

Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería en Materiales

*Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en
Materiales*

**Deposición por baño químico de películas de
óxido de zinc para su aplicación como ventanas
transparentes y conductoras en celdas solares de
película delgada**

Autor:

Menéndez Silvina Belén

DNI 41306583, Legajo 13247, sil.menendez98@gmail.com

Director:

Dr. Valdés Matías

Co-directora:

Dra. Vázquez, Marcela

Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

21 de diciembre 2022



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 Ingeniería

Departamento de Ingeniería en Materiales

*Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en
Materiales*

**Deposición por baño químico de películas de
óxido de zinc para su aplicación como ventanas
transparentes y conductoras en celdas solares de
película delgada**

Autor:

Menéndez Silvina Belén

DNI 41306583, Legajo 13247, sil.menendez98@gmail.com

Director:

Dr. Valdés Matías

Co-directora:

Dra. Vázquez, Marcela

Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

21 de diciembre 2022

Índice

Resumen	3
Símbolos y abreviaciones.....	5
1 Introducción.....	6
2 Objetivos.....	10
3 Marco teórico.....	11
3.1 Celdas solares de película delgada: principio de funcionamiento y características	11
3.2 Óxidos conductores transparentes.....	12
3.3 Óxido de zinc	15
3.3.1 Óxido de zinc dopado con aluminio (AZO).....	16
3.4 Técnicas de deposición de películas delgadas de ZnO y dopadas con Al	17
3.4.1 Post Tratamientos	19
3.5 Estado del arte	20
3.6 Características generales de la deposición por baño químico.....	21
3.6.1 Deposición por baño químico de películas de ZnO	22
3.7 Características generales del rocío pirolítico	23
4 Desarrollo experimental.....	26
4.1 Sustrato utilizado	26
4.2 Deposición de las películas de ZnO	27
4.2.1 Capa semilla	27
4.2.2 Deposición por Baño Químico (CBD)	29
4.3 Post-Tratamiento con luz UV	33
4.4 Técnicas de caracterización.....	34
4.4.1 Perfilometría de superficie	34
4.4.2 Propiedades eléctricas.....	35
4.4.3 Espectroscopia UV-Vis	37
4.4.4 Difracción de rayos X (DRX)	40
4.4.5 Espectroscopia Raman	42
4.4.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	43
4.4.7 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	44
5 Resultados y discusión	45
5.1 Selección de la capa semilla	45

5.1.1	Perfilometría.....	45
5.1.2	Espectroscopia UV-Vis	46
5.2	Películas depositadas por CBD	52
5.3	Caracterización de las películas	53
5.3.1	Perfilometría.....	53
5.3.2	Propiedades eléctricas	55
5.3.3	Espectroscopia UV-Vis	58
5.3.4	Difracción de rayos X	61
5.3.5	Espectroscopia <i>Raman</i>	62
5.3.6	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	64
5.3.7	Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	65
6	Análisis de costos	68
7	Conclusiones	72
8	Trabajo a futuro	74
9	Referencias	75

Resumen

La búsqueda de celdas solares fotovoltaicas de mayor eficiencia y menores costos conduce al desarrollo de nuevos materiales y la implementación de técnicas de procesamiento alternativas. En este trabajo se estudió la deposición de películas de óxido de zinc, no intencionalmente dopadas y dopadas con aluminio, para ser utilizadas como ventanas transparentes en celdas solares de película delgada.

Como técnica de síntesis se eligió la deposición por baño químico (CBD) ya que no requiere vacío, es simple y escalable a grandes áreas. Además, las temperaturas utilizadas son aptas para la deposición sobre las restantes películas de una celda fotovoltaica sin dañarlas. Previo a la deposición de la película de ZnO es necesario depositar una capa semilla para favorecer la nucleación heterogénea en la deposición por CBD. Para dicha película se utilizó la técnica de rocío pirolítico. Por último, se implementó un post tratamiento con luz UV con el fin de mejorar la conductividad eléctrica de las películas de ZnO obtenidas.

La capa semilla debe favorecer la nucleación pero no interfiere en el pasaje de la luz hacia las demás películas de la celda solar. Para la obtención de una película adecuada, se establecieron requisitos en cuanto al espesor, la transmitancia y la temperatura de deposición. Se analizaron y seleccionaron los parámetros de deposición (temperatura del sustrato, ciclos de atomizado y concentración de la solución) que permitieron cumplir los requerimientos para la capa semilla.

La deposición por baño químico se realizó a partir de una solución de ZnO e hidróxido de amonio, utilizando dos precursores de ZnO con distinto tamaño de partícula. Para el dopaje con aluminio se realizó una solución dopante con nitrato de aluminio y citrato de amonio, que fue incorporada a la solución de ZnO e hidróxido de amonio de dos formas: en una sola alícuota previo a la deposición, y de forma gradual. Se analizaron los efectos del dopaje con dos concentraciones diferentes: 2 mmol/L y 3,5 mmol/L de Al^{3+} . Los parámetros de deposición como el tiempo, temperatura y agitación se mantuvieron constantes en todas las deposiciones.

Las propiedades optoelectrónicas se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis y el método de *Van der Pauw* con una celda de cuatro puntas. El espesor de las películas se obtuvo a partir de perfilometrías. La composición química, morfología y microestructura

se analizaron mediante la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia *Raman*, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energía dispersiva de electrones (EDS).

Se obtuvieron películas macro y microscópicamente uniformes y con una transmitancia superior al 80% en el rango visible. Las resistividades disminuyeron en tres órdenes de magnitud con la aplicación del tratamiento con luz UV, alcanzando resistividades en el orden de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. La deposición de ZnO fue demostrada por el DRX y *Raman*. Mientras que la incorporación efectiva del aluminio como agente dopante se pudo confirmar a través de EDS. El uso de dos precursores de ZnO distintos no condujo a un cambio en las propiedades optoelectrónicas.

Finalmente, se realizó un análisis comparativo de los costos asociados a la deposición de películas de ZnO mediante la técnica de *sputtering*, utilizada actualmente para la deposición de las ventanas transparentes en las celdas solares, y la técnica de CBD. Se concluyó que a escala industrial no es viable, por el momento, el remplazo de la técnica actual por el CBD debido a los mayores costos de este último. Sin embargo, es una buena alternativa para el ámbito de la investigación.

Símbolos y abreviaciones

α	Coefficiente de absorción
λ	Longitud de onda
ρ	Resistividad
AZO	Óxido de zinc dopado con aluminio (Al:ZnO)
CBD	Deposición por baño químico
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
E_{gap}	Energía de <i>band gap</i>
FESEM	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo
FV	Fotovoltaico
ITO	Óxido de indio dopado con estaño (Sn:In ₂ O ₃)
R_{sh}	Resistencia de hoja
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TCO	Óxido conductor transparente
UV-Vis	Ultravioleta - visible

1 Introducción

La necesidad de satisfacer la creciente demanda energética, reducir la dependencia de los combustibles fósiles, como el petróleo, gas natural y carbón, y disminuir el impacto negativo que generan sobre el ambiente ha impulsado el desarrollo de fuentes de energías alternativas. Las energías renovables, entre las cuales se encuentra la energía solar, son las que han adquirido mayor relevancia para lograr la transición energética.

En los últimos años la generación de electricidad a través de fuentes de energía renovable ha crecido considerablemente. Sin embargo, si se tiene en cuenta todas las fuentes de energía (carbón, gas natural, petróleo, nuclear, hidroeléctrica, eólica, geotérmica, de la biomasa, etc.), el aporte de la energía solar en la generación de energía, tanto a nivel mundial como en Argentina, todavía es muy bajo (Figura 1.1). Las principales causas son los elevados costos de manufactura e instalación, junto con la baja eficiencia, que hacen que el costo del kWh, sobre todo en los primeros años, sea mayor al de las fuentes de energía no renovable.

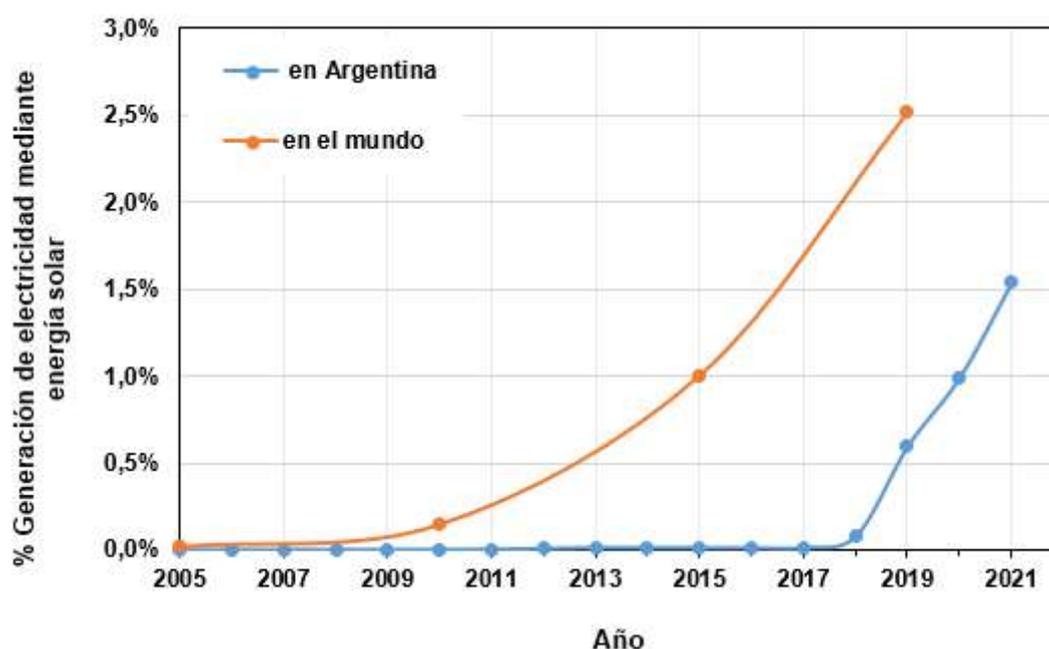


Figura 1.1 Porcentaje generación de energía solar fotovoltaica. Datos de la generación en Argentina extraídos de las estadísticas anuales 2005-2021 de la Compañía Administradora del Mercado Mayorista eléctrico S.A (CAMMESA) y a nivel mundial de los reportes de datos y estadísticas de la Agencia Internacional de Energía (IEA).

El costo nivelado de electricidad (LCOE, *Levelised cost of electricity*) mide los costos totales (construcción y operación) que una instalación generadora tendrá a lo largo de su vida útil dividido la producción de energía. Gracias a los mejores mecanismos de financiamiento internacional, las subastas de energía renovable y, por sobre todo, los avances tecnológicos, el LCOE de plantas fotovoltaicas ha disminuido progresivamente en la última década. Según los informes publicados por la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA), entre 2010 y 2021 el LCOE se redujo un 88%, pasando de 0,417 USD/kWh a 0,048 USD/kWh, dejando de ser la fuente de energía renovable más cara de todas y volviéndose competitiva frente a las fuentes de energía tradicionales [1].

Sin embargo, para que sea posible una transición completa hacia el uso de fuentes de energía renovable y se puedan cumplir las metas de cero emisiones para el 2050, es necesario que los costos se sigan reduciendo y la eficiencia aumente.

Las celdas fotovoltaicas basadas en silicio, monocristalino y policristalino, conocidas como celdas de primera generación, dominan el 90% de la producción mundial en la actualidad [2]. Esto se debe a los avances tecnológicos introducidos desde los años 90, la estabilidad de las celdas, y las elevadas eficiencias de conversión de energía que presentan (record de eficiencia submódulo o celda terrestre de 26,7% para silicio cristalino [3]). No obstante, es necesario emplear gruesos *wafers* (~ 20 μm) y de elevada pureza, para poder absorber la mayor parte de la radiación incidente por ser el Si un semiconductor con *band gap* indirecto. A esto se suman las condiciones de alto vacío y temperatura requeridas para su procesamiento, haciendo que los costos no puedan seguir reduciéndose indefinidamente [4].

Las celdas solares de película delgada, denominadas de segunda generación, permiten una reducción de costos al utilizar materiales semiconductores con *band gap* directo, lo que posibilita la utilización de espesores muy inferiores (1 – 2 μm), y por ende, menor cantidad de materiales. Además, permiten disminuir los requerimientos de calidad de las películas y utilizar técnicas de procesamiento de menores costos [5]. Las celdas de películas delgadas que se encuentran en el mercado se basan en silicio amorfo (α -Si), CdTe y Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS), con eficiencias de 21% y 23%, para las últimas dos respectivamente [3]. Debido a su poca abundancia en la corteza terrestre, elementos como el In y Ga han elevado mucho sus costos. Por este motivo en los últimos años se ha producido un gran interés en reemplazar al CIGSe por otros materiales formados por

elementos más abundantes en la corteza terrestre como las kesteritas de composición $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ [6].

Por último, es de interés considerar también los dispositivos fotovoltaicos (FV) de tercera generación entre los que se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC), celdas solares orgánicas que emplean polímeros conductores y celdas solares de perovskita. Estas tecnologías se destacan por una potencial producción a gran escala con menores costos asociados pero todavía presentan, o bien eficiencias menores a las alcanzadas por las generaciones anteriores, como en el caso de las celdas DSSC o las orgánicas [7]; o eficiencias competitivas pero baja estabilidad en el tiempo, como en el caso de las celdas de perovskitas [8].

Para volverse una alternativa viable, los dispositivos de segunda y tercera generación deben poder mejorar la relación costo-eficiencia. Por lo tanto, es esencial utilizar materiales y métodos de síntesis de menor costo para cada una de las películas que forman las celdas. Entre ellas, y con un elevado aporte en el costo de manufactura, se encuentra la capa ventana o electrodo transparente [9]. Los materiales empleados para esta aplicación son mayormente óxidos conductores transparentes conocidos como TCOs (por *transparent conductive oxide*).

Entre los TCOs, es el óxido de indio dopado con estaño ($\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$), mayormente conocido como ITO, el que mejor performance ha presentado en dispositivos FV [6]. A pesar de sus excelentes propiedades para su implementación como electrodo transparente, buena conductividad y elevada transmitancia, una de las mayores desventajas que presenta es el costo. Por un lado, el indio es un metal, que además de ser tóxico, es escaso y cada vez más utilizado en la industria optoelectrónica, por lo que su costo se ha vuelto más elevado y se dificulta asegurar un suministro estable en el futuro. Por otro lado, las técnicas de vacío, como el magnetron *sputtering* y deposición por láser pulsado, utilizadas para su deposición presentan elevados costos operacionales y de equipamiento [10].

Ante este panorama, surge como alternativa de menor costo la implementación del óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{Al}:\text{ZnO}$), también conocido como AZO, depositado mediante técnicas en solución. El *spin coating*, rocío pirolítico, electrodeposición y deposición por baño químico (CBD por *chemical bath deposition*) son algunas de las técnicas en solución utilizadas para la obtención de películas para aplicaciones fotovoltaicas [6]. Algunas de las características más atractivas que presentan las técnicas

en solución son la simplicidad del equipamiento, menores costos de inversión y compatibilidad con el procesamiento continuo (*roll to roll*) de las celdas solares, lo cual conduciría a una eventual reducción de costos de los módulos fotovoltaicos. A su vez, el reemplazo de los materiales del ITO por el zinc y el aluminio, contribuye no solo a la reducción de costos, sino también a asegurar su disponibilidad en el futuro dado que son elementos de mayor abundancia.

De todos modos, la implementación de técnicas en solución y materiales alternativos será justificada solo si se obtienen películas cuya performance y calidad sea adecuada para su utilización como capa ventana.

La finalidad del presente trabajo es el desarrollo de películas transparentes y conductoras de ZnO dopadas con Al mediante la técnica de deposición por baño químico. Su elección, entre las técnicas en solución, se debe, en primer lugar, a la simplicidad del equipamiento asociado. Segundo, la posibilidad de utilizar temperaturas de deposición que son muy bajas respecto a aquellas que pueden inducir cambios o degradar los materiales previamente depositados. Finalmente, su potencial menor costo de producción y rápida integración a procesos en línea o procesos *roll to roll*.

2 Objetivos

Como objetivo general del presente trabajo se propone emplear la técnica de deposición por baño químico para depositar películas conductoras y transparentes de ZnO no intencionalmente dopado (n-i-d) y dopadas con aluminio para ser empleadas como capa ventana en celdas solares de película delgada.

Los objetivos específicos del proyecto son:

- Seleccionar y ajustar los parámetros de la técnica rocío pirolítico para la deposición de películas de ZnO, con adecuada transparencia y espesor, para implementarse como capa semilla previo a la deposición por CBD.
- Evaluar el efecto en las propiedades de las películas del uso de dos precursores de ZnO con diferentes tamaños de partícula: milimétrico vs nanométrico.
- Implementar distintas formas de dopaje con Al y observar los efectos en las propiedades optoelectrónicas.
- Caracterizar las películas obtenidas evaluando las propiedades más relevantes para su empleo como capa ventana: conductividad eléctrica y transmitancia. Además, analizar el espesor, composición química, microestructura y morfología.
- Estudiar el efecto sobre las propiedades optoelectrónicas al irradiar las películas con luz ultravioleta.

3 Marco teórico

3.1 Celdas solares de película delgada: principio de funcionamiento y características

Las celdas solares son dispositivos que generan energía eléctrica a partir de la radiación solar gracias al efecto fotovoltaico. La estructura básica de una celda solar está formada entre un semiconductor tipo p (capa absorbente) y uno tipo n (capa ventana y *buffer*), que al ponerse en contacto forman una juntura p-n. Los fotones incidentes, provenientes de la radiación solar, con una energía mayor o igual a la energía del *band gap* son absorbidos dando lugar a la generación de pares electrón-hueco. El campo eléctrico creado por la juntura p-n hace que los electrones y huecos generados por la radiación electromagnética se muevan en direcciones opuestas. Dado que la dirección del campo eléctrico es del semiconductor n al p, los electrones son acelerados en dirección $p \rightarrow n$, mientras que los huecos en la dirección opuesta, $n \rightarrow p$. Se genera, de esta forma, una corriente eléctrica que es proporcional a la intensidad de la luz incidente y se puede extraer de la celda [11].

Los dispositivos fotovoltaicos de película delgada se obtienen a partir de la deposición de múltiples películas con distintas propiedades funcionales sobre sustratos rígidos o flexibles. Las distintas capas de una celda de configuración sustrato se esquematizan en la Figura 3.1.

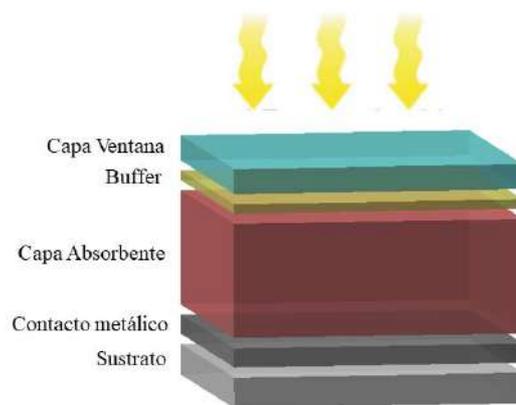


Figura 3.1 Estructura típica de una celda solar de película delgada de configuración sustrato.

Entre las distintas películas se encuentran: el contacto metálico posterior, que consiste en una fina capa de metal para la recolección de los huecos; la capa absorbente, conformada

por un semiconductor tipo p de *band gap* directo, en la cual se absorben los fotones que generan los portadores de carga libre y son colectados como una fotocorriente. Sobre esta última se encuentra la denominada capa *buffer*. Consiste de una delgada capa de un semiconductor tipo n cuya función es crear la juntura p-n (o heterojuntura, en caso de ser un material distinto al de la capa absorbente) para lograr la separación de las cargas. Por último, se encuentra el contacto frontal, también llamado capa ventana o electrodo transparente. Comprende una capa de material semiconductor tipo n que se emplea como electrodo para la recolección de los electrones foto-generados y, además, debe permitir el paso de la luz hacia la capa absorbente de la celda. Por lo tanto, dicha capa debe poseer una adecuada conductividad (al menos $\rho \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) y elevada transmitancia (>80%), con un *band gap* lo suficientemente alto para permitir que las ondas electromagnéticas en el rango visible puedan ser transmitidas [6, 12].

3.2 Óxidos conductores transparentes

Los óxidos conductores transparentes (TCOs) son materiales semiconductores que presentan una baja resistividad ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ o menor) y una alta transparencia (> 80%) en el rango visible [13]. La combinación de estas propiedades, que en la mayoría de los materiales son mutuamente excluyentes, hace que sean ideales para su utilización como electrodos transparentes de las celdas fotovoltaicas.

Los TCOs están compuestos por una parte no metálica, el oxígeno, que en combinación con un metal o una combinación de metales, forman un semiconductor con diferentes características optoelectrónicas. Pueden ser modificadas con dopantes como metales, no metales y metaloides [14].

La conductividad de estos materiales depende de la densidad y movilidad de portadores, como se expresa en la Ecuación 3.1:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = q(n\mu_e + p\mu_h) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

siendo μ_e y μ_h las movilidades, n y p las densidades para electrones y huecos, respectivamente, y q la carga eléctrica elemental. Los TCOs sin dopar presentan, mayormente, una conductividad intrínseca tipo n con una concentración de portadores (n)

entre $10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [15, 16]. Es atribuida, por algunos autores, a defectos donores propios del material como vacancias de oxígeno y/o iones intersticiales del metal [16-19]. Otros autores lo atribuyen a la presencia de impurezas como el hidrogeno, presentes en la atmosfera durante la síntesis [20-23].

Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones, se emplean TCOs degenerados, en los que se modifica la conductividad mediante el dopaje del semiconductor, alcanzando una densidad de portadores $n \sim 10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [24-26]. A través de la sustitución aniónica o catiónica es que se incorporan los donores extrínsecos. En la Tabla 3.1 se resumen los principales elementos dopantes para los tres TCOs más utilizados en la industria.

Tabla 3.1 Elementos dopantes en TCO tipo n.

	SnO₂	In₂O₃	ZnO
Dopantes donores extrínsecos	Sb, F, As, Nb, Ta [13, 27]	Sn, Ge, Mo, Ti, F, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te [13, 28]	Al, B, Ga, In, Ge, F, Cl, I, Br, Y, Sc, V, Ti, Zr, Hf [13, 29]

El otro factor determinante de la conductividad es la movilidad de los portadores de carga (μ), que depende de los mecanismos de dispersión del material. En los TCOs policristalinos la movilidad de los portadores se ve limitada principalmente por los bordes de grano y las impurezas, y a altas temperaturas también adquiere relevancia la vibración térmica de la red [30]. Las películas de TCOs contienen una gran cantidad de defectos tanto en los bordes de grano como dentro de estos. En los granos se encuentran vacancias de oxígeno, átomos metálicos en exceso o dopantes externos. Mientras que los bordes de grano contienen una gran cantidad de enlaces distorsionados, especies quimisorbidas, entre otros. En el caso de películas altamente dopadas, con una elevada densidad de portadores, la dispersión por impurezas ionizadas domina la movilidad. Los defectos presentes en los granos son usualmente ionizados y actúan como centros de dispersión para los portadores de carga. En cambio, en las películas con una concentración de portadores más baja y menor tamaño de grano, los defectos en los bordes de grano limitan la movilidad de los portadores. Los bordes de grano contienen una gran cantidad de defectos que actúan como trampas para los electrones que se encuentran en los alrededores. La acumulación de carga negativa y la falta de electrones en los alrededores lleva a la formación de barreras de potencial dificultando el paso a través del borde de grano [30-32].

La alta transmitancia en el rango visible se debe a que los TCOs presentan una energía de *band gap* mayor a 3 eV. Cuando estos semiconductores son irradiados con ondas electromagnéticas por debajo de cierta frecuencia, los portadores de carga se moverán a dicha frecuencia y como resultado la luz se verá reflejada ya que el campo eléctrico incidente es apantallado por los portadores de carga. Por el contrario, a mayores frecuencias, los portadores no podrán responder tan rápidamente a la oscilación del campo eléctrico de la luz, siendo esta transmitida. La máxima frecuencia a la cual los portadores responden a la frecuencia de la luz, se conoce como frecuencia de plasma (ω_p), que puede ser expresada según la Ecuación 3.2, y se correlaciona con la posición del máximo de absorbancia (Figura 3.2). A su vez se puede escribir como longitud de onda de plasma (λ_p) (Ecuación 3.3) [33].

$$\omega_p = \left(\frac{n \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty \cdot m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

siendo ϵ_0 la permitividad del vacío, ϵ_∞ la constante dieléctrica de alta frecuencia, m^* la masa efectiva del electrón, y c la velocidad de la luz.

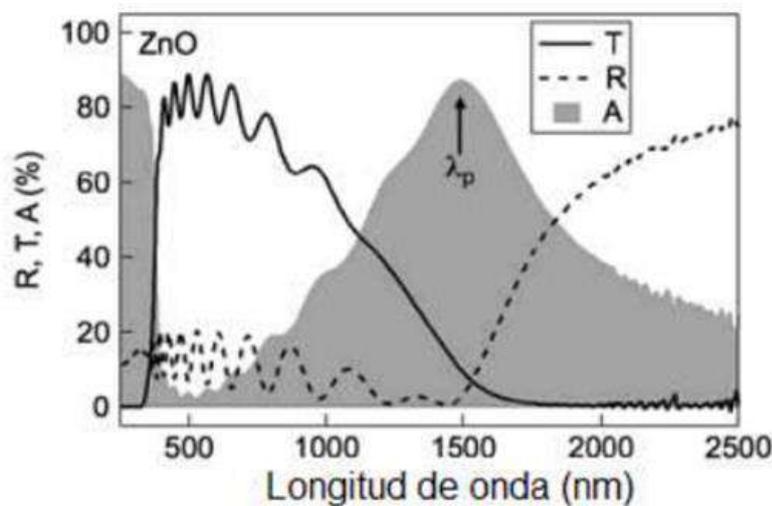


Figura 3.2 Espectro óptico típico del ZnO transparente.

Con la concentración de portadores de los TCOs la λ_p se ubica en el infrarrojo, permitiendo una gran transmitancia en el rango visible [24, 33]. Es por eso que la concentración de portadores no podría aumentarse sin límites, con el fin de mejorar la

conductividad, ya que la λ_p se correría hacia longitudes de onda más cercanas al visible y disminuiría la transmitancia. También se ve influenciada la ventana óptica en el ultravioleta. En los TCOs muy dopados, el aumento en la concentración de portadores hace que los niveles de menor energía de la banda de conducción estén ocupados, con lo cual la energía del *band gap* óptico para la transición de la banda de valencia a los estados no ocupados de la de conducción resulta mayor que la energía del *band gap* original. Por lo que serán necesarias ondas con mayor frecuencia/menor longitud de onda, corriéndose la ventana óptica al ultravioleta. Los bordes de absorción se corren a mayores energías. Este cambio de energía se conoce como efecto *Burstein-Moss* [34-36].

3.3 Óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que ha sido, y sigue siendo, objeto de múltiples investigaciones desde el inicio de los semiconductores eléctricos por los años cincuenta [22, 37]. Se destaca por su nula toxicidad, abundancia y bajo costo [38], junto con el amplio rango de propiedades, dependientes de la estructura y morfología. Por ello es utilizado en diversas aplicaciones como sensores de gas y químicos, transductores piezoeléctricos, dispositivos termoelectrónicos, diodos emisores de luz UV y dispositivos fotovoltaicos [29, 39, 40].

A temperatura y presión ambiente, la estructura cristalina más estable del ZnO es la wurzita (Figura 3.3). Tiene una celda hexagonal, donde el Zn^{2+} está rodeado por cuatro O^{2-} ubicados de forma casi tetraédrica (la distancia a lo largo del eje c es ligeramente menor que las otras), y viceversa. Se forma, entonces, una combinación alternada de planos con átomos de zinc y oxígeno, siendo sus parámetros de red $a=3,2495 \text{ \AA}$ y $c=5,2069 \text{ \AA}$. La coordinación tetragonal es un indicador de la presencia de enlaces covalentes. Sin embargo, la diferencia de electronegatividad entre el zinc (1,7) y el oxígeno (3,5) genera un enlace con un fuerte carácter iónico. Es por eso que el ZnO se encuentra en el límite entre ser un compuesto iónico o covalente. Las otras dos estructuras cristalinas son la blenda de zinc y la sal de roca [41].

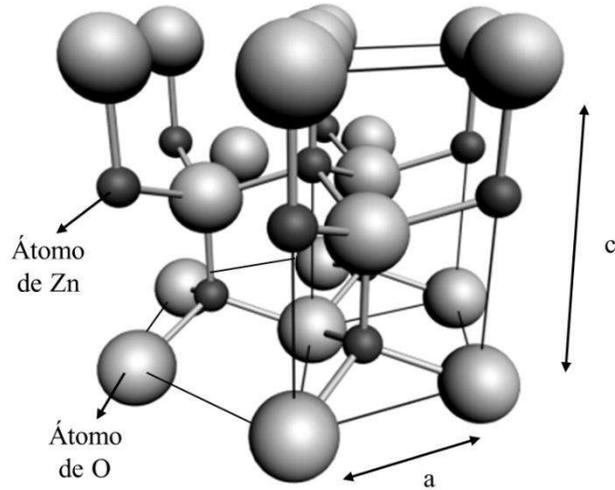


Figura 3.3 Estructura cristalina wurzita del ZnO.

Pertenciente al grupo II-VI, el ZnO posee un *band gap* directo y amplio, cuya energía a temperatura ambiente se encuentra entre 3,3 – 3,4 eV [22, 29, 37, 39, 41-44], lo que prueba su transparencia en el región visible del espectro electromagnético. La gran energía de enlace de excitones del ZnO a temperatura ambiente es de 60 meV, siendo el principal mecanismo de emisión y absorción de la luz [22, 42].

Además, el ZnO es un semiconductor intrínseco tipo n. La conductividad que presenta el material sin dopar es atribuido, por algunos autores, a defectos intrínsecos: átomos de Zn intersticiales o vacancias de oxígeno [17, 18]. Mientras otros la atribuyen a la incorporación no controlada de impurezas de hidrogeno presentes durante el procesamiento [22, 23]. Mediante un dopado extrínseco, también se ve afectada la conductividad del ZnO. En el caso de realizarlo con elementos del grupo III o IV (B, Al, Ga, In, Ge), sustituirán, en la red cristalina, a los átomos de Zn. En cambio, si se emplean elementos del grupo VII (F, Cl, I, Br), sustituirán a los átomos de oxígeno [29].

3.3.1 Óxido de zinc dopado con aluminio (AZO)

El aluminio es uno de los dopantes más utilizados para mejorar la conductividad del ZnO por su abundancia y bajo costo. Los iones Al^{3+} por su menor radio iónico (0,053 nm contra 0,074 nm del Zn^{2+}) pueden incorporarse a la red sustituyendo a los iones Zn^{2+} u ocupar algún sitio intersticial en la estructura tipo wurzita. Mediciones de los parámetros de red

de películas AZO establecen que la mayoría de los iones Al^{3+} sustituyen a los de Zn en la red, hasta cierta concentración de Al [45]. Al ser reemplazado un Zn^{2+} por un Al^{3+} , el electrón extra ocupa un nivel donador extrínseco en la cercanía del mínimo de la banda de conducción, que será térmicamente excitado y contribuirá con un electrón libre en la banda de conducción [22, 46]. De esta forma, el dopaje con Al genera un aumento en la concentración de portadores libres que puede llegar hasta los dos órdenes de magnitud comparada con las películas no dopadas. También, se ha observado cómo influye la incorporación de aluminio, con su contribución de portadores libres, no sólo a la mejora en la conductividad, sino también en las propiedades ópticas ya que la incorporación de Al desplaza el borde de absorción del ZnO a mayores energías por el efecto *Burstein-Moss* [47, 48].

3.4 Técnicas de deposición de películas delgadas de ZnO y dopadas con Al

Existen una gran variedad de técnicas para la deposición de películas delgadas [49]. Hoy en día, las más utilizadas a nivel industrial para la obtención de películas de TCOs con elevada conductividad y transparencia son magnetrón *sputtering* (de radio frecuencia, RF, o de corriente continua, DC), deposición por láser pulsado (PDL) y deposición química de vapor (CVD) [31, 50]. El desarrollo de películas AZO de gran calidad, con una transparencia mayor al 85% y una resistividad en el orden de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ han sido logradas mediante magnetrón *sputtering* [51, 52] y PDL [53, 54]. Sin embargo, al realizarse en vacío, los costos operacionales y de equipamiento son muy elevados. Es por eso, que el reemplazo por procesos en solución, debido a la simplicidad del equipamiento y su compatibilidad con el procesamiento continuo, utilizado para la obtención de celdas solares, es de gran interés.

Las técnicas de deposición en solución se pueden dividir en dos categorías dependiendo si la película se obtiene al ser el sustrato recubierto con la solución o si crece sobre este al ser sumergido en la solución [6]. Películas de ZnO sin dopar como dopadas con aluminio han sido desarrolladas por técnicas en solución.

En el primer caso, los métodos se basan en la aplicación y distribución de la solución en la superficie del sustrato, seguido de algún tratamiento térmico o químico para remover el solvente y obtener el compuesto buscado. Entre dichas técnicas de deposición se

encuentran el *spin-coating*, en la que se vierten algunas gotas de solución sobre el sustrato, que al girar a altas velocidades (2000-6000 rpm), las esparce formando y nivelando la película; y el *dip-coating*, en la cual el sustrato es sumergido en la solución y al ser extraído a una cierta velocidad se va depositando una fina capa de solución sobre él. Es posible utilizar soluciones con un amplio rango de viscosidades en ambas técnicas. A partir de ellas, se han obtenido películas AZO con una resistividad en el orden de 10^{-3} Ω .cm y transmitancia mayor al 80%, luego de ser sometidas a un post tratamiento de recocido a temperaturas superiores a los 400°C, mediante *spin-coating* [55-57], y a los 500°C, mediante *dip-coating* [58, 59]. Por último, un método de deposición por recubrimiento, que además puede ser adaptado para sustratos de gran área como ocurre a nivel industrial, es el rocío pirolítico. Consiste en la atomización de una solución sobre un sustrato caliente permitiendo la evaporación inmediata del solvente para la obtención de la película. Mediante esta técnica, se han logrado obtener películas AZO y de ZnO de buena calidad, con resistividades menores a 5×10^{-3} Ω .cm y adecuada transparencia (>80%), utilizando sustratos a temperaturas a partir de los 400°C [60, 61] o con post tratamientos de recocido a altas temperaturas en aire o en atmósferas con H₂ [62, 63].

En el segundo caso, el crecimiento de las películas se da mientras los sustratos están sumergidos en la solución precursora. La electrodeposición es una de las técnicas que forma parte de este grupo. Basándose en el uso de la electrolisis para obtener películas delgadas sobre sustratos conductores, se han desarrollado películas AZO con una resistividad de $4,7 \times 10^{-3}$ Ω .cm y una transmitancia del 90% [64]. Otra de las técnicas es la deposición por baño químico, en la cual los sustratos son sumergidos en una solución supersaturada que induce la nucleación y posterior crecimiento de las películas. Presenta las ventajas de poder ser aplicada en cualquier tipo de sustrato, siempre que sea compatible con la solución, y permitir la obtención de las películas a temperaturas menores a los 100 °C.

A partir de los métodos de deposición mencionados anteriormente se obtienen películas AZO con propiedades adecuadas para ser empleadas como electrodos transparentes. Sin embargo, la creciente tendencia hacia el desarrollo e implementación de celdas solares de películas delgadas como las CIGS o CZTS, que son sensibles a la temperatura, así como también el uso de sustratos poliméricos, hace que sea indispensable que la deposición tenga lugar a bajas temperaturas (inferiores a los 300°C). Por lo tanto, las técnicas de deposición en solución que requieren el uso de altas temperaturas (400°C) ya sea durante

el proceso de deposición, como en el rocío pirolítico, o en tratamientos térmicos posteriores, como en el *spin-coating* y *dip-coating*, quedan descartadas para dichas aplicaciones. Al igual que la electrodeposición por la necesidad de un sustrato conductor. De esta forma, la deposición por baño químico se presenta como una alternativa prometedora.

3.4.1 Post Tratamientos

Luego de la deposición de la película, sobre todo a través de las técnicas en solución, se aplica un post tratamiento para lograr una mejora en la conductividad. Generalmente tratamientos de recocido a altas temperaturas (superiores a los 400°C) o en atmósferas reductoras (N_2/H_2) son realizados para remover impurezas orgánicas y defectos, aumentar la cristalinidad y controlar la concentración de portadores de carga [65, 66]. No obstante, las altas temperaturas empleadas durante los tratamientos no son compatibles con las heterojunturas (CIGS y CZTS) y sustratos poliméricos, ambos sensibles a la temperatura. Por consiguiente, se han implementado post tratamientos alternativos como la exposición a radicación UV [67] y a plasma de hidrógeno [68].

La aplicación de luz UV como post tratamiento permite una mejora de la conductividad de hasta tres órdenes de magnitud. Dicho efecto radica en el aumento de la movilidad, a través de los bordes de grano, y excitación de los portadores de carga. Como se mencionó anteriormente en la sección 3.2, en los bordes de grano se generan barreras de potencial (V_b) con estados cargados negativamente debido a trampas de electrones, defectos y especies de oxígeno quimisorbidas (Figura 3.4 a). La radiación de las películas de ZnO (dopadas o sin dopar) con luz UV genera pares electrones-huecos al ser absorbidos los fotones ya que su energía es mayor a la del *band gap* (Figura 3.4 b). Atraídos por la carga negativa, los huecos difunden hacia los bordes de grano, neutralizando las especies quimisorbidas, resultando en su desorción (Figura 3.4 c). Como consecuencia de la neutralización de la carga de los bordes de grano, la altura de las barreras de potencial disminuye (Figura 3.4 d). Es posible una mayor movilidad de portadores que, junto con los electrones que fueron excitados a la banda de conducción por la absorción de luz, conduce a un aumento neto de la conductividad eléctrica [32, 69, 70].

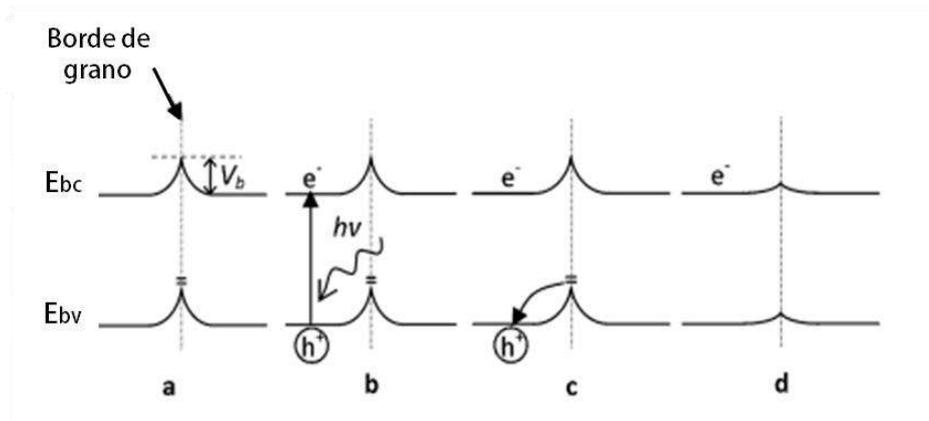


Figura 3.4 Esquema general de los procesos en la cercanía del borde de grano al irradiar con luz UV.

3.5 Estado del arte

La técnica de deposición por baño químico ha sido implementada desde las primeras décadas del siglo pasado para la obtención de películas delgadas [71]. Sin embargo, su utilización para la deposición de las distintas capas de las celdas solares de película delgada empezó a ser reportada a partir de 1980. Diez años después se integró, por primera vez, una capa delgada de CdS depositada por esta técnica a una estructura Mo–CuInSe₂–CdS–ZnO [71].

En cuanto a la deposición de películas de ZnO por CBD, para su aplicación como capas ventanas en las celdas solares, los primeros trabajos reportados datan de 1990. Saeed *et al.* presentaron, en 1995, la obtención de películas de ZnO a partir de una solución de acetato de zinc, etilendiamina e hidróxido de sodio [72]. Desde entonces se han estudiado como las condiciones de la solución (temperatura, pH, concentración) afectan la morfología y las propiedades de las películas de ZnO, así como también el efecto que causan tanto el dopado con elementos donores como los tratamientos posteriores (recocido, radiación, etc.)

Con la necesidad de buscar un TCO alternativo al ITO y un método de síntesis más económico y compatible con las características de las celdas de CIGS y CZTS, a partir de 2010 se presentan una serie de trabajos que abordan la deposición por baño químico de películas transparentes y conductoras de ZnO dopadas con Al. Miyake *et al.* formularon una solución acuosa saturada de ZnO con hidróxido de amonio, nitrato de amonio y citrato de sodio, a partir de la cual estudiaron los efectos de la incorporación de distintas concentraciones de Al(NO₃)₃, utilizando un reactor de circulación continua para obtener

películas AZO a 90°C y un tratamiento de recocido en aire a 300°C [73]. Fueron los primeros en intentar sintetizar películas con elevada transmitancia y adecuada conductividad mediante CBD con la disolución directa de polvo de ZnO en amoníaco.

Posteriormente, Hagendorfer *et al.* utilizaron la misma técnica con una solución similar (reemplazando el nitrato de amonio y citrato de sodio por citrato de amonio) para la deposición de las películas pero con una lámina de aluminio para realizar el dopaje y la aplicación de radiación UV como post tratamiento [50]. Varios grupos de investigación han estudiado el uso de diferentes precursores para la obtención de una solución saturada de ZnO, y distintas fuentes y formas de incorporar el aluminio a la solución para actuar como un dopante efectivo [74-77].

Previamente a la inmersión del sustrato en el baño es depositada una capa semilla para favorecer la nucleación heterogénea y así obtener películas densas y uniformes. En los trabajos mencionados anteriormente, la capa semilla, es depositada mediante la técnica de *spin-coating*. Se utiliza una solución similar a la empleada en el CBD y un tratamiento de recocido con temperaturas entre los 150° y 300°C.

3.6 Características generales de la deposición por baño químico

La deposición por baño químico es un método de síntesis en solución que permite la obtención de películas delgadas de diferentes materiales, generalmente semiconductores y aislantes, al sumergir un sustrato en una solución acuosa supersaturada. A través de reacciones químicas producidas por los precursores utilizados, controladas por la temperatura, el pH y la concentración de los reactivos, se genera la nucleación y crecimiento del compuesto de interés sobre el sustrato [78].

Las bajas temperaturas requeridas durante el proceso (menores al punto de ebullición del agua), junto con el equipamiento no sofisticado que se requiere, hacen que esta técnica simple, sea de gran interés para la deposición de los TCOs [79]. Además, es posible su escalado para la producción de películas de gran área a nivel industrial.

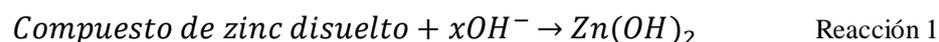
En forma general, los reactivos utilizados son: una fuente de iones metálicos, un agente complejante y un regulador de pH (o *buffer*). Se forma un complejo estable, entre los iones y el agente complejante, que se hidroliza en la solución alcalina o ácida, según la

solubilidad del complejo, y para lo cual es necesario el *buffer*. Dependiendo de la concentración de los iones y el pH de la solución, se obtendrá el compuesto deseado mediante la reacción de los iones, o si hay exceso de OH⁻ o H⁺, se combinarán primero con estos y luego se descomponen para formar el compuesto. La formación de un complejo estable permite el control de la generación de iones y la velocidad de reacción, evitando su reacción con otros elementos y procurando que la reacción sea lo suficientemente lenta para que se forme gradualmente el producto de reacción sobre el sustrato o difunda y adhiera al sustrato ya sea para su nucleación (en los primeros instantes) o crecimiento de la película [78, 80].

El inicio de la deposición de la película se puede dar por nucleación homogénea en la solución y/o por nucleación heterogénea sobre el sustrato, dependiendo de los mecanismos de deposición. Para que ocurra una nucleación homogénea es necesario una solución con mayor supersaturación de reactivos para permitir la formación de *clusters* en la solución. La nucleación heterogénea sobre el sustrato ocurre más fácilmente que la homogénea, y a una menor supersaturación, ya que la energía interfacial entre el núcleo y el sustrato es menor que entre el núcleo y la solución. Esta última conduce a la obtención de películas más compactas, homogéneas y adherentes. Además, es preferible debido a la ausencia o menor cantidad de precipitados dentro de la solución que constituyen un desperdicio de reactivos y que se pueden incorporar durante el crecimiento de las películas [81, 82].

3.6.1 Deposición por baño químico de películas de ZnO

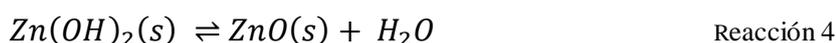
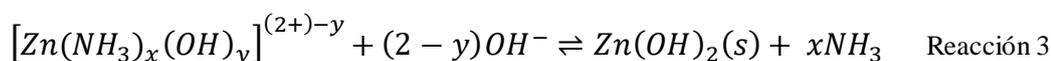
Particularmente, la obtención de películas de ZnO por medio de la técnica de CBD sigue el siguiente camino:



La cinética de la reacción 1 es controlada por la estabilidad del compuesto de zinc y la concentración del hidróxido, mientras que la reacción 2 lo es por la temperatura.

En este caso, como agente complejante se utiliza hidróxido de amonio dado que forma un complejo con el zinc estable a temperatura ambiente pero que se desestabiliza con la temperatura, posibilitando la precipitación del ZnO al elevarla [83]. Además, aporta hidróxidos al disolverse en agua.

A partir del calentamiento de la solución de amoniaco saturada en zinc entre 60-90°C, ocurre la precipitación del ZnO siguiendo las siguientes reacciones:



La reacción 4 ocurre *in-situ* al superar los 70°C la temperatura de deposición [84].

Las películas de ZnO muestran un crecimiento preferencial a lo largo del eje c (Figura 3.3), perpendicular al sustrato, lo que conduce a la formación de estructuras tipo varillas con una menor conductividad lateral. Es por eso que para la obtención de películas densas de ZnO, a partir de una solución a base de amoniaco, se adiciona un agente direccionador de estructuras, como el citrato de sodio o amonio, debido a que inhibe el crecimiento preferencial en esa dirección [50, 85].

Por último, para la obtención de películas densas, homogéneas y adherentes de ZnO mediante la técnica CBD es necesario la aplicación de una capa semilla sobre el sustrato para favorecer la nucleación heterogénea del ZnO. La capa semilla otorga una gran densidad de sitios de nucleación que conduce a la formación de películas continuas, con densos cristales hexagonales de ZnO [86]. Se busca, entonces, que la capa semilla sea lo más delgada y transparente posible para no reducir la transmitancia, con granos pequeños para aumentar los sitios de nucleación [85].

3.7 Características generales del rocío pirolítico

La técnica de rocío pirolítico (conocida en inglés como *spray pyrolysis*) se basa en la atomización de una solución precursora para la formación de gotas que serán conducidas hacia un sustrato con temperaturas de entre 200-500°C, donde se promueve la descomposición térmica del precursor y la formación del compuesto deseado. Este método de síntesis permite obtener películas, homogéneas y con buena adherencia al

sustrato, de una gran variedad de materiales (metales, óxidos, sulfuros y compuestos con más de un anión y/o catión), de forma relativamente simple y económica [87, 88].

Durante este método de síntesis, los procesos de mayor relevancia para la obtención de películas con buenas propiedades son: la generación y transporte del aerosol, la evaporación del solvente, el impacto y posterior esparsión de las gotas, y la descomposición del precursor. Exceptuando en la generación del aerosol, la temperatura del sustrato es uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta por determinar, en gran medida, la morfología, la adhesión y propiedades de las películas.

La reacción pirolítica ocurre sobre o en las cercanías del sustrato caliente, que otorga la energía térmica necesaria para la evaporación del solvente, descomposición del precursor (en caso del uso de sales) y posterior deposición de los productos de la reacción en el sustrato para la obtención de la película. Cuando la solución es atomizada, pueden ocurrir cuatro mecanismos de deposición en función de la temperatura, como se esquematiza en la Figura 3.5.

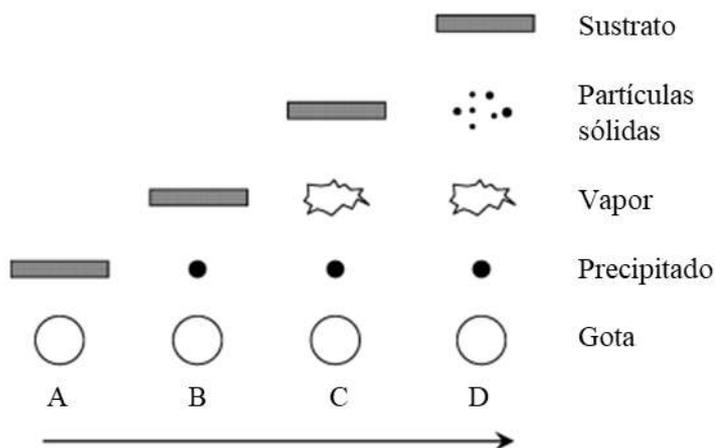


Figura 3.5 Procesos de descomposición de la solución precursora con el aumento de la temperatura

Al utilizar bajas temperaturas (esquema A), las gotas impactan contra el sustrato y luego se produce la evaporación del solvente, dejando el precipitado finamente esparcido en el sustrato. A mayores temperaturas del sustrato (esquema B), el solvente se evapora completamente antes de alcanzar el sustrato, y el precipitado impacta en él. En el esquema C, con soluciones muy volátiles y sustratos a temperaturas lo suficientemente altas, también se evapora el solvente antes de llegar al sustrato, pero, en este caso, el precipitado sólido sublima. El vapor alcanza el sustrato, donde se producen reacciones gas-sólido

dando como resultado el compuesto final. Finalmente, a temperaturas más elevadas (esquema D), la reacción química ocurre en fase vapor antes de llegar al sustrato y se generan partículas sólidas que se depositan como un polvo muy fino [87].

La temperatura del sustrato no sólo influirá en la adhesión de la película, sino también en la cristalinidad y el espesor, lo que influye de forma directa en las propiedades de interés como la conductividad eléctrica y la transmitancia óptica.

Otro parámetro a tener en cuenta en esta técnica es la solución precursora a utilizar debido a que la concentración del precursor, junto con la cantidad de ciclos de deposición, tienen gran influencia en la morfología y las propiedades optoelectrónicas de las películas [89].

El equipamiento necesario para su aplicación consiste en una placa calefactora con control de temperatura y un atomizador de la solución. Algunos de los tipos de atomizadores que se utilizan son: neumáticos, ultrasónicos y electrostáticos. En el sistema neumático, un gas comprimido atomiza la solución. En el sistema ultrasónico, se utilizan frecuencias ultrasónicas generando un atomizado muy fino tipo niebla. Por último, en el sistema electrostático la solución se expone a un campo eléctrico [87].

4 Desarrollo experimental

En los siguientes apartados se describe la secuencia para la obtención de películas de ZnO. Como ilustra la Figura 4.1, se describe desde la preparación de los sustratos empleados, las técnicas de síntesis utilizadas: rocío pirolítico y deposición por baño químico; hasta el tratamiento UV empleado para optimizar las propiedades optoelectrónicas de las películas.

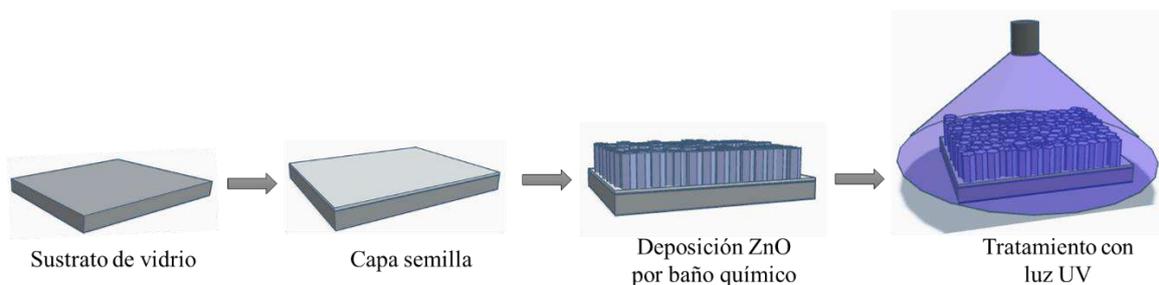


Figura 4.1 Secuencia de deposición de películas de ZnO

Finalmente se mencionan y describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas.

4.1 Sustrato utilizado

Como sustrato se utilizaron vidrios, cuya composición se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición vidrio utilizado como sustrato.

Componente	Concentración (%)
Si	29,00
Ca	58,50
K	5,08
Al	4,70
Fe	1,60
Ti	0,62
Cl	0,40
S	0,09

Los vidrios fueron cortados en cuadrados de 2 cm de lado. En primer lugar, se limpiaron con agua y detergente con el fin de desengrasar y eliminar manchas de suciedad. Posteriormente, se los colocó en un baño ultrasónico, primero con agua destilada y luego

con alcohol isopropílico, ambos por 10 minutos a 50°C. Finalmente, se secaron con aire caliente.

La composición se obtuvo a partir de un ensayo de fluorescencia de rayos X (FDX). Sin embargo, no se descarta que los vidrios puedan contener Na y Mg ya que son utilizados comúnmente en las mezclas de los vidrios de sílice comercial. Además, dado que son los elementos más livianos que detecta el equipo si se encuentran en bajas cantidades puede que no hayan sido detectados.

4.2 Deposición de las películas de ZnO

4.2.1 Capa semilla

Previo a la deposición de películas mediante la técnica de CBD es necesario depositar una capa semilla para permitir una nucleación heterogénea del ZnO. Para la obtención de dicha capa se utilizó la técnica de rocío pirolítico.

Los sustratos de vidrio fueron colocados, uno al lado del otro, sobre la parte central de una placa calefactora, marca *Ceran 500*, cuya superficie fue cubierta por papel aluminio para protegerla de la solución precursora. Los bordes de los sustratos fueron rodeados por fragmentos de vidrio con el fin de disminuir el gradiente térmico en los sustratos y su posible fractura por *shock* térmico al rociar la solución a temperatura ambiente. Luego, se estableció la temperatura de la placa y se dejaron los sustratos por 25 minutos para alcanzar la temperatura a la cual se iba a realizar la deposición. En este trabajo se utilizaron temperaturas de 200°C y 300°C.

Para la deposición mediante rocío pirolítico, con un equipo automático, se utilizó nitrógeno como gas atomizador con una presión de 2 bares. La solución fue atomizada a 20 cm del sustrato, en ciclos que consistieron en 4 segundos de rociado y una pausa de 1 minuto entre rociado para favorecer la pirólisis de la capa previa y la recuperación de la temperatura de deposición.

Se preparó una solución de partida con la siguiente composición: 50 mmol/L de ZnO (Baker Analyzed) y 5 mol/L de hidróxido de amonio (Cicarelli, 27,5%), siguiendo la formulación utilizada por *Fuchs et al.* para la deposición de la capa semilla [76].

Todas las soluciones empleadas en este trabajo son soluciones acuosas y fueron preparadas con agua bi-destilada ($0.077 \mu\text{S}/\text{cm}$, $C < 4 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 8$).

La solución resultante se dejó agitando 24 horas aproximadamente para que el ZnO se disolviera por completo, y luego se llevó a la heladera con el objetivo de incrementar la solubilidad del ZnO y obtener una solución translúcida [90, 91]. Antes de preparar la solución precursora que sería depositada, la solución base fue dejada a temperatura ambiente por lo menos una hora con el fin de disminuir la diferencia de temperatura entre el sustrato (a la temperatura de la placa) y la solución para evitar posibles fracturas del vidrio.

Con el fin de obtener una capa semilla homogénea, de un espesor delgado (entre 50 y 80 nm) y transparente, por un lado, se utilizaron soluciones con diferentes concentraciones de ZnO y, por otro lado, se varió la cantidad de ciclos aplicados.

Se emplearon las siguientes soluciones precursoras, obtenidas a partir de la solución de partida:

- Solución S50: 50 mmol/L de ZnO.
- Solución S5: 5 mmol/L de ZnO.
- Solución S10: 10 mmol/L de ZnO.

La deposición de la capa semilla con la solución S50 se llevó a cabo a 300°C y 200°C con 10 y 3 ciclos de atomizado, para lo cual se utilizaron 17 mL y 5 mL respectivamente. Mientras que con las soluciones S5 y S10 se obtuvieron películas a 200°C , realizando 10 ciclos con 17 mL de solución precursora.

Una vez finalizados los ciclos de atomizado para cada condición, los sustratos con la película depositada se dejaron en la placa calefactora a la temperatura de deposición durante 5 minutos adicionales para asegurar la evaporación del solvente y estabilización de la película.

4.2.2 Deposición por Baño Químico (CBD)

En los siguientes apartados se detallarán el proceso de deposición y las soluciones precursoras utilizadas para la obtención de películas de ZnO no intencionalmente dopadas (n-i-d) y dopadas con Al mediante la técnica CBD.

Procedimiento de la deposición por CBD

Para la deposición de películas mediante la técnica de CBD se calentó, en primer lugar, agua destilada en un vaso de precipitado hasta una temperatura de 90°C para cumplir la función de termostatar la solución de baño químico. Posteriormente, se colocó en el agua un vaso de precipitado con la solución precursora (250 mL) en su interior hasta alcanzar una temperatura de 80°C. Las muestras con la capa semilla estuvieron sumergidas en la solución precursora precalentada por 1 hora. Tiempo en el que se lleva a cabo la deposición, establecido en publicaciones previas como un adecuado intervalo de trabajo [74, 76, 92]. Para ello, se utilizó un porta muestras de teflón que permite colocar hasta cuatro muestras al mismo tiempo. Durante la deposición, la solución precursora fue agitada continuamente con un agitador magnético a 150 rpm aproximadamente. La temperatura de deposición fue monitoreada con la ayuda de una termocupla, manteniéndola en un rango de 80-85°C (Figura 4.2).



Figura 4.2 *Setup* experimental del proceso CBD.

Una vez transcurrido el tiempo de deposición, se retiraron las muestras de la solución precursora, se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire caliente.

CBD para la obtención de películas n-i-d ZnO

Para la deposición de las películas n-i-d de ZnO se preparó una solución precursora, con la siguiente formulación [92]:

- 50 mmol/L de ZnO
- 50 mmol/L de nitrato de amonio (NH_4NO_3)
- 3 mmol/L de citrato de amonio
- 0,98 mol/L de Hidróxido de Amonio (NH_4OH)

En el caso del polvo de ZnO se utilizaron dos precursores sólidos diferentes, un nanopolvo de ZnO (*Sigma-Aldrich*) y un polvo de ZnO (*Baker Analyzed*).

Se prepararon 250 mL de solución con cada precursor de ZnO, que se dejó agitando al menos 24 horas para obtener una solución transparente y saturada de ZnO disuelto (Figura

4.3). Luego se pasaron a través de un papel de filtro para remover partículas residuales sin disolver, y se mantuvieron a temperatura ambiente hasta el momento de la deposición.

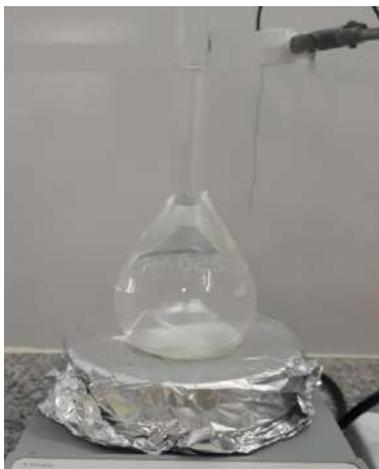


Figura 4.3 Solución precursora para CBD de películas n-i-d ZnO luego de 24 hs de agitación.

La deposición se realizó siguiendo los pasos detallados anteriormente en el apartado procedimiento de la deposición por CBD.

CBD para la obtención de las películas AZO

El dopado con Al para obtener películas AZO se llevó a cabo mediante dos procedimientos diferentes, por un lado, su incorporación completa antes de la deposición para partir de una concentración inicial constante, y por otro lado la adición gradual de Al durante el tiempo de deposición.

i. CBD con concentración inicial constante de Al

Para la deposición de películas dopadas, se preparó 250 mL de solución precursora base en la cual 50 mmol/L de ZnO, 50 mmol/ de nitrato de amonio, y 0,5 mmol/L de citrato de amonio fueron disueltos en 0,98 mol/L de hidróxido de amonio, tomando la formulación utilizada en trabajos reportados previamente [76]. Al igual que para la deposición de películas n-i-d ZnO, se utilizaron dos precursores para el ZnO, un

nanopolvo (*Sigma-Aldrich*) y un polvo de ZnO (*Baker Analyzed*). Dicha solución se agitó al menos por 24 horas, y luego se filtró para remover partículas sin disolver (Figura 4.4).

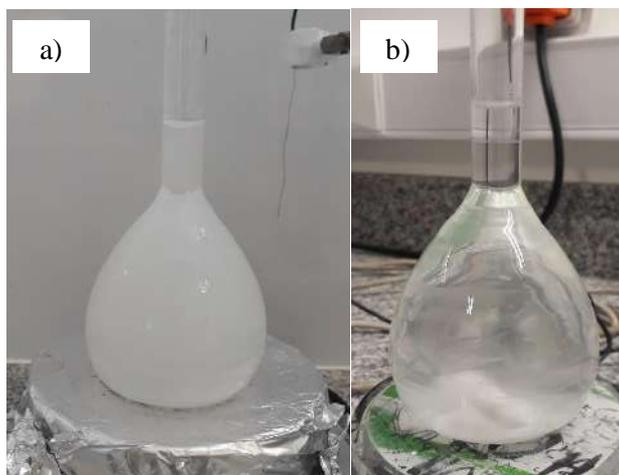


Figura 4.4 Solución precursora base para CBD. a) Recién preparada. b) Luego de 24 hs de agitación.

La incorporación de Al se realizó mediante la adición, a la solución base, de una solución dopante. Para ello, se disolvieron 100 mmol/L de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Biopack) y 50 mmol/L de citrato de amonio en agua bi-distilada debido a que el citrato actúa como un agente complejante del Al, permitiendo la incorporación de mayores concentraciones en solución sin la precipitación de hidróxidos de aluminio [76].

El volumen de la solución dopante utilizado se calculó para obtener soluciones dopadas con 2 mmol/L y 3,5 mmol/L de aluminio. En ambos casos, la solución dopante se añadió a la solución base (bajo agitación) por al menos 1 hora antes de la deposición para lograr una solución homogénea.

En el caso del dopaje con 2 mmol/L de Al, la concentración de citrato de amonio utilizada en la solución base se aumenta para que, luego de incorporar la solución dopante, la concentración total de citrato sea igual a la de la solución con 3,5 mmol/L de Al. Los demás precursores se mantienen en la misma proporción (50 mmol/L de ZnO, 50 mmol/L de nitrato de amonio y 0,98 mol/L de hidróxido de amonio).

Una vez obtenida la solución dopada, se procedió a realizar la deposición siguiendo el proceso explicado en el apartado procedimiento de la deposición por CBD.

ii. CBD con adición gradual de Al

Al igual que en el apartado anterior se preparó una solución precursora base, que se dejó en agitación por 24 horas, y una solución dopante (100 mmol/L de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 50 mmol/L de citrato de amonio).

La solución precursora base filtrada se colocó en el baño de agua destilada a 90°C , bajo la adición constante de la solución dopante con la ayuda de una micropipeta a razón de 0,12 mL/min. Pasados 15 minutos, se introdujeron las muestras con la capa semilla. La deposición tuvo lugar durante 1 hora, en la que continuó la adición gradual de la solución dopante (0,12 mL/min). Luego se retiraron las muestras, se enjuagaron con agua destilada y secaron con aire caliente.

La solución resultante, al final de la adición gradual de Al, presentaría teóricamente una concentración total aproximada de 3,5 mmol/L de aluminio y 2,2 mmol/L de citrato.

4.3 Post-Tratamiento con luz UV

Con el objetivo de mejorar la conductividad de las películas se aplicó un post tratamiento con luz UV. Se utilizó una lámpara UV-Vis de mercurio de media presión con una potencia de 400 W. El espectro completo UV-Vis de la lámpara se muestra en la Figura 4.5.

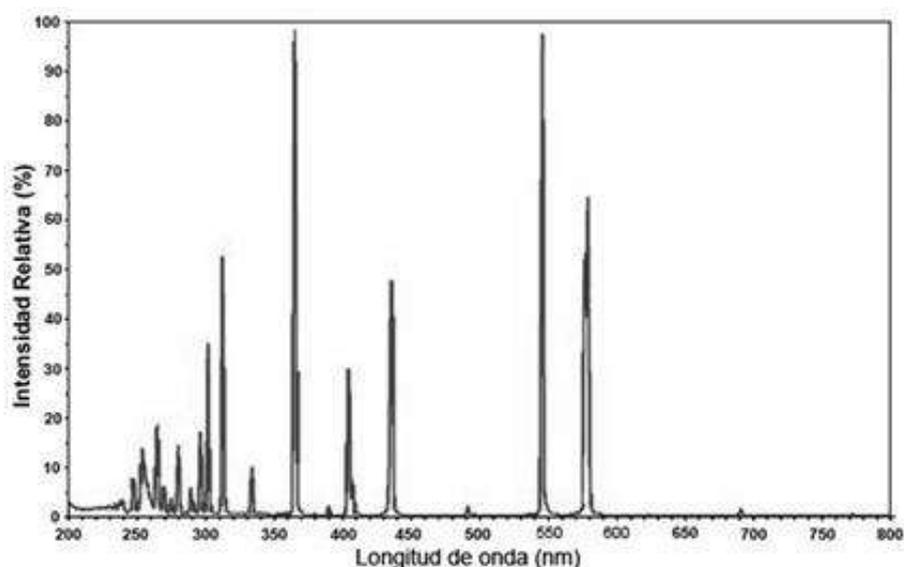


Figura 4.5 Espectro de emisión de lámpara de Hg.

Las muestras se colocaron a 5 cm de la lámpara (Figura 4.6) y se irradiaron por 16 minutos. Se midió la temperatura en las muestras durante el tratamiento con una termocupla.



Figura 4.6 *Setup* experimental del tratamiento con luz UV.

4.4 Técnicas de caracterización

4.4.1 Perfilometría de superficie

La perfilometría mecánica es una técnica de medición del perfil topográfico de una superficie mediante contacto. Se basa en la medición del desplazamiento vertical que se produce en la punta diamantada al realizar un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que ejerce sobre la superficie de la muestra [93]. El movimiento de la punta a lo largo de su recorrido por la muestra es convertido en una señal eléctrica, que es medida y almacenada, permitiendo determinar los cambios de espesor en la muestras [94].

El espesor de las películas se midió con un perfilómetro *AlphaStep D-100 KLA Tencor*. Para tal fin, a las películas de la capa semilla, obtenidas por rocío pirolítico se les generó un escalón tapando una zona del sustrato con otro vidrio para obtener una porción de sustrato sin película. A las películas obtenidas por CBD se les generó un escalón por ataque químico, utilizando un cotonete embebido en una solución de HCl al 20% v/v.

4.4.2 Propiedades eléctricas

En la obtención de TCOs, una de las propiedades fundamentales es la conductividad de las películas delgadas. Dado que la conductividad (σ) es la inversa de la resistividad (ρ) (Ecuación 4.1), se mide esta última a través de la resistencia de hoja (R_{sh}), que es una medida de la resistividad de películas delgadas con espesor uniforme, [95].

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Partiendo de que la resistividad de un material tridimensional esta especificada por:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{wt} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde R es la resistencia eléctrica, L es la longitud, A es el área transversal de la muestra, que a su vez se puede escribir en términos de W, el ancho, y t, el espesor de la muestra. En la Figura 4.7 se aclaran las dimensiones de la geometría.

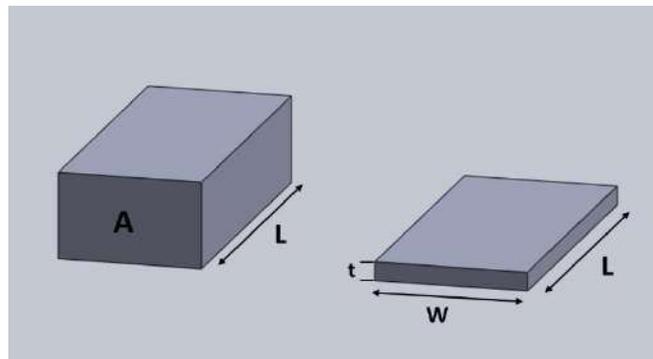


Figura 4.7 Geometrías para la definición de resistividad.

La Ecuación 4.2 se puede reescribir como:

$$R = R_{sh} \frac{L}{w} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Por lo tanto, a partir de la medición de la resistencia de hoja se obtendrá el parámetro de interés, la resistividad, según la Ecuación 4.4. Al hacer un análisis de unidades se puede apreciar que $[\rho] = [\Omega\text{cm}]$ y $[t] = [\text{cm}]$, dando como resultado que la resistencia de hoja presente unidades de resistencia (Ω). Sin embargo, para diferenciarla y evitar confusiones

con la resistencia R de la Ecuación 4.2 y 4.3, la resistencia de hoja se expresa en Ω/sq , siendo sq (por la abreviación de *square*, cuadrado en inglés) una “unidad” adimensional de cuadrado de la muestra, cuya respuesta resistiva se da en Ω [95].

Para la determinación de la resistencia de hoja se utilizó el método de *Van der Pauw* o de 4 puntas. Se empleó una celda de 4 puntas, cuyos contactos tienen una separación de 5 mm en una configuración cuadrada (Figura 4.8).



Figura 4.8 Celda de cuatro puntas utilizada para la medición de las propiedades eléctricas.

Los valores de resistencia de hoja se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones:

$$R_{sh} = f \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \left(\frac{R_x + R_y}{2} \right) \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_x - R_y}{R_x + R_y} \right)^2 \quad \text{Ecuación 4.6}$$

donde R_x y R_y son valores de resistencia en direcciones opuestas. Para su determinación se realizaron medidas de corriente-tensión con un potencióstato y software de control *Ivium*. En el caso de R_x se aplicó corriente en los contactos 1 y 4 y se midió la caída de voltaje en 2 y 3 (Figura 4.9 a), mientras que para R_y se invirtieron los electrodos haciendo pasar corriente por 3 y 4 y midiendo la tensión entre 1 y 2 (Figura 4.9 b) [95, 96].

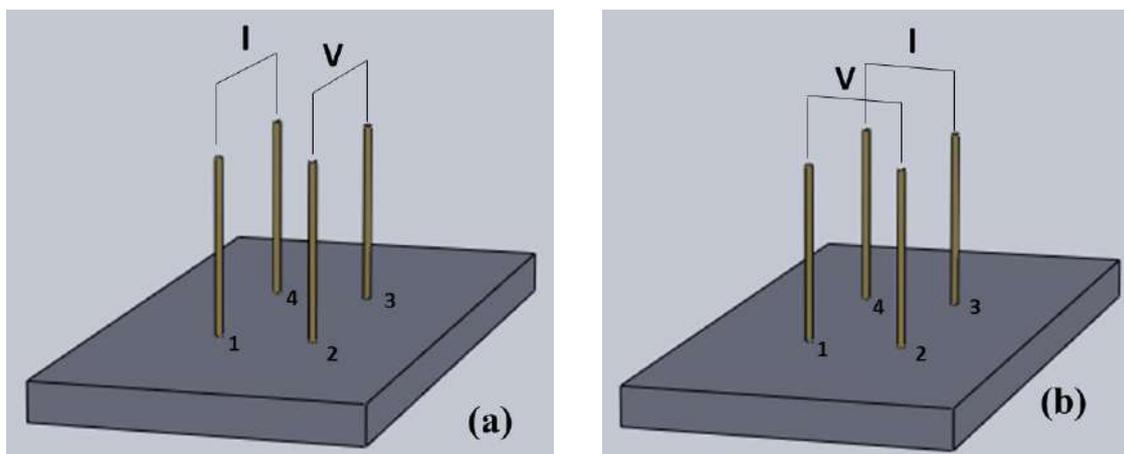


Figura 4.9 Disposición de electrodos y configuración para la medición de la resistencia de hoja. a) Medida de R_x . b) Medida de R_y .

Se obtuvieron, así, las rectas tensión (V) vs corriente (I) y mediante la Ley de Ohm (Ecuación 4.7), se calculó R_x y R_y como la pendiente de las rectas.

$$V = R \cdot I \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Finalmente, la resistividad (ρ) se calculó a partir de la resistencia de hoja teniendo en cuenta el espesor de la película (Ecuación 4.4).

4.4.3 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis es una técnica que utiliza radiación electromagnética, que al interactuar con la muestra, proporciona información sobre transiciones energéticas que ocurren en el material. De esta forma, a través de los espectros de absorbancia, transmitancia y/o reflectancia, es posible obtener propiedades ópticas de interés como la transparencia y la energía de *band gap* (E_{gap}) de un semiconductor.

Al incidir un haz de luz sobre la muestra a analizar, esta puede ser absorbida, reflejada o atravesar la muestra, dependiendo de su interacción con el material y la longitud de onda (λ) incidente (desde el ultravioleta al infrarrojo cercano).

Cuando el haz de luz atraviesa la muestra, la intensidad de la luz incidente, I_0 , al interactuar con el material se atenúa hasta I , intensidad que atraviesa la muestra. La fracción de luz que es transmitida, es decir, que logra traspasar la muestra, se denomina transmitancia (T):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

A su vez, la absorbancia (A), que es la cantidad de luz que absorbe el material, se puede determinar, en relación a la transmitancia, por medio de la siguiente expresión:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Para evaluar la transmitancia se realizan dos mediciones. Por un lado, se mide la intensidad del haz de luz incidente según la longitud de onda sobre el sustrato (I_0) como medida de referencia, ya que se busca determinar la transmitancia de la película y es necesario tener en cuenta la posible absorbancia de cualquier material soporte, en este caso el sustrato de vidrio. Por otro lado, la luz se hace incidir sobre la muestra a analizar y será parcialmente absorbida a longitudes de onda características correspondientes a transiciones energéticas del material. Un espectrofotómetro colecta la luz transmitida y la compara con la medida de referencia. Tanto I como I_0 deben ser medidas en las mismas condiciones del instrumento [97].

Como se mencionó anteriormente, además, es posible determinar la energía de *band gap* (E_{gap}) del semiconductor. Para que ocurra la excitación de los electrones de la banda de valencia a la de conducción es necesario proporcionarles una cantidad de energía suficiente, mediante temperatura o radiación electromagnética, que sea igual a la E_{gap} del semiconductor.

Los semiconductores se pueden diferenciar entre los que presentan un *band gap* directo y los que presentan uno indirecto, según el tipo de transición. En los que tienen una transición directa, como es el caso del ZnO, el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción en el espacio k (vector de onda), como se puede apreciar en la Figura 4.10. Por lo tanto, si la fuente de energía externa es por radiación electromagnética, la energía de los fotones incidentes ($h\nu$) debe ser como mínimo la energía de *band gap* para que al ser absorbida los electrones puedan saltar a la banda de conducción.

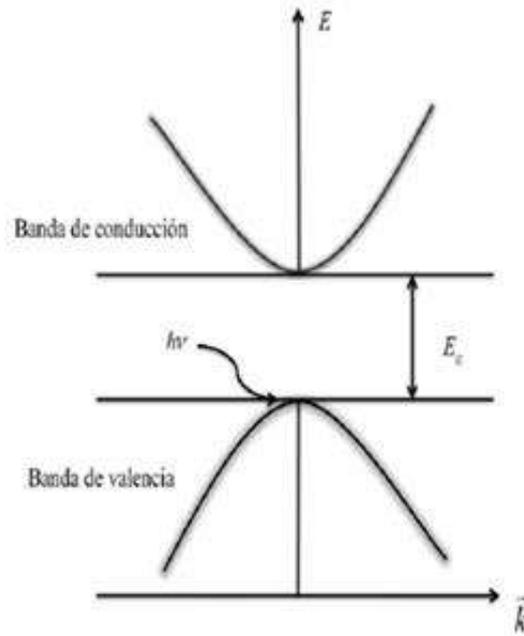


Figura 4.10 Diagrama de bandas para un semiconductor con band gap directo

De esta forma, dependiendo de la energía del fotón ($h\nu$) se observa el siguiente comportamiento:

$$\alpha(\lambda) = \begin{cases} 0 & \text{si } h\nu < E_{gap} \\ \neq 0 & \text{si } h\nu \geq E_{gap} \end{cases} \quad \text{Ecuación 4.10}$$

donde h la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón y α el coeficiente de absorción.

Al incidir una onda electromagnética sobre el semiconductor, la fracción de radiación que es absorbida se puede definir en términos del coeficiente de absorción (α). El coeficiente de absorción es una medida de la cantidad de radiación que es absorbida a medida se propaga por el material. Cuando la dispersión de la energía es despreciable, se puede entender también como la reducción de la intensidad de la luz incidente debido a la naturaleza del material. La Ley de Beer-Lambert (Ecuación 4.11) establece la relación entre el coeficiente de absorción y la transmitancia [98], en la cual la relación I/I_0 es precisamente la transmitancia, α el coeficiente de absorción y t es espesor del material.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad \text{Ecuación 4.11}$$

De la relación anterior se puede despejar el coeficiente de absorción obteniendo la siguiente expresión:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación 4.12}$$

Para calcular la E_{gap} del ZnO se empleó el modelo empírico de *Tauc*, el cual se basa en que el coeficiente de absorción (α) se puede expresar en relación a la energía de los fotones ($h\nu$) y la E_{gap} del semiconductor de la siguiente forma:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad \text{Ecuación 4.13}$$

siendo B una constante de proporcionalidad y γ un factor dependiente del tipo de transición del electrón, será igual a $1/2$ para transiciones directas y 2 para indirectas [99].

En el caso del ZnO, por ser de *band gap* directo, la ecuación 4.13 se puede reescribir como:

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = B(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad \text{Ecuación 4.14}$$

Partiendo de la ecuación 4.14, si se grafica $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs la energía del foton ($h\nu$) se observará una dependencia lineal a mayores niveles de energía. Luego, al extrapolar la zona lineal de la curva a cero (intersección con el eje de abscisas) se obtiene la E_{gap} [100].

La utilización de esta técnica de caracterización óptica no sólo permite evaluar el grado de transparencia de las películas, esencial en la caracterización de TCO, sino también el control del material que conforma la película a través de la energía del *band gap*.

Los espectros de transmitancia se midieron de forma directa en configuración de doble haz, utilizando un espectrofotómetro *Shimadzu UV-3600 Plus*. La referencia utilizada fue el sustrato de vidrio (sección 4.1) y todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

4.4.4 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que posibilita la identificación de las fases presentes y los parámetros de red de una muestra cristalina, con la ventaja de ser una técnica no destructiva. Una muestra, cuyos átomos presenten una estructura regular y periódica, difracta la radiación electromagnética incidente que posee una

longitud de onda del orden del espaciamiento interplanar. Siendo este del orden de los nanómetros o angstroms, el uso de rayos X permite observar el fenómeno de difracción. En una muestra cristalina, los rayos incidentes interactúan con los átomos de los distintos planos cristalinos, y son dispersados, o reflejados, con un cierto ángulo θ que depende de la longitud de onda (λ) y de la distancia de los planos cristalinos (d). Según el ángulo, se producirán interferencias constructivas (difracción) o destructivas, dando lugar a un patrón de difracción, con los ángulos y las intensidades con las que se produce la difracción [101, 102]. Se describe mediante la Ley de Bragg (Ecuación 4.15), representada en la Figura 4.11.

$$\text{sen}(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Ecuación 4.15}$$

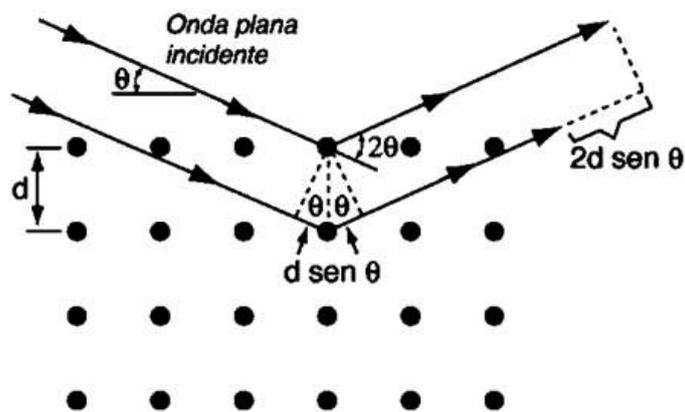


Figura 4.11 Representación esquemática de la Ley de Bragg, siendo d la distancia entre los planos atómicos y θ el ángulo entre el rayo X y el plano atómico.

A partir de la ecuación anterior es posible determinar el espaciado entre los planos cristalinos conociendo la longitud de onda y el ángulo de difracción, permitiendo identificar no solo las fases cristalinas presentes, sino también la estructura cristalina presente en un material dado.

Los difractogramas se realizaron en configuración *Bragg-Bentano* ($\theta - 2\theta$), utilizando un Difractómetro PANalyticalX'Pert Pro.

4.4.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia *Raman* es una técnica de análisis que proporciona información química y estructural de un material al interactuar sus moléculas con una luz incidente. El análisis se basa en el estudio de la luz dispersada por la muestra al incidir sobre ella un haz de luz monocromático coherente de frecuencia ν_0 . La mayor parte de la radiación es dispersada manteniendo la misma frecuencia que la luz incidente, conocida como dispersión elástica o de *Rayleigh*, y no aporta información sobre la composición de la muestra. En cambio, una pequeña proporción de la luz es dispersada con una frecuencia ν_r , diferente a la de la luz incidente, conocida como dispersión inelástica o de *Raman*, y es la que aporta información sobre la muestra.

Al irradiar las muestras con un haz de luz monocromático, los fotones inciden con una energía, $h\nu_0$ (siendo h la constante de Planck). Si esta energía es mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales provoca la excitación de la molécula a un nivel de mayor energía y posterior emisión de un fotón al volver a un estado de menor energía. Cuando la interacción es inelástica, se produce una diferencia de energía entre el fotón incidente y el dispersado, ya que este último ha ganado o perdido energía, que modifica la frecuencia del fotón emitido [103, 104].

En los materiales, los átomos e iones unidos químicamente para formar las moléculas y estructuras cristalinas presentan constantes movimientos rotacionales y vibracionales, que ocurren a frecuencia de resonancia característica (según la masa de las moléculas y el comportamiento de los enlaces) y tienen asociados un determinado valor de energía molecular. Cada material, según la naturaleza de los enlaces químicos y su conformación, tendrá un conjunto de valores de frecuencia ν_r característicos que permite la identificación del compuesto.

En este trabajo se utilizó un microscopio *Raman Renishaw Invia Reflex* para caracterizar las películas obtenidas. Se empleó un láser de argón de 514 nm en modo *backscattering* con un objetivo de 5X. El resultado de cada espectro es el promedio de realizar sobre cada muestra 3 adquisiciones de 10 segundos cada una, registrando la dispersión *Raman* entre $100 - 1650 \text{ cm}^{-1}$.

4.4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización de la microestructura y la morfología de la superficie de las muestras se puede realizar mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Su funcionamiento es similar al microscopio óptico con la diferencia que en el electrónico la muestra es irradiada con electrones y no con luz visible, lo cual permite obtener imágenes de mayor resolución gracias a la menor longitud de onda de los electrones en comparación con la luz visible [105, 106].

Los electrones son emitidos por un filamento y acelerados (con tensión) hasta el ánodo, donde el haz es enfocado mediante imanes y lentes electroestáticos. El haz de electrones barre toda la superficie de la muestra y, al interactuar con la muestra, se producen electrones secundarios y retrodispersados, que son colectados por un detector para crear una imagen.

Para poder obtener imágenes de calidad, las muestras deben estar secas y limpias, y ser conductoras. Es por eso que antes de ser analizadas se les aplica un metalizado para aumentar la conductividad ya que, de lo contrario, si las muestras no son muy conductoras, se generan demasiados electrones, y se obtiene una imagen de baja calidad.

Dentro de la microscopía electrónica de barrido se encuentra la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés), en la cual se utiliza un haz de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora la resolución y permite trabajar a menores potenciales. La diferencia con el SEM es la fuente de emisión de los electrones, en el FESEM son extraídos de un filamento de tungsteno (W) monocristalino metálico mediante un potente campo eléctrico externo (dispositivo *Schottky* de W recubierto con ZrO), mientras que en el SEM se extraen al calentar el filamento con corriente [105, 106].

Para la obtención de las imágenes, las muestras fueron previamente metalizadas con una fina capa de Au-Pd (oro/paladio) utilizando una evaporadora Quorum Technologies Q150RS. La toma de imágenes se realizó con un FEGSEM (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*) marca Jeol 7100. Se empleó un voltaje de 5 kV y una distancia de trabajo WD=10 mm entre el haz de electrones y las muestras.

4.4.7 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La técnica de espectroscopia de energía dispersiva permite determinar la composición química de la muestra, obteniendo el porcentaje atómico o másico de cada elemento. Consiste en impactar la muestra con un haz de electrones, excitando a los electrones propios del material y haciendo que abandonen la capa atómica en la que se encontraban. Como consecuencia se generan vacancias que son ocupadas por electrones ubicados en niveles de energía superiores. En el salto de los electrones a menores niveles de energía se emiten fotones en el espectro de los rayos X, con energías características propias del elemento ya que la energía de las diferentes capas atómicas aumenta según el peso atómico. Por ende con la detección de la energía del fotón se puede determinar el elemento que lo genera y del número de fotones emitidos de cada energía la cantidad relativa de cada elemento, permitiendo la identificación de los elementos que componen la muestra [107, 108].

Los fotones son captados por un detector de Si dopado con Li, generando un fotoelectrón que disipa su energía creando pares electrón-hueco, cuya cantidad es proporcional a la energía del fotón que incide sobre detector. Los impulsos generados son ampliados y clasificados según su energía. El espectro obtenido dependerá de la intensidad del haz de electrones, la concentración atómica, la sección transversal de ionización, el coeficiente de absorción de rayos X del material y la eficiencia del detector [109].

Se utilizó un detector SSD de *Oxford Instruments*, con dos voltajes de excitación del haz de electrones, 15 kV y 5 kV, para el análisis de la composición de las muestras.

5 Resultados y discusión

5.1 Selección de la capa semilla

La deposición de una capa semilla sobre el sustrato de vidrio es necesaria para favorecer la nucleación heterogénea y obtener películas densas y homogéneas. Sin embargo, dado que dicha capa no cumple una función adicional en su aplicación en celdas fotovoltaicas, salvo la de generar sitios de nucleación, se busca que no interfiera en el pasaje de la luz hacia la capa absorbente, y sea compatible con el procesamiento de las demás capas. En base a eso, se establecieron los siguientes requerimientos para la selección de la capa semilla:

- Película homogénea y de espesor delgado, entre 50 y 80 nm.
- Elevada transparencia.
- Temperatura de procesamiento no mayor a 300 °C.

Para la deposición de la capa semilla se empleó la técnica de rocío pirolítico estableciendo como variables de análisis la temperatura de deposición, la concentración de la solución y la cantidad de ciclos utilizados.

5.1.1 Perfilometría

La evaluación del espesor de las películas de las distintas capas semillas se realizó mediante un ensayo de perfilometría, cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Valores de espesor medidos de las distintas capas semillas.

Muestras	tperfilometro (nm)
S5 - 10 ciclos a 200°C	74
S10 - 10 ciclos a 200°C	78
S50 - 3 ciclos a 200°C	219
S50 - 3 ciclos a 300°C	191
S50 - 10 ciclos a 200°C	564
S50 - 10 ciclos a 300°C	374

Como primera aproximación de la deposición de la capa semilla, se utilizó la solución S50, con una concentración de ZnO de 50 mmol/L, realizando 10 ciclos de atomizado, a dos temperaturas diferentes, 200 °C y 300 °C. Si bien los espesores obtenidos, 564 nm a 200 °C y 374 nm a 300 °C, fueron superiores al requerido, se puede apreciar el efecto de la temperatura en el espesor. En concordancia con el comportamiento reportado en investigaciones previas [110, 111], se observa que un aumento en la temperatura trae aparejado una disminución en el espesor, que se puede atribuir a una disminución del transporte de masa hacia el sustrato y un aumento de la tasa de re-evaporación a mayores temperaturas [112].

La reducción de los ciclos de atomizado a 3, utilizando la solución S50, resultó en una evidente disminución del espesor (219 nm a 200 °C y 191 nm a 300 °C) debido a la menor cantidad de ciclos, y por ende menor volumen de solución depositado. Sin embargo, los espesores obtenidos eran mayores a los requeridos como capa semilla. La diferencia entre el espesor medido a 200 °C y a 300 °C no es tan significativa como para los 10 ciclos de atomizado.

Por último, se emplearon dos soluciones diluidas, con una concentración de ZnO de 5 mmol/L (S5) y de 10 mmol/L (S10), manteniendo la cantidad de ciclos de atomizado en 10 y una temperatura de deposición de 200°C. Como se puede observar en la Tabla 4.1, los espesores obtenidos (74 nm con S5 y 78 nm con S10) cumplen con el requisito de ser menores a 80 nm. Además, se puede apreciar el efecto de la molaridad del precursor sobre el espesor al compararlas con las películas para las cuales se utilizó la solución S50. Al reducir la concentración de la solución precursora, se obtienen menores espesores de película, a causa de una menor incorporación de iones de Zn^{+2} [113-116].

5.1.2 Espectroscopia UV-Vis

Para evaluar la transparencia de las distintas capas semillas depositadas se realizaron mediciones de transmitancia para longitudes de onda comprendidas entre los 200 - 1000 nm. En la Figura 5.1 se presentan los espectros obtenidos.

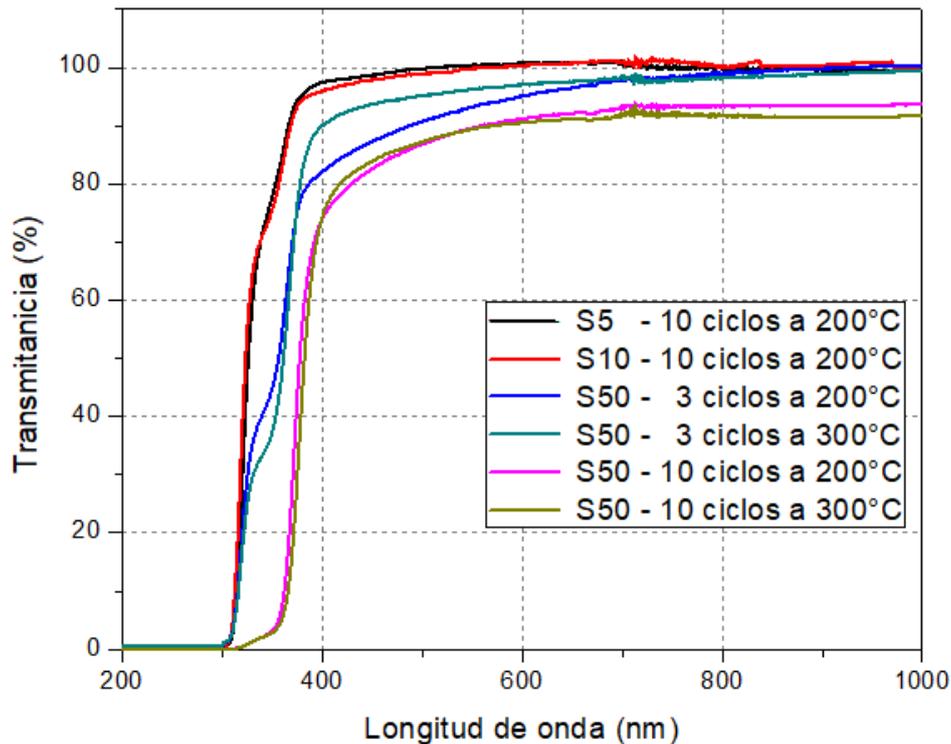


Figura 5.1 Espectros de transmittancia en función de la longitud de onda de las películas para la capa semilla.

Se puede apreciar que todas las capas semillas presentan una transmittancia superior al 80% en el rango del espectro visible. Al analizar los espectros, se observa una mayor transmittancia en las películas obtenidas con las soluciones S5 y S10, y de menor espesor, seguidas por las obtenidas con la solución S50 pero menor cantidad de ciclos de atomizados, que presentan espesores intermedios, y por último, las de menor transmittancia, en comparación a las anteriores, las depositadas con la solución S50 y la máxima cantidad de ciclos, que presentan los mayores espesores.

En particular, las capas semillas obtenidas a partir de las soluciones S5 y S10 presentan la mayor transmittancia, cercana al 100%, que se atribuye a la reducción en el espesor. También se podría deber a la reducción de la rugosidad de las películas depositadas con soluciones más diluídas ya que promueven una menor dispersión de la luz [117, 118].

A longitudes de onda menores a 400 nm, en el espectro ultravioleta, se observa una caída de la transmittancia correspondiente al borde de absorción de fotones con energía igual o superior a la energía del *band gap*. No obstante, la transmittancia no cae a cero

completamente, sino que se aprecia como una segunda caída. Este comportamiento es debido al espesor nanométrico de las películas [119]. La segunda caída se relaciona con el borde de absorción del sustrato, ~ 330 nm.

El corrimiento del borde de absorción hacia menores longitudes de onda que se observa en los espectros, se analizó obteniendo el E_{gap} de cada muestra. Los valores de E_{gap} fueron calculados a partir del modelo empírico de *Tauc*, desarrollado en la sección 4.4.3, a partir de la extrapolación de la parte lineal del gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs la energía del fotón ($h\nu$) hacia el eje de abscisas.

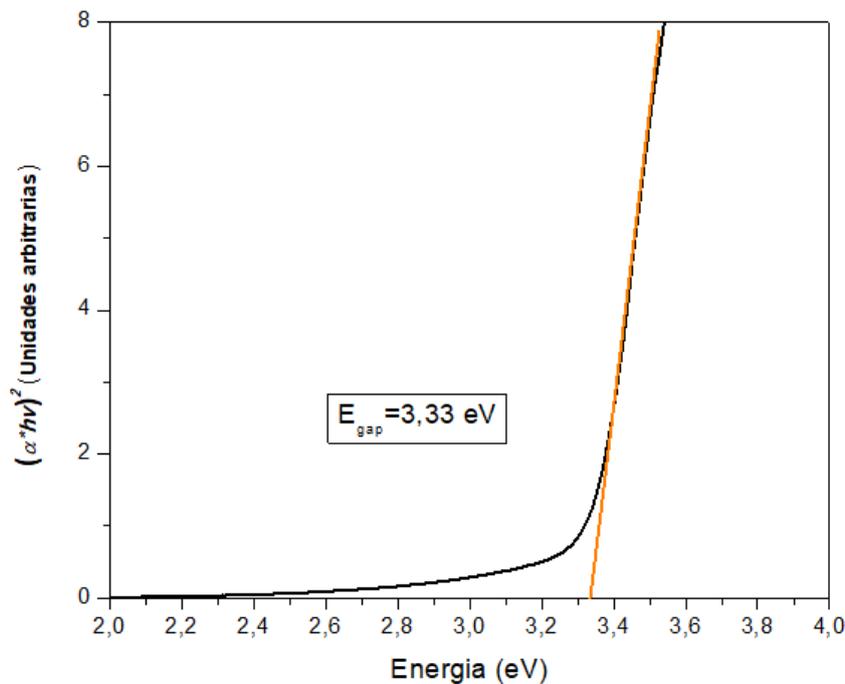


Figura 5.2 Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs Energía ($h\nu$) para el cálculo del E_{gap} mediante el modelo de *Tauc* para la muestra de la capa semilla S50 de 3 a 200°C.

Para la muestra depositada, por ejemplo, utilizando la solución S50 con 3 ciclos de atomizado a 200 °C, se obtuvo un valor de E_{gap} de 3,33 eV (Figura 5.2), que es acorde al reportado en la literatura para el ZnO [39, 120]. Sin embargo, se puede apreciar una caída suave hacia el cero en el eje de ordenadas, a diferencia de la caída más abrupta hacia la línea de absorción cero ($\alpha=0$) esperada en el modelo lineal de *Tauc*. Este comportamiento es frecuentemente observado en películas delgadas con espesores de escala nanométrica. Se ha relacionado a otros fenómenos que ocurren en paralelo como dispersión de la luz, absorción de sub-band gap, o la absorción de fases amorfas [121], que influyen en el

coeficiente de absorción, la posición de la línea de absorción cero, y por ende, en el valor calculado de E_{gap} .

Para corregir el valor de E_{gap} y hacerlo independiente de los efectos mencionados, se utilizan las siguientes correcciones del modelo de *Tauc* [121]. Se obtiene, primero, un α_{back} , que tendrá en cuenta la absorción por fases amorfas, sub-*band gap*, etc., ajustando al modelo de *Tauc* para un semiconductor indirecto ($\gamma = 2$ de la Ecuación 4.13). Para el cálculo del α_{back} se emplea la siguiente expresión:

$$\alpha_{\text{back}} = \frac{(m*hv+b)^2}{hv} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

donde m es la pendiente y b la ordenada al origen del ajuste lineal según el modelo para el intervalo de energías menores al punto de inflexión. En la Figura 5.3, se presenta el gráfico $(\alpha_{\text{exp}}*hv)^{1/2}$ vs hv , siendo α_{exp} el coeficiente determinado experimentalmente. A partir de dicho gráfico se obtienen los valores m y b (pendiente y ordenada al origen) del ajuste lineal para calcular α_{back} .

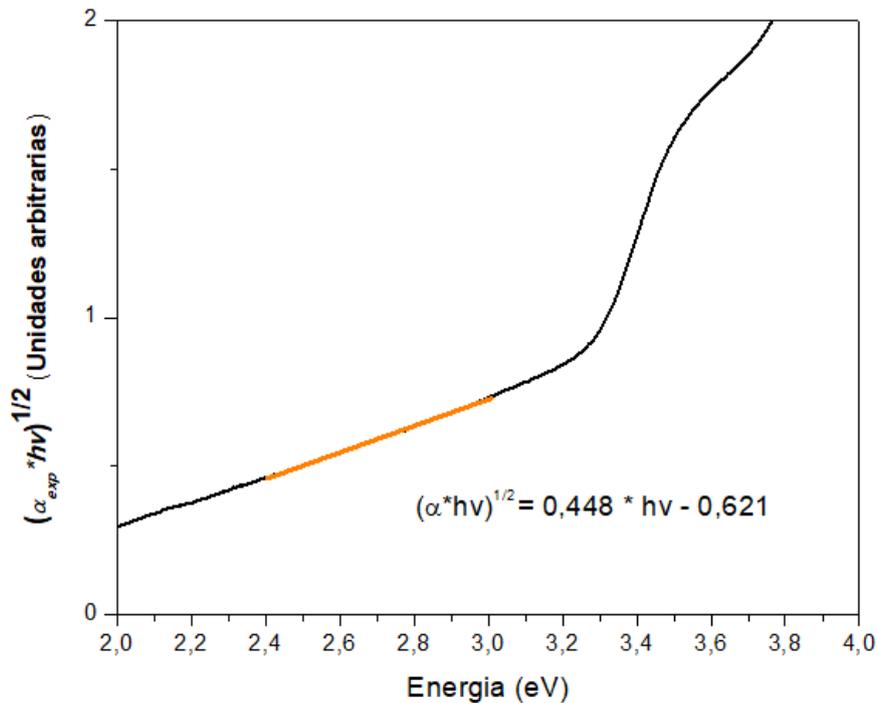


Figura 5.3 Gráfico $(\alpha_{\text{exp}}*hv)^{1/2}$ vs Energía (hv) para obtener los valores de la pendiente y ordenada al origen de la aproximación lineal para la corrección del coeficiente de absorción de la muestra de la capa semilla S50 de 3 a 200°C.

Luego, el $\alpha_{\text{corregido}}$ se obtiene de la diferencia entre el coeficiente de absorción obtenido a partir de los espectros de transmitancia, $\alpha_{\text{exp}} (\sim \ln(1/T))$, y el que incluye todos los efectos secundarios mencionados previamente, α_{back} . Finalmente, se vuelve a aplicar el modelo lineal de *Tauc* para semiconductores directos con el valor de $\alpha_{\text{corregido}}$, como se observa en la Figura 5.4.

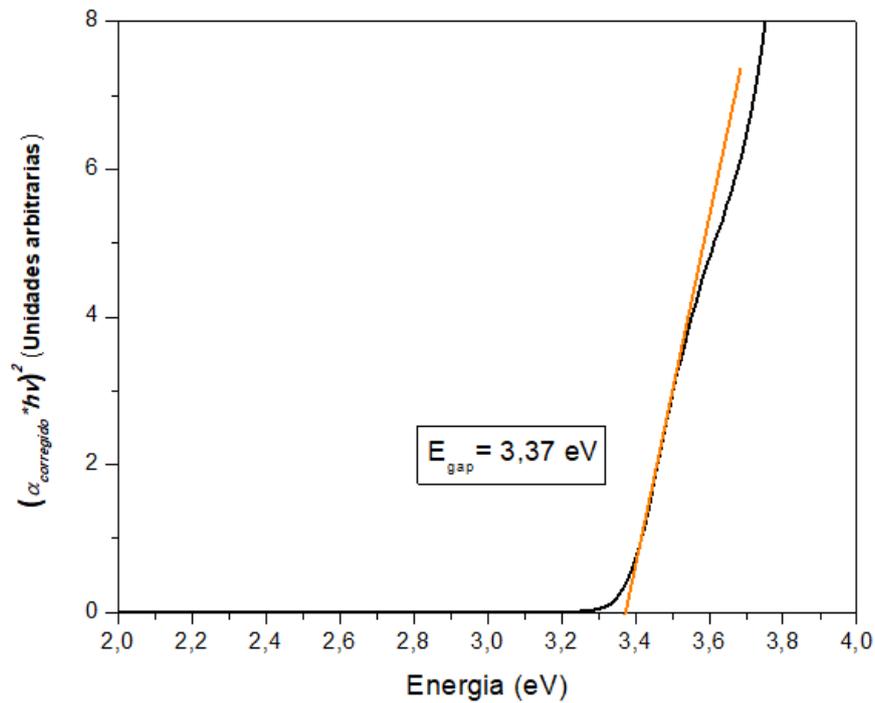


Figura 5.4 Gráfico $(\alpha_{\text{corregido}} \cdot hv)^2$ vs Energía (hv) para el cálculo del E_{gap} corregido mediante el modelo de Tauc para la muestra de la capa semilla S50 de 3 a 200°C.

A fines comparativos, se calcula el E_{gap} por medio del método que propone la deducción de la energía de *band gap* determinando la posición del máximo de la primera derivada ($dT/d\lambda$) del espectro de transmitancia [119]. A continuación, en la Tabla 5.2, se muestran los valores promedio, y sus desviaciones, obtenidos del E_{gap} a partir del modelo de *Tauc*, tanto con el α_{exp} como con el $\alpha_{\text{corregido}}$, y del método de la derivada primera para las diferentes capas semillas. Los valores promedio y sus desviaciones están calculados sobre un total de cuatro muestras.

Tabla 5.2 Valores promedios y desviaciones del E_{gap} para las distintas capas semillas.

	$E_{\text{gap}}^{(1)}$ (eV)	E_{gap} corregido ⁽¹⁾	$E_{\text{gap}}^{(2)}$
S5 - 10 a 200°C	3,39 ± 0,01	3,41 ± 0,01	3,41
S10 - 10 a 200°C	3,37 ± 0,01	3,40 ± 0,02	3,41
S50 - 3 a 200°C	3,33 ± 0,01	3,38 ± 0,01	3,39
S50 - 3 a 300°C	3,32 ± 0,02	3,37 ± 0,02	3,38
S50 - 10 a 200°C	3,33 ± 0,01	3,34 ± 0,01	3,35
S50 - 10 a 300°C	3,30 ± 0,01	3,31 ± 0,01	3,32

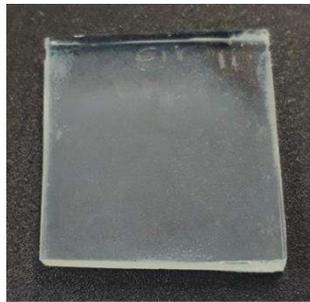
⁽¹⁾ Valores E_{gap} sin corregir y corregidos calculados mediante el modelo lineal de *Tauc*. ⁽²⁾ Valores de E_{gap} calculados por el método de la derivada primera.

Se puede observar una gran concordancia entre los valores corregidos obtenidos por el modelo lineal de *Tauc* y los cálculos por el método de la derivada primera. Además, los diferentes valores de E_{gap} obtenidos, con ambos métodos, para las distintas condiciones de las capas semillas se relacionan con el corrimiento de los bordes de absorción como se aprecia en la Figura 5.1. Las diferencias entre las energías *band gap* se podrían atribuir a cambios en las películas producto de los distintos parámetros de procesamiento. Los valores son acordes a los reportados en la literatura para varias técnicas de síntesis [39, 75, 120, 122, 123].

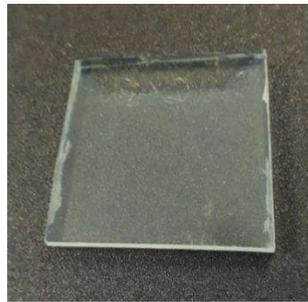
A partir de los resultados obtenidos, se seleccionó la solución S5 y condiciones de deposición, 10 ciclos a 200 °C, para la obtención de la película que cumple la función de capa semilla previo a la deposición por baño químico. Dicha elección se debe a que presenta un espesor dentro del rango establecido, elevada transparencia, cercana al 100%, y mayor E_{gap} , asegurando que no se reducirá el pasaje de la luz desde la capa ventana hacia la absorbente. Además, al ser la solución más diluida es la que menos precursores consume y resulta económicamente más eficiente.

5.2 Películas depositadas por CBD

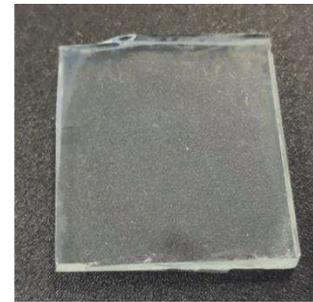
En la Figura 5.5 se muestran fotografías de las películas n-i-d ZnO y AZO depositadas por la técnica de baño químico.



a.1) n-i-d ZnO
Nanopolvo



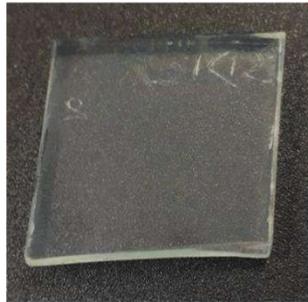
a.2) AZO - 2 mmol/L Al
Nanopolvo



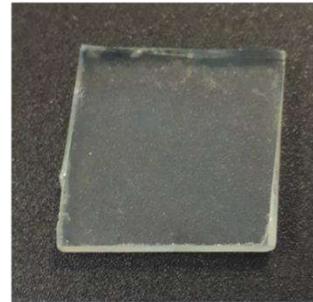
a.3) AZO - 3,5 mmol Al
Nanopolvo



b.1) n-i-d ZnO
Polvo Baker



b.2) AZO - 2 mmol/L Al
Polvo Baker



b.3) AZO - 3,5 mmol/L Al
Polvo Baker



c.1) AZO - Nanopolvo
Dopaje Gradual



c.2) AZO - Polvo Baker
Dopaje Gradual

Figura 5.5 Imágenes de las películas depositadas por la técnica CBD

Se puede observar que se obtuvieron películas macroscópicamente homogéneas, excepto para el dopado gradual con nanopolvo y polvo *Baker*, Figura 5.5 c.1 y c.2, respectivamente. En dichas imágenes se aprecia que el depósito no cubre el sustrato completamente, sino que la película se deposita en algunas zonas solamente. La no homogeneidad de dichas películas puede ser atribuida a una incorporación no efectiva de la solución dopante debido a que en la superficie de la solución base durante la deposición se forma una película por la precipitación de coloides en la interfaz solución-aire. Al ser la solución dopante dosificada con una micro-pipeta, es posible que parte de la solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y citrato quede retenida en dicha película. Como consecuencia no se alcanza la cantidad de citrato utilizada en las películas dopadas con una concentración constante de Al, en las cuales si se observan depósitos homogéneos, Figura a.2, a.3, b.2 y b.3. Por esta razón, no se tendrán en cuenta las películas dopadas gradualmente para su caracterización.

5.3 Caracterización de las películas

5.3.1 Perfilometría

La medición de los espesores de las películas dopadas y sin dopar obtenidas por CBD se realizó mediante perfilometría. En la Tabla 5.3 se presentan los resultados obtenidos con los dos precursores utilizados. Cabe aclarar que a los valores obtenidos directamente del ensayo se les resta el espesor de la capa semilla empleada (74 nm) con el fin de determinar el espesor obtenido por CBD.

Tabla 5.3 Espesores de películas obtenidas por CBD.

Muestras		tperfilometro (nm)
Polvo Baker	n-i-d ZnO	746
	AZO - 2 mmol/L Al	706
	AZO - 3,5 mmol/L Al	1004
Nanopolvo	n-i-d ZnO	1106
	AZO - 2 mmol/L Al	1060
	AZO - 3,5 mmol/L Al	626

Al comparar los resultados se observa, para el caso n-i-d ZnO y AZO (2 mmol/L de Al³⁺), que los espesores obtenidos con el polvo *Baker* son menores que los obtenidos con el nanopolvo. En cambio, las películas AZO (3,5 mmol/L de Al³⁺) con nanopolvo presentan un espesor considerablemente menor a las depositadas con polvo *Baker*.

A partir de los resultados obtenidos, se evidencia una mayor variación en el espesor en las películas con las concentraciones de aluminio más elevadas. Sin embargo, dado que la técnica utilizada permite conocer el orden de magnitud del espesor, sería necesario un estudio más detallado para confirmar el efecto del dopado sobre el espesor.

En la Figura 5.6 se muestra el perfil obtenido para cada una de las muestras. Se puede observar que las películas obtenidas con el Polvo *Baker* presentan un perfil homogéneo y suave, con baja rugosidad superficial. Mientras que las películas depositadas a partir del nanopolvo, en especial la n-i-d ZnO, muestran una mayor rugosidad. Cabe aclarar que los datos obtenidos entre los 1000 – 2500 nm aproximadamente no se tiene en cuenta para el análisis debido a que es la zona se finaliza el ataque químico y se forma un borde con la película que no es homogéneo.

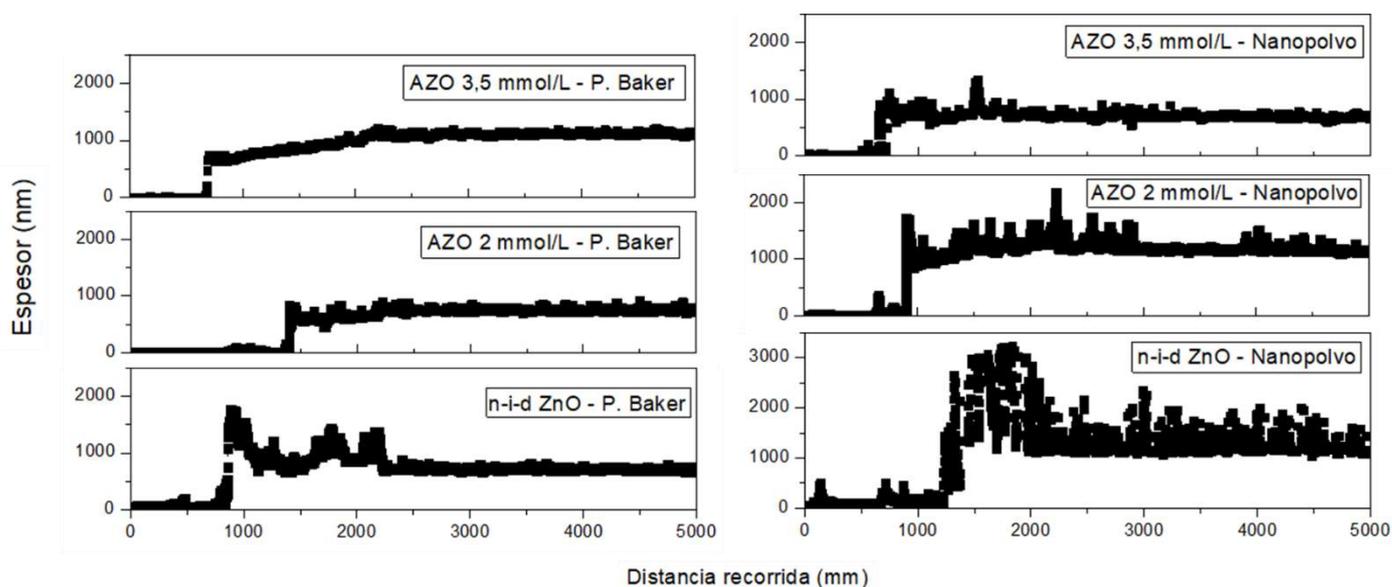


Figura 5.6 Perfilometría de las películas n-i-d ZnO y AZO (2 y 3,5 mmol/L) con los dos precursores utilizados, Polvo Baker y nanopolvo.

5.3.2 Propiedades eléctricas

La resistencia de hoja promedio (R_{sh}) y su desviación, para caracterizar las propiedades eléctricas de las películas, se muestran en la Tabla 5.4. Se presentan los resultados obtenidos sobre las películas luego de ser depositadas por la técnica CBD (post CBD) y posterior a la aplicación del tratamiento con luz UV (post tratamiento UV).

Tabla 5.4 Valores promedio de resistencia de hoja medidos utilizando el método de *Vander Pauw* de las películas, luego del CBD, y después de aplicar el tratamiento con luz UV.

Muestras		R_{sh} – Post CBD [K Ω /sq]	R_{sh} – Post Tratamiento UV [Ω /sq]
Polvo Baker	n-i-d ZnO	325 \pm 50	996 \pm 241
	AZO - 2 mmol/L Al	210 \pm 56	466 \pm 256
	AZO - 3,5 mmol/L Al	216 \pm 55	473 \pm 23
Nanopolvo	n-i-d ZnO	469 \pm 71	729 \pm 418
	AZO - 2 mmol/L Al	573 \pm 26	334 \pm 154
	AZO - 3,5 mmol/L Al	302 \pm 42	1892 \pm 35

*Los valores promedios post CBD están calculados sobre una total de cuatro muestras en cada caso. Para el cálculo de los valores post tratamiento UV se realizaron tres medidas en cada muestra, y luego con el promedio de cada una se realizó el promedio final entre las cuatro muestras para cada caso.

En primer lugar, se puede observar que los valores R_{sh} post CBD para ambos precursores están dentro del mismo orden de magnitud. En la mayoría de los casos, la resistencia de las películas no dopadas y dopadas obtenidas con el polvo Baker resultan ligeramente inferiores a la de las películas con nanopolvo.

Al analizar los resultados obtenidos para las películas depositadas utilizando como precursor de ZnO el polvo Baker se puede apreciar una disminución de la resistencia al dopar las películas con Al. El dopado con una solución de mayor concentración (3,5 mmol/L) de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como fuente de Al no produce un cambio significativo en la conductividad, sino que se mantiene prácticamente igual que al dopar con la solución con 2 mmol/L de $Al(NO_3)_3$. Dichos resultados difieren de los obtenidos por Fuchs *et al.* [76] y Liu *et al.* [74]. Ambos autores evidenciaban una caída de la conductividad para concentraciones de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ mayores a 2 mmol/L, cuando se añadía como sólido directamente a la solución base (ZnO e hidróxido de amonio). Que la resistencia no haya aumentado prácticamente con la mayor incorporación de Al se debe a la disolución y reacción previa del $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ con citrato de amonio para formar una solución dopante que luego es incorporada a la solución base. Como se mencionó anteriormente el citrato de amonio es un agente complejante del Al^{3+} , que permite la incorporación de soluciones con mayor concentración sin la precipitación de hidróxidos de aluminio. Elevadas concentraciones de $[Al(OH)_4]^-$ generan un cambio en la morfología de las películas, de una estructura columnar a una tipo plaqueta, que trae aparejada una caída en la conductividad. Por la tanto, al emplear una solución dopante con citrato se evitaría dicho cambio de morfología y caída de la conductividad. Estos resultados son similares a los reportados por Liu *et al.* utilizando como agente complejante ácido cítrico [74].

En el caso de las resistencias de hoja medidas en las películas depositadas con nanopolvo se observa que las películas AZO dopadas con 2 mmol/L de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ presentan una resistividad algo mayor que las no dopadas. Si bien se esperaría que con el dopaje la resistencia disminuya [74-76], la diferencia cae dentro del error experimental y la dispersión de los resultados. No obstante, en las películas AZO dopadas con una concentración de 3,5 mmol/L de Al^{3+} la R_{sh} es menor al de las películas n-i-d ZnO y AZO

2 mmol/L de Al. Por lo tanto, la implementación de una solución dopante permite aumentar la concentración de Al incorporada mejorando la conductividad.

Con la aplicación del tratamiento con luz UV se evidencia una disminución de la resistencia de hoja de tres órdenes de magnitud en casi todas las películas. Se comprueba de esta forma que la aplicación de luz UV como alternativa a un post tratamiento de recocido para mejorar la conductividad de las películas es efectivo. Además, la temperatura de las películas durante la irradiación no superó los 150°C, posibilitando su implementación sin riesgo de afectar a las demás películas que componen las celdas solares de CIGS y CZTS, que se degradan aún a las temperaturas de recocido (~ 500 °C) utilizadas habitualmente.

Al comparar los resultados post tratamiento UV para cada precursor se puede observar que en las películas obtenidas con Polvo Baker se observa un comportamiento igual a los resultados obtenidos post CBD. Mientras que en las películas depositadas con nanopolvo, las películas dopadas con 3,5 mmol/L de Al³⁺ presentan la mayor R_{sh} y las dopadas con 2 mmol/L de Al es la menor de todas a la inversa de lo que sucede en las mediciones post CBD.

Finalmente, en la Figura 5.6 se presentan los valores de resistividad obtenidos a partir de los resultados de la resistividad de hoja y espesores de las distintas películas. Se puede apreciar que los valores de resistividad obtenidos luego de la aplicación del tratamiento con luz UV se encuentran, en su mayoría, en el orden de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Para que una película actúe como capa ventana en las celdas solares de película delgada se propone que su conductividad debe ser al menor del orden de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Por lo tanto, las películas obtenidas en este trabajo presentan una conductividad adecuada para cumplir dicha función.

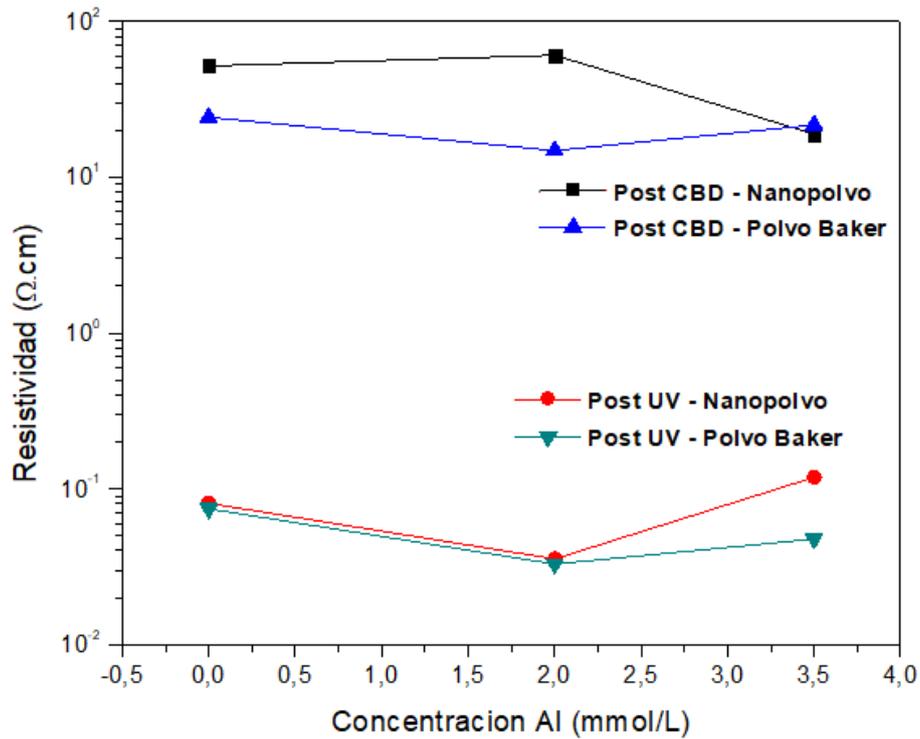


Figura 5.7 Resistividad de las películas en función de la concentración de Al

5.3.3 Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 5.7 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas depositadas por CBD, tanto dopadas como no dopadas con los dos precursores empleados. Las muestras presentan una transmitancia superior al 80% en el rango desde los 400 a los 1000 nm, a excepción de la muestra n-i-d ZnO obtenida con nanopolvo. El espectro de esta última evidencia una disminución notable de la transmitancia, siendo menor al 80% a partir de los 560 nm. Las películas AZO dopadas con una concentración de 3,5 mmol/L de Al^{3+} poseen las mayores transmitancias, superiores al 85% en casi la mayor parte del espectro visible.

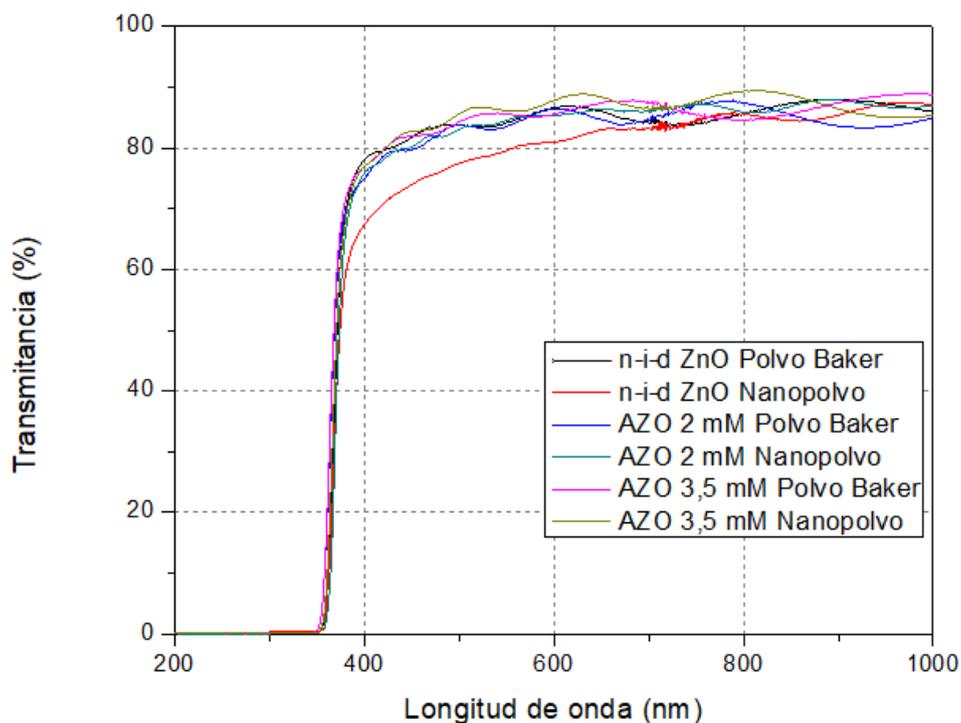


Figura 5.8 Espectros de transmitancia en función de la longitud de onda de las películas obtenidas mediante CBD.

Los espectros de transmitancia de las películas AZO y n-i-d ZnO con Polvo *Baker* presentan mayores fenómenos de interferencia, relacionados con las características y calidad de las películas [124]. Indican que las películas tienen un espesor uniforme y una superficie suave, con baja rugosidad [74]. La menor transmitancia de la película n-i-d ZnO con nanopolvo se podría atribuir, entonces, a la posible dispersión de luz debido a una mayor rugosidad superficial [125]. Esta suposición concuerda con el perfil obtenido por perfilometría (Figura 5.6), donde se observa la mayor rugosidad de dicha película. De todos modos, para corroborar esto se deberían realizar ensayos específicos para medir la rugosidad superficial.

Además, se puede apreciar el borde de absorción de las películas depositadas con la caída abrupta de la transmitancia en longitudes de onda correspondientes al espectro ultravioleta. Para su análisis se obtiene la energía del *band gap* (E_{gap}) de las distintas películas. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados obtenidos a partir del modelo de *Tauc* y el método de la posición del máximo de la primera derivada ($dT/d\lambda$). Los valores obtenidos por ambos modelos presentan gran concordancia. En este caso, a diferencia de las películas de las capas semillas, no se utiliza la corrección del modelo de *Tauc*, α_{back} ,

ya que las curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ presentan una caída abrupta hacia la línea de absorción cero ($\alpha=0$) esperada en el modelo lineal de *Tauc*.

Tabla 5.5 Valores promedios y desviaciones del E_{gap} para las distintas películas depositadas por CBD.

Muestras		$E_{\text{gap}}^{(1)}$ (eV)	$E_{\text{gap}}^{(2)}$ (eV)
Nanopolvo	n-i-d ZnO	3,37 ± 0,01	3,37
	AZO - 2 mM Al	3,36 ± 0,02	3,37
	AZO - 3,5 mM Al	3,38 ± 0,01	3,38
Polvo Baker	n-i-d ZnO	3,38 ± 0,01	3,37
	AZO - 2 mM Al	3,41 ± 0,02	3,41
	AZO - 3,5 mM Al	3,42 ± 0,01	3,41

⁽¹⁾ Valores E_{gap} calculados mediante el modelo lineal de *Tauc*, sobre un total de cuatro muestras. ⁽²⁾ Valores de E_{gap} calculados por el método de la derivada primera.

Los valores obtenidos son acordes a los reportados en la literatura [50, 74, 75]. En las películas obtenidas con *Polvo Baker* se puede apreciar un ligero aumento del E_{gap} con la concentración de Al. Se puede atribuir al efecto *Burstein-Moss*, que describe un corrimiento del borde de absorción hacia menores longitudes de onda con el aumento de la concentración de portadores. Por el contrario, en las películas depositadas con nanopolvo no se observa un cambio con el dopaje. En el caso de las muestras dopadas con 2 mmol/L de Al, si, además, se tiene en cuenta que la resistencia de hoja post CBD de dichas películas es la mayor de la serie con nanopolvo (Tabla 5.4), la causa en ambos casos podría estar relacionada a la concentración de portadores.

5.3.4 Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos para las distintas películas de ZnO depositadas mediante CBD se presentan en la Figura 5.8.

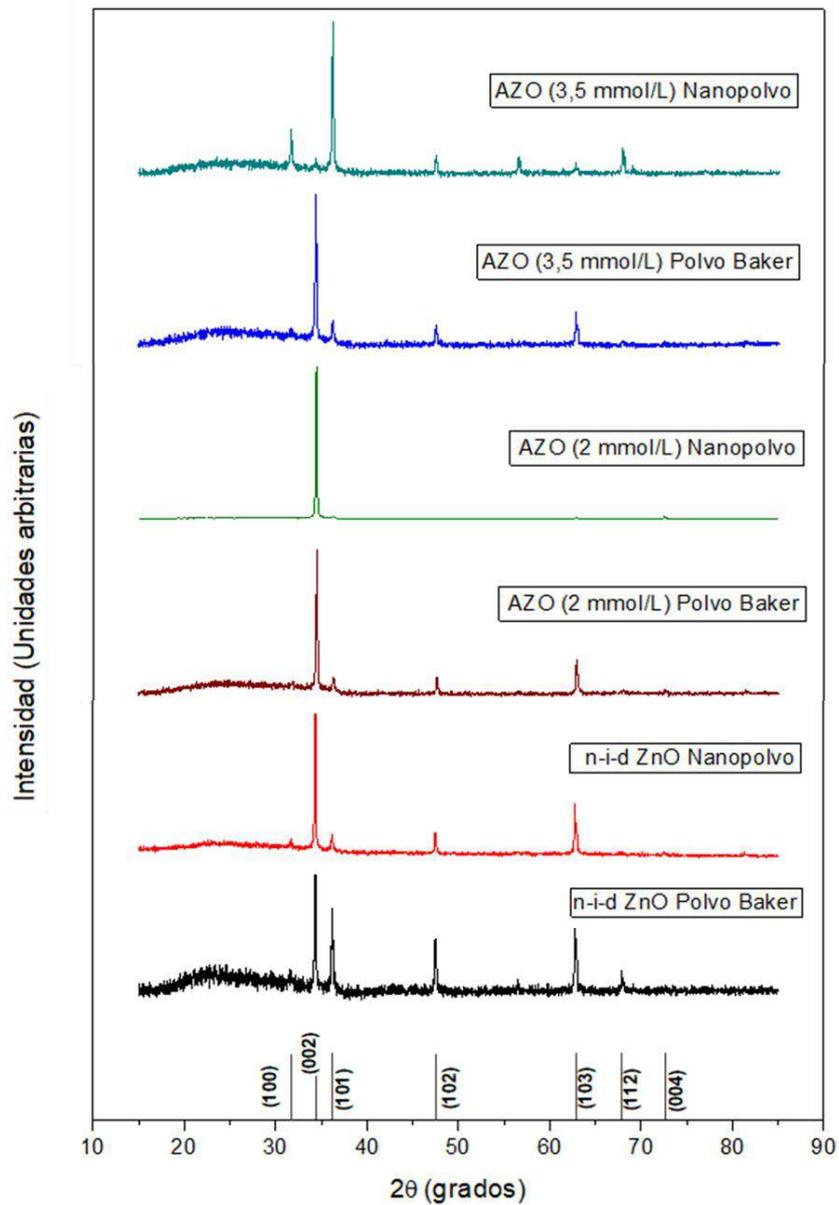


Figura 5.9 Difractogramas de las películas de ZnO y AZO.

Los patrones de DRX presentan picos de difracción correspondientes al ZnO hexagonal (PDF 00-005-0664). En todas las películas, excepto la AZO 3,5 mmol/L con nanopolvo, se observa una mayor difracción del plano (002) a 34,4°, indicando un crecimiento preferencial de los granos a lo largo del eje c (perpendicular al sustrato). En los

difractogramas de las películas n-i-d ZnO se identificaron los picos de los tres planos principales del ZnO, (100) a $31,75^\circ$, (002) a $34,44^\circ$ y (101) a $36,25^\circ$. Se observan, también, otros picos correspondientes al ZnO: (102) a $47,54^\circ$, (103) a $62,87^\circ$ y (112) a $67,91^\circ$.

Las películas AZO depositadas con Polvo *Baker*, para ambas concentraciones de aluminio, muestran una disminución de los picos de los planos (101), (102) y (103) en comparación con la película n-i-d de ZnO con el mismo precursor. El plano de mayor difracción sigue siendo (002). La muestra AZO 2 mmol/L con nanopolvo presenta una señal en el plano (002) casi exclusivamente (se puede observar un pequeño pico a los $72,61^\circ$ correspondientes al plano (004)). La mayor difracción de dicho plano en estas películas dopadas se puede atribuir a la absorción de los iones metálicos, Al^{3+} , de forma preferencial en el plano (002) debido a que se ha estudiado que presenta carga negativa [126]. No se evidencian corrimientos de los picos principales en ninguno de los casos analizados.

En el difractograma de la película AZO 3,5 mmol/L depositada con nanopolvo se puede observar que, a diferencia de las demás películas, el plano de mayor difracción es el (101). Mientras que la difracción del plano (002) es el menor de todos. Dicho resultado es inesperado ya que no ha sido reportado este cambio en el crecimiento en la bibliografía y en los trabajos donde se depositan películas AZO por CBD se exhibe el predominio de la difracción del plano (002) [73-75]. No obstante, la mayor intensidad que presenta el plano (101) coincide con el orden de intensidad que marca la cartilla analizada. Además, se observan los demás picos correspondientes a los planos de difracción característicos del ZnO: (100), (102), (103) y (112). Para encontrar una explicación al cambio en el patrón de difracción sería necesario realizar un estudio más detallado y con mayor cantidad de repeticiones que excede el objetivo del presente trabajo.

5.3.5 Espectroscopia Raman

En la Figura 5.9 se presentan los espectros *Raman* de las películas de ZnO y AZO, obtenidas por deposición por baño químico, en el rango $200-1650\text{ cm}^{-1}$ empleando un láser de 514 nm.

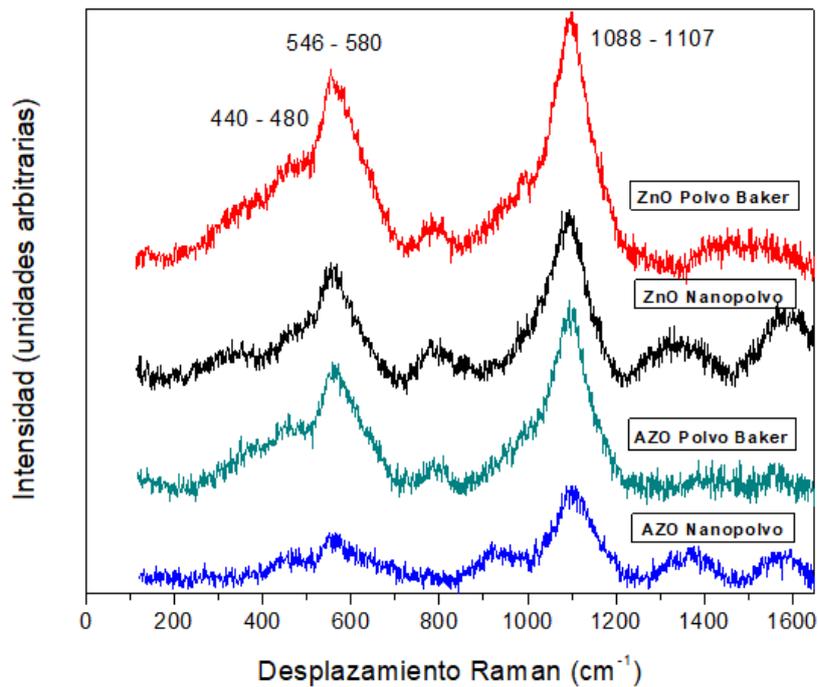


Figura 5.10 Espectros *Raman* para las películas de ZnO y AZO depositadas por baño químico, utilizando como precursor de óxido de zinc Polvo *Baker* y nanopolvo.

En las cuatro películas se destacan dos bandas de mayor intensidad, con picos anchos que se encuentran entre $546\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ y $1088\text{-}1107\text{ cm}^{-1}$. El primero está asociado con los modos de vibración A_1 (LO), el cual se encuentra entre $571\text{-}579\text{ cm}^{-1}$ [127-129], y E_1 (LO), que se encuentra a $583\text{-}591\text{ cm}^{-1}$ [129-131]. En el óxido de zinc se encuentran estos dos modos LO (óptico longitudinal) que por su posición cercana y por tener diferentes reglas de selección de polarización generalmente ambos picos forman una sola banda, conocida como la banda LO [129]. La banda LO, se relaciona con la presencia de defectos como vacancias de oxígeno y zinc intersticial. La amplitud del pico es característico de películas de ZnO depositados por CBD y ha sido previamente reportado por otros autores [132, 133].

El segundo pico, $1088\text{-}1107\text{ cm}^{-1}$, está asignado a modos de vibración LO de segundo orden [134, 135]. Además se puede observar una señal de baja intensidad entre $440\text{-}480\text{ cm}^{-1}$, al costado del pico a $546\text{-}580\text{ cm}^{-1}$, que si bien no corresponde a un modo particular de vibración, tiene contribución del modo E_2 , cuya banda se encuentra en 437 cm^{-1} [131]. Los picos a 780 cm^{-1} , para ambas muestras sin dopar y AZO con Polvo Baker, y a 925

cm^{-1} para la muestra AZO con nanopolvo, se descartan ya que están asociados al sustrato de vidrio y a impurezas [136, 137].

5.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de algunas de las películas de n-i-d ZnO y dopadas con Al, se muestran en las micrografías superficiales de la Figura 5.10 obtenidas por FESEM.

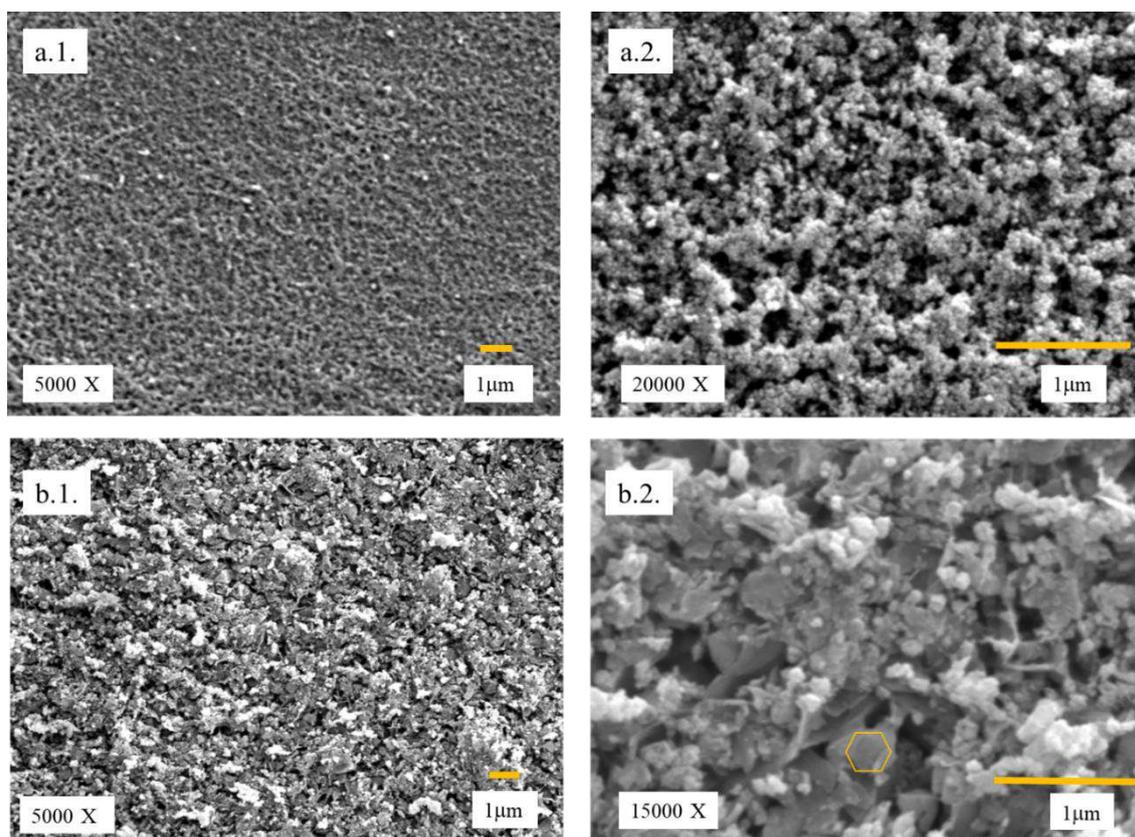


Figura 5.11 Micrografías obtenidas por FESEM de a) n-i-d ZnO con polvo Baker, con aumentos de 5000 X (a.1.) y 20000 X (a.2.); y b) AZO (3,5 mM) con nanopolvo, con aumentos de 5000 X (b.1.) y 15000 X (b.2.).

En las micrografías se puede observar que se obtuvieron películas compactas y homogéneas, sin poros ni grietas. La película n-i-d de ZnO (Figura 5.10 a), utilizando como precursor el polvo Baker, presenta una microestructura con agregados más pequeños. No se observa con estos aumentos la estructura hexagonal característica del ZnO. Mientras que las micrografías de la película AZO (Figura 5.10 b) revelan una estructura de mayor tamaño, y se visualizan algunos granos con estructura más hexagonal. También, se pueden apreciar precipitados de menor tamaño.

Se podría decir que se observa un cambio de la morfología a partir de las micrografías de la Figura 5.10. Sin embargo, sería necesario contar con las imágenes de todas las condiciones estudiadas para saber si el cambio es debido al precursor utilizado, y que influencia tiene el dopaje con aluminio. Esto no fue posible debido a no contar con un SEM operativo en la ciudad.

Micrografías tomadas de la sección transversal de las películas no aportaron información adicional ni permitieron observar el crecimiento preferencial en columnas.

5.3.7 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Las películas depositadas fueron caracterizadas mediante la técnica EDS con el fin de determinar cualitativamente su composición química. En la Figura 5.11 se presentan los resultados obtenidos de una de las películas n-i-d de ZnO para los dos voltajes utilizados, 15 kV y 5 kV.

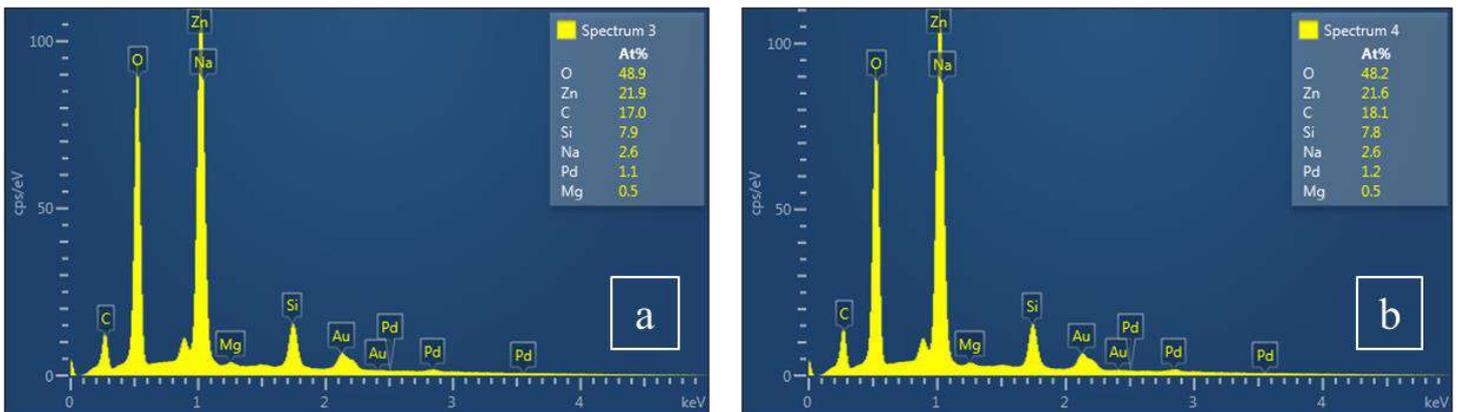


Figura 5.11 Espectros de EDS obtenidos para la película n-i-d de ZnO con polvo Baker utilizando un voltaje de 15 kV (a) y 5 kV (b).

En los espectros de EDS se puede observar la presencia de los elementos de interés Zn y O. A su vez, se denota la presencia de silicio (Si), sodio (Na), y magnesio (Mg) que se atribuyen a de la excitación de los elementos del sustrato de vidrio, y de oro (Au) y paladio (Pd) por el metalizado previo de las muestras. Las trazas de carbono (C) que se observan son producto de uno de los precursores utilizados, citrato de amonio. No se observa una diferencia marcada en la composición química, en porcentaje atómico, para ambos voltajes. Por lo tanto, el 48% de O presente es posible que se deba no solo a la excitación

de este elemento presente en la película depositada, sino también al del vidrio empleado como sustrato, alejándose de la relación estequiométrica esperada para la película de ZnO depositada.

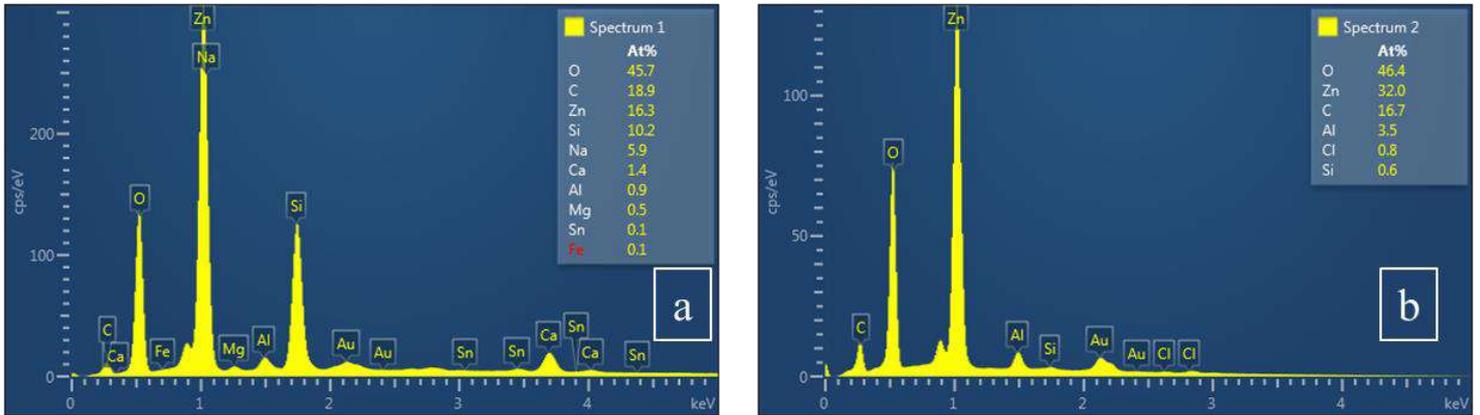


Figura 5.12 Espectros de EDS obtenidos para la película AZO (3,5 mM de Al) con nanopolvo utilizando un voltaje de 15 kV (a) y 5 kV (b).

En la Figura 5.12 se muestran los resultados obtenidos para una de las películas dopadas con aluminio. Se puede observar, la presencia de Al, además del Zn y O, para ambos voltajes. En este caso, se aprecia una diferencia en los elementos excitados y su porcentaje atómico entre el espectro obtenido con un voltaje de excitación del haz de electrones de 15 kV y el obtenido con uno de 5 kV. Al reducir el voltaje utilizado la profundidad de penetración de los electrones incidentes en la muestra, que producen la fluorescencia de los elementos químicos presentes, se reduce. Por lo tanto, las señales de los elementos Si, Na, Ca, Mg y Fe atribuidas al sustrato de vidrio decrecen, permitiendo observar un espectro más cercano a la composición de la película depositada.

Las películas analizadas por EDS presentan espesores similares, ~ 740 nm para la película n-i-d ZnO y ~ 620 nm para la película AZO. Dado que en el caso de la película n-i-d ZnO no se observa Al (Figura 5.11), incluso con el menor voltaje, se podría asegurar que el Al que se detecta es propio de la película y no proveniente del sustrato de vidrio (Sección 4.1). Por esta razón, se confirma la incorporación efectiva de aluminio en las películas dopadas.

Con un voltaje de 5 kV (Figura 5.12 b), se obtiene, en porcentaje atómico, un 46,4% de O y un 32,0% de Zn. Si bien todavía se observa la presencia de Si, lo cual indica que hay

una excitación de los elementos del sustrato como el O, la relación Zn/O se acerca más a la relación estequiometría de la fórmula ZnO.

6 Análisis de costos

A nivel comercial, la producción de módulos solares de película delgada (CIGS y CdTe) se realiza únicamente en Japón, Alemania, China, Corea del Sur, Estados Unidos y Suiza. El proceso de manufactura se lleva a cabo mediante una línea de producción continua y automatizada, donde los equipos se ubican siguiendo el orden de deposición de cada una de las películas que componen el módulo fotovoltaico. Todos los equipos utilizados en la fabricación de las celdas se comercializan de forma conjunta, como una línea de producción completa que se adapta a las necesidades de cada empresa. En algunos casos son las mismas empresas las que los diseñan.

Se compararán los costos de producción que tendrían las películas AZO, para ser empleadas como ventanas transparentes, depositadas por CBD y por la técnica que se utiliza hoy en día a nivel industrial, el *sputtering*. Se asume que con ambas técnicas las características de las películas son las mismas. El análisis es realizado usando los parámetros de deposición de la técnica CBD empleados en el laboratorio.

Los datos para obtener el costo de producción de las películas por CBD toman como referencia los costos asociados a la producción de la capa buffer de CdS utilizadas en las celdas CIGS que se realiza a escala industrial por CBD, ya que el equipamiento a utilizado sería el mismo.

Los costos asociados a la deposición mediante *sputtering* de la películas AZO y CBD de la capa *buffer* de CdS fueron obtenidos a partir del informe “*Photovoltaic (PV) Module Technologies*” realizado por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) del Departamento de Energía de los Estados Unidos [138]. Los cálculos de los costos están realizados tomando como referencia la fabricación de módulos con un 15% de eficiencia (160 W), de 1,65 m x 0,65 m, para una planta con un volumen anual de producción de 900 MW.

Para la obtención de los costos de producción de la película AZO por CBD se asumieron los costos de depreciación (equipos) y mantenimiento iguales a los de la capa *buffer* de CdS ya que se trata del mismo proceso y equipamiento.

En cuanto a los servicios, el mayor requerimiento del proceso es energía eléctrica. Dado que el tiempo de deposición, y por ende de consumo de energía, de la capa de CdS es de

10 minutos mientras que el de la capa AZO es de 60 minutos, para el cálculo del costo de servicios se consideró dicha diferencia.

Para la estimación del costo de materias primas es necesario conocer tanto que reactivos se utilizan como la cantidad. La cantidad de materia prima que se utiliza en el baño químico depende de las concentraciones de reactivos y el volumen de la solución que se realiza. Como esos datos son propios de cada empresa, para estimar el costo de las materias primas se estimó el costo de la solución para depositar la película AZO y el de una solución para la deposición de la capa de CdS, a nivel laboratorio y con mismo volumen. En la Tabla 6.1 se muestra el cálculo de los costos asociados a las soluciones CdS y AZO utilizadas en el laboratorio. Como resultado se obtuvo que la solución de CdS es un 57,2% más costosa que la de AZO. Dicho porcentaje se utilizó para modificar el dato que se tenía del costo de materias primas de la capa *buffer*.

Tabla 6.1 Costos de las soluciones CdS y AZO a escala laboratorio.

Solución	Reactivos	Cantidad para 250 mL	Costos (USD)	Total (USD)
CdS	CdSO ₄	0,078 gr	0,3	22,58
	CS(NH ₂) ₂	0,095 gr	0,27	
	NH ₄ OH	108,59 cm ³	21,67	
	Agua bi-distilada	141,41 cm ³	0,34	
AZO	ZnO	1,018 gr	1,45	9,65
	NH ₄ NO ₃	1, 00 gr	0,12	
	Citrato de amonio	0,178 gr	0,21	
	NH ₄ OH	35,5 cm ³	0,27	
	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,153 gr	7,08	
	Agua bi-distilada	214,5 cm ³	0,52	

*Los precios de los reactivos, a excepción del agua bi-distilada, se obtuvieron de la página de Sigma-Aldrich al día 30/10/2022.

El costo de mano de obra se consideró igual al obtenido para la película de CdS. Si bien en la deposición de la capa *buffer* se utiliza cadmio, que es tóxico, la protección que deben usar los trabajadores durante este proceso no difiere en gran medida de la necesaria al trabajar con hidróxido de amonio que se utiliza en la solución de la película AZO.

Además, al requerir la deposición de la película AZO más tiempo, los costos asociados a la protección por el uso cadmio se verían compensados por el mayor tiempo de mano de obra requerido.

En la Figura 6.1 se presentan los costos de manufactura por módulo de la película AZO depositadas por CBD y *sputtering*.

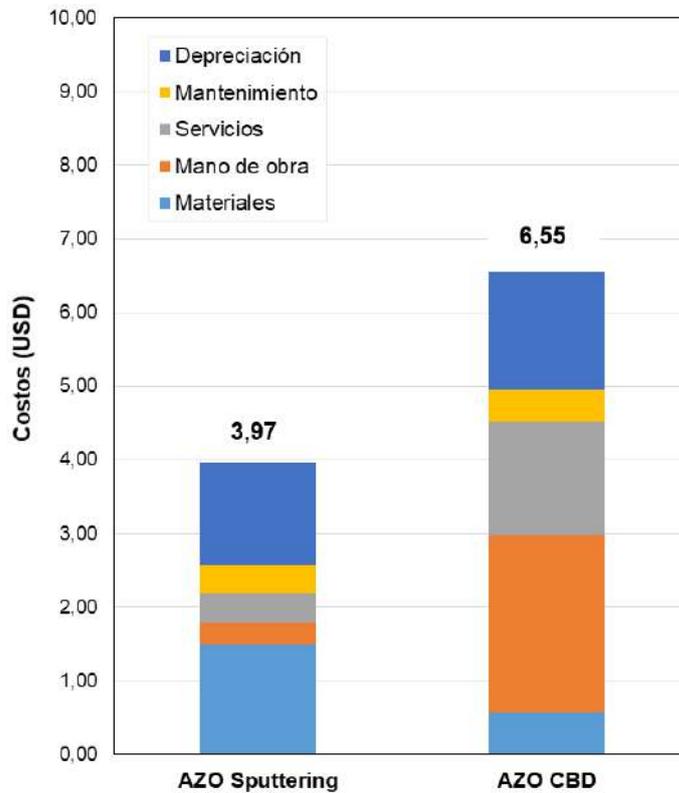


Figura 6.1 Costos de producción de la película AZO depositada por Sputtering y por CBD.

Se puede apreciar que los costos de producción de la capa ventana mediante CBD son considerablemente superiores a los del *sputtering*, siendo un 65% más costoso la deposición con la técnica en solución. Si se compara la estructura de costos (Figura 6.2) se observa que los mayores costos del CBD son en los servicios y la mano de obra. En el primer caso, la diferencia radica en el tiempo de deposición de una hora al utilizar la técnica de CBD hace que los costos de energía eléctrica sean elevados. El mayor requerimiento de mano de obra se debe, en parte, a la preparación y control de la solución que deben estar en rangos determinados para que tenga lugar la deposición de la película.

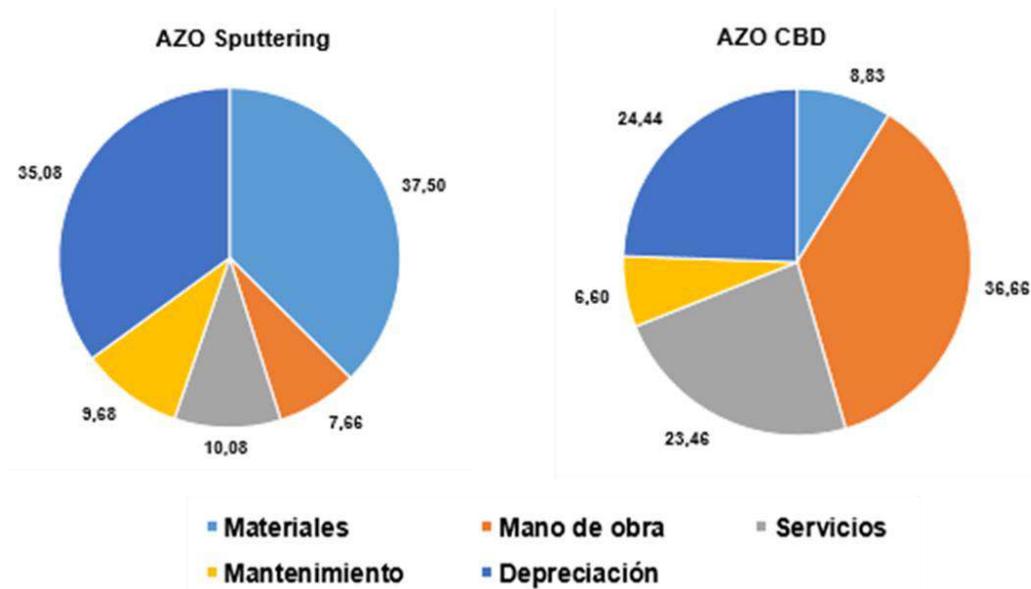


Figura 6.2 Costos totales relativos de AZO Sputtering y AZO CBD.

Hay que tener en cuenta que en la realidad la conductividad de las películas luego del CBD no cumple con las requeridas para su implementación en una celda solar. Por lo tanto, habría que sumarle el costo por el tratamiento con luz UV para que las propiedades eléctricas sean aceptables, elevando más los costos de producción.

La implementación de una técnica en solución usando una extrapolación de los parámetros de laboratorio, como alternativa al *sputtering*, no es viable desde el punto de vista económico. El desarrollo de una solución, que posibilite una deposición más rápida, y mejoras tecnológicas en el equipamiento, que permitan sobre todo reducir la mano de obra, podrían llevar a una reducción de costos para convertirse en una alternativa viable.

A escala laboratorio, la deposición de capas ventada mediante CBD se vuelve una alternativa viable ya que es posible realizarla con equipos e instrumentos accesibles que se encuentran comúnmente en un laboratorio. Además, como se puede observar en la Figura 6.2, en el caso del *sputtering* el equipamiento y la materia prima son los mayores costos. Por lo tanto, para depositar la capa ventada con el fin de estudiar posibles mejoras o cambios en las restantes películas de la celda solar en el ámbito de la investigación, la técnica CBD es una gran opción. Sin embargo, no lo es a escala industrial.

7 Conclusiones

- Por medio de rocío pirolítico fue posible depositar una capa semilla de ZnO sobre un sustrato de vidrio. Se obtuvieron películas de espesor y transparencia adecuada para funcionar como semilla en la subsiguiente deposición de ZnO por baño químico (< 80 nm). Las capas obtenidas a 200 °C mostraron elevada transmitancia (cercana al 100% en el rango visible).
- Mediante la técnica CBD se logró depositar satisfactoriamente películas de ZnO no intencionalmente dopado (n-i-d) y dopado con Al³⁺ (AZO), seleccionando apropiadamente los parámetros experimentales y con los diversos precursores disponibles.
- Las películas n-i-d de ZnO y AZO (con la incorporación en una vez de la solución dopante) mostraron buena adherencia, cobertura del sustrato, y homogeneidad a nivel macro y microscópico. Con el agregado gradual de la solución dopante, la deposición tuvo lugar solo en algunas zonas del sustrato, obteniéndose películas que no eran macroscópicamente homogéneas.
- El uso de diferentes precursores de ZnO no trajo aparejado un cambio en las propiedades optoelectrónicas de las películas. Si se evidenció una diferencia en los espesores obtenidos con cada uno y, también, un cambio en el espesor a mayores concentraciones de dopante. Las perfilometrías sugieren una mayor rugosidad en las películas obtenidas con nanopolvo.
- Se comprobó que un tratamiento con luz UV conduce a una disminución de la resistividad en tres órdenes de magnitud, sin que sea necesario exponer a las películas a temperaturas superiores a los 150 °C. Tanto las películas n-i-d de ZnO como AZO presentaron una resistividad eléctrica en el orden de 10⁻² Ω.cm luego del tratamiento con luz UV.

- Las películas AZO preparadas con 3,5 mmol/L de Al^{3+} mostraron la mayor transmitancia, con valores superiores al 85%. La transmitancia de las demás películas fueron siempre superior al 80% en el rango visible, excepto por la n-i-d de ZnO depositada por nanopolvo.
- Los valores de energías de *band gap* obtenidos están en concordancia con los reportados en investigaciones previas. En las películas depositadas con polvo Baker, se observó el corrimiento del borde de absorción con el dopado.
- Los espectros de DRX permitieron confirmar la deposición de ZnO. El predominio del pico del plano (002) evidencia un crecimiento preferencial en la dirección perpendicular al sustrato en la mayoría de las películas. La espectroscopia Raman también confirma la deposición de ZnO.
- Mediante SEM, se observaron diferentes morfologías entre las películas no dopadas y dopadas. En las micrografías de estas últimas se identificaron algunos granos con la estructura hexagonal esperable en este tipo de películas.
- La incorporación efectiva del aluminio a la película de ZnO se confirmó mediante EDS. La reducción del voltaje de aceleración de los electrones incidentes confirma que el aluminio detectado proviene de la película y no del sustrato.
- Se obtuvieron películas cuyas propiedades optoelectrónicas ($T > 80\%$ y $\rho \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) alcanzan los requerimientos mínimos para ser implementadas como capas ventanas de las celdas solares de película delgada.
- El análisis de costos demuestra que, por el momento, no es viable a nivel industrial la implementación del CBD como alternativa más económica a la deposición de AZO mediante *sputtering*. No obstante, no se debe descartar esta alternativa en el ámbito de la investigación ya que posibilita la deposición de las películas con equipos accesibles, tanto desde el punto de vista del costo, instalación y facilidad de uso.

8 Trabajo a futuro

En función de los resultados obtenidos se sugieren algunas ideas para continuar con la investigación.

- Estudiar la influencia del tiempo de deposición de la técnica CBD sobre las propiedades optoelectrónicas y morfológicas de las películas.
- Realizar ensayos de efecto Hall para conocer variación de la concentración de portadores de carga y su movilidad y comprender los cambios en las propiedades eléctricas con el dopado.
- Analizar la estabilidad con el paso del tiempo de las propiedades eléctricas y las propiedades ópticas luego del tratamiento con luz UV.
- Realizar la deposición de una película AZO sobre un dispositivo fotovoltaico con el fin de analizar su respuesta y eficiencia.

9 Referencias

1. Agency, I.R.E., *Renewable Power Generation Costs in 2021*. 2022.
2. Liu, J., et al., *Review of status developments of high-efficiency crystalline silicon solar cells*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018. **51**(12): p. 123001.
3. Green, M., et al., *Solar cell efficiency tables (version 57)*. Progress in photovoltaics: research and applications, 2021. **29**(1): p. 3-15.
4. Regmi, G., et al., *Perspectives of chalcopyrite-based CIGSe thin-film solar cell: a review*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. **31**(10): p. 7286-7314.
5. Mitzi, D.B., et al., *The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(6): p. 1421-1436.
6. Romanyuk, Y.E., et al., *All solution-processed chalcogenide solar cells—from single functional layers towards a 13.8% efficient CIGS device*. Advanced Functional Materials, 2015. **25**(1): p. 12-27.
7. Yan, J. and B.R. Saunders, *Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells*. Rsc Advances, 2014. **4**(82): p. 43286-43314.
8. Zhang, D., et al., *Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards*. Communications Materials, 2022. **3**(1): p. 1-14.
9. Zhang, Y., et al., *Solution-processed transparent electrodes for emerging thin-film solar cells*. Chemical reviews, 2020. **120**(4): p. 2049-2122.
10. Hibberd, C.J., et al., *Non-vacuum methods for formation of Cu (In, Ga)(Se, S) 2 thin film photovoltaic absorbers*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2010. **18**(6): p. 434-452.
11. Rezende, S.M., *Introduction to Electronic Materials and Devices*. 2022: Springer Nature.
12. Powalla, M., et al., *Thin-film solar cells exceeding 22% solar cell efficiency: An overview on CdTe-, Cu (In, Ga) Se₂-, and perovskite-based materials*. Applied Physics Reviews, 2018. **5**(4): p. 041602.
13. Minami, T., *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*. Semiconductor science and technology, 2005. **20**(4): p. S35.
14. Stadler, A., *Transparent conducting oxides—an up-to-date overview*. Materials, 2012. **5**(4): p. 661-683.
15. Lany, S. and A. Zunger, *Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides*. Physical Review Letters, 2007. **98**(4): p. 045501.
16. Kılıç, Ç. and A. Zunger, *Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂*. Physical review letters, 2002. **88**(9): p. 095501.
17. Look, D.C., J.W. Hemsky, and J. Sizelove, *Residual native shallow donor in ZnO*. Physical review letters, 1999. **82**(12): p. 2552.
18. Liu, L., et al., *Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO*. Physical Review B, 2016. **93**(23): p. 235305.
19. Mohanty, G.P. and L.V. Azaroff, *Electron density distributions in ZnO crystals*. The Journal of Chemical Physics, 1961. **35**(4): p. 1268-1270.
20. Singh, A.K., et al., *Sources of electrical conductivity in SnO₂*. Physical Review Letters, 2008. **101**(5): p. 055502.

21. Kilic, C. and A. Zunger, *N-type doping of oxides by hydrogen*. Applied physics letters, 2002. **81**(1): p. 73-75.
22. Janotti, A. and C.G. Van de Walle, *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. Reports on progress in physics, 2009. **72**(12): p. 126501.
23. Van de Walle, C.G., *Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide*. Physical review letters, 2000. **85**(5): p. 1012.
24. Hosono, H. and K. Ueda, *Transparent conductive oxides*, in *Springer handbook of electronic and photonic materials*. 2017, Springer. p. 1-1.
25. Fortunato, E., et al., *Transparent conducting oxides for photovoltaics*. MRS bulletin, 2007. **32**(3): p. 242-247.
26. Edwards, P.P., et al., *Basic materials physics of transparent conducting oxides*. Dalton transactions, 2004(19): p. 2995-3002.
27. Zhang, G., et al., *Defect chemistry of the metal cation defects in the p- and n-doped SnO₂ nanocrystalline films*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(31): p. 18097-18109.
28. Xu, J., et al., *Design of n-type transparent conducting oxides: The case of transition metal doping in In₂O₃*. Advanced Electronic Materials, 2018. **4**(3): p. 1700553.
29. Rousset, J., E. Saucedo, and D. Lincot, *Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(3): p. 534-540.
30. Zhang, D. and H. Ma, *Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films*. Applied physics A, 1996. **62**(5): p. 487-492.
31. Ellmer, K. and A. Klein, *ZnO and its applications*, in *Transparent conductive zinc oxide*. 2008, Springer. p. 1-33.
32. Vai, A.T., et al., *UV-induced improvement in ZnO thin film conductivity: a new in situ approach*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(45): p. 9643-9652.
33. Zinchenko, T., E. Pecherskaya, and D. Artamonov, *The properties study of transparent conductive oxides (TCO) of tin dioxide (ATO) doped by antimony obtained by spray pyrolysis*. AIMS Materials Science, 2019. **6**(2): p. 276-287.
34. Tang, G., H. Liu, and W. Zhang, *The variation of optical band gap for ZnO: In films prepared by sol-gel technique*. Advances in Materials Science and Engineering, 2013. **2013**.
35. Burstein, E., *Anomalous optical absorption limit in InSb*. Physical review, 1954. **93**(3): p. 632.
36. Sarkar, A., et al., *Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films*. Thin Solid Films, 1991. **204**(2): p. 255-264.
37. Klingshirn, C., et al., *ZnO rediscovered—once again!?*, in *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. 2006, Springer. p. 277-293.
38. Luu, S.D., T.A. Duong, and T.B. Phan, *Effect of dopants and nanostructuring on the thermoelectric properties of ZnO materials*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2019. **10**(2): p. 023001.
39. Tsay, C.-Y., et al., *Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **495**(1): p. 126-130.
40. Pearton, S., et al., *Recent progress in processing and properties of ZnO. Superlattices and Microstructures*, 2003. **34**(1-2): p. 3-32.
41. Coleman, V.A. and C. Jagadish, *Basic properties and applications of ZnO*, in *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. 2006, Elsevier. p. 1-20.

42. Özgür, Ü., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of applied physics, 2005. **98**(4): p. 11.
43. Lee, J.-H., K.-H. Ko, and B.-O. Park, *Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method*. Journal of crystal growth, 2003. **247**(1-2): p. 119-125.
44. Ellmer, K., A. Klein, and B. Rech, *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells*. 2007.
45. Pollock, E.B. and R.J. Lad, *Influence of dosing sequence and film thickness on structure and resistivity of Al-ZnO films grown by atomic layer deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2014. **32**(4): p. 041516.
46. Ellmer, K. and A. Bikowski, *Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016. **49**(41): p. 413002.
47. Kuo, S.-Y., et al., *Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films*. Journal of crystal growth, 2006. **287**(1): p. 78-84.
48. Shukla, R., et al., *Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition*. Journal of crystal growth, 2006. **294**(2): p. 427-431.
49. Ameen, S., M.S. Akhtar, and H.-S. Shin, *Emerging Solar Energy Materials*. 2018: BoD–Books on Demand.
50. Hagendorfer, H., et al., *Highly transparent and conductive ZnO: Al thin films from a low temperature aqueous solution approach*. Advanced Materials, 2014. **26**(4): p. 632-636.
51. Yang, W., et al., *Room temperature deposition of Al-doped ZnO films on quartz substrates by radio-frequency magnetron sputtering and effects of thermal annealing*. Thin Solid Films, 2010. **519**(1): p. 31-36.
52. Jeong, W., S. Kim, and G. Park, *Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell*. Thin Solid Films, 2006. **506**: p. 180-183.
53. Gondoni, P., et al., *Structural and functional properties of Al: ZnO thin films grown by Pulsed Laser Deposition at room temperature*. Thin solid films, 2012. **520**(14): p. 4707-4711.
54. Singh, A., et al., *Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(11): p. 5661-5665.
55. Damm, H., et al., *Factors influencing the conductivity of aqueous Sol(ution)–Gel-processed Al-doped ZnO Films*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(20): p. 5839-5851.
56. Raghu, P., et al., *Investigation on the effect of Al concentration on the structural, optical and electrical properties of spin coated Al: ZnO thin films*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **694**: p. 68-75.
57. Schellens, K., et al., *Solution derived ZnO: Al films with low resistivity*. Thin solid films, 2012. **524**: p. 81-85.
58. Jun, M.-C. and J.-H. Koh, *Effects of annealing temperature on properties of Al-doped ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating*. Journal of Electrical Engineering and Technology, 2013. **8**(1): p. 163-167.
59. Deva Arun Kumar, K., et al., *Effect of different solvents on the key structural, optical and electronic properties of sol–gel dip coated AZO nanostructured thin*

- films for optoelectronic applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. **29**(2): p. 887-897.
60. Djelloul, A., et al., *Properties of undoped and (Al, In) doped ZnO thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis for solar cell applications*. 2018.
 61. Crossay, A., et al., *Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells*. Solar energy materials and solar cells, 2012. **101**: p. 283-288.
 62. El Manouni, A., et al., *Effect of thermal annealing on ZnO: Al thin films grown by spray pyrolysis*. Superlattices and Microstructures, 2007. **42**(1-6): p. 134-139.
 63. Aktaruzzaman, A., G. Sharma, and L. Malhotra, *Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO: Al films prepared by spray pyrolysis*. Thin solid films, 1991. **198**(1-2): p. 67-74.
 64. Mkawi, E., et al., *The effect of dopant concentration on properties of transparent conducting Al-doped ZnO thin films for efficient Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells prepared by electrodeposition method*. Applied Nanoscience, 2015. **5**(8): p. 993-1001.
 65. Pasquarelli, R.M., D.S. Ginley, and R. O'Hayre, *Solution processing of transparent conductors: from flask to film*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(11): p. 5406-5441.
 66. Chen, M.-F., K.-m. Lin, and Y.-S. Ho, *Laser annealing process of ITO thin films using beam shaping technology*. Optics and Lasers in Engineering, 2012. **50**(3): p. 491-495.
 67. Wagata, H., et al., *An aqueous solution process and subsequent UV treatment for highly transparent conductive ZnO films*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(38): p. 20706-20712.
 68. Wang, F.-H., et al., *Influence of hydrogen plasma treatment on Al-doped ZnO thin films for amorphous silicon thin film solar cells*. Current Applied Physics, 2011. **11**(1): p. S12-S16.
 69. Khan, M.I., T.R. Neha, and M.M. Billah, *UV-irradiated sol-gel spin coated AZO thin films: enhanced optoelectronic properties*. Heliyon, 2022. **8**(1): p. e08743.
 70. Bao, J., et al., *Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires*. Nanoscale research letters, 2011. **6**(1): p. 1-7.
 71. Nair, P., et al., *Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications*. Solar Energy Materials and solar cells, 1998. **52**(3-4): p. 313-344.
 72. Saeed, T. and P. O'Brien, *Deposition and characterisation of ZnO thin films grown by chemical bath deposition*. Thin solid films, 1995. **271**(1-2): p. 35-38.
 73. Miyake, M., H. Fukui, and T. Hirato, *Preparation of Al-doped ZnO films by aqueous solution process using a continuous circulation reactor*. physica status solidi (a), 2012. **209**(5): p. 945-948.
 74. Liu, R., et al., *Preparation of highly transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films using a low-temperature aqueous solution process for thin-film solar cells applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019. **203**: p. 110161.
 75. Edinger, S., et al., *Comparison of chemical bath-deposited ZnO films doped with Al, Ga and In*. Journal of Materials Science, 2017. **52**(16): p. 9410-9423.
 76. Fuchs, P., et al., *Doping strategies for highly conductive Al-doped ZnO films grown from aqueous solution*. physica status solidi (a), 2015. **212**(1): p. 51-55.
 77. Fuchs, P., et al., *Indium-free PTB7/PC71BM polymer solar cells with solution-processed Al: ZnO electrodes on PET substrates*. International Journal of Photoenergy, 2016. **2016**.

78. Lokhande, C., *Chemical deposition of metal chalcogenide thin films*. Materials Chemistry and Physics, 1991. **27**(1): p. 1-43.
79. Shinde, V., et al., *Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect*. Applied Surface Science, 2005. **245**(1-4): p. 407-413.
80. Hodes, G., *Chemical solution deposition of semiconductor films*. 2002: CRC press.
81. Kokotov, M. and G. Hodes, *Reliable chemical bath deposition of ZnO films with controllable morphology from ethanolamine-based solutions using KMnO₄ substrate activation*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(23): p. 3847-3854.
82. Drici, A., et al., *Structured ZnO thin films grown by chemical bath deposition for photovoltaic applications*. physica status solidi (a), 2004. **201**(7): p. 1528-1536.
83. Richardson, J.J. and F.F. Lange, *Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 1. Thermodynamic analysis*. Crystal Growth and Design, 2009. **9**(6): p. 2570-2575.
84. Nicholas, N.J., G.V. Franks, and W.A. Ducker, *The mechanism for hydrothermal growth of zinc oxide*. CrystEngComm, 2012. **14**(4): p. 1232-1240.
85. Podlogar, M., et al., *Growth of transparent and conductive polycrystalline (0001)-ZnO films on glass substrates under low-temperature hydrothermal conditions*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(15): p. 3136-3145.
86. Podlogar, M., et al., *Parametric study of seed-layer formation for low-temperature hydrothermal growth of highly oriented Zn O films on glass substrates*. physica status solidi (a), 2013. **210**(6): p. 1083-1092.
87. Perednis, D. and L.J. Gauckler, *Thin film deposition using spray pyrolysis*. Journal of electroceramics, 2005. **14**(2): p. 103-111.
88. Fiddes, A.J.C., *Deposition of zinc oxide by spray pyrolysis*. 1993, Durham University.
89. de Godoy, M., et al., *ZnO thin films design: the role of precursor molarity in the spray pyrolysis process*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. **31**(20): p. 17269-17280.
90. Park, S.Y., et al., *Low-temperature, solution-processed and alkali metal doped ZnO for high-performance thin-film transistors*. Advanced Materials, 2012. **24**(6): p. 834-838.
91. Jeong, Y., et al., *Zinc oxide thin-film transistors fabricated at low temperature by chemical spray pyrolysis*. Journal of electronic materials, 2014. **43**(11): p. 4241-4245.
92. Fuchs, P., et al., *Resistivity transients in solution-processed transparent ZnO thin films as a function of UV illumination wavelength*. physica status solidi (a), 2017. **214**(6): p. 1600853.
93. Castillo Abriz, C. and C. CASTILLO ABRIZ, *Desarrollo de películas delgadas de CuInSe₂ por electrodeposición sobre substratos flexibles*. 2014.
94. Aparicio Guzmán, A.E., *Propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de deposición sobre la morfología en monocristales de Cu₃BiS₃ usados como capa absorbente en celdas solares*. Departamento de Física, 2011.
95. Banaszczyk, J., et al., *The Van der Pauw method for sheet resistance measurements of polypyrrole-coated para-aramide woven fabrics*. Journal of applied polymer science, 2010. **117**(5): p. 2553-2558.
96. Philips' Gloeilampenfabrieken, O., *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Rep, 1958. **13**(1): p. 1-9.

97. Chen, Z., et al., *UV-vis Spectroscopy*, in *Photoelectrochemical Water Splitting*. 2013, Springer. p. 49-62.
98. Solé, J., L. Bausa, and D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. 2005: John Wiley & Sons.
99. Makuła, P., M. Pacia, and W. Macyk, *How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018. **9**(23): p. 6814-6817.
100. Ding, J., et al., *Influence of Al-doping on the structure and optical properties of ZnO films*. Physica B: Condensed Matter, 2009. **404**(16): p. 2439-2443.
101. Tolosa, J. and C.A. Ortiz, *Caracterización de películas delgadas mediante el difractorómetro X'Pert-PRO PANalytical*. Momento, 2014(48E): p. 38-51.
102. Lee, M., *X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications*. 2017: CRC Press.
103. Cano, V.G. and J.O. Márquez, *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*. 2014.
104. Dubessy, J., B. Poty, and C. Ramboz, *Advances in COHNS fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions*. European journal of Mineralogy, 1989. **1**(4): p. 517-534.
105. Sharma, S.K., et al., *Handbook of materials characterization*. 2018: Springer.
106. Muñoz, V., *Microestructuras SEM/TEM*. Facultad de Ingeniería, UNMDP, 2021.
107. Hodoroaba, V.-D., *Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), in Characterization of Nanoparticles*. 2020, Elsevier. p. 397-417.
108. Electrónica., U.d.M.S.d.M., *Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS), Conceptos básicos*.
109. Ohring, M., *Materials science of thin films: deposition & structure*. 2001: Elsevier.
110. Afify, H., S. Nasser, and S. Demian, *Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1991. **2**(3): p. 152-156.
111. Guermat, N., W. Daranféd, and K. Mirouh. *Extended wide band gap amorphous ZnO thin films deposited by spray pyrolysis*. in *Annales de Chimie-Science des Matériaux*. 2020.
112. Krunk, M. and E. Mellikov, *Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method*. Thin solid films, 1995. **270**(1-2): p. 33-36.
113. Anitha, M., L. Amalraj, and N. Anitha, *Influence of precursor concentration on physical properties of CdO thin films prepared by spray pyrolysis technique using nebulizer*. Applied Physics A, 2017. **123**(12): p. 1-15.
114. RaviShankar, S., et al., *Influence of precursor molar concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of PbS thin films deposited by spray pyrolysis technique using perfume atomizer*. Optik, 2015. **126**(20): p. 2550-2555.
115. Shinde, V., T. Gujar, and C. Lokhande, *LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: effect of molarity of precursor solution*. Sensors and actuators B: Chemical, 2007. **120**(2): p. 551-559.
116. Zahedi, F., R. Dariani, and S. Rozati, *Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis: effect of precursor concentration*. Bulletin of Materials Science, 2014. **37**(3): p. 433-439.
117. Baneto, M., et al., *Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis*. Ceramics International, 2014. **40**(6): p. 8397-8404.

118. Rajendra, B., V. Bhat, and D. Kekuda, *Influence of processing parameters on the optical properties of Zinc Oxide thin films grown by spray pyrolysis*. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 2013. **3**(8): p. 82-85.
119. Bojorge, C.D., et al., *Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO: Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007. **18**(11): p. 1119-1125.
120. Ayouchi, R., et al., *Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon*. Journal of crystal growth, 2003. **247**(3-4): p. 497-504.
121. Pereyra, C., et al., *Optical properties of sensitized zinc oxide nanorods electrochemically prepared*. Energy and Environment Focus, 2013. **2**(4): p. 257-269.
122. Bedia, A., et al., *Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell*. Energy Procedia, 2015. **74**: p. 529-538.
123. Ashour, A., et al., *Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique*. Applied Surface Science, 2006. **252**(22): p. 7844-7848.
124. Andolsi, Y. and F. Chaabouni, *Optoelectronic properties of Cr doped ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering using a powder target*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **818**: p. 152739.
125. Firdaus, C., et al., *Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique*. Procedia Engineering, 2012. **41**: p. 1367-1373.
126. Joo, J., et al., *Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis*. Nature materials, 2011. **10**(8): p. 596-601.
127. Guc, M., et al., *Nondestructive Raman scattering assessment of solution-processed ZnO-doped layers for photovoltaic applications*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(6): p. 3212-3218.
128. Calleja, J. and M. Cardona, *Resonant raman scattering in ZnO*. Physical Review B, 1977. **16**(8): p. 3753.
129. Russo, V., et al., *Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(7): p. 073508.
130. Galeazzi, R., et al., *Physicochemical conditions for ZnO films deposited by microwave chemical bath deposition*. RSC advances, 2018. **8**(16): p. 8662-8670.
131. Tzoloy, M., et al., *Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering*. Thin solid films, 2000. **379**(1-2): p. 28-36.
132. Castillo, S. and T. MENDIVIL-REYNOSO, *Formation of ZnO in or on glasses by using the Sol-Gel and Chemical Bath Deposition Techniques*. WSEAS Transactions on Circuits and Systems, 2010: p. 143-152.
133. Ibanga, E., C. Le Luyer, and J. Mugnier, *Zinc oxide waveguide produced by thermal oxidation of chemical bath deposited zinc sulphide thin films*. Materials chemistry and physics, 2003. **80**(2): p. 490-495.
134. Du, Y., et al., *Structural and optical properties of nanophase zinc oxide*. Applied Physics A, 2003. **76**(2): p. 171-176.
135. Zhang, X., et al., *Resonant Raman scattering and photoluminescence from high-quality nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001. **34**(24): p. 3430.

136. Kumar, K.D.A., et al., *Evaluation of the structural, optical and electrical properties of AZO thin films prepared by chemical bath deposition for optoelectronics*. Solid State Sciences, 2018. **78**: p. 58-68.
137. Kurbanov, S., et al., *Photoluminescence from porous textured ZnO films grown by chemical bath deposition*. Journal of Luminescence, 2016. **170**: p. 168-173.
138. Brittany L. Smith, M.W., Kelsey A. W. Horowitz, Timothy J. Silverman, Jarett Zuboy, and Robert M. Margolis, *Photovoltaic (PV) Module Technologies: 2020 Benchmark Costs and Technology Evolution Framework Results*. 2020.