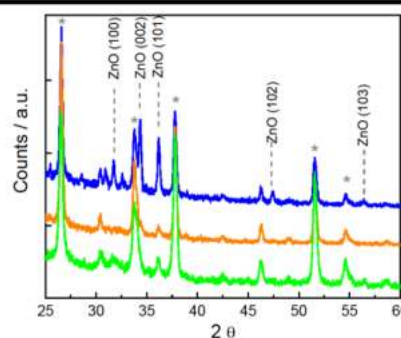
Counterelectrode: Pt mesh



RESULTS



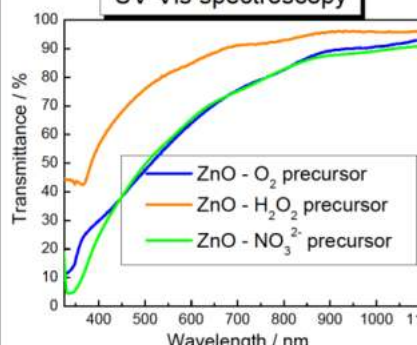
Grazing incidence X-ray diffractogram



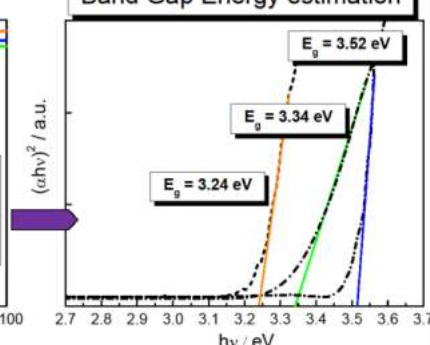
ZnO thin films obtained from:

(---) Electrolytic bath a. O₂ precursor.
(—) Electrolytic bath b. H₂O₂ precursor.
(—) Electrolytic bath c. NO₃²⁻ precursor.
Grazing angle = 3°. Unidentified peaks corresponds to Kβ radiation.

UV-Vis spectroscopy



Band Gap Energy estimation



IN SUMMARY:

- It is possible to electrodeposit ZnO on FTO to produce good quality photovoltaic materials. XRD results agree well with those reported in the literature showing the presence of wurtzite structure.
- The precursor solutions strongly influence the transparency. Solution (b) produces the least reproducible results and will not longer be used in future work.
- The presence of chloride ions in the precursor solution influences the position of the absorption edge and produce films with higher Eg by Burstein-Moss effect.
- Work in progress will address the influence of variable amounts in chloride ions in the precursor on properties such a transparency, resistivity, Eg and carrier density.
- The effect of annealing will be studied to remove eventual amorphous phases and improve optical quality.