

TESIS DOCTORAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA
DE VALÈNCIA
BOGITECHNICV
QIATAEKOLWI

PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CAPAS NANOESTRUCTURADAS DE ZnO PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

MÓNICA MERCEDES MOYA FORERO

Director:

Bernabé Marí Soucase

Departamento de Física Aplicada

Instituto de Diseño y Fabricación

2012



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CAPAS NANOESTRUCTURADAS DE ZnO PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

Mónica Mercedes Moya Forero

Director:
Bernabé Marí Soucase

2012

Agradecimientos

Agradezco a Bernabé Marí por su dedicación y apoyo durante todo el proceso de investigación de esta tesis, a las explicaciones que me fueron útiles para desenvolverme en el área y poder ampliar mi conocimiento sobre el tema, ya que sin su comprensión nada de esto podría haber sido posible.

A Miquel Mollar, por su paciencia, dedicación y sus explicaciones que me fueron de gran ayuda para el desarrollo del contenido de esta tesis.

Al profesor Jesús Cembrero, por compartir sus conocimientos en el área y por su entrega a la investigación.

A Paula, Laura, Javier, Mariola y Marian por acompañarme durante todo el desarrollo de este proceso, por su gran apoyo incondicional.

A mis compañeros Hernán, Ana, Francisco y los profesores del laboratorio de electroquímica de Chile, que me apoyaron con sus explicaciones en el área de electroquímica.

Al Departamento de Física Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia, por permitirme realizar este doctorado.

A mis padres porque siempre me han apoyado y por su inmenso amor incondicional.

A MIS PADRES

Mercedes Forero y Julio Moya

A MIS HERMANOS

Alexander, Mauricio y Felipe

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
SUMARI	5
GLOSARIO	7
ANTECEDENTES	14
MOTIVACIÓN	15
OBJETIVOS	16
ESTRUCTURA DEL CONTENIDO	17
CAPÍTULO 1	21
1. PROPIEDADES GENERALES DEL ZNO	21
1.1 PROPIEDADES FÍSICAS	22
1.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA	22
1.2 PROPIEDADES MECÁNICAS	24
1.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS	24
1.4 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL ZNO	25
1.4.1 CRECIMIENTO EN VOLUMEN	25
1.4.2 CRECIMIENTO EPITAXIAL O DE CAPAS DELGADAS	25
1.5 APLICACIONES TECNOLÓGICAS	26
1.6 NUEVOS MATERIALES A BASE DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO	28
1.6.1 MATERIALES HÍBRIDOS	28
1.6.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS	30
1.7 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS Y SUS PRINCIPALES APLICACIONES	30
CAPÍTULO 2	35
2. LA ELECTROQUÍMICA Y LOS INICIOS DEL ELECTRODEPÓSITO	35
2.1 LA TÉCNICA DE ELECTRODEPÓSITO	36
2.2 COMPONENTES DEL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO	36
2.2.1 ELECTRODOS EN EL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO	36
2.2.2 SISTEMA ELECTRODO/SOLUCIÓN	37
2.2.3 PROCESO DE ELECTRODOS, LEY DE FARADAY	38
2.2.4 ELECTRODOS Y POTENCIAL DE ELECTRODO	39
2.3 NATURALEZA DE LAS REACCIONES CON ELECTRODO	40
2.4 PASOS INVOLUCRADOS EN EL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO	42

2.5	DISTRIBUCIÓN DEL POTENCIAL Y DE LA CORRIENTE EN EL BAÑO DE ELECTRODEPÓSITO	43
2.6	EL POTENCIAL COMO MEDIDA DE LA ENERGÍA DE LOS ELECTRONES EN EL ELECTRODO	43
2.7	BAÑOS ELECTROLÍTICOS	45
2.7.1	SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS ACUOSAS Y NO ACUOSAS	45
2.8	LA IMPORTANCIA DE LOS PARÁMETROS DE CRECIMIENTO EN EL ELECTRODEPÓSITO	46
2.9	CELDA ELECTROQUÍMICAS	47
2.9.1	CELDA DE TRES ELECTRODOS	47
2.9.2	CELDA DE DOS ELECTRODOS	48
2.10	PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL ELECTRODEPÓSITO CATÓDICO, CELDA DE TRES ELECTRODOS	50
2.11	TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EN EL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO	50
2.12	TRANSPORTE DE MASA EN UNA CELDA ELECTROQUÍMICA	51
2.13	ELECTRODEPÓSITO EN SEMICONDUCTORES	52
2.14	ELECTRODEPÓSITO DE ZNO	53
2.15	ELECTRODEPÓSITO DE ZNO EN DISOLUCIONES ACUOSAS	53
2.16	ELECTRODEPÓSITO DE ZNO EN DISOLUCIONES NO ACUOSAS	54
2.17	MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS DE ZNO SEGÚN EL DISOLVENTE Y SUSTRATO	56
2.18	VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA TÉCNICA DE ELECTRODEPÓSITO	57
2.18.1	VENTAJAS	57
2.18.2	DESVENTAJAS	58

CAPÍTULO 3 **61**

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ZNO **61**

3.1	EQUIPO EXPERIMENTAL	61
3.1.1	ESTUDIO DE ELECTRODEPÓSITO, INSTRUMENTO UTILIZADO	61
3.1.2	ELECTRODOS Y CELDA ELECTROQUÍMICA	62
3.1.3	ELECTRODO DE REFERENCIA	62
3.1.4	CONTRAELECTRODO	63
3.2	ELECTRODO DE TRABAJO	63
3.3	CELDA ELECTROQUÍMICA	64
3.4	SISTEMA DE REFRIGERACIÓN DEL AGUA	64
3.5	PROCEDIMIENTO DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS	65
3.5.1	LIMPIEZA DEL SUSTRATO	65
3.5.2	DISOLUCIONES	65
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	66
	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	66
3.6.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)	66
3.6.2	MICROSCÓPICO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)	69
3.6.3	DETECTOR DE RAYOS X (EDS)	72
3.6.4	ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDS)	73
3.6.5	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	73
3.6.6	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	75
	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	78
3.6.7	MEDIDA DE RESISTIVIDAD POR EL MÉTODO DE CUATRO PUNTAS	78
3.6.8	MEDIDAS DE CORRIENTE CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICA	82

4. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO NANOESTRUCTURADO 93

4.1	CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO CON DIFERENTES PRECURSORES	93
4.2	CARACTERIZACIÓN DE ZNO UTILIZANDO CLORUROS (ZnCl_2, KCl)	95
	ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA	95
4.2.1	RESULTADOS DE LA MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS DE ZNO DEPOSITADAS SOBRE FTO.	95
4.2.2	ESTUDIO DE LAS PELÍCULAS DE ZNO DEPOSITADAS SOBRE ITO	96
4.2.3	ESTUDIO DEL ANÁLISIS DE EDS, COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ZNO	97
4.2.4	ESTUDIO DE XRD	98
	RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE XRD PARA PELÍCULAS DE ZNO SOBRE FTO	98
4.2.5	PROPIEDADES ÓPTICAS DEL ZNO	100
4.2.6	ZNO DEPOSITADO SOBRE ITO Y FTO EN MEDIO ACUOSO	104
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS DELGADAS DE ZNO UTILIZANDO NITRATOS ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ Y KNO_3)	105
4.3.1	ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA	105
4.4	ESTUDIO DE XRD	109
4.5	PROPIEDADES ÓPTICAS	111
4.5.1	ESTUDIO DE LA TRANSMITANCIA DE LAS PELÍCULAS DE ZNO.	111
4.6	CRECIMIENTO DE LAS CAPAS DELGADAS DE ZNO UTILIZANDO UN MEDIO ORGÁNICO DMSO	113
4.6.1	MORFOLOGÍA	113
4.6.2	ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE LA SUPERFICIE POR AFM	114
4.6.3	PROPIEDADES ÓPTICAS	115

CAPÍTULO 5 119**5. ELECTRODEPÓSITO DE PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/COLORANTES 119**

5.1	DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LOS COLORANTES	119
5.2	CARACTERÍSTICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS DE ZNO/EOSIN-Y	121
5.2.1	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/EOSIN-Y	121
5.2.2	PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/EOSIN-Y DEPOSITADAS CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE EOSIN-Y	122
5.2.3	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA	123
5.2.4	RESULTADO DEL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN MEDIANTE EL EDS DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS ZNO/EOSIN-Y	127
5.2.5	RESULTADOS DE AFM DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/ EOSIN-Y CON DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE EOSIN-Y DEPOSITADAS SOBRE FTO	128
5.2.6	RESULTADO DEL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/EOSIN-Y MEDIANTE TRANSMISIÓN Y ABSORCIÓN.	130
5.2.7	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CRISTALINAS DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/EOSIN-Y MEDIANTE LA CARACTERIZACIÓN POR XRD	132
5.2.8	ESTUDIO DE FOTOCORRIENTE DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/EOSIN-Y	133
5.2.9	ESTUDIO DE LA MASA DEPOSITADA MEDIANTE LA MICROBALANZA ELECTROQUÍMICA DE CRISTAL DE CUARZO (EQCM, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).	134
5.3	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/Ts-CuPc	136

5.3.1	CARACTERÍSTICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS DE ZNO/Ts-CuPc	137
5.3.2	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL	138
5.3.3	AFM DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/Ts-CuPc	139
5.3.4	RESULTADO DEL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN MEDIANTE EL EDS DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS ZNO/Ts-CuPc	140
5.3.5	PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/Ts-CuPc	141
5.3.6	RESULTADO DEL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CRISTALINAS DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/ Ts-CuPc MEDIANTE XRD	143
5.3.7	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA MEDIANTE LA TÉCNICA DE FOTOCORRIENTE PARA LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/Ts-CuPc	145
5.4	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/N719	147
5.5	MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/N719	148
5.6	RESULTADO DEL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/ N719 MEDIANTE EL EFECTO DE TRANSMISIÓN Y ABSORCIÓN	149
5.7	ESTUDIO DE LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA MEDIANTE LA TÉCNICA DE FOTOCORRIENTE PARA LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/N719	152
CAPÍTULO 6		155
6. CELDAS SOLARES DE COLORANTE (DSSC) A BASE DE LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/HÍBRIDOS		155
6.1	DESARROLLO DEL PROTOTIPO DE DSSC PARA LAS PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZNO/COLORANTES	155
6.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES CON COLORANTES DSSC ZNO/EOSIN-Y	157
6.2.1	OBTENCIÓN DE LA EFICIENCIA EN LAS DSSC	157
6.2.2	RESPUESTA DE FOTOCORRIENTE PARA LAS DSSC DE ZNO/EOSIN-Y	158
6.3	RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES CON COLORANTES DSSC DE ZNO/Ts-CuPc	164
6.4	RESPUESTA DE FOTOCORRIENTE PARA LAS DSSC DE ZNO/ZNO/N719	165
CAPÍTULO 7		171
7. CONCLUSIONES		171
LAS INVESTIGACIONES FUTURAS		173
CAPÍTULO 7		177
7. CONCLUSIONS		177
FUTURE RESEARCH		179
APÉNDICE: ARTÍCULOS PÚBLICOS		183

RESUMEN

El principal objetivo de la presente tesis es la síntesis de materiales híbridos basados en óxido de zinc (ZnO), a través de la técnica de electrodeposición catódica. Los compuestos de materiales híbridos de ZnO/colorante orgánico han mostrado nuevas propiedades físicas, químicas y eléctricas, que pueden ser modificadas para aplicaciones fotovoltaicas, principalmente, en el celdas sensibilizadas con colorantes (DSSC).

La posibilidad de combinar el ZnO con diversos colorantes orgánicos como: N719, rutenio (Ru), Fetalocianina de cobre (TS-CuPc), cobre (Cu) y la Eosin-Y, bromo (Br) da paso a la formación de materiales híbridos (orgánicos e inorgánicos) con propiedades físicas, químicas, eléctricas y magnéticas controlables para generar nuevas nanoestructuras con el fin de obtener una mayor absorción de fotones para aplicaciones optoelectrónicas y fotovoltaicas.

El proceso de electrodeposición se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos. La solución contenía precursores como ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en disolvente acuoso y KCl para formar el electrolito. Las condiciones de crecimiento de la nanoestructura como temperatura, potencial y concentración de colorante fueron obtenidas por voltametría cíclica.

Para el estudio y la optimización de estas películas híbridas se utilizaron diferentes técnicas de caracterización física: microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de energía dispersiva (EDS), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), difracción de rayos X (XRD), transmisión, fotocorriente Y, por último, estas películas se han integrado en los dispositivos DSSC.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- Optimización y caracterización del crecimiento de las películas delgadas de ZnO.

Se observó que la estructura hexagonal de ZnO es modificable y altamente dependiente de la concentración tanto de los precursores y el disolvente en la solución. Las películas con mejores propiedades cristalinas fueron obtenidas a una temperatura de deposición de 80 °C y un potencial de -0.9 V.

- Crecimiento optimización y caracterización de películas delgadas de ZnO/híbrida con diferentes tintes: Eosina-Y, Ts-CuPc y N719

Las propiedades eléctricas y físicas se pueden modificar variando las concentraciones de los colorantes. En el caso del Eosin-Y se observaron estructuras porosas en las películas para concentraciones de colorante menores a 1×10^{-4} M. Para el caso del Ts-CuPc no se llegaron a obtener estructuras homogéneas, una concentración mayor a 1×10^{-4} M, disminuye la capacidad de sus propiedades eléctricas. Finalmente, para el N719 utilizamos la técnica de inmersión debido a que una mala incorporación de

las moléculas a la estructura cristalina del ZnO. Con esta técnica se lograron estructuras porosas con una alta capacidad de absorción, comparada con las películas de Eosin-Y, independientemente de la concentración de colorante.

➤ Integración de las películas híbridas en las celdas de tipo DSSC.

La integración de las películas híbridas en dispositivos DSSC realizadas con ZnO/Eosin-Y generaron una eficiencia aproximada de conversión de energía de 0.8 %. Los estudios de la cinética del transporte de electrones mostraron que es posible generar la inyección de electrones en el semiconductor y generar un flujo de electrones a pesar de los niveles de energía similares entre el ZnO (banda de conducción) y Eosin-Y (Orbital molecular más bajo desocupado, LUMO). Las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc generaron una baja respuesta de corriente al incidir la luz sobre ellas, encontrada solo para las películas híbridas que tienen una baja concentración de colorante. Los estudios teóricos por DFT demostraron que es posible una transferencia de carga directa entre los niveles de energía del colorante solo cuando aparece un nivel determinado LUMO+1. Finalmente, para las DSSC de ZnO/N719 se obtuvo una eficiencia aproximada de 1.8 % y una rápida inyección de electrones en el semiconductor. Este último valor aceptable y comparable con las eficiencias de obtenidas hasta el momento de 2.4 % por Baxter et al. para este tipo de DSSC.

Esta investigación muestra que la técnica de electrodeposición catódica es una técnica adecuada para la obtención de películas de ZnO híbridos con diferentes tintes. Además, es una técnica de bajo costo que permite la electrodeposición de compuestos a bajas temperaturas y controlar las condiciones de crecimiento de las estructuras debido a que es la clave para la máxima absorción de fotones y la generación de intensidad en una DSSC.

ABSTRACT

The main aim of the present thesis is the synthesis of hybrid materials based in zinc oxide (ZnO), through the electrodeposition technique. The hybrid materials compounds of ZnO/organic dye have shown new physical, chemical and electrical properties that can be modified for photovoltaic application, mainly in dye sensitized solar cell (DSSC).

The combination of ZnO and dye based in Ruthenium (Ru) as N3 and N719, Copper (Cu) as Copper phthalocyanine (Ts-CuPc), Bromine (Br) as Eosin-Y can be used to meet the right combination for creating nanostructures able to increase the absorption of light.

The electrodeposition process has been performed in a three electrode electrochemical cell. The solution consisted on ZnCl_2 and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ as precursors in aqueous solvent and KCl to form the electrolyte. The grown conditions such as temperature, potential and concentration of dye, for the deposition of hybrid films were obtained by cyclic voltammetry. For the study and optimization of these hybrid films were used different techniques of physical characterization: Scan Electronic Microscopy (SEM), Dispersive Energy Espectroscopy (EDS), Atomic Force Microscopy (AFM), The X-Ray Diffraction (XRD), transmittance, photocurrent. And finally, these films were integrated into DSSC devices.

The results obtained were as follows:

➤ Optimization and characterization of the growth of the thin film of ZnO

It was observed that the hexagonal structure of ZnO is modifiable and highly dependent on the concentration of both the precursors and the solvent in the solution. Films with better crystalline properties were obtained at a deposition temperature of 80 °C and a potential of -0.9 V.

➤ Growth optimization and characterization of thin films of ZnO/hybrid using different dyes: Eosin-Y, T-CuPc and N719

Electrical and physical properties can be modified by varying the concentrations of dyes. In the case of Eosin-Y porous structures were observed in films for dye concentrations lower than 1×10^{-4} M. In the case of TS-CuPc was not possible to obtain homogeneous structure for concentrations greater than 1×10^{-4} M, reducing the capacity of their electrical properties. Finally, for the N719 the immersion technique was used due to poor incorporation of the molecules in the crystal structure of ZnO. With this technique were obtained porous structures with high absorption of light regardless of the dye concentration.

➤ Integration of hybrid films in DSSC type cells.

The integration of the hybrid films in DSSC devices was made with ZnO/ZnO/Eosin-Y generated an approximate efficiency of energy conversion of 0.8 %. The kinetic studies showed that electron transport is possible to generate the injection of electrons in the semiconductor and generating a flow of electrons in spite of similar energy levels between the

ZnO (conduction band) and Eosin-Y (Molecular Orbital lowest unoccupied, LUMO).

Hybrid film of ZnO/Ts-CuPc generated a conversion efficiency of less than 1 % found only for DSSC having a low dye concentration. DFT theoretical studies showed that it is possible a direct charge transfer between the energy levels of the dye only when a certain level LUMO +1.

Finally, for the DSSC of ZnO/N719 had an efficiency of approximately 1.7 % and a rapid injection of electrons in the semiconductor. This last acceptable value and comparable efficiencies obtained until 2.4% by Baxter et al. for this type of DSSC.

This research shows that the cathodic electrodeposition technique is a technique suitable for obtaining ZnO hybrid films with different dyes. Furthermore, it is a low-cost technique that permits the electrodeposition of compounds at low temperatures and controlling the growth conditions of the structures due to that is the key to the maximum absorption of photons and generation of intensity in a DSSC.

SUMARI

El principal objectiu de la present tesi és la síntesi de materials híbrids basats en òxid de zinc (ZnO), a través de la tècnica d'electrodeposició catòdica. Els compostos de materials híbrids de ZnO/colorant orgànic han mostrat noves propietats físiques, químiques i elèctriques, que poden ser modificades per a aplicacions fotovoltaïques, principalment, en el cel·les sensibilitzades amb colorants (DSSC).

La possibilitat de combinar el ZnO amb diversos colorants orgànics com: N719 basat en ruteni (Ru), Ftalocianina tetrasulfonada de coure (Ts-CuPc) i l'Eosin-Y basada en brom (Br) dona pas a la formació de materials híbrids (orgànics i inorgànics) amb propietats físiques, químiques, elèctriques i magnètiques controlables per a generar noves nanoestructures a fi d'obtenir una major absorció de fotons per a aplicacions optoelectròniques i fotovoltaïques.

El procés d'electrodeposició es du a terme en una cel·la electroquímica de tres elèctrodes. La solució contenia precursors com ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en dissolvent aquós i KCl per a formar l'electròlit. Les condicions de creixement de la nanoestructura com a temperatura, potencial i concentració de colorant van ser obtingudes per voltametria cíclica.

Per a l'estudi i l'optimització d'estes pel·lícules híbrides es van utilitzar diferents tècniques de caracterització física: microscòpia electrònica (SEM), Espectroscòpia d'energia dispersiva (EDS), Microscòpia de Força Atòmica (AFM), difracció de rajos X (DRX), transmissió, fotocorrent i, finalment, estes pel·lícules s'han integrat en els dispositius DSSC.

Els resultats obtinguts van ser els següents:

- Optimització i caracterització del creixement de la pel·lícula prima de ZnO.

Es va observar que l'estructura hexagonal de ZnO és modificable i altament dependent de la concentració tant dels precursors com del dissolvent en la solució. Les pel·lícules amb millors propietats cristal·lines van ser obtingudes a una temperatura de deposició de 80 °C i un potencial de -0.9 V.

- Creixement optimització i caracterització de pel·lícules primes de ZnO/híbrida amb diferents tints: Eosin-Y, Ts-CuPc i N719

Les propietats elèctriques i físiques es poden modificar variant les concentracions dels colorants. En el cas de l'Eosin-Y es van observar estructures poroses en les pel·lícules per a concentracions de colorant menors a 1×10^{-4} M. Per al cas del Ts-CuPc no es va arribar a obtenir estructures homogènies, una concentració major a 1×10^{-4} M, disminueix la capacitat de les seues propietats elèctriques. Finalment, per al N719 utilitzem la tècnica d'immersió pel fet que una mala incorporació de les molècules a l'estructura cristal·lina del ZnO. Amb esta tècnica es van aconseguir

estructures poroses amb una alta capacitat d'absorció, comparada amb les pel·lícules d'Eosin-Y, independentment de la concentració de colorant.

➤ Integració de les pel·lícules híbrides en les cèl·lules de tipus DSSC.

La integració de les pel·lícules híbrides en dispositius DSSC realitzades amb ZnO/Eosin-Y van generar una eficiència aproximada de conversió d'energia de 0.8 %. Els estudis de la cinètica del transport d'electrons van mostrar que és possible generar la injecció d'electrons en el semiconductor i generar un flux d'electrons a pesar dels nivells d'energia semblants entre el ZnO (banda de conducció) i Eosin-Y (Orbital molecular més davall desocupat, LUMO). Les pel·lícules híbrides de ZnO/Ts-CuPc van generar una baixa resposta de corrent a l'incidir la llum sobre elles, trobada només per a les pel·lícules híbrides que tenen una baixa concentració de colorant. Els estudis teòrics per DFT van demostrar que és possible una transferència de càrrega directa entre els nivells d'energia del colorant només quan apareix un nivell determinat LUMO+1.

Finalment, per a les DSSC de ZnO/N719 es va obtindre una eficiència aproximada de 1.6 % i una ràpida injecció d'electrons en el semiconductor. Este últim valor acceptable i comparable amb les eficiències d'obtingudes fins al moment de 2.4 % per Baxter et al. per a este tipus de DSSC.

Esta investigació mostra que la tècnica de l'electrodepòsit catòdic és una tècnica adequada per a l'obtenció de pel·lícules de ZnO híbrides amb diferents tintes. A més, és una tècnica de baix cost que permet l'electrodepòsit de compostos a baixes temperatures i controlar les condicions de creixement de les estructures pel fet que és la clau per a la màxima absorció de fotons i la generació de corrent en una DSSC.

GLOSARIO

Glosario de principales abreviaturas y símbolos

ER	Electrodo de referencia
CE	Contraelectrodo
WE	Electrodo de trabajo
AFM	Microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy)
CBD	Depósito de baño químico (Chemical Bath Deposition)
CVD	Deposición química en fase con vapor (Chemical Bath Deposition)
d_{hkl}	Distancia reticular correspondiente a la familia de planos (hkl)
DMSO	Dimetilsulfóxido (Dymethilsulfoxide)
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)
E_b	Energía de enlace del excitón
E_G	Energía del gap
f_s	Flujo de solución
F	Constante de Faraday
FTO	Sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (Fluorine Tin Oxide)
FWHM	Anchura a media altura (Full Width at Half Maximum)
h	Constante de Plank
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
ITO	Sustrato de óxido de indio y estaño (Indium Tin Oxide)
K_a	Línea de emisión correspondiente a la capa K
LUMO	Orbital molecular no ocupado más bajo

MBE	Epitaxia de haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy)
MOCVD	Deposición epitaxial en fase vapor Utilizando precursores órgano-metálicos
O_i	Oxígeno intersticial
O_x	Agente oxidado
O_{zn}	Defectos de cambio de sitios (Antisites)
PLD	Deposición con láser pulsado (Pulsed Laser Deposition)
PVD	Deposición física en fase vapor (Physical Vapor Deposition)
Red	Agente reducido
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SG	Sol-Gel
SP	Spray Pirólisis
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visible
VC	Voltametría Cíclica
V_{lim}	Tensión límite
V_O	Vacante de oxígeno
V_{Zn}	Vacante de zinc
WDS	Espectroscopia dispersiva de longitud de onda (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
XRD	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)
α	Coeficiente de absorción óptica
β	Anchura de la media altura
λ	Longitud de onda
μ	Movilidad de portadores de carga
P_{max}	Potencia Máxima
I_{max}	Corriente Máxima
V_{max}	Voltaje máximo
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto

I_{sc}	Corriente de corto circuito
FF	Factor de llenado (Fill Factor)
η	Eficiencia
J_{sc}	Intensidad de corriente de corto circuito
I_o	Intensidad de la lámpara de entrada

Introducción

Introducción

En la actualidad, importantes progresos tecnológicos que se han concentrado en el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados han llamado la atención debido a sus prometedoras aplicaciones en la industria.

La motivación por avanzar, desde el descubrimiento de los materiales semiconductores en el año 2001¹, ha proporcionado el uso de nuevas técnicas de depósito, ampliando su campo de aplicación que va desde dispositivos optoelectrónicos, celdas solares, sensores, transistores hasta las últimas investigaciones en ventanas electrocrómicas ²⁻⁶.

La posibilidad de desarrollar materiales con propiedades físico-químicas modificables y novedosas estructuras, aumenta el interés para la investigación.

Uno de los principales protagonistas durante las últimas décadas ha sido el silicio (Si) sin embargo, en los años recientes se ha logrado sintetizar semiconductores importantes como el óxido de zinc (ZnO), arseniuro de galio (GaAs), fosfuro de indio (InP) entre otros, que comparándolos con el Si, pueden ser obtenidos con técnicas de depósito de bajo costo.

El ZnO, ha sido uno de los óxidos funcionales más prometedores en cuanto al campo de la optoelectrónica, por tener buenas propiedades ópticas en el ultravioleta, es un excelente sustituto en los diodos láser de luz visible reemplazando al GaAs, incluso puede ser un sustrato en heteroepitaxias de nitruro de galio (GaN). Además, el ZnO ha destacado por su amplio campo de aplicación y su nanoestructura unidimensional, permitiendo obtener propiedades y características nuevas, únicas y asombrosas que nunca se han visto en los materiales comunes.

El principal atractivo para los óxidos conductores es que han podido ser sintetizados como semiconductores nanoestructurados en capas delgadas tipo-n, con el propósito de usarlo como materiales base en las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés) y en sensores piezoeléctricos ⁷⁻⁹. Hasta el momento la eficiencia obtenida¹⁰ en recientes investigaciones es prometedora ampliando de manera importante este campo de aplicación.

Estas celdas han demostrado un alto rendimiento al utilizarlas como dispositivos de conversión de energía. Materiales semiconductores como el silicio amorfo y algunos elementos como el cobre, zinc, indio son utilizados

¹ Z. L. Wang. *Materials Today*. 7 (2004) 26

² O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, S. Railean. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 93 (2009) 1417

³ O. Lupan, L. Chow, G. Chai, L. Chernyak, O. Lopatiuk-Tirpak, H. Heinrich. *Phys. Stat. Sol. A* 205 (2008) 2673

⁴ G. Chai, O. Lupan, L. Chow, H. Heinrich. *Sens. Actuators A: Phys.* 150 (2009) 184

⁵ G.C. Yi, C.R. Wang, W.I. Park. *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S22

⁶ O. Lupan, G. Chai, L. Chow. *Actuators B: Chem.* 141 (2009) 511

⁷ J.M. Bian, X. M. Li, L. D. Chen, Q. Yao. *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 256

⁸ C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene. *Eur. Phys. J. AP* 1, 181

⁹ I. Akasaki, J. Crystal Growth. 905 (2002) 237

¹⁰ H. Chen, A. Du Pasquier, G. Saraf, J. Zhong and Y. Lu, *Semicon. Sci. and Tech.*, 23 (2008) 045004

para la síntesis de materiales semiconductores con el fin de generar una absorción de fotones para generar energía.

Las nanoestructuras también son utilizadas como ventana óptica en celdas solares tipo CIGS, que están formadas a base de cobre, indio, galio, selenio depositado sobre un sustrato de vidrio conductor. También, son llamadas celdas de segunda generación y tienen el objetivo principal de reducir el costo de producción y asegurar su efectiva eficiencia.

En la actualidad, la energía solar fotovoltaica ha experimentado un crecimiento exponencial debido al interés de algunos países como España, Alemania, Japón, EEUU entre otros, obteniendo un incremento en la capacidad global de fabricación, producción e instalación de dispositivos fotovoltaicos. A finales de 2010 y teniendo en cuenta los datos de la European Photovoltaic Industry Association (EPIA), se pudo obtener una potencia acumulada mundial aproximada de 40.000 MWp de los cuales el 72% pertenece a la producción de la Unión Europea. Una de las expectativas para los próximos años es que los datos se mantengan, debido al pleno desarrollo de esta tecnología que hasta el momento está en pleno auge y que seguramente será una de las más prometedoras en el futuro.

En esta tesis se presentan los resultados más significativos obtenidos del estudio realizado para la fabricación de capas delgadas de ZnO y su aplicación en dispositivos fotovoltaicos principalmente en celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC). Por tanto, esta tesis se centra en las diferentes nanoestructuras que pueden ser obtenidas mediante la técnica de electrodeposición catódica, en su caracterización física, óptica y química, así como también, en una de las principales aplicaciones que ha llamado notoriamente la atención del ZnO de tipo-*n* que es la posibilidad de crear celdas solares altamente eficientes para la conversión de energía solar en energía eléctrica mediante la fabricación y desarrollo de un dispositivo de DSSC mediante el uso de diferentes activadores (colorantes).

Este trabajo de investigación propone un nuevo material híbrido nanoestructurado, eficiente para actuar como un material semiconductor capaz de absorber los fotones de la luz solar en aplicaciones para una DSSC.

Antecedentes

Una de las técnicas utilizadas para la obtención de materiales híbridos es la técnica de electrodeposición catódica, esta técnica ha tomado gran importancia debido a la baja posibilidad de oxidación electroquímica del sustrato, a la alta protección contra la corrosión y a la disminución de pérdidas de la disolución electroquímica de los compuestos.

Se han utilizado diferentes métodos para depositar películas de ZnO como el depósito metal-orgánico de vapor químico (MOCVD)¹¹, pulverización catódica¹², entre otras, pero todos estos métodos requieren de instrumentos costosos y complicados para alcanzar el vacío, medio necesario para la

¹¹ J.Y. Park, D.J. Lee, B.T. Lee, J.H. Moon, S.S. Kim, J. Cryst. Growth 276 (2005) 165

¹² K.B. Sundaram, A. Khan. Thin Solid Films 295 (1997) 87

obtención de las nanoestructuras. Además, el uso de estas técnicas afecta las propiedades cristalinas del ZnO haciendo difícil la obtención de una cristalinidad orientada en la superficie del sustrato¹³⁻¹⁴. Como el electrodeposición se ha acoplado a las exigencias que requieren una aplicación se emplea para obtener películas continuas de ZnO.

Investigaciones como las de Yoshida et al.¹⁵, Lincont et al.¹⁶, Q. Zhang et al.¹⁷, entre otros, han abierto la posibilidad de crear nuevas estructuras mediante el uso de diferentes técnicas químicas para el crecimiento de estructuras utilizando, zinc (Zn), titanio (Ti), cobre (Cu), cobalto (Co), galio (Ga), ampliando el área de aplicación de los semiconductores aportando grandes beneficios al sintetizar compuestos orgánicos e inorgánicos en forma de películas delgadas permitiendo su uso en diferentes aplicaciones como nanoelectrónica, optoelectrónica, sensores de emisión de campo, diodos emisores de luz, fotocatalisis, nanogeneradores, ventana óptica en celdas solares,¹⁸⁻²⁰ entre otras.

Hasta el momento, investigaciones como las de Mallarie McCune et al.²¹, han logrado incrementar la eficiencia notablemente en dispositivos DSSC basándose en la formación de estructuras 3D de nanocables de ZnO, permitiendo alcanzar una eficiencia energética global de la conversión de 5.20 %, valor más alto reportado hasta junio de 2012. En donde la nueva estructura permite un incremento en la transferencia de electrones que da paso a la mejora del voltaje del circuito abierto en la DSSC y la disminución de recombinación de electrones.

Motivación

La industria ha contribuido con el desarrollo de la investigación y se ha evolucionado en el campo de los semiconductores. La necesidad de bajar los índices de contaminación activamente es el principal objetivo de todo proyecto acompañado de reducir al máximo los costos de producción. El silicio (Si), como principal material empleado como semiconductor en una gran cantidad de aplicaciones industriales ha tenido dificultades, algunas consisten en el alto costo que implica su purificación, provocando que nuevos materiales sean investigados y utilizados como semiconductores ya que son prometedores como es el caso del ZnO, TiO₂, entre otros.

La principal motivación de este trabajo es desarrollar un dispositivo que genere energía eléctrica a partir de la energía solar y además que su costo de producción sea significativamente bajo. Para este caso en especial nos hemos

¹³ R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, J. Appl. Phys. 96 (2004) 2689

¹⁴ S. Chakrabarti, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Mater. Lett. 58 (2004) 3952

¹⁵ T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, H. Minoura. Adv. Mater. 16 (2000) 12

¹⁶ D. Lincont. Thin Solid Films 487 (2005) 40

¹⁷ Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao. Adv. Mater. 21 (2009) 1

¹⁸ Z. L. Wang, Z. C. Kang. Functional and Smart Materials-Structural Evolution and Structure Analysis. New York, Plenum, cap 6, Publishing Co. 1998

¹⁹ X. Y. Kong, Z. L. Wang. Nano Lett, 3 (2003) 1625

²⁰ W. L. Hughes, Z. L. Wang. J Am Chem Soc, 126 (2004) 6703

²¹ Mallarie McCune, Wei Zhang, Yulin Den. Nano Lett. 12 (2012) 3656

centrado en la energía solar fotovoltaica. En 1998 Michael Grätzel, introdujo el concepto de celdas a base de láminas delgadas híbridas mediante el uso de materiales orgánicos e inorgánicos, entre ellos los colorantes. Grätzel, inventó y explicó el funcionamiento del primer prototipo de esta clase de celdas con colorantes denominado DSSC ²².

Estudios sobre el crecimiento de estructuras porosas a base de materiales híbridos sobre materiales semiconductores fueron introducidos por Pandey et al, en 1996 y por Hodes en 1995. Hasta ahora, para realizar las DSSC se han utilizado diversas nanoestructuras como los nanotubos de carbono, pigmentos sensibles a la luz fabricados a base de nanopartículas y uso de capas de TiO₂ sensibilizados con colorantes y capas híbridas delgadas con el método de electrodeposición catódica con el fin de hacer una capa más absorbente de radiación solar. Las últimas investigaciones de DSSC han conseguido eficiencias de absorción de la radiación solar mayores al 10% ²³ y mejora día a día.

Grupos como el de Lincot et al.²⁴, han conseguido un récord de eficiencia del 11,3% en las celdas solares basadas en películas delgadas de calcogenuros (CIGS o CdTe).

Así mismo, experimentos basados en la unión de Cu(In,Ga,Al)(S,Se)₂ calcopiritas absorbentes han demostrado su alta eficiencia de conversión a nivel pre-industrial con grupos como Raul and Schock en 2001²⁵.

Uno de los últimos avances es el desarrollo de paneles solares plásticos basados en colorantes que son un reto para el desarrollo de nuevos materiales. El grupo del profesor Tsutomu Miyasaka ha desarrollado un módulo DSSC bifacial que admite iluminación por ambas caras, y que produce un voltaje de 110 V, desarrollado en la Universidad Toin de Yokohama Japón, con sustrato plástico conductor fabricado por la empresa Peccell Technologies de Japón ²⁶.

Objetivos

Los objetivos principales de esta investigación son:

1. Determinar las condiciones de crecimiento de las películas híbridas de ZnO/orgánico para su aplicación en celdas solares tipo DSSC.
2. Caracterizar óptica, física y estructuralmente mediante las técnicas de absorción óptica, Microscopio Electrónico de

²² K. Kalyanasundaram, M. Grätzel. Coordination chemistry reviews, 177 (1998) 347

²³ P. Liska., K. R. Thampi., M. Grätzel., D. Bremaund., D. rudmann., H. M. Upadhyaya., A. N. Tiwari, Appl. Phys. Let. 88 (2006) 203103

²⁴ D. Lincot., J. F. Guillemoles., S. Taunier., D. Guimard., J. Sixc-kurdi., A. Chaumont., O. Roussel., O. Ramdani., C. Hunert., J. P. Fauvarque., N. Bodereau., L. Parissi., P. Panheleux., P. Fanouillere., N. Naghavi., P. P. Grand., M. Benfarah., P. Mogenssen., O. Kerrec., Solener. 77 (2004) 725

²⁵ U. Rau, H.W. Schock, Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. Clean Electricity from Photovoltaics, Series on Photoconversion of Solar Energy. 1(2001) 277

²⁶ I. Masashi, S. Jun, T. Kenjiro, K. Masahide, M. Tsutomu. Solar Energy Materials & Solar Cells. 90 (2009) 836

- Barrido (SEM) y difracción de rayos x (XRD) las películas obtenidas.
3. Verificar de manera recursiva la incorporación de los diferentes colorantes como Eosin-Y, fetalocianina de cobre (Ts-CuPc) y N719 en la estructura del ZnO.
 4. La implementación del prototipo de una celda DSSC basada en estas películas híbridas y el calcular la eficiencia.

Estructura del contenido

Este trabajo de investigación está distribuido en siete capítulos que se resumen a continuación:

En el *Capítulo 1*, se da una introducción de las características físicas y químicas del ZnO, de algunos métodos de síntesis y sus aplicaciones como semiconductor así como de nuevos materiales basados en ZnO.

El *Capítulo 2*, está enfocado en la técnica de electrodeposición del ZnO, exponiendo sus principales ventajas. También se muestra un análisis termodinámico de las posibles reacciones involucradas en el proceso de crecimiento en dos diferentes medios, acuoso (H_2O) y dimethylsulfoxido (DMSO).

En el *Capítulo 3*, se detallan características del sistema de electrodeposición y las técnicas de caracterización utilizadas de superficie, de composición química, y absorción óptica empleadas durante todo el proceso de investigación para comprender el proceso de crecimiento de las películas delgadas.

El *Capítulo 4*, está dedicado al crecimiento, estudio, caracterización y optimización de la síntesis de las películas de ZnO.

El *Capítulo 5*, tiene una especial atención ya que se centrará en los resultados obtenidos de las capas nanoestructuradas de ZnO/híbridos. Se hace hincapié en la caracterización estructural de las películas delgadas en su morfología mediante el estudio por SEM y por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés), en el estudio de la respuesta de fotocorriente y en la difracción de rayos X. Así mismo, se centra la atención en los espectros de absorción y transmisión óptica analizando las diferencias en función de las condiciones de crecimiento.

También, en el *Capítulo 6* se describe el proceso de fabricación y desarrollo de las DSSC con ZnO/materiales híbridos y se presentan, los resultados, además se analizan las diferencias existentes entre las muestras obtenidas con diferentes colorantes y la eficiencia obtenida con este trabajo de investigación.

En el *capítulo 7*, se dan las conclusiones y futuros caminos de investigación.

Capítulo 1

Óxido de Zinc (ZnO)

Capítulo 1

1. Propiedades generales del ZnO

En este capítulo se presentan las propiedades físico químicas más importantes del ZnO, tales como su estructura cristalina, diagrama de fase, propiedades electrónicas, entre otras.

Aspectos generales del ZnO.

El ZnO como semiconductor tiene gran interés en la investigación debido a sus numerosas propiedades tales como el control de la resistencia en un rango de 10^{-3} a $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ²⁷, su transparencia, la alta estabilidad electroquímica, un valor del gap de 3.2 eV a temperatura ambiente, energía de banda del excitón de 60 meV, su abundancia en la naturaleza y su nula toxicidad. El ZnO es un material que se utiliza para muchas aplicaciones entre ellas están la fabricación de películas delgadas para aplicaciones en celdas fotovoltaicas, dispositivos ópticos, contactos óhmicos transparentes, diodos emisores de luz (LEDs), transistores transparentes de películas delgadas, transductores, entre otras.

El ZnO tiene una conductividad de tipo-n, el cual es atractivo para formar estructuras de heterounión mediante el dopado con una variedad de elementos del grupo III (B, Ga, Al), también es utilizado para formar compuestos ternarios dopándolo con compuestos del grupo II (Be, Mg, Cd).

Una de las cualidades del ZnO en el área de la óptica es su alta transmitancia en la región del espectro solar²⁸ que le permite ser utilizado principalmente en las celdas solares como contactos transparentes²⁹.

Para obtener estas capas delgadas con diferentes morfologías, existen diferentes técnicas de depósito que han sido estudiadas durante los últimos años, algunas como magnetron sputtering³⁰, depósito químico en fase de vapor (CVD)³¹, epitaxia de haces moleculares (MBE)³², espray pirólisis³³, sol gel³⁴ y electrodeposición³⁵. En la tabla 1, se presentan algunas de las principales propiedades que presenta el ZnO.

Otra de las cualidades del ZnO es que es el compuesto más iónico de la familia II-VI, debido a la diferencia de electronegatividad existente entre el Zinc y el oxígeno en donde el O₂, es más electronegativo que el zinc, produciendo un grado de ionicidad importante en su enlace³⁶. Crece de la forma más estable, hexagonal de tipo wurzita. Esta estructura muestra los

²⁷ B. Ismail, M. Abaab, B. Rezig, Thin Solid Films. 383 (2001) 92

²⁸ A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 52 (1998) 301

²⁹ R. Bhatt, H. Sankaranarayanan, C. S. Ferekides D. H. Morel. Proceedings of the 26th PVSC, Anaheim, CA. 171 (1997) 383

³⁰ T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193

³¹ D. F. Paraguay, L. W. Estrada, N. D. R. Acosta, E. Andrade and M. Miki-Yoshida, Thin Solid Films, 350 (1999) 192

³² Sun, Z. Deng, Y. Li, Mater. Chem. Phys., 80 (2003) 366

³³ M. N. Kamalasanan and S. Chandra, Thin Solid Films, 288 (1996) 112

³⁴ S. Y. Kuo, W. C. Chen, F. I. Lai, C. P. Cheng, H. C. Kuo, S. C. Wang and W. F. Hsieh, J. Cryst. Growth, 287 (2006) 78

³⁵ M. L. de la Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza. M. Melendez-Lira, Sol. Energy Mater. and Solar Cells, 41 (2002) 61

³⁶ A. Filippetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, Phys. Rev. B 59 (1999) 8026

átomos suficientemente alejados para compensar las repulsiones entre sus nubes de carga.

1.1 Propiedades físicas

1.1.1 Estructura cristalina

La mayoría de los compuestos binarios semiconductores del grupo II-VI cristalizan según las condiciones ambientales en las que se encuentren. El ZnO puede crecer en tres estructuras diferentes: sal de roca Figura 1. 1 a), blenda de zinc Figura 1. 1 b) y wurtzita Figura 1. 1 c).

Cada una de estas estructuras puede ser obtenida utilizando diferentes métodos de crecimiento así, la estructura sal de roca puede obtenerse a presiones relativamente altas, como es el caso del GaN; la estructura blenda de zinc, puede prepararse solo si se crece sobre sustratos cúbicos y en condiciones ambientales normales y la wurtzita puede ser obtenida utilizando métodos de crecimiento a temperaturas $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ siendo la fase más estable.

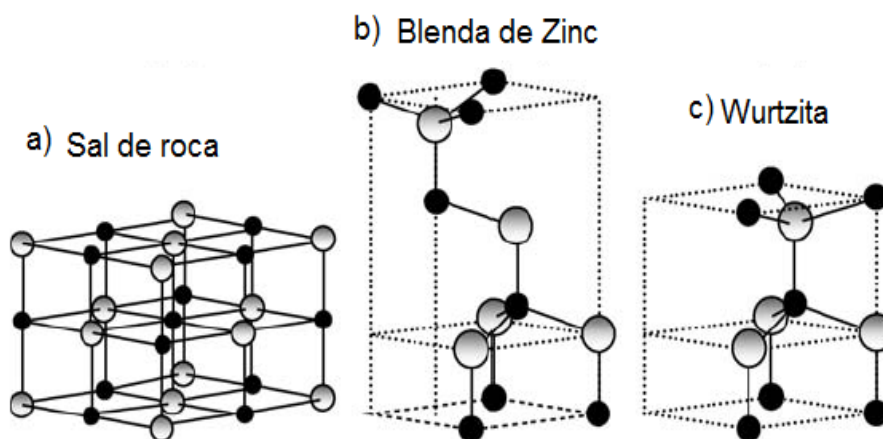


Figura 1. 1. Representación de las formas de cristalización de ZnO

El ZnO por ser un semiconductor de la familia II-VI, cristaliza en el sistema hexagonal con la estructura tipo wurtzita mostrada en la Figura 1. 1 c), donde cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de cuatro átomos de oxígeno y viceversa, esta coordinación tetraédrica es típica de la naturaleza sp^3 ³⁷ de los enlaces covalentes, así mismo se caracterizan por tener un carácter iónico que tiende a incrementar el ancho de banda desde la unión covalente.

La estructura de sal de roca (NaCl) puede obtenerse a presiones relativamente altas. (Ü. Özgür et al., 2005).

En la 1. 1, algunas de las principales propiedades que presenta el ZnO.

³⁷ J. Perez., J. Gallego., W. Roman., H. Landázuri, Scientia et Technica. 39 (2008) 416

1. 1 Propiedades físicas del ZnO³⁸

Propiedad	Símbolo (unidades)	Valor
Parámetros de red	a, c (Å)	3.253, 5.312
Temperatura de fusión	T _f (K)	>2250
Densidad	P (kgm ⁻³)	5675
Movilidad del electrón cristales individuales. (a 25 °C)	Cm ² /Vs	180
Entalpía de formación	ΔH (Jmol ⁻¹)	6.5x10 ⁵
Entropía de formación	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	100
Calor específico	C _p (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	41
Coeficiente de expansión térmica	α _a (K ⁻¹)	6.5x10 ⁻⁶
	α _c (K ⁻¹)	3.0x10 ⁻⁶
Conductividad térmica	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	0.6
Módulo de cizalladura	H (GPa)	44
Constantes elásticas (a 300K y 10 Gpa)	C ₁₁ (Pa)	20.70
	C ₁₂ (Pa)	11.77
	C ₁₃ (Pa)	10.61
	C ₃₃ (Pa)	20.95
	C ₅₅ (Pa)	4.48
	C ₆₆ (Pa)	0.45
Constantes dieléctricas	ε ₀ , ε _{0⊥}	8.75, 7.8
	ε _∞ , ε _{∞⊥}	3.75, 3.70
Gap (2K)	E _g (eV)	3.42
Gap (300K)	E _g (eV)	3.35
Energía de enlace excitónico	E _b (meV)	60

³⁸ R. Tena, Tesis Doctoral "El óxido de Zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas", Universitat de Valencia. (2004)

Masa efectiva de los electrones	m_n^*	$0.28 \cdot m_0$
Masa efectiva de los huecos	m_p^*	$0.59 \cdot m_0$

Teniendo en cuenta la alta temperatura de fusión del ZnO, existen diversas técnicas que permiten el crecimiento de cristales a elevadas temperaturas. Algunas técnicas alternativas que se han utilizado son los métodos en disolución³⁹ o los métodos en fase gaseosa⁴⁰. Sin embargo, aun son pocos los trabajos que se han realizando utilizando el método de disolución. Recientemente, se han utilizado disolventes químicamente menos agresivos, constituidos por mezclas de óxidos de vanadio, de boro y de molibdeno (V_2O_5 , B_2O_3 y MoO_3), con los que se ha conseguido crecer monocristales de ZnO a temperaturas próximas a $1150^\circ C$ ⁴¹. Con dichos disolventes se han conseguido monocristales menores que 0.1 cm^3 .

La obtención de películas delgadas de ZnO con una alta calidad cristalina en las que se pueda disminuir la rugosidad y a su vez incrementar las propiedades ópticas de absorción, transmitancia y cristalinidad, es posible mediante el desarrollo de homo-uniones tipo *p-n* utilizando técnicas de dopado de las películas con materiales tipo-p, esto permite un funcionamiento del semiconductor con una respuesta más cercana a la del diodo ideal.

1.2 Propiedades mecánicas

Una de las propiedades mecánicas más importante del ZnO es su piezoelectricidad, el origen de esta propiedad se basa en la estructura cristalina en donde los átomos de oxígeno y los átomos de zinc por estar tetraédricamente unidos dan lugar al desplazamiento de la carga positiva y negativa generada por la presión externa que induce una distorsión y que traslada los momentos dipolares locales que existen en el cristal. Esta propiedad ha sido ampliamente estudiada con la finalidad de lograr la detección de la fuerza en ondas acústicas y moduladores óptico-acústicos^{42,43}.

1.3 Propiedades eléctricas

El ZnO posee una alta resistividad atribuida a la influencia de la incorporación de las moléculas de oxígeno entre las caras cristalinas que se obtienen durante el proceso de crecimiento, creando una barrera de potencial en estas zonas que producen un efecto negativo sobre el proceso de conducción.

Su conductividad se atribuye a una desviación de la estequiometría de las películas dada por la falta de oxígeno o por un exceso de zinc en la red cristalina.

³⁹ R.C. Wang, C.P. Liu, J.L. Huang, S.-J. Chen, Y.-K. Tseng, Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 013110

⁴⁰ J. Wang, L. Gao, Solid State Commun., 132 (2004) 269

⁴¹ K.Oka, H.Shibata, S.Kashiwaya. J. Crystal Growth. 237 (2002) 509

⁴² M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 2183

⁴³ J. Molarius, J. Kaitila, T. Pensala, M. Ylilammi, J. Mater. Sci.-Mater. El. 14 (2003) 431

Estas propiedades eléctricas son modificables mediante el uso de tratamientos térmicos a distintas atmosferas de gases como hidrogeno, aire o dopado ya sea utilizando donadores o aceptores. De esta manera se consiguen valores de resistividades que van desde 0.22 hasta $8.3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ⁴⁴.

1.4 Métodos de obtención del ZnO

Dependiendo de las aplicaciones del ZnO, este se puede obtener con diferentes técnicas que generan diversos tipos de crecimiento.

Existen dos técnicas de crecimiento: una de ellas es el crecimiento de volumen y la otra el crecimiento epitaxial, que a su vez se clasifican de la siguiente manera.

1.4.1 Crecimiento en volumen

Es ideal para la obtención de monocristales de alta calidad, esta técnica utiliza las siguientes formas de crecimiento.

Crecimiento por tratamiento hidrotérmico: Se refiere a las reacciones heterogéneas en medio acuoso utilizando temperaturas superiores a 100 °C y a una presión de 1 bar.

Crecimiento por fusión: Consiste en colocar en una cápsula de cuarzo de fondo cónico la aleación del material que se requiera y calentar por encima de su temperatura de fusión y enfriarla muy lentamente a través de un gradiente de temperatura determinado.

Crecimiento en fase vapor: Se utiliza para producir estructuras de alta pureza y de alto rendimiento de materiales sólidos. El proceso consiste suministrar uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito.

1.4.2 Crecimiento epitaxial o de capas delgadas

Para lograr el depósito de películas delgadas se utilizan diferentes técnicas de depósito, divididas en dos grupos:

Técnicas químicas de depósito

La técnica de depósito química consiste en obtener por reacciones químicas de diversos compuestos una película delgada. Entre las que se encuentran las siguientes⁴⁵.

Técnicas electroquímicas: Son métodos experimentales desarrollados para estudiar los fenómenos químicos y físicos que van asociados con la transferencia de electrones en la interface de un electrodo y la disolución.

Técnicas de depósito químico por fase de vapor: Es un método utilizado para depositar películas delgadas por condensación del material evaporado sobre diversas superficies.

⁴⁴ B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1978

⁴⁵ B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1978

Técnicas de oxidación: Consiste en oxidar la superficie del sustrato en que se va a depositar, en una atmósfera rica en oxígeno y a temperaturas elevadas aproximadamente entre 800 y 1100 °C.

Proceso sol-gel: Esta técnica consiste en la formación de una red de óxido a través de reacciones de policondensación (reacciones químicas en donde el polímero se origina mediante sucesivas uniones entre monómeros que forman moléculas condensadas durante el proceso de unión) de un precursor molecular en medio líquido.

Pulverización catódica o "Sputtering": Consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie, es un proceso de ataque.

Técnicas de crecimiento epitaxial utilizando haces moleculares: Es un método utilizado para obtener cristales que se lleva a cabo en vacío y a una baja velocidad de sedimentación. Este método requiere el control preciso de impurificación múltiple y de depósito de capas muy delgadas.

1.5 Aplicaciones Tecnológicas

Las aplicaciones del óxido de zinc están enlazadas las propiedades que se pueden obtener. Este compuesto tiene numerosas aplicaciones y algunas de las principales son las siguientes:

➤ En la manufactura de caucho, en donde el ZnO activa la vulcanización, con el fin de volverlo más duro y resistente al frío. Es utilizado en los neumáticos de los coches para evitar la deformación al contacto con el asfalto, debido a su conductividad térmica.

➤ En la manufactura del hormigón, es otro de los sectores en donde es utilizado para disminuir el tiempo de protección y procesamiento contra el agua. También, es utilizado como pigmento blanco por su capacidad de filtrar y proteger contra la radiación solar UVA (longitudes de onda 320 nm y 400 nm) y UVB (longitudes de onda 280 nm y 320 nm) y como recubrimiento anticorrosivo para el hierro galvanizado para que conserve su flexibilidad y adherencia sobre superficies.

➤ En el campo de la electrónica se utiliza como semiconductor en los (Diodos Emisores de Luz) LED (por sus siglas en inglés), en electrodos transparentes y en cristales líquidos. Así mismo, las últimas investigaciones lo presentan como un componente fuerte para el uso en dispositivos acústicos de transparencia electrónica, para sensores de gases⁴⁶, entre otras.

➤ Una aplicación que ha comenzado a ser investigada es su uso como semiconductor en las celdas solares formando películas delgadas que mezcladas con colorantes orgánicos o dopados con otros compuestos

⁴⁶ M. L. de la Olvera and R. Asomoza. Sens. Actuators B, 45 (1997) 49

como galio (Ga) o aluminio (Al), forman capas dotando al material de nuevas propiedades que incrementan la capacidad de absorción de los fotones incidentes.

La principal aplicación de las celdas solares hoy en día es obtener una alta eficiencia en la generación de luz eléctrica. Así, se ha buscado implementar estos dispositivos en diferentes sectores. Por ejemplo, *ventanas transparentes* capaces de generar electricidad mediante la aplicación en espray de un recubrimiento en las superficies de cristal.

Se han desarrollado *paneles solares plásticos, flexibles y transparentes* que generan energía limpia de bajo costo a partir de la radiación del sol. La facilidad de aprovechar la nueva tecnología permite combinar estos paneles flexibles con electrodos transparentes en donde se le atribuyen colores a las celdas solares transparentes, comercialmente tienen una eficiencia del 8 % con una vida útil de más de tres años para una celda de un tamaño de 50 cm².

En los últimos años se ha visto que empresas han estado investigando en la *fabricación de módulos solares integrados en edificios con fotovoltaica integrada o también llamados BIPV*, por sus siglas en inglés Building Integrated Photovoltaics.

La novedad hasta el momento han sido *las famosas películas fotovoltaicas transparentes* que permiten emplear la energía solar en diversos equipos de uso cotidiano como pantallas, cristales, tejidos, velas, plásticos convirtiéndolos en fuentes de energía fotovoltaica. Así, como la ardua tarea de encontrar nuevas aplicaciones y de generar nuevas tecnologías no se detiene salen al mercado en el 2009 los famosos *paneles estándar* para aplicaciones de microelectrónica y de alimentación portátil en lugares remotos.

Las aplicaciones del ZnO son sido un tema de gran interés, en los últimos años desde el descubrimiento de las nanoestructuras de óxidos semiconductores en el año 2001 con un total de 582 citas en cuatro años⁴⁷, el ZnO es un material importante por sus atrayentes propiedades y aplicaciones industriales.

Sus aplicaciones se extienden desde uso en la producción de goma, disminuyendo el tiempo de vulcanización, así como pigmento en pinturas, en la industria farmacéutica como nanopulvos reflectantes permitiendo un espectro mayor de protección contra la luz ultravioleta, plásticos, textiles hasta revestimientos para el suelo, entre otros.

Con los avances de la tecnología en el crecimiento de este material en forma de capas epitaxiales, nanoestructura y nanoparticulas, nos introducimos a una etapa de dispositivos funcionales en donde cada vez serán más eficaces.

En general algunas de las principales aplicaciones fotovoltaicas que han tenido mayor importancia son su uso en transductores acústicos ^{47,48}, en

⁴⁷ ZL. Wang, Materials Today. (2004) 26

sensores de gas ⁴⁸, electrodos transparente ⁴⁹ y su uso en ventanas ópticas, así como su mayor atención en dispositivos optoelectrónicos de emisión de ondas cortas.

Debido a que posee un módulo de elasticidad transversal de 4.2 en la escala de Mohs, lo hace más estable que los demás semiconductores de los grupos III y IV, como el nitruro de galio (GaN). Así, para el desarrollo optoelectrónico las capas epitaxiales son la base para desarrollar sensores de luz azul y ultravioleta⁵⁰, compuestos como el GaN y las nuevas nanoestructuras podrán constituir la fuente de luz del siglo 21⁵¹ abriendo paso a un importante progreso en celdas solares y en sensores de gas.

Otro campo prometedor para el ZnO es en aplicaciones espaciales ⁵², en donde la alta resistencia a la radiación del ZnO para irradiación de protones en MeV lo hace un excelente candidato.

Así, la era en que materiales funcionales serán a hacer parte de novedoso dispositivos se acerca cada vez más a la realidad. Llevando al ZnO a un primer plano en el campo de la investigación de semiconductores.

1.6 Nuevos materiales a base de películas delgadas de ZnO

1.6.1 Materiales híbridos

Un material híbrido nace de la mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos, es la clave para la formación de materiales con cambios en las propiedades físico-químicas que permiten un mejoramiento en las aplicaciones para materiales semiconductores. Este término es utilizado en temas como polímeros de coordinación con alta cristalinidad, materiales sin y con interacciones entre unidades orgánicas e inorgánicas y componentes amorfos por sol-gel.

Existen dos clases de materiales híbridos que son las siguientes:

Materiales híbridos de clase I: Son aquellos materiales que muestran la interacciones débiles entre las dos fases, como la de Van der Waals, interacciones electrostáticas débiles o puentes de hidrógenos.

Materiales híbridos de clase II: estos materiales muestran fuertes interacciones químicas entre los componentes.

El ligero cambio entre las fuertes interacciones químicas se hace evidente por la existencia de una evolución progresiva entre las interacciones fuertes y débiles. También existe una clasificación energética de las interacciones químicas en función de su energía de enlace, en el cuadro de la Figura 1. 2 se pueden observar estas características que sirven para separar y combinar los materiales híbridos según sus propiedades estructurales.

⁴⁸ G.S. Kino, R.S. Wagner, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1480

⁴⁹ C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, J. Appl. Phys. 85 (1999) 2595

⁵⁰ K.S. Weissenrieder, J. Muller, Thin Solid Films 300 (1997) 30

⁵¹ Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, Thin Solid Films. 246 (1994) 86

⁵² D. C. Look. Mater. Sci. Eng. 80 (2001) 3

Los *nanocompuestos* son compuestos llamados así cuando una de las unidades estructurales puede ser el compuesto inorgánico o el orgánico tiene un tamaño de rango entre 1 y 100 nm.

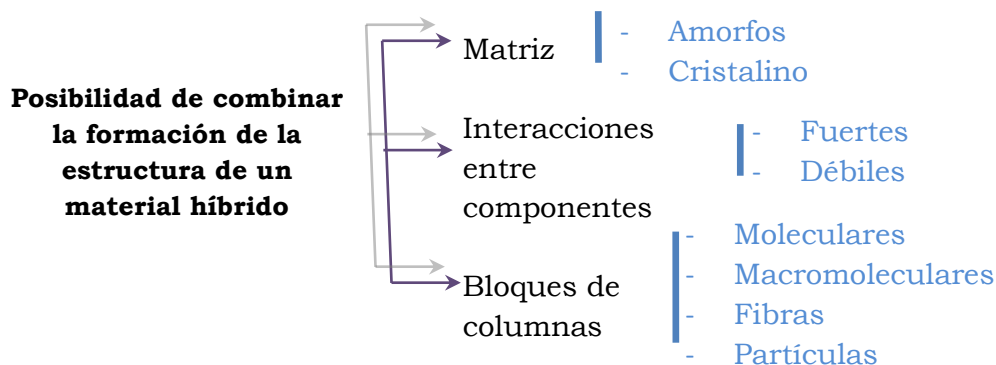


Figura 1. 2. Posibles combinaciones para obtener un material híbrido

En la Tabla 2. 2, se hace una comparación de las propiedades más importantes de los materiales orgánicos e inorgánicos. Otra alternativa de la creación de estos materiales es la posibilidad de la formación de materiales multifuncionales, como por ejemplo la compatibilidad de materiales orgánicos e inorgánicos que tengan mejores propiedades ópticas, químicas, electrónicas y magnéticas en matrices de polímeros orgánicos.

Tabla 2. 2. Propiedades de los materiales orgánicos e inorgánicos⁵³

Propiedades	Orgánicos	Inorgánicos
Temperatura	-120°C a 200°C	>200°C
Estabilidad térmica	<350°C a 450°C	>100°C
Índice de reflexión	1.2-1.6	1.15-2.7
Densidad	0.9-1.2	2.0-4.0
Propiedades mecánicas	Elasticidad (dependiendo de la temperatura) plasticidad	Fuerza Dureza Fragilidad
Permeabilidad	Permeable a los gases	Baja permeabilidad para los gases
Hidrofobicidad	Hidrófilo	Hidrófilo
Propiedades electrónicas	Propiedades redox Aislante para conductores	Propiedades magnéticas
Procesamiento	Control de viscosidad Formación de películas	Bajo para polvos Alto para revestimientos de sol-gel

⁵³ D.W. Palmer. www.semiconductors.co.uk (2004)

1.6.2 Características de los materiales híbridos

- La mezcla entre compuestos orgánicos e inorgánicos da paso a la combinación sus propiedades originando nuevas propiedades químicas y físicas en estos.
- El tratamiento de los compuestos durante la fabricación de materiales híbridos permite que se pueden trabajar a temperaturas bajas y que tengan un fácil procesamiento.
- Las propiedades de los materiales híbridos son cambiadas modificando la composición a escala molecular.

La posibilidad de diseñar estos materiales en nanoescala o en varias escalas de longitud, es el principal interés para las nuevas aplicaciones de estos. Sin embargo, la obtención de estos materiales conlleva a tomar en cuenta algunos aspectos en el proceso de fabricación como:

- La estructura y su forma de crecimiento
- La interacción de las fuerzas atractivas y repulsivas
- La interacción con los diferentes disolventes
- El entorno de crecimiento de la muestra
- Los procesos de difusión
- Las variantes y constantes del sistema

Así como también, definir los parámetros de crecimiento del sistema.

La posibilidad de tener un equilibrio entre estos principios es la clave para poder crear las estructuras de los materiales que se deseen. La creación de materiales inteligentes que reaccionan a los cambios climáticos, ambientales o sistemas variantes, como los materiales electro-activos, sensores y los materiales bio-híbridos, una de las principales ventajas de estos últimos materiales es la estabilidad y rendimiento que presentan las moléculas orgánicas funcionales si son introducidas en una matriz inorgánica.

1.7 Propiedades de los materiales híbridos y sus principales aplicaciones

La posibilidad de mezclar materiales orgánicos e inorgánicos para la creación de materiales híbridos puede genera una combinación de materiales con nuevas propiedades químicas.

Debido a la gran cantidad de combinaciones que posiblemente se pueden llevar a cabo la mayoría de las propiedades y aplicaciones de los materiales híbridos dependen de las propiedades de los precursores que se lleguen a utilizar en el depósito.

La combinación de materiales orgánicos e inorgánicos puede revelar propiedades ópticas pasivas, por ejemplo que no produzcan cambio alguno por efecto del medio ambiente, o propiedades activas como que presenten algún cambio al ser expuestos a la luz o a corrientes eléctricas. Estas propiedades en la mayoría de los casos las proporcionan los materiales orgánicos que son incorporados a los materiales inorgánicos.

Una de las aplicaciones en la industria es el uso de estos materiales en los recubrimientos decorativos que son más resistentes a ralladuras. También una de las ventajas de estos materiales y una de las aplicaciones en la industria electroquímica son las películas delgadas y los recubrimientos. Por ejemplo, en los recubrimientos es que abarata los costos de producción de los paneles solares, el silicio es el material preferido para la fabricación de estos debido a su bajas pérdidas ópticas, pero otros componentes como el zirconio y el titanio pueden ser aplicados para remplazarlo incrementando las propiedades de alto índice de refracción (zirconio) o para absorber los rayos ultravioleta (UV) (titanio).

Algunos dispositivos en la industria eléctrica que utilizan esta nueva tecnología son los dispositivos basados en aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas como los diodos emisores de luz, los fotodiodos, las celdas solares, los sensores de gas y transistores de efecto de campo, ciertas propiedades de estos dispositivos se incrementan al utilizar los materiales híbridos en su construcción, así como la mejora de las propiedades electrónicas debido al dopaje con partículas funcionales y la adaptación de la banda prohibida, gap, cambiando el tamaño de las partículas.

Capítulo 2

Técnica de electrodepósito catódico para el crecimiento nanoestructuras de ZnO

Capítulo 2

2. La electroquímica y los inicios del electrodeposición

La ciencia de la electroquímica se refiere a la transferencia de electrones en la interface solución/electrodo. La mayoría de los principios básicos se han escrito antes del descubrimiento del electrón por J.J Thomson en 1897.

El electrodeposición es el método químico que permite obtener materiales de alta calidad, que en los últimos años han sido estudiados rigurosamente^{54,55}. Este proceso de crecimiento de películas consiste en la formación de un recubrimiento metálico sobre un sustrato que se produce a través de la reducción electroquímica de iones metálicos a partir de un electrolito. La mayoría de las películas obtenidas son muy delgadas y cristalinas.

La tecnología de las películas delgadas tiene asombrosos desarrollos en la electrónica de estado sólido. Las películas delgadas pueden ser obtenidas por diferentes métodos químicos como anodización, depósito químico de vapor (CVD), electrodeposición.

El electrodeposición químico es un método de bajo costo que permite obtener películas delgadas de semiconductores con buenas cualidades físicas y ópticas. La historia del electrodeposición se puede remontar alrededor de los años de 1800, con el profesor universitario químico, Luigi Brugnatelli considerado como la primera persona en investigar el proceso de electrodeposición de oro. Dando paso a Alessandro Volta, que en 1800 al poco tiempo, inventó la primera batería, conocida como la pila voltaica, debido a su alternancia con pilas de discos de cobre y zinc separados por un trozo de papel bañado con una solución ácida. En 1835, Michael Faraday definió los términos de ánodo, cátodo, electrodo, electrolito y los iones dando inicio a la ciencia de la electroquímica.

Los primeros estudios del electrodeposición de metales y aleaciones fueron iniciados por Brenner en 1963, Bockris y Damjanovic 1964, Fleischman y Thirsk 1963, Lownheim 1974, Duffy 1981, Blum y Hogaboorn 1949. Actualmente, la técnica de electrodeposición ha sido utilizada para la obtención de diferentes materiales como semiconductores y superconductores, materiales para la bioestimulación funcional (Ir_2O_3 , Rb_2O_3 , RuO_2), capas de polímeros, situándose como una herramienta tecnológica para el área de materiales⁵⁶.

En los últimos años aumentó el interés en el electrodeposición. Esto es debido a tres factores tecnológicos que son:

- El depósito de metal en la fabricación de circuitos integrados
- El depósito de estructuras multicapas
- El depósito en dispositivos de grabación magnética.

⁵⁴G. Hodes, in: I. Rubinstein (Ed.), Physical Electrochemistry, Marcel Dekker, New York, NY, 1995.

⁵⁵ M. Schlesinger, in: M. Schlesinger, M. Punovic (Eds), Modern Electroplating, John Wiley and sons, New York, NY, 2000.

⁵⁶ R. K. Pandey, S. N. Sahu, S. Chandra, Handbook of Semiconductor Electrodeposition, Marcel Dekker, New York, NY, 1996

Este método representa una alternativa atractiva a los métodos de fabricación convencional hasta el momento, abriendo nuevas líneas de investigación que llevarán a avanzar tecnológicamente en el tema.

2.1 La técnica de electrodeposición

El proceso de electrodeposición consiste en la inmersión de algún objeto conductor a revestir en un recipiente que contiene un electrolito y un contraelectrodo, conectados a una fuente de alimentación externa para hacer posible el flujo de corriente.

El objeto a recubrir se conecta al terminal negativo de la fuente de alimentación, de esta manera se consigue que los iones metálicos se reduzcan a átomos de metal, lo que genera el depósito en la superficie del objeto sumergido.

Esta técnica es utilizada para la obtención de películas gruesas o delgadas, recubrimientos de nanopartículas, metales, óxidos e hidróxidos.

En este proceso los iones metálicos que están presentes en la disolución son incorporados a un sustrato de vidrio conductor (FTO o ITO) mediante una reacción química de reducción expresada de la siguiente manera.



Esta reacción química está caracterizada por un potencial de equilibrio denominado potencial de reducción, es por esto que las reacciones con potencial inferior al potencial aplicado tienen una reacción de reducción originando el crecimiento de la película delgada.

El proceso de electrodeposición consiste en la transferencia de electrones entre el electrodo, el sustrato y la disolución. Este proceso permite regular el potencial o intensidad de corriente que es requerido en la disolución para tener un control sobre los electrones.

Los materiales electrodepositados con esta técnica tienen buenas propiedades cristalinas que se consiguen teniendo un riguroso control de los parámetros de electrodeposición.

El proceso de electrodeposición es una técnica antigua utilizada para el depósito de metales o aleaciones metálicas como el níquel (Ni), el cobre (Cu) o el zinc (Zn), entre otros. Sin embargo, la implementación de esta técnica para el depósito de materiales semiconductores inició alrededor del año 1970, y llamó la atención los siguientes años principalmente para la fabricación de celdas solares debido a las ventajas de este método como la facilidad para tener materiales intrínsecos o como extrínsecos y la habilidad para modificar la banda prohibida de los materiales semiconductores depositados.

2.2 Componentes del proceso de electrodeposición

2.2.1 Electrodo de trabajo en el proceso de electrodeposición

Electrodo de trabajo (WE) por sus siglas en inglés: es el electrodo en donde ocurre la reacción de interés, el electrodo utilizado en este trabajo de investigación es una pinza de oro, está encargado de sostener el sustrato en

donde se lleva a cabo la formación del material o crecimiento, este a su vez actúa como cátodo.

Contra-electrodo (CE): este electrodo puede ser de platino, un material inerte, se utilizó el contra-electrodo de platino (Pt) que actúa como ánodo.

Electrodo de referencia (ER): su función es la de controlar el potencial entre el sustrato y el contra-electrodo, posee un valor de potencial constante y que es conocido, así se puede determinar qué potencial está llevando a cabo el proceso de oxidación o reducción analizado.

Electrolito: o también llamado baño provee los iones para realizar el depósito puede ser acuoso o no acuoso, contiene los precursores adecuados y deberá ser eléctricamente conductivo como las sales.

Fuente de alimentación: existen dos procesos de electrodeposición los potenciostáticos y los galvanostáticos, en este trabajo se utilizó la fuente de alimentación del sistema Autolab.

Celda electroquímica: Tiene forma cónica y posee cinco orificios en tres de ellos se colocan los electrodos para la síntesis, y los otros dos se encargan uno del suministro de oxígeno y el otro de la salida del vapor de la reacción como lo muestra la Figura 2. 1. En el interior de esta celda se coloca el electrolito en donde se lleva a cabo la reacción electroquímica y el crecimiento del material depositado. También, tiene una camisa conectada a un flujo de agua que permite la variación de la temperatura de la celda.

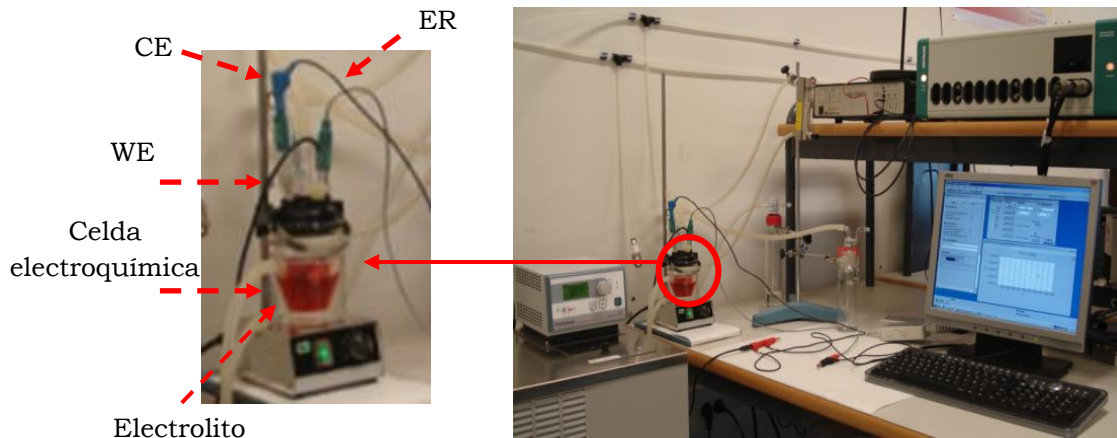


Figura 2. 1. Equipo para electrodeposición catódica

2.2.2 Sistema electrodo/solución

Un proceso químico heterogéneo puede ser formado cuando existe el paso en la interfaz de un electrón desde un electrodo a una especie química en una disolución. En la Figura 2. 2 se describe el sistema electrodo/solución dividido en cuatro zonas importantes.

- Electrodo
- Doble capa
- Capa de difusión

➤ Masa de la disolución

La doble capa eléctrica describe la variación del potencial eléctrico cuando está próximo a una superficie. Cuando los iones y las moléculas de solvente en solución están aproximándose a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente, se forman dos capas que tienen diferente polaridad y que están separadas entre ellas creando una diferencia de potencial.

Por otro lado, la distribución de carga desigual generada debido a la transferencia de electrones producidos en la superficie del electrodo es llamada capa de difusión. En esta etapa el electrodo actúa como una fuente para las especies con distinta carga, produciendo un flujo de cargas desde la disolución hacia el electrodo o viceversa.

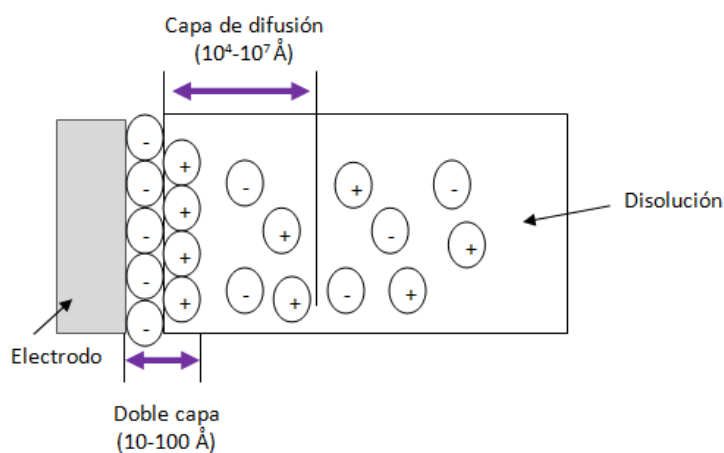


Figura 2. 2. Zonas características sistema electrodo/solución para un electrodo de carga negativa

2.2.3 Proceso de electrodos, Ley de Faraday

La reacción general del proceso de electrodeposición de metales se describe en la ecuación 2.1:



En donde L se atribuye a una molécula, un ion o un radical que está unido al ion metálico M formando un complejo $(M_xL_y)^z$ que es parte del proceso de transferencia de carga y se conoce con el nombre de especie electroactiva. Así, n es la cantidad de electrones transferidos en el proceso generado por depósitos de átomos de metal, siendo siempre positivo. Z es la carga eléctrica de las especies electroactivas en unidades de electrones, puede ser cero, negativa o positiva.

La ecuación 2.1, muestra que una carga de ne , es necesaria para ser transferida por el electrodeposición de un átomo del metal. Además, la formación de una mol del metal requiere $N_A ne = nF$ Colombios de electricidad, donde N_A se refiere al número de avogadro $= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $F = N_A e$ y es la constante de Faraday $= 96500 \text{ C mol}^{-1}$. Esta relación se conoce como la ley de Faraday.

$$m = \frac{QA}{nF} \quad 2.2$$

Donde m , es la masa del metal depositado (gramos), Q la carga neta que pasa a través del circuito (Coulomb) y A es el peso atómico de metal.

La importancia de esta ecuación radica en que se puede determinar la cantidad de metal depositado en el electrodeposición, por tanto la duración del proceso necesario para alcanzar un espesor deseado en las películas delgadas.

El proceso de la ecuación 2.1 sucede en la interfaz entre la solución y el metal interfiriendo en la morfología de la película. Sin embargo, la ecuación 2.3 no tiene la misma dependencia debido a que solo se refiere a $Q.m$

2.2.4 Electrodo y potencial de electrodo

El electrodo es la región donde el proceso electroquímico ocurre, dependiendo de la dirección naturaleza de la corriente, catódica o anódica, el electrodo puede actuar como cátodo o ánodo, dando lugar la reacción. Por otro lado el electrodo también puede ser definido como la combinación del electrodo sólido y la región de electrolito en contacto con el electrodo, en donde ocurre una reacción. Por ejemplo, el electrodo de referencia, cuando existe el equilibrio entre Ag y AgCl. El electrodo es esquemáticamente indicado por una serie de fases Ag/AgCl/KCl que están presentes en la disolución.

El potencial del electrodo y la densidad de corriente son dos variables físicas que controlan el proceso del electrodo. El potencial ϕ del electrodo se puede definir como la caída de potencial entre la solución y el metal. Esta cantidad experimentalmente no se puede medir por lo que es necesario introducir una interfaz metal/electrolito utilizada como un punto de referencia. Es por esta razón, que en la práctica se pone un electrodo adicional con un potencial constante, reproducible y estable.

Algunos de estos electrodos pueden ser los que se muestran en la Tabla 1, son los más utilizados para experiencias de electrodeposición de metales.

Tabla 1. Características de los principales electrodos utilizados en el electrodeposición de metales

Electrodo	Formula electroquímica	Potencial a 298 K, mV
Calomel 1 M	Pt/Hg/Hg ₂ Cl ₂ /1M KCl	+283
Calomel saturado	Pt/Hg/Hg ₂ Cl ₂ /sat. KCl	+244
Cloruro de Plata	Ag/AgCl/HCl	+222
Óxido de cadmio	Cd/CdO, a(OH)=1	+13

Es posible que al utilizar procesos potencioestáticos, cuando el potencial es constante, se produzca un cambio en la densidad de corriente con el

tiempo. Así, de la misma manera un proceso galvanostático, con intensidad constante, suele ir acompañado de la variación del potencial.

Esta serie de variaciones se puede atribuir a los siguientes cambios:

- La morfología del sustrato cambia, incrementa su rugosidad
- El pH de una solución mientras el proceso de depósito ocurre

En la Figura 2. 3, se muestra el comportamiento de la corriente-potencial en el proceso de electrodeposición de un metal.

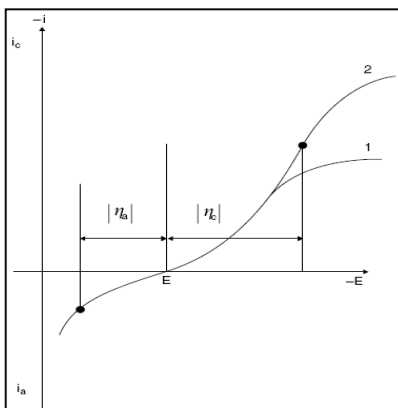


Figura 2. 3. Comportamiento de la corriente-potencial. 1) Sin agitación del electrolito, 2) Con agitación del electrolito. El potencial de equilibrio E, sobre potenciales catódicos η_c y anódicos η_a

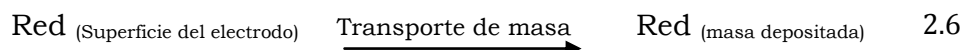
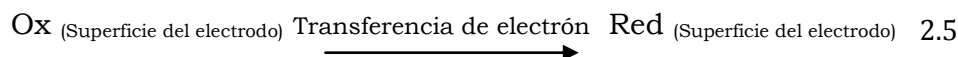
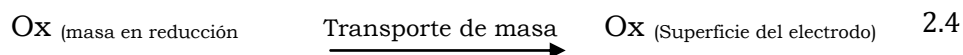
2.3 Naturaleza de las reacciones con electrodo

Una especie química puede poseer dos diferentes estados de oxidación, agente oxidante (Ox) y reductor (Red) ambos solubles y estables al ser puestos en medio electrolítico. Esta se puede expresar de la siguiente manera.



La superficie del electrodo debe ser continuamente alimentada con agente Ox, así el proceso de transferencia de electrones heterogénea desde el electrodo sólido hasta las especies Ox tiene lugar. Posteriormente, el producto de la reacción (red) debe ser extraído desde la superficie del electrodo, permitiendo el acceso a una acumulación de agentes Ox en la superficie del sustrato y continuar el proceso.

Existen tres pasos elementales que representan la ecuación 2.3, y son los siguientes:



El resultado global del proceso de reducción está condicionado por el paso elemental más lento, asociado tanto con el transporte de masa (desde la masa de la disolución de la superficie del electrodo y viceversa), o por transferencia heterogénea de electrones (desde el electrodo a las especies negativas o viceversa).

Existen tres procesos elementales para describir la reacción del electrodo y son los siguientes:

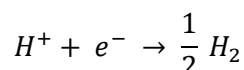
1. Reacciones químicas combinadas: Las especies Red generadas por la superficie del electrodo pueden ser inestables y tienden a descomponerse. Así mismo, estas reacciones pueden reaccionar con otras especies presentes en la disolución cuando se mueven hacia la masa de la disolución (reacción química homogénea) o cuando son absorbidas por la superficie del electrodo (reacción química heterogénea). Las nuevas especies formadas son eléctricamente activas y al proceso se conoce como *reacción química de continuación a la transferencia de electrones*.

Cuando existe una reacción química previa a la transferencia de electrones, el reactivo Ox es el producto de una reacción química preliminar de especies que no son eléctricamente activas por ellas mismas.

Un ejemplo muy común es la reducción de ácido acético que pasa por dos estados microscópicos.



Reacción química previa



Transferencia de electrón

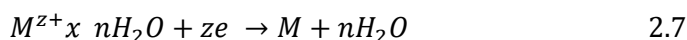
2. Absorción: Teniendo en cuenta las ecuaciones 2.4, 2.5 y 2.6 el intercambio de electrón tiene lugar sin la interacción de las especies Ox y Red con la superficie del electrodo. Sin embargo, el intercambio de electrones no se produce si el reactivo Ox y el producto Red es débil o fuertemente adsorbido en la superficie del electrodo. Así mismo, es posible que las especies Ox y Red provoquen la contaminación de la superficie del electrodo, impidiendo cualquier proceso de transferencia de electrones.

3. Formación de fases: la formación de una nueva fase es un proceso multiestado, teniendo en cuenta que es necesario un primer paso de nucleación seguido del crecimiento del cristal en el cual los átomos deben expandirse a través de la fase sólida en formación para situarse en el punto apropiado de la red cristalina.

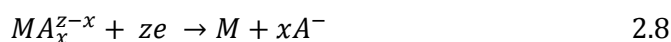
2.4 Pasos involucrados en el proceso de electrodeposición

Se puede considerar un depósito catódico cuando existe una reacción que envuelve a los iones de M^{z+} , que pueden tener las siguientes formas:

1. Forma hidratada



2. Forma compleja (con algún ligando o solvente)



En general las reacciones de electrodeposición ocurren teniendo en cuenta un orden mostrado en la Figura 2. 4:

- ✓ Transporte de iones
- ✓ Descarga
- ✓ Separación de las bandas ion-ligando
- ✓ Incorporación de los átomos sobre el sustrato seguido por nucleaciones y crecimiento.

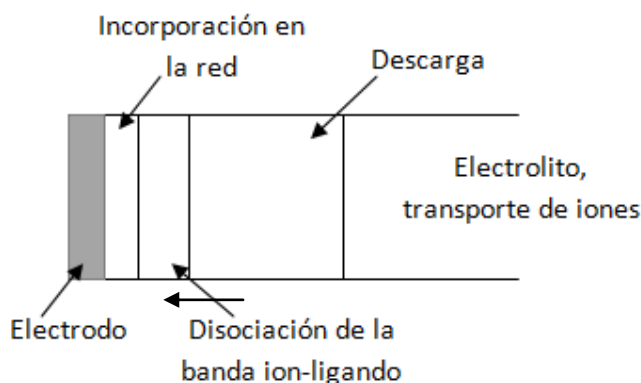


Figura 2. 4. Regiones en donde ocurre el transporte de iones que llevan al electrodeposición de capas delgadas

Dentro del proceso varias etapas pueden ser clasificadas como: a) en el baño de electrolito, b) cerca del electrodo y c) en el electrodo. A continuación se hace una breve descripción de cada una de éstas.

A. *En el baño de electrolito:* los iones que están suficientemente alejados de la superficie del electrodo y se pueden mover hacia él bajo la influencia del gradiente de potencial que lleva a un flujo de iones, un gradiente de concentración que conduce a la difusión de iones y por ultimo una densidad de corriente de convección debido al desgaste de los iones del electrodo.

Todo esto se puede describir con la ecuación 2.9 de Nernst Planck como sigue:

$$j = zF \left(\frac{Dc}{RT} x \frac{d\phi}{dx} + D \frac{dc}{dx} + cv \right) \quad 2.9$$

Donde F es la constante de Faraday, v es la velocidad del electrolito, R es la constante de los gases y D es el coeficiente de difusión. Como se puede observar la ecuación describe la contribución de la migración, difusión y convención para el transporte de masa a través del electrodo.

B. Proceso que ocurre cerca del electrodo: normalmente, las especies iónicas que están en el electrolito están normalmente rodeadas por una esfera de hidratación o por algunos otros complejos ion-ligando formando en el electrolito. Los complejos se mueven como una sola entidad llegando cerca de la superficie del electrodo, este sistema acepta electrones del cátodo o dona electrones al ánodo. La región de la interface electrodo-electrolito influye considerablemente en la velocidad a la que se puede llevar a cabo la reacción de descarga.

C. Proceso que ocurre en la superficie del electrodo: cuando la descarga de iones está cerca del electrodo paso a paso crece una nueva película cuyos átomos tienden a formar una fase cristalina.

2.5 Distribución del potencial y de la corriente en el baño de electrodeposición

El proceso de electrodeposición sucede básicamente por el movimiento de iones bajo la aplicación de un potencial. Cuando un electrodo es sumergido en un electrolito, existe una transferencia de carga que da paso a la formación de una nube de carga cercana a los electrodos y que se denomina doble capa. Una de las consecuencias más importantes de la formación de esta doble capa, es la caída de potencial cercana al ánodo o al cátodo.

La cantidad de material que puede ser depositado depende directamente de la cantidad de corriente existente o aplicada en el electrodo de trabajo. Es importante para la obtención de películas delgadas uniformes tener una distribución de corriente uniforme sobre toda la superficie del sustrato. Una no uniformidad en el electrodeposición es mayor cuando la conductividad en el electrolito es baja. Por otro lado, cuando existe una alta conductividad en el electrolito se puede compensar el efecto de borde debido a que los iones presentes cruzan la superficie más rápidamente.

Durante el electrodeposición la masa del material depositado no corresponde a la corriente de la electrólisis, debido a que esta corriente se divide en dos partes, una parte es consumida por cambios químicos y la otra en el crecimiento de la película.

La eficiencia de corriente se puede definir como la relación del cambio químico deseado para el cambio químico total. Con este concepto, se puede definir la eficiencia de corriente si el electrodeposición es anódico o catódico.

2.6 El potencial como medida de la energía de los electrones en el electrodo

Teniendo en cuenta la teoría de bandas, los electrones que están en el interior de un metal ocupan la banda de valencia hasta llegar al orbital molecular ocupado más elevado, conocido como nivel de Fermi. Teniendo en cuenta la Figura 2. 5, cuando el potencial del electrodo es más negativo con

respecto al valor de la corriente de cero, la energía del nivel de Fermi se eleva a la del nivel al cual los electrones del electrodo fluyen hasta los orbitales vacíos LUMO de las especies electroactivas (S) que están presentes en la disolución como se ve en la Figura 2. 5 a. Así, un proceso de reducción es llevado a cabo y se puede describir de la siguiente manera.



Por otro lado, cuando existe un proceso análogo, la energía del nivel de Fermi puede descender por la imposición del potencial de electrodo más positivo que el valor de la corriente de cero. De esta manera las especies electroactivas donantes de electrones pueden ocupar los orbitales moleculares (HOMO) del electrodo como lo muestra la Figura 2. 5 b y este proceso de oxidación se describe de la siguiente manera:



El potencial E_0 , puede ser determinado como el potencial crítico al cual se producen los procesos de transferencia de electrones, llamado potencial estándar en las parejas S/S^- y S/S^+ .

Por ejemplo, en el caso del proceso de reducción 2.10, al incrementar el potencial del electrodo hacia valores más negativos se logra un valor de umbral por encima del cual la forma reducida S^- se estabiliza en la superficie del electrodo. Mientras, que por debajo de este valor la forma oxidada S en 2.11, será estable en la superficie del electrodo. Así, podemos definir que este valor umbral es el potencial estándar de la pareja S/S^- .

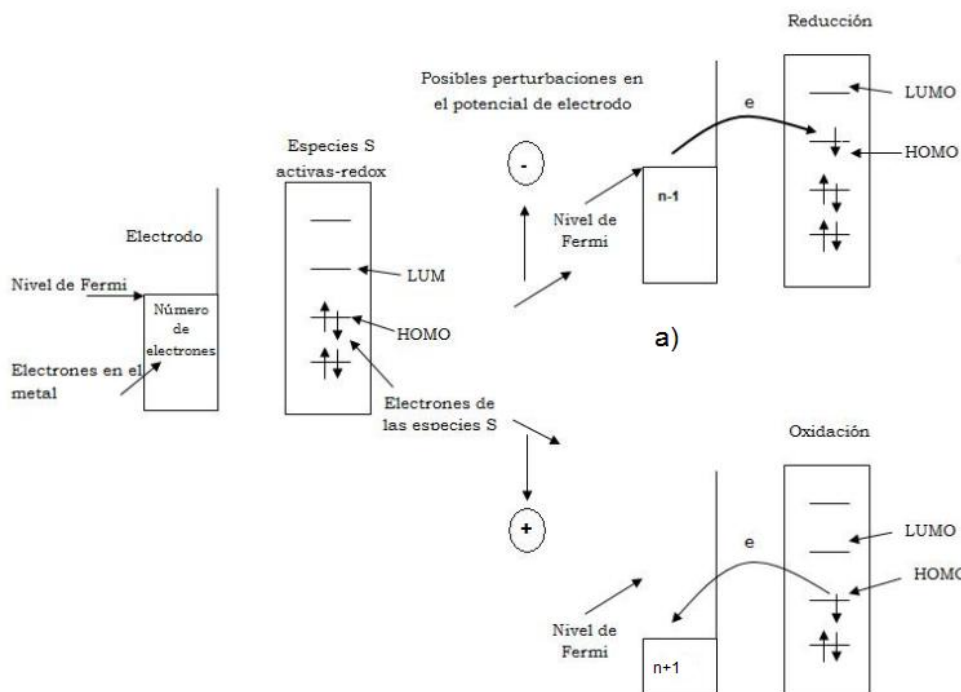


Figura 2. 5. Potencial del electrodo variando según: a) una reducción y b) una oxidación

2.7 Baños electrolíticos

El baño electrolítico es el medio que permite el movimiento de los iones sobre un campo eléctrico aplicado. En general se puede facilitar un transporte eléctrico en soluciones acuosas, soluciones no acuosas y soluciones de sales fundidas.

2.7.1 Soluciones electrolíticas acuosas y no acuosas

El cambio del solvente en una disolución depende de dos factores importantes: el primero es la solubilidad de las sales y el segundo la no reactividad.

Disolvente acuoso: El disolvente acuoso es adecuado para un sin número de sales, agente complejante y otros compuestos. Debido a su no reactividad el agua es ideal para el depósito de muchos compuestos. Sin embargo, una solución acuosa contiene necesariamente H^+ ó H_3O^+ y iones OH^- , que intervienen en el proceso de electrodeposición para la producción de H_2 ó O_2 en el electrodo.

Disolvente no acuoso: estos disolventes pueden ser clasificados como disolventes próticos y no próticos.

Disolventes próticos: estos disolventes son generalmente fuertes donadores de hidrógenos y pueden intercambiar protones rápidamente. Entre ellos se encuentran los alcoholes, formamida entre otros.

Disolventes no próticos: estos disolventes contienen hidrógenos, que no son cedidos como protones, entre los que se encuentran el Dimetilsulfóxido (DMSO), dimetil formamida, acetonitrilo, entre otros.

Los disolventes no acuosos han llamado la atención recientemente para el electrodeposición de semiconductores debido a la flexibilidad que garantiza una buena elección de los solutos, dopantes, complejantes, rango de temperatura y potenciales para el electrodo de trabajo.

En la Tabla 2. 3 se mencionan algunas de las propiedades físicas de los solventes más utilizados para el electrodeposición de semiconductores.

Tabla 2. 3. Propiedades físicas de algunos solventes importantes

Solvente	Mol (Wt)	Densidad (g/cm³)	Punto de congelación (° C)	Punto de ebullición (° C)	Viscosidad (cP)	Constante dieléctrica
Agua (H ₂ O)	18	0.997	0	100	0.89	78.3
Metanol (MeOH)	32	0.787	-97.8	64.6	0.54	32.7
Acetonitrile (AN)	41	0.77	44.9	81.6	0.34	35.9
Dimetilsulfóxido (DMSO)	78	1.09	18.54	189	1.96	46.7

2.8 La importancia de los parámetros de crecimiento en el electrodeposición

Existen otros factores importantes para depositar metales, factores de crecimiento que afectan y determinan la morfología y el espesor de las películas delgadas estos factores son los siguientes:

Temperatura: La temperatura esta en el rango de 25-90 °C. Utilizar altas temperaturas suele generar ventajas como la mejora en la solubilidad y la conductividad eléctrica. Sin embargo, el uso de altas temperaturas tiende a acelerar la evaporación de la solución.

La influencia de utilizar una alta temperatura es la obtención de películas delgadas con granos más gruesos, comparada con las películas delgadas crecidas a bajas temperaturas como lo muestra la *Figura 2. 6*.

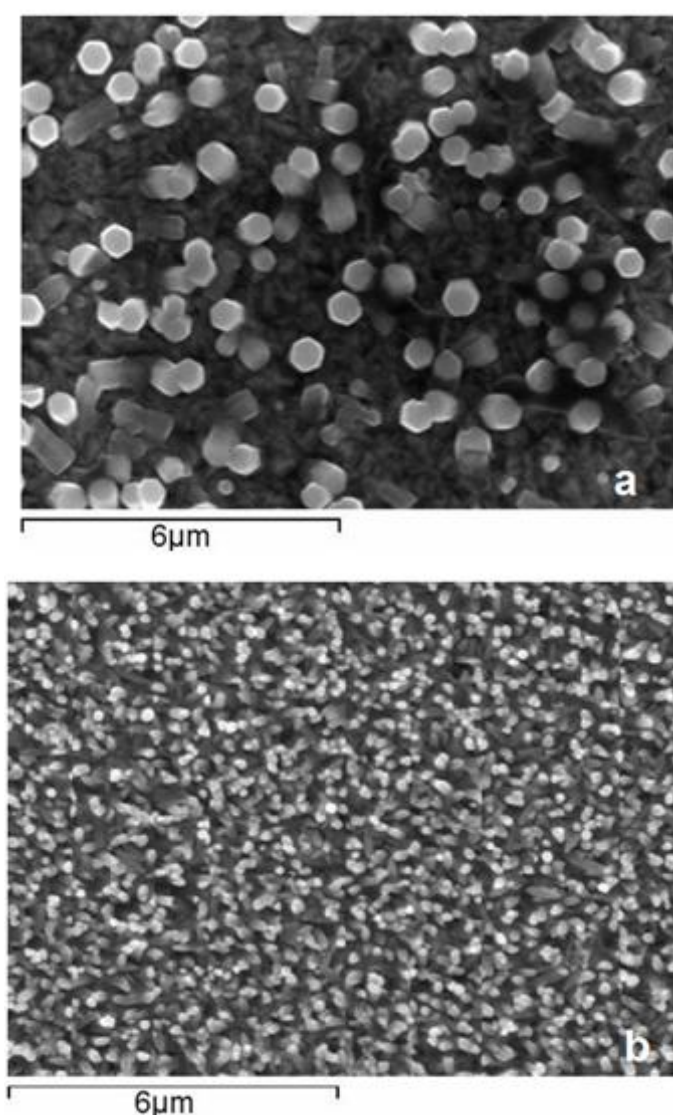


Figura 2. 6. Películas delgadas de ZnO a diferentes temperaturas. a) 80 °C y b) 60 °C

De la morfología obtenida en la Figura 2. 6, se considera que al electrodeposición a bajas temperaturas existe una caída de densidad de corriente como también una tasa lenta de crecimiento.

La principal influencia de la temperatura en la mayoría de los procesos es que al incrementar la temperatura en 1 °C aumenta un 10 % el crecimiento de las películas delgadas e incrementa en un 2 % la transferencia de masa.

Concentración de las sales: la concentración de las sales del electrolito determina el tamaño y la distribución de los granos en la superficie del sustrato. También, la velocidad de depósito se puede asociar a este factor. Los cationes y aniones que están presentes en la disolución que no participan en las reacciones del electrodo pueden determinar la adsorción de las sales sobre el sustrato, el cambio de la fuerza iónica y un aumento en la conductividad de la solución.

La agitación: En algunos casos agitar la disolución tiene efectos positivos como el incremento de la movilidad en el electrolito, facilitando el transporte de iones al sustrato y disminuye el espesor de la capa de difusión.

pH: El pH en una disolución influye en la evolución de hidrógenos y la precipitación de hidróxidos. Por medio del pH se puede determinar la concentración relativa de los compuestos formados por las especies electroactivas.

2.9 Celdas electroquímicas

2.9.1 Celda de tres electrodos

Las celdas de tres electrodos es la configuración más utilizada para estudios electroquímicos, esta es usada especialmente cuando la resistencia de la celda es relativamente alta. Para esta configuración el potencial del electrodo de trabajo es monitoreado con respecto al potencial de referencia, sin embargo, la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Así, el electrodo de referencia se encarga de tener una referencia de intensidad fiable para el control del potencial.

Experimentalmente, la punta del electrodo de referencia es colocada lo más cerca posible (<5 cm) del electrodo de trabajo con el fin de minimizar la resistencia de la disolución y para que no se interfiera con la transferencia de masa de las especies del electrolito Figura 2. 7. En principio, el electrodo de referencia puede ser de cualquier material electroquímicamente activo que no provoque alteraciones en el electrodo de trabajo y se coloca en un compartimiento separado.

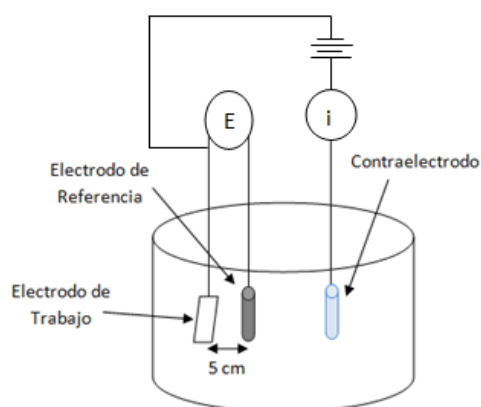


Figura 2. 7. Configuración celda de tres electrodos

En una celda de tres electrodos la mayoría de la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, disminuyendo la caída de potencial resultante de i (corriente que pasa a través de la celda) $\times R_s$ (resistencia en la disolución) medida entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, sin eliminarla completamente.

De esta manera la caída iR se minimiza y al aplicar un valor preciso para el electrodo de trabajo aplicamos una diferencia de potencial precisa entre los electrodos de referencia y de trabajo, logrando monitorear la diferencia de potencial (V). El circuito eléctrico está diseñado para poseer una alta resistencia de entrada generando una fracción de corriente en la celda electroquímica, como consecuencia del potencial aplicado en el electrodo de referencia. De esta manera, la corriente mayor está entre electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

La mayor cantidad de corriente se conduce hacia la región entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, la caída iR_s no influye en el potencial V de la celda entre los electrodos de trabajo y de referencia, de esta manera la condición $V = E_{WE} - E_{RE} = \Delta E$ es dada para que el proceso se lleve a cabo.

Aun así, una resistencia no compensada de la solución, R_{nc} , genera una caída óhmica iR_{nc} , que no puede ser eliminada. En el diseño de la celda de tres electrodos, la posición del electrodo de referencia incluso muy cerca del electrodo de trabajo, causaría oscilaciones en la corriente. Así iR_{nc} , en disolvente no acuoso puede alcanzar valores que comprometen el control del potencial del electrodo de trabajo.

2.9.2 Celda de dos electrodos

La configuración de celda de dos electrodos, solo consta de un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia como se ve en la Figura 2. 8. El potencial del electrodo de trabajo es controlado con relación al electrodo de referencia. El potencial del electrodo de referencia debe ser mantenido a un valor constante.

El electrodo de referencia debe comportarse como un electrodo ideal no polarizado con la corriente que pasa entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Estas celdas son utilizadas normalmente para estudios de conductividad electrónica.

Para sistemas más resistentes tales como medios no acuosos, se puede utilizar un electrodo pequeño con el fin de mantener un perfil de corriente muy bajo del orden de nA. Para mantener un buen contacto entre el electrodo y el electrolito la distancia entre los dos electrodos debe ser aproximadamente 5 cm.

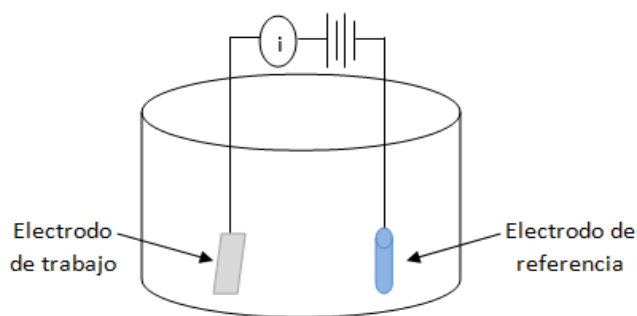


Figura 2. 8. Configuración celda de dos electrodos

Sin embargo, no es posible medir el potencial absoluto de cada uno de los electrodos, es decir, de la energía de los electrones en el interior de los electrodos, pero si se puede decir que la diferencia de potencial que existe entre los dos electrodos se define como potencial de celda V . En la Figura 2. 9 se puede observar que el potencial de la celda es la suma de una serie de diferencias de potencial, produciendo cambios en la superficie del electrodo/solución donde se instala la doble capa eléctrica, estos cambios de potencial son los encargados de controlar la velocidad de la reacción de faraday que sucede en ambos electrodos.

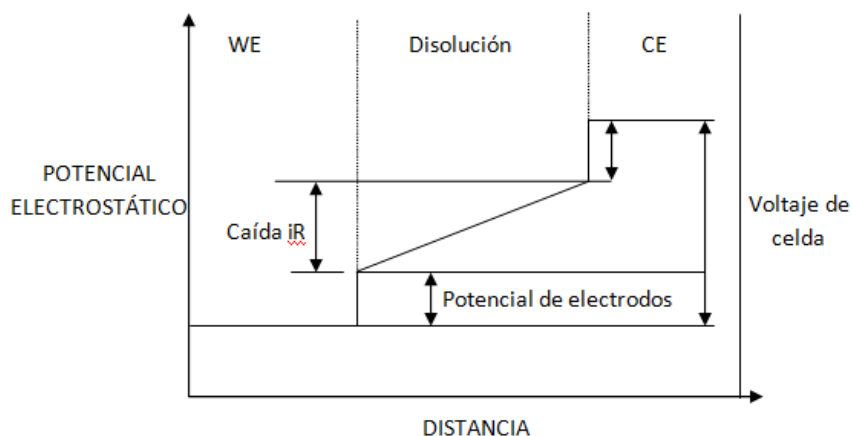


Figura 2. 9. Comportamiento del potencial electrostático en función de la distancia de los electrodos

2.10 Principio de funcionamiento del electrodeposición catódica, celda de tres electrodos

El proceso de transferencia consiste en hacer pasar una corriente eléctrica entre dos o más electrodos, el electrodo de trabajo o sustrato conductor, y el contra-electrodo que se encuentran separados por un electrolito. El electrodo de trabajo sufre una reacción de oxidación o reducción dependiente del electrolito empleado en la síntesis dando paso al depósito de los materiales sobre el sustrato conductor, esto transcurre mientras exista una transferencia de electrones entre el electrodo y el sustrato. El tercer electrodo, el electrodo de referencia es el encargado de mantener el control del potencial

Al tener su iniciación en el electrodo de trabajo, las reacciones son catódicas reduciendo el oxígeno, nitratos o peróxidos presentes. Este proceso genera un incremento en el PH alrededor del electrodo, así mismo, provoca una sobresaturación para la precipitación del ZnO generando la formación de ZnO en la superficie del electrodo ⁵⁷.

El electrodeposición catódica permite el crecimiento de nanocolumnas de ZnO obteniendo diferentes morfologías con alta definición, también, estas morfologías dependen de los parámetros como la concentración y la temperatura de la celda a la que se está electrodepositando el material en el sustrato.

2.11 Transferencia de electrones en el proceso de electrodeposición

El principio de transferencia de electrones se debe al flujo de corriente existente a través del electrolito, los cationes y aniones se mueven a través del cátodo (contraelectrodo) y ánodo (Sustrato) que podrían depositarse sobre el sustrato después de someterse a una reacción de transferencia de carga como se muestra en la Figura 2. 10 Así, los iones de Zn^{2+} presentes en la disolución se unen a los OH^- generados por la reducción del H_2O en el electrolito, esto sucede para el caso del ZnO en medio acuoso.

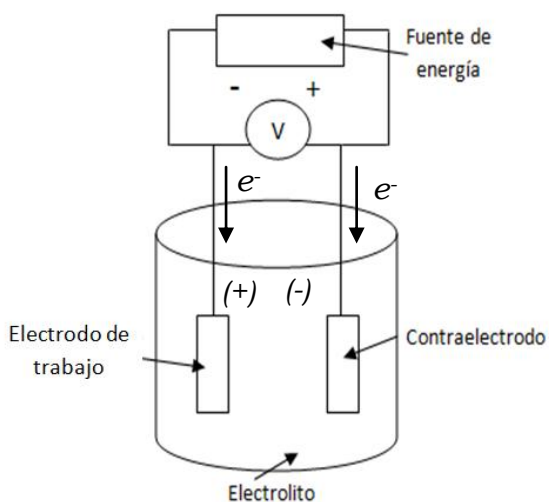


Figura 2. 10. Representación del baño de electrodeposición

⁵⁷ K. Gurumurugan, D. Mangalraj, S. K. Narayandass, Y. Nakanishi, Y. Hatanaca, Appl. Surf. Sci., 422 (1997) 113

2.12 Transporte de masa en una celda electroquímica

Para que exista un transporte de masa en una celda electroquímica hay tres maneras diferentes que ocurren en el proceso de electrodeposición o una combinación de estas: a) migración de movimiento de partículas cargadas bajo un campo eléctrico, b) difusión, de especies en movimiento contra un gradiente de concentración y c) convección, con el movimiento de especies, inducida por los gradientes de agitación o densidad.

La siguiente ecuación de Nernst-Planck⁵⁸ se refiere al flujo unidireccional (X) para una especie j para difusión, migración y convección:

$$J_j(X) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad 2.12$$

Difusión
Migración
Convección

Donde: $J_j(x)$ [mol cm⁻²sec⁻¹] es un flujo dimensional para la especie j en la distancia x [cm] desde el electrodo. D_j [cm²sec⁻¹], z_j y C_j [mol cm³] son el coeficiente de difusión de la carga y la concentración de la especie j , respectivamente. $v(x)$ [cm s⁻¹] es la velocidad con la que el volumen de un elemento se mueve en la solución. $\frac{\partial C_j(x)}{\partial x}$ es el gradiente de concentración y $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ es el gradiente de potencial a lo largo del eje x .

En 2.12, cada uno de los términos representa un proceso de transporte de masa. Así, el primer término se refiere a la difusión, el segundo término a la migración de las especies en la disolución y por último el tercer término representa la convección de la solución.

A continuación se describe cada uno de estos procesos:

Difusión: este proceso sucede en diferentes áreas definidas que son producidas por las irregulares concentraciones de reactivos. La principal fuerza conductora del proceso son las fuerzas entrópicas que reaccionan para disminuir las distribuciones de concentración.

Migración: Este proceso es un efecto electrostático que sucede debido a la aplicación de potencial de los electrodos, creando una superficie efectivamente cargada (los electrodos), de esta manera cualquier carga cercana a esta superficie se ve atraída o repelida por las fuerzas electrostáticas. Aun así, en una disolución real, debido a los efectos de la disolución de iones y las interacciones de las capas difusas en la disolución, es difícil de calcular exactamente la migración.

Por esta razón, la mayoría de las medidas voltamétricas se realizan en una disolución electrolítica de sal que contiene cloruro de potasio (KCl), que no sufre electrólisis y protege a los reactivos de los efectos de migración. La

⁵⁸ G. Cynthia. Handbook of electrochemistry. Elsevier. 2007

intensión de introducir un electrolito en la disolución, aparte de eliminar los efectos de migración es actuar como un conductor que incrementa el paso de la corriente a través de la disolución.

Convección: este es el resultado de una fuerza existente en la disolución. Esta fuerza es producida por el bombeo de un gas o por agitación mecánica del electrolito. Hay dos formas de convección: *convección natural*, que es generada por pequeñas diferencias térmicas o de densidad e interviene en la mezcla de la disolución. *Convección forzada*, se encarga de eliminar los aspectos impredecibles de las medidas experimentales.

2.13 Electrodepósito en semiconductores

El electrodepósito electroquímico en los últimos años se ha convertido en una herramienta importante para el crecimiento de semiconductores en películas de alta calidad y de diferentes nanoestructuras utilizando diversos tipos de sustratos ⁵⁹. Además, ampliamente aceptada debido a las ventajas económicas que tiene y la sencillez en cuanto al uso de equipos asequibles.

Los esfuerzos recientes se han centrado en obtener películas delgadas a bajas temperaturas, presión atmosférica y perfectamente adheridas que además ofrece un control preciso de los parámetros de crecimiento de las estructuras.

A finales del siglo XIX ⁶⁰ se publicaron algunos artículos sobre electrodepósito de semiconductores, sin embargo G. Hodes fue el encargado de estudiar el comportamiento del electrodepósito en semiconductores de tipo II-VI en un periodo de 1987 a 1992 ⁶¹. A finales de 1996 ⁶² se empieza a hablar del crecimiento de semiconductores como el ZnO.

Además, en este mismo año 1996, Pandey et al. escribió un libro que da una primera idea de el electrodepósito de semiconductores. Los materiales obtenidos van desde los semiconductores elementales como el silicio (Si) y el germanio (Ge) a los binarios del grupo III-V, II-VI y ternarios.

En 1998, Schlesinger realizó una investigación acerca de los siguientes materiales: Si, GaAs, GaP, In(P, As or Sb), In₂S₃, PbS, CdTe, CdSe, ZnS, ZnTe, (Cd,Zn)Te, (Cd,Hg)Te ⁶³. Para el caso de los semiconductores de calcopirita basadas en CuInSe₂, fue retomado por Vedel en 1998 ⁶⁴.

En los últimos años se ha avanzado rápidamente en investigaciones en el área de electrodepósito de semiconductores, grupos como el de R. Henríquez han realizado aportes en el crecimiento de diversos metales como ZnTe, ZnSe, ZnS con el fin de obtener películas epitaxiales ⁶⁵.

⁵⁹ D. K. Roe, L. Wenzhao, H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. Interface Electrochem. 136 (1982) 323

⁶⁰ J. Vedel, Inst. Phys. Conf. Ser. 152 (1998) 261

⁶¹ G. Hodes, in: I. Rubinstein (Ed.), Physical electrochemistry, Marcel Dekker, New York, NY, 1995. 515

⁶² R. K. Pandey, S. N. Sahu, S. Chandra, Handbook of Semiconductor Electrodeposition, Marcel Dekker, New York, NY, 1996

⁶³ M. Schlesinger, in: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.), Modern Electroplating, John Wiley and Sons, New York, NY, 2000. 585

⁶⁴ J. Vedel, "An Electrochemical Route for the Preparation of Chalcopyrite Semiconductors," Inst. Phys. Conf. Set. No. 152: Section B: Thin Film Growth and Characterization. Presented at 11th Int. Conf. on Ternary and Multilayer Compounds, Salford, September 8-12. (1998) 261

⁶⁵ R. Henríquez, H. Gomez, G. Riveros, J.F. Guillemoles, M. Froment, D. Lincot, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) C75

2.14 Electrodepósito de ZnO

Los óxidos semiconductores tienen importantes aplicaciones dependiendo del valor de su banda prohibida. Una de las áreas que más han llamado la atención es la optoelectrónica para el desarrollo de dispositivos de emisión de luz, como el láser y los transistores, entre otros.

Entre los óxidos más importantes y estudiados en los últimos años se encuentra el óxido de zinc. La posibilidad de depositar y obtener cristales con diversas estructuras, empezando por las columnas hexagonales hasta una estructura de película continua, está condicionada por el sustrato. Además, es posible depositar no solo con cloruros si no también utilizando nitratos.

Algunas investigaciones recientes de crecimiento de películas delgadas de ZnO a partir de soluciones acuosas han sido reportadas por Izaki et al. ⁶⁶, ⁶⁷ y por Peulon et al. ⁶⁸ en 1996 quienes promueven el electrodepósito de iones de nitratos y oxígenos disueltos respectivamente.

Este método ha sido utilizado en los estudios de Pauporte et al. obteniendo una alta calidad del material y logrando el crecimiento de morfologías heteropitaxiales sobre un sustrato de GaN cristalino ⁶⁹. Así mismo, los últimos estudios los ha demostrado Yoshida et al. adicionando moléculas de colorantes en el baño de disolución con el fin de electrodepositar películas delgadas y formar híbridos de ZnO/colorante que sean eficientes fotoánodos para aplicaciones fotovoltaicas en celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC por sus siglas en inglés) ⁷⁰⁻⁷³.

2.15 Electrodepósito de ZnO en disoluciones acuosas

En el electrodepósito de baño químico en disolución, la reducción de un precursor como las moléculas de oxígeno o iones de cloruro bajo calentamiento conducen a la liberación de los iones OH⁻, que reaccionan con los iones zinc en solución para la formación de películas delgadas de ZnO.

El método más común para formar un exceso de iones hidroxilo se hace posible teniendo en cuenta lo siguiente:

$$K_1 = [Zn^{2+}][OH^-]^2 \quad 2.13$$

El electrodepósito de ZnO se lleva a cabo una vez que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico, es decir, cuando el producto iónico supera el producto de solubilidad K_s del ZnO. El exceso de especies solubles es entonces precipitado con el producto iónico $K_1 > K_s$ en equilibrio.

Mediante 2.13 la reducción de un precursor de oxígeno, como gas oxígeno, iones OH⁻, nitrato o peróxido se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones generales:

⁶⁶ M. Izaki, T. Omi. Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2439

⁶⁷ M. Izaki, T. Omi. Electrochem. Soc. 143 (1996) L53

⁶⁸ S. Peulon, D. Lincot. Adv. Mater. 8 (1996) 166

⁶⁹ T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura. Chem. Mater. 11 (1999) 2657

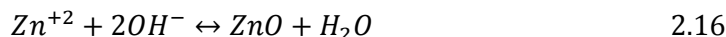
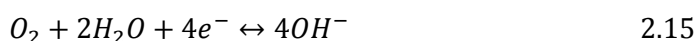
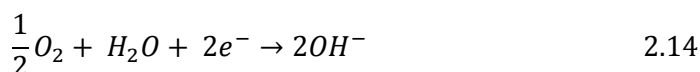
⁷⁰ T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura. Chem. Mater. 11 (1999) 2657

⁷¹ T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, H. Minoura. Adv. Mater. 12 (2000) 1214

⁷² T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki, H. Minoura. Electrochemistry. 70 (2002) 470

⁷³ T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, Th. Oekermann, H. Minoura, J. Electrochem. Soc. in press

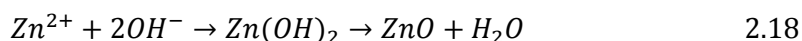
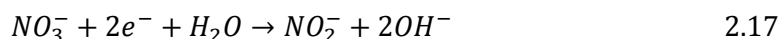
a) En una disolución en medio acuoso con oxígeno, las capas de ZnO se obtienen a través de una serie de reacciones diferentes:



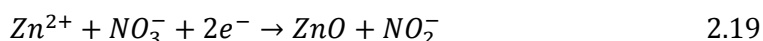
La reacción de depósito es irreversible e implica un paso intermedio que corresponde a la formación de iones hidroxilo y reducción del oxígeno ⁷⁴. La reducción electroquímica de oxígeno se produce por 2.14 con dos y cuatro electrones, mediante 2.15, como una función del electrolito y también debido a las propiedades del cátodo.

La generación de iones hidróxido conlleva a un incremento del pH en el área más cercana al cátodo. Los iones Zn^{2+} y los iones OH^- reaccionan entre sí, dando lugar a la precipitación del ZnO permitiendo el crecimiento del ZnO bajo condiciones de cuasi-equilibrio sobre la superficie del cátodo. Explicando la obtención de una alta calidad en el cristal.

b) Así mismo, para una disolución en medio acuoso que utiliza nitrógeno como precursor se obtiene las siguientes reacciones:



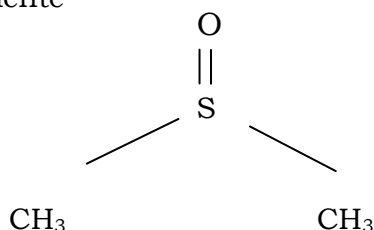
El mecanismo de electrodeposición para el ZnO puede ser descrito en 2.17 y 2.18. La reducción del nitrato en iones nitrito genera iones hidroxilo en el cátodo. Los iones de Zinc precipitan con los iones hidroxilo y son deshidratados en ZnO. Por esta razón, la reacción que describe el proceso de formación de ZnO viene dada por 2.19.



El mecanismo de electrodeposición con nitratos posee unos parámetros de crecimiento que tienen una alta influencia sobre la morfología como la temperatura (T), la concentración de Zn y el potencial (V).

2.16 Electrodeposición de ZnO en disoluciones no acuosas

También, es posible obtener películas delgadas de ZnO en disoluciones no acuosas como es el caso del Dimetilsulfóxido (DMSO). La fórmula del DMSO es la siguiente

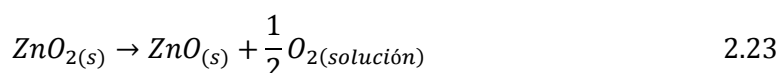
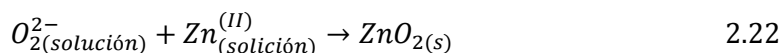
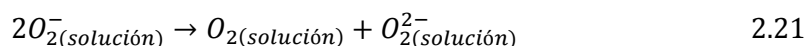
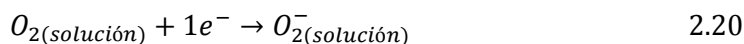


La importancia del uso de este disolvente es debido a que es un líquido orgánico altamente polar y miscible. Es inoloro y tiene un bajo nivel de

⁷⁴ D. Lincot, Thin Solid Films 487 (2005) 40

toxicidad. El DMSO es un solvente aprótico dipolar y tiene un punto de ebullición relativamente alto.

Teniendo en cuenta los estudios hechos por H. Gómez et al.⁷⁵ se puede explicar la formación del Zinc a través del producto iónico del Zn(II) y los iones de O_2^{2-} en la interface alcanza un valor crítico para iniciar con la precipitación de ZnO_2 , que es transformado posteriormente en ZnO, a través de las siguientes ecuaciones químicas.



El electrodeposición de películas delgadas de ZnO en DMSO se puede comparar con el electrodeposición de películas de ZnO en medio acuoso, sin embargo, la morfología de estas películas es completamente diferente.

En la Tabla 2. 4, se exponen algunas características del DMSO que lo hacen interesante para ser utilizado como disolvente en la técnica de electrodeposición catódica.

Tabla 2. 4. Propiedades físicas del DMSO

Temperatura de combustión espontánea, en aire	300-302°C (572-575°F)
Punto de ebullición (1 atmósfera)	189°C (372°F)
Coefficiente de expansión	0.00088/°C
Conductividad (eléctrica) a 20 °C	3x10-8 (ohm-1 cm-1)
Conductividad (eléctrica) a 80 °C	7x10-8 (ohm-1 cm-1)
Flujo de calor crítico	1.3x105 Btu/hr x ft-2(4.10x105 J / s / m2)
Volumen molar crítico	2.38x10-4 m3
Presión crítica	56.3 atm. abs.
Temperatura crítica	447°C (837°F)
Densidad, a 25°C (ver Figura 5)	1.0955 g / cm3
Constante dieléctrica, 1 MHz, a 20 °C	48.9
Constante dieléctrica, 1 MHz, a	45.5

⁷⁵ H. Gomez, G. Riveros, D. Ramirez, R. Henriquez, R. Schrebler, R. Marotti, E. Dalchiale. J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 197

40 °C	
Coefficiente de difusión	9.0x10 ⁴ cm ² / sec.
Momento dipolar, D	4.3
Índice de tasa de evaporación a 25°C	
Relativo a acetato de n-butilo	0.026
Relativo a éter dietílico	0.0005
Límites de inflamabilidad en aire	
inferior (100 °C)	3 - 3.5% por volumen
superior	42 - 63% por volumen
Punto de inflamación (copa abierta)	95°C (203°F)
Punto de inflamación (copa cerrada)	89°C (192°F)
Punto de congelación	18.55°C (65.4°F)
Calor específico, gas ideal, Cp (T °K)	6.94+5.6x10 ⁻² T -0.227x10 ⁻⁴ T ²
Calor específico (liq.) a 25°C	0.47 cal / g / °C
Calor de combustión	6054 cal / g
Calor de fusión	41.3 cal / g
Calor de solución en agua a 25°C	-54 cal/g @ ∞ dilución
Calor de vaporización a 70°C	11.3 kcal/mol (260 Btu/lb)
Constante de Henry a 21°C	991000

2.17 Morfología de las películas de ZnO según el disolvente y sustrato

Hasta la fecha algunos grupos han reportado diferentes morfologías utilizando diferentes parámetros de crecimiento. Se ha comprobado que el cambio del disolvente en el baño electroquímico condiciona el crecimiento del ZnO.

En la Figura 2. 11 se muestra la diferencia de una película de ZnO depositada en agua y otra en DMSO. Los estudios muestran que utilizando DMSO como disolvente favorece el depósito de una película continua donde las columnas no se pueden apreciar cómo se ven en la Figura 2. 11 a.

Para el caso de un medio acuoso, la morfología muestra unas columnas bien definidas en su estructura hexagonal, principalmente orientadas a lo largo del eje-c Figura 2. 11 b.

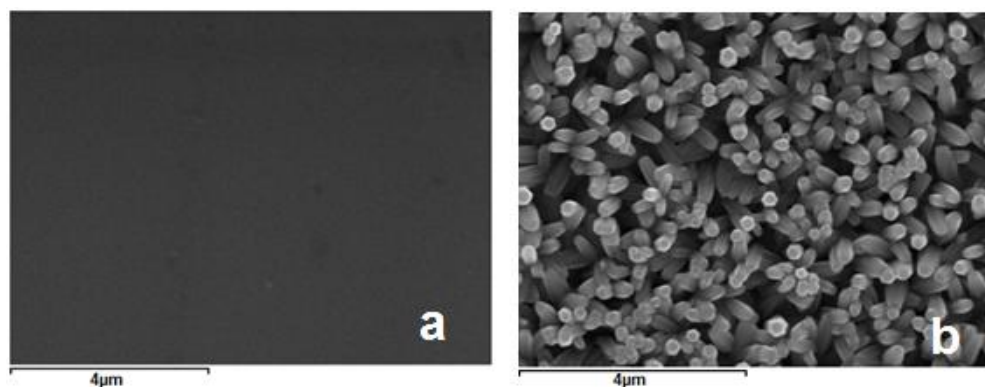


Figura 2. 11. Morfología de una película de ZnO depositada en dos diferentes medios. a) DMSO y b) agua

Cuando se utiliza FTO o ITO como sustrato en el electrodeposición, no se ven cambios notables en la morfología de las películas de ZnO. Sin embargo, los resultados del estudio óptico muestran que las películas depositadas en ITO y utilizando agua como disolvente poseen una alta transmitancia comparadas con las películas depositadas en FTO. Por otro lado, las películas depositadas con DMSO, no muestran diferencia alguna al utilizar ITO o FTO.

2.18 Ventajas y desventajas de la técnica de electrodeposición

2.18.1 Ventajas

La técnica permite trabajar a bajas temperaturas, teniendo en cuenta el punto de ebullición del electrolito es posible utilizar temperaturas inferiores de 100 °C. Esto elimina problemas de tensiones mecánicas inducidas al enfriarse los sustratos tras el crecimiento, otras ventajas importantes son:

- Es un proceso de bajo costo, la adquisición de los equipos de depósito son asequibles y requieren un mantenimiento mínimo.
- La velocidad de crecimiento de materiales es superior a la que se consigue con las técnicas de vacío, lo que permite producir películas de mayor espesor.
- Una de las ventajas más importantes es el recubrimiento que se logra ya que sólo se deposita en la parte conductora del sustrato adaptándose a su área.
- Permite ajustar el potencial de la celda.
- La composición de la película puede ser variada ya que esta depende de la concentración del baño electroquímico.
- Se puede utilizar el mismo baño electrolítico para la reacción de más de una muestra, en algunos casos.
- Se puede variar la composición de la película al variar el electrolito de la celda.
- Permite crecer películas debido a que se pueden conseguir productos de alta calidad a un bajo costo.

2.18.2 Desventajas

Son pocas las desventajas de este método, que hasta el momento no han afectado el trabajo de investigación, sin embargo, como todos los métodos también se presentan y algunas se indican a continuación:

- Solo se puede depositar una película a la vez.
- Tanto la uniformidad de las películas, en el caso del espesor de una aleación como la composición depende de la geometría de la celda electroquímica ⁷⁶.
- La composición del electrolito varía con el tiempo de depósito y con la cantidad de muestras depositadas al utilizar el mismo electrolito, debido a que los iones se van consumiendo.

⁷⁶ W. Ruythooren, E. de Wit, J. De Boeck, J. P. Celis. *Electrochem. Soc. Proc.* 29 (2000) 309

Capítulo 3

Técnicas de caracterización de las películas de ZnO

Capítulo 3

3. Técnicas de caracterización de las películas de ZnO

Estas técnicas son utilizadas para caracterizar un material mediante el estudio de sus propiedades fisico-químicas. Existen para este fin diferentes equipos especializados de acuerdo a la propiedad de interés que tenga dicho material. Propiedades como la morfología, cristalinidad, conductividad, resistencia, composición química, pueden ser analizadas para establecer su uso.

En este trabajo nos centramos en las técnicas de caracterización que son utilizadas para definir las propiedades fisico-químicas necesarias para obtener una película delgada de ZnO y películas híbridas de ZnO/colorantes, obtenidas por la técnica de electrodeposición.

Este estudio se desarrolla con el objetivo de establecer los parámetros de crecimiento adecuados para la obtención del material, parámetros como potencial, concentración del colorante, temperatura y carga condicionan la morfología de las películas cuyo rendimiento sea aceptable y posibiliten su aplicación, para este caso la aplicación de películas de ZnO es en DSSC para la absorción de los fotones provenientes de la luz solar.

3.1 Equipo experimental

3.1.1 Estudio de electrodeposición, Instrumento utilizado

Todas las muestras obtenidas por reacciones electroquímicas en esta tesis se han desarrollado mediante un potenciostato/galvanostato de marca Autolab modelo PGSTAT30. Se emplea una celda electroquímica convencional de tres electrodos que está conectada al potenciostato y a un termostato para controlar la temperatura como lo muestra la Figura 3. 1.

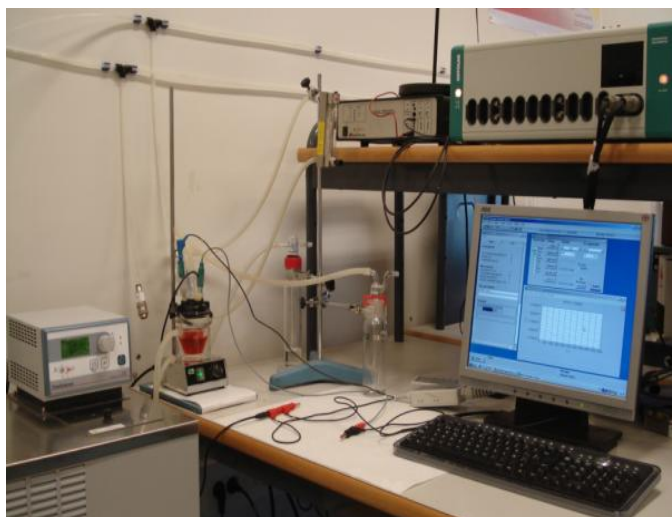


Figura 3. 1. Sistema de electrodeposición catódico. Potenciostato/galvanostato Autolab, celda electroquímica y electrodos

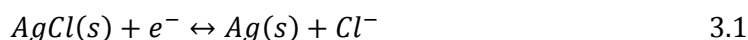
3.1.2 Electrodos y celda electroquímica

Los electrodos utilizados fueron tres, un electrodo de trabajo, que se basa en una pinza de oro, un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo de platino. Todos sumergidos en el electrolito.

3.1.3 Electrodo de referencia

El electrodo de referencia utilizado es un electrodo de plata Ag/AgCl mostrado Figura 3. 2, sumergido en una disolución de cloruro de potasio saturada de cloruro de plata Ag|AgCl(sat), KCl (3 M).

El potencial seleccionado para este electrodo se determinó mediante 3.1 se seleccionó debido a que permite su uso a temperaturas mayores de 60 °C.



Las principales características de este electrodo de referencia son expuestas en la Tabla 3. 1.



Figura 3. 2. Electrodo de referencia de plata Ag/AgCl modelo 6.0724.140 de Metrohm

Tabla 3. 1. Principales características del electrodo de referencia de plata Ag/AgCl modelo 6.0724.140 marca Metrohm

Material del mango	Vidrio
temperatura a largo plazo (°C)	0 ... 80
Temperatura a corto plazo (°C)	0 ... 80
Diámetro del mango superior (mm)	12
Diámetro del mango inferior (mm)	8
Longitud del mango hasta la cabeza (mm)	50
Longitud a partir del esmerilado normalizado (mm)	28
Profundidad de inmersión mínima (mm)	20
Cabeza enchufable de electrodo	Conector hembra Metrohm
Manguito EN	Esmerilado normalizado 14/15

3.1.4 Contraelectrodo

El contraelectrodo utilizado fue un contraelectrodo de platino mostrado en Figura 3. 1 algunas de sus características principales se muestran en la Tabla 3. 2.



Figura 3. 3. Contraelectrodo redox 52 67

Tabla 3. 2. Características principales del contraelectrodo redox 52 67

Escala de medida	± 2000 mV
Metal indicador	Platino
Temperatura de trabajo	0 – 100 °C

3.2 Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo está conformado por el sustrato de vidrio conductor que es FTO o ITO en donde se deposita la capa del material.

Los sustratos de FTO ($\text{F}_2\text{O}:\text{Sn}$) e ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) son vidrios que tienen en una de sus dos caras una capa conductora transparente de óxido de flúor e indio y una muy baja resistividad alrededor de $10 \Omega/\text{cuadrado}$.

La conexión del sustrato al potencióstato/galvanostato se realiza por medio de una pinza de oro que fue diseñada para este fin por el grupo GOPS mostrada en la Figura 3. 4.



Figura 3. 4. Electrodo de trabajo, Pinza de oro en donde se coloca el sustrato de vidrio conductor

3.3 Celda electroquímica

La celda electroquímica utilizada es una celda convencional de 50 mL de volumen, en su interior contiene el electrolito con los electrodos que son sostenidos mediante de una tapa de 5 agujeros y cerrada a presión.

En la Figura 3. 5, se muestra el mecanismo de la celda electroquímica armada con los correspondientes electrodos.



Figura 3. 5. Celda electroquímica y montaje experimental de la celda con los electrodos

3.4 Sistema de refrigeración del agua

Para el electrodeposición de las películas delgadas se utilizó una temperatura entre 60 y 90°C. Para el aumento de la temperatura de la celda se empleó una camisa de calentamiento de agua, mediante un termostato

modelo 9712, con un controlador modelo 7306 y un microprocesador PID como sistema de control del proceso Polyscience mostrado en la Figura 3. 6.

Este equipo tiene las siguientes características que lo hacen interesante para este proceso.

- Rango de trabajo de temperatura entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Estabilidad de temperatura $\pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Alta precisión y económico



Figura 3. 6. Baño recirculador controlador de temperatura modelo 9712.

3.5 Procedimiento de crecimiento de películas

3.5.1 Limpieza del sustrato

Todos los sustratos utilizados en las experiencias fueron cortados con dimensiones de 1 cm x 2 cm.

Posteriormente fueron sometidos a un proceso de limpieza con acetona durante 15 minutos en ultrasonido seguido por 10 minutos en etanol y después enjuagados con agua destilada y secadas con aire caliente.

3.5.2 Disoluciones

Para la obtención de películas de ZnO se prepararon diferentes disoluciones en medios distintos. Las disoluciones fueron preparadas previamente utilizando cloruros, percloratos y colorantes durante el desarrollo de la investigación.

La disolución está conformada por un disolvente orgánico DMSO u otro disolvente como agua, H_2O , un electrolito compuesto por los precursores que son las sales compuestas del material a crecer, como el cloruro de zinc, nitrato de zinc, cloruros de potasio o percloratos de potasio en distintos disolventes, los colorantes utilizados son el Eosin-Y, Fetalocianina de cobre (Ts-CuPc), Eritrcomicina B y el N719.

En la Tabla 3. 3, se muestra las principales características de los compuestos que fueron utilizados en las experiencias de electrodeposición.

Tabla 3. 3. Principales características de los compuestos utilizados en el proceso de deposición

Disolvente	Compuesto	Nombre	Peso molecular (g/mol)	Pureza	Proveedor
Agua	KCl	Cloruro de potasio	74.56	Puro P.A	POCH
	ZnCl ₂	Cloruro de Zinc	136.28	98 %	Fluka
Colorantes	Eosin-Y	Eosin-Y	647.89	99%	Aldrich-Sigma
	Ts-CuPc	Copper Phthalocyanine tetrasulfonada	576.07	97%	Aldrich-Sigma
	N-719		1188.55	95%	Aldrich
DMSO	KClO ₄	Perclorato de potasio	138.55	99%	Fluka Analytical
	Zn(ClO ₂) ₃	Perclorato de zinc	122.44	98%	Aldrich-Sigma

3.6 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son procedimientos que se utilizan para determinar las propiedades morfológicas, análisis químico, óptico y eléctrico de un nuevo material. En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas delgadas de ZnO y de las películas híbridas de ZnO/colorante así como algunos aspectos de mayor interés en esta investigación.

Caracterización estructural

Esta caracterización se realiza para determinar o identificar la estructura cristalina y la morfología de un material, en este caso las películas delgadas de ZnO.

Las técnicas empleadas en este trabajo son:

3.6.1 Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)

Mediante la técnica de XRD se puede obtener información de la estructura cristalina de un material. La interacción entre el vector de campo eléctrico de la radiación X con los electrones de la materia da lugar a una dispersión.

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido una parte de este haz se dispersa en todas direcciones debido a los electrones asociados a

los átomos, sin embargo, la otra parte del haz puede generar el fenómeno de difracción de rayos X, siempre y cuando exista una disposición ordenada de átomos y se cumplan las condiciones de la ley de Bragg que relaciona las distancias entre los centros de dispersión y la magnitud de la longitud de onda de los rayos X, como se muestra en la Figura 3. 7

Si esta Ley no se cumple el campo del haz difractado es de baja intensidad. Se debe cumplir que el $\sin(\theta)$ sea menor que uno por lo tanto se tiene que

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin(\theta) < 1 \quad 3.2$$

Donde:

n = es un número entero

λ = longitud de ondas de los rayos X

d = distancia entre los planos de la red cristalina

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La difracción de rayos x ocurre sólo cuando la longitud de onda es del mismo orden que los centros de dispersión. Así, para estas ondas electromagnéticas se necesitan rejillas de dispersión del orden de Å.

Cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ , impacta en una superficie sólida y produce un rayo reflejado esto ocurre siempre y cuando se cumpla la ecuación 3.3

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad 3.3$$

En donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es el ángulo de radiación incidente y reflejado y d_{hkl} es la distancia entre los planos reticulares (h, k, l).

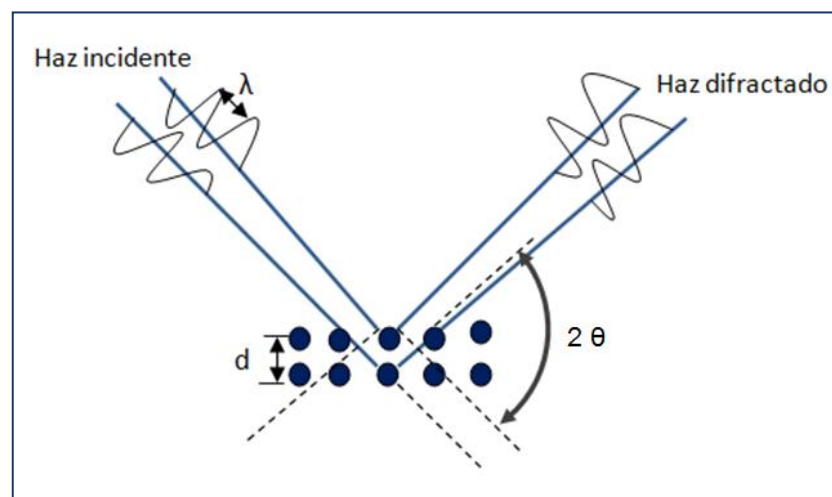


Figura 3. 7. Difracción de rayos X

Los rayos X tienen una longitud de onda de 1 Å en vacío. El uso de ondas de Cu en este sistema de medición lo hacen apropiado debido a que tiene una longitud media de 1.5418 Å.

La información que se puede obtener con esta técnica es la siguiente: Identificación y análisis de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas con la base de datos, análisis microestructural (tamaño y forma de partícula), transiciones de fase, composición química, espesor de la película, determinación de tensiones y tamaño de cristal, información dependiente de la profundidad e incluso para caracterizar materiales amorfos.

Para el estudio de las propiedades cristalinas de las películas de ZnO y de las películas híbridas de ZnO/colorantes se utilizó un difractómetro de rayos X de marca Rigaku IV utilizando la radiación $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1.541 \pm 0.002 \text{ \AA}$).

Rigaku Ultima IV

Esta técnica permite determinar las distancias interatómicas y el ordenamiento de los átomos en redes cristalinas. El acoplamiento de la red cristalina permite la difracción de los rayos X de distintas formas, se puede conocer la naturaleza cristalográfica dependiendo de la respuesta de la materia provocada por los rayos X. El grado 2θ de difracción es dependiente de la estructura cristalina del material y de la energía de la radiación incidente.

El equipo Rigaku mostrado en la Figura 3. 8 está formado por un tubo emisor de radiaciones de rayos X, que emite una radiación a la muestra, esta difracta una porción de la radiación a un sistema detector.

Este estudio se puede realizar en muestras de fragmentos sólidos, películas delgadas de capas delgadas o polvos.

En la Figura 3. 9 se muestra un diagrama del sistema de medición.



Figura 3. 8. Instrumento Rigaku IV, difracción de rayos X

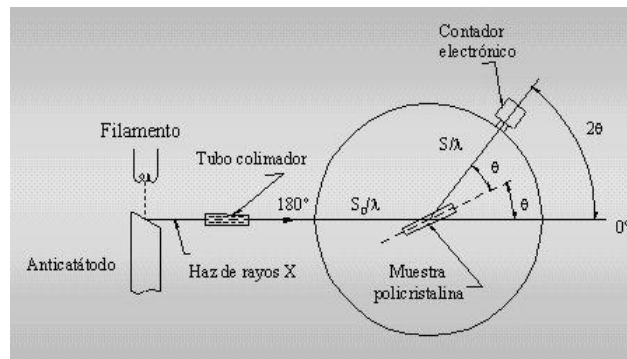


Figura 3. 9. Diagrama de medición del instrumento Rigaku IV

3.6.2 Microscópico electrónico de barrido (SEM)

Es un instrumento utilizado para la caracterización y observación de la superficie de materiales orgánicos e inorgánicos información acerca de la morfología del material en estudio.

Principio de funcionamiento del SEM

Su funcionamiento consiste en utilizar un haz concentrado de electrones de alta energía llamado haz de electrones primarios que interactúan con la superficie de la muestra sólida generando una variedad de señales. Las señales que provienen de las interacciones entre el electrón y la muestra proporcionan información morfológica como su textura, forma y tamaño de grano y composición química que la componen. Además permite obtener información de la orientación de los granos de la superficie de la muestra, su rugosidad y porosidad. Al visualizar el corte transversal de la película se puede hacer una estimación aproximada del espesor de la muestra sobre el sustrato.

Los datos obtenidos provienen de un área específica y seleccionada de la muestra en donde se genera una imagen tridimensional de la muestra.

Las áreas que se pueden estudiar con un microscopio electrónico de barrido van desde 1 cm de ancho a 50 micras aproximadamente. El SEM permite determinar la composición química de la muestra por medio de la espectroscopia de energía de dispersión (EDS, por sus siglas en inglés). También, se utiliza para determinar las características de los objetos de hasta 50 nm de tamaño.

Las señales producidas por la interacción incluyen electrones secundarios, que son los encargados de producir las imágenes de la morfología y topografía; electrones retro dispersados, utilizados para determinar la composición química y la orientación de los átomos que constituyen la muestra.

Las áreas que más utilizan el SEM para determinar las características de las muestras son las siguientes:

- Ciencia de Materiales: cerámicos, materiales de la construcción
- Química: láminas delgadas, películas semiconductoras
- Arqueología: análisis de huesos, pinturas, lienzos

Características principales del SEM

- Alta resolución de las escalas
- Sencilla preparación de las muestras
- Imágenes digitales hasta 2048 x 2048 pixel.
- Resolución de 25 nm a 1 kV y de 3,5 nm a 30 kV.
- Lentes magnéticas y bomba turbomolecular refrigeradas por agua.
- Detector de centelleo para electrones secundarios, de Si para electrones dispersados y de Si (Li) para rayos X.
- Alta profundidad para la observación de las imágenes apariencia tridimensional

Instrumento utilizado

El microscopio SEM utilizado para la caracterización de la morfología en esta investigación es uno marca Jeol-JSM modelo 6300 como se muestra en Figura 3. 10.

En la Figura 3. 11 se muestra un esquema del funcionamiento del sistema Jeol-JSM 6300 las señales producidas por la muestra a continuación se explican los componentes que lo conforman



Figura 3. 10. Microscopio electrónico de barrido SEM, Jeol-JSM 6300

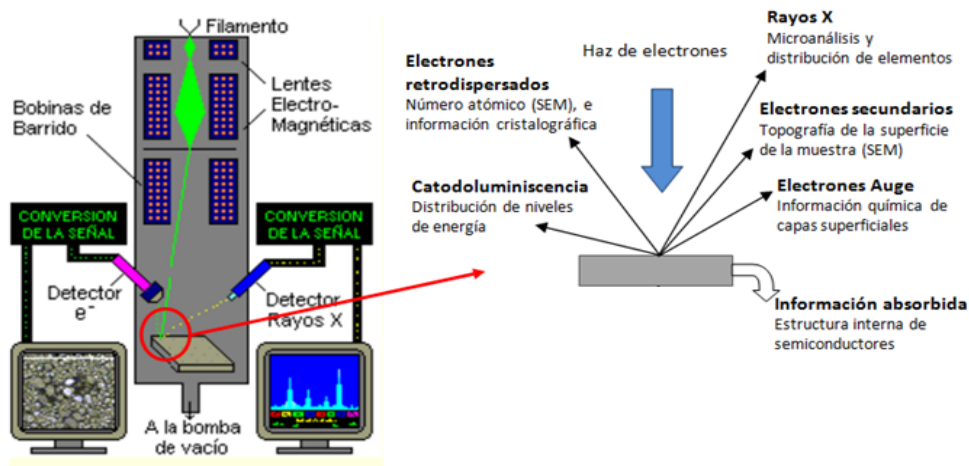


Figura 3. 11. Sistema de formación de la imagen de SEM y esquema de la producción de electrones

Componentes del Microscopio electrónico de barrido

➤ Columna electrónica

Esta columna electrónica está formada por tres lentes electromagnéticas, las tres lentes son las encargadas de enfocar el haz de electrones primarios en un punto, para reducirlo desde un diámetro de 50 μm a valores entre 25 y 10 nm cuando inciden sobre la muestra, la claridad de la imagen depende del enfoque del haz sobre la muestra. Los parámetros que se deben tener en cuenta son el brillo, el contraste y amplificación.

Las bobinas de desviación que permiten el barrido sobre la muestra del haz de electrones.

➤ Cañón de electrones

En el cañón de electrones es donde se producen los electrones primarios, en la actualidad la fuente de electrones es un filamento de tungsteno que se calienta por medio de una corriente eléctrica que está al vacío del orden de 10^{-5} Torr.

Una placa catódica, esta incrustada entre el ánodo acelerador y el filamento, donde los electrones emitidos por el filamento se focaliza en un punto ligeramente por debajo de esta placa.

La intensidad de la corriente del haz varía entre 10^{-7} y 10^{-12} A y el potencial de aceleración de electrones puede variar entre 0.5 y 50 kV, dependiendo de la medida a realizar.

➤ Detector de electrones retrodispersados

Este detector se basa en diodos de silicio, posee dos sectores sensibles con un área igual, permitiendo dos modos diferentes de funcionamiento.

Modo topográfico: A-B, las señales que vienen de la composición se cancelan y las señales procedentes de la parte topográfica son agregadas.

Modo de composición: A+B, las imágenes que son obtenidas de una muestra destacan las fases que la constituyen.

➤ Detector de electrones secundarios

Esta detección se realiza utilizando un detector que sigue el principio de Everharty Thornley. Este detector utiliza un fotomultiplicador que es un amplificador de corriente. Los electrones secundarios colectados alcanzan un centellador, donde se produce una cascada de fotones que inciden en el fotocátodo originando la imagen. Esta imagen en blanco y negro es de la topografía de la superficie examinada y tiene una resolución alta. El alto voltaje que se aplica a la ventana del detector hace que los electrones secundarios de baja energía, recorran una trayectoria curva al separarse de la superficie de la muestra. Las señales de regiones muy inclinadas con respecto al detector son fáciles de ver mediante este sistema.

3.6.3 Detector de rayos X (EDS)

Este detector recibe los rayos que vienen de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones primarios. Teniendo en cuenta que la energía de cada rayo X es característica de cada uno de los elementos, se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de las áreas en estudio proporcionando la información analítica de un volumen considerable de la muestra.

Este detector está formado por un diodo de silicio dopado con litio. Cada fotón que alcanza al diodo produce un pulso de voltaje de salida que es proporcional a la energía del fotón de rayo X.

El espectro resultante muestra el número de pulsos en función de la energía de los fotones de rayo X, del cual se mide la altura.

➤ Formación de la imagen

Para la obtención de la imagen la muestra debe ser barrida completamente por el haz de electrones primarios punto a punto, los electrones que son reflejados por el punto de la superficie son captados por una pantalla receptora que crea un punto de una imagen en una pantalla.

En la Figura 3. 12, se puede observar la imagen de la morfología de una película de ZnO con su respectivo análisis de EDS, este espectro representa la distribución de todos los rayos X que fueron emitidos de las capas K, L y M y de todos los elementos químicos de energía entre 0 y 20 keV.

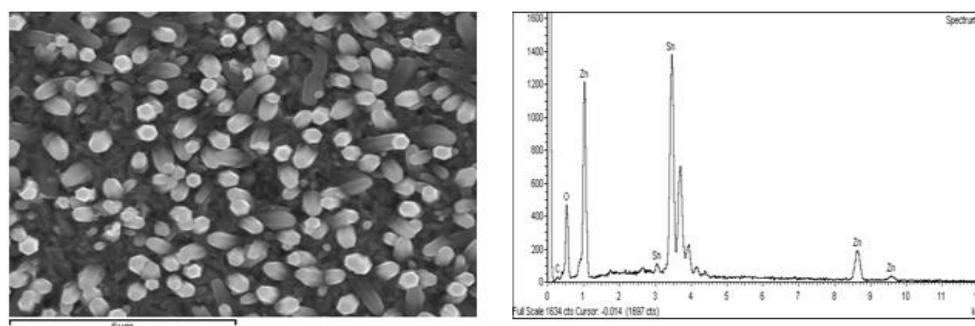


Figura 3. 12. Micrografía SEM de una película de ZnO con su análisis de EDS

Esquema de la producción de electrones

➤ Electrones secundarios

Proceden de la emisión de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente

Estos electrones poseen una energía < 5 eV y por esta razón deben estar situados muy cerca de la superficie para poder salir.

➤ Rayos X

El exceso de energía provocado en un átomo, puede ser provocado por emisión de rayos X.

Estos rayos X son característicos de cada elemento de la muestra, por lo cual se utilizan para obtener información de la muestra, a diferencia de los electrones de Auger de baja energía.

3.6.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)

Esta técnica es utilizada para obtener la información de los elementos químicos que constituyen la muestra. Esta información se logra mediante las medidas de los rayos X característicos de la muestra que son proporcionados por la interacción de un haz de luz de electrones de alta energía con la muestra.

La importancia de esta técnica se debe a sus habilidades para identificación de cada elemento como resultado de que este tiene una estructura atómica única. De esta manera, si un electrón del haz primario incide sobre un electrón de la órbita atómica K este sale, ese lugar puede ser ocupado por un electrón de la órbita siguiente L, dando lugar a una radiación con una diferencia energética entre ambos orbitales en forma de fotón denominado $K\alpha$, como cada una de estas energías es característica de un elemento de la tabla periódica, de esta forma se pueden identificar los componentes de la muestra estudiada mediante EDS (Energy Dispersive X Ray Spectroscopy).

Áreas de Aplicación

- Ciencia de Materiales: cerámicos, materiales de la construcción
- Química: láminas delgadas, películas semiconductoras
- Arqueología: análisis de huesos, pinturas, lienzos

3.6.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Este microscopio permite obtener imágenes tridimensionales de la superficie de una muestra que puede ser aislante o conductora. Con esta técnica se puede estudiar de la formación y tamaño de los granos y rugosidad de las películas.

Principio de funcionamiento del AFM

Su funcionamiento consiste en la detección de la fuerza de interacción de corto alcance que existe entre la superficie de la muestra y la punta del instrumento (aproximadamente 100 Å de diámetro) haciendo que ésta se flexione como se muestra en la Figura 3. 13, realizando un barrido de la

muestra en el plano XY, la magnitud de esta interacción depende básicamente de la distancia entre ambas, una vez detectada esta fuerza de interacción la punta crea un plano Z manteniendo la interacción constante durante todo el barrido, de esta forma se logra construir mediante el software una imagen de dos o tres dimensiones.

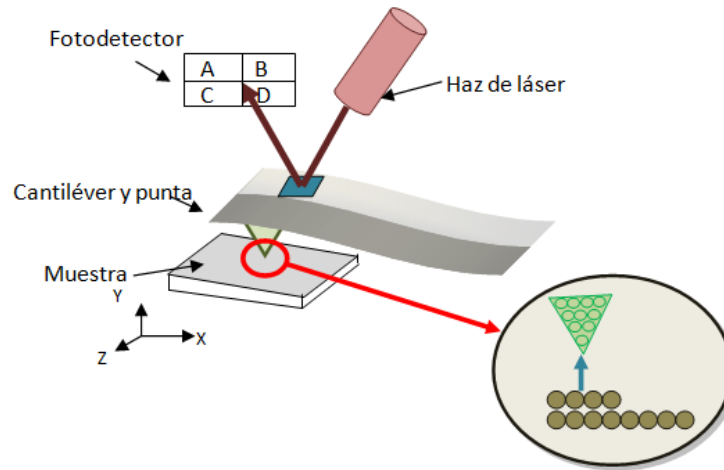


Figura 3. 13. Esquema del funcionamiento de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

Aplicaciones del AFM

Las aplicaciones se basan en el análisis topográfico de la muestra que permite conocer la rugosidad y la porosidad de la muestra. Proporciona información sobre la elasticidad del material y la adhesión del material sobre el sustrato

Equipo para medir por AFM

El microscopio AFM utilizado durante esta investigación es un Nanoscope IIIa de VEECO mostrado en Figura 3. 14, las principales características de este equipo son las siguientes:

- Posee una alta resolución para observar características de la muestra, como la rugosidad y el tamaño o forma de los granos de una superficie.
- No es de carácter destructivo al interaccionar con la muestra
- Debido a su fácil uso en ambientes normales o atmósferas controladas, no se necesita preparar la muestra anticipadamente.
- No existe limitación con el tamaño, forma o naturaleza conductora o aislante de la muestra.
- La punta puede ocasionar modificaciones en la superficie de la muestra debido a que hace contacto con esta.
- La punta puede sufrir daños o destrucción

- Es posible la generación de cargas electrostáticas de superficie.

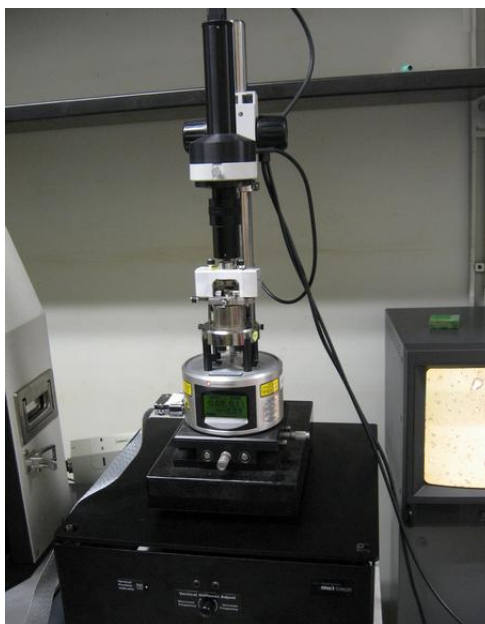


Figura 3. 14. Microscopio de Fuerza Atómica AFM, Nanoscope IIIa de VEECO

3.6.6 Caracterización óptica

Se basa en determinar las propiedades ópticas de los compuestos que fueron depositados como:

- *Absorbancia*

Es la capacidad que tiene un cuerpo de absorber cierta cantidad de luz del espectro electromagnético cuando es exitado por un haz de luz ($h\nu$). Esto tiene lugar siempre y cuando la energía de la radiación del haz incidente coincida con la energía necesaria para que el sistema pase a un nivel energético superior permitido ($h\nu \geq E_g$).

La absorbancia está definida por la siguiente ecuación:

$$A = \log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10}(T) \quad 3.4$$

Las leyes que rigen el comportamiento de la fracción de radiación absorbida al pasar a través de la materia son la ley de Lambert y la ley de Beer.

La ley de Lambert hace referencia al espesor de la muestra y al efecto que tiene la radiación al ser absorbida. La ley de Beer relaciona el efecto de la concentración de la muestra sobre la absorción.

La ley de Lambert especifica que cuando un rayo de luz monocromática pasa a través de un medio absorbente, su intensidad disminuye exponencialmente a medida que la longitud del medio absorbente aumenta. Se expresa mediante 3.5

$$\log \frac{I_0}{I} = K * L \quad 3.5$$

Donde

I_0 =intensidad de luz incidente

I =Intensidad de luz transmitida

K = coeficiente de extinción

L = espesor de la película

Por otra parte, la Ley de Beer dice lo siguiente, cuando un rayo de luz monocromático pasa a través de un medio absorbente, su intensidad disminuye exponencialmente a medida que aumenta la concentración de la sustancia absorbente en el medio y se expresa con 3.6.

$$\log \frac{I_0}{I} = K' * C \quad 3.6$$

Donde C es la concentración de la sustancia absorbente

Estas dos leyes permiten crear una Ley denominada la Ley de Lambert-Beer que se muestra en 3.7. Con esta ecuación se puede determinar la concentración de una disolución a partir de la medida de la intensidad de luz absorbida por ésta.

Se puede expresar en términos de intensidad de luz monocromática de la siguiente manera.

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * L \quad 3.7$$

Donde ε = coeficiente de extinción molar, cuando la solución contiene 1 mol x L

Para un fotón de energía $h\nu$, el coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ proporciona a la probabilidad de transición P_{if} de pasar del estado inicial i al estado final f .

El coeficiente de absorción es proporcional a la densidad de electrones que ocupan el estado inicial n_i , y de los huecos que ocupan el estado final n_f , es la suma de todos los pares de las transiciones posibles de los estados separados por una diferencia de energía igual a $(h\nu)$.

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad 3.8$$

Cuando el semiconductor está dopado y se mide a 0 K, se pueden tomar en cuenta todas las transiciones posibles, la probabilidad de transición P_{if} es independiente de la energía de los fotones incidentes y el vector de onda se conserva. La energía inicial E_i está relacionada a un estado de energía final E_f , a través de 3.9.

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad 3.9$$

En la Figura 3. 15, se representa el proceso de absorción utilizado para la caracterización óptica de las muestras.

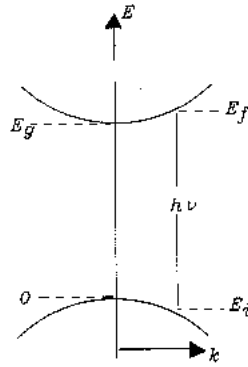


Figura 3. 15. Representación del proceso de absorción

Donde el coeficiente de absorción esta dado por 3.10.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad 3.10$$

En 3.9 se define a A con la siguiente ecuación

$$A = \frac{q^2(2m_r)^{\frac{3}{2}}}{nch^2m_e} \quad 3.11$$

En donde

m_r = a la masa reducida

$h\nu$ = es la energía de fotón incidente

E_g = la energía banda prohibida

n = una constante que puede ser $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ o 2, para transiciones directas permitidas, transiciones directas prohibidas y transiciones indirectas permitidas, respectivamente.

En esta investigación todos los semiconductores estudiados son de transición directa, y el coeficiente de absorción se define mediante 3.12.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad 3.12$$

➤ Transmitancia

Es la relación que existe entre la intensidad de la radiación transmitida (I) y la intensidad de la radiación incida sobre la muestra (I_0), se expresa de la siguiente manera:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 3.13$$

Dependiendo del índice de reflexión y el material, se puede expresar la transmitancia con la ecuación:

$$T = \frac{4}{(n + 1)^2 + K^2} \quad 3.14$$

Equipo de medida

El equipo de medición utilizado en esta investigación se describe en la Figura 3. 16

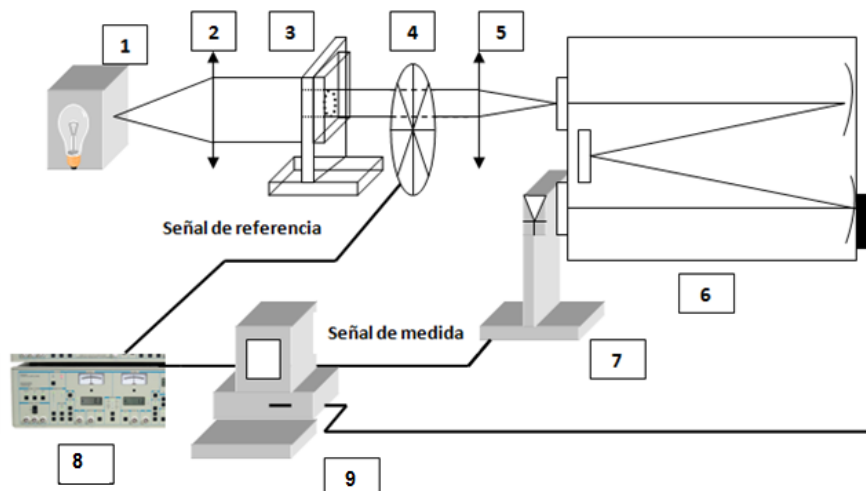


Figura 3. 16. Representación del equipo de transmitancia

Cada una de las partes que componen este sistema consiste en:

1. Luz policromática con emisión intensa en el ultravioleta
2. Lente convergente para el enfoque del haz
3. Porta muestra
4. Chopper, modula la frecuencia de rotación de la señal
5. Lente convergente mediante el cual se centra el haz sobre la rendija de entrada del monocromador.
6. Monocromador
7. Detector
8. Amplificador Lock-in
9. Ordenador

Caracterización eléctrica

Permite determinar las propiedades eléctricas de una muestra como la resistividad.

3.6.7 Medida de resistividad por el método de cuatro puntas

Este método determina la resistividad de muestras cuando se conoce su espesor y este es uniforme. Su funcionamiento consiste en inyectar una corriente mediante una fuente de alimentación en un rango entre 0.1 nA y 10 mA entre las dos puntas laterales del sistema, en las dos puntas centrales se mide el voltaje que se ha generado, como se muestra en la Figura 3. 17, conociendo el voltaje y la corriente se aplica la fórmula de resistividad.

$$\rho = 2\pi * s * \frac{V}{I} \quad 3.15$$

Donde:

ρ = Es la resistividad de la muestra ($\Omega \cdot \text{cm}$)

s (cm)= Es la distancia entre los dos puntos equidistantes, esta distancia está dada por el fabricante

V = Es la diferencia de potencial medida en las puntas centrales (V)

I = Es la corriente suministrada a la muestra (A)

Según las características del equipo, es posible obtener resistencias cuadradas teóricamente precisas hasta $10^7 \Omega/\text{cuadrado}$, en donde entendemos por cuadrado a una unidad de superficie para láminas; cuando la resistencia es superior a 200 mV y la corriente de $\leq 10^{-5} \text{ A}$, la resistencia se puede determinar con 3.16

$$R_s = 4.532 \times \frac{V}{I} \quad 3.16$$

La ecuación que representa la resistividad máxima teórica posible de medir es:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \approx 10^8 \Omega \cdot \text{cm} \quad 3.17$$

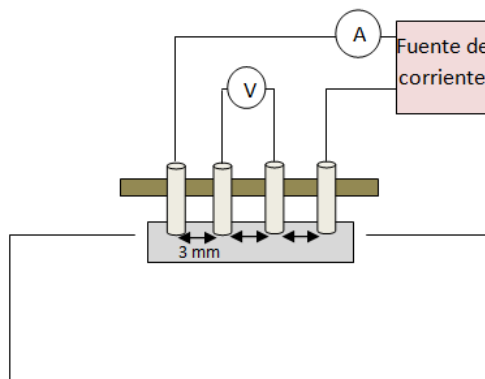


Figura 3. 17. Esquema del funcionamiento del sistema de medición de cuatro puntas

Instrumento de medida, Microposition probe.

Mediante este instrumento se pueden obtener las medidas de resistividad directamente a través del método de Van Der Pow o también conocido como instrumento de cuatro puntas.

Este consiste en colocar la muestra bajo la sonda del instrumento en el soporte para ésta, como se muestra en la Figura 3. 18, en donde se hace el contacto con las cuatro puntas de este instrumento.

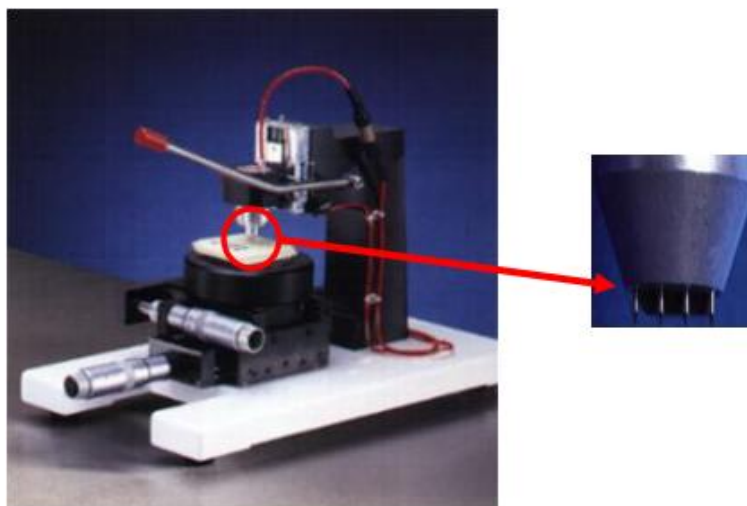


Figura 3. 18. Instrumento de cuatro puntas Microposition probe

El equipo necesita de una corriente proporcionada por una fuente de corriente programable de marca Keithley 220 mostrada en Figura 3. 19



Figura 3. 19. Fuente de corriente, Keeithley 220

El sistema de fotocorriente utilizado en este el estudio para la caracterización de las películas, fue implementado en el laboratorio por el mismo grupo de trabajo. En la Figura 3. 20 se muestra una fotografía del equipo.

Este sistema permite analizar la respuesta de fotocorriente generada por la activación de los electrones que están en el semiconductor mediante la incidencia de la luz sobre la muestra. La cual está sumergida en una disolución 0.1 M de KCl utilizada como fuente de una fuerza iónica con el fin de activar el flujo de electrones.

Este sistema está conformado por un obturador, un monocromador, un filtro y una lámpara de xenón todos conectados por medio de una tarjeta de adquisición de datos al computador y como potenciostato/galvanostato se utilizó el Autolab, como se indica en el esquema de la Figura 3. 21.



Figura 3. 20. Sistema de medición de fotocorriente

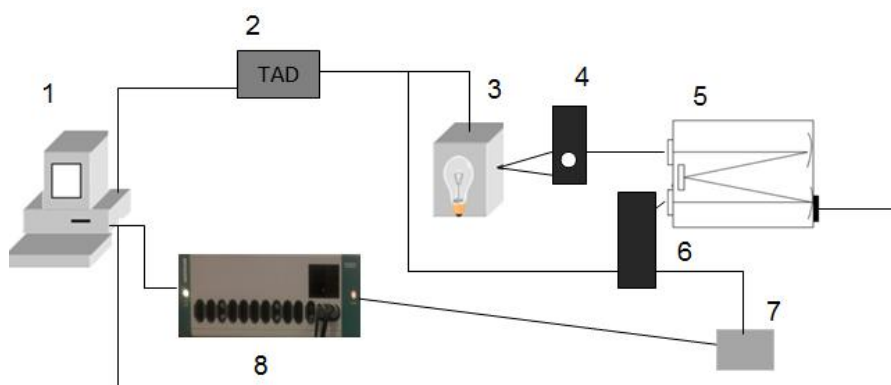


Figura 3. 21. Representación en bloque del sistema de medición de fotocorriente

En donde:

1. Computador, sistema operativo Nova 1.5
2. Tarjeta de adquisición de datos
3. Lámpara de xenón
4. Obturador
5. Monocromador
6. Filtro
7. Muestra en disolución 0.1 M KCl
8. Potenciostato/galvanostato marca Autolab modelo PGSTAT30

3.6.8 Medidas de corriente caracterización de de celdas fotovoltaica

Medidas de corriente vs potencial en láminas delgadas

Las medidas de corriente-voltaje se hicieron bajo iluminación y sin iluminación con el fin de describir correctamente el funcionamiento de las láminas delgadas utilizando un simulador solar de marca Sciencetech conectado a una fuente de energía marca Sciencetech 550-200, modelo SCI 200. El simulador solar fue calibrado con una celda solar comercial a AM 1.5 SUN como lo muestra la Figura 3. 22

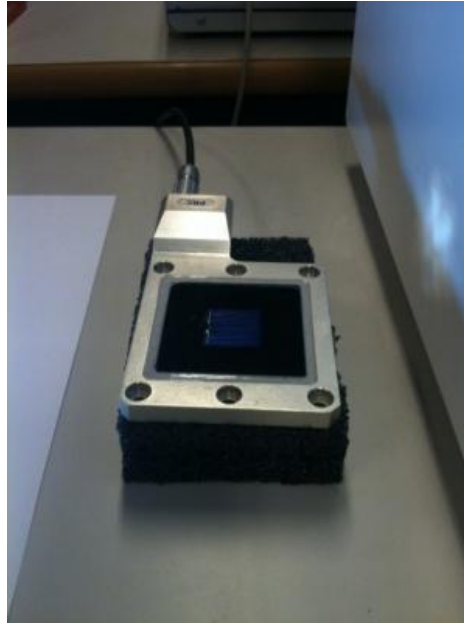


Figura 3. 22. Celda solar comercial para calibrar el simulador solar Sciencetech

Curvas I-V en oscuro

La ecuación 3.18 hace referencia a la relación que tienen la intensidad y el potencial cuando existe una unión p-n.

$$J = J_N \left(e^{\frac{qv}{nkT}} - 1 \right) \quad 3.18$$

En donde,

q = carga del electrón

n = Factor de idealidad del diodo (1-3 para heterouniones)

k = Constante de Boltzman

T = Temperatura del experimento

J_N = Corriente en oscuro

Para esta ecuación un factor de n cercano a 1, indica que el transporte de las cargas en la celda es por difusión.

Para las heterouniones de ZnO/colorantes existen cuatro modelos de mecanismos de transporte de carga por los cuales se puede entender este fenómeno.

➤ *Modelo de difusión:* Este modelo considera dos semiconductores con factores como diferente banda prohibida y diferentes afinidades electrónicas en el que se pueden despreciar los estados en la interfase de los mecanismos de transporte de los portadores de carga.

➤ *Modelo de emisión:* Este modelo combina la emisión termoiónica con el modelo de difusión, en donde se asume que los portadores mayoritarios de carga sobrepasan las barreras por la actividad térmica y se desprecian los estados en la interfase.

➤ *Modelos de emisión-recombinación:* Este modelo es válido cuando una capa delgada en la interfase de los semiconductores está presente, en donde existe una fuerte influencia en la velocidad de recombinación de los portadores de carga. Estos portadores llegan a la interfase mediante la emisión térmica, en donde sobrepasan sus barreras y se produce una recombinación en los estados de la interfaz. La dependencia de la corriente con el voltaje está condicionado por la ecuación 3.19 en el caso de que la carga espacial sea mayor que la capa considerada en la interfase.

$$I = I_s \left[e^{\frac{qv}{nkT}} - 1 \right] \quad 3.19$$

En donde I_s corresponde a:

$$I_s = B e^{\frac{-qv_d}{nkT}} \quad 3.20$$

➤ *Modelo de efecto túnel:* Este modelo describe como los portadores pasan la barrera de potencial a través de un mecanismo de efecto túnel. Se supone que el efecto túnel a través de la barrera excede ampliamente al proceso de emisión termoiónica y la dependencia de la corriente con respecto al voltaje se describe con la siguiente ecuación:

$$I = I_s(T) e^{\left(\frac{v}{v_0}\right)} \quad 3.21$$

En donde v_0 se hace constante y depende de la heterounión del material.

➤ *Modelos de efecto túnel-recombinación:* Este modelo tiene en cuenta las características establecidas en el modelo efecto túnel y de recombinación.

Los modelos de difusión y de emisión predicen las dependencias de la corriente con el voltaje, que no se ajustan exactamente a los obtenidos experimentalmente. En las heterouniones reales los mecanismos de transporte generalmente, son una combinación del efecto túnel, la recombinación y del modelo de emisión termoiónica. La supremacía de un mecanismo sobre el otro depende del voltaje aplicado al dispositivo y la forma particular en el que fue fabricado.

Curvas I-V bajo condiciones de iluminación

La evolución de la corriente en función del voltaje de una celda bajo iluminación es la curva I-V del diodo, a la cual se le superpone la corriente generada por la luz, a su vez el circuito equivalente de esta se modifica con la presencia de la luz. Esta señal de luz desplaza la curva I-V hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída del diodo como se muestra en la Figura 3. 23.

Cuando la corriente producida en oscuro es sumada a la corriente producida bajo el efecto de la luz se tiene la siguiente ecuación:

$$J = J_N \left[e^{\left(\frac{qv}{nkT} \right)} - 1 \right] - J_L \quad 3.22$$

En donde J_L es la densidad de corriente generada por la luz.

La corriente J representa la cantidad de cargas creadas dentro del material por la luz incidente. Un caso de ideal se da cuando un fotón que incide en la celda con suficiente energía para desprender un electrón generando un par electrón-hueco. Los portadores sensibles a la luz serán los portadores minoritarios y la corriente creada por la luz se opone a la corriente de portadores mayoritarios por lo cual el signo de esta corriente es negativo como se expresa en la ecuación anterior.

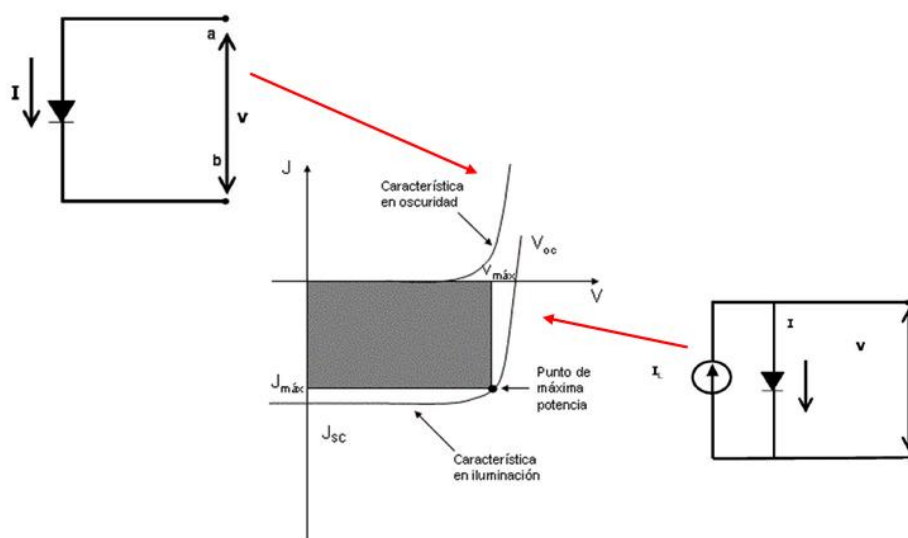


Figura 3. 23. Curva I-V del comportamiento del diodo en oscuridad y con presencia de luz con sus respectivos circuitos equivalentes

Teniendo en cuenta la curva del comportamiento de I-V de una celda solar se pueden establecer los siguientes parámetros de medida. Para analizar y estudiar la eficiencia de la celda cuando es iluminada.

➤ **Voltaje de circuito abierto (V_{oc}):** Es el máximo voltaje que aparece entre las terminales de la celda solar cuando la corriente es nula en el dispositivo. Este voltaje es resultado de la polarización directa de la unión p-n cuando la luz incide sobre la celda, cuando en la ecuación 3.23 la corriente se hace cero, el voltaje de circuito abierto es dado por la siguiente ecuación:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_N} + 1 \right) \quad 3.23$$

En la ecuación se puede apreciar que V_{oc} depende logarítmicamente de la corriente generada por la luz y del inverso de la corriente en oscuro. Así, los valores para J_L serán mínimos, por el contrario J_N puede llegar a tomar valores con varios órdenes de diferente magnitud, haciendo que V_{oc} este condicionado por los valores de J_N .

El proceso en que los pares electrón-hueco se recombinan antes de participar en la corriente de conducción define el valor de J_N , cuanto menos portadores se recombinen menor será la corriente inversa de saturación y se alcanzarán valores más altos para V_{oc} . Por otro lado, la corriente en oscuro también es dependiente de la temperatura, es directamente proporcional, cuando la temperatura incrementa el valor de J_N incrementa y el voltaje de circuito abierto disminuye. Así, el valor que tiene el voltaje de circuito abierto depende del valor de la energía de banda prohibida o gap del semiconductor, cuanto mayor sea el valor, mayor es el valor para V_{oc} .

➤ *Corriente de corto circuito (I_{sc}):* Es la corriente que atraviesa el dispositivo cuando el voltaje entre sus dos terminales es nulo. El valor de I_{cc} depende de la generación y recolección de los portadores que son generados por la luz. Una celda con pérdidas resistivas insignificantes tendrá una I_{cc} generada por la luz, en donde $I_{cc}=I$, en donde la corriente de corto circuito es la máxima corriente que puede ser extraída del dispositivo.

La corriente de corto circuito es dependiente del número de fotones que son absorbidos y de los pares electrón-hueco generados en la zona excitada de la celda. Por lo cual, la I_{sc} pueden verse afectada por una serie de factores que se describe a continuación.

Primero *el área de la celda*, una mayor área de celda absorberá una mayor cantidad de fotones. Generalmente para evitar esta dependencia, el valor que se maneja es la densidad de corriente J en vez de la corriente I , y de esta manera se puede comparar dos celdas independientemente del área que tengan.

Segundo *el número de fotones incidentes*, en muchos casos se puede decir que la corriente es proporcional a la intensidad de la luz incidente, entonces para obtener un mayor valor para I_{cc} , la intensidad de la luz deberá ser mayor.

Tercero *propiedades eléctricas del material semiconductor*, la recombinación de portadores que puede presentarse en el volumen y/o en la superficie del semiconductor. Los parámetros de importancia son la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial (V_R). Para una celda con superficies pasivas $V_R \approx 0$ y la generación uniforme en el volumen del dispositivo está dada por:

$$J_{sc} \approx qG(L_n + L_p) \quad 3.24$$

Donde, G es el factor de generación, L_n y L_p son la longitud de difusión para electrones y huecos respectivamente. De esta manera J_{sc} se hace

dependiente de la longitud de difusión de electrones y huecos, y es mayor cuando la I_{sc} es también grande.

De esta manera, un material semiconductor cristalino posee mayores longitudes de difusión y por ende mayor corriente de corto circuito, teniendo en cuenta lo anterior, un valor alto de longitud de difusión permite que un mayor número de pares electrón-hueco alcance la zona de la unión.

➤ *Potencia máxima (P_m):* Se define como el mayor valor de la potencia que puede generar la celda. Este valor se determina mediante la multiplicación de los máximos de corriente y del potencial. Estos valores de voltaje y de corriente que son correspondientes al valor de potencia máxima son denominados como I_{Max} y V_{Max} mediante los cuales se obtienen parámetros como el Factor de llenado.

➤ *Factor de llenado (FF por sus siglas en inglés):* Los valores máximos que se pueden obtener en una celda fotovoltaica son la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto. Sin embargo, en este punto la potencia en donde $P = V \times I$ es igual a cero. Entonces, es necesario encontrar el punto de la curva $I \cdot V$ en donde el producto se determina como el punto de máxima potencia Figura 3. 24.

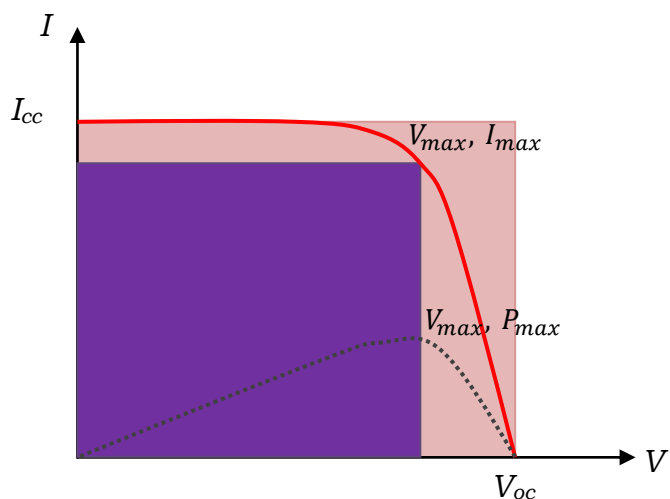


Figura 3. 24. Curva I-V con línea continua y curva P-V línea punteada

El factor de llenado es un parámetro que determina la potencia máxima que se obtiene de una celda fotovoltaica para una radiación solar dada y se puede definir como la razón entre la potencia máxima obtenida y el producto de la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto de la celda, esto se puede expresar de la siguiente manera:

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad 3.25$$

De la Figura 3. 24 se puede decir que la curva máxima que se puede obtener es un cuadrado en el que V_{oc} sería igual a V_{max} y I_{sc} igual a I_{max} . En principio podría decirse que un aumento de V_{oc} implicaría un posible aumento de FF. Sin embargo, esto es poco probable en las celdas solares comunes ya que el valor de V_{oc} viene determinado esencialmente por el valor

de la energía de banda del semiconductor y por los mecanismos de recombinación.

Además, el factor de idealidad varía en la práctica entre valores de 1 a 3 independientemente del mecanismo de transporte. Si el valor de n es mayor menor será el valor para FF . Al mismo tiempo, los valores altos para n indican la presencia de mecanismos de transporte de difusión y entonces V_{oc} decrece y el valor de FF disminuye.

➤ *Eficiencia (η):* Esta descrita por la siguiente ecuación

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P_{ilm}} \times 100 \quad 3.26$$

En donde P_{ilm} es la potencia de la luz que incide sobre la celda y la densidad de corriente J_{sc} se obtiene mediante la división de la corriente I_{sc} entre el área de la celda. Una máxima eficiencia en el laboratorio puede ser obtenida cuando la potencia de radiación es aproximadamente igual a la del sol en la superficie terrestre 100 mW/Cm². Por esta razón, los simuladores que hoy día se utilizan reproducen el espectro en longitudes de onda de la radiación solar permitiendo obtener la potencia que se necesita.

Factores que afectan el Factor de llenado

➤ *Influencia de las resistencias en la curva I-V en una celda solar.*

La resistencia de una celda solar en el punto de máxima potencia (V_{max}, I_{max}) se define como R_{CH} en una curva I-V. Si la corriente circula por el circuito externo de una celda solar al dispositivo, aparece una resistencia de valor igual a la resistencia característica, en donde una potencia máxima es transferida a la resistencia de carga y la celda funciona en su punto de máxima potencia. Por lo cual las celdas solares deben tener una resistencia $R_C = R_{CH}$ para entregar autónomamente la máxima potencia que se genera por la luz incidente. Se define a R_{CH} con la siguiente ecuación y se representa en la Figura 3. 25:

$$R_{CH} = \frac{V_{max}}{I_{max}} = \frac{V_{oc}}{I_{sc}} \quad 3.27$$

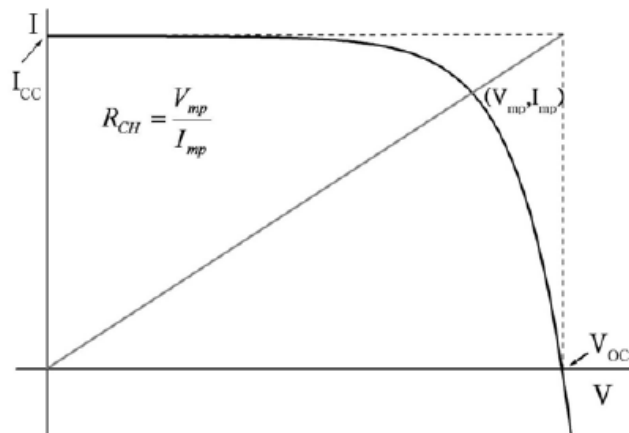


Figura 3. 25. Curva I-V con la resistencia característica de R_{CH}

La eficiencia de conversión de una celda solar disminuye cuando se disipa la potencia a través de las resistencias, constituyendo pérdidas por calor. Estas resistencias indeseadas se clasifican en dos tipos la resistencia en serie (R_s) que es asociada a la suma de la resistencia de los semiconductores, más la resistencia en paralelo (R_{sh}) que está asociada a las pérdidas de corriente debido a la recombinación en una configuración para una celda solar Figura 3. 26

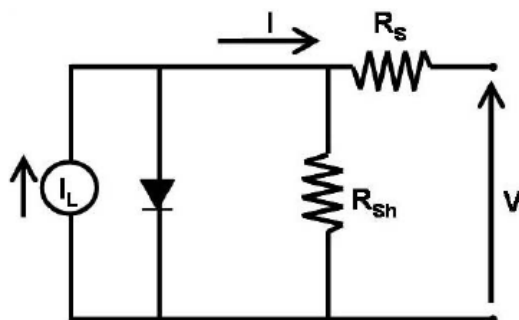


Figura 3. 26. Equivalencia del circuito en configuración serie y paralelo

El efecto de las resistencias R_{sh} en la curva I-V representa la disminución del valor del factor de llenado. La resistencia en serie es la suma de la resistencia a la corriente a través del emisor y la base, más la resistencia a la corriente a través de los contactos metálicos superiores y posteriores.

La resistencia R_s disminuye el valor del factor de llenado sin modificar el valor del V_{oc} debido a la falta de intensidad haciendo nulo el valor de la resistencia. Cuando R_s tiene valores muy altos se modifican los valores para I_{sc} y V_{oc} . Los valores para R_s están alrededor de $0.5 \Omega\text{cm}^2$ para una celda de 1 cm^2 de área la resistencia en serie tiene que ser menor a 0.5Ω . Así mismo para una celda con área de 100 cm^2 la resistencia tiene que ser aproximadamente $5 \text{ m}\Omega$. Cuando incrementa la resistencia R_s el valor para el FF disminuye, a su vez la eficiencia de conversión, esto es debido a las pérdidas de calor que están asociadas por el efecto Joule. Cuando la resistencia en paralelo disminuye la corriente generada por la luz que circula por la línea del circuito correspondiente a la resistencia (Figura 3. 26) da lugar a pérdidas de corriente por recombinación. Los valores bajos que pueden llegar a tomar R_{sh} se atribuyen a una mala fabricación de la unión $p-n$. Cuando R_{sh} disminuye los valores de FF disminuyen produciendo una eficiencia de conversión de energía menor.

➤ *Influencia de la temperatura y la intensidad de la luz en la curva I-V*

La temperatura a la que se están creciendo las muestras es un factor condicional para establecer la eficiencia de conversión de una celda solar. Esto es debido a que la energía de banda de los semiconductores E_g que depende de la temperatura de manera inversamente proporcional, de este modo si la temperatura aumenta el E_g del semiconductor disminuye necesitando menor energía para la generación de cargas. Por otro lado,

cuando el valor del E_g es menor, mayor será la probabilidad de tener una alta concentración de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia, produciendo un aumento de la corriente en oscuridad I_N y una disminución en el voltaje de circuito abierto. Este parámetro en la celda solar se modifica por tanto con el incremento de la temperatura (Figura 3. 27).

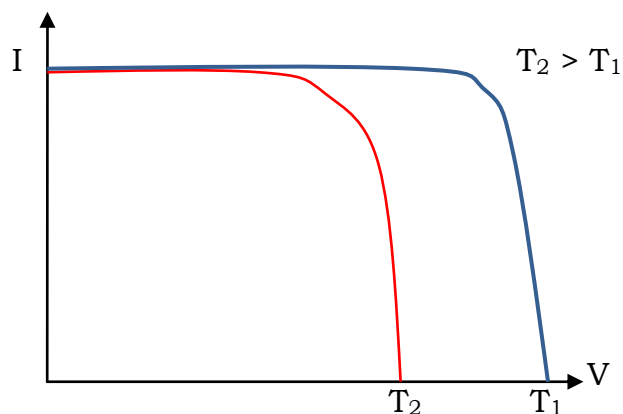


Figura 3. 27. Representación del efecto de la temperatura en una curva I-V

Cuando la temperatura del semiconductor disminuye la corriente de corto circuito incrementa debido a que aumenta con la radiación solar que incide sobre la celda el número de pares electrón-hueco, sin modificar la corriente de corto circuito.

Por otra parte, cuando se incrementa la intensidad de la radiación luminosa cambian todos los valores de los parámetros de la celda solar, por consiguiente el valor de I_{cc} incrementa proporcionalmente con la intensidad y de esta forma el voltaje de circuito abierto incrementa de forma logarítmica con I_{cc} .

Capítulo 4

Crecimiento y caracterización de películas delgadas de ZnO nanoestructurado

Capítulo 4

4. Crecimiento de las películas delgadas de ZnO nanoestructurado

En este capítulo se describe el proceso utilizado para el crecimiento de las películas de ZnO depositadas sobre ITO y FTO, así como la caracterización morfológica obtenida con los diferentes disolventes y compuestos utilizados.

4.1 Crecimiento de las películas delgadas de ZnO con diferentes precursores

Para realizar el depósito de las películas de ZnO se establecieron las condiciones de crecimiento del material.

La primera síntesis de ZnO consistió en mezclar una disolución 5 mM de cloruro de Zinc (ZnCl_2) y otra 0.1 M de cloruro de potasio (KCl), como fuerza iónica, en medio acuoso y saturadas con oxígeno. Se utilizó FTO como sustrato. La segunda síntesis se realizó con una disolución 5 mM de nitrato de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) y 0.1 M de nitrato de potasio (KNO_3), como fuerza iónica, en medio acuoso y saturadas con nitrógeno, ambas se mantuvieron con agitación constante. Todas las películas de este estudio fueron depositadas sobre un área de 1 cm^2 .

En la Figura 4. 1, se muestra la voltametría cíclica de dos disoluciones con diferentes precursores, uno a base de cloruros y el otro a base de nitratos, el rango de potencial va desde -1.2 a 0.2 V. Para el caso del voltagrama de cloruros la línea roja, se distinguen dos curvas, en la primera se produce una reducción catódica que inicia a un potencial de -0.7 V con una intensidad aproximada de $-0.5 \times 10^{-3} \text{ A}$, debido a la reducción del oxígeno O_2 asegurando la formación del ZnO. Además, se puede observar que hay otro proceso de reducción que comienza a potenciales de aproximadamente -0.95 V, asociado posiblemente a la reducción del catión Zn presente en solución. Cuando el potencial se desplaza hacia potenciales más anódicos se observa una corriente anódica que comienza en -1.1 V, asociada a la oxidación del zinc metálico.

Como la síntesis de ZnO implica la reducción del O_2 , más no la reducción de Zn^{2+} deben emplearse potenciales que satisfagan ambas condiciones, es decir potenciales entre -0.7 y -0.95 V. Se seleccionó un potencial de -0.9 V, potencial de reducción del O_2 correspondiente a una intensidad aproximada de $-0.8 \times 10^{-3} \text{ A}$. Para este caso también el proceso se realizó a una temperatura de 80°C .

Por otro lado, la línea azul describe el comportamiento de la disolución a base de nitratos, en donde se puede distinguir una reducción que inicia aproximadamente en -0.6 V correspondiente a una corriente catódica de $-0.35 \times 10^{-3} \text{ A}$ aproximadamente asegurando en este rango la formación de ZnO sobre el sustrato de FTO. Así mismo, se puede ver que existe un rango de potencial que inicia desde -0.95 V asociado a la reducción del Zn^{2+} . Es por esto, que se selecciona un potencial de -0.9 V para el proceso de crecimiento correspondiente a una corriente superior a $-0.3 \times 10^{-3} \text{ A}$, esta respuesta de

potencial vs corriente es obtenida para una temperatura de 80 °C en donde se puede obtener una favorable respuesta en el proceso de electrodeposición.

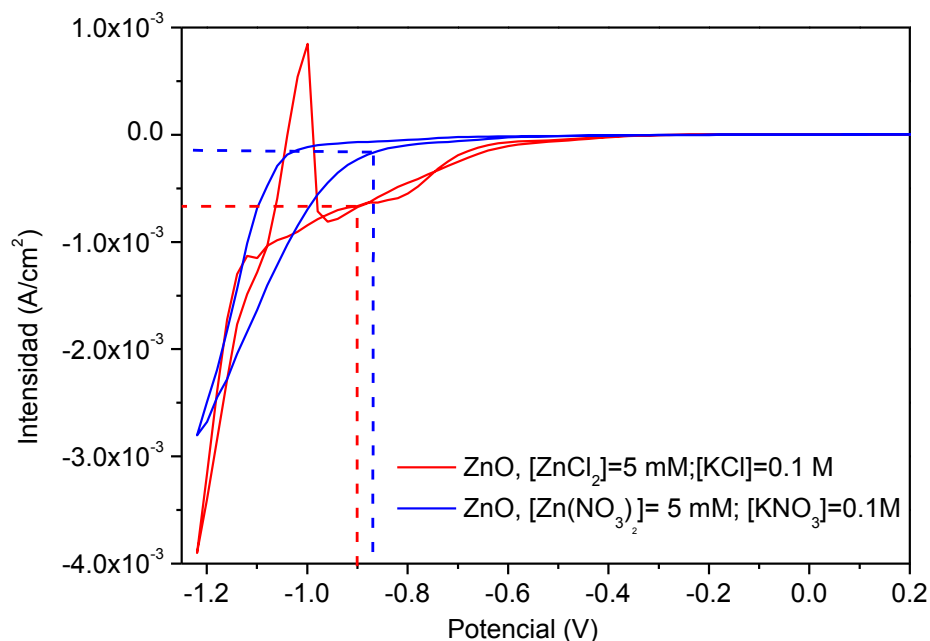


Figura 4. 1. Voltametría cíclica de los precursores de ZnO en diferentes condiciones. ZnO cloruros en solución acuosa (línea roja) oxígeno a saturación y ZnO nitratos en solución acuosa (línea azul)

El voltagrama de la Figura 4. 1 fue obtenido para una tercera disolución en la que se utilizó DMSO como solvente. La disolución se preparó con 5 mM de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ como precursor y 0.1 M de KClO_4 , en una celda de tres electrodos, durante todo el proceso se agitó y la disolución fue saturada con O_2 .

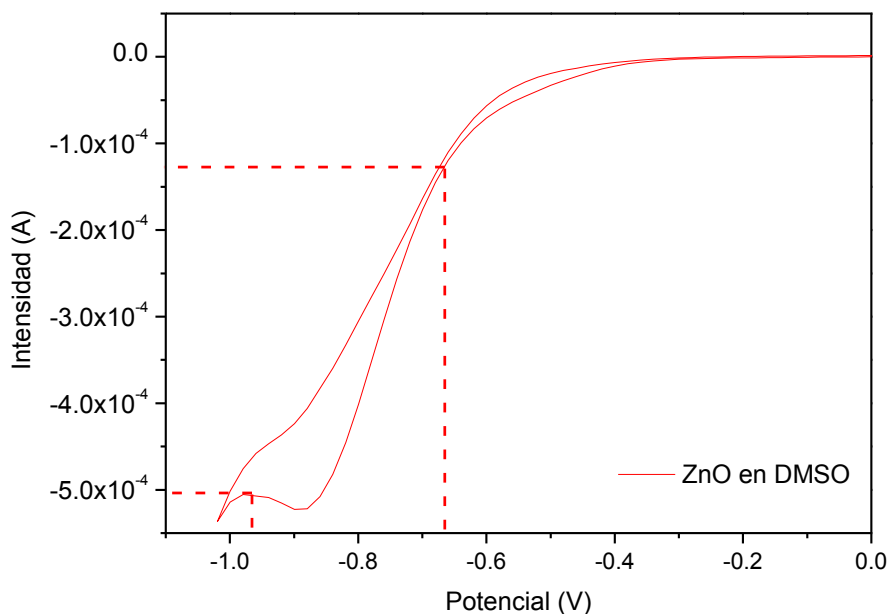


Figura 4. 2. Voltametría cíclica de ZnO depositada en DMSO

Se puede observar al igual que en el caso anterior dos procesos catódicos, la reducción del oxígeno y la reducción del catión zinc. La reducción del oxígeno comienza alrededor -0.4 V mientras que la reducción del zinc comienza a un potencial cercano a -0.95 V, proporcionando un intervalo de potencial entre -0.4 y -0.9 V para la electrosíntesis de ZnO, nuevamente se seleccionó un potencial de -0.9 V.

Así mismo, se puede notar una disminución apreciable en la magnitud de intensidad, esto puede ser debido a las diferencias de viscosidad entre el agua y el DMSO. Ya que el DMSO es un medio más viscoso (0.916 (cP) a 80 °C) que el agua (0.357 (cP) a 80 °C), por lo que es de esperar que el transporte de iones de la disolución a la superficie del electrodo sea más lento para el caso del DMSO.

4.2 Caracterización de ZnO utilizando cloruros (ZnCl₂, KCl)

Estudio de la morfología

Una vez depositadas las películas de ZnO con las condiciones mencionadas anteriormente sobre sustratos de FTO e ITO. Se caracterizaron física, química y ópticamente, con el propósito de establecer condiciones de crecimiento de la síntesis como temperatura y carga.

4.2.1 Resultados de la morfología de películas de ZnO depositadas sobre FTO.

Las micrografías de SEM revelan una estructura diferente para las condiciones de crecimiento utilizadas en el electrodeposición del ZnO.

Las películas delgadas de ZnO obtenidas mediante la primera disolución sobre FTO, fueron depositadas con las siguientes condiciones de crecimiento: potencial de -0.9 V, carga de depósito de -1 Coulomb y una temperatura de 60 a 90 °C con cambios de 10 °C.

La morfología mostrada en la Figura 4. 3 muestra columnas hexagonales bien definidas orientadas principalmente a lo largo del eje-c al utilizar disolvente acuoso. También, se observa que el tamaño de las columnas hexagonales depende de la temperatura de depósito.

La Figura 4. 3 a, expone una morfología de columnas hexagonales depositadas a una temperatura de 60 °C, en donde se obtiene una anchura aproximada de columna de 200 a 300 nm. La Figura 4. 3 b, corresponde a las películas depositadas a 70 °C donde claramente se ve que el tamaño de las columnas incrementa. Las imágenes de la Figura 4. 3 c y d, presenta morfologías similares y fueron depositadas a 80 y 90 °C respectivamente, sin embargo, las columnas de la película depositada a 90 °C tiene un ancho de columna de 400 - 500 nm mientras que las películas depositadas a 80 °C están en el rango de 300 - 450 nm.

Este aumento en la anchura de las columnas se puede asociar al incremento del coeficiente de difusión de los cationes Zn²⁺, cuando la temperatura se eleva. Al incrementar el coeficiente de difusión es más fácil que el catión Zn²⁺ alcance los costados de las columnas favoreciendo su crecimiento lateral. Por lo cual, un aumento de la temperatura favorece la

cinética de precipitación del compuesto, manifestándose de una manera más evidente en el crecimiento lateral por sobre el crecimiento longitudinal. Además, esta zona de crecimiento del depósito, junto con ofrecer una mayor área para la reacción, estaría en la zona interfacial más próxima al electrodo que es donde se generan los grupos hidroxilos requeridos para la reacción de precipitación.

Este efecto sería el equivalente al que se consigue incrementando la concentración de cationes Zn^{2+} . J. Elias et al.⁷⁷ estudia la anchura de las columnas de ZnO en función de la concentración de ZnCl_2 , llegando a la conclusión de que el diámetro de las columnas de ZnO es proporcional a la concentración de cationes de Zn^{2+} en la disolución.

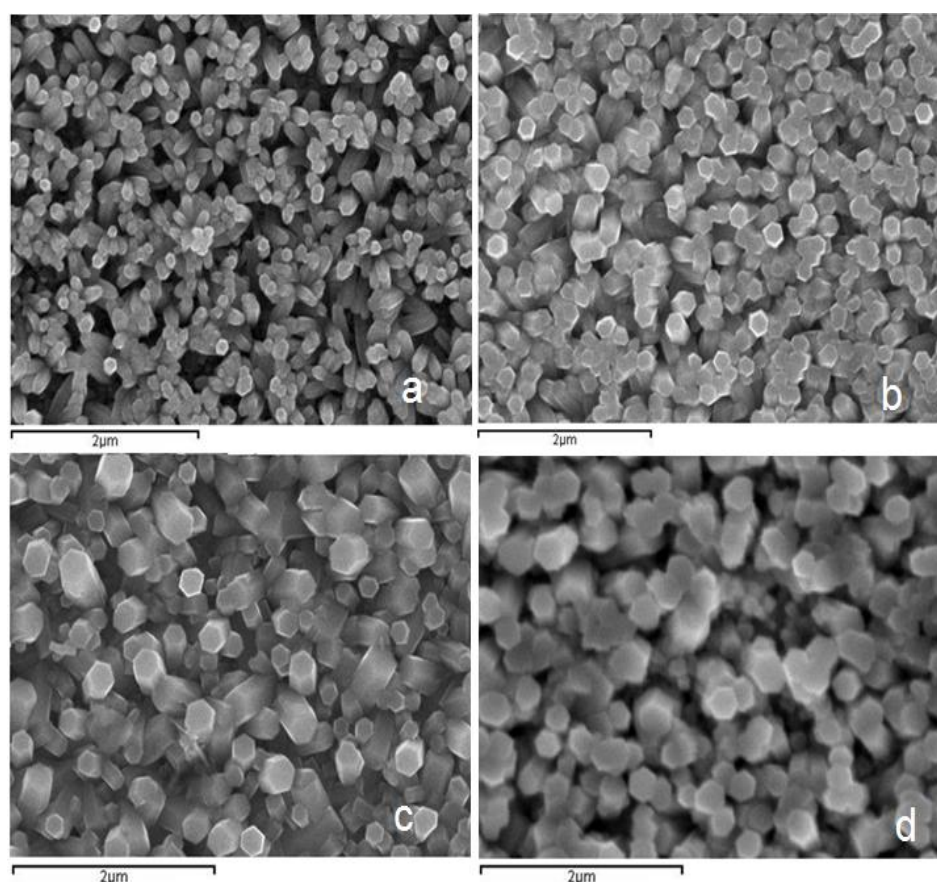


Figura 4. 3. Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO crecidas con diferentes temperaturas sobre FTO: a) 60, b) 70, c) 80 y d) 90 °C

4.2.2 Estudio de las películas de ZnO depositadas sobre ITO

Las películas depositadas sobre ITO se prepararon con los mismos parámetros de crecimiento utilizados para crecer las películas sobre FTO.

⁷⁷ J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément. Journal of Electroanalytical Chemistry. 621 (2008) 171

La morfología muestra nuevamente la formación de columnas hexagonales de ZnO sobre ITO. Sin embargo, su morfología presenta una mayor dependencia con la temperatura del baño de depósito.

La Figura 4. 4, muestra una capa de ZnO homogénea que cubre completamente la superficie del sustrato. Se observan columnas de forma hexagonal orientadas verticalmente al sustrato Figura 4. 4 a, en comparación con la Figura 4. 4 b, que fue depositada a 70 °C en donde se obtiene cristales hexagonales de un tamaño aproximado a 550 nm. Para este caso la morfología se modifica, se puede apreciar mejor la cara hexagonal del ZnO y se puede apreciar que tienen pequeños espacios entre las columnas.

Por otro lado, cuando la temperatura incrementa a 80 °C, Figura 4. 4 c, se ve que la capa de ZnO está formada por columnas hexagonales orientadas perpendicularmente y paralelamente al sustrato, las columnas están separadas entre sí con un tamaño promedio entre 500 y 600 nm.

Sin embargo, a temperatura de 90 °C se pueden observar columnas de un diámetro promedio mayor a 600 nm formando aglomeraciones de columnas de diferentes tamaños, Figura 4. 4 d.

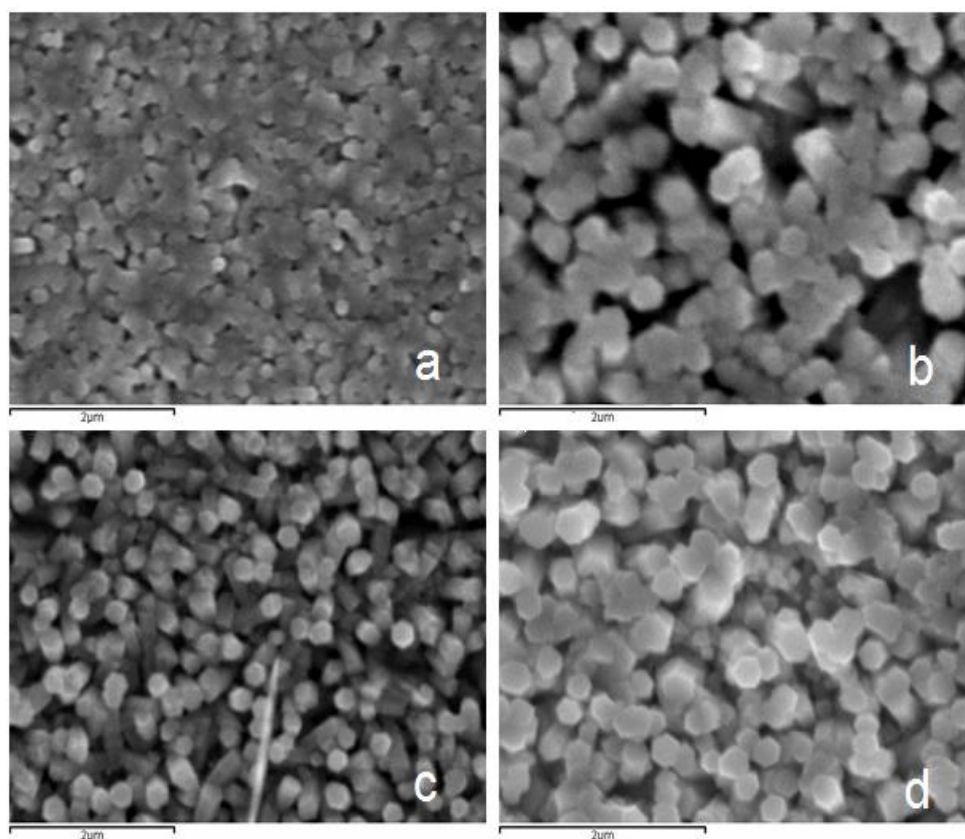


Figura 4. 4. Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas sobre ITO: a) 60, b) 70, c) 80 y d) 90 °C

4.2.3 Estudio del análisis de EDS, composición de las películas de ZnO

Las películas fueron analizadas por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, EDS con el fin de determinar la composición química

de las películas de ZnO. Mediante éste se determinó la cantidad en porcentaje de zinc y de oxígeno.

Análisis de EDS para las películas de ZnO en FTO

Los resultados de la Figura 4. 5, muestran el análisis de EDS se observa la presencia de los dos elementos que componen la película de ZnO, siendo la intensidad de los picos dependiente de la concentración de los componentes en las diferentes muestras.

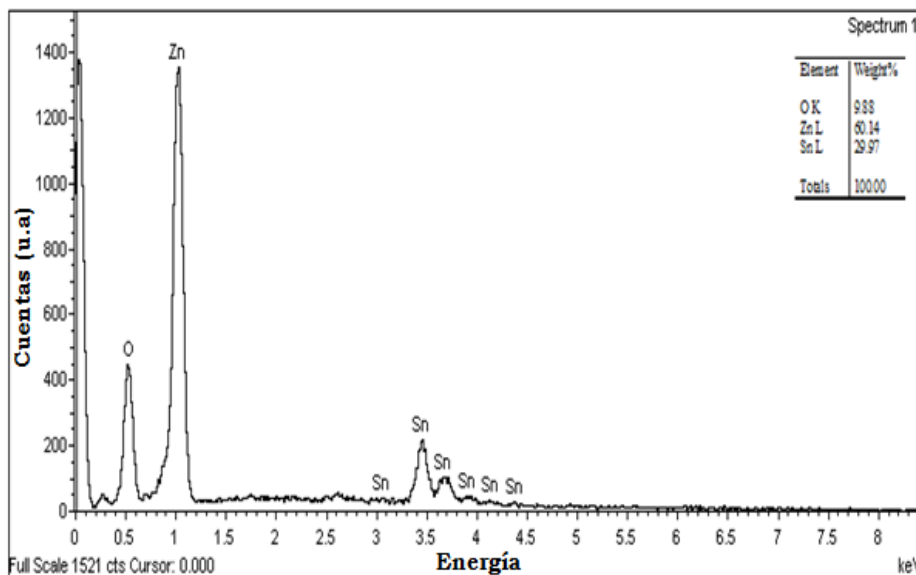


Figura 4. 5. Espectro de EDS de una película de ZnO, depositada con 5mM de ZnCl_2 y 0.1 de KCl en medio acuoso sobre FTO.

Con esta información se verifica la incorporación de los átomos de zinc y de oxígeno que se encuentran en la película. Para esta película la cantidad en porcentaje de Zn es de 60.14 % y para el O de 9.88 %. También, se nota la presencia del 29.97 % corresponde al estaño (Sn) derivado del FTO.

4.2.4 Estudio de XRD

Mediante el estudio de rayos X, se determinó la naturaleza cristalina de la película de ZnO. Teniendo como referencia que el ZnO cristaliza en fase tipo wurtzita, se comparan los resultados obtenidos después de cada uno de los análisis realizados.

Resultados del análisis de XRD para películas de ZnO sobre FTO

La estructura cristalina de las películas de ZnO fue estudiada por el método de geometría de Bragg-Bretano.

Las películas de ZnO depositadas sobre FTO con una concentración de 5 mM de ZnCl_2 y de 0.1 M de KCl, mostraron tres picos localizados aproximadamente en 31.78, 34.42 y 36.25 ° que son atribuidos a las direcciones cristalográficas (100), (002) y (101), como se ve en la Figura 4. 6. Los resultados indican que las películas de ZnO tienen una estructura policristalina y están orientadas preferencialmente en la dirección (002). Sin

embargo, claramente se puede observar que a temperatura de 60 °C tiene una mayor intensidad.

Es decir, los resultados de XRD se encuentran en acuerdo con los de SEM, a medida que la temperatura incrementa la intensidad del pico (002) disminuye hasta llegar a desaparecer como se ve para la película depositada a 90 °C. Esto puede ser debido a que los planos de las caras no están perpendiculares al plano (002) de máxima difracción, haciendo que no se pueda observar ninguna respuesta. Otros picos como el (100) y el (101) pueden ser apreciados con menor intensidad respecto al pico (002) en todas las películas excepto la película depositada a una temperatura de 90 °C.

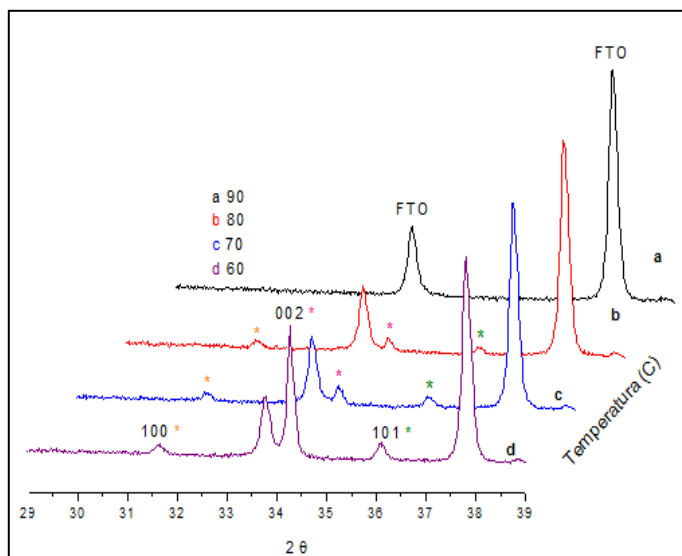


Figura 4. 6. Espectros de difracción de rayos-x del ZnO depositado a diferentes temperaturas sobre FTO

Resultados del análisis de XRD para películas de ZnO sobre ITO

En la Figura 4. 7 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO depositadas sobre ITO a diferentes temperaturas. Los picos observados referentes a las orientaciones cristalográficas del ZnO son identificados con asterisco, mientras que los del ITO son marcados con etiquetas.

Los difractogramas muestran que las columnas de forma hexagonal de ZnO crecen en la dirección (002), así como también picos de baja intensidad para las direcciones (100) y (101). Para la película depositada a temperatura de 90 °C, se pueden ver las orientaciones cristalográficas correspondientes a la estructura wurtzita del ZnO, en las direcciones (100) y (101). A medida que se disminuye la temperatura de depósito, las intensidades de estas orientaciones cristalográficas incrementan. La orientación preferencial del crecimiento de las películas de ZnO corresponde a la (002) y está situada a 34.4 ° para temperaturas menores a 90 °C. La máxima intensidad del pico (002) fue favorecida para las películas depositadas a una temperatura de 70 y 60 °C.

Los resultados muestran que los cristales de ZnO crecen preferentemente en su eje-c perpendicular al sustrato que es debido a una anisotropía intrínseca en la velocidad de crecimiento de los cristales de ZnO que deriva de los cambios de las velocidades de disolución en la superficie de ZnO ^{78,79}.

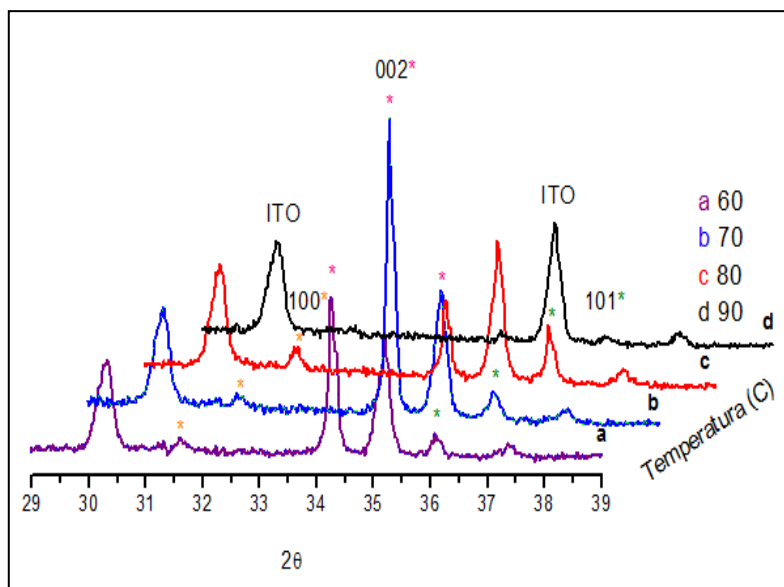


Figura 4. 7. Espectros de rayos-x del ZnO depósitos a diferentes temperaturas sobre ITO

4.2.5 Propiedades ópticas del ZnO

La Figura 4. 8 muestra los espectros de transmitancia de las películas de ZnO depositadas en dos diferentes sustratos ITO y FTO. Se observa una transmitancia máxima del 80 % al depositar una capa delgada de ZnO sobre cualquiera de los dos sustratos. Así mismo se puede ver, el efecto de variación de la transmitancia que produce la capa delgada de ZnO sobre la superficie del sustrato sin depósito. La transmitancia de los sustratos de FTO, muestra oscilaciones mientras que las del ITO no lo muestran, esto es asociado al espesor de la película de ZnO ⁸⁰. También se ve un desplazamiento a longitudes de onda mayores entre 350 y 360 nm, asociado a la energía de banda prohibida del ZnO de 3.4 eV.

⁷⁸ H. Gerischer, N. Sorg. *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 827

⁷⁹ J. H. Choi, E. S. Jang, J. H. Won, J. H. Chung, D. J. Jang, Y. W. Kim. *Adv. Mater.* 15 (2003) 1911

⁸⁰ M. Tortosa, M. Mollar a, B. Marí. *Journal of Crystal Growth.* 304 (2007) 97

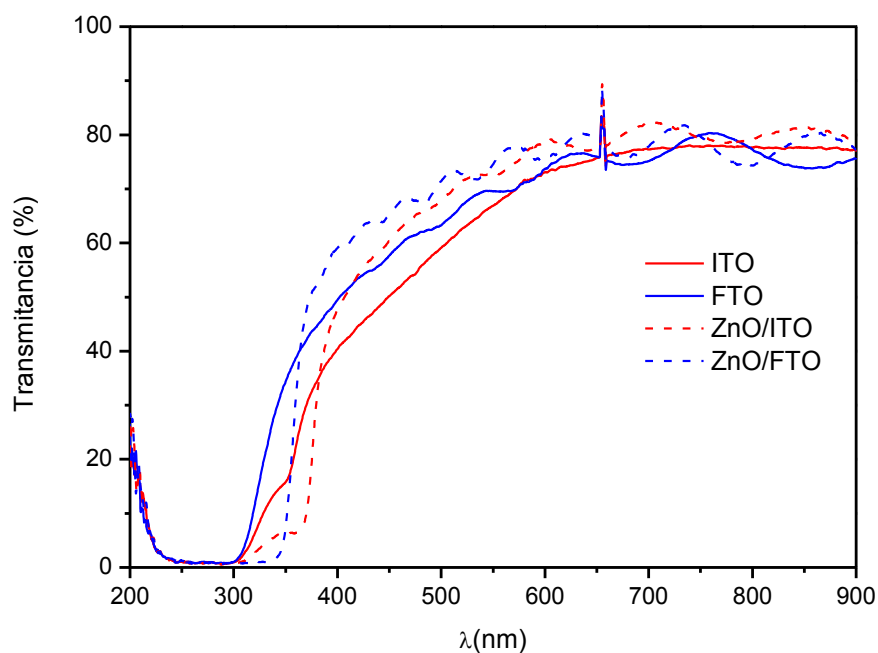


Figura 4. 8. Espectros de transmitancia de ZnO sobre diferente sustrato: FTO (línea azul) e ITO (línea roja)

Los espectros de la Figura 4. 9, muestran la transmitancia para las películas de ZnO depositadas a una temperatura de 60, 70, 80 y 90 °C, con una concentración de 5 mM de ZnCl_2 y de 0.1 M de KCl.

Todas las películas depositadas muestran un gap de 3.4 eV, esto concuerda con los resultados de la literatura^{81, 82}. Así mismo, se ve el efecto que produce la temperatura, cuando se incrementa la temperatura la transmitancia aumenta hasta llegar al 80 % para el caso de la película depositada a una temperatura de 90 °C. También, a esta temperatura, es posible observar una deformación que puede ser asociada a que la película no fue recubierta homogéneamente.

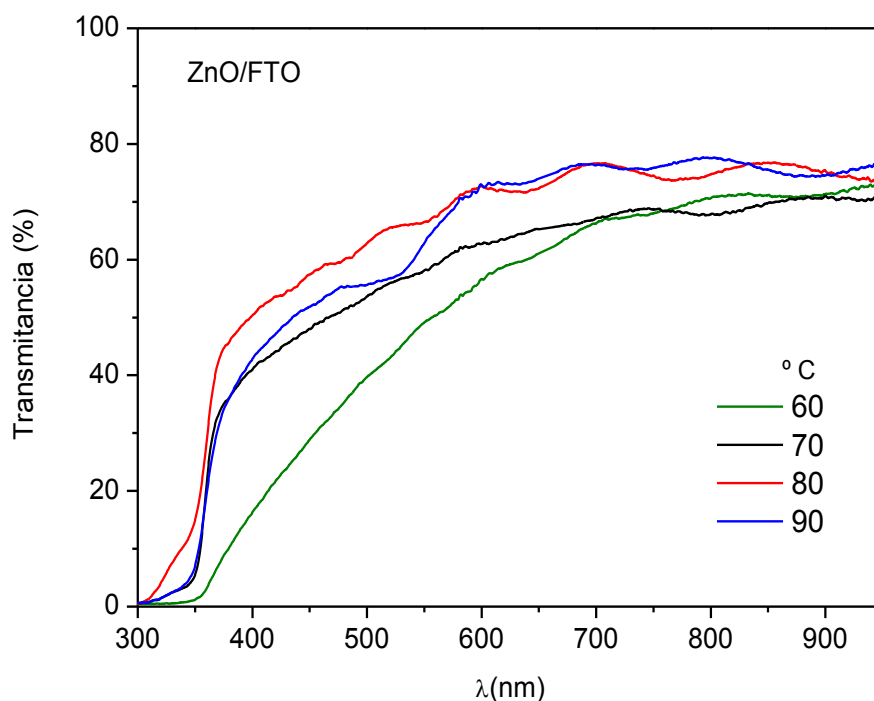


Figura 4. 9. Espectro de la transmitancia de las películas de ZnO sobre FTO

Efecto de la temperatura en la transmitancia de las películas de ZnO depositadas sobre ITO

Los espectros de la Figura 4. 10 muestran la transmitancia para las películas de ZnO depositadas a una temperatura de 60, 70, 80 y 90 °C, con una concentración de 5 mM de ZnCl_2 y de 0.1 M de KCl.

Las películas depositadas a una temperatura de 60, 70 y 80 °C muestran una energía de banda prohibida aproximada de 3.4 eV, los valores obtenidos son similares a los valores reportados en la literatura para películas delgadas de ZnO depositadas con diferentes técnicas de depósito ^{81,82}.

Por el contrario, la película depositada a 90 °C, no está completamente recubierta y por esta razón es posible ver la transmitancia del sustrato de ITO.

⁸¹ S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan. Journal of Applied Physics. 98 (2005) 013505

⁸² S. Peulon, D. Lincot, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 864

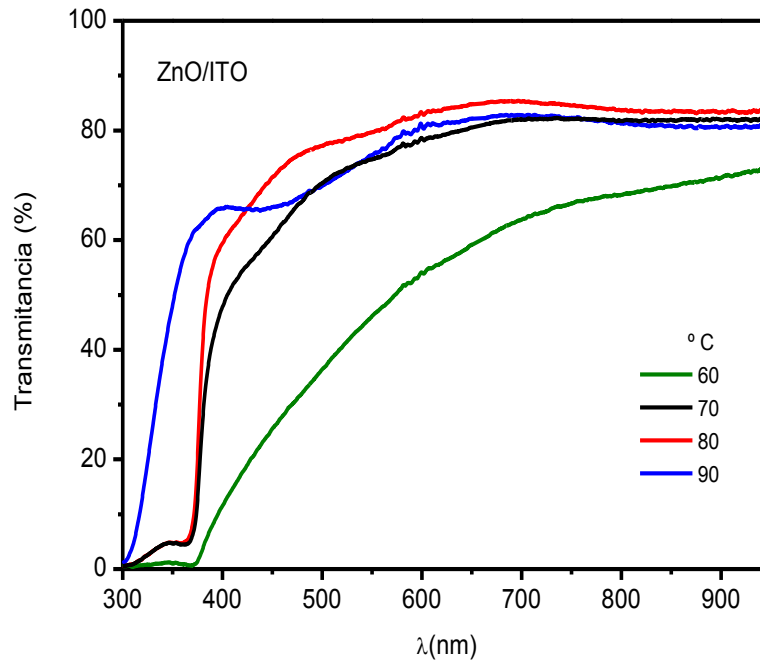


Figura 4. 10. Espectros de transmitancia de ZnO sobre ITO

Efecto del sustrato en la energía de la banda prohibida gap

A partir de la curva de transmitancia en función de la longitud de onda, se determina el coeficiente de absorción α utilizando la ecuación 4.1.

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left| R^2 + \left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^{1/2} \right| \right\} \quad 4.1$$

Donde,

d= es el grosor, T la transmitancia de R la reflectancia.

Una vez establecido α , se puede determinar la energía del gap E_g para cada película^{83,84} mediante el cálculo de $(\alpha h\nu)^2$ de la ecuación 4.2

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad 4.2$$

Donde A es una constante. El cálculo de E_g , es presentado en la Tabla 4. 1 donde se puede ver que la energía del gap es dependiente de la temperatura con la que fue depositada la película.

⁸³ W. Plaz, g. Cohen Solal, J. Vedel, J. Fermy, T. N. Duy, J. Volerio, 7th IEEE Photov. Spec. Conf. Pasadena, 54 (1968)

⁸⁴ E. Johnson, R. K. Willardardson, A. C. Beer. Ed. Academic Press, New York, 157 (1967)

Tabla 4. 1. Variación del gap óptico para las películas de ZnO depositadas sobre FTO

Temperatura (°C)	Gap óptico (eV)
60	3.33
70	3.40
80	3.38
90	3.40

Se hizo el mismo estudio para las películas de ZnO depositadas sobre ITO, en donde la Tabla 4. 2 muestra que la energía de banda prohibida es mayor a medida que la temperatura aumenta. Para el caso de la película depositada a 90 °C se tiene 3.5 eV teniendo en cuenta que esta película no está totalmente recubierta e interviene el ITO. A comparación con la Tabla 4.1, las películas depositadas en ITO mostradas en la Tabla 4.2, conservan su energía de banda en 3.4 eV sin mostrar alguna dependencia con la temperatura.

Tabla 4. 2. Variación del gap óptico para las películas de ZnO depositadas sobre ITO

Temperatura (°C)	Gap óptico (eV)
60	3.40
70	3.40
80	3.40
90	3.50

Efecto de los disolventes sobre la morfología de la película de ZnO

Las películas delgadas de ZnO se estudiaron por medio del AFM, con el fin de determinar una estructura superficial tridimensional más precisa de la formación de las columnas en los diferentes sustratos y con las diferentes condiciones de crecimiento.

4.2.6 ZnO depositado sobre ITO y FTO en medio acuoso

El efecto que se observa de la morfología de la superficie de la Figura 4. 11 es de dos películas diferentes de ZnO, una depositada sobre ITO y la otra sobre FTO.

La Figura 4. 11 a y b, muestra que es posible obtener columnas hexagonales de ZnO en cualquiera de los dos sustratos utilizados. La capa delgada de ZnO depositada sobre FTO de la Figura 4. 11 b, muestra un mayor tamaño de grano y una menor rugosidad. Así mismo, las columnas

tienden a crecer en una estructura más organizada y crecen en una sola dirección, esto es debido a que la superficie del FTO tiene una rugosidad que se homogeniza con el depósito del material.

En cambio la película depositada sobre ITO muestra un menor tamaño de grano y un incremento de la rugosidad como también, una inclinación de las columnas, ver Figura 4. 11 a.

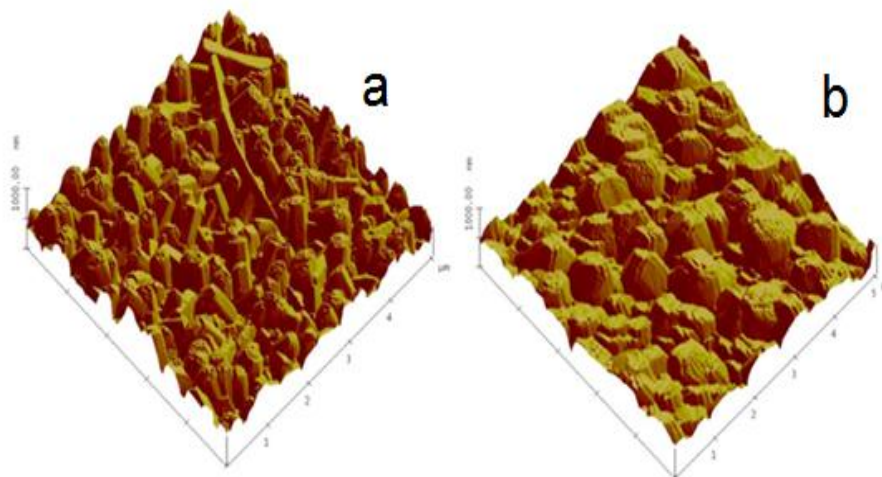


Figura 4. 11. Imagen AFM de la superficie de las películas de ZnO depositado sobre diferentes sustratos: a) ITO y b) FTO

El ZnO depositado sobre ITO está compuesto de cristales grandes de un diámetro aproximado de 500 nm lo que sugiere una alta cristalinidad de la película.

La alta cristalinidad de la película de ZnO aumenta las propiedades eléctricas de los proceso de redox y también proporciona un área homogénea del material. Mientras que en las películas depositadas sobre FTO es posible obtener cristales de un tamaño máximo de ≈ 600 nm solo a temperaturas elevadas.

4.3 Caracterización de las capas delgadas de ZnO utilizando nitratos ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y KNO_3)

4.3.1 Estudio de la morfología

Se siguió el mismo procedimiento que las películas de ZnO que fueron depositadas con cloruros. Para empezar, se establecieron las condiciones de crecimiento teniendo en cuenta la concentración de los compuestos, para las películas de ZnO con nitratos se llevó a cabo la síntesis, mediante una disolución 5 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como precursor y 0.1 M de KNO_3 utilizado como fuerza iónica, en medio acuoso y saturadas con Ar. Se utilizó FTO e ITO como sustrato y el sistema de control utilizado fue el Autolab.

Las condiciones de potencial, así como en los cloruros fueron establecidas mediante la voltametría de la Figura 4. 1. Para la electrodeposición de las películas delgadas de ZnO sobre FTO e ITO se utilizaron las siguientes condiciones de crecimiento: un potencial de -0.9 V, una carga de depósito que varía desde -1 a -6.5 Coulomb y a temperatura de 80 °C.

Estudio de las películas de ZnO depositadas sobre FTO

Las condiciones de depósito como la temperatura y el potencial de las películas delgadas de ZnO con nitratos, fueron establecidas teniendo en cuenta los estudios realizados del ZnO con cloruros que fueron mostrados en el apéndice 4.2. Así mismo, se decidió variar la carga y la molaridad de los precursores manteniendo fijas las condiciones de temperatura y potencial en 80 °C y -0.9 V respectivamente, debido a que fueron las mejores condiciones de crecimiento en donde se obtuvo una estructura hexagonal homogénea que cubría todo el sustrato. Por lo que se desarrollo el siguiente experimento:

Las películas de ZnO fueron depositadas con dos concentraciones diferentes, la primera disolución contenía: 1 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.5 M de KNO_3 , en disolución acuosa y saturadas por Ar. Durante todo el proceso de depósito la disolución se mantuvo con agitación constante.

La segunda disolución se preparo con: 5 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y 0.1 M de KNO_3 , también en disolución acuosa y saturadas por Ar con agitación constante durante todo el depósito.

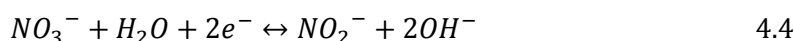
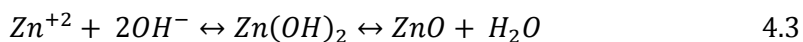
Estudio del espesor de las películas de ZnO en función de la carga depositada

La evolución del espesor de la película sobre FTO en función de carga acumulada depositada se estudió para dos concentraciones diferentes de nitratos (Figura 4. 12).

En la Figura 4. 12, las películas depositadas con una concentración de electrolito de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2=1$ mM y $\text{KNO}_3=0.5$ M (línea roja), revelan que se puede aumentar el espesor a medida que la carga depositada incrementa. Para el caso de una carga aproximada de -3.5 C se consiguió un espesor máximo de 4 μm . por el contrario, cuando la carga es superior a -4.5 C, el espesor, tiende a sufrir un decremento en donde se puede obtener 1 μm de espesor para películas depositadas con -6.5 C.

Así mismo, las películas depositadas con una concentración de electrolito de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2=5$ mM y $\text{KNO}_3=0.1$ M (línea azul), muestran un comportamiento similar a las películas depositadas con las condiciones anteriores hasta completar una carga de -2.5 C. Sin embargo, cuando las películas tiene una carga de -3.5 C empieza a disminuir el espesor a medida que se incrementa la carga. El espesor máximo obtenido por este caso fue de aproximadamente de 2 μm cuando la carga en la película es de -3.5 C. Además, se puede observar que cuando la carga es mayor a -4.5 C el espesor sigue disminuyendo.

Así, el espesor de las películas incrementa con el aumento progresivo de la carga depositada hasta completar una carga de -3.5 C para ambos casos. Esto se puede describir con la siguiente ecuación:



Este proceso implica la formación de iones hidroxilo en la superficie del electrodo de trabajo. De este modo, estos iones reaccionan con los iones de

cinc presentes en la solución para formar óxido de zinc por medio de la deshidratación de hidroxilo de zinc a temperaturas mayores que 50 °C, la reacción general es la 4.3. Los iones hidroxilo que intervienen como precursores pueden obtenerse de acuerdo a la ecuación 4.4, en donde, se corrobora la presencia de NO_3^- como se describe en la literatura de C. V. Manzano et. al.⁸⁵.

La reacción muestra, que la reducción electroquímica de iones nitrato es controlada por la concentración de los precursores, y la precipitación química de óxido de zinc es controlada por la temperatura. Por lo tanto, es posible formar una estructura hexagonal hueca de ZnO en presencias de altas concentraciones de zinc.

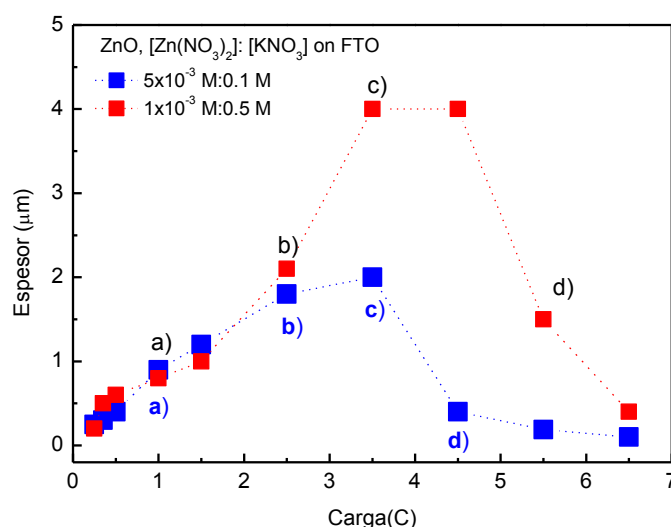


Figura 4. 12. Evolución del espesor en función de la carga depositada con diferentes condiciones concentraciones: $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ mM}$; $[\text{KNO}_3] = 0.5 \text{ M}$ (línea roja) and $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 5 \text{ mM}$; $[\text{KNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ (línea azul).

Estudio de las películas de ZnO depositadas con 1 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.5 M de KNO_3

La Figura 4.13 a, muestra una morfología de nanocolumnas hexagonales alargadas uniformemente distribuidas sobre la superficie del sustrato, esta morfología se obtuvo con una carga de -1 C. Cuando se incrementa la carga a -2.5 C, se notan columnas menos alargadas de diferentes tamaños y que están distribuidas en asociaciones dejando espacios de pequeñas columnas hexagonales entre estas, Figura 4.13 b, por otro lado, al incrementar la carga a -3.5 C, Figura 4. 13 c, se puede observar que la distribución de las columnas es aún menos homogénea principalmente observándose algunos poros. Por el contrario la Figura 4.13 d, fue depositada a -5.5 C, y muestra que la superficie del sustrato está recubierta por una estructura menos homogénea y con huecos, sin embargo no se puede distinguir completamente la forma hexagonal de las columnas. El aumento de la carga en la película involucra un mayor tiempo de electroreducción de los iones nitratos y un

⁸⁵ C. V. Manzano, D. Alegre, O. Caballero-Calero, B. Ale'n, and M. S. Martín-González. J. Appl. Phys. 110 (2011) 043538

incremento en la producción de OH^- , lo que implica, un aumento localizado del pH en el baño que podría causar la disolución de las nanocolumnas de ZnO.

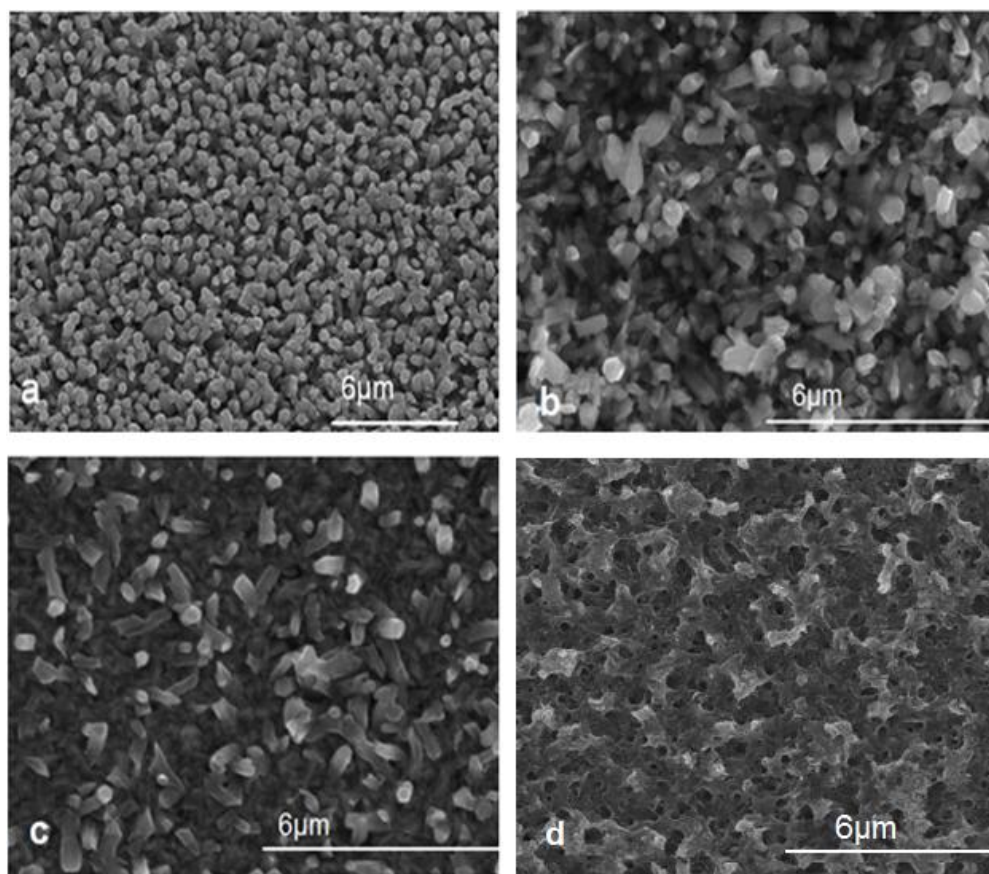


Figura 4. 13. Micrografías de SEM de películas delgadas de ZnO sobre FTO con una concentración de $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ mM}$ and $[\text{KNO}_3] = 0.5 \text{ M}$ y diferente carga: -1 C (a), -2.5 C (b), -3.5 C (c) and -5.5 C (d).

Estudio de las películas de ZnO depositadas con 5 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.1 M de KNO_3

Para el estudio de la morfología, se emplearon los mismos parámetros de crecimiento del apartado anterior, solo se modificaron las concentraciones de los compuestos precursores, es decir, la disolución se preparó con contenía 5 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y 0.1 M de KNO_3 , en medio acuoso y saturada por Ar. El proceso de electrodeposición se llevó a cabo con un potencial de -0.9 V, una temperatura constante de $T = 80^\circ\text{C}$ y una variación de la carga de -1 a -4.5 C.

El estudio de la morfología mediante el SEM, se muestra en la Figura 4.14. Se puede observar que la morfología obtenida es completamente diferente entre sí. La Figura 4.14 a, fue depositada con una carga de -1C y muestra granos hexagonales de menor tamaño que están distribuidas aleatoriamente en la superficie del sustrato. Cuando la carga acumulada es de -2.5 C crecen columnas hexagonales alargadas de diferentes tamaños y en diferentes direcciones dejando poros entre ellas como se ve en la Figura 4. 14 b. cuando la carga es -3.5 C, las columnas pierden su estructura hexagonal e incrementan su tamaño por un factor 2 comparadas con la Figura 4.14 b, sin

embargo la estructura es uniforme y compacta como se ve en la figura 4.14 c. Por último, Figura 4. 14 d, una carga de -4.5 C revela una estructura porosa hexagonal y compacta que está distribuida uniformemente en la superficie del sustrato.

En resumen, si se compara la morfología obtenida en Figura 4. 13 a, con la morfología obtenida en la Figura 4.14 a, se observa que el tamaño de las columnas incrementa casi el doble para el caso del estudio de la Figura 4.13 a y puede conseguirse este efecto cuando se incrementa la concentración del precursor. Este crecimiento puede estar asociado con un aumento de la concentración de los iones Zn^{+2} y la disminución de los iones nitrato que promueve la formación de hidróxido de zinc.

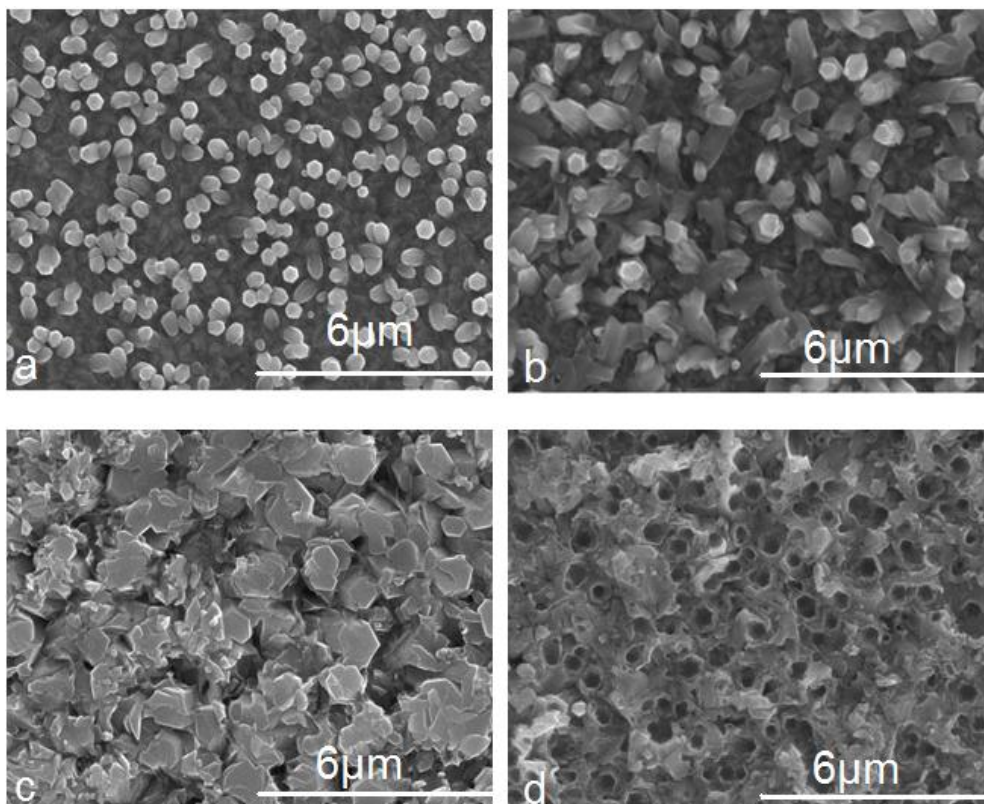


Figura 4. 14. Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO sobre FTO con $[Zn(NO_3)_2]=5\text{ mM}$ and $[KNO_3]=0.1\text{ M}$ y diferente carga. a) -1 C, b) -2.5 C, c) -3.5 C y d) -4.5 C.

4.4 Estudio de XRD

El estudio de la estructura cristalina en primer lugar, para las muestras de ZnO depositadas con una concentración de 1 mM de $Zn(NO_3)_2$ y de 0.5 M de KNO_3 , mostró que tiene picos situados aproximadamente a 31.73, 34.44, 36.21, 47.42, 56.54, 62.76 ° relacionados con la dirección cristalográfica (100), (002), (101), (102), (110) y (103) respectivamente.

De estos resultados se puede decir que las muestras de ZnO depositadas con nitratos son policristalinas y tienen una orientación preferencial en la dirección (002) del eje-c. Sin embargo, se puede apreciar un pequeño desplazamiento de los picos hacia la izquierda provocando un cambio en el estado de tensión de las películas como se puede ver en la Figura 4. 15 a.

Por otro lado los patrones de las películas que fueron depositadas con 5 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.1 M de KNO_3 , revelan que pueden ser observados seis picos diferentes localizados en 31.82, 34.49, 36.27, 47.53, 56.60 y 62.82 °, estos picos corresponden a las siguientes direcciones cristalográficas del ZnO (100), (002), (101), (102), (110) y (103). Esto indica que todas las películas estudiadas son policristalinas preferencialmente orientadas en la dirección (002). El aumento de la carga acumulada genera que los picos se desplacen ligeramente hacia la derecha indicando la compresión de la red como se muestra en la Figura 4. 15 b

También, se midió el cambio en la anchura media del pico (FWHM, por sus siglas en inglés) en función de la carga acumulada durante depósito, como se muestra en la Figura 4. 15 a.

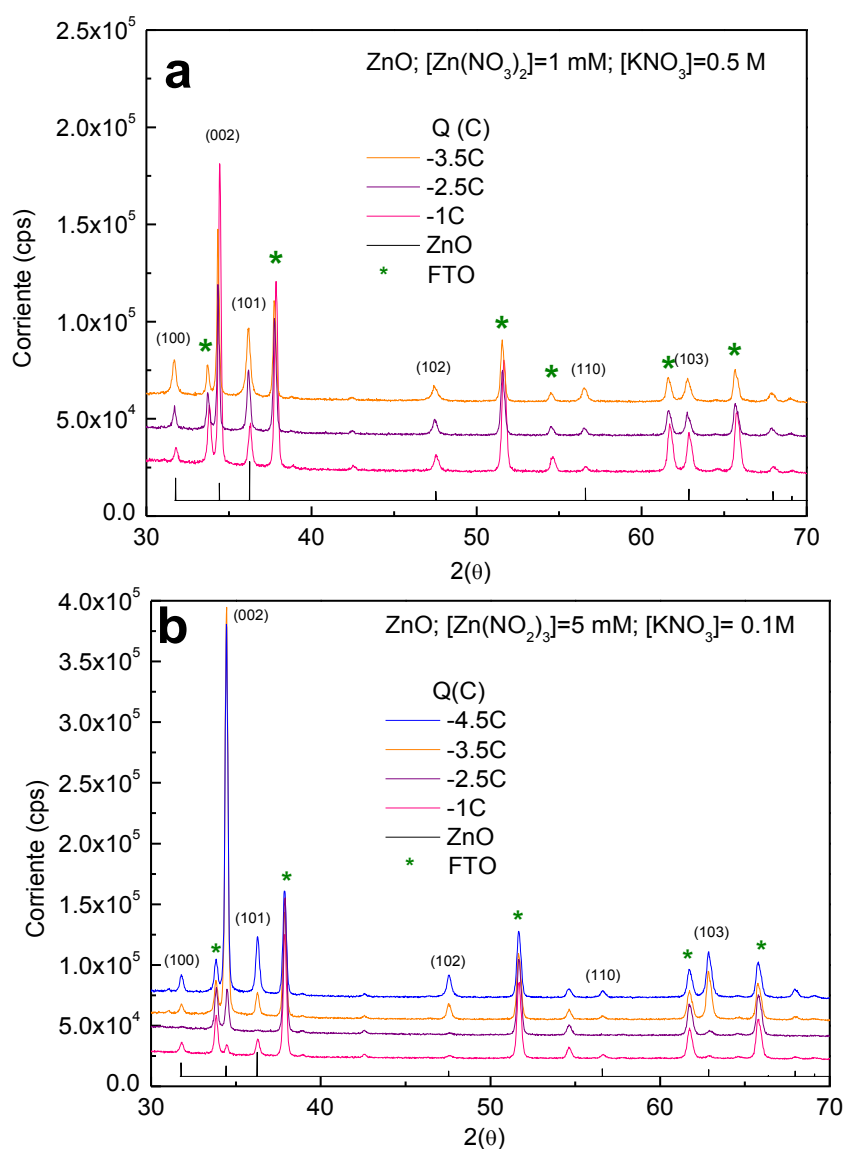


Figura 4. 15. Diagrama de XRD de las películas de ZnO depositadas con nitratos variando la concentración. a) $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]=1 \text{ mM}$; $[\text{KNO}_3]=0.5 \text{ M}$ y b) $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]=5 \text{ mM}$; $[\text{KNO}_3]=0.1 \text{ M}$

El FWHM se calculó, con el fin de evaluar la calidad cristalina de estas películas delgadas. La línea roja de la Figura 4. 16, correspondiente a las películas depositadas con una concentración de 1 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.5 M de KNO_3 y la línea azul a las películas depositadas con una concentración de 5 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.1 M de KNO_3 en relación a la variación de la carga depositada.

En general, el incremento de la carga depositada proporciona un aumento en el tamaño del grano de las películas como una menor anchura media que indica mayor cristalinidad. En este caso el mejor resultado se obtuvo para las muestras con una carga acumulada de -2.5 C/cm^2 las cuales presentan un tamaño de cristal entre 90 y 100 nm.

Se puede observar que el tamaño del cristal en las películas de ZnO disminuye abruptamente para cargas depositadas superiores a -2.5 C/cm^2 sobre todo cuando se usa el electrolito con una concentración de 5 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.1 M de KNO_3 (línea azul). En las muestras obtenidas con electrolitos de 1 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.5 M de KNO_3 (línea roja) el efecto de disminución de la cristalinidad no es tan acusado.

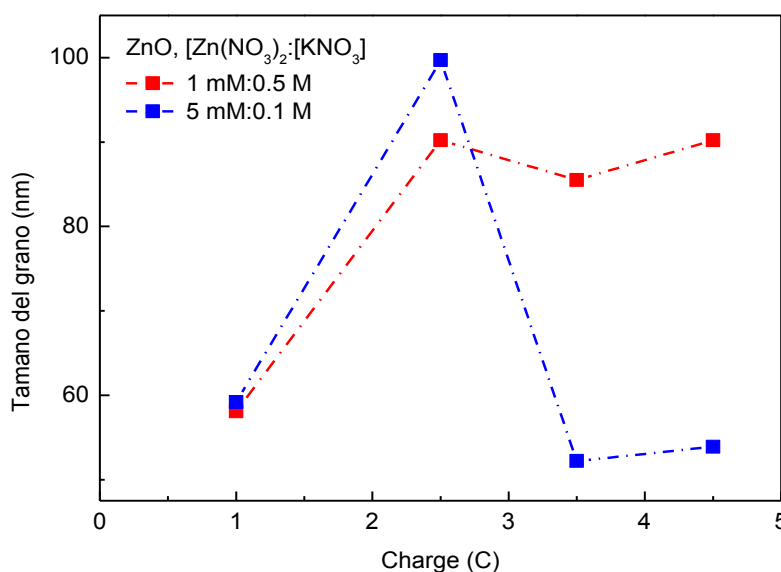


Figura 4. 16. Evolución de la anchura media en función de la carga acumulada para dos concentraciones: a) $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]= 1 \text{ mM}$; $[\text{KNO}_3]=0.5 \text{ M}$ (línea roja) y $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]= 5 \text{ mM}$; $[\text{KNO}_3]0.1 \text{ M}$ (línea azul).

4.5 Propiedades ópticas

4.5.1 Estudio de la transmitancia de las películas de ZnO.

La Figura 4.17, muestra los espectros de transmitancia de las películas de ZnO depositadas a diferentes concentraciones. La Figura 4.17 a, muestra los espectros para una concentración de 1 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.5 M de KNO_3 a una temperatura de 80°C .

Se puede observar que todos los espectros poseen una baja transmitancia siendo la máxima de 5 %, presentando un gap aproximado de

3.6 eV, así mismo, el espectro de transmitancia incrementa con la carga acumulada. Para este caso tenemos que la mayor transmitancia se puede obtener en las películas con una carga de -2.5 C. Sin embargo, al aumentar la carga acumulada la transmitancia empieza a disminuir.

Por otro lado, las películas de ZnO depositadas con 5 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.1 M de KNO_3 , (ver Figura 4.17 b) siguen el mismo comportamiento, aumenta su transmitancia a la vez que la carga acumulada incrementa hasta llegar a una carga de -2.5 C en donde sufre un decremento aproximado del 20 %. También, se puede observar que el gap obtenido para esta serie de películas es de 3.6 eV y que su máxima transmitancia incrementa hasta casi un 40 % para una carga de -2.5 C comparada con la transmitancia de la película de de -2.5 C de la

Figura 4. 17 a. la baja transmitancia en las películas es asociada a la difusión de la luz en las nanoestructuras.

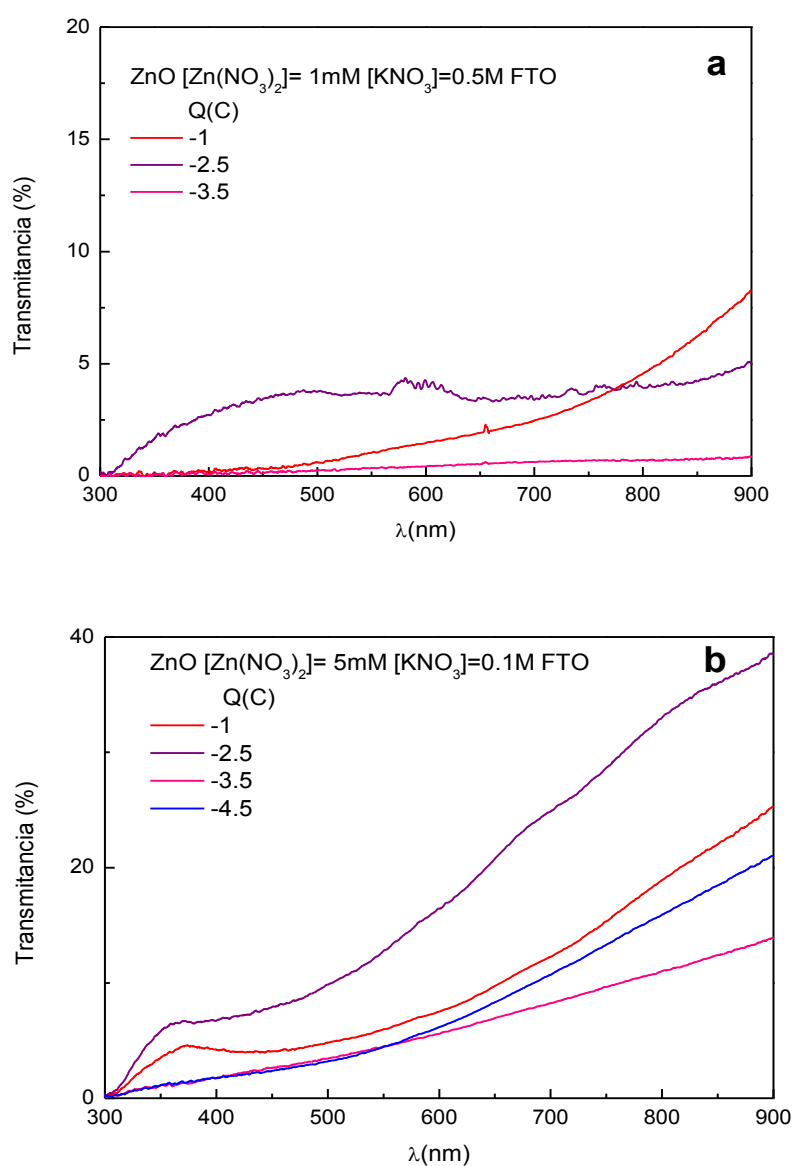


Figura 4. 17. Espectro de transmitancia de ZnO depositado con dos concentraciones diferentes: a) $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 1\text{ mM}$ y $[\text{KNO}_3] = 0.5\text{ M}$ y b) $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 5\text{ mM}$ y $[\text{KNO}_3] = 0.1\text{ M}$

4.6 Crecimiento de las capas delgadas de ZnO utilizando un medio orgánico DMSO

4.6.1 Morfología

Para el electrodeposición de películas de ZnO en DMSO se establecieron las condiciones de crecimiento teniendo en cuenta la voltametría de la Figura 4. 2. La síntesis de las películas de ZnO en DMSO se llevó a cabo en una celda electroquímica de 50 ml con tres electrodos, la disolución se preparó con 5 mM de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ como precursor y 0.1 M de KClO_4 utilizado como fuerza iónica a un potencial de -0.9 V y una temperatura de 80 °C, con agitación constante durante todo el proceso y se saturó con O_2 . Las concentraciones del $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ y de KClO_4 , fueron establecidas teniendo en cuenta los resultados del estudio de las películas depositadas en H_2O . Se utilizaron FTO e ITO como sustratos y el sistema de control utilizado fue el Autolab.

La Figura 4. 18, muestra el mecanismo de crecimiento para una película delgada de ZnO crecida en disolvente orgánico DMSO depositada sobre FTO. En la Figura 4. 19 a, se puede ver que es posible conseguir una estructura lisa, homogénea y continua que impide el crecimiento de una estructura hexagonal columnar visible de ZnO. Esto puede ser debido a que los grupos O_2^- se sitúan en las caras laterales de los átomos de Zn^{2+} haciendo que su crecimiento sea lateral provocando una estructura de columnas anchas y no largas como en el caso de utilizar medio acuoso, por esta razón se ve capa homogénea y no se distinguen alguna morfología (ver Figura 4. 19). En la Figura 4. 19 b para las películas de ZnO depositadas con DMSO sobre ITO, se ve una morfología compuesta por capas extremadamente lisas y continuas sobre toda la superficie del sustrato y es posible obtener una estructura hexagonal visible.

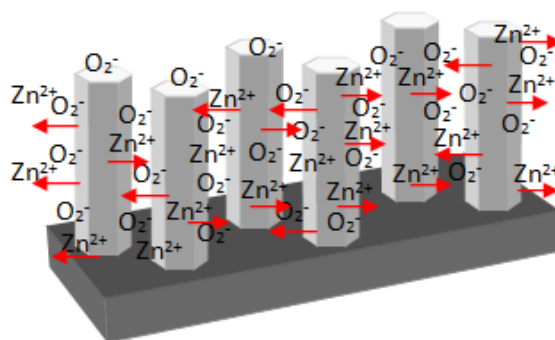


Figura 4. 18. Mecanismo de crecimiento para las películas de ZnO depositado en DMSO.

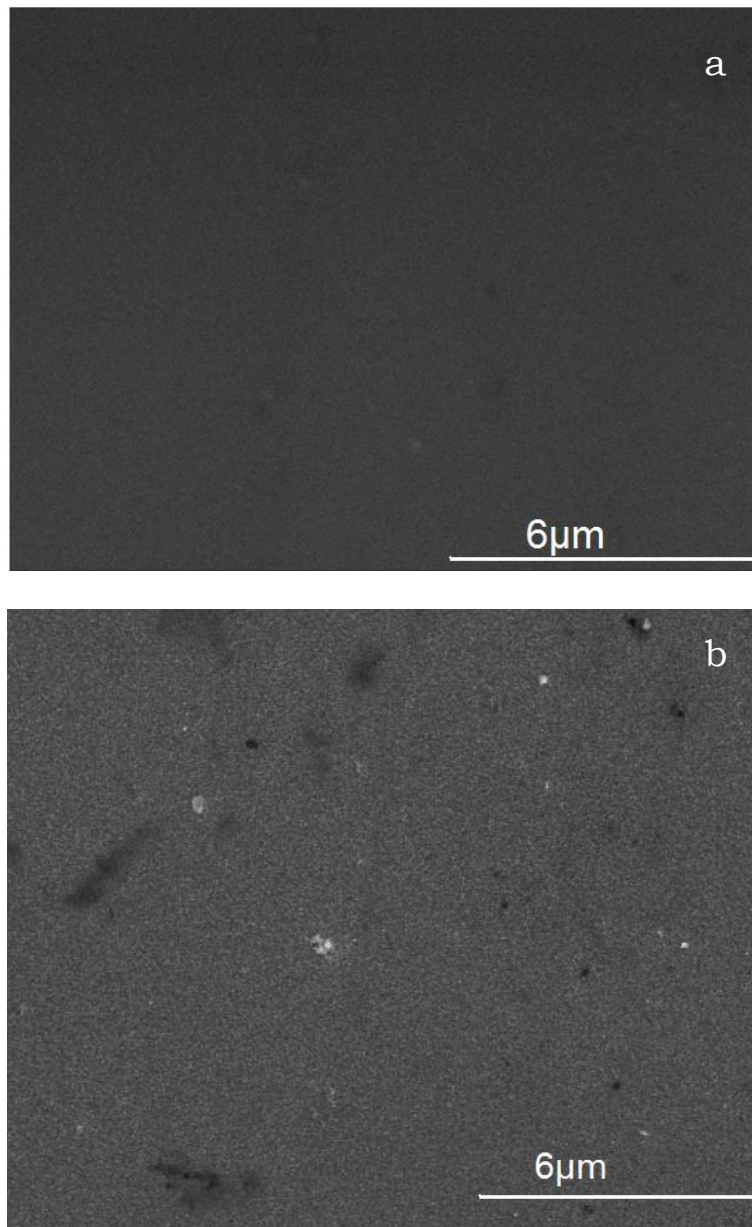


Figura 4. 19. Micrografía SEM de ZnO depositado en medio orgánico DMSO:
a) FTO y b) ITO

4.6.2 Estudio de la morfología de la superficie por AFM

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica que se muestran en la Figura 4. 20, pertenecen a la morfología de películas delgadas de ZnO depositadas en ITO y FTO.

Se pueden observar dos morfologías diferentes. La Figura 4. 20 a, fue depositada sobre FTO y se alcanza a percibir las columnas hexagonales del ZnO que crecieron en forma compacta creando una sola capa de superficie plana, completamente homogénea.

La Figura 4. 20 b, depositada sobre ITO, muestra una morfología diferente, se puede observar las columnas que alcanzan a sobre salir unas de otras, también sigue teniendo una morfología compacta.

Estas capa por su estructuras tan compactas son ideales para utilizarlas como capas base sobre el sustrato con el fin de permitir que las capas que estarán depositadas encima de esta capa base tenga una mayor adherencia a la estructura.

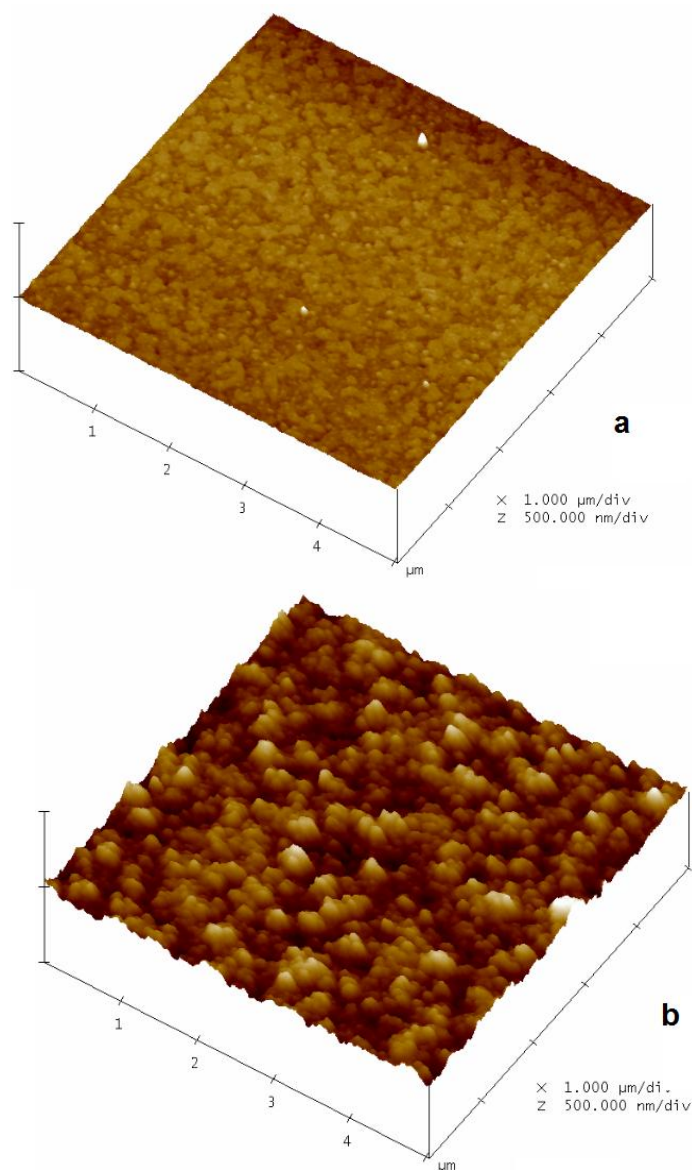


Figura 4. 20. Micrografías de fuerza atómica AFM de películas de ZnO depositadas con: a) FTO y b) ITO

4.6.3 Propiedades ópticas

Transmitancia del ZnO depositado en DMSO y en medio acuoso (H_2O).

Las transmitancias de la Figura 4. 21, corresponden a los dos espectros de las películas de ZnO depositadas en agua y en DMSO. Las películas depositadas tanto en DMSO como en medio acuoso mantienen su banda prohibida estable en 3.4 eV.

Así mismo, se puede observar que las películas de ZnO depositadas en H_2O incrementan su transmitancia aproximadamente hasta un 85 %, en

comparación las películas depositadas en DMSO donde su transmitancia alcanza un 80% obteniéndose una capa más transparente y delgada comparada con las películas depositadas en agua.

También, se pueden apreciar las oscilaciones relacionadas con el grosor de la capa. Este aumento en la transmitancia y un incremento de las ondulaciones permiten apreciar un considerable aumento en la calidad de la capa.

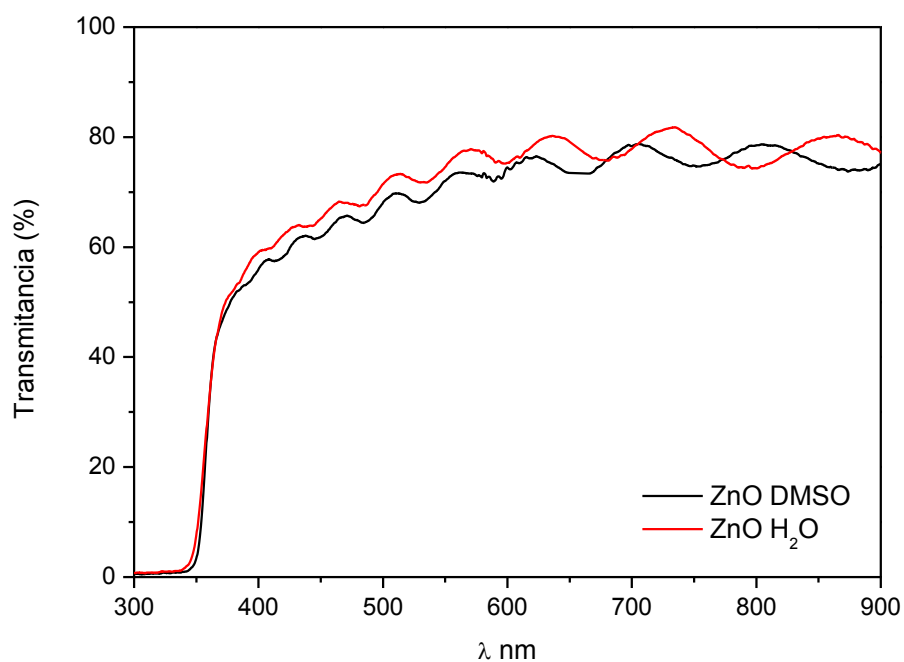


Figura 4. 21. Espectros de transmitancia de películas de ZnO depositadas con diferentes disoluciones: Medio acuoso (línea roja) y DMSO (línea negra)

Capítulo 5

Crecimiento y caracterización de las películas híbridas nanoestructuradas de ZnO/colorantes

Capítulo 5

5. Electrodeposición de películas híbridas de ZnO/colorantes

En este capítulo, se indican los parámetros para obtener materiales híbridos utilizando colorantes a base de metales como bromo, cobre y rutenio. Se estudiaron las propiedades ópticas, químicas y eléctricas mediante técnicas de caracterización como SEM, AFM, transmitancia, XRD y curvas I-V, que permitirán posteriormente modificar la morfología y la eficiencia de estos nuevos compuestos.

Para la formación de las películas híbridas se utilizó como material inorgánico las películas de ZnO que fueron estudiadas en el capítulo 4, debido a su estructura hexagonal que cubre toda la superficie del sustrato homogéneamente con cristales de un tamaño entre 300 y 450 nm. Se utilizaron las películas depositadas con una concentración de 5 mM de ZnCl_2 y 0.1 KCl, a -1 C, 70 °C y como material orgánico se usaron colorantes compuestos por halógenos y metales y un área de depósito para todas las películas de 1 cm².

Se escogieron los siguientes colorantes para el desarrollo de los materiales híbridos durante la tesis: Eosin-Y, a base de bromo (Br), cis-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) conocido como N719 y las ftalocianinas de cobre. Todos depositados sobre sustratos conductores de ITO y crecidos mediante la técnica de electrodeposición catódica.

Estos colorantes fueron seleccionados teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- La Eosina-Y: fue seleccionado por su capacidad de generar las películas delgadas de ZnO porosas, además, porque es un colorante orgánico de bajo costo.
- La Ts-CuPc: hemos investigado nuevos colorantes orgánicos basados en Cu, debido a que sus propiedades relacionadas con el índice de refracción y absorción, ya que son independientes de la carga de la película⁸⁶ y después hemos comprobado teóricamente sus niveles orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) y orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés).
- El N719: fue seleccionado debido a que es un colorante convencional que ha sido usado hasta ahora con el óxido de titanio (TiO_2) para aplicaciones en DSSC.

5.1 Descripción de las estructuras moleculares de los colorantes

La Figura 5.1, corresponde a los tres tipos de colorantes seleccionados como sensibilizadores del ZnO. En la Figura 5.1 a, se muestra la molécula del colorante Eosin-Y, este tinte es característico por ser un compuesto

⁸⁶ M. M. El-Nahass, F.S. Bahabri, R.Al-Harbi. Egypt. J. Sol. 24 (2001) 11

orgánico aromático que es derivado de la sal sódica de la tetrabromofluoresceína.

La Figura 5.1 b, corresponde a la molécula de Ts-CuPc que es un complejo organometálico derivado de una fetalocianina de cobre que es sustituida por cuatro grupos tetrasulfonados de sodio y por último la Figura 5.1 c, corresponde a la molécula de N719 que es un complejo de rutenio el cual está con un agente quelante que permitirá unir dos o más componentes como se puede apreciar. Las propiedades de las moléculas representadas en la Figura 5.1, al aplicar compuestos orgánicos al ZnO, se mejoran las propiedades eléctricas de los proceso de redox y también proporciona un área homogénea del material. Así como también, es posible modificar las propiedades de procesamiento mediante la formación de películas homogéneas.

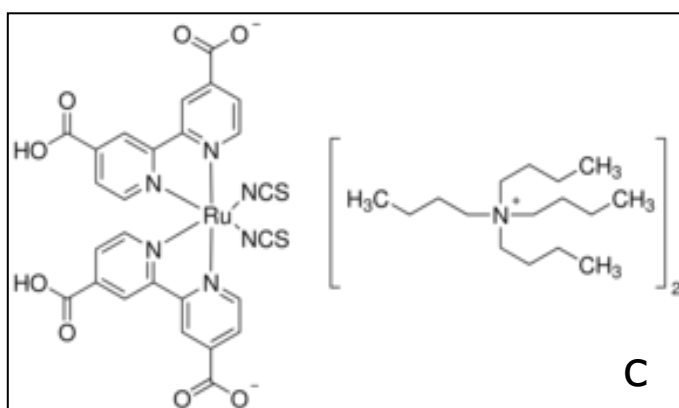
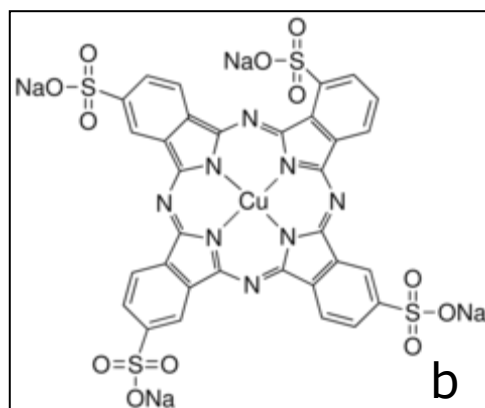
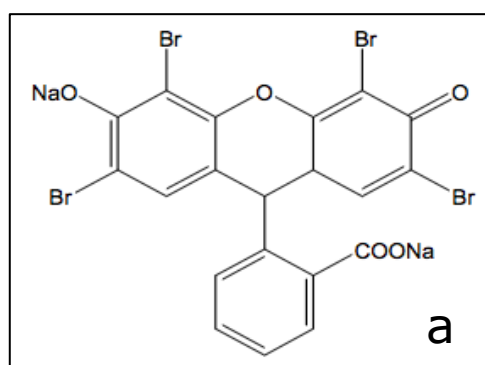


Figura 5.1. Formula estructural de diversos colorantes. a) Eosin-Y, b) Ts-CuPc y c) N719

5.2 Características de las películas delgadas depositadas de ZnO/Eosin-Y

5.2.1 Obtención y caracterización de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y

Condiciones de crecimiento para el baño químico en el electrodeposito.

Las películas delgadas de ZnO/Eosin-Y fueron depositadas teniendo en cuenta las condiciones de crecimiento del capítulo 4. Sin embargo, la síntesis para las películas delgadas híbridas está compuesta por una mezcla de: 5 mM de ZnCl_2 utilizado como precursor, 0.1 M de KCl utilizado como fuerza iónica y una concentración que varía desde 4×10^{-4} M hasta 1×10^{-4} M de Eosin-Y, que fue utilizado como colorante, depositados a un potencial de -0.9 V, 80 °C con una carga total de -1 C para todos los casos.

Las condiciones de potencial para el proceso de deposición se obtienen mediante la voltametría mostrada en la Figura 5. 2, donde se ve el comportamiento de la intensidad para un barrido de potencial desde -1 a 0.2 V de una disolución que contenía 0.1 M de KCl y 5×10^{-3} M de ZnCl_2 y 1×10^{-4} M de Eosin-Y y a su vez otra disolución con 0.1 M de KCl y 5×10^{-3} M de ZnCl_2 y 4×10^{-4} M de Eosin-Y las dos saturadas en oxígeno, en donde se puede apreciar el comportamiento de cada una de las disoluciones con diferente concentración decolorante Eosin-Y.

Se puede observar, que la presencia de Eosin-Y afecta la densidad de corriente en el sistema. En ambos casos se obtiene un rango de potencial de -0.6 a -0.9 V en donde se puede depositar películas híbridas debido a que ocurre la reducción de oxígeno mas no la reducción del catión zinc. Así mismo, la zona de corriente es controlada por difusión hasta -0.85 V, para potenciales mayores la zona de corriente es controlada por el potencial. Por esta razón se selecciona -0.9 V como potencial para el crecimiento de las películas híbridas en la deposición.

Por otro lado, cuando la concentración es $[\text{Eosina-Y}] = 4 \times 10^{-4}$ M se obtiene un aumento de la corriente asociado a la electroreducción de iones de zinc en la disolución.

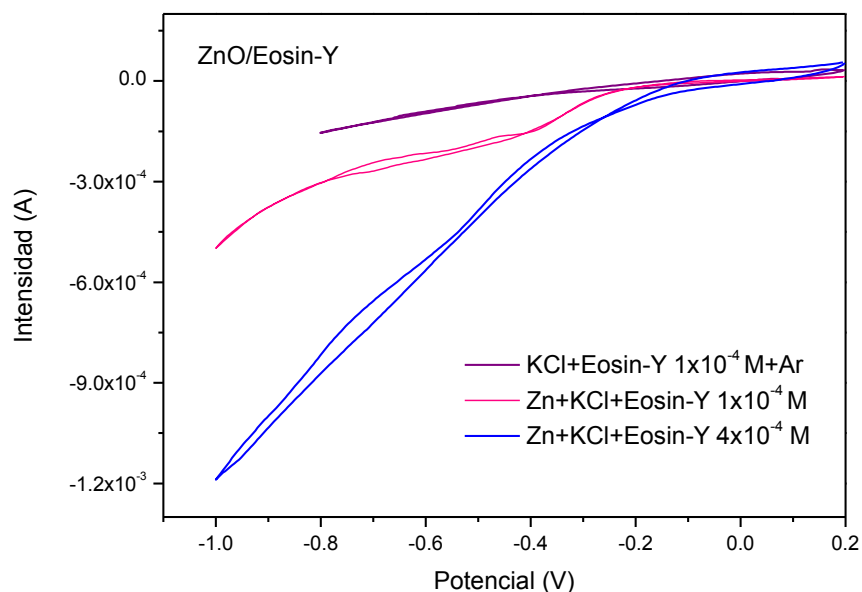


Figura 5. 2. Voltametría cíclica de películas híbridas de ZnO/Eosin-Y con diferentes concentraciones: [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M (Rosa) y [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M (Azul)

5.2.2 Películas híbridas de ZnO/Eosin-Y depositadas con diferentes concentraciones de Eosin-Y

La variación de la concentración en el depósito de las películas delgadas de Eosin-Y puede ser observada a simple vista. La Figura 5.3, muestra las películas obtenidas con diferentes concentraciones de colorante que van desde 1×10^{-5} M hasta 4×10^{-4} M.

Se puede observar un rosa pálido para las películas depositadas con menor concentración, a medida que la concentración incrementa en el baño de depósito las películas delgadas empiezan a incrementar su color hasta llegar a tomar un rosa oscuro para la mayor concentración que fue 4×10^{-4} M, en donde se puede ver que a mayor concentraciones las moléculas de Eosin-Y se adsorben mejor a la estructura del ZnO.

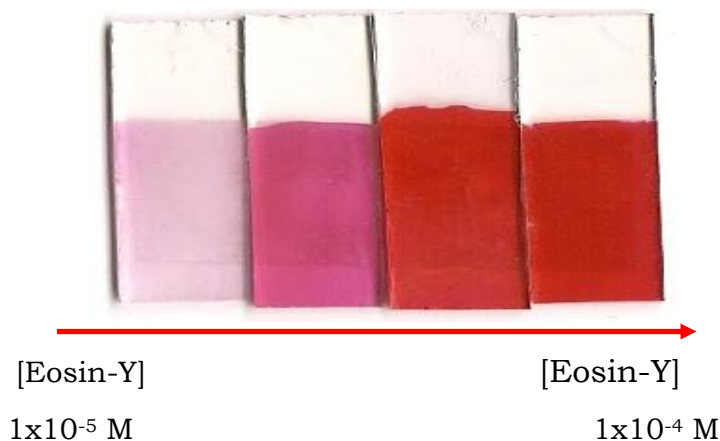


Figura 5.3. Fotografía de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y depositadas de menor a mayor concentración de [Eosin-Y] = 1×10^{-5} M hasta 4×10^{-4} M

5.2.3 Caracterización morfológica y composición química

La morfología de las películas se estudio mediante el SEM y AFM, también se realizaron análisis de EDS con el fin de estudiar la composición y establecer la concentración de colorante adecuada para la obtención de películas porosas. Se describen los resultados de los depósitos sobre FTO.

Resultado de la morfología mediante el SEM y AFM de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y

Las micrografías de la Figura 5.4, revelan la morfología obtenidas mediante SEM de cuatro películas híbridas depositadas a -0.9 V a partir de dos electrolitos que contenían [Eosin-Y] = 4×10^{-4} M (Figura 5.4 a y c) a una temperatura de 80 y 60 °C, respectivamente y [Eosin-Y] = 1×10^{-4} M (Figura 5.4 b y d) a una temperatura de 80 y 60 °C, respectivamente.

Para el depósito de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y se seleccionó el rango inicial de la concentración del colorante teniendo en cuenta la literatura encontrada⁸⁷ y la capacidad de incorporación en la estructura de ZnO como se ve en la Figura 5.3. Una alta concentración de colorante permite la adsorción de las moléculas en la estructura del ZnO, formando una capa porosa y homogénea.

Durante el proceso de electrodeposición se pudo observar que las moléculas de Eosin-Y se reducen⁸⁸ y que el color de las películas híbridas al terminar el proceso es un rosa pálido. Al extraerlas se regenera el color rojo dado por la Eosin-Y debido a la reoxidación producida por el oxígeno del aire.

En la Figura 5.4, se puede apreciar como el aumento de la concentración produce cambios importantes en la morfología de las películas híbridas provocando una modificación en el tamaño del grano. Se puede apreciar, cuando la concentración incrementa cuatro veces a [Eosin-Y] = 4×10^{-4} M los granos de la morfología obtenida tienden a aumentar casi el doble aproximadamente hasta 600 nm. A su vez, la estructura tiende a separarse mediante grietas perdiendo su homogeneidad y perdiendo la conexión existente entre los poros de toda la superficie provocando una alteración completa de la morfología (Figura 5.4 a). Por el otro lado, cuando se depositan películas delgadas con concentraciones de [Eosin-Y] = 1×10^{-4} M, es posible obtener una morfología porosa y homogénea compuesta por partículas de forma redonda y una superficie agrietada, como se ve en la Figura 5.4 b.

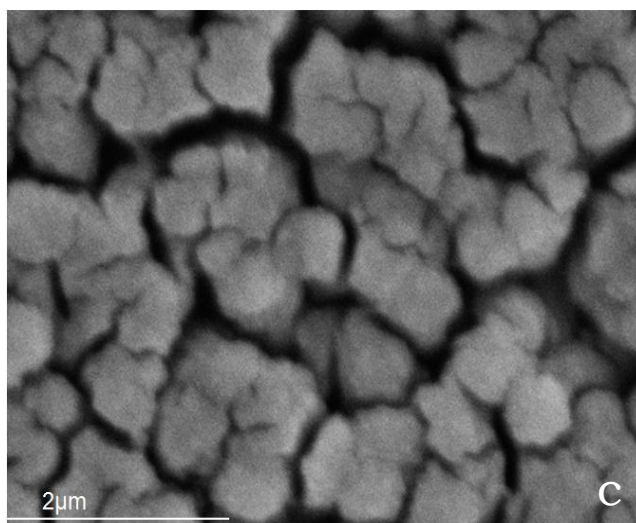
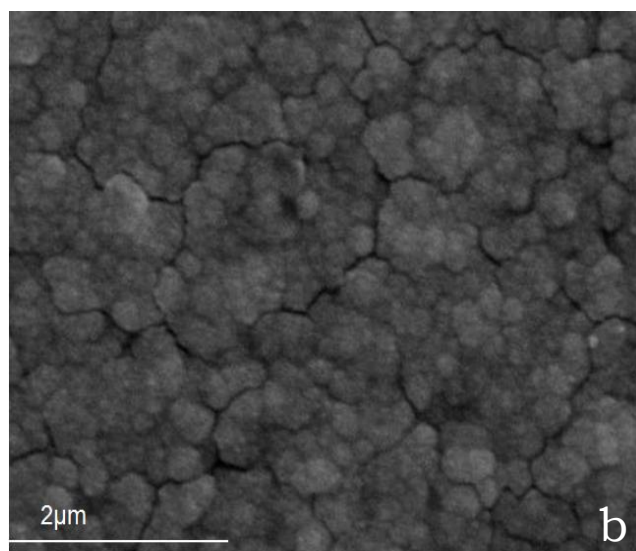
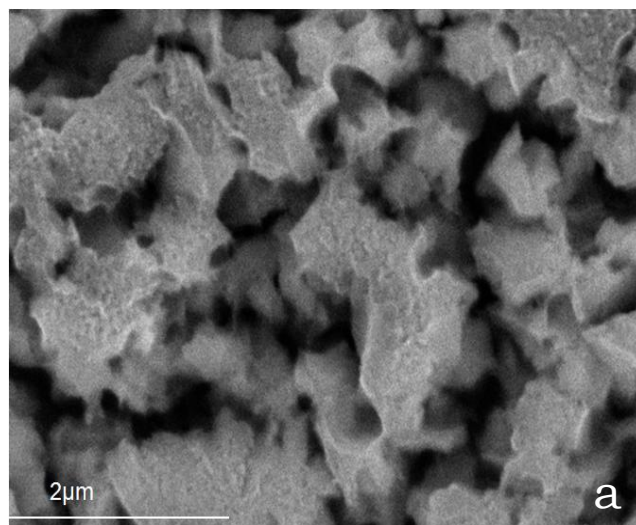
Sin embargo, también se pudo observar que cuando se depositan películas delgadas con una temperatura de 60 °C con una concentración de [Eosin-Y] = 4×10^{-4} M se obtiene una morfología con grietas disminuyendo la conexión entre sus poros como lo muestra la Figura 5.4 c.

Mientras que cuando la concentración de colorante disminuye a [Eosin-Y] = 1×10^{-4} M, a 60 °C la morfología porosa se mantiene pero se empiezan a notar grietas que delimitan los granos formando acumulaciones de estos

⁸⁷ C. Boeckler, T. Oekermann, M. Saruban, K. Ichinose, T. Yoshida. *phys. stat. sol.* 10 (2008) 2388

⁸⁸ T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2657

sobre toda la superficie perdiendo nuevamente la estructura homogénea porosa que se busca Figura 5.4 d, aunque los granos incrementen su tamaño aproximadamente hasta unos 450 nm.



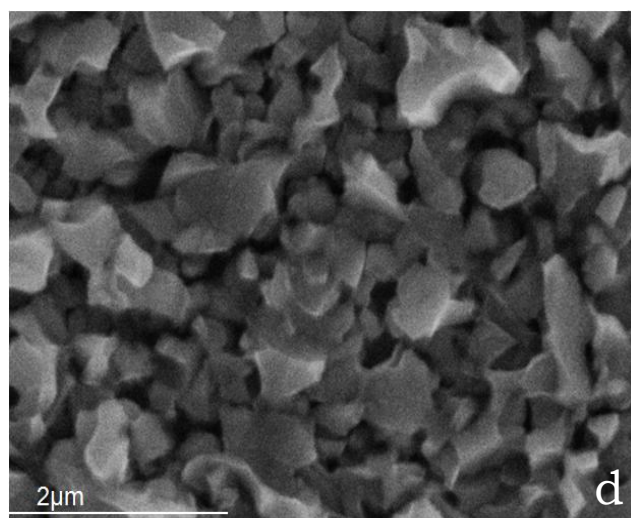
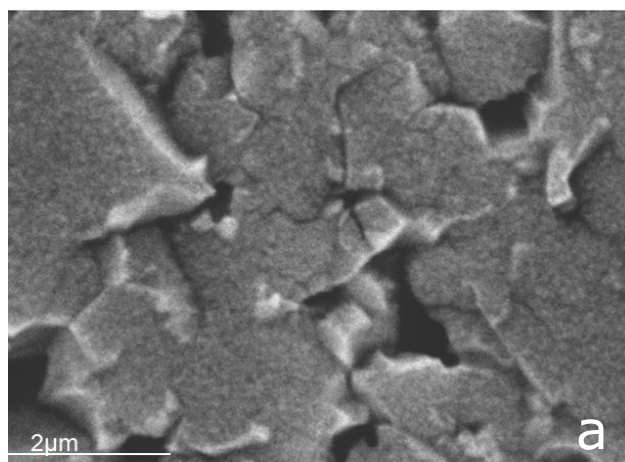


Figura 5.4. Micrografías SEM de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y depositadas a -0.9 V con diferentes concentraciones de colorante y temperatura. a) [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M, 80 °C, b) [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M, 80 °C, c) [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M, 60 °C y d) [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M, 60 °C.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y la voltametría de la Figura 5. 2 se seleccionó -0.8 V de potencial para establecer las condiciones de las crecimiento de los materiales híbridos, teniendo en cuenta los resultados anteriores se mantiene tanto la temperatura como las concentraciones de Eosin-Y.

En la Figura 5.5, se muestran las morfologías de las películas obtenidas a 80 y 60 °C y a concentraciones de 4×10^{-4} M y 1×10^{-4} M. Las películas depositadas con -0.8 V y a 80 °C con una concentración de [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M y 1×10^{-4} M, son mostradas en la Figura 5.5 a y b, donde presentan una superficie relativamente continua con morfología granular, es decir, la estructura tiende a quebrarse y el tamaño de los granos es mayor cuando la concentración es 4×10^{-4} M. Mientras que las películas depositadas a -0.8 y a 60 °C con [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M y 1×10^{-4} M, presentan una estructura muy diferente tiende a formar una morfología granular compacta y lisa con mayor cantidad de grietas en la superficie de la película como lo muestra la Figura 5.5 c y d.



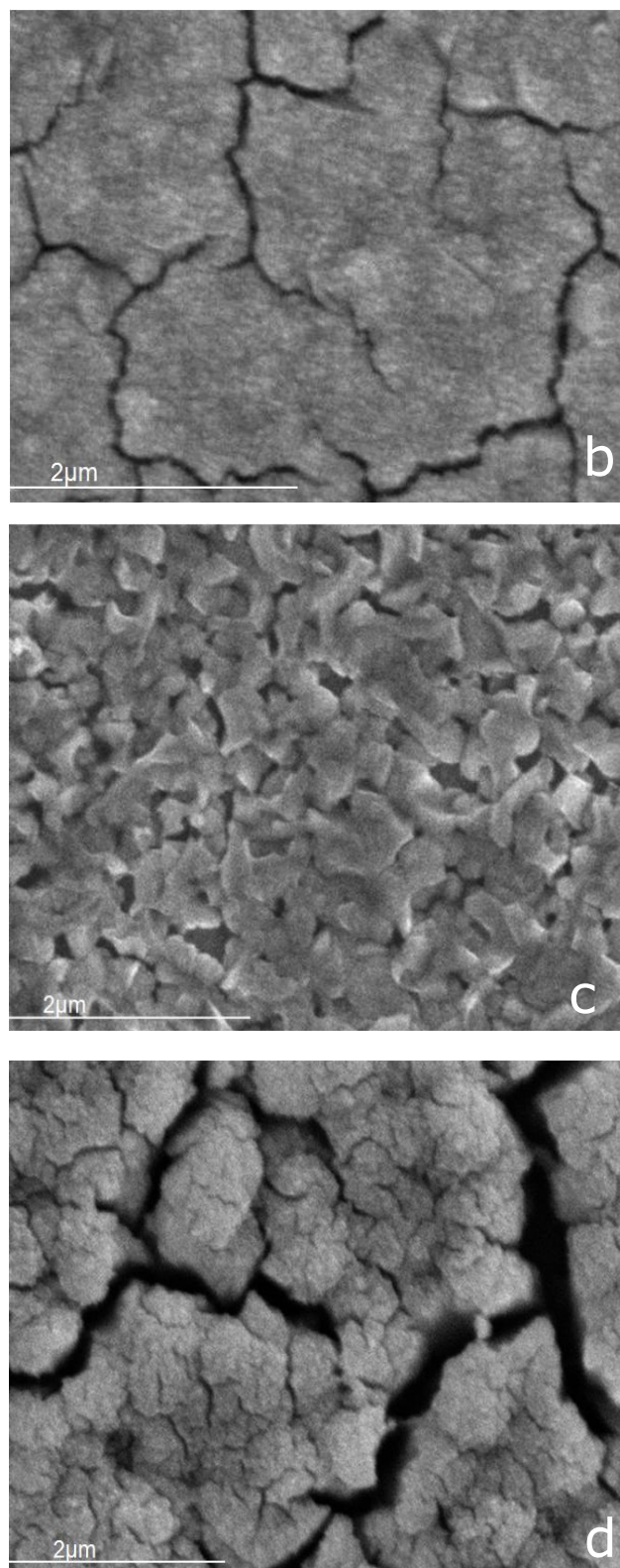


Figura 5.5. Micrografías SEM de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y depositadas a -0.8 V con diferentes concentraciones de colorante y temperatura. a) [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M, 80 °C, b) [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M, 80 °C, c) [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M, 60 °C y d) [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M, 60 °C

5.2.4 Resultado del estudio de la composición mediante el EDS de las películas híbridas ZnO/Eosin-Y

La Figura 5. 6, muestra los picos asociados a los componentes que forman la película híbrida además de algunos elementos relacionados con el sustrato. Se puede observar una incorporación del Br derivado de la Eosin-Y en la estructura en la red del ZnO ubicado en 1.5 (La) y 1.3 (Ln) keV del espectro de EDS. Los resultados de la relación Br/Zn son calculados a partir de los valores obtenidos de las líneas L. La concentración que es calculada posteriormente se puede asociar a un 57 % de concentración de Br comparada con la concentración de Zn en la película delgada.

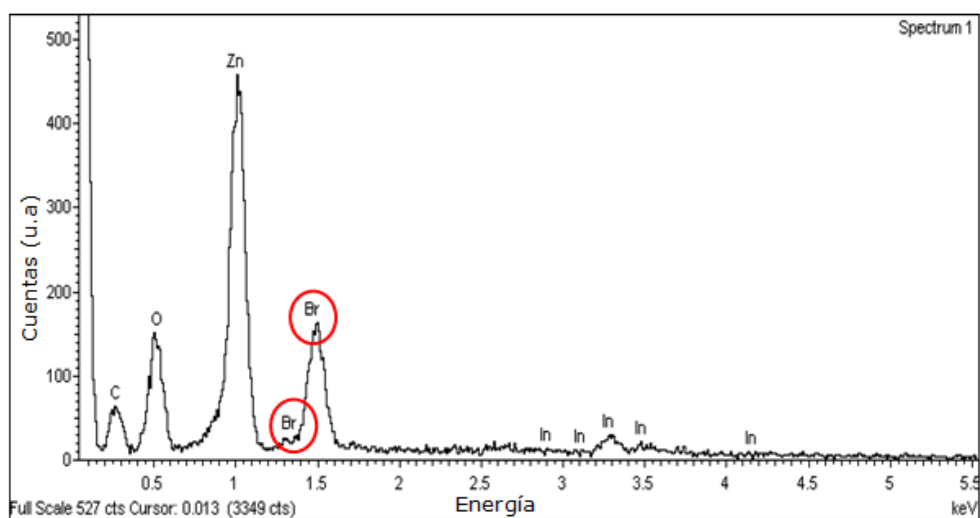


Figura 5. 6. Espectros EDS de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y para una concentración de 1×10^{-4} M de Eosin-Y

La relación molar de Eosin-Y/ZnO en las películas preparadas a diferentes temperaturas y a un potencial de depósito de -0.8 y -0.9 V con una concentración de [Eosin-Y] = 4×10^{-4} y 1×10^{-4} M se presentan en la Figura 5. 7.

Se puede observar en la Figura 5. 7, que la relación en cada caso aumenta casi linealmente con el incremento de la temperatura de depósito de la película híbrida. El cambio de la tendencia lineal de colorante a -0.8 V con [Eosin-Y] = 4×10^{-4} M en el electrolito es casi la misma para las películas depositadas con -0.9 V y una concentración de [Eosin-Y] = 1×10^{-4} M a distintas temperaturas. La pendiente de la línea que corresponde a -0.9 V con concentración de [Eosin-Y] = 4×10^{-4} M es casi el doble que la pendiente de las otras líneas, demostrando que la velocidad de carga es mucho mayor en las películas preparadas bajo estas condiciones.

Teniendo en cuenta estos resultados se observó que un exceso de carga y de colorante en las películas de ZnO no permite la formación de una estructura porosa ideal, es decir, impide la conexión de toda la superficie.

La situación ideal para incrementar la eficiencia de este colorante es aquella en la que éste forme una monocapa que cubra toda la superficie porosa de las películas de ZnO. Para que cuando sea expuestas a la luz solar

todas y cada una de las moléculas de colorante se exciten y transfieren electrones de la banda LUMO a la banda HOMO del colorante, para que puedan ser inyectados a la banda de conducción del ZnO, y se mejore o aumente el proceso de conducción de portadores.

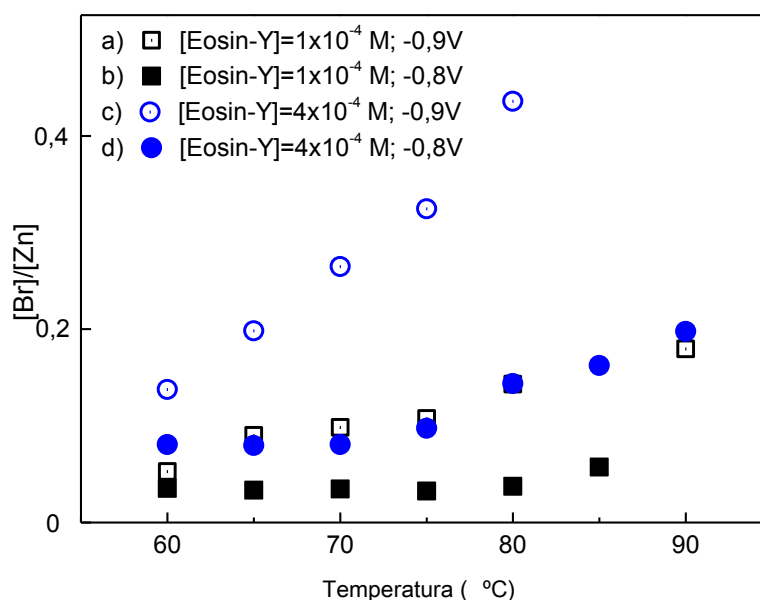


Figura 5. 7. Relación de las películas híbridas de Eosin-Y/ZnO preparadas a diferente concentración de colorante y potencial. a) [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M, -0.9 V, b) [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M, -0.8 V, c) [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M, -0.9 V y d) [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M, -0.8 V

5.2.5 Resultados de AFM de las películas híbridas de ZnO/ Eosin-Y con diferente concentración de Eosin-Y depositadas sobre FTO

Se analizaron las superficies de las películas híbridas preparadas con Eosin-Y 4×10^{-4} y 1×10^{-4} M a una temperatura de 80 °C y un potencial de -0.9 V mediante el microscopio de fuerza atómica.

La Figura 5. 8, muestra dos imágenes de AFM de la topografía de la superficie de las películas híbridas de ZnO con Eosin-Y 4×10^{-4} y 1×10^{-4} M. Las micrografías tienen un área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ y se puede observar que la superficie de las películas depositadas con Eosin-Y 4×10^{-4} M, Figura 5. 8 a, tiene una superficie irregular, menos compacta y porosa que las películas depositadas con Eosin-Y 1×10^{-4} M como se ve en la Figura 5. 8 b. Sin embargo, esta última muestra una superficie constituida por granos redondos con poros y con la mayoría de estos distribuidos por toda la superficie.

Estos resultados indican que la superficie de las películas consiste principalmente de Eosin-Y lo que significa que a bajas concentraciones el colorante se adsorbe más rápido alrededor de las nanocolumnas de ZnO para concentraciones elevadas de Eosin-Y. Se puede concluir que el mecanismo de crecimiento de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y, consiste en la

formación inicial en disolución de aglomerados de EY^{4-}/Zn^{2+} que posteriormente rodean las estructuras del ZnO.

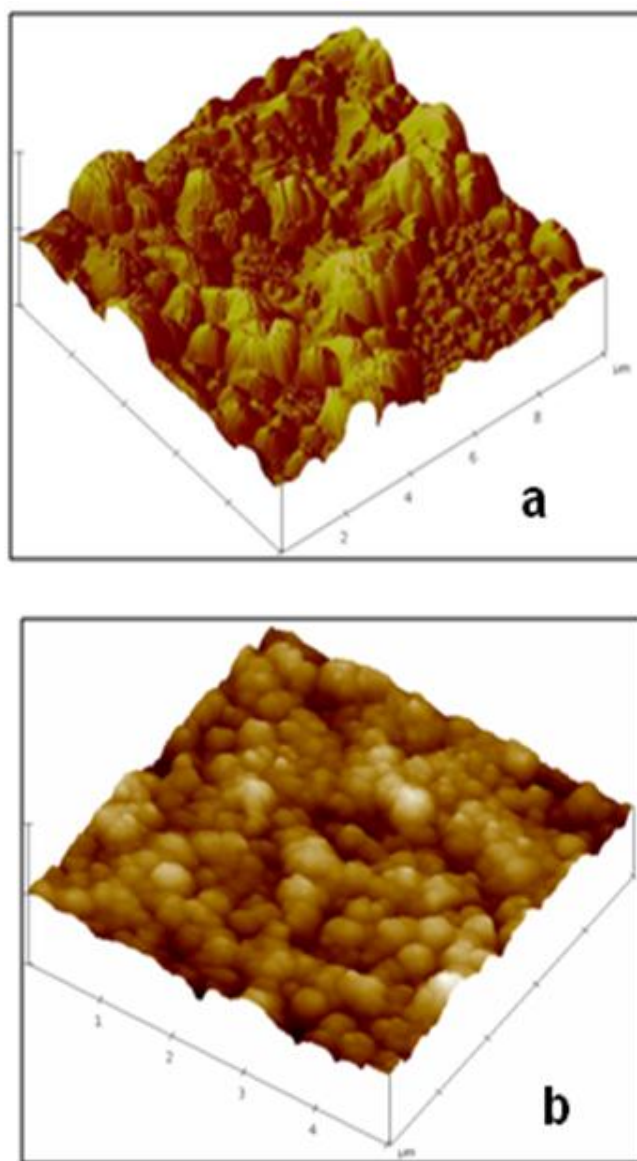


Figura 5. 8. Microscopía de fuerza atómica para las películas híbridas con diferentes concentraciones de colorante: a) [Eosin-Y] = 4×10^{-4} M y b) [Eosin-Y] = 1×10^{-4} M

5.2.6 Resultado del estudio de las propiedades ópticas de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y mediante transmisión y absorción.

El espectro de transmitancia de la Figura 5. 9 a muestra un espectro característico de películas de ZnO/Eosin-Y preparada a 80 °C, -0.8 V y Eosin-Y 4×10^{-4} M, donde se puede observar una clara influencia del colorante sobre el espectro de transmitancia del ZnO creando una deformación desde 440 hasta 580 nm.

Los espectros de absorbancia en el UV-VIS se presentan en la Figura 5. 9 b, se observa el espectro del colorante en medio acuoso. Las moléculas de Eosin-Y son monómeros y tienen un pico de absorción centrado aproximadamente en 515 nm y un hombro ubicado en 494 nm. La absorción de las películas híbridas de Eosin-Y muestra una mayor intensidad del hombro y la disminución de ambas bandas al aumentar la temperatura de depósito.

La Figura 5. 9 c-d muestra los espectros de absorción de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y preparadas a varios potenciales de depósito, temperaturas y concentraciones de colorante.

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer (Ecuación 5.1), la cantidad de Eosin-Y empleada en las películas híbridas es proporcional a la intensidad de la bandas de absorción.

$$A = c \cdot x \cdot \varepsilon \quad 5.1$$

En donde, A es la absorción de la muestra $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$, C es la concentración del colorante en la disolución (mol L⁻¹), x es el área de la cubeta en donde está la muestra (cm) y ε es el coeficiente de absorción (L mol⁻¹ cm⁻¹).

Esta relación solo se cumple cuando todas las moléculas de colorante en la película absorben la luz. Sin embargo, en las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y las moléculas de colorante se intercalan entre las capas de ZnO evitando que las moléculas sean capaces de absorber la radiación. Se puede decir que, la intensidad del espectro de absorción sólo representa la concentración de colorante en la película. Mostrando que la intensidad de las bandas de absorción es máxima para las películas depositadas con un potencial de depósito de -0.9 V y una concentración de Eosin-Y 1×10^{-4} M depositadas a 60 °C, Figura 5. 9 d.

Por otro lado, la intensidad relativa del máximo de absorción indica que la cantidad de colorante en las películas de Eosin-Y 4×10^{-4} M depositadas a -0.8 V (mostradas en la Figura 5. 9 e), es similar a las películas de la Figura 5. 9 f. Sin embargo, solo para una temperatura de 70 °C se puede obtener una alta absorbancia en comparación con las películas de [Eosin-Y] = 4×10^{-4} M depositadas a -0.9 V que alcanzan una alta intensidad independientemente de la temperatura de deposición.

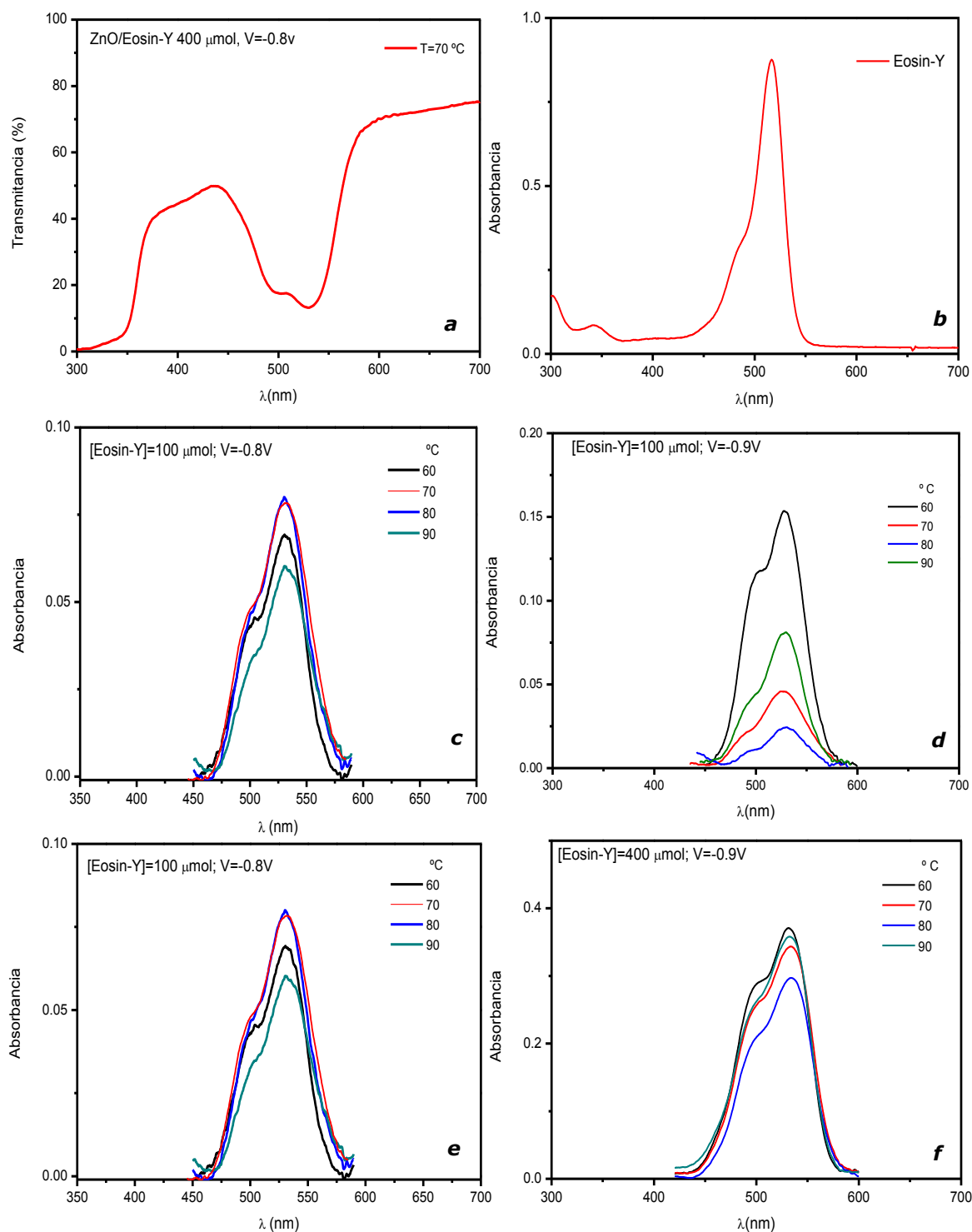


Figura 5. 9. a) Espectro de absorbancia de películas híbridas de ZnO/Eosin-Y a 70 $^{\circ}\text{C}$, b) Absorción de Eosin-Y en medio acuoso. Espectros de absorción de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y preparadas a diferentes concentraciones de Eosin-Y y temperatura de deposición entre 60 y 90 $^{\circ}\text{C}$: c) [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M; -0.8 V, d) [Eosin-Y]= 1×10^{-4} M; -0.9 V, e)[Eosin-Y]= 4×10^{-4} M; -0.8 V y f) [Eosin-Y]= 4×10^{-4} M; -0.9 V.

5.2.7 Estudio de las propiedades cristalinas de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y mediante la caracterización por XRD

Los patrones de difracción de rayos X de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y depositadas con una concentración de Eosin-Y 1×10^{-4} M, un potencial de deposición de -0.9 V y una temperatura desde 40 hasta 80 °C incrementando cada 10 °C se muestran en la Figura 5. 10. Se puede observar que la orientación cristalográfica preferencial para las películas híbridas es la (002) asociada probablemente a la adsorción preferencial de la Eosin-Y en posición de la cara (002) de la columna hexagonal del ZnO.

Se considera que la Eosin-Y es un catalizador para el electrodeposición del ZnO⁸⁹ y su efecto se puede apreciar claramente para una temperatura de 60 °C el cual tiene un decremento en esta dirección al aumentar la temperatura de reacción. Además, se puede apreciar un pico de baja intensidad en la dirección (002) que se hace presente cuando las películas son depositadas a temperaturas de 70 y 80 °C.

Las películas híbridas con concentración de 4×10^{-4} M presenta patrones de difracción idénticos por tal motivo no se muestran.

Teniendo en cuenta los resultados de XRD de las películas del capítulo 4, (5 mM de ZnCl₂ y 0.1 M de KCl, -0.9 V, 70°C y -1 C), se decide bajar la temperatura hasta 40 °C y mantener la temperatura hasta 80 °C debido a que los resultados del SEM mostraron una estructura de columna hexagonal compacta a esta temperatura.

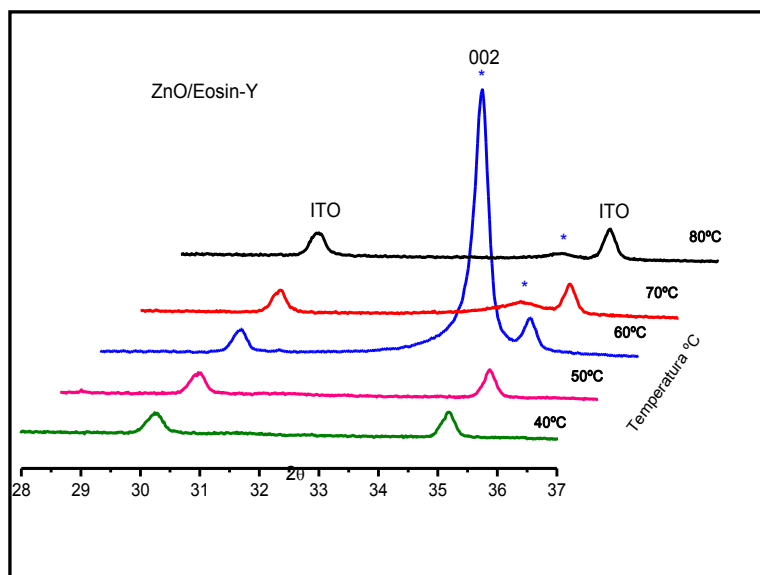


Figura 5. 10. Patrones de difracción de XRD de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y depositadas a diferentes temperaturas con [Eosin-Y] = 1×10^{-4} M y -0.9 V.

⁸⁹ T. Yoshida, T. Pauporte, D. Lincot, T. Oekermann, H. J. Minoura, Electrochem, Soc. 608 (2003) 150

5.2.8 Estudio de fotocorriente de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y

La respuesta espectral de fotocorriente de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y con concentración de Eosin-Y 1×10^{-4} M depositadas a -0.9 V y a 70 °C y de una película de ZnO realizada con las condiciones de crecimiento del capítulo 4, (5 mM de ZnCl_2 y 0.1 M de KCl, -0.9 V, 70°C y -1 C), se muestran en la Figura 5. 11.

Los resultados muestran que las películas híbridas proporcionan una vía eficaz para el transporte de electrones con una respuesta de fotocorriente relativamente alta como lo indica la línea roja. Sin embargo, cuando las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y son puesta en el dispositivo de DSSC, la máxima eficiencia que se obtiene es de 1.8 % comparada con la eficiencia máxima que ha sido obtenida hasta el momento de 2.3 % ⁹⁰ a pesar de los niveles de energía similares entre el ZnO y Eosin-Y, como se verá en el capítulo 6. Estos resultados de respuesta de fotocorriente concuerdan con los resultados de la morfología del SEM y XRD, tendiendo en cuenta la importancia de la obtención de una estructura porosa y la alta cristalinidad de las películas depositadas a 70°C, así como también, concuerdan con los resultados de absorción donde las moléculas de Eosin-Y son excitadas en longitudes de onda superiores a 460 nm.

Se han realizado análisis teóricos que confirman que esta baja eficiencia se debe a que sólo una pequeña fracción de los electrones generados en el orbital molecular más bajo ocupado LUMO, por sus siglas en inglés (Lowest unoccupied molecular orbital), del colorante tiene energía suficiente para transferir al orbital molecular no ocupado más bajo del colorante HOMO, por sus siglas en inglés (highest occupied molecular orbital) ⁹¹.

⁹⁰ T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura, Chem. Commun. (2004) 400

⁹¹ F. Labat, Ll. Ciofini, H.P. Hratchian, M. Frisch, K. Raghavachari, C. Adamo, J. Ac. Chem. Soc. 131 (2009) 14290

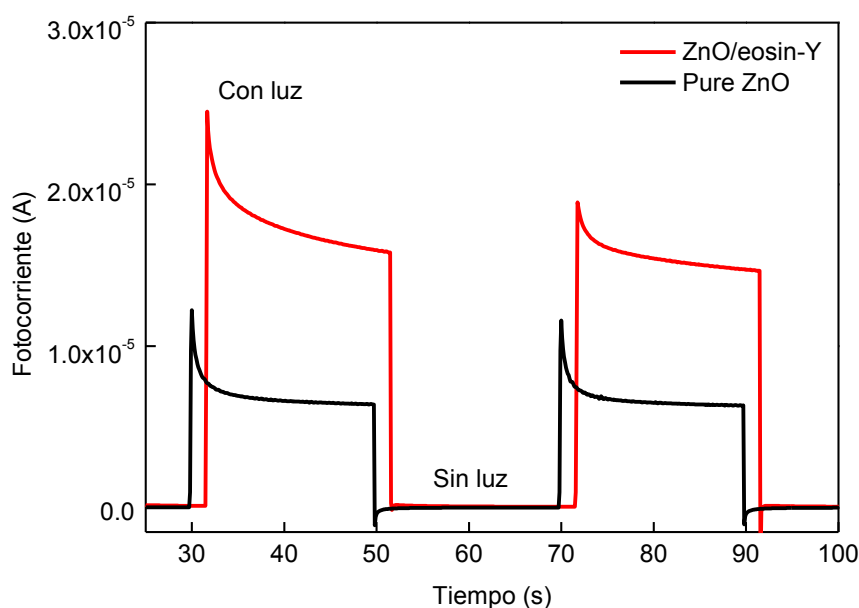


Figura 5. 11. Respuesta de fotocorriente de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y y ZnO con luz y sin luz a -0.05 V.

Esta respuesta de fotocorriente muestra una sobre-corriente cuando se hace incidir la luz, que es característica de una reacción lenta de regeneración⁹² de la oxidación de la molécula de colorante, seguida de una rápida inyección del ZnO que es asociado normalmente por la no-exposición de las moléculas del tinte que son cubiertas por el electrolito, comparada con la respuesta de fotocorriente del ZnO puro representado con la línea negra.

La no-exposición de los tintes a la luz produce un estado estacionario del colorante oxidado asociado a la presencia de un aumento de la recombinación de portadores de carga y por lo tanto a una respuesta de fotocorriente pequeña. Por esta razón cuando la luz se apaga la recombinación es mostrada a través de un pequeño pico catódico.

5.2.9 Estudio de la masa depositada mediante la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM, por sus siglas en inglés).

Durante el proceso de depósito se realizó el estudio para determinar el comportamiento de la masa en las películas de ZnO/Eosin-Y para dos concentraciones diferentes Eosin-Y 1×10^{-4} M y 4×10^{-4} M.

El estudio para una concentración de Eosin-Y 1×10^{-4} M dio como resultado que el incremento de la masa en la disolución es proporcional al incremento de la temperatura hasta llegar a una temperatura aproximada de

⁹² K. Nonomura, T. Loewenstein, E. Michaelis, D. Wöhrle, T. Yoshida, H. Minoura and D. Schlöttein, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 3867

65 °C en donde se ve que la masa tiende a sufrir un decremento a medida que la temperatura aumentaba hasta llegar a 80 °C como se ve en la Figura 5. 12.

Para una disolución bajo estas condiciones se determinó la masa en la disolución, teniendo en cuenta los datos de intensidad y tiempo de depósito de las películas híbridas y la carga aplicada. Mediante la ecuación $Q = I \cdot t$, en donde Q es la carga aplicada sobre el sustrato durante el proceso de electrodeposición, I es la intensidad registrada durante el proceso y t es el tiempo que tarda el proceso en depositar una capa delgada del material sobre el sustrato. Todas estas variables son obtenidas del programa empleado para el depósito de las películas (GEPES), en tiempo real.

Una vez que se tienen estos datos se determina la carga, utilizando la pendiente que se obtiene al integrar la carga, es posible establecer el comportamiento de la masa durante el proceso de electrodeposición para cada temperatura del baño utilizada.

Por otro lado, para las películas híbridas depositadas con una concentración de Eosin-Y 4×10^{-4} M, la respuesta de la carga aplicada fue diferente y no fue posible determinar la pendiente para temperaturas menores a 80 °C. Se decidió utilizar un método diferente para establecer el porcentaje de masa de película depositada con esta concentración a 80 °C y un potencial de -0.9 V.

El método consiste en calcular la pendiente a partir de la respuesta dada por la EQCM para la película que fue depositada a una temperatura de 80 °C, debido a que solo para esta temperatura se obtuvo una respuesta que permitiera determinar dicha pendiente y cuyo valor es de 19097 Hz/C.

Teniendo en cuenta la pendiente de calibración del cristal de cuarzo que fue de 3538 Hz/g, se establece la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{Cte} = \frac{3538e7 \left(\frac{Hz}{g} \right)}{19097 \left(\frac{Hz}{C} \right)} = 5.39e-4 \left(\frac{g}{C} \right) \quad 5.2$$

De lo anterior podemos determinar que la masa de Eosin-Y en ZnO, para una concentración de 4×10^{-4} M, a una temperatura de 80 °C es igual a 5.39×10^{-4} g/C en la disolución en contacto con ZnO.

Así que dividimos la masa de Eosin-Y sobre la masa de ZnO para determinar el porcentaje de masa solo del colorante en la película, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{m(Eosin - Y)}{m(ZnO) + m(Eosin - Y)} \times 100 = \frac{2.76e-5 (g)}{5.39e-4 \left(\frac{g}{C} \right)} \times 100 = 5.11 \% \quad 5.3$$

Lo anterior permitió determinar que el 5.11 % es el porcentaje de masa de Eosin-Y que puede existir en disolución cuando se deposita una película de ZnO/Eosin-Y con una concentración de 4×10^{-4} M de colorante.

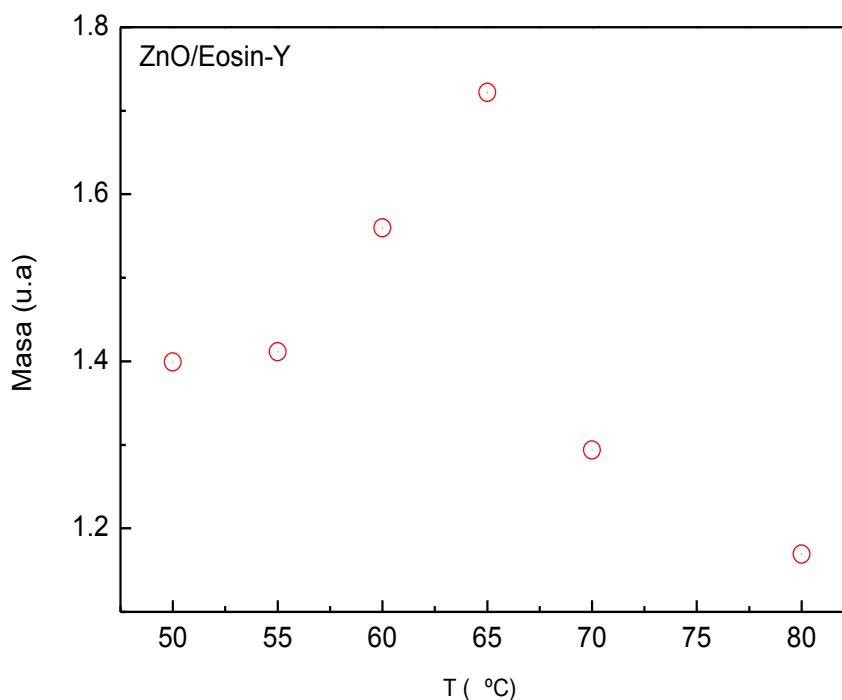


Figura 5. 12. Relación de la masa depositada en función de la temperatura del baño de deposición

5.3 Obtención y caracterización de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc

Condiciones de crecimiento para el baño químico en el electrodeposición

Las películas delgadas de ZnO/Ts-CuPc fueron depositadas por electrodeposición catódica en una síntesis que contenía: 5 mM de ZnCl_2 utilizado como precursor, 0.1 M de KCl utilizado como fuerza iónica y diferentes concentraciones de Ts-CuPc: 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 3×10^{-5} , 4×10^{-5} , 6×10^{-5} , 7×10^{-5} , 9×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1.5×10^{-5} y 2×10^{-4} M.

La temperatura fue de 80 °C, el potencial de -0.9 V, en medio acuoso, agitación constante, saturado por oxígeno durante todo el proceso del electrodeposición y una carga total para todas las películas de -1.5 C.

Las condiciones de potencial para el proceso de deposición se obtienen mediante la voltametría mostrada en la Figura 5. 13. El barrido de potencial realizado de -1 a 0.2 V demuestra que hay dos procesos catódicos; la reducción del oxígeno que comienza a potenciales alrededor de -0,6 V y la reducción del zinc a potenciales de -0,9 V.

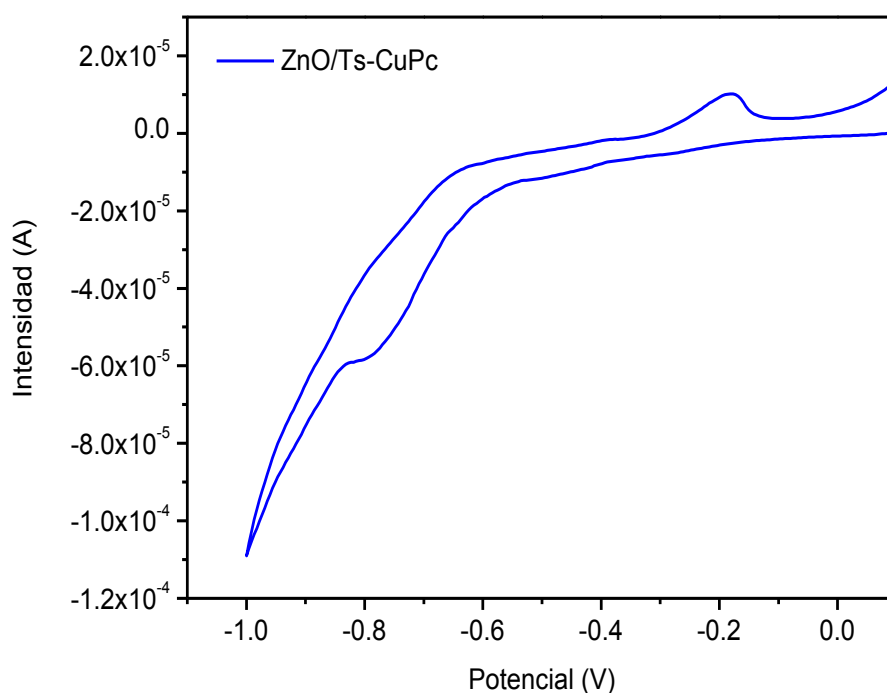


Figura 5. 13. Voltametría cíclica de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc con una concentración $[Ts-CuPc] = 4 \times 10^{-4}$ M

5.3.1 Características de las películas delgadas depositadas de ZnO/Ts-CuPc

La variación de la concentración en el depósito de las películas delgadas de Ts-CuPc puede ser observada a simple vista.

En la Figura 5. 14, se muestra una serie de películas híbridas que cambian su tonalidad de acuerdo a la cantidad de colorante fue depositado, se puede ver a simple vista que las películas con menor concentración tiene un color azul claro que incrementa a medida que la concentración del colorante aumenta.

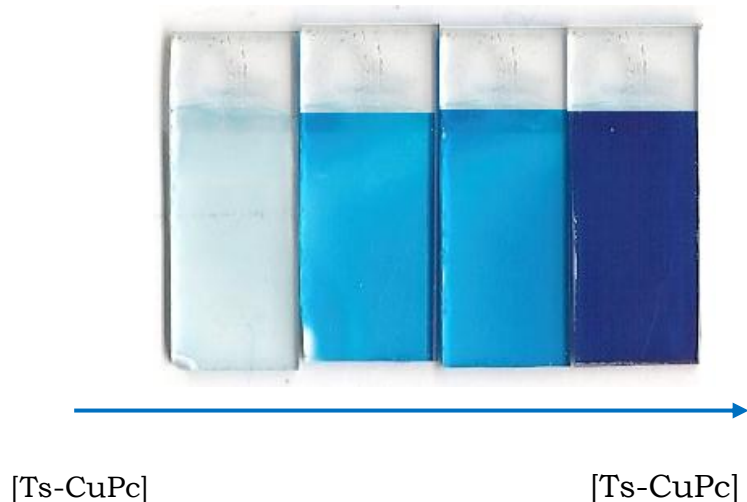


Figura 5. 14. Fotografía de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc depositadas de menor a mayor concentración de colorante las concentraciones son: 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 1×10^{-4} y 1.5×10^{-5} M

5.3.2 Caracterización morfológica y composicional

La morfología de las películas híbridas fue estudiada mediante el SEM y AFM. En función de la concentración. Se presentan los resultados más significativos ya que el estudio mostró similitudes en los resultados de la caracterización físico-química de las películas cuando se utilizan concentraciones muy cercanas.

Resultado de la morfología mediante SEM de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc

Las micrografías de la Figura 5. 15, corresponden a la morfología de las películas utilizando las siguientes concentraciones de Ts-CuPc: 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 1×10^{-4} y 1.5×10^{-5} M, se observa que la morfología es altamente dependiente de la concentración del colorante en la disolución.

En la Figura 5. 15 a, se puede ver una superficie formada por granos sin forma con tamaño promedio de 300 nm y agrupaciones de granos. Al compararla con la estructura de la Figura 5. 15 b, depositada con una concentración de 2×10^{-5} M, se observa una morfología menos granular y con algunos cristales más definidos; además de algunos granos de un tamaño mayor a 500 nm que sobresalen de la superficie. Por el contrario, cuando se utilizan concentraciones de 1×10^{-4} M y 1.5×10^{-5} M, la morfología cambia completamente y es posible obtener estructuras más uniformes. La Figura 5. 15 c, depositada con una concentración de 1×10^{-4} M mostró una superficie constituida por granos de semicírculos o de “coliflores” ubicadas aleatoriamente sobre el sustrato, es decir, estos grupos no están interconectados unos con otros. En comparación con la estructura de la Figura 5. 15 d, que fue depositada con una concentración de 1.5×10^{-5} M se pudo conseguir una superficie relativamente homogénea, con los semicírculos distribuidos generando un depósito de manera uniformemente poco porosa que cubre toda la superficie del ZnO.

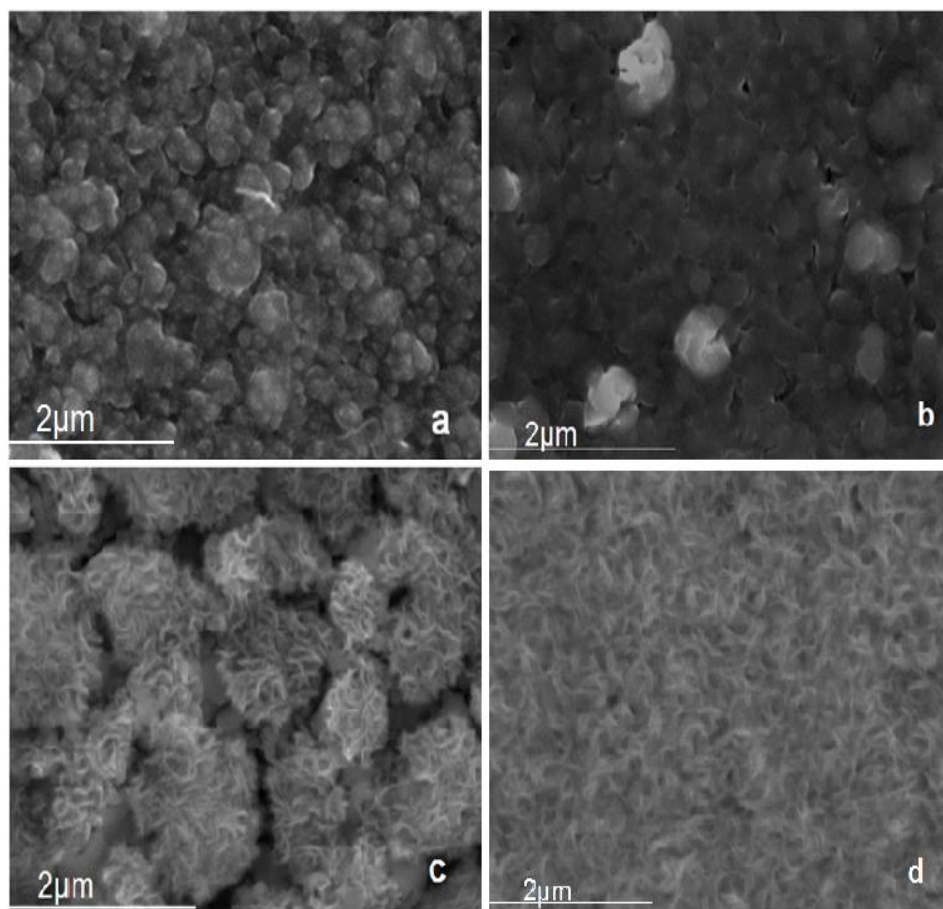


Figura 5. 15. Micrografías SEM de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc depositadas a -0.9 V y 70 °C con diferentes concentraciones de colorante Ts-CuPc. a) 1×10^{-5} , b) 2×10^{-5} , c) 1×10^{-4} , y d) 1.5×10^{-5} M.

5.3.3 AFM de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc

La Figura 5. 16, muestra las imágenes AFM de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc depositadas con dos concentraciones diferentes. La Figura 5. 16 a, presenta una topografía en forma de bordes irregulares en donde se puede apreciar espacios entre ellos, esto se puede observar con concentraciones elevadas como 1.5×10^{-5} M. Por el otro lado, cuando la concentración disminuye a 1×10^{-5} M, la superficie de la película tiene a formar granos que crecen en forma irregular sobre toda la superficie del sustrato.

Las imágenes tienen un área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ y muestran que una superficie más homogénea puede ser conseguida cuando la concentración es mayor Ts-CuPc 1.5×10^{-5} M pero aun así, no se obtiene una estructura porosa. Además, se encontró que el depósito de películas híbridas forma superficies no uniformes independientemente de la concentración utilizada, en algunos casos tiene superficies porosas caracterizadas por tener poros

abiertos y poros cerrados, pero sin una conexión entre toda la superficie del sustrato.

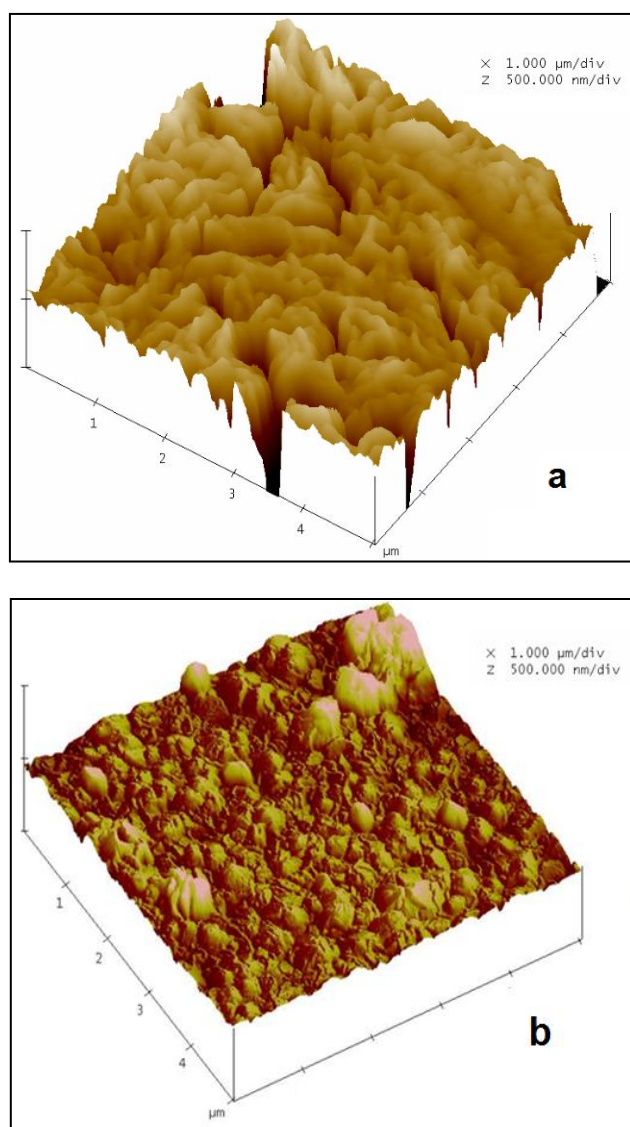


Figura 5. 16. Imágenes AFM de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc con dos concentraciones diferentes. a) $[Ts-CuPc] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y b) $[Ts-CuPc] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$

5.3.4 Resultado del estudio de la composición mediante el EDS de las películas híbridas ZnO/Ts-CuPc

La Figura 5. 17, muestra los picos asociados a los componentes que forman la película híbrida además de los relacionados con el sustrato

Se puede observar la incorporación del Cu derivado de Ts-CuPc en la estructura de la red del ZnO en donde aparecen tres picos de Cu ubicados a 8 (K_α) y 8.9 (K_β) keV del espectro dado por las líneas K. Los resultados son utilizados para establecer la relación de Cu/Zn teniendo en cuenta la concentración en el baño de electrolito. El Cu que se encuentra a 1 keV, no es tenido en cuenta debido a que el Zn comparte la misma energía de excitación, por esta razón el SEM fue calibrado con anterioridad con las condiciones de medición para el Cu en las líneas (K_α) y (K_β).

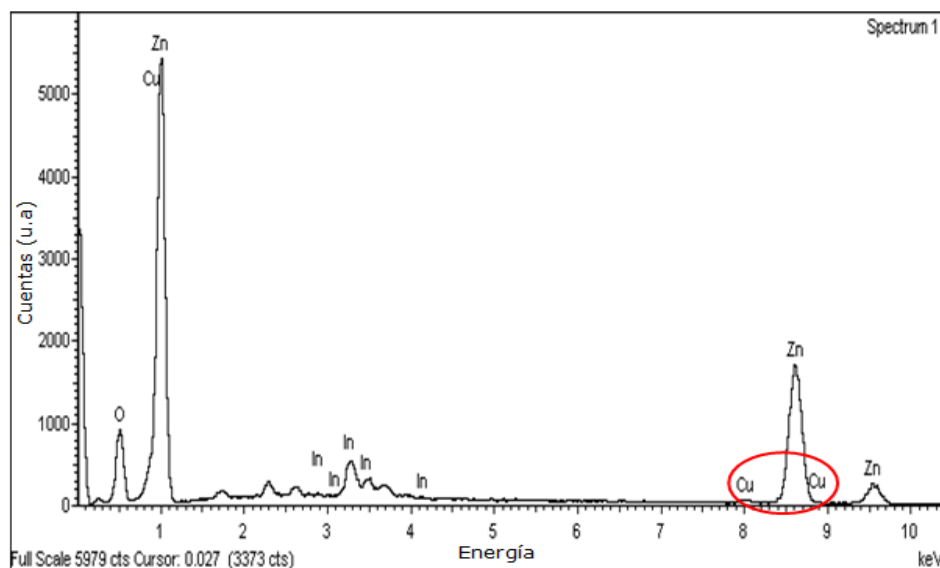


Figura 5. 17. Representación EDS de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc con una concentración de Ts-CuPc 1×10^{-4} M

5.3.5 Propiedades ópticas de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc

La Figura 5. 18, muestra los espectros de absorción de Ts-CuPc de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc depositadas a -0.9 V y 70 °C con diferentes concentraciones de colorante de 2×10^{-5} M hasta 2×10^{-4} M.

El espectro de absorción del colorante Ts-CuPc puro disuelto en agua de la Figura 5. 18 a, muestra un pico de máxima intensidad situado en 630 nm asociado a la absorción de la luz por el colorante y a su vez muestra un segundo pico menos intenso, denominado hombro situado en 660 nm, lo cual indica la presencia de algunos monómeros de las moléculas Ts-CuPc.

También en la Figura 5. 18 a, puede observarse tres picos de absorción, estos picos son originados a partir de los orbitales moleculares dentro del armónico $18-\pi$ del sistema de electrones y desde el sistema de solapamiento de los aromos del metal central⁹³. Los picos en $330-350$ nm son asociados a la banda de absorción de alta energía de Soret, indicando la presencia de una banda-d asociada con el átomo central⁹⁴. Los picos en $550-750$ nm son caracterizados por la región visible de la banda Q, interpretado en los términos de excitación de $\pi-\pi^*$ entre la unión y la anti-unión de los orbitales moleculares⁹⁵.

En los espectros de la Figura 5. 18 b, se observa que se invierte la estructura de la banda de absorción, es decir, el hombro se convierte en pico y el máximo se transforma en hombro, y la intensidad de la banda de absorción, en general, disminuye al aumentar la concentración.

⁹³ G. Kumar, J. Thomas, N. George, P. Radkahrishnann. Phys Chem Glass. 41 (2000) 89

⁹⁴ M.M El-Nahass, Z. El-Gohary, H.S. Soliman. Opt Laser Technol. 35 (2003) 523

⁹⁵ A. Davidson. J Chem Phys. 77 (1982) 162

También se muestran un desplazamiento del pico más alto hacia el azul a una longitud de onda de 620 nm, mientras que el pico monómero o hombro se desplaza a 690 nm además. Así mismo, la absorbancia de las películas híbridas depositadas a concentraciones de Ts-CuPc: 2×10^{-5} , 4×10^{-5} , 6×10^{-5} , 9×10^{-5} , 1.5×10^{-4} y 2×10^{-4} M, revelan un incremento en la intensidad en el espectro de absorción cuando se incrementa la concentración del colorante en el baño de electrodeposición.

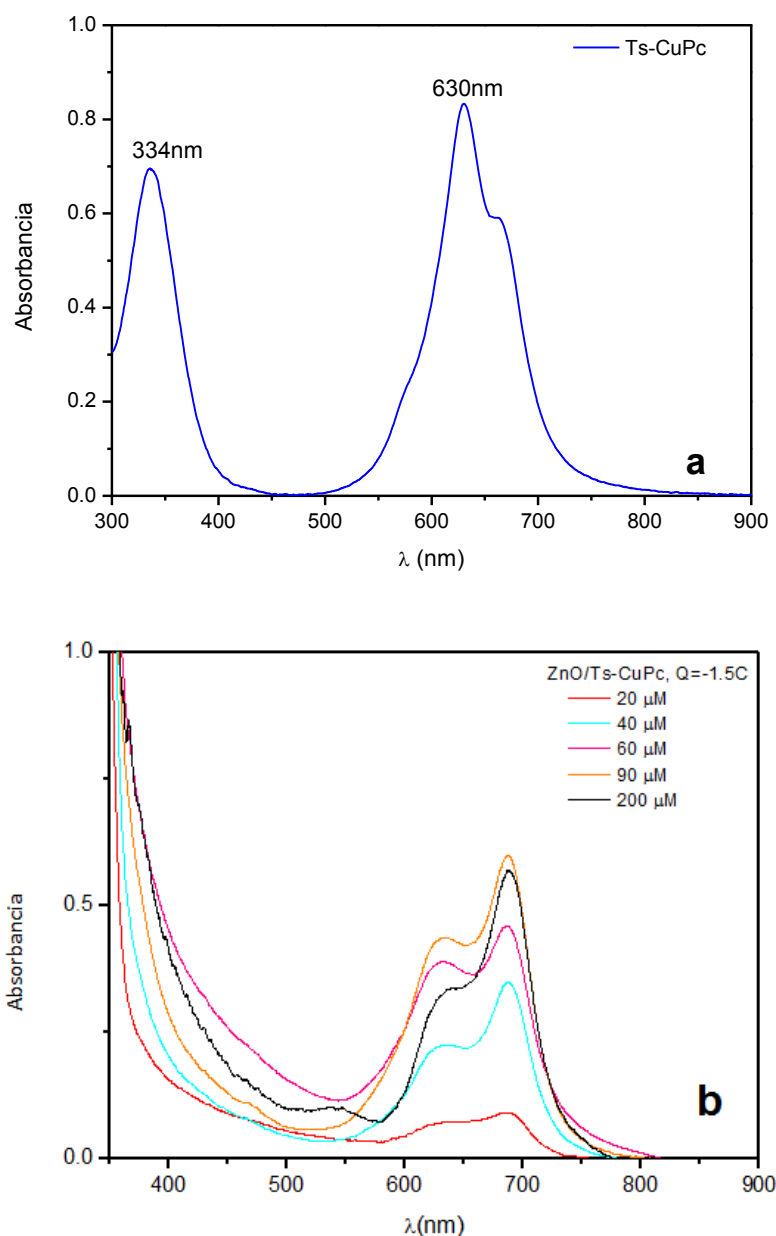


Figura 5. 18. Espectros de absorbancia de Ts-CuPc pura en disolvente acuoso y de las películas híbridas depositadas a -0.9 V y 70 °C con diferentes condiciones de colorante: b) [Ts-CuPc]= 2×10^{-5} , 4×10^{-5} , 6×10^{-5} , 9×10^{-5} y 2×10^{-4} M

Los picos de absorción en 630 nm y 690 nm demuestran la incorporación de dos monómeros de colorante en la estructura del ZnO, pero cuando la concentración de colorante en el electrodeposición es máxima 2×10^{-4} M existe una disminución de la intensidad de absorción en el primer pico de absorción, lo que indica la presencia de agregados de la moléculas de

colorante dentro de las capas cristalinas y algunos de estos no contribuyen a la absorción de luz.

5.3.6 Resultado del estudio de las propiedades cristalinas de las películas híbridas de ZnO/ Ts-CuPc mediante XRD

La Figura 5. 19 a, muestra los patrones de difracción de rayos x de las películas de ZnO/Ts-CuPc para concentraciones que van desde 1×10^{-5} hasta 2×10^{-4} M y la Figura 5. 19 b, hace énfasis en los patrones de difracción de las películas con concentraciones elevadas como 1×10^{-5} , 1.5×10^{-5} y 2×10^{-4} M. en ambas figuras se ve que las películas muestran una orientación cristalina preferencial en la dirección (002) además de picos de menor intensidad asociados a las direcciones (100) y (001). Por el otro lado cuando las concentraciones de las películas incrementan (Figura 5. 19 b) se puede observar que la dirección (002) tiende a desaparecer y aumenta la intensidad para las direcciones (100) y (001).

También, es posible observar en la Figura 5. 19 b, que la orientación preferencial (002) tiende a sufrir desplazamiento hacia la derecha, lo que indica que las películas sufren un cambio provocando una tensión de compresión en las muestras. Mientras que para concentraciones mayores a 1×10^{-4} M los patrones mostraron un desplazamiento hacia la izquierda lo que sugiere que a mayor concentración en el baño de electrolito las películas sufren deformaciones.

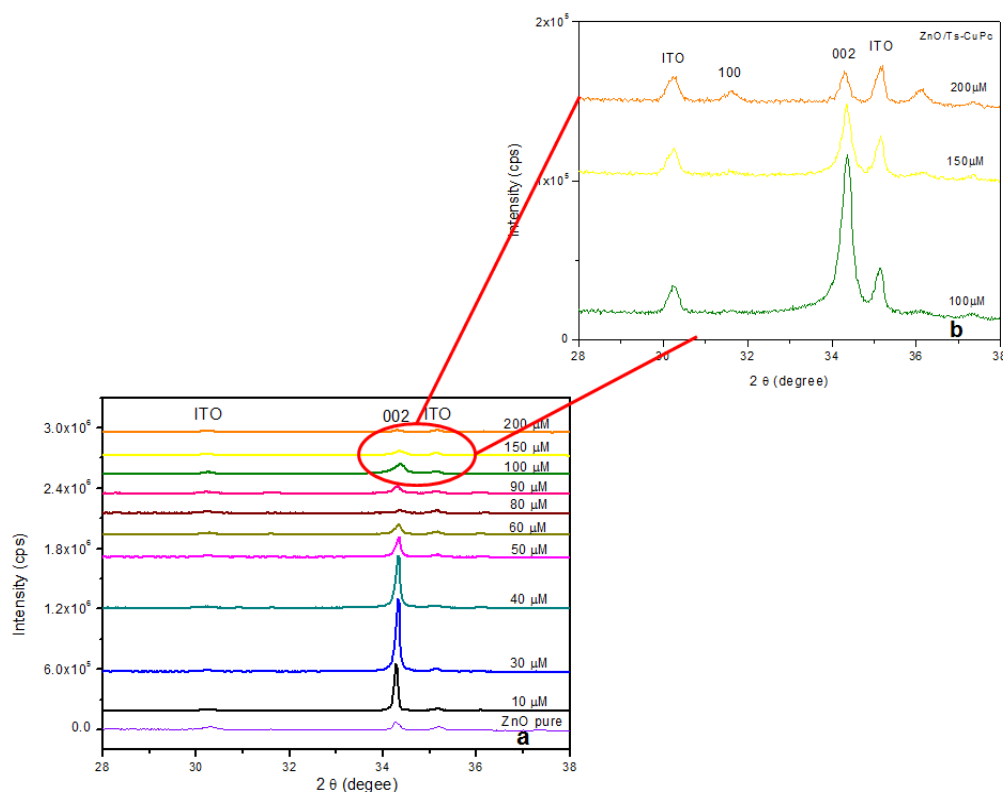


Figura 5. 19. Patrones XRD de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc depositadas con una concentración de [Ts-CuPc]= 1×10^{-5} M hasta 2×10^{-4} M, a 70 °C, -0.9 V y -1.5 C

Se realizó el estudio del tamaño de los cristales mediante el uso de la formula de Scherrer,

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM \times \cos(\theta)} \quad 5.4$$

En donde, β es el tamaño del cristal, k una constante, cuyo valor varía entre 0.9 y 1, que depende del instrumento de medida y la muestra, y que para nuestro caso es de 0.94, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es la posición del pico de difracción y FWHM es el ancho de la altura a la mitad del pico de difracción.

Los valores de β obtenidos para todas las concentraciones de colorante utilizadas se muestran en la Tabla 5. 1 y se representan en la Figura 5. 20 a, en donde se puede observar que el tamaño de los cristallitos disminuye a medida que la concentración de colorante en la película híbrida aumenta, hasta llegar a ser casi constante para concentraciones de colorante mayores a 1×10^{-4} M. Esto indica que a mayor concentración de colorante en la disolución se pueden incrementar su depósito sobre el ZnO y por lo tanto la capacidad de adsorción del colorante en la estructura del ZnO lo que se corrobora con los resultados de las morfologías estudiadas en el SEM. Sin embargo, cuando la concentración de colorante es mayor a 1×10^{-4} M se obtiene que el tamaño de los cristales sea mínimo, y existe un nuevo incremento del tamaño del grano cuando la concentración es de 2×10^{-5} M.

En la Figura 5. 20 b, representa la distancia entre los planos cristalinos (002) para cada una de las concentraciones del colorante. Se puede observar que la distancia entre los planos cristalinos (002) disminuye a medida que el tamaño de los cristales sufre un decremento. Por otro lado, cuando la concentración incrementa a partir de 1×10^{-4} M se puede apreciar un aumento en la distancia de los planos de reflexión que es causada por asociaciones de moléculas del colorante que se localizan en la superficie del ZnO.

Tabla 5. 1. Parámetros para la obtención del tamaño del grano

[Ts-CuPc]	FHWM	2 θ (°)	Intensidad del pico	Tamaño de grano (nm)
10	0,08	34,28	434579,17	965,40
20	0,10	34,29	188736,11	778,00
30	0,10	34,32	665705,42	761,74
40	0,11	34,32	467913,19	713,94
50	0,13	34,33	181063,08	604,71
60	0,15	34,33	456119,95	548,01
70	0,18	34,32	87669,984	454,73
80	0,18	34,36	24840,170	440,64
90	0,20	34,30	61815,687	409,73
100	0,29	34,35	84811,789	285,25
150	0,27	34,34	36800,871	306,68
200	0,23	35,14	21174,687	348,89

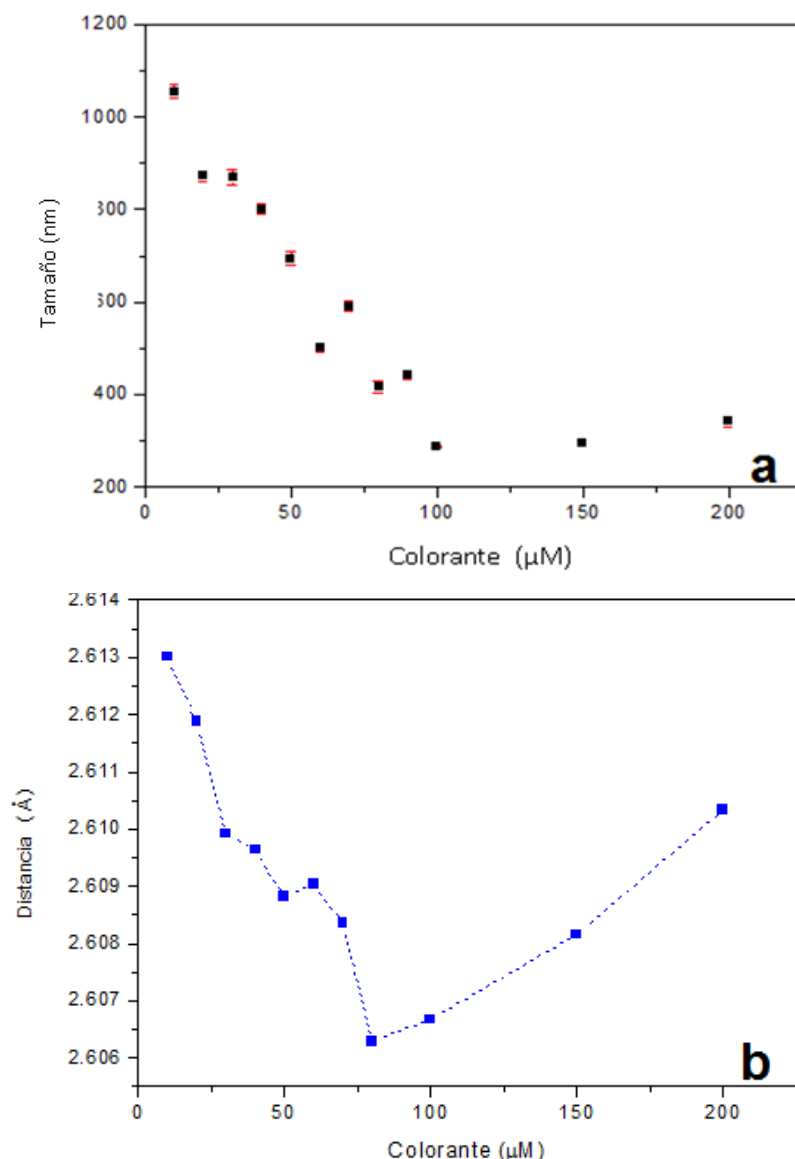


Figura 5. 20. a) Evolución del tamaño de cristales de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc depositadas a diferentes concentraciones de colorante. b) Variación de la distancia de separación de los cristales con diferentes concentraciones de colorante.

5.3.7 Caracterización eléctrica mediante la técnica de fotocorriente para las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc

La respuesta de fotocorriente mostrada en la Figura 5. 21 fue obtenida utilizando las siguientes concentraciones de Ts-CuPc: 3×10^{-5} , 4×10^{-5} , 7×10^{-5} y 1×10^{-4} M en el baño de electrolito. Los resultados mostraron dos bandas de fotocorriente, la primera centrada en 320 nm asociada con la respuesta del ZnO y la segunda centrada en 680 nm relacionada con el colorante debido a los monómeros del colorante.

La máxima intensidad de la fotocorriente se obtiene para una concentración de 4×10^{-5} M de colorante donde además se ve claramente la presencia del ZnO y del colorante. Indicando que este último no afecta considerablemente la superficie del óxido.

Además, la respuesta de fotocorriente ha demostrado que cuando se incrementa la concentración de colorante a 1×10^{-4} M tanto la contribución del ZnO como la del colorante desaparecen por completo. Estos resultados confirman la existencia de asociaciones de especies del colorante que cubren parcialmente la estructura de ZnO, las moléculas de colorante absorben la radiación, pero los portadores de carga se recombinan relajando el sistema, las radiaciones menores decaen y esto se ve por la ausencia de señal fotocorriente.

En la Figura 5. 22, se hace un estudio más profundo de la respuesta de fotocorriente utilizando un obturador, para las películas depositadas con una concentración de colorante de 3×10^{-5} M se obtiene como resultado que muestran una baja intensidad generada al excitar la película híbrida. También, es posible ver un pico de sobre corriente con la apertura del obturador, que es asociada a la lenta regeneración de la molécula del colorante oxidado después de una rápida inyección de ZnO, causada por el difícil acceso de los portadores redox del electrolito. Esto conduce a una recombinación de portadores de carga y por tanto a una respuesta de fotocorriente pequeña. Por otro lado, cuando no hay incidencia de la luz produce un pequeño pico catódico que representa la superficie desde el electrodo⁹⁶.

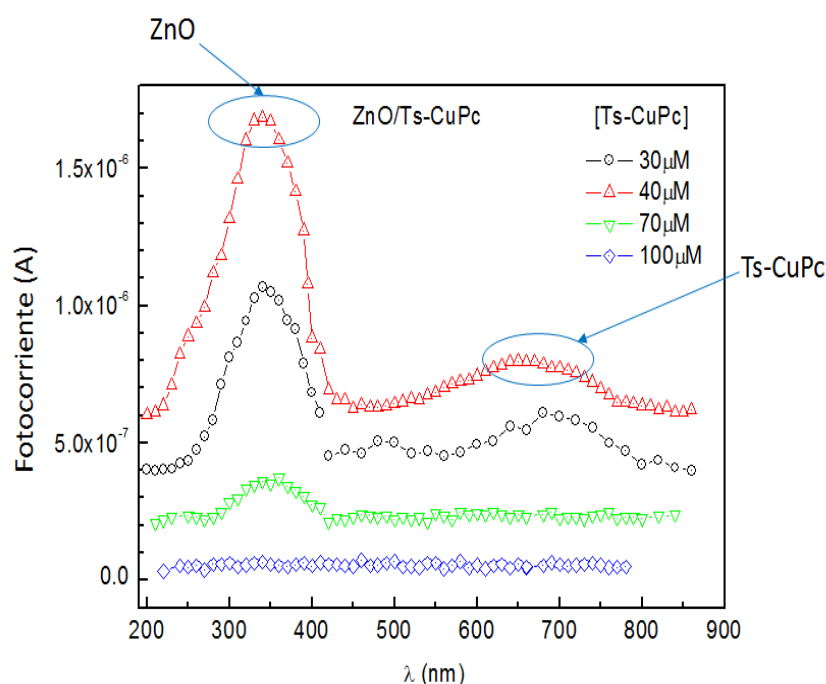


Figura 5. 21. Respuesta de fotocorriente de las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc depositadas con diferentes concentraciones de $[Ts-CuPc] = 3 \times 10^{-5}$ M, 4×10^{-5} M, 7×10^{-5} M y 1×10^{-4} M.

⁹⁶ L.M. Peter. Chem. Rev. 90 (1990) 753

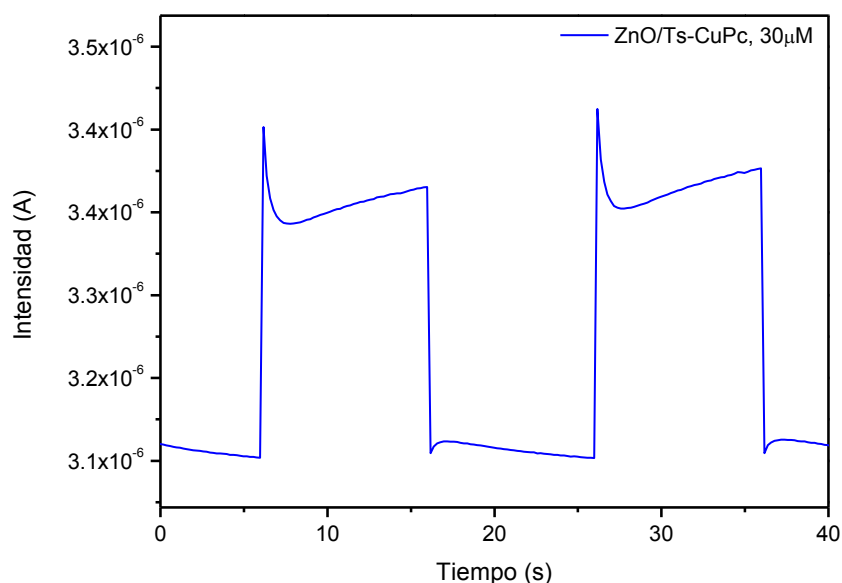


Figura 5. 22. Respuesta de fotocorriente con obturador para una película híbrida depositada con Ts-CuPc 3×10^{-5} M

5.4 Obtención y caracterización de las películas híbridas de ZnO/N719

Condiciones de crecimiento para el baño químico en el electrodeposito

Las películas híbridas de ZnO/N719 fueron tratadas mediante la adsorción del colorante sumergiendo las películas de ZnO en una disolución que contenía una concentración de 1×10^{-4} M de N719 en acetonitrilo por un periodo de 12 hasta obtener una tonalidad oscura en la película de ZnO.

Esto se llevó a cabo teniendo en cuenta los resultados de electrodeposito de ZnO con N719 en la misma disolución donde únicamente las películas presentaron un tono rosa pálido y al ser lavadas con agua perdían el colorante mostrando que no es posible obtener películas con una alta adherencia. Sin embargo, después de transcurridas 12 horas de inmersión se tiene una película de color rosa oscuro que es utilizado para realizar la caracterización fisico-química de las películas (Figura 5. 23).

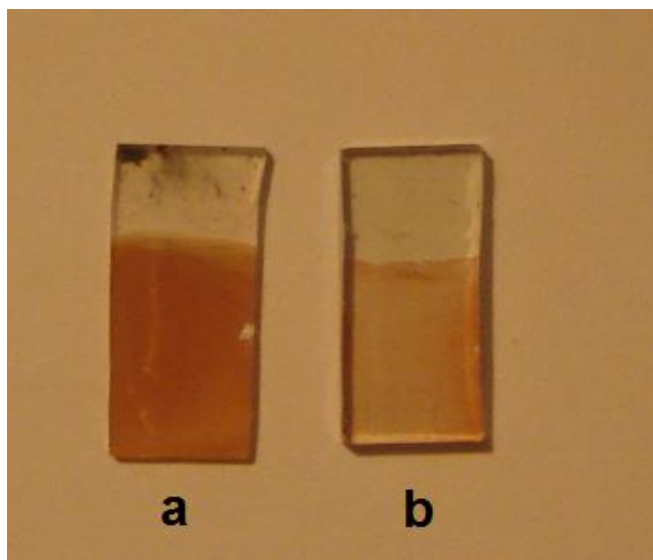


Figura 5. 23. Películas de ZnO con N719 obtenidas por dos métodos diferentes: a) Inmersión y b) Electrodeposición

5.5 Morfología de las películas híbridas de ZnO/N719

La Figura 5. 24, presenta la morfología de las películas obtenidas por los dos métodos utilizados, esto es, la Figura 5. 24 a, muestra la morfología de la película sumergida en una disolución que contenía una concentración de N719 1×10^{-4} M y la figura 20 b, muestra la superficie de las películas de ZnO/N719 crecidas mediante el método de electrodeposición catódico.

La Figura 5. 24 a, muestra una morfología que tiende a formar una superficie de columnas irregulares distribuidas aleatoriamente sobre la superficie del sustrato. También, se pudo observar que no es posible obtener una morfología en forma de grano debido a que el colorante no puede adherirse completamente en la estructura del ZnO y tiende a formar pequeñas acumulaciones de granos en lugares aleatorios del sustrato.

Por otro lado la Figura 5. 24 b, muestra la morfología de la estructura de una película de ZnO sumergida en una disolución de N719 1×10^{-4} M por un periodo de 12 horas continuas a temperatura ambiente, como resultado se puede apreciar claramente el cambio de la morfología. Esta estructura tiende a la formación una superficie ligeramente rugosa con grietas y a su vez forma aglomeraciones de granos redondos. En cambio, la estructura de fibras tiende a ser homogénea sobre toda la superficie del sustrato y se encontró que dentro de los granos de tamaño mayor hay pequeñas acumulaciones de granos porosos de diferentes tamaños (inserto) Figura 5. 24 a.

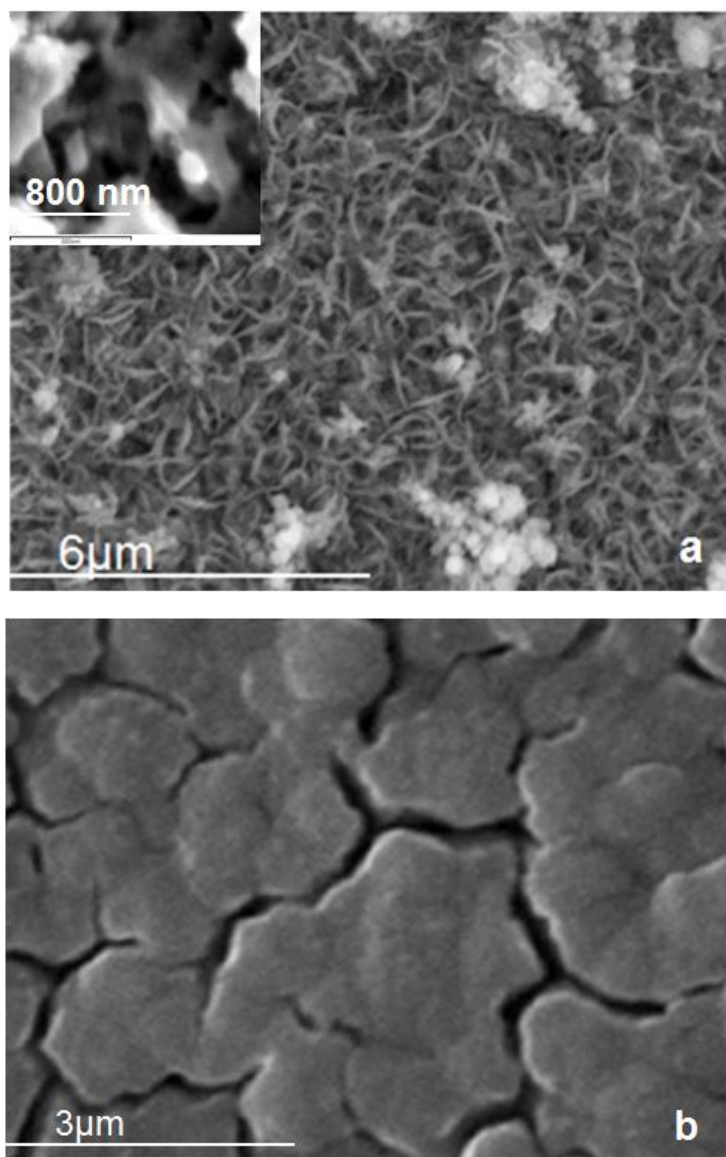


Figura 5. 24. Micrografías SEM de las películas híbridas de ZnO/N719 con diferente método de adsorción del colorante: a) Electrodeposición catódica y b) Inmersión en disolución con concentración de N719 1×10^{-4} M

5.6 Resultado del estudio de las propiedades ópticas de las películas híbridas de ZnO/ N719 mediante el efecto de transmisión y absorción

La Figura 5. 25, muestra el espectro de absorbancia del N719 en disolución acuosa y la Figura 5. 26, los espectros de transmitancia y absorbancia de una película híbrida de ZnO/N719 depositadas a -0.9 V y 70 °C con una concentración de colorante de N719 1×10^{-4} M.

El espectro de absorción de la Figura 5. 25 exhibe tres picos ubicados en 313, 393 y 533 nm que se deben a la transferencia de carga de los ligandos de la molécula.

Así λ_1 y λ_2 se relacionan con la transferencia de carga de los ligandos centrados que requieren una menor energía para transportar el electrón desde un nivel de energía π (nivel enlazante)- π^* (nivel anti-enlazante) debidos a los niveles de energía de traslape de los orbitales atómicos, y λ_3 representa la transferencia de carga del metal a la molécula en la transición $4d-\pi^*$, en donde se requiere de una mayor energía en eV para pasar del orbital atómico $4d$ del metal en este caso el Ru, que cuando absorbe energía pasa a un nivel anti-enlazante π^* de la molécula del ligando.

Por otro lado, la Figura 5. 26 muestra el espectro de transmitancia de la película híbrida de ZnO/N719, en donde se puede obtener un máximo de transmisión del 75 %. También se puede observar dos cambios de pendiente en la absorción uno asociado con el ZnO y el otro que es relacionado con al N719. En la Figura 5. 26 b, se ve la absorción de la película híbrida, el hombro ubicado en 502 nm y la contribución del ZnO representado por la primera curva gaussiana que esta aproximadamente en 400 nm.

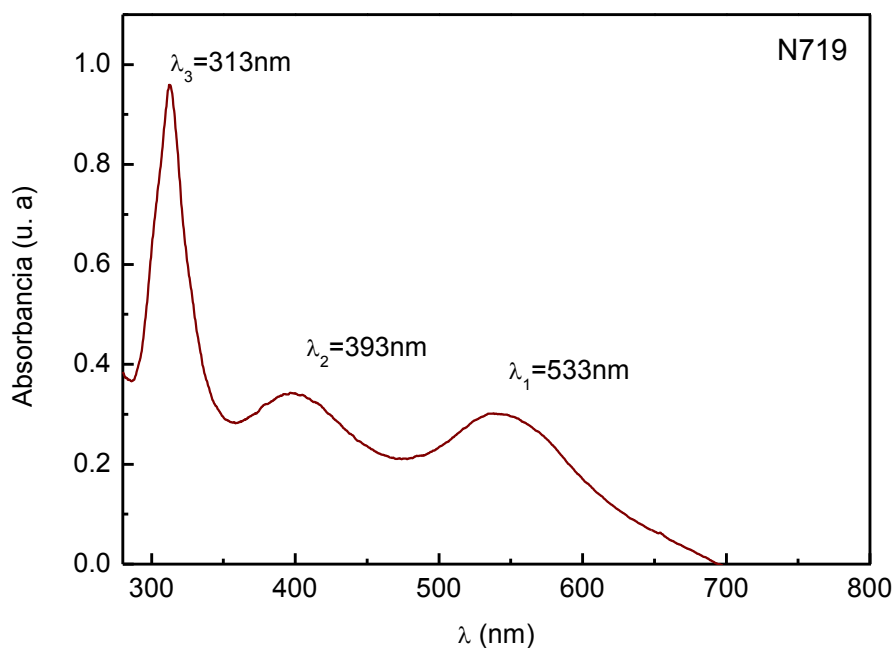


Figura 5. 25. Espectro de absorción de N719 puro en disolución acuosa

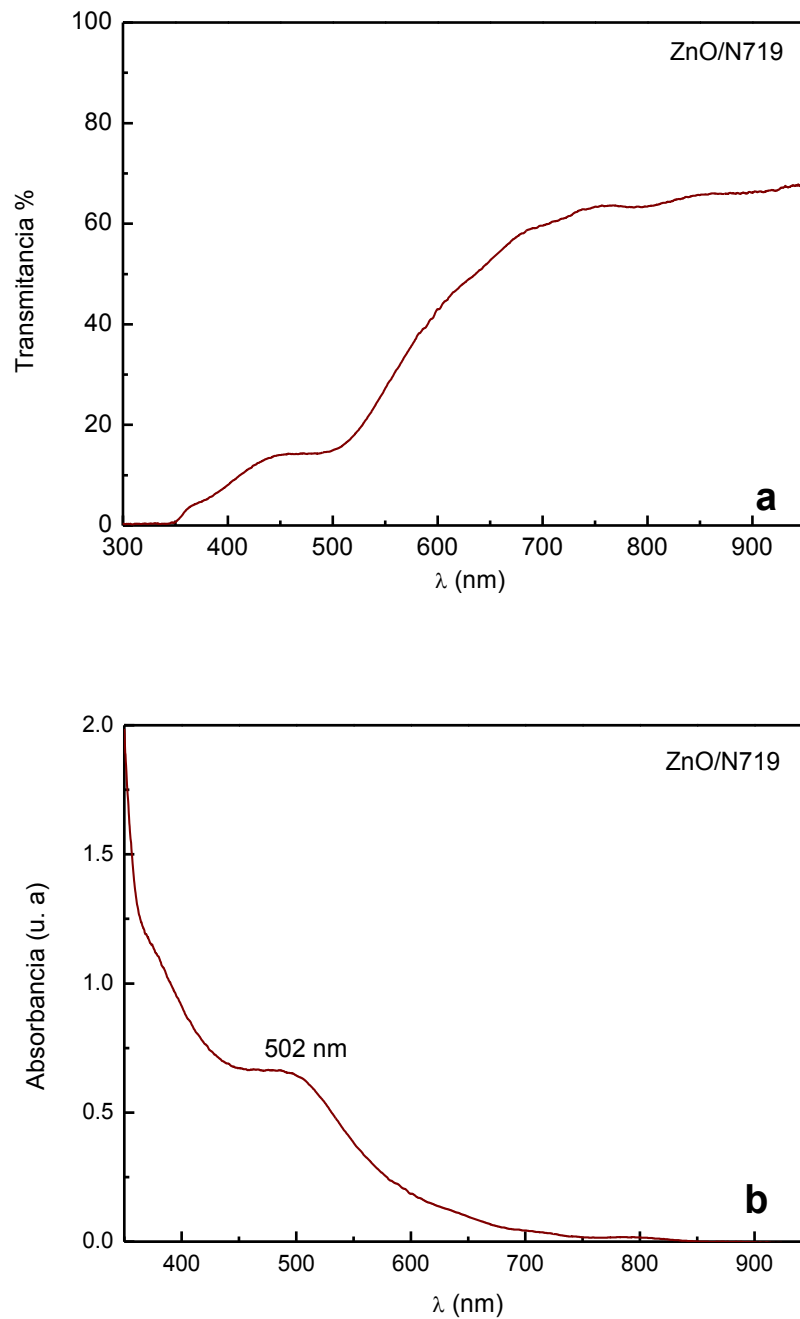


Figura 5. 26. Caracterización óptica utilizando el colorante N719.

a) espectro de transmitancia de las películas híbridas de ZnO/N719 y b) espectro de absorción de las películas híbridas de ZnO/N719

5.7 Estudio de la caracterización eléctrica mediante la técnica de fotocorriente para las películas híbridas de ZnO/N719

La respuesta de fotocorriente de la Figura 5. 27, se llevo a cabo mediante un obturador con un periodo de tiempo de 20 ms para abrir y cerrarlo, una longitud de onda fija de 460 nm establecida a partir del barrido de fotocorriente utilizando longitudes de onda desde 200 hasta 900 nm, mediante el cual se obtuvo una excitación de las moléculas del colorante a una longitud de onda de 460 nm.

Cuando la luz incide sobre la película se pueden observar picos anódicos que son asociados a la rápida excitación de las moléculas en el colorante. Sin embargo, la intensidad es baja y se debe a la morfología de la película Figura 5. 24 b, causando una disminución en la recombinación del par electrón-hueco impidiendo que los portadores de carga se muevan a través de la superficie debido a las fracturas y fronteras de grano, limitando la movilidad de los portadores. Así mismo, cuando no hay incidencia de luz se puede observar picos catódicos que son debidos a la lenta regeneración de la molécula en la estructura del colorante.

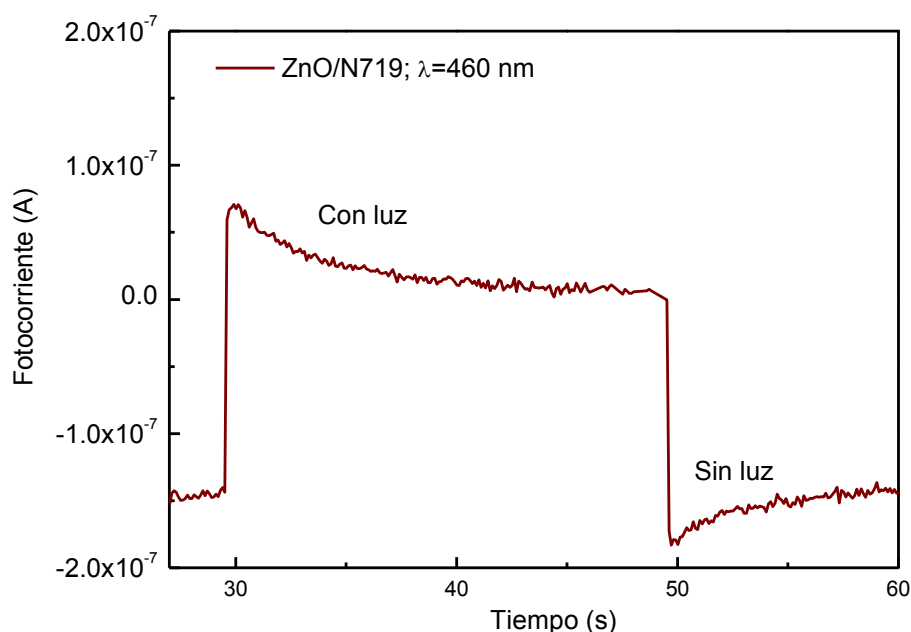


Figura 5. 27. Fotocorriente de una película híbrida de ZnO/N719 excitada con una longitud de onda de 460 nm

Capítulo 6

Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC), ZnO/Colorantes

Capítulo 6

6. Celdas solares de colorante (DSSC) a base de las películas híbridas de ZnO/Híbridos

Se muestra el desarrollo del prototipo de cada celda sensibilizada con colorante, es decir, las películas híbridas estudiadas se caracterizaron eléctricamente mediante las curvas de respuesta I-V, se analiza la eficiencia cuando son sometidas a radiación solar mediante el uso de un simulador solar.

6.1 Desarrollo del prototipo de DSSC para las películas híbridas de ZnO/Colorantes

El prototipo que se desarrolló en esta investigación se llevó a cabo teniendo en cuenta las investigaciones realizadas por Michael Grätzel y Brian O'Regan in 1991⁹⁷. El prototipo está compuesto por dos vidrios conductores uno llamado electrodo y el otro contraelectrodo.

El diseño del dispositivo mostrado en la Figura 6. 3, está formado por los siguientes componentes: un electrodo mostrado en la Figura 6.1, denominado receptor de la carga eléctrica que es generada por el colorante, está formado por la película delgada de ZnO recubierta por un compuesto que actúa de sensibilizador, en sí, el electrodo es la película híbrida de ZnO/Colorante obtenida anteriormente.

El área de incidencia de los fotones de la luz para el prototipo de esta investigación es de 0.5 x 0.5 cm. Previamente se hizo un orificio en una de las esquinas de la película con un diámetro de 0.8 mm mediante el uso de una broca especial para vidrio como lo muestra la Figura 6. 2, por este orificio posteriormente se incorpora el electrolito y forma parte del contraelectrodo que está compuesto por una capa delgada de Ácido Cloroplatínico Hexahidrato ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) disuelto en 2-propanol, sometido a un recocido por una 1 hora a 350 °C.

El electrolito, se preparó a partir de una disolución que contiene el par redox I^-/I_3^- en solvente orgánico y que cubre completamente la superficie interior del electrodo y el contraelectrodo. La disolución se preparó con una concentración de 0.05 M de yodo (I_2) y 0.5 M de yoduro de litio (LiI), en acetonitrilo.

El electrodo y el contraelectrodo, están unidos en forma de sándwich, por un termoplástico que funciona como sellador de la celda, es el encargado de unir el electrodo y el contraelectrodo, se funde con calentamiento a una temperatura menor de 100 °C, se colocan sobre una placa calefactora por un periodo de un minuto para así poder sellar la unión. El surlyn fue cortado con un área de 6 x 6 mm como se muestra en la Figura 6.1.

Una vez sellados se incorpora el electrolito de yodo/yoduro al área libre que hay entre el surlyn y los electrodos, este electrolito es introducido al

⁹⁷ B. O'Regan, M. Grätzel. Nature. 353 (1991) 737

vacio, utilizando accesorios del laboratorio. Cuando se ve que la superficie del colorante tiende a tomar un color amarillo que es referente al electrolito se sella el agujero con surlyn para evitar la rápida evaporación de este.

Para hacer las mediciones es necesario preparar un contacto metálico para conectar los electrodos de la DSSC con el equipo de medición. Los contactos fueron hechos poniendo en cada uno de los extremos de la superficie una cantidad suficiente de plata y posteriormente fueron secados a temperatura ambiente (Figura 6. 3).

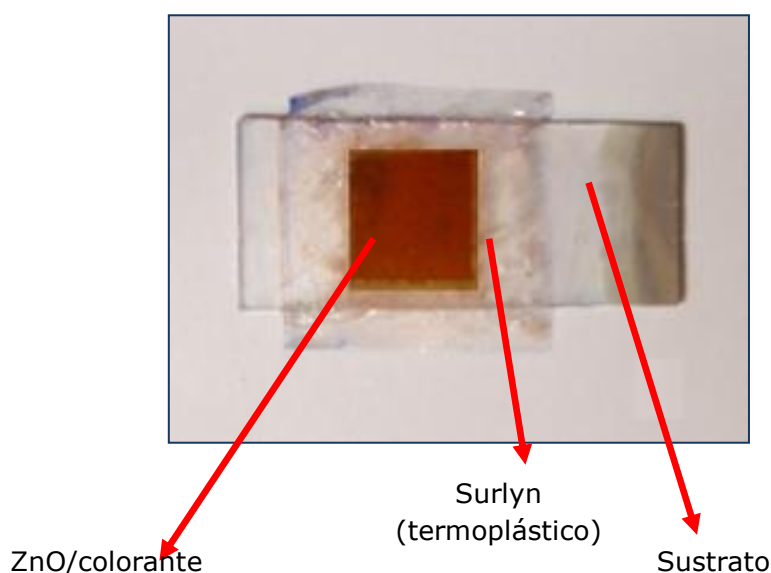


Figura 6.1. Electrodo de una DSSC con Surlyn



Figura 6. 2. Contraelectrodo de platino de una DSSC

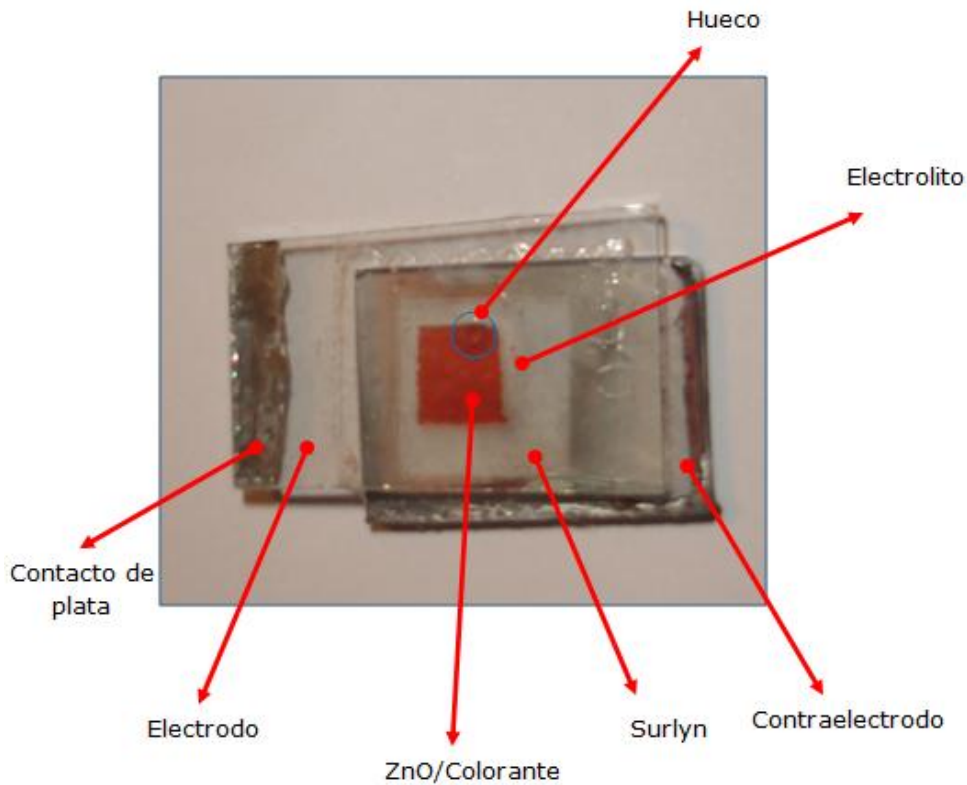


Figura 6. 3. DSSC prototipo final, basada en ZnO/Eosin-Y

6.2 Caracterización de las celdas solares con colorantes DSSC ZnO/Eosin-Y

La caracterización de las DSSC se realizó mediante el uso de un simulador solar de marca Sciencetech, model SCI 200, usando un estándar de calibrado AM 1.5 con iluminación solar simulada de 1000 W/m² y conectado al Autolab para obtener las curvas I-V para cada una de las películas híbridas.

6.2.1 Obtención de la eficiencia en las DSSC

Para calcular la eficiencia se utilizaron los datos de las curvas I-V obtenidos anteriormente, estas DSSC fueron analizadas sin y con excitación del simulador solar. La máxima eficiencia de conversión de incidencia de luz fue determinada a partir de los siguientes fundamentos teóricos.

Teniendo en cuenta que la eficiencia (η) de una celda es la relación entre la potencia eléctrica generada por unidad de área (W/m²) y la radiación solar incidente (W/m²) para obtenerla, podemos calcular la eficiencia con la siguiente fórmula:

$$\eta = J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot \frac{FF}{I_o} \cdot 100 \quad 6.1$$

Donde,

J_{sc} = la densidad de corriente en corto circuito (I_{sc} / A)

V_{oc} = Voltaje de circuito abierto

FF = Factor de llenado de la celda (en inglés llamado fill factor)

I_0 = Intensidad de la luz incidente

Por consiguiente el FF se puede determinar con la siguiente ecuación:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad 6.2$$

Donde,

P_{max} = Producto de la corriente y voltaje, donde la potencia de salida de la celda es máxima. Es decir, la mayor área del rectángulo que se puede obtener bajo la curva ($I_{max} \cdot V_{max}$)

I_{sc} = Corriente de corto circuito

V_{oc} = Voltaje de circuito abierto

A continuación se presenta como se determinó la eficiencia para cada una de las películas híbridas de los tres colorantes estudiados que constituyen la base del prototipo de una DSSC.

6.2.2 Respuesta de fotocorriente para las DSSC de ZnO/Eosin-Y

La Figura 6.4 muestra la respuesta de fotocorriente de una muestra de ZnO/Eosin-Y con y sin excitación, la línea negra indica el efecto que causa la excitación de material sensibilizado. La Figura 6. 5, muestra la respuesta de la DSSC solo cuando se hace incidir la radiación del simulador del prototipo sobre la base de ZnO/Eosin-Y, a partir de ésta se obtienen los parámetros de eficiencia del dispositivo y son: $I_{sc} = 3.57 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, $FF = -100 \%$, $V_{oc} = 0.48 \text{ V}$, para un área de 1 cm^2 y se obtuvo una eficiencia de $\eta = -1,73 \times 10^{-4} \%$.

Esta DSSC fue una de las primeras pruebas, la baja eficiencia se asoció a que el electrolito I^-/I_3^- fue evaporado debido al calentamiento que sufrió la DSSC en el proceso de ensamblaje. Se estudió la metodología y se desarrollaron DSSC empleando menos tiempo en el proceso de calentamiento tanto del Surlyn como también, en el sellado del agujero del contraelectrodo.

La Figura 6.6 muestra la respuesta de la DSSC de ZnO/Eosin-Y para el desarrollo de esta se cambiaron los tiempo de calentado tanto del Surlyn como del sellado del agujero. Se estableció que para el Surlyn se deja entre 45 segundo y 1 minuto calentando a 100°C y para el agujero 40 segundos. Los parámetros de eficiencia del dispositivo son: $I_{sc} = 1.60 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $FF = 40 \%$, $V_{oc} = 0.5 \text{ V}$, para un área de 1 cm^2 y se obtuvo una eficiencia de $\eta = 3.2 \times 10^{-4} \%$, los resultados muestran una mejora significativa aunque la eficiencia siga siendo baja

La eficiencia obtenida para estas celdas es muy baja y se asocia al proceso de flujo de electrones desde la banda LUMO del colorante cuando está por abajo de la banda de conducción del semiconductor (ZnO) por lo que el electrón no tiene la energía necesaria para atravesar la banda prohibida y llegar desde el HOMO hasta el LUMO del colorante quien es el encargado de pasar los electrones a la banda de conducción del ZnO.

Una posible explicación de la baja corriente generada es la siguiente: la presencia de un nivel intermedio denominado LUMO+1 que actúa como un nivel de estados energéticos mediante el cual se pueden inyectar más electrones que puedan transitar hasta el nivel LUMO y sean inyectados al semiconductor como se ve en la Figura 6. 7.

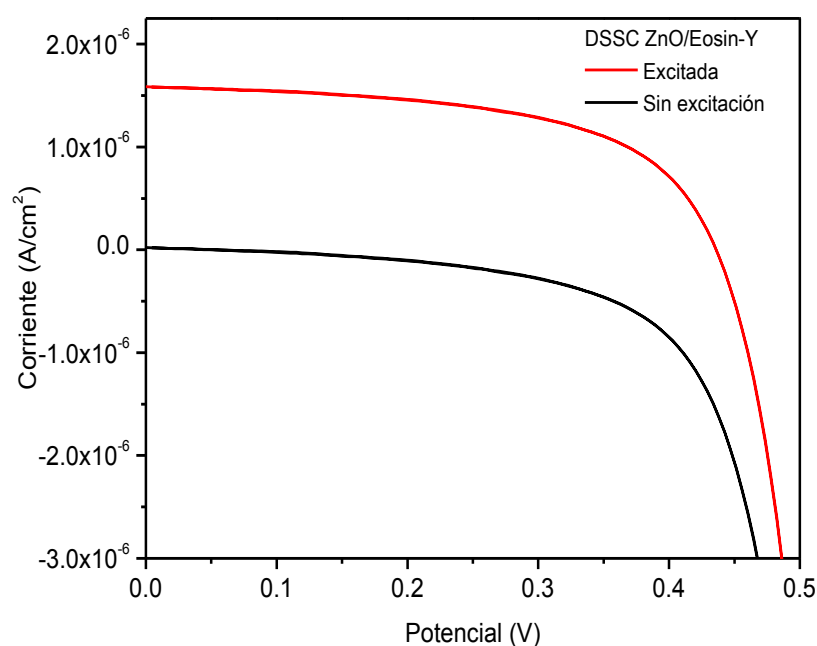


Figura 6. 4. Respuesta de fotocorriente para una DSSC de ZnO/Eosin-Y con y sin excitación.

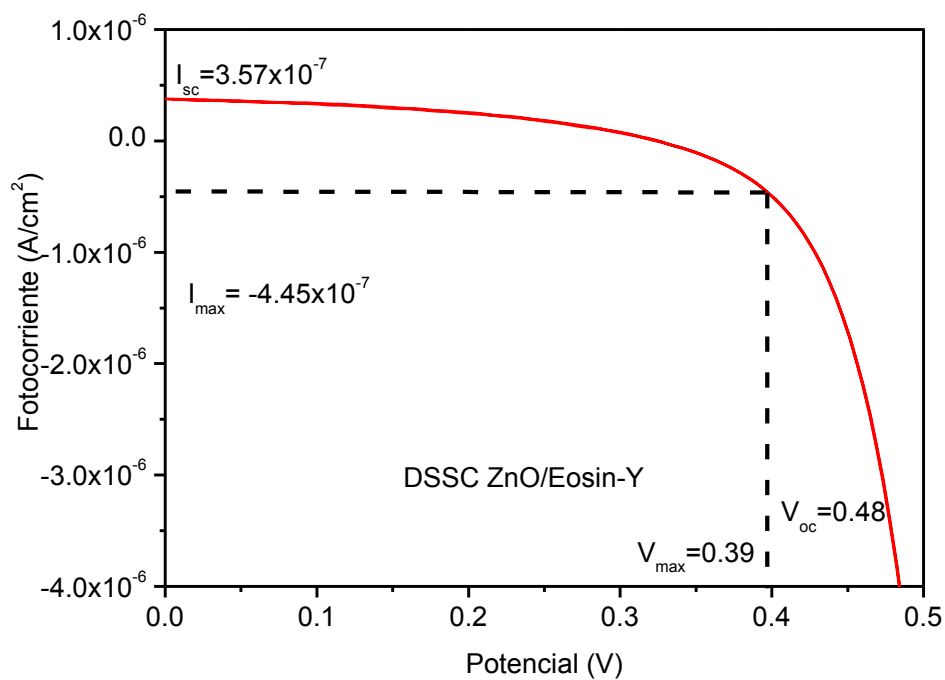


Figura 6. 5. Curvas de corriente vs potencial para una DSSC a base de Eosin-Y irradiada con un simulador solar AM 1.5 para la estimación de los parámetros de eficiencia (primer prototipo)

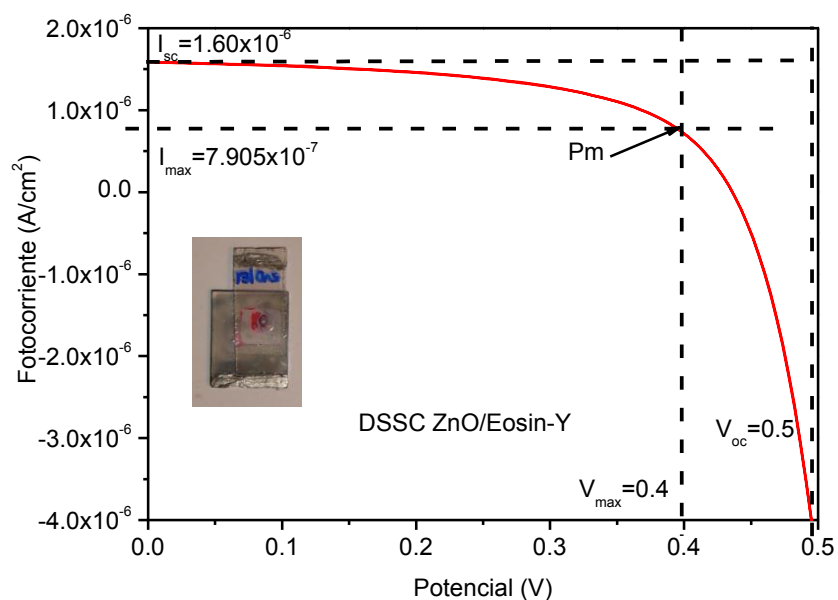


Figura 6. 6. Curvas de corriente vs potencial para una DSSC a base de Eosin-Y irradiada con un simulador solar a AM 1.5

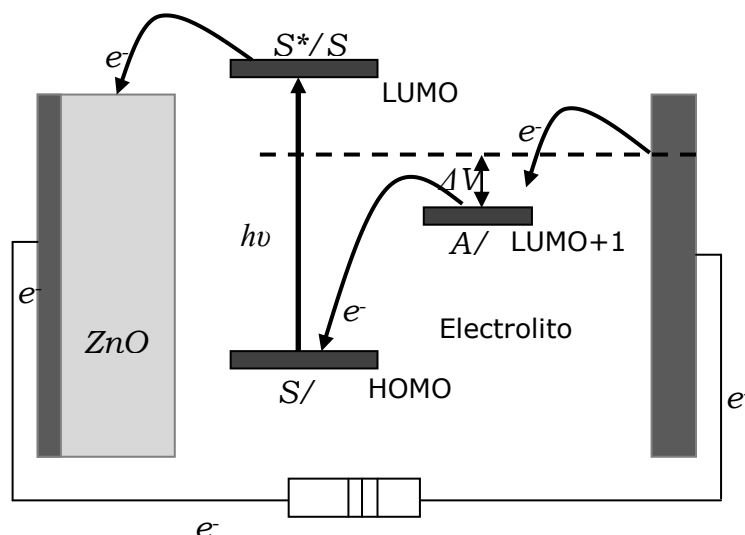


Figura 6. 7. Principio de operación de una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC)

Teniendo en cuenta la respuesta de fotocorriente obtenida y la explicación del mecanismo de la conversión de energía de la Figura 6. 7 se crecieron películas incrementando la carga aplicada a -4 C obteniéndose un espesor aproximado 1.5 μm . Con estos resultados se decidió realizar un estudio que consistió en depositar películas de ZnO sobre ZnO/Eosin-Y siguiendo la siguiente estructura ZnO/ZnO/Eosin-Y, con el fin de incrementar la eficiencia de las DSSC. Las películas de ZnO fueron depositadas empleando una disolución de 5×10^{-3} M de ZnCl_2 , 0.1 M KCl y Eosin-Y 1×10^{-4} M, a -0.9 V y 70 °C.

Para las películas de ZnO se realizaron dos experiencias utilizando las condiciones de crecimiento del capítulo 4 del ZnO, de la siguiente manera: se preparó una disolución con 5 mM de ZnCl_2 y 0.1 M de KCl en medio acuoso, a 70 °C y -0.9 V se depositó una película con -2 C, fue lavada y secada. Después, se utilizó la misma película de ZnO en una nueva disolución utilizando las mismas condiciones de disolución y se agregó una concentración de Eosin-Y 1×10^{-4} M hasta completar una carga de -2 C. Así mismo, en la Figura 6. 9 se muestra una DSSC obtenida con una capa de ZnO/Eosin-Y (Figura 6. 9 a) y una con ZnO/ZnO/Eosin-Y (Figura 6. 9 b) en donde se ve la diferencia de la tonalidad del colorante.

La Figura 6. 8 muestra la respuesta de fotocorriente de las nuevas DSSC, en donde se observa que la corriente tiene un incremento en 1×10^2 , obteniendo como resultado un valor de $I_{sc} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $FF = 40 \%$, $V_{oc} = 0.36$, el área de incidencia es: 1 cm^2 y se obtuvo una eficiencia de $\eta = 0.04 \%$.

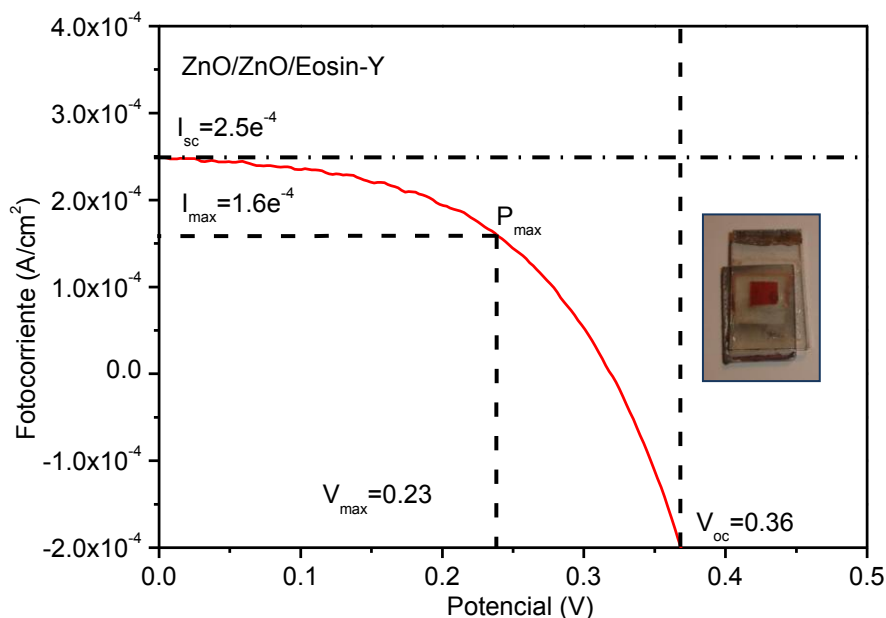


Figura 6. 8. Curvas de corriente Vs potencial para una DSSC de ZnO/ZnO/Eosin-Y irradiada con un simulador solar AM 1.5.

La Tabla 6. 1 describe los principales parámetros obtenidos de las celdas sensibilizadas con Eosin-Y de dos tipos de estructuras utilizadas. Las celdas obtenidas con una doble capa de ZnO mostraron un aumento de la corriente en un factor de 1×10^2 en comparación a las celdas depositadas con una sola capa de ZnO cuando es utilizado Eosin-Y como colorante.

Tabla 6. 1. Parámetros de funcionamiento para las DSSC bajo diferentes condiciones

Muestra	$J_{sc} \text{ (A/m}^2\text{)}$	$V_{oc} \text{ (V)}$	$FF \text{ (\%)}$	$\eta \text{ (\%)}$
ZnO/Eosin-Y *	3.57×10^{-3}	0.48	-100	$-1,7 \times 10^{-4}$
ZnO/Eosin-Y **	0.016	0.50	40	3.2×10^{-4}
ZnO/ZnO/Eosin-Y	2.5	0.36	40	0.04

* DSSC, primeras muestras realizadas

** DSSC con parámetros de ensamble determinados

Para mejorar el rendimiento de las DSSC, se analizó el método usado para la fabricación del contraelectrodo. Debido a que la capa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no era completamente homogénea afectaba a su conductividad limitando la transferencia de electrones. Se decidió modificar el contraelectrodo depositando una capa de platino de 100 nm de espesor con la técnica sputtering como lo muestra la Figura 6. 9. La Figura 6. 9 a, muestra las DSSC de ZnO/Eosin-Y con el nuevo método de electrodo de platino, a su vez, se muestra en la Figura 6. 9 b, una DSSC con la nueva estructura que fue detallada anteriormente ZnO/ZnO/N719.

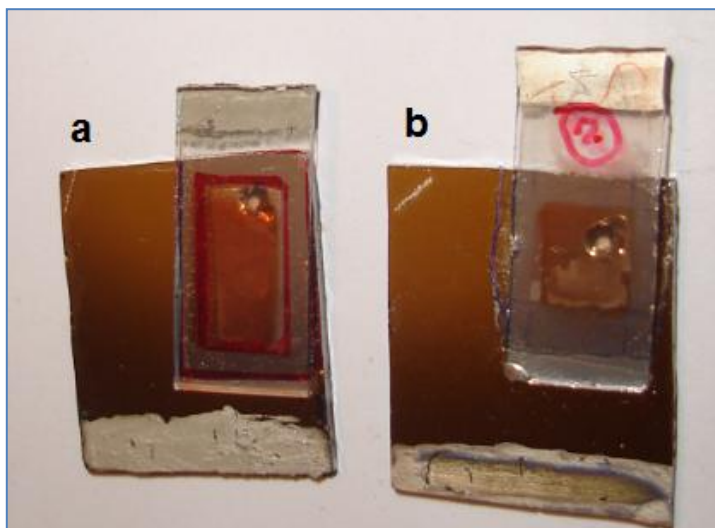


Figura 6. 9. Prototipo de DSSC con nuevos contraelectrodo de platinos por sputtering con diferente estructura. a) ZnO/Eosin-Y y b) ZnO/ZnO/Eosin-Y

La Figura 6. 10, muestra la curva I-V para una DSSC de ZnO/ZnO/Eosin-Y utilizando el electrodo de platino (sputtering), en donde los resultados son los siguientes: $I_{sc} = 3.23 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $FF = 47 \%$, $V_{oc} = 0.56$, el área de incidencia es: 1 cm^2 y se obtuvo una eficiencia de $\eta = 0.8 \%$.

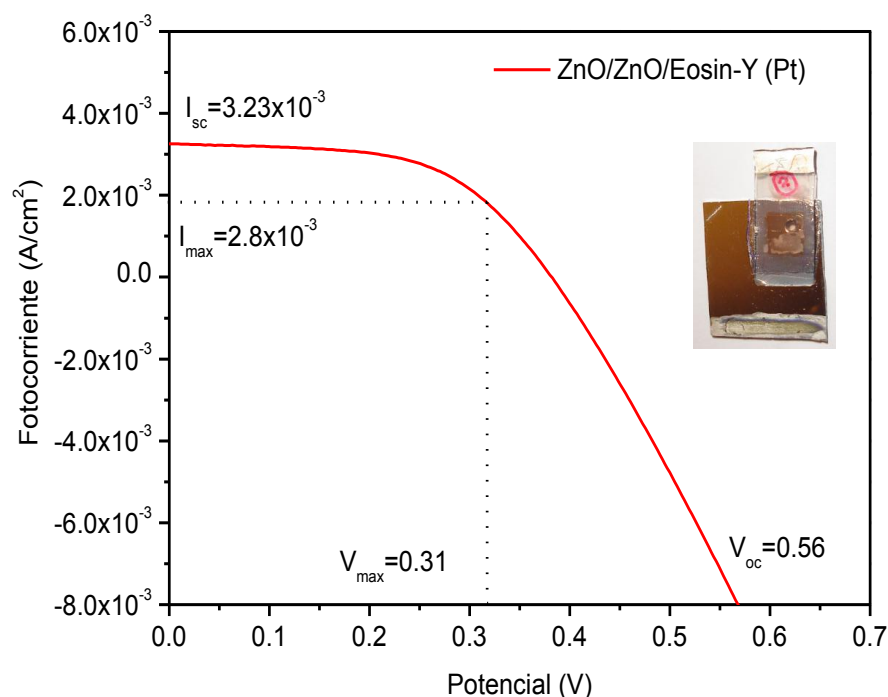


Figura 6. 10. Curvas de corriente Vs potencial para una DSSC de ZnO/ZnO/Eosin-Y con electrodo de platino (sputtering)

En la Tabla 6. 2, se hace un resumen de las condiciones para cada una de las DSSC de ZnO/Eosin-Y que fueron desarrolladas. Como se puede observar una mejora de la eficiencia en este tipo de DSSC fue obtenida modificando y mejorando los parámetros de ensamblaje del prototipo así como también se mejoro la morfología de las películas híbridas de ZnO/Eosin-Y mediante el proceso de electrodeposición catódica.

Tabla 6. 2. Eficiencia del prototipo de una DSSC realizada con ZnO y Eosin-Y

Muestra	J_{sc} (A/m ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
ZnO/Eosin-Y *	3.5×10^{-3}	0.48	-100	$-1,7 \times 10^{-4}$
ZnO/Eosin-Y **	0.016	0.5	40	3.2×10^{-4}
ZnO/ZnO/Eosin-Y	2.5	0.36	40	0.04
ZnO/ZnO/Eosin-Y (Pt)	32.3	0.56	47	0.8

6.3 Resultados y caracterización de las celdas solares con colorantes DSSC de ZnO/Ts-CuPc

Las películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc fueron estudiadas mediante cálculos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) utilizando las aproximaciones PBE-GGA (Perdew-Burke-Erzenhof-

* DSSC, primeras muestras realizadas

** DSSC con parámetros de ensamblaje determinados

Generalized Gradient Approximation), los resultados se muestran en la Figura 6. 11⁹⁸.

Los estudios mostraron que el LUMO del Ts-CuPc aparece dentro del gap de la nanoestructura, por lo cual la posibilidad de que exista una transferencia de carga directa entre el donante y el receptor es muy baja. Así mismo, el nivel LUMO+1 aparece casi al mismo nivel en el que se encuentra la banda de conducción del semiconductor el ZnO, lo que sugiere que, si existe alguna transferencia de carga aunque debe ser muy pequeña para atravesar el nivel de excitación molecular LUMO+1.

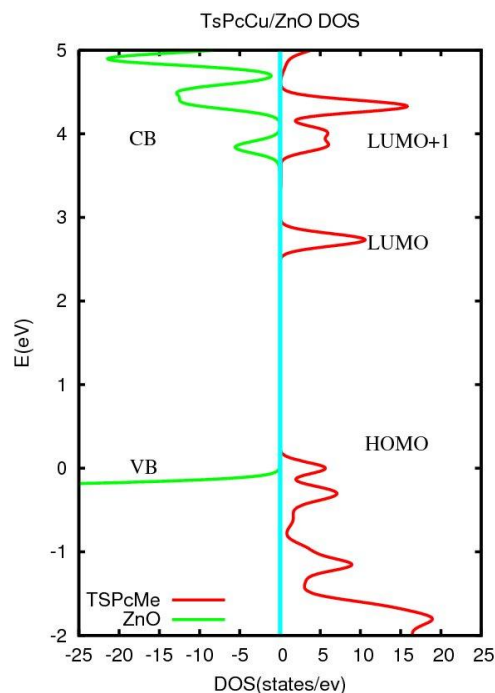


Figura 6. 11. DFT densidad previa de estados para un sistema híbrido en el caso del ZnO/Ts-CuPc.

Teniendo en cuenta los resultados del estudio DFT, se decidió continuar el análisis de dispositivos con el colorante a base de un nuevo metal. Se selecciono el colorante N719 para realizar nuevos estudios debido a que el potencial de oxidación de estos complejos es catódicamente desplazado, lo que aumenta la reversibilidad del par rutenio I3-/I-, dando lugar a una mejora en la estabilidad del sistema, logrando que ninguna reacción química neta se produzca dentro de una DSSC.

6.4 Respuesta de fotocorriente para las DSSC de ZnO/ZnO/N719

Las películas de ZnO utilizadas para este colorante se depositaron teniendo en cuenta los resultados anteriores de la eficiencia que se obtuvo al

⁹⁸ B. Marí, M. M. Moya, K. C. Singh, M. Mollar, P. Palacios, E. Artacho, P. Wahnón. Journal of Electroanalytical Chemistry. 653 (2011) 86.

incrementar el espesor de la capa. Por lo cual, todas las películas utilizadas en este apartado se utilizaron con una concentración de 5 mM de ZnCl_2 y 0.1 M de KCl, a 80 °C y -0.9 V. El proceso consistió del electrodeposición en dos etapas: la primera una capa de -2 C de espesor. En la segunda se mantuvo las condiciones de crecimiento del ZnO y se depósito utilizando una nueva disolución hasta completar -2 C.

La respuesta de fototcorriente de la Figura 6. 12 muestra el comportamiento de la DSSC para una estructura de ZnO/N719, en donde se la eficiencia claramente se ve afectada por la estructura de la película híbrida. Los resultados obtenidos para estas muestras son los siguientes un valor de $J_{sc} = 1 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$, $FF=21\%$, $V_{oc}=0.9$, el área de incidencia es: 1 cm^2 y se obtuvo una eficiencia de $\eta = 0.2 \%$.

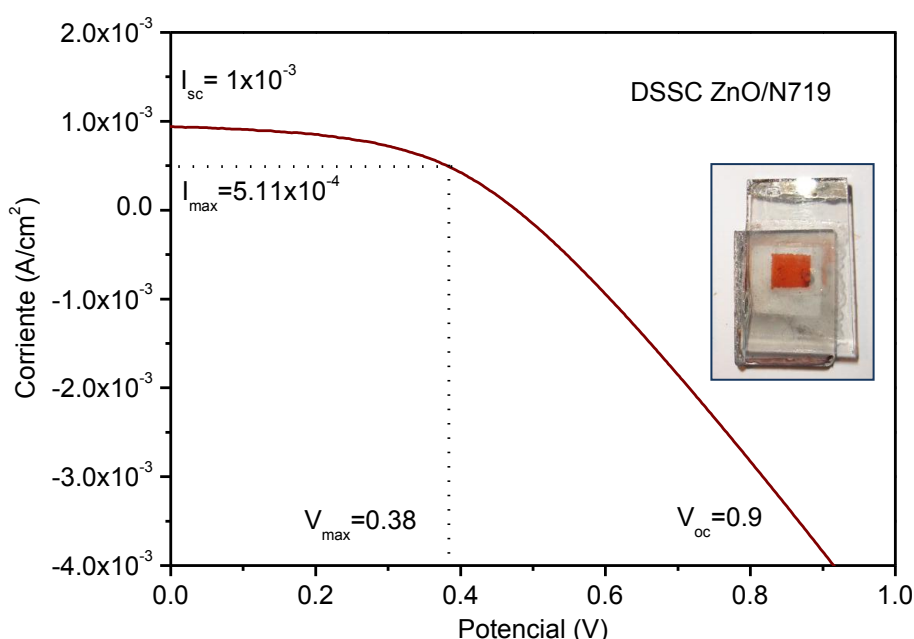


Figura 6. 12. Curvas de corriente Vs potencial para una DSSC de ZnO/ N719 con un simulador solar a AM 1.5 (línea roja)

La Figura 6.13, muestra el espectro de corriente de las DSSC crecidas con el colorante N719. La nueva estructura del dispositivo se distingue debido a que se utilizó una doble capa de ZnO, ZnO/ZnO/N719. Los resultados obtenidos para estas muestras son los siguientes un valor de $I_{sc} = 7.7 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $FF=43 \%$, $V_{oc}=0.58$, el área de incidencia es: 1 cm^2 y se obtuvo una eficiencia de $\eta = 1.67 \%$. Se puede observar que al modificar la estructura del semiconductor, se puede incrementar la eficiencia como fue visto para el caso de las DSSC de ZnO/ZnO/Eosin-Y.

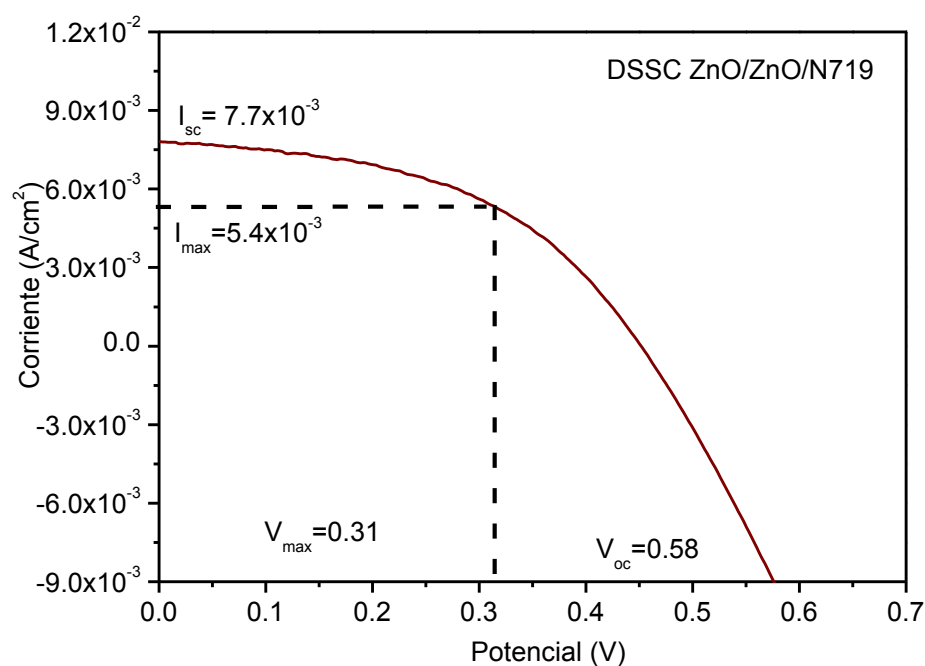


Figura 6. 13. Curvas de corriente Vs potencial para una DSSC de ZnO/N719 irradiada con un simulador solar AM 1.5

En la Tabla 6. 3, se hace un resumen de las celdas demostrando una vez más que la eficiencia al usar una doble capa de depósito de ZnO incrementa, además de que el colorante N719 tiene beneficios para la DSSC los electrones pueden alcanzar la energía necesaria para atravesar la banda de energía prohibida generando un flujo de corriente que se ve reflejado en estas DSSC

Tabla 6. 3. Eficiencia del prototipo de una DSSC realizada con ZnO y N719

Muestra	J_{sc} (A/m ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
ZnO/N719	0.001	0.9	21	0.2
ZnO/ZnO/N719	0.007	0.58	43	1.6

A diferencia de las celdas solares convencionales de tipo p-n, una DSSC no involucra un proceso de recombinación de electrones entre huecos y electrones, esto es debido a que los electrones son inyectados desde el colorante hasta llegar al semiconductor de este modo es imposible tener la formación de un hueco en la banda de valencia del semiconductor haciendo que el transporte de los electrones suceda en el semiconductor.

Capítulo 7

Conclusiones

Capítulo 7

7. Conclusiones

La optimización del método y la determinación de los parámetros de crecimiento de las películas establecidas en esta tesis permitieron llevar a cabo la fabricación de nuevos materiales híbridos para su aplicación en el desarrollo de un prototipo de DSSC.

La caracterización de las películas híbridas permitió establecer las mejores propiedades físicas, químicas y eléctricas de las películas híbridas para cada uno de los colorantes que fueron estudiados.

Los principales resultados describen:

➤ **Condiciones de crecimiento que condicionan la estructura de las películas de ZnO con cloruros**

Se puede obtener una estructura cristalina para las películas delgadas de ZnO cuando los parámetros de crecimiento de depósito son: -0.9 V, 70-80 °C, -1 C, ZnCl₂ 5 mM y 0.1 KCl. Las micrografías del SEM muestran que es posible tener una capa de columnas hexagonales de un tamaño aproximado a 200-300 nm que recubre homogéneamente la superficie del sustrato. Esto solo puede ser posible cuando el electrolito es medio acuoso. Concluyendo, el crecimiento de una estructura hexagonal es dependiente del medio del electrolito, así como también, de la concentración de los precursores. Estos resultados concuerdan con los resultados de XRD. Es posible tener una alta cristalinidad en las películas depositadas a 70 °C en donde se obtuvo la orientación preferencial cristalográfica en (002) que es presentada por la estructura wurtzita del ZnO.

➤ **Condiciones de crecimiento que condicionan la estructura de las películas de ZnO con nitratos**

Para el caso de las películas de ZnO utilizando Zn(NO₃)₂ como precursor, es posible obtener nuevas estructuras hexagonales cuando las condiciones de crecimiento son: -0.9 V, 60-70 °C, -1 C, Zn(NO₃)₂ 5 mM y 0.1 KNO₃. A su vez una de los resultados que más llamaron la atención es la posibilidad de obtener columnas hexagonales huecas cuando la carga acumulada de la película se incrementa a -4.5 C, esta nueva estructura abre un camino hacia las nuevas investigaciones para aplicaciones fotovoltaicas con colorantes, debido a que los huecos de las nanocolumnas pueden ser rellenas por el colorante generando una mayor área de sensibilización expuesta a los fotones.

➤ ***Condiciones de crecimiento que condicionan la estructura de las películas de ZnO/colorantes***

Películas de ZnO/Eosin-Y

Para el crecimiento de las películas de ZnO/colorantes se tomaron las condiciones de crecimiento del ZnO depositado con cloruros, debido a su homogeneidad en la estructura. Es posible obtener películas híbridas de ZnO/Eosin-Y con las siguientes condiciones de crecimiento 70 °C, -0.9V, -1 C y 1×10^{-4} M Eosin-Y. Los resultados del EDS y SEM mostraron la efectiva incorporación del Eosin-Y en la estructura cristalina del ZnO, lo que dio como resultado una película altamente porosa y homogénea orientada preferencial en (002) a lo largo del eje-c. Estas películas porosas pueden ser utilizadas en próximas investigaciones, como estructuras esponjas para el uso de nuevos colorantes, mediante la “descarga” del Eosin-Y dejando los poros abiertos y disponibles para la incorporación de las moléculas de un nuevo colorante con el fin de obtener una alta generación de portadores de carga en la superficie del electrodo para las DSSC.

Películas de ZnO/Ts-CuPc

Fue posible depositar películas híbridas de ZnO/Ts-CuPc mediante la técnica de electrodeposición catódica, sin embargo los resultados de la morfología no fueron los esperados. No se encontró una morfología lo suficientemente porosa en comparación con la morfología de las películas de ZnO/Eosin-Y. Se demostró, que la morfología es dependiente de la concentración y se puede modificar tanto sus propiedades ópticas como eléctricas.

La respuesta de fotocorriente solo es posible cuando la película híbrida tiene una concentración de Ts-CuPc 3×10^{-5} M sin embargo, la corriente generada no es suficiente para ser utilizada en un prototipo de DSSC, por este motivo en esta investigación no se desarrollaron prototipos de DSSC ZnO/Ts-CuPc porque fue descartada como una opción después de analizar los resultados de fotocorriente.

Sin embargo, para saber el porqué de la baja repuesta del colorante se hicieron los cálculos teóricos de la teoría funcional de la densidad (DFT) con el propósito de entender las propiedades optoelectrónicas de las películas híbridas. Los resultados mostraron que el nivel LUMO aparece dentro de la banda prohibida nanoestructurada, por lo que una transferencia de carga entre el donante y el aceptor no es posible. El nivel LUMO+1 aparece casi al mismo nivel de energía de banda de conducción de ZnO. Con este nuevo nivel es posible obtener una transferencia de carga, pero aun así no es significativa para su aplicación.

Películas de ZnO/N719

El crecimiento de películas de ZnO/N719 mediante la técnica de electrodeposición catódica no tuvo buenos resultados, por esta razón se decidió cambiar el método de depósito del colorante en las películas. Los resultados fueron mejores al utilizar la técnica de sumergido del ZnO en una disolución de N719 con una concentración de 1×10^{-4} M logrando la absorción del colorante en el ZnO. Los resultados se perfeccionaron cuando se incrementó el espesor de las películas de ZnO a -4C . Estas películas fueron aptas para su implementación en DSSC.

Los resultados de las DSSC fueron satisfactorios para las películas de ZnO/N719 utilizando el contraelectrodo de platino, en donde se obtuvo una eficiencia $\eta = 1.7\%$ comparada el $\eta = 0.8\%$ para las DSSC utilizando ZnO/ZnO/Eosin-Y. En comparación con las eficiencias encontradas en la literatura de 2.4% , los resultados obtenidos en esta investigación, puede ser un buen inicio para ser estudio de mejoras. Los problemas asociados a estos resultados como que el electrolito I^-/I_3^- es volátil cuando se calienta, abren nuevas líneas de investigación debido a que las DSSC están sometidas a calentamiento durante todo su proceso de desarrollo y caracterización haciendo que la cantidad de electrolito que se ha introducido en la DSSC no tenga el efecto redox esperado disminuyendo el rendimiento de las películas.

Las investigaciones futuras

En esta investigación, se logró obtener materiales híbridos con propiedades físico-químicas modificables, mediante el uso de técnicas de bajo costo como el electrodeposición catódica. La capacidad para modificar las propiedades físico-químicas de los materiales dependerá de las necesidades de la aplicación en las diferentes líneas de investigación:

1. El desarrollo de columnas huecas de ZnO en esta tesis, puede ser explorado con profundidad, una aplicación para estas nanoestructuras es su uso como semiconductores en DSSC. Se puede lograr mediante el estudio del efecto de absorción de otros tintes sobre la nanoestructura con el fin de aumentar la eficiencia y aumentar la vida útil de tal dispositivo.
2. Uno de los componentes esenciales para el funcionamiento de un DSSC es el electrolito. Hasta ahora las bajas eficiencias están atribuidas con su volatilidad. Una nueva posibilidad se abre con la posibilidad de utilizar electrolitos sólidos, Jihuai Wu et al., e incorporarlos en los nuevos dispositivos con el fin de incrementar su vida útil.
3. El trabajo de esta tesis fue el desarrollo de películas nanoestructuradas de óxidos semiconductores en el laboratorio. Como primer paso, se utilizaron estos materiales

híbridos para el desarrollo de un prototipo de DSSC con compuestos orgánicos. Hasta el momento, los tintes usados seleccionados no se han utilizado con los depósitos de películas de ZnO. Una segunda parte de esta investigación, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, es la aplicación de estas estructuras con nuevos tintes con el fin de incrementar el área efectiva de generación de portadores.

4. Uno de los principales factores en esta tesis que abre una nueva investigación, es la estimación de tamaño de poro de las nanoestructuras de las películas híbridas de ZnO/eosina-Y mediante la técnica de ángulo pequeño de rayos X (SAXS, por sus siglas en inglés) para el propósito de controlar la cantidad de colorante que se incorpora en el estructura de ZnO.
5. Asimismo, las propiedades físico-químicas de las películas híbridas puede mejorarse mediante el control del tamaño de poro utilizando Eosina-Y o surfactantes durante el proceso de electrodeposición.

Chapter 7

Conclusions

Capítulo 7

7. Conclusions

The thesis describes growth methods and characterization of the ZnO thin films and ZnO/dye hybrid thin films by using the cathodic electrodeposition technique.

The optimization of the method and the thin film growth parameters defined in the thesis made possible the development of new hybrid materials for DSSC prototypes. Moreover, the hybrid thin films characterization gave the possibility to improve its physic, chemical and electric properties for each dye, that was in that work studied.

The main results described:

Growth conditions for the thin film ZnO structures by means of chlorides.

A crystalline structure for a thin film of ZnO was with the following growth parameters achieved: -0.9 V, 70 - 80 °C, -1 C, ZnCl₂ 5 mM y 0.1 KCl. The SEM micrographs showed a hexagonal columns layers, which coats homogeneous the substrac surface. Those hexagonal columns had an aproximate size between 200 and 300 nm. That configuration on the crystalline structure could be only with an electrolyte in aqueous solvent achieved. For those reasons, it was possible state that: the hexagonal structure growth depends on the electrolyte solvent and the precursor concentration.

Those were in concordance with the XRD results. A high crystal quality was in deposit thin films at 70 °C achieved. The intensity increased in the crystallographic orientation, which is the natural structure since the ZnO wurtzita structure.

Growth conditions for the thin film ZnO structures by means of nitrates.

A hexagonal structure for ZnO thin films was with a change of the precursor and the following growth parameters achieved: -0.9 V, 60-70 °C, -1 C, Zn(NO₃)₂ 5 mM y 0.1 KNO₃.

In addition the hexagonal hole columns were some of the results with more relevance in the work, those were achieved when the charge on the film increased to -4.5 C. The nanocolumns holes could be with dyes filled, which increases the sensibilization area for the photons exposure. For that reason, the structure breaks new roads for further nanostructure investigations for photovoltaic applications by means of dyes.

Growth conditions for the thin film ZnO/dyes structures.

ZnO/Eosin-Y thin films

The growth conditions for the ZnO/dye thin films were similar to the ZnO structures by means of chlorides conditions, due to the homogeneous structure of the dyes. Hybrid thin films of ZnO/Eosin-Y were with the following growth parameters achieved: 70 °C, -0.9 V, -1 C y 1x10⁻⁴ M Eosin-Y.

EDS and SEM characterization techniques were to prove the effective incorporation of Eosin-Y in ZnO crystalline structure used. As result, this thin film had a high homogeneous porosity with a preferential orientation (002). Those porous thin films are a starting point for the use of new dyes. After the “Eosin-Y unloading” are open porous available for the incorporation of new dye molecules. The new dye would have the goal to achieve a high charge carriers generation on the electrode surface for the DSSC.

ZnO/Ts-CuPc thin films

The growth conditions for the ZnO/dye hybrid thin films were by cathodic electrodeposition technique achieved. Nevertheless, the results had not fulfilled the expectations. It was not possible to develop morphologies with the required porosity, like the ZnO/Eosin-Y. The morphology depends on the concentration. The growth conditions have also influence on the optical and electrical properties.

A Photocurrent response is only possible when the Ts-CuPc concentration in the hybrid thin film is Ts-CuPc 3×10^{-5} M. However, the generated current is not enough for DSSC uses. For that reason developments of DSSC ZnO/Ts-CuPc prototypes were in this work not developed. This option was after the photocurrent results analyses shelved.

In order to determine the reasons of the low Photocurrent response for this dye calculations of the functional density theory (DFT) were done. Those clarify the optoelectronic properties of the hybrid thin films. The result was that, the LUMO level is inside the nanostructure band gap. The LUMO +1 level was almost at the same level than the ZnO conduction band. The new level allows the charge transfer; nevertheless, it is not enough for its application.

ZnO/N719 thin films

The growth conditions for the ZnO/N719 thin films by electro deposition technique had not the expected results. The dry deposition technique was changed in order to improve the results.

An improvement on the results was with the dipping of ZnO on a N719 dissolution (1×10^{-4} M concentration) achieved. It allows the dye absorption in the ZnO. It brought also an improvement of the physic and electric properties, when the film thickness of ZnO was to -4 C increased. Those films were suitable for DSSC implementation.

The DSSC results were for the ZnO/N719 thin film by the use of platinum contraelectrode successful. The ZnO/N719 DSSC had an efficiency of $\eta = 1.7\%$; Eosin-Y DSSC efficiency of $\eta = 0.8\%$ and literature efficiency $\eta = 2.4\%$. It could be a good starting point for improvement studies.

The difficulties with these results were with the I^-/I_3^- electrolyte associated; it has high volatility by the warming. It means a great challenge, since the DSSC are normally under constant warming during the complete characterization process. The electrolyte inside the DSSC had not the redox effect expected, which reduces the thin film efficiency

Future research

In this investigation, was achieved obtain hybrid materials with modified physico-chemical properties by low cost techniques such as cathodic electrodeposition. The ability to modify the physic-chemical properties of materials depend on the needs that have to be applied in different lines of research:

1. The ZnO hollow columns development in this thesis can be explored in depth, an application is that it can be used as semiconductor DSSC by studying the absorption of other dyes, in order to increase the efficiency and increase the lifetime of such a device.

2. One of the essential components for operation of a DSSC is the electrolyte, so far the low efficiencies are associated with volatility due of these factors presents the possibility of using solid electrolytes, Jihuai Wu et al., and test new devices while maintaining the structure obtained in this research

3. The work of this thesis was the development of nanostructured films of semiconductor oxides in the laboratory. As a first step, a prototype of DSSC using these hybrid materials was developed with organic compounds. So far, the selected dyes used had not been with the electrodeposited ZnO films. A second part of this research in the future, taking into account the results is the implementation of these structures with new dyes to the greater effective area of generation of carriers.

4. One of the main factors characterizing pending in this research is the estimation of pore size for ZnO / Eosin-Y hybrid films by the technique of small angle X-ray scattering (SAXS) for the purpose of controlling amount of dye that is incorporated into the structure of ZnO.

5. Likewise, the chemical physical properties of hybrid films can be improved by controlling the pore size using Eosin-Y or surfactants during the electrodeposition process.

Apéndice

Relación de artículos publicados y presentados en congresos

Apéndice: Artículos públicos

1. Mónica Moya, Bernabé Mari, Miquel Mollar. Electrodeposition of hybrid ZnO/organic dye films. *Journal of Physical Status Solidi*. Abril 2011.
2. Bernabé Mari, Mónica M. Moya, Krishan C. Singh, Miquel Mollar, Pablo Palacios, Emilio Artacho, Perla Wahnón. Characterization of electrodeposited zinc oxide/tetrasulphonatedcopper phthalocyanines (zno/ts-cupc) hybrid films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Abril 2011.
3. M. Moya, A.P. Samantilleke, M. Mollar, B. Mari. Nanostructured hybrid ZnO thin films for energy conversion. *Journal of Nanoscale Research Letters*. Mayo 2011
4. B. Mari, K. C. Singh, M. Mollar, M. Moya, R. Rana. Growth Mechanism and Morphology of ZnO/eosin-Y Hybrid Thin Films. *Acta Phys-Chim. Sin. (Probed)* 2012
5. B. Mari, M. Mollar, R. Casasús, M. Moya. Electrodeposition of nanostructured, ternary and hybrid films based on zinc oxide. *Proceeding of ICNM-2009* Pages: 389 - 392. (First International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites (6-8 April 2009 Kottayam, India). Editors: Sabu Thomas and Poornima Vijayan. ISBN: 978-81-906027-5-4. Publisher: Applied Science Innovations Private Limited, India. <http://www.applied-science-innovations.com/BOOK-ICNM-2009.html>. OPEN ACCESS PUBLICATION, Published ON LINE, August 2009.
6. B. Mari, K.C. Singh, M. Moya, I. Singh, H. Om, S. Chand. Characterization and photoluminescence properties of some CaO, SrO and CaSrO₂ systems. Doped with Eu³⁺ and co-doped with alkali metal ions. *Journal of luminescence*. In press
7. B. Mari, K.C. Singh, M. Moya, I. Singh, H. Om, S. Chand. Characterization and photoluminescence studies of Eu³⁺ doped LaAlO₃ CsAlO₂ and LiLaO₂ phosphors. *Journal of Luminescence*. *In press*.
8. M. Moya. B. Mari y M. Mollar. Fabricación y caracterización de nano-estructuras de ZnO, y películas híbridas de ZnO/Eosin-Y para la conversión de energía. Enviado

Participaciones a congresos

1. M. Moya, M. Mollar and B. Mari. Study of Eosin-Y/ZnO hybrid films electrodeposited in aqueous and organic solvents. Hybrid and Organic Photovoltaics Conference 2009. Benidorm-España. Mayo 2009
2. M. Moya, M. Mollar, B. Mari. Study of growth mechanism and morphology of electrodeposited ZnO/Eosin-Y hybrid films. Advanced school on hybrid nanostructured materials for photovoltaic applications. Valencia-España. Mayo 2009
3. Bernabé Mari, Miguel Mollar, Rosa Casasús, Mónica Moya. Nanostructured and hybrid films of zinc oxide and related compounds by electrodeposition. ICNM-2009 First International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites. Kottayam-Kerala. April 2009.
4. M.Moya, M. Mollar, B. Mari. Growth mechanism and morphology of ZnO/Eosin-Y hybrid thin films. E-MRS 2009. Strasbourg-France. June 2009
5. M. Moya, M. Mollar, B. Mari. Electrodeposition of hybrid ZnO/organic dye films. Porous semiconductors-science and technology. Valencia-España. Marzo 2010
6. M. Moya, M. Mollar, B. Mari. Electrodeposition of hybrid ZnO/organic-dye films and their physical and chemical properties. Symposium T: Advanced hybrid materials: stakes and concepts, E-MRS 2010 Spring Meeting. Strasbourg-France. Junio 2010
7. M. Moya, M. Mollar, B. Mari, Preparación y caracterización de materiales híbridos nanoestructurados de ZnO/Eosin-Y. XI Congreso Nacional de Materiales. Zaragoza-España. Junio 2010
8. Bernabé Mari, Miguel Mollar, Rosa Casasús, Mónica Moya. Electrodeposition of nanostructured, ternary and hybrid films based on Zinc. Proceeding of ICNM-2009. Agosto 2009
9. M. Moya, M. Mollar and B. Mari. Structural characterization and photoelectrochemical properties of nanostructured zno/ts-cupc hybrid films. Hybrid and Organic Photovoltaics Conference 2011. Valencia-España. Mayo 2011
10. M. Moya, B. Mari, M. Mollar, K. Singh, P. Palacios, P. Wahnón. Nanostructured ZnO/Ts-CuPc Hybrid Thin Films for Photovoltaic Applications. E-MRS Fall Meeting. Symposium H: Novel materials for electronics, optoelectronics, photovoltaics & energy

saving applications. Warsaw University of Technology, Poland, September 19-23, 2011 (Oral)

11. M. Moya, M. Mollar, A.P. Samantilleke and B. Mari. Photoelectrochemical and structural characteristics of nanostructured hybrid ZnO thin films 5th International Meeting on Developments in Materials, Processes and Applications of Emerging Technologies (MPA-2011). 27-29 June 2011, Alvor, Portugal (Poster)

12. B. Mari, M. Moya, M. Abellán, P. Cembrero-Coca, J. Cembrero. An Statistical Investigation on the controlling the electrochemical preparation of ZnO hollow nanocolumns. 6th International Developments in Materials, Processing and Applications of Emerging Technologies (MPA-2012). 2-4 July 2012. Alvor, Portugal.

13. M. Moya, B. Mari, A. P. Samantilleke, M. Mollar. Phptovoltaic Properties of ZnO/Hybrid Thin Films Deposited by Cathodic Electrodeposition. International Symposium on Integrated Functionalities, Symposium 5: Oxide-based Energy Conversion Materials and Devices. 18-21 Junio 2012. Hong Kong, China (Oral)

14. F. Reisdorffler, M. M. Moya Forero, B. Mari Soucase, T. P. Nguyen. Optical characterization of ZnO nanorods:P3HT composites. Symposium U: Carbon- Or Nitrogen-Containing Nanostructured Thin Films, E-MRS 2012 Spring Meeting. Strasbourg (France), May 14 to 18, 2012 (Poster)

15. M. Moya, B. Mari, M. Mollar, K. C. Singh, P. Palacios, P. Wahnón. Nanostructured ZnO/Ts-CuPc Hybrid Thin Films For Photovoltaic Applications symposium P: Advanced Hybrid Materials II: design and applications, E-MRS 2012 Spring Meeting. Strasbourg (France), May 14 to 18, 2012 (Poster).

16. B. Mari, K.C. Singh, L. Ortiz, M. Mollar, M. Moya, Rana Ravi and Perla Whanón. Growth Mechanism and Morphology of ZnO/Eosin-Y Hybrid Thin Films GTER 2012 – International Conference on Green Technologies for Environmental Rehabilitation. Haridwar, Uttarakhand, India. Feburary 11-13, 2012 (Poster)

ELECTRODEPOSITION OF NANOSTRUCTURED, TERNARY AND HYBRID FILMS BASED ON ZINC OXIDE

Bernabé Marí*, Miguel Mollar, Rosa Casasús, Mónica Moya

*Departament de Física Aplicada- IDF. Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n,
46022 València, Spain*

**Contact author: bmari@fis.upv.es*

Abstract

A prospect for synthesizing nanostructured, ternary and hybrid ZnO-related compounds by electrodeposition as well as their respective physico-chemical properties are depicted in this paper. The influence of the solvent on the morphology of the electrodeposited films and its impact on the final application will be illustrated.

Introduction

Control of morphology, orientation and assembly properties of nanostructured materials is the key parameter for their implementation onto technological devices. Electrochemical procedures are well suited for this purpose since they allow the growth of different morphologies depending on the type of solvent, electrolyte and substrate used.

The huge variety of parameters controlling the electrodeposition process allows the synthesis of materials with very different properties. For the same material a considerable diversity of morphologies, crystal structures and compositions are available. For instance, in the case of ZnO the choice of the solvent is the main factor that influences on the morphology while the crystal structure (wurtzite or spinel) depends on the supporting electrolyte.

For zinc oxide related compounds, electrodeposition in aqueous media produces discontinuous structures under the form of nanocolumns while when using a non-aqueous solvent, like dimethylsulfoxide (DMSO), extremely smooth and continuous films are mainly obtained [1]. These morphologies exhibit different properties. Continuous films are highly transparent due to the flatness of the surface which results in low diffusivities. In contrast, nanocolumnar ZnO structures obtained from aqueous solutions exhibit high diffusivity and intense photoluminescence.

The synthesis of ternary ZnMO semiconductor compounds (certainly difficult with water) can be easily prepared when an organic solvent is used. Several ternary compounds like ZnMO (M=Cd, Co, Mn, Fe) compounds can be electrodeposited using a bath containing dissolved Zn and M anions from suitable precursors [2].

ZnO can also be used for producing hybrid materials for photovoltaic applications [3]. This application requires a nanostructured inorganic structure able to absorb organic dye molecules. Again hybrid ZnO/Eosin-Y films can be produced by one step electrodeposition procedure from aqueous solutions [4]. Hybrid ZnO films are not reachable with DMSO

because the addition of organic molecules between the layers drops the resistivity and impedes the film growth.

Experimental

Ternary and hybrid ZnO-based films were grown by electrodeposition onto ITO-coated glass substrates. The electrodeposition procedure consists of a classical three electrode electrochemical cell and a solution containing the suitable precursors in different concentrations, a supporting electrolyte and dissolved oxygen in water or DMSO solution.

Ternary compounds were always synthesized using DMSO while hybrid ZnO/Eosin-Y films can only be effectively produced using aqueous electrolytes. A potentio/galvanostat was used to keep a constant potential. The amount of deposited substance was controlled through the amount of deposited electrical charge and/or using an electrochemical quartz microbalance (ECQM).

Results and discussion

Controlling morphologies

Fig. 1 illustrates the effect of both substrate and solvent on the morphology of electrodeposited ZnO. Electrodeposition using water as solvent and polycrystalline ITO as substrate produces a coalescent and discontinuous structure under the form of nanocolumns (Fig.1 a). Moreover, if an appropriate substrate is used (GaN in this case) discrete and hexagonal columns grow orderedly and perpendicularly to the substrate following the 002 direction (Fig 1 b).

On the contrary, using organic solvents as dimethylsulfoxide (DMSO), ZnO films grow with a morphology composed by extremely smooth and continuous layers (Fig. 1 c).

Obviously, both morphologies exhibit different properties. Continuous films are highly transparent due to the flatness of the surface which results in low diffusivities. In contrast nanocolumnar ZnO structures obtained from aqueous solutions exhibit high diffusivity and intense photoluminescence [1]. The results point out the advantage of using dimethylsulfoxide when uniform, oriented and highly transparent films are required while using aqueous bathes produce perfectly defined hexagonal ZnO columns which can be fully oriented by chosen a

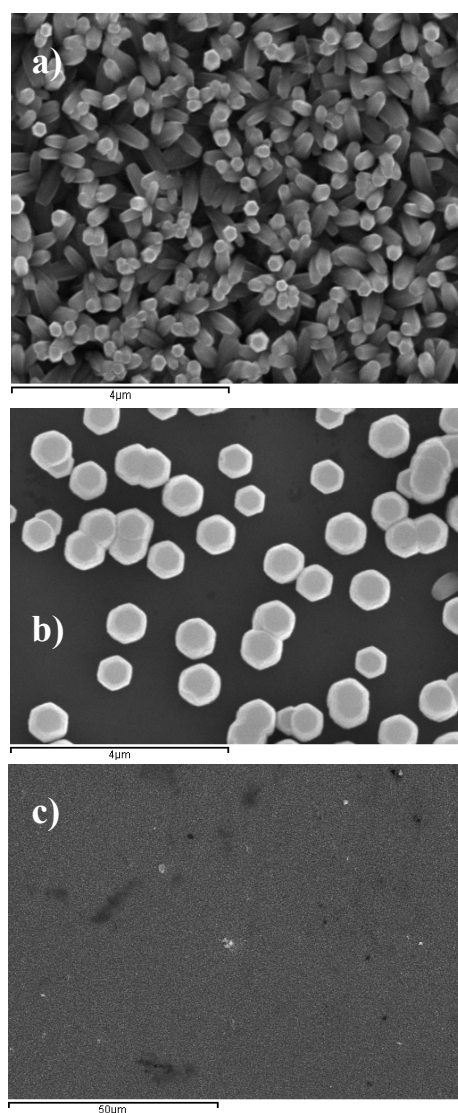


Fig. 1 Morphologies of ZnO using different solvents and substrates, a) water and ITO, b) water and GaN, c) DMSO and ITO.

suitable substrate.

Crystal structures are in agreement with morphologies evidenced by SEM micrographs. Columnar structures obtained onto polycrystalline ITO substrates in water (Fig.1a) exhibit a preferred orientation following the 002 direction of the hexagonal wurtzite ZnO structure but the rest of crystal orientations are also present (Fig 2 a). On contrary films grown on hexagonal GaN in water or on ITO in DMSO (Fig.1 b, c) only show the 002 direction (Fig. 2 b).

Synthesis of ternary compounds

The synthesis of ternary ZnMO semiconductor compounds (certainly difficult using water) can be easily prepared when an organic solvent is used. In our case, several ternary compounds ZnMO (M= Cd, Co and Mn) have been successfully synthesized using DMSO as solvent [2]. Ternary ZnMO compounds are electrodeposited from baths containing dissolved Zn and M anions from suitable precursors.

Independent of the third element used (Cd, Co or Mn) very flat films are obtained as long as the wurtzite structure corresponding to ZnO is preserved. The M/Zn ratio in the final film is achieved by choosing the suitable M/Zn ion concentration ratio in the starting solution. In some cases the final concentration of the third element tends to saturate when attaining the solubility limit of the M element in the ZnO lattice.

In other cases, such as $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, the composition of the films covers the overall x range between 0 and 1. Final composition for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ films obtained from Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) versus the initial molar fraction appears in Fig. 3. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ films with low Mn concentration exhibit hexagonal wurtzite. Increasing the Mn amount results in a continuous deformation of the crystal structure and the film become amorphous. Further increase of Mn in the starting blend produces films with the structure of manganese oxide.

Similar effects are observed for $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ films. The wurtzite crystal structure is preserved for Co amounts lower than 15%. For higher amounts of Zn the films are amorphous. The difference between Co and Mn compounds attains their magnetic

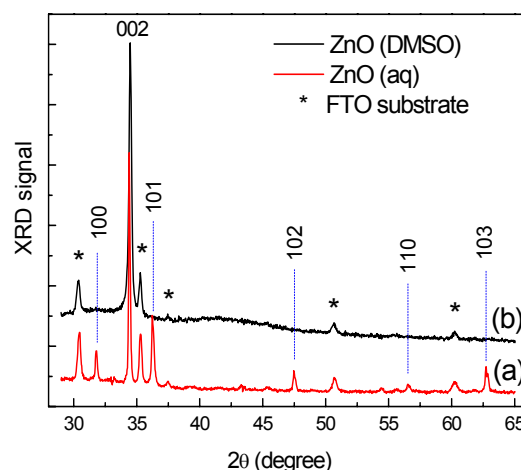


Fig. 2 XRD diagram of two ZnO layers deposited on FTO covered glass from aqueous (a) and DMSO (b) solvents.

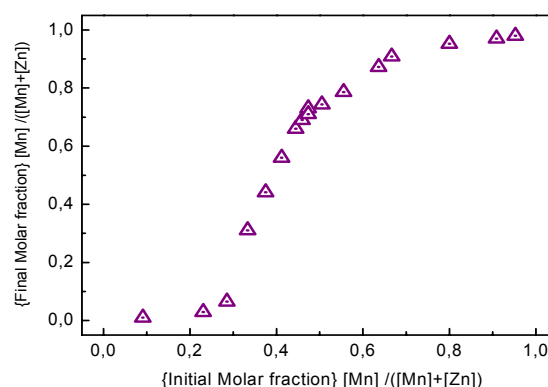


Fig. 3 Mn molar fraction present in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ film as a function of the Mn molar fraction in the starting solution.

properties. For x close to 1, the ZnCoO films are paramagnetic while ZnMnO films exhibit antiferromagnetic behaviour.

Synthesis of hybrid materials

Electrodeposition allows the synthesis of hybrid materials (ZnO-organic) in one step procedure by only adding a suitable amount of Eosin-Y into the usual electrolyte prepared for synthesising ZnO. In this case only discontinuous morphologies with high surface/volume ratios are capable to adsorb efficiently the dye molecules. Fig.4 shows the absorbance of ZnO film compared with the absorbance of a ZnO/Eosin-Y hybrid film. The presence of the dye produces a high absorbance centred at about 540nm.

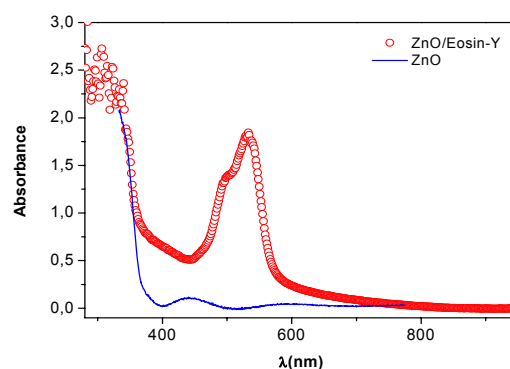


Fig. 4 Absorbance of a ZnO film with and without Eosin-Y. Note the high absorption of Eosin-Y centred at 540nm.

Fig. 5 shows the deposited mass obtained from the EQCM as a function of the deposited charge for two different electrolytes, one containing Eosin-Y and the other without it. The mass/charge ratio is higher for samples containing Eosin-Y revealing that a percentage of the deposited mass comes from the dye. Taking into account the slopes obtained for each material and the molecular mass of ZnO and ZnO/Eosin-Y a molar fraction (Eosin-Y/ZnO) of 2.1% is obtained.

Summarising, electrodeposition procedure is a simple and convenient method for producing both ternary and hybrid ZnO-related films. Ternary compounds involve the use of an organic solvent like DMSO while ZnO/Eosin-Y hybrid films require nanostructured morphology and consequently aqueous electrolytes are mandatory.

References

- [1] J. Cembrero, A. Elmanouni, B. Hartiti, M. Mollar and B. Marí; Thin Solid Films 451-452, 198 (2004)
- [2] M. Tortosa, M. Mollar and B. Marí; Journal of Crystal Growth 304, 97 (2007)
- [3] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Chem. Rev. 1995, 95, 49.
- [4] T. Yoshida, H. Minoura, Adv. Mater. 2000, 12, 1219.

Acknowledgements

This work was supported by Spanish Government through MEC grant MAT2006-02279.

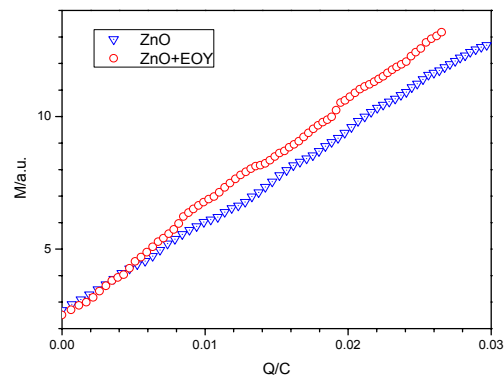


Fig. 5 Electrodeposited mass with and without eosin-Y as a function of the deposited charge.

Electrodeposition of hybrid ZnO/organic dye films

Mónica Moya, Bernabé Mari*, and Miquel Mollar

Department de Física Aplicada-IDF, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022 València, Spain

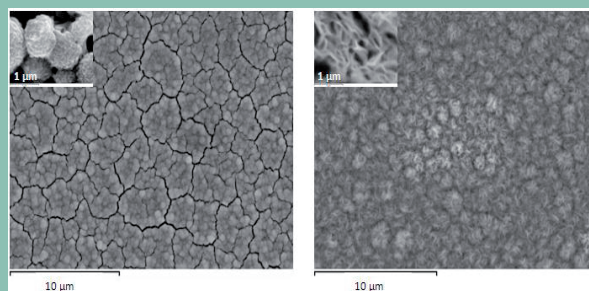
Received 8 April 2010, revised 27 December 2010, accepted 28 December 2010

Published online 11 April 2011

Keywords electrodeposition, ZnO/Eosin-Y, ZnO/Ts-CuPc, porous films, hybrid films, thin films

* Corresponding author: e-mail bmari@fis.upv.es, Phone: +34 963877525

The viability of the electrodeposition as a suitable technique for preparing new porous hybrid materials has been tested in this paper. Hybrid ZnO films with two different organic dyes: Eosin-Y and Tetrasulfonated-Cu-phthalocyanine were prepared. Their physical and chemical properties as well as their dependence on the growth conditions were investigated. It is found that the type of dye has a big influence on the morphology and porosity of hybrid films. Open and connected pores are created in hybrid ZnO/Eosin-Y films while both open and closed pores coexist in hybrid ZnO/Tetrasulfonated-Cu-phthalocyanine. As one of the promising applications of hybrid materials is photovoltaic conversion of sunlight, photoelectrochemical characterization of hybrid films is also reported. Photocurrent generation owing to both contributions ZnO and Eosin-Y is observed in



ZnO/Eosin-Y films but no photocurrent has been observed in ZnO/Tetrasulfonated-Cu-phthalocyanine films. SEM micrographs of hybrid ZnO films grown in aqueous bath; (Left) ZnO/Eosin-Y films grown at 70 °C, -0.9 V (Right) ZnO/Ts-CuPc films grown at 70 °C, -0.9 V.

© 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Electrodeposition of organic and inorganic materials in the same procedure is an excellent and new method for the construction of thin film dye sensitized solar cells (DSSC) [1, 2]. Zinc oxide is a wide gap semiconductor material that can be used as the host inorganic part of hybrid materials when combined with organic dyes such as Eosin-Y (EY) or Tetrasulfonated-Cu-phthalocyanine (TS-CuPc).

Implementation of these hybrid films onto technological devices requires a precise control of morphology and porosity of nanostructured materials. In this context electrochemical procedures are well suited since they allow the growth of films with different morphologies depending on

different parameters such as type of solvent or electrolyte as well as type and concentration of dyes.

The huge variety of parameters controlling the electrodeposition process allows the synthesis of materials with very different properties. For the same material a considerable diversity of morphologies, crystal structures and compositions are available. For instance, in the case of ZnO the choice of the solvent is the main factor influencing on the morphology while the orientation of crystal structure depends on the supporting electrolyte [3]. The possibility to obtain new morphologies with specific chemical properties by controlling the growth conditions is the key for the creation of new hybrid materials. Therefore, as low temperature procedures compatible with organic materials is a

© 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

major request for developing hybrid materials, electrodeposition is a well suited technique for these purposes [4]. The deposition of hybrid ZnO-based films incorporating organic dyes by means of a single step electrochemical procedure opens the door to obtain porous structures with suitable properties for DSSC devices.

Recent theoretical calculation using density functional theory proposed a two electron mechanism to explain the electron injection from an excited state of Eosin-Y to the conduction band of ZnO [5]. According to these calculations the direct HOMO→LUMO excitation in Eosin-Y does not lead to electron injection into the semiconductor because the HOMO and the LUMO states on Eosin-Y lie within the ZnO band gap. Only when an electron is sent to the LUMO+1 level can be injected to ZnO. Consequently Eosin-Y cannot be considered as an appropriate dye for ZnO-based dye sensitized solar cells because due to the position of the energy levels of Eosin-Y with respect to that of ZnO two photons are required to send the electron from the fundamental state of Eosin-Y to the excited one. So, new dyes are to be sought to improve the efficiency of ZnO-based solar cells.

In this paper, we report on the morphology, crystal structure and optical properties of ZnO/Eosin-Y and ZnO/Ts-CuPc by cathodic electrodeposition under different growth conditions. The photoelectrochemical behaviour of both kinds of hybrid films is also reported.

2 Experimental details

2.1 Preparation of films Electrodeposition were carried out in a three electrodes electrochemical cell from aqueous solutions containing 5 mM ZnCl₂ (Merck) and 0.1 M KCl (Merck). The temperature of the bath was fixed to 70 °C and saturated with oxygen during the deposition [6, 7]. Eosin-Y (Sigma Aldrich) was added to the bath in two concentrations 100 μM and 400 μM. For Tetrasulfonated Cu-Phthalocyanine (Sigma Aldrich) the concentration added to the bath was 1 μM, 5 μM and 10 μM.

Indium tin oxide (ITO) with a sheet resistance of nominally 10 Ω/square set up as working electrodes were used as substrates. Substrates were previously cleaned with acetone for 15 minutes then subsequently rinsed with ethanol and water. After deposition, the films were rinsed with distilled water.

2.2 Film characterization Samples characterization and elemental analysis were performed using a JSM 6300 scanning electron microscope (SEM). The roughness and thickness study of the sample was studied using a Multi-mode Nanoscope controller 3A Atomic Force Microscope (AFM). XRD characterization was performed in a Rigaku diffractometre, model Ultima IV. Optical properties were monitored by a HR4000 Ocean Optics spectrometre with a combined halogen-deuterium lamp DT-MINI-2-GD. Photoelectrochemical measurements were obtained in an electrochemical cell using an Oriel CM110 monochromator, a xenon lamp and a potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 302N.

3 Results and discussion Figure 1 show the SEM micrographs of two ZnO hybrid films electrodeposited in water at a potential of -0.9 V and 70 °C temperature in presence of two different dyes; a) ZnO/Eosin-Y and b) ZnO/Ts-CuPc. Electrodeposited ZnO/Eosin-Y films are red while ZnO/Ts-CuPc films exhibit an intense blue colour that varies with the dye concentration. Electrodeposition produces transparent red colour ZnO/eosin-Y films what has been attributed to reduction of Eosin-Y molecules. After electrodeposition the red colour of the films becomes more intense due to re-oxidization of film in air [8].

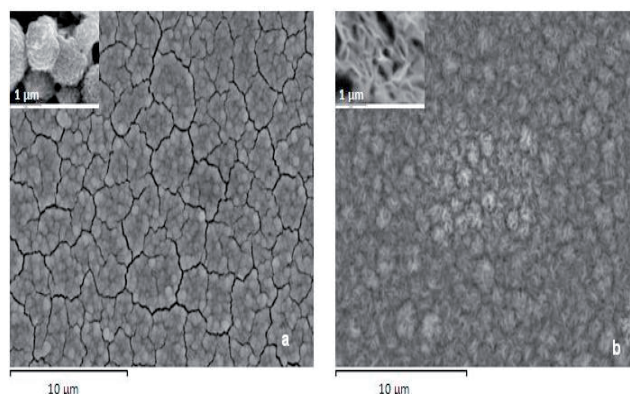


Figure 1 SEM micrographs of two different hybrid ZnO/dye films grown under different conditions. a) ZnO/Eosin-Y with [EY] = 100 μM, V = -0.9 V and T = 70 °C, and b) ZnO/Ts-CuPc with [Ts-CuPc] = 1 μM, V = -0.9 V and T = 70 °C.

ZnO/Eosin-Y films deposited with 100 μM exhibit a granular morphology with a porous structure consisting of particles with a round shape (Fig. 1a). Apparently the grain seems to be composed of many internal nanoparticles of different sizes spread inside the surface, allowing the formation of a homogeneous dye layer (see inset). A different morphology is obtained for ZnO/Ts-CuPc films (Fig. 1b). In this case the pores seem to be elongated and deeper than in ZnO/Eosin-Y films (see inset in Fig. 1b).

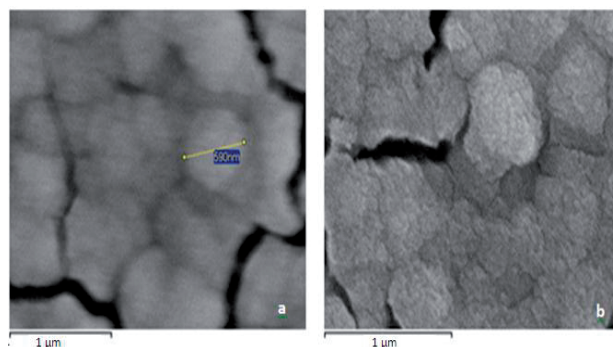


Figure 2 SEM micrographs of two hybrid ZnO/EY films deposited at V = -0.9 V and T = 70 °C with different dye concentrations. a) [EY]=100 μM, b) [EY] = 400 μM.

The morphology of ZnO/hybrid films is a kind of cauliflower and the pores are inside the grains. Increasing Eosin-Y concentration leads to different morphologies for hybrid films changing the grain size of film particles. Figure 2 shows two SEM micrographs hybrid films deposited from electrolytes containing 100 μM (Fig. 2a) and 400 μM (Fig. 2b). The grains tend to increase in size about twice between films deposited from electrolytes with $[\text{EY}] = 100 \mu\text{M}$ and $[\text{EY}] = 400 \mu\text{M}$. The size of cauliflower grains in films deposited from electrolytes containing 400 μM of Eosin-Y is of about 600 nm.

Table 1 displays the thickness and roughness for two ZnO/Eosin-Y and ZnO/Ts-CuPc films as measured by Atomic Force Microscopy. The results indicate that the roughness of ZnO/Eosin-Y is much lower than that obtained for ZnO/Ts-CuPc films. This is related to the different form and size of pores generated for the dyes. ZnO/Eosin-Y films have a sponge like structure consisting of regular pores uniformly distributed, while in ZnO/Ts-CuPc films the pores are bigger and deeper and their distribution is more irregular. As a result the films surfaces reveal different roughness values for both types of films. The thicknesses appearing in Table 1 were also measured by AFM. For the same deposited charge the ZnO/Ts-CuPc film is thicker than the ZnO/EY film which, in principle, means higher faradaic efficiency. However, the former conclusion may be affected by the increased roughness of ZnO/Ts-CuPc with respect Eosin-Y, which also affects the measurement of the thickness.

Table 1 Film thickness and RMS roughness of ZnO/EY and ZnO/Ts-CuPc films electrodeposited at -0.9 V vs. Ag/AgCl electrode for a deposited charge of -1 C.

Hybrid Thin Film	Dye content in electrolyte (μM)	Film Thickness (nm)	RMS Roughness (nm)
ZnO/Eosin-Y	100	757	35
ZnO/Ts-CuPc	10	947	194

The different kind of pores produced by Eosin-Y and Ts-CuPc in ZnO/dye films is also evident in the feasibility of both films to undergo successive extraction and re-loading of dyes. Dipping ZnO/EY films into a solution of NaOH with a pH of around 10.4% the films can undergo a complete extraction of the dye and can be subsequently recharged with any kind of dye Eosin-Y or Ts-CuPc. This means that the porous morphology achieved by ZnO/Eosin-Y film presents an open pore structure [9] with all pores connected among them. Once reloading the dye is adsorbed in the internal part of the pores then creating a monolayer that covers the overall surface [8].

However, the pores structure of ZnO/Ts-CuPc films is different. Unlike ZnO/Eosin-Y, ZnO films electrodeposited

in presence of Ts-CuPc cannot be completely discharged by dipping in NaOH and this is independent of the dye content present in the starting electrolyte. This fact means that the porous structure of ZnO/Ts-CuPc films is made of a mix of open and closed pores and consequently a complete extraction of the dye in these films is practically impossible. Once more, the part of the films consisting on open pores can be reloaded with both dyes. This characteristic paves the way for preparing hybrid ZnO films with any desired dye, first electrodepositing a hybrid ZnO/Eosin-Y, subsequent desorption of Eosin-Y and further reloading with the desired dye.

Optical properties of the deposited films were studied by UV-VIS absorption spectroscopy. Figure 3a displays the absorbance spectra of pure Eosin-Y and Ts-CuPc dissolved in water. Eosin-Y shows a broad absorption band centred at about 516 nm and Ts-CuPc displays two absorption bands one in the UV region centred at 338 nm and one at 620 nm in the visible red part of the spectrum.

Figure 3b shows the absorbance of a hybrid ZnO/Ts-CuPc film. The absorption edge located at wavelengths shorter than 400 nm might, in principle, be assigned to two contributions ZnO and Ts-CuPc while the absorption band centred at 620 nm is only due to the dye. The effect of the dye concentration leads to an increase of the absorbance of the band centred at 620 nm. The absorbance of hybrid films deposited with different concentrations of Ts-CuPc (1, 5 and 10 μM) shows that the increase of the dye concentration results in an augment of the red band absorbance. This effect can be also detected by the naked eye, films with higher dye concentration are darker than films with lower dye concentration.

Figure 3c shows the absorbance spectrum of two ZnO/Eosin-Y films prepared with two different dye concentrations of 100 and 400 μM . In this case the contribution of ZnO was taken into account in the transmittance spectra and subtracted, so the absorbance spectra displayed in Fig. 3c only show the absorption of the dye. Yet again the trend is the higher the dye loading in the starting electrolyte the greater the absorbance in the hybrid film. According to the Beer-Lambert law the amount of Eosin-Y loaded into the hybrid films is proportional to the intensity of the absorption bands. This law is met in solutions where all dye molecules absorb photons. However, in this case the presence of dye aggregates cancel part of the expected absorption. Therefore, the intensity of the absorption spectra represents the true concentration of dye that can absorb the radiation and not the total amount of dye in the film.

In hybrid ZnO/EY films two absorption peaks around 495 nm and 525 nm can be clearly observed. This is due to the interaction between existing chromophores in the hybrid film [10, 11].

Further, as Tetrasulphonated-Cu-phthalocyanine dye exhibits much higher molar extinction coefficient than Eosin-Y, a lower load of Ts-CuPc is necessary to reach the same film absorbance.

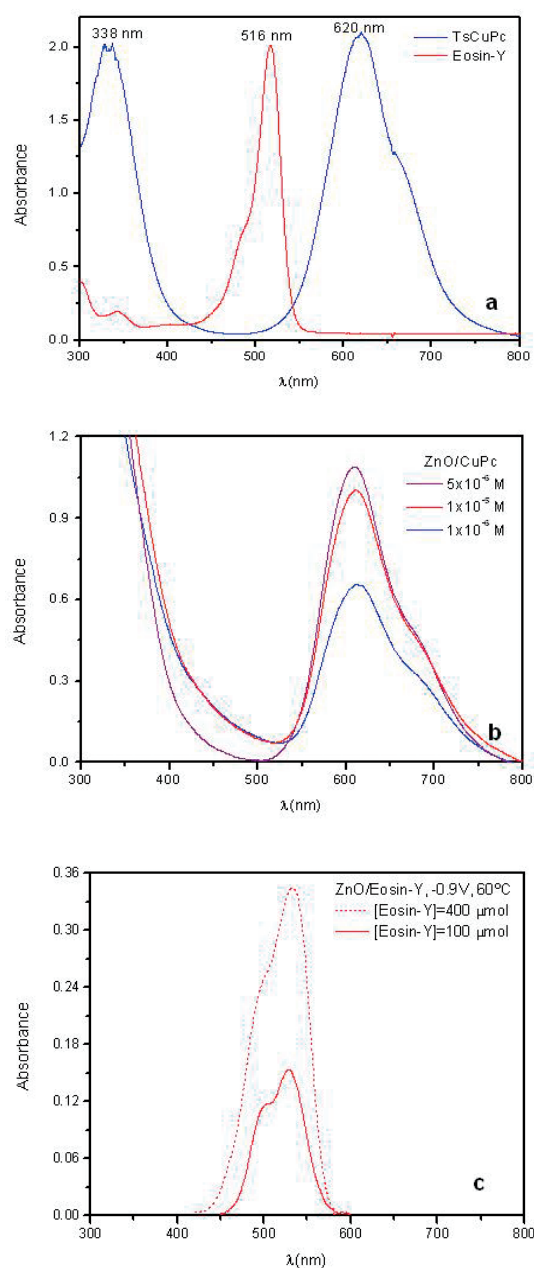


Figure 3 Absorbance spectra of dyes under several conditions. a) Pure Eosin-Y and pure Ts-CuPc dissolved in water, b) ZnO/Ts-CuPc hybrid films prepared under various dye concentration of 1 μ M, 5 μ M and 10 μ M, c) ZnO/Eosin-Y films prepared at dye concentrations of 100 and 400 μ M.

Figure 4a shows the XRD spectrum a ZnO/Eosin-Y hybrid film. The XRD pattern confirms that the preferential orientation for ZnO/Eosin-Y films follows the 002 direction what is typical in ZnO films deposited on organic solvents like DMSO [3]. From the FWHM of the 002 diffraction peak and using the Scherrer equation [12] a value of about 30 nm has been deduced for the size of the crystallite that forms the inorganic part of hybrid film.

Figure 4b displays the XRD spectra for three ZnO/Ts-CuPc hybrid films obtained from three different dye concentration of 1, 5 and 10 μ M, respectively. Again the ZnO/Ts-CuPc films are oriented according to the 002 preferential direction. These hybrid films are highly crystalline and the size of crystallites is bigger than that calculated for ZnO/Eosin-Y films. Owing to the narrowness of the 002 diffraction peaks, the contribution of the α_2 component of the Cu-radiation is distinguished as a shoulder of the main peak. A narrower XRD peak means a bigger crystallite size. Therefore, the size of inorganic ZnO crystallites in hybrid ZnO/Ts-CuPc films are greater than that of hybrid ZnO/EY films and their calculated size is of about 60 nm.

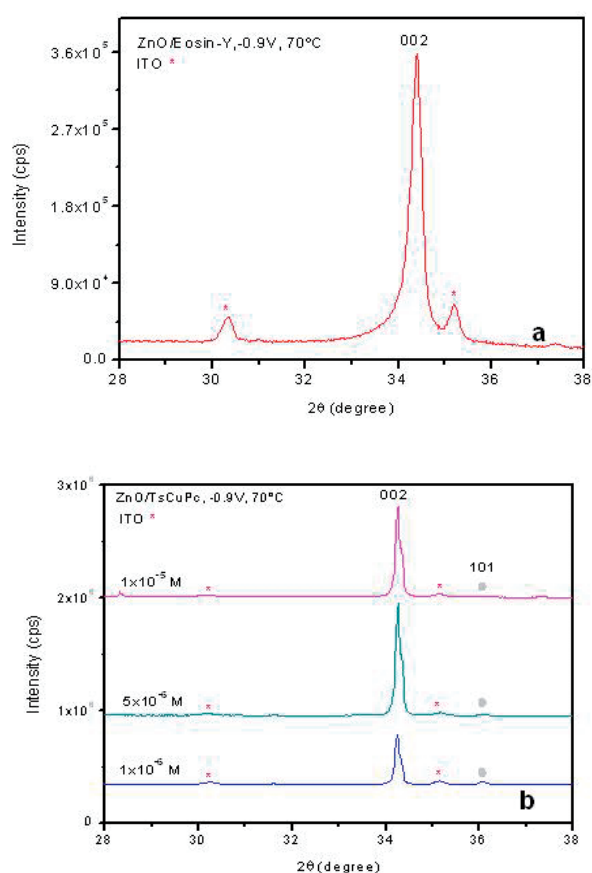


Figure 4 X-ray diffraction patterns of ZnO/dye hybrid films deposited in aqueous bath at a temperature of 70 $^{\circ}$ C; a) ZnO/Eosin-Y for a concentration of [Eosin-Y] = 100 μ M and b) ZnO/TsCuPc with several concentrations of TsCuPc (1 μ M, 5 μ M and 10 μ M) in the bath.

Figure 5 depicts the photocurrent generated in the hybrid ZnO films after illumination with modulated monochromatic light. The photocurrent response for ZnO/Eosin-Y films shows two main regions. The signal generated at wavelengths shorter than 400 nm is due to the contribution of photoelectrons generated in the ZnO inor-

ganic part while the signal centred at about 500 nm is due to the photogeneration of electrons in the Eosin-Y dye which are promoted to the conduction band of ZnO.

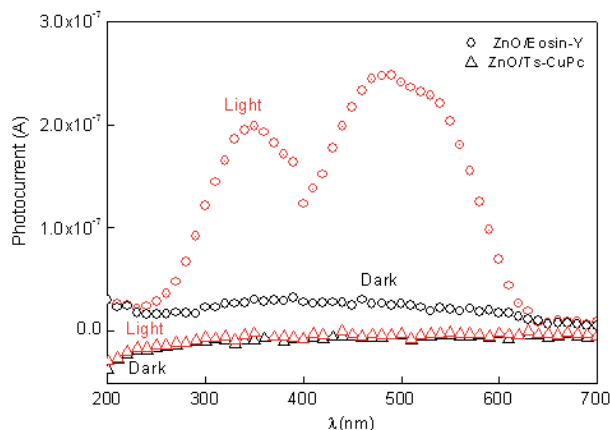


Figure 5 Photocurrent response curves obtained for chopped monochromatic light for ZnO/Eosin-Y and ZnO/TsCuPc hybrid films.

However, no photocurrent response is observed in ZnO/Ts.CuPc, neither that due to the organic part (Ts-CuPc dye) nor that related to the inorganic part (ZnO). Two main conclusions are inferred from this experiment, the photoelectrons generated in the dye are not transferred to the conduction band of ZnO and do not contribute to photocurrent, likely because the electrons promoted to the excited state of the dye are in an energy level below the bottom of the conduction band of ZnO and consequently cannot be transferred to ZnO. The lack of response in the UV zone is due to the huge absorption coefficient of metal-phthalocyanines that absorb all incoming photons (see absorbance of Ts-CuPc in Fig. 3a) and prevent any absorption of the incoming photons by ZnO electrons.

4 Conclusions

Electrodeposition is a simple and convenient method for producing hybrid thin films in one step procedure. Porous structures with different morphologies were obtained from ZnO films electrodeposited in presence of Eosin-Y or Ts-CuPc dyes.

The morphology of the ZnO hybrid films is strongly influenced by the type of organic dye used. Fully interconnected open pores are created in ZnO/EY films while a mix of open and closed pores are formed in ZnO/Ts-CuPc films. Consequently, it is found that ZnO/EY films can be easily desorbed and subsequently reloaded with Eosin-Y or any other type of dye. On the contrary, the closed pores present in ZnO/Ts-CuPc films impede the complete desorption of dyes from this hybrid films.

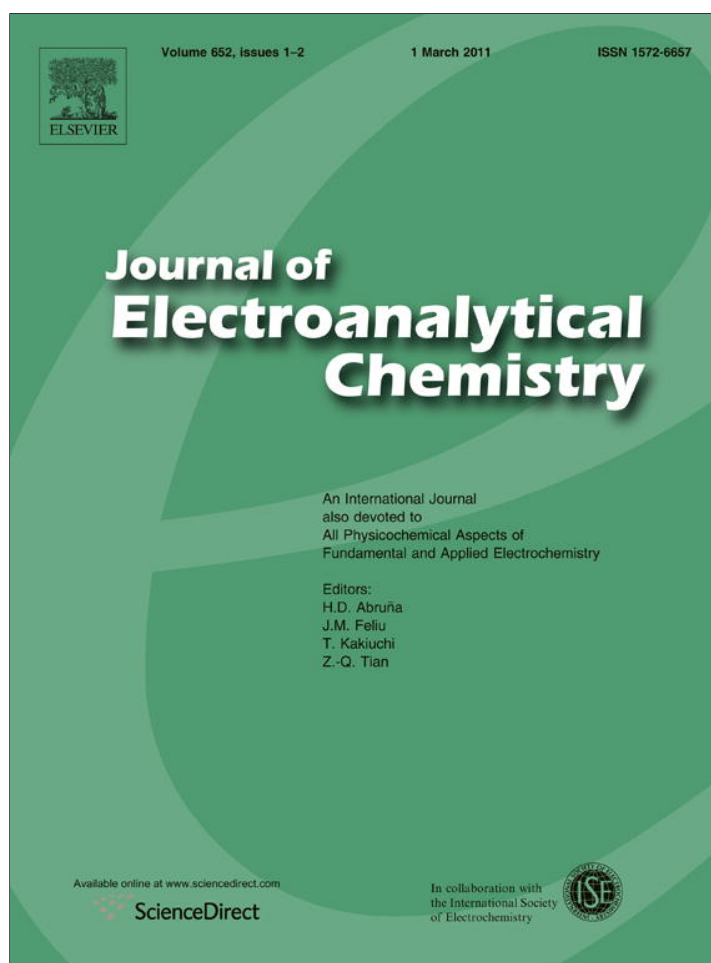
According to photoamperometry measurements ZnO/Eosin-Y films absorb photons of wavelengths shorter than 600 nm and the photoelectrons can be extracted from

the hybrid film via the conduction band of the ZnO. This is why ZnO/eosin-Y hybrid films are been used in the development of ZnO-based dye sensitizing solar cells. However, in hybrid ZnO/Ts-CuPc films any generation of photocurrent have been observed which means that Ts-CuPc is not a suitable dye to be used in ZnO-based dye sensitized solar cells.

Acknowledgements This work was supported by Spanish Government through MEC grant MAT2009-14625-C03-03. One of the authors (M. Moya) acknowledges the Generalitat Valenciana (Santiago Grisolia program) for fellowship funding.

References

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [2] W. J. Lee, H. Okada, A. Wakahara, and A. Yoshida, *Ceram. International* **32**, 495 (2006).
- [3] B. Mari, J. Cembrero, M. Mollar, and M. Tortosa, *Phys. Status Solidi C* **5**, 555 (2008).
- [4] T. Yoshida and H. Minoura, *Adv. Mater.* **12**, 1219 (2000).
- [5] F. Labat, I. Ciofini, H.P. Hratchian, M. Frisch, K. Raghavachari, and C. Adamo, *JACS* **131**, 14290 (2009).
- [6] J. Cembrero, A. Elmanouni, B. Hartiti, M. Mollar, and B. Mari, *Thin Solid Films* **451**, 198 (2004).
- [7] M. Tortosa, M. Mollar, and B. Mari, *J. Cryst. Growth* **304**, 97 (2007).
- [8] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, and H. Minoura, *Chem. Mater.* **11**, 2657 (1999).
- [9] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Ungher, *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739 (1994).
- [10] G. Harald, M. Carsten, K. Mirko, and O. Torsten, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6910 (2009).
- [11] X. Gan, X. Li, X. Gao, X. He, and F. Zhuge, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 920 (2009).
- [12] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* **56**, 978 (1939).



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

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



Characterization of electrodeposited zinc oxide/tetrasulphonatedcopper phthalocyanines (ZnO/Ts-CuPc) hybrid films and their photoelectrochemical properties

Bernabé Marí^{a,*}, Monica M. Moya^a, Krishan C. Singh^b, Miquel Mollar^a, Pablo Palacios^c, Emilio Artacho^d, Perla Wahnón^c

^a Departament de Física Aplicada – IDF, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022 València, Spain

^b Department of Chemistry, Maharshi Dayanand University, Rohtak 124 001, Haryana, India

^c Instituto de Energía Solar & Dpt., Tecnologías Especiales, Universidad Politécnica de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

^d Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Downing Street, Cambridge CB2 3EQ, United Kingdom

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 July 2010

Received in revised form 19 November 2010

Accepted 17 December 2010

Available online 25 December 2010

Keywords:

ZnO
Phthalocyanine
Hybrid films
DFT

ABSTRACT

Hybrid films of zinc oxide (ZnO) and tetrasulphonatedcopper phthalocyanine (Ts-CuPc) have been prepared by cathodic electro-deposition from aqueous O₂-saturated solutions of ZnCl₂ and Ts-CuPc. The Ts-CuPc content of the films can be varied in a wide range by variation of dye concentration in the electro-deposition bath – from single Ts-CuPc molecules embedded in compact crystalline ZnO to films based on an amorphous Ts-CuPc framework. With increasing dye content the colour of the films changes from light blue to deep blue. All films were characterized by XRD, SEM and AFM. Photoelectro-chemical characteristics of the electrodes were studied by photocurrent spectra and by time-resolved photocurrent measurements in 0.1 M KCl electrolyte. At the same time, changes in the electrical and photoelectrical properties of the films are observed, enabling the tuning of these properties in view of optoelectronic applications. Theoretical calculations based on density functional theory (DFT) models were made to understand the optoelectronic properties of the hybrid films. Different parallel and perpendicular orientations were tested. For the most stable hybrid structure, total and projected densities of states of the system were obtained and the alignment of the levels observed.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently metallo-phthalocyanines complexes have attracted much attention due to their application indifferent areas such as display devices, data storage, solar cell, photo-reduction of water to hydrogen and other UV-vis light driven process [1–3], as well as their role in the photodynamic therapy of cancer [4,5]. Metallo-phthalocyanines such as copper or zinc-phthalocyanines complexes are promising materials for dye-sensitized photoelectrochemical solar cell. The conversion of solar energy into electricity is based on nano-porous-nano-crystalline photo-electrode [6–8]. In such cell, light absorption of the dye is followed by electron injection from the excited adsorbed dye into the conduction band of the semiconductor; the electrons are brought back to the oxidized dye through an external way using a counter electrode (Pt) and a redox system. It is desirable that a dye to be used as a sensitizer [9,17]; should absorb light in the whole solar spectrum, with energy of its lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) higher

than the conduction band edge of the semiconductor. Also the dye should be attached strongly to the semiconductor surface to allow the fast electron injection into the conduction band with a quantum yield of unity. It is known that through dye-sensitization of a wide gap semiconductors, like TiO₂ or ZnO, electron can be injected from the excited state of the dye into the semiconductors [10–17], some of the systems investigated are merocyanines-ZnO [18], CuPc/TiO₂ and TiO₂/ZnPc [19]. For a recent review see Ref. [20]. These devices were investigated in the form of bilayer devices. In bilayer heterojunction devices, the photoelectrons generated in organic dye diffuse to the dye/oxide interface in order to achieve charge separation. But the photovoltaic efficiency is limited due to the short diffusion length of excitons (less than 10 nm) in the organic dye. The efficiency of these devices can further be increased by the proper choice of optical band gap and right alignment of donor acceptor molecular orbital. The former will lead to more overlapping with solar spectrum and the latter will result in higher open circuit voltage. In recent years one-step electrodeposition of nanostructured ZnO/dye hybrid films on transparent conducting substrates such as glass covered with ITO or FTO have been deposited and characterized [21–23]. Especially

* Corresponding author.

E-mail address: bmari@fis.upv.es (B. Marí).

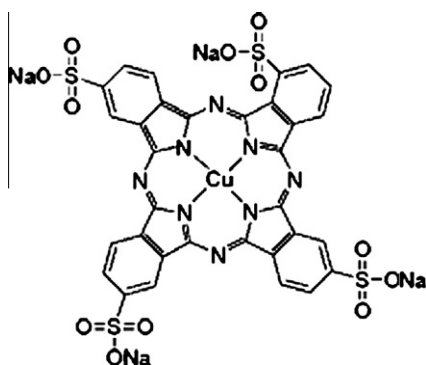


Fig. 1. Structural formula of $1\alpha3\beta$ (NaSO_3)CuPc.

dye molecules with carboxylic or sulphonic acid groups were found to adsorb strongly on the growing ZnO surface, leading to their co-deposition and a significant influence on the morphology and crystallographic orientation of the ZnO [21,23–26]. The most prominent example is the dye eosin Y, which leads to highly porous and sponge-like ZnO structures that can be described as porous single crystals and proved to be very efficient in dye sensitized solar cells [21,23]. Beside organic dye molecules, tetrasulphonated metal phthalocyanines (Ts-MePc) (Fig. 1) with Zn, Al or Si as metals were also co-deposited with ZnO [24–27]. These films also exhibited some porosity of the ZnO framework, so that the Ts-MePc could act as photo-sensitizers in photo-electrochemical measurements.

In this paper, nanoporous and nanocrystalline hybrid films of ZnO/Ts-CuPc of various thicknesses are electrodeposited on ITO substrate and are characterized by X-ray diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The optical and electrical properties of hetero-junction photovoltaic device consisting of hybrid organic (Ts-CuPc)–inorganic (ZnO) structure thin film are presented. Aside from wavelength dependent photocurrent measurements, time-resolved photocurrent measurements are also discussed. Theoretical calculations based on DFT models have been made to study how the dye interacts with the surface and how the bands of the hybrid system are aligned. This is a crucial issue for knowing the possibilities of charge transfer between the donor and the acceptor. Therefore two main goals are addressed in the present paper; the preparation and characterization of hybrid TS-CuPc/ZnO thin films and the understanding of their photoelectronic properties by means of a theoretical level alignment calculation using DFT methods.

2. Experimental

High purity ZnCl_2 , KCl and $1\alpha3\beta$ (NaSO_3)CuPc (here by referred as Ts-CuPc) dye from Aldrich chemicals were taken as starting materials. The experimental setup used to prepare ZnO/Ts-CuPc thin films of various thicknesses by cathodic electrodeposition technique was consisted of a computer-controlled potentiostat/galvanostat and a classical three-electrode electrochemical cell filled with an aqueous solution containing 5.0 mM ZnCl_2 and 0.1 M KCl as supporting electrolyte. Oxygen was bubbled through the solution to make it saturated with oxygen. A glass coated with ITO substrate with sheet resistance of $10 \Omega/\text{square}$, previously cleaned in an ultrasonic acetone bath for 15 min and then rinsed in distilled water and dried, was the working electrode. Pt and Ag/AgCl electrodes were used as counter electrode and reference electrode, respectively. The deposition potential was fixed at -0.9 V and the solution temperature was kept constant at 70°C by a thermostat. The concentration of dye in solution was varied

from $10 \mu\text{M}$ to $200 \mu\text{M}$. The structural characterization of the hybrid films was done by high-resolution XRD using a Rigaku Ultima IV diffractometer through θ – 2θ scans with copper anticathode ($\text{CuK}\alpha$, $1.54 \text{ \AA}$). The morphology of the films was studied by using a JEOL-JSM6300 scanning electron microscope operating at 10 kV. Optical transmittance measurements were performed by means of a deuterium–halogen lamp Ocean Optics DT-MINI-2-GS in association with a 500 mm spectrometer coupled to a back-thinned CCD detector optimised for the UV–vis range. The photoelectrochemical study was performed in a conventional three electrode arrangement in a glass cell with the deposited thin film as a window of the cell illuminated from the glass/ITO side and used as a working electrode, a Pt counter electrode and a Ag/AgCl reference electrode with 0.1 M KCl as solvent. All measurements were performed at a 0.05 V with negligible dark current. The illumination time of the electrode was controlled using a automatic mechanical shutter, for which a controller box had been designed, adjusting the time of illumination to 10 s. The shutter needed about 10 ms to reach a completely open (or closed) position. The photocurrent was measured with a potentiostat/galvanostat and recorded on the PC with proper software. All samples were scanned from 200 nm to 900 nm with an interval of 10 nm.

3. Theoretical

Calculations based on density functional theory (DFT) were made using a PBE-GGA [28] functional. The used code was SIESTA [29], which projects electron wave functions and density onto a real space grid and uses as basis set a linear combination of numerical, finite-range localized atomic orbitals. We also used the DFT+U method [30] included in SIESTA that allows a semi-empirical inclusion of electronic correlations in the description of electronic spectra for systems such as zinc oxide. The used atomic basis set was a double zeta with polarization (DZP) obtained variationally [31] in a bulk ZnO reference, for zinc and oxygen, and using the phthalocyanine molecule itself for the rest of the elements. Core electrons were replaced by norm-conserving pseudo potentials [32]. The mesh cutoffs for real and reciprocal space were such that the energy was converged within 0.001 eV. It is important to keep in mind the limitations of DFT methods related to band gap underestimation. The theoretical results presented here should be taken as qualitative. In any case, DFT calculations are clearly useful in the characterization of the bonding between the dye and the nanostructure. This theoretical study can be seen as a first step to show that charge transfer is possible and to explain the experimental results presented here.

4. Results and discussion

4.1. Crystallinity

XRD patterns of ZnO films prepared with dye of different concentrations in electro-deposition bath varying from $10 \mu\text{M}$ to $200 \mu\text{M}$ at -0.9 V of deposition potential at 70°C for all samples are shown in Fig. 2a and b. A total charge of 1.5 C was passed in each case. It is well known that pure ZnO films show reflexions corresponding to the wurtzite structure, however, with strong (0 0 2) but weak (1 0 0) and (1 0 1) reflexions (Fig. 2a). The intensity of (0 0 2) peak increases with the rise of deposition temperature and it maximizes at 60°C and 70°C . This has been reported before for electrodeposited ZnO films [33,34]. The same orientation is still seen for the hybrid films deposited with $10 \mu\text{M}$ – $60 \mu\text{M}$ concentration of dye in the electro-deposition bath. Going to high dye concentrations ($100 \mu\text{M}$ and $200 \mu\text{M}$) in the electro-deposition bath leads to the formation of amorphous films noticeable in

disappearance of all ZnO peaks. But a more careful examination of the XRD patterns of the films grown at high concentration of dye (Fig. 2b) shows the retention of crystalline character. The size of crystallites for the films fabricated with different concentrations

of dye was calculated by Scherrer's formula from the full width at half maximum (FWHM) of (0 0 2) diffraction peaks (Fig. 3a). It may be observed that the size of the crystallites decreases as the concentration of dye increases in the film, till it becomes almost

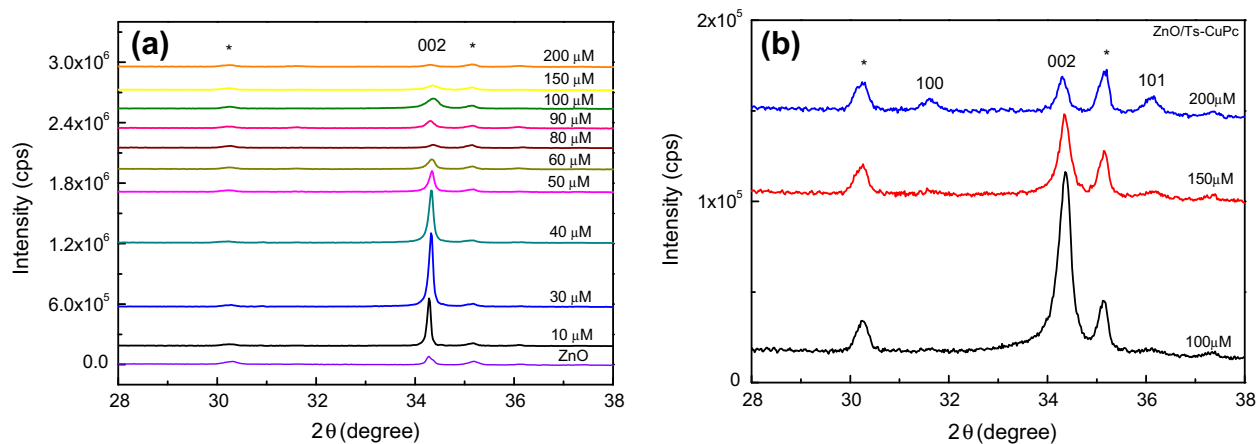


Fig. 2. (a) XRD patterns of ZnO/Ts-CuPc films deposited with 10 μM to 200 μM concentration of dye in deposition bath, $T = 70^\circ\text{C}$, $V = -0.9\text{ V}$, $Q = -1.5\text{ C}$; (b) Zoom of the XRD patterns of hybrid films with high dye content. ITO peaks are labeled as *.

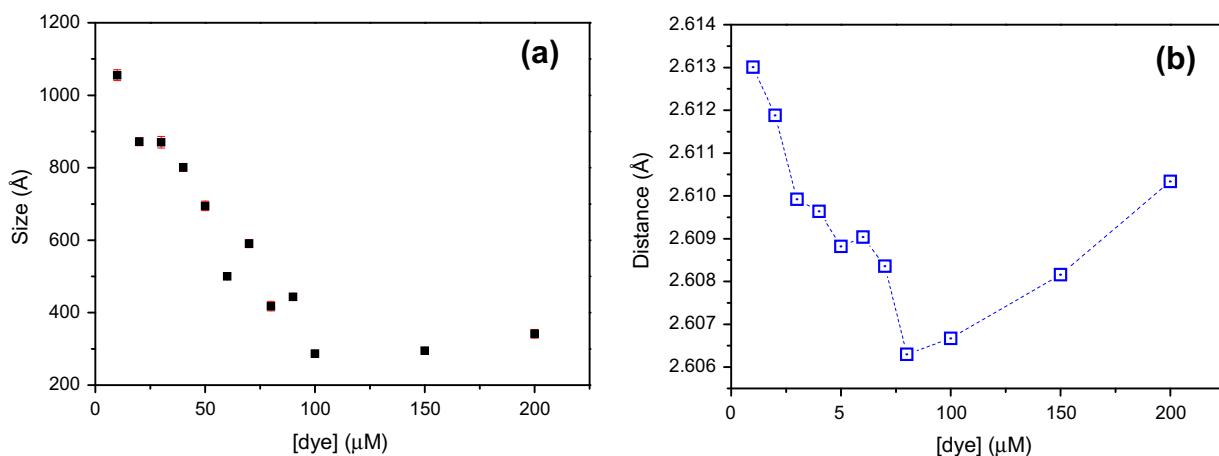


Fig. 3. (a) ZnO crystallite size in ZnO/Ts-CuPc films grown from an electrochemical bath with different dye concentrations calculated from (0 0 2) reflection peak; (b) Variation of distance of crystal planes along the (0 0 2) direction as a function of the dye concentration.

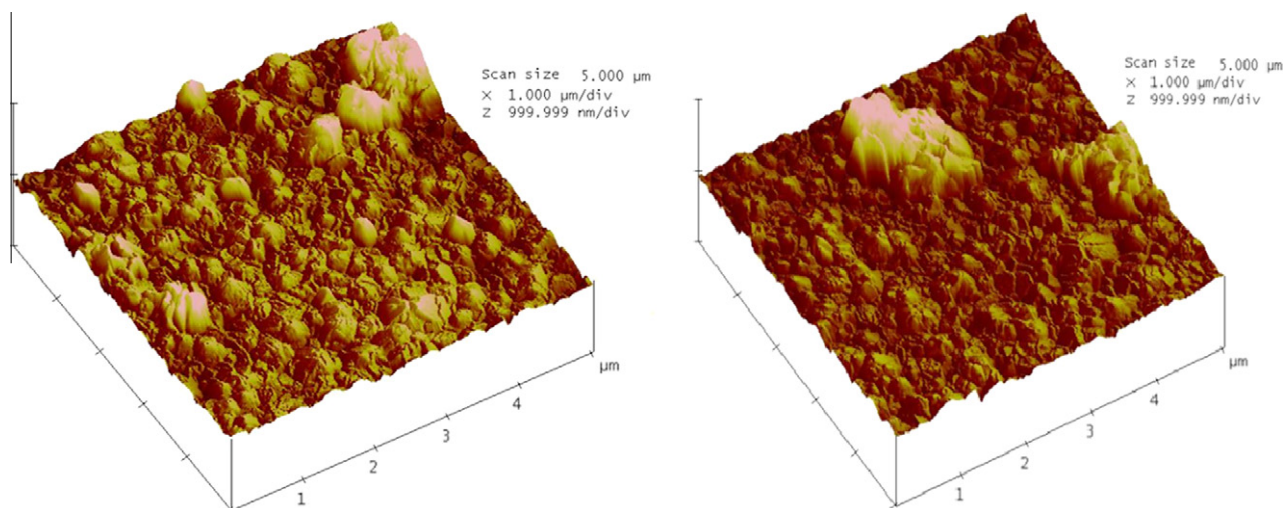


Fig. 4. AFM images of the ZnO/Ts-CuPc hybrid films.

constant about 50 Å with dye concentration more than 100 μM . This clearly indicates that more is the concentration of dye in the electrolytic bath, more porous film of ZnO is formed and which has the more capacity of adsorption of dye on the surface. But the increase of dye concentration beyond 100 μM not affects the porosity of the film. Fig. 3b depicts the interplanar distance between the adjacent crystal planes calculated from the position of the (002) diffraction peak. The interplanar distance between (002) planes varies from 2.606 to 2.613 Å, which are slightly

higher than the standard ZnO crystals (2.600 Å). The distance between the reflection planes decreases as the crystallite size of ZnO decreases. But when the dye concentration is more than 100 μM the increase of distance in the reflection planes is due to the large number of associated dye molecules on ZnO surface.

Fig. 4a and b shows the AFM micrograph of a $5 \times 5 \mu\text{m}$ area for porous ZnO film grown in a bath containing 10 μM concentration of dye. It may be observed that the ZnO surface is porous and most of the pores are interconnected and surface is rough but continuous.

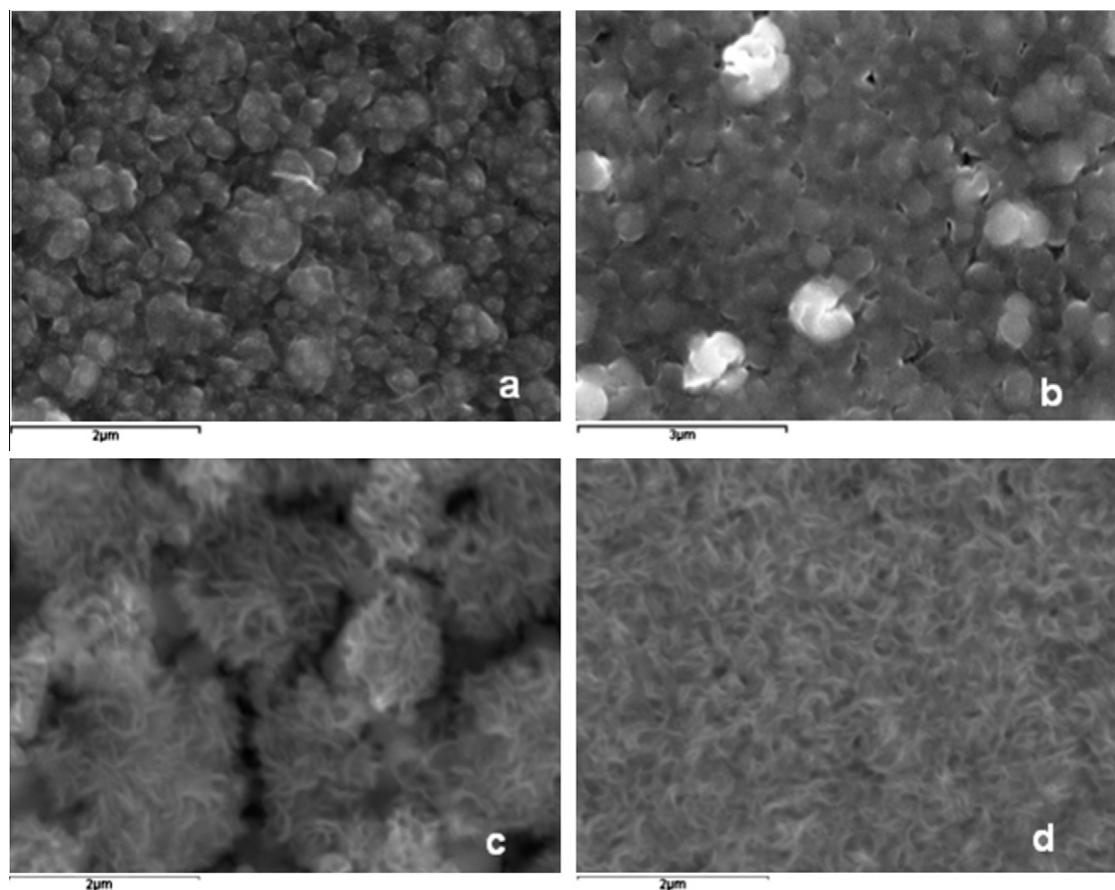


Fig. 5. SEM micrographs of ZnO/Ts-CuPc films with different concentration of dye in deposition bath. (a) 10 μM , (b) 20 μM , (c) 100 μM and (d) 150 μM .

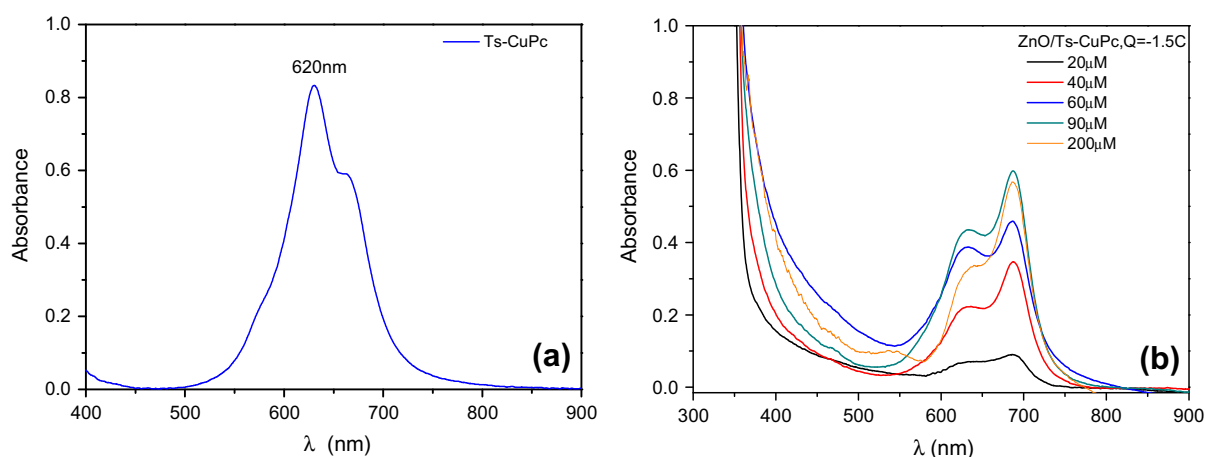


Fig. 6. (a) Absorption structure of pure Ts-CuPc dissolved in water, (b) absorbance spectra of ZnO/Ts-CuPc films prepared with different concentrations of dye in electro-deposition bath at $T = 70^\circ\text{C}$, $V = -0.9\text{ V}$ and $Q = -1.5\text{ C}$.

Fig. 5a–d shows top view SEM images of films grown with 10 μM , 20 μM , 100 μM and 150 μM Ts-CuPc in the electro-deposition bath, i.e., the fully crystalline film with the highest crystallographic orientation and almost amorphous film with the large dye content. The crystalline character of the films with lower dye content is clearly seen in Fig. 5a and b in the appearance well defined hexagonal crystallites of similar sizes, but the porosity of the film grown with 20 μM Ts-CuPc is more than that of grown in 10 μM Ts-CuPc. By contrast, the surface of the film with high dye concentration looks more continuous and smoother.

4.2. Optical analysis

In Fig. 6a and b the absorption spectra of pure Ts-CuPc dissolved in water and of ZnO/Ts-CuPc films electro deposited with Ts-CuPc concentrations of 20 μM , 40 μM , 60 μM , 90 μM , 150 μM and 200 μM in the electro-deposition bath are presented and compared. The absorption spectrum of pure Ts-CuPc dissolved in water shows a strong peak of dimeric Ts-CuPc at 620 nm and a shoulder at 660 nm, which indicates the presence of some monomeric Ts-CuPc molecules. The strong p-electron interaction between Ts-CuPc molecules leads to the formation of dimers by face-to-face arrangement of the phthalocyanine rings in the solution [35,36]. Apart from a blueshift of the strong dimer peak to 630 nm and monomeric peak to 690 nm, the spectra of ZnO/Ts-CuPc films exhibit the increase of absorption intensity with increase of dye concentration in the electrolytic bath. Strong absorption peaks at 630 nm and 690 nm show the incorporation of both monomer and dimer form in ZnO. But when the high concentration of dye like 200 μM are used for deposition, there is a decrease of absorption intensity of both peaks showing the presence of aggregates of dye molecules within the crystalline layers and some of them do not contribute to the absorption of light. All films exhibit a high transparency regardless of the dye content.

4.3. Photoelectrochemical study

In Fig. 7 the photocurrent spectra are shown for films prepared in 30 μM , 40 μM , 70 μM and 100 μM dye concentration in the electrolytic bath. The photocurrent spectrum roughly follows the absorption spectrum of the ZnO film and absorption spectrum of dye to contribute to the photocurrent. The longer wavelength absorption at 680 nm dominated the contribution to the photocurrent due to monomeric dye. It is confirmed that the photocurrent is caused by absorption in the adsorbed dye and subsequent sensitization of ZnO. This is well in line with earlier observations that this monomeric absorption provides clearly enhanced quantum efficiency because of a decreased probability of radiationless decay when compared with the aggregate absorption band at 650 nm [27,37].

Only in films with dye concentration lower than 40 μM the contribution of both ZnO and dye to the photocurrent spectra can be observed. For higher dye concentrations the photocurrent due to the dye is not longer observed and the contribution due to ZnO tends to vanish. In Fig. 7a small photocurrent owing to ZnO contribution in the 340 nm region is still observed for 70 μM dye concentration film but no photocurrent is observed in the hybrid film grown with 100 μM concentration of dye in the total range of light scan from 200 nm to 900 nm. This again confirms the total coverage of dimer or associated species of dye on ZnO surface, of course dye molecules absorb the radiations but the energy is relaxed in the radiation less decay. The surface of ZnO particles is totally covered by the associated dye molecules that no radiation (340 nm) is able to reach the ZnO surface. The hybrid films with high dye content behaves like a thin film of pure Ts-CuPs.

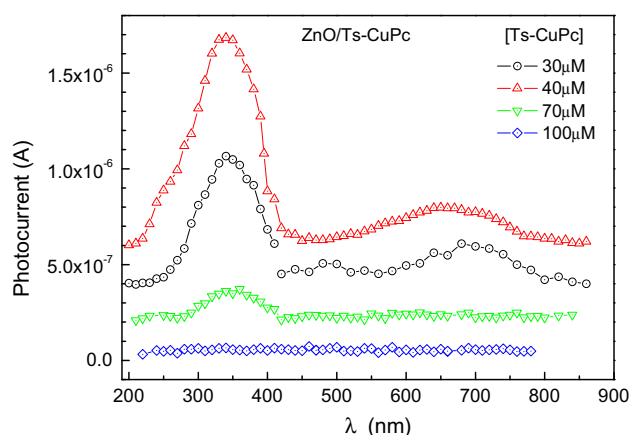


Fig. 7. Photocurrent action spectra of ZnO/Ts-CuPc films electrodeposited with 30 μM , 40 μM , 70 μM and 100 μM concentrations of dye.

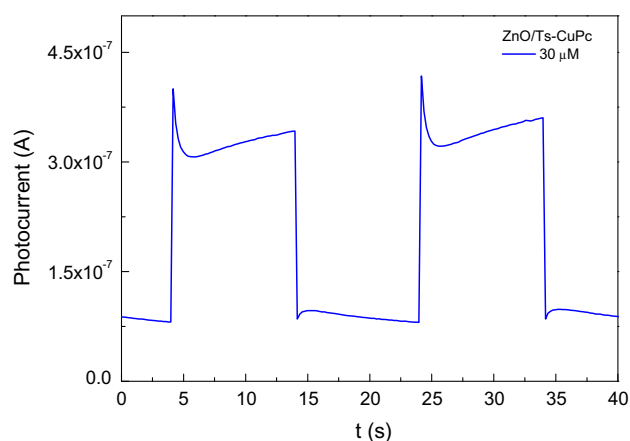


Fig. 8. Time-resolved photocurrent measured for the ZnO/Ts-CuPc films electrodeposited with 30 μM concentration of dye.

The films of 30 μM and 40 μM dye concentrations show a far too low photocurrent to be of technical interest. Time-resolved photocurrent measurements were used to further elucidate the origin of such low efficiency (Fig. 8). Hybrid films of ZnO/Ts-CuPc clearly showed an overshoot upon opening of the shutter characteristic of a slow regeneration reaction [27,37] of the oxidized dye molecule following fast injection to ZnO, typically caused by poor accessibility of sensitizers by the redox electrolyte and leading to a steady-state concentration of oxidized sensitizer representing a positively charged interface (electrode negative). Such a situation leads to increased recombination of charge carriers and hence a small photocurrent. Upon shutter closure, this recombination is directly observed in a small cathodic spike, representing the discharge of the positive surface charge by electrons from the electrode (hence opposite direction of current) [38].

4.4. DFT calculations

The theoretical procedure was the following. First, various nano-structures of ZnO and the Ts-CuPc molecule were separately modeled. This was the previous step before studying their interaction. ZnO bulk structure was studied and its lattice parameters and atomic positions were obtained from theory by minimizing the energy. As ZnO and hybrid films have presented a (0 0 2) orientation (see Fig. 2), it was assumed that the available faces for the dye

would be perpendicular to this direction. The selected likely face for docking the dye to ZnO was the wurtzite (1 0 0) face. Thus, slices of different widths were generated in the ZnO (1 0 0) direction, which are periodic in the (0 0 1) and (1–20) perpendicular directions. The band gap width found was 1.1 eV for the ZnO slab, lower than the experimental one, 3.43 eV. This is a well-known underestimation in DFT calculations. However, the valence band levels are correctly placed when using the DFT+U approach, so a rigid shift of conduction band levels would take the proper gap. Parallel to the study of the ZnO structure, the Ts-CuPc molecule (Fig. 1) was studied, finding its optimum geometry and higher occupied molecular orbital energy (HOMO) and lowest unoccupied energy (LUMO). The molecule is flat except the sulphonate groups which can freely rotate. The effect of these groups on the interaction with the nanostructure appeared to be very important for the bonding and not only for the molecule solubility. We then studied the interaction of the two previously converged structures by performing joint relaxations starting from different candidate bound geometries. This analysis is crucial because efficiencies of solar cells depend on organic dyes to bind optimally to the surface of the nano-structure. We have studied three types of interactions between molecule sulphonate acids and the surface. In two of them the Ts-CuPc orientation was parallel to the surface and in the last the interaction was perpendicular. Results showed that the most stable orientation was parallel to the surface with eight sulphonate oxygens, bound to zinc atoms. Furthermore, a Cu–O interaction appeared, moving the metal atom beyond the plane of the molecule. Once the preferential orientation was found, total and projected densities of states were computed for this hybrid system. The Ts-CuPc HOMO was found 0.2 eV above the ZnO valence band. A good estimate of band alignments between adsorbate and substrate was achieved with DFT+U, using the correlation corrections that gave good spectra for both systems separately. Results showed (Fig. 9) that the Ts-CuPc LUMO appears inside the nanostructure gap, so that a direct charge transfer between the donor and the acceptor does not seem possible. The LUMO+1 level appears almost

at the same energy level than the ZnO conduction band, suggesting that, if some charge transfer does happen, it should be small and through a LUMO+1 molecular excitation.

5. Conclusions

Electrodeposited ZnO/Ts-CuPc films represent a hybrid material system that can be varied in its contents in a wide range simply by variation of the Ts-CuPc concentration in the electro-deposition bath. At the same time, the optical as well as the electrical and photoelectrical properties can be tuned. Electrodeposited hybrid films with high phthalocyanine content behave as a thin film of Ts-CuPc. Photocurrent can only be generated in the films having a low concentration of dye. The probable reasons of an over shoot in the photocurrent at the beginning of illumination and a cathodic spike when the illumination was cut off are discussed and related with the low efficiency of photocurrent generation. Theoretical calculations based on DFT models have been made to understand the optoelectronic properties of the hybrid films. Results showed that Ts-CuPc LUMO appears inside the nanostructure gap, so a charge transfer between the donor and the acceptor is not possible. LUMO+1 level appears almost at the same energy level than ZnO conduction band. So if some charge transfer is possible, it should be small and due to a LUMO+1 molecular excitation.

Acknowledgments

Spanish Government supported this work through MEC Grant MAT2009-14625-C03. M. Moya acknowledges the Generalitat-Valenciana (Santiago Grisolia Program) for fellowship funding. P. Palacios acknowledges the hospitality of the Earth Sciences Department in Cambridge. The authors acknowledge the computer resources provided by the Madrid Supercomputing Center (CeSViMa).

References

- [1] G.D. Sharma, R. Kumar, S.K. Sharma, M.S. Roy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 933–943.
- [2] G. Ferraudi, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines, Properties and Applications*, vol. 1, VCH, New York, 1989, pp. 293–340.
- [3] J.H. Zagal, S. Griveau, J.F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* 2010, in press. doi: 10.1016/j.ccr.2010.05.001.
- [4] I. Rosenthal, E. Ben-Hur, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines, Properties and Applications*, vol. 1, VCH, New York, 1989, pp. 7–427.
- [5] R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995) 19.
- [6] B.O. Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [7] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
- [8] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49–68.
- [9] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (8) (2001) 1613–1624.
- [10] M.K. Nazeeruddin, E. Muller, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 4571–4578.
- [11] M. Alexander, W. Thompson, M. Smailes, J. Jeffery, M. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 737–745.
- [12] M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6298–6305.
- [13] C. Chen, X. Qi, B. Zhou, *J. Photochem. Photobiol. A* 109 (1997) 155–158.
- [14] E. Ghenne, F. Dumont, C. Buss-Herman, *Colloid Surf. A* 131 (1–3) (1998) 63–67.
- [15] V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 859–864.
- [16] Y. Tachibana, S.A. Haque, I.P. Mercer, D.R. Klug, J.R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1198–1205.
- [17] J. Asbury, E. Hao, Y. Wang, H. Ghosh, T. Lian, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4545–4557.
- [18] K. Kudo, T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 2683.
- [19] S.M. Tracey, A.K. Ray, T.S. Shishiyuanu, *IEE Proc. Circ. Dev. Syst.* 145 (1998) 383.
- [20] D. Schlottwein, *Photoelectrochemical Reactions at Phthalocyanine Electrodes*, in: J.H. Zagal, F. Bedioui, J.P. Dodelet (Eds.), *N-4 Macrocyclic Complexes*, Springer, New York, 2006 and references therein.
- [21] T. Yoshida, H. Minoura, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1219.

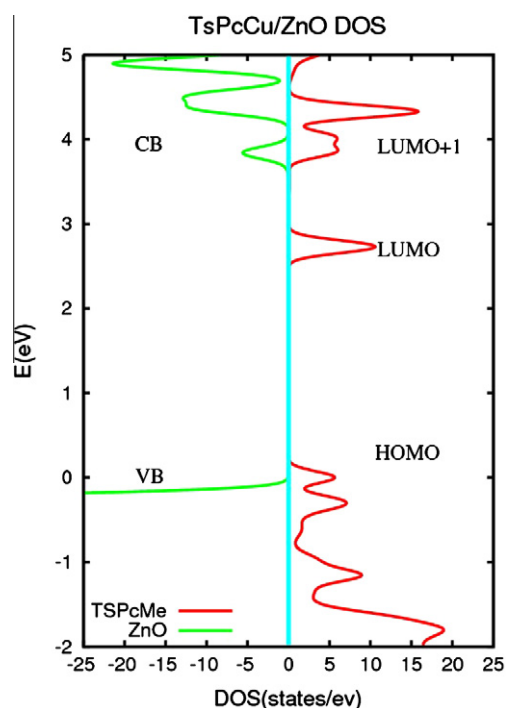


Fig. 9. DFT Projected Density of states for the ZnO/Ts-CuPc hybrid system. The Fermi level is aligned with ZnO valence band.

- [22] (a) K. Nonomura, T. Yoshida, D. Schlottwein, H. Minoura, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3071;
(b) T. Oekermann, S. Karuppuchamy, T. Yoshida, D. Schlottwein, D. Wöhrle, H. Minoura, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C62.
- [23] T. Yoshida, *Electrochemistry* 72 (2004) 44.
- [24] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Sugiura, H. Minoura, D. Schlottwein, T. Oekermann, G. Schneider, D. Wöhrle, *Chem. Lett.* (1998) 599.
- [25] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlottwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2657.
- [26] T. Pauporte, F. Bedioui, D. Lincot, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1552.
- [27] D. Schlottwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto, H. Minoura, *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000) 42.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865; 78 (1997) 1396 (E).
- [29] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2745–2779;
E. Artacho, E. Anglada, O. Dieguez, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, J.M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, J.M. Soler, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 064208.
- [30] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505.
- [31] E. Anglada, J.M. Soler, J. Junquera, E. Artacho, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 205101.
- [32] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [33] Harald Graaf, Carsten Maedler, Mirko Kehr, Torsten Oekermann, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6910.
- [34] C. Boeckler, T. Oekermann, M. Soruban, K. Ichinose, T. Yoshida, *Phys. Stat. Sol.* 205 (2005) 2388.
- [35] G. Ferraudi, *Phthalocyanines Properties and Applications*, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), vol. 4, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [36] C.F. van Nostrum, R.J.M. Nolte, *Chem. Commun.* (1996) 2385.
- [37] T. Oekermann, T. Yoshida, D. Schlottwein, T. Sugiura, H. Minoura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3387.
- [38] L.M. Peter, *Chem. Rev.* 90 (1990) 753.

NANO EXPRESS

Open Access

Nanostructured hybrid ZnO thin films for energy conversion

Mónica Moya¹, Anura Priyajith Samantilleke^{2*}, Miquel Mollar¹ and Bernabé Mari^{1*}

Abstract

We report on hybrid films based on ZnO/organic dye prepared by electrodeposition using tetrasulfonated copper phthalocyanines (TS-CuPc) and Eosin-Y (EoY). Both the morphology and porosity of hybrid ZnO films are highly dependent on the type of dyes used in the synthesis. High photosensitivity was observed for ZnO/EoY films, while a very weak photoresponse was obtained for ZnO/TS-CuPc films. Despite a higher absorption coefficient of TS-CuPc than EoY, in ZnO/EoY hybrid films, the excited photoelectrons between the EoY levels can be extracted through ZnO, and the porosity of ZnO/EoY can also be controlled.

Introduction

Replacing the conventional TiO₂ nanocrystalline (nc) electrode with organic/inorganic hybrid nanostructures will undoubtedly improve overall performance of dye-sensitized solar cells (DSSC). Inorganic nc-ZnO is a promising candidate for such hybrid structures, due to its unique properties, such as high conductivity, wide bandgap (3.2 eV), and high excitonic binding energy (60 mV) [1]. In addition, the conduction band edge position of ZnO (-4.3 eV) is similar to that of TiO₂ (-4.5 eV). Furthermore, ZnO can easily be electrochemically deposited (ECD) at low temperature, and hybrid nanostructures with ZnO can also be co-deposited with dyes such as Eosin-Y (EoY). It has been reported that the dye molecules are strongly attached to the ZnO matrix, filling the voids by means of sulfonic or carboxyl groups [2]. In this article, we report on a study of different hybrids of ZnO nanostructures obtained by changing the dye in the deposition electrolyte. While different aspects of pure ZnO have been reported extensively by the other authors [3,4], this article focuses on the growth of various ZnO porous structures with dyes and their use in energy conversion.

Experimental details

The ECD of nc-ZnO was carried out in a three-electrode cell consisting of a cathode [substrate, indium oxide (ITO)-coated glass with a $\sim 10 \Omega/\square$ sheet resistance], a Pt counter electrode, and an Ag/AgCl reference (+222 mV vs normal hydrogen electrode). Three ECD baths were prepared, each solution containing a mixture of 0.1 M KCl (Merck) and 5×10^{-3} M ZnCl₂ (Merck). The first electrolyte bath contained 1×10^{-4} M of EoY (Sigma Aldrich, Spain), while the other baths had two different concentrations of tetrasulfonated copper phthalocyanines (TS-CuPc) (1×10^{-4} M and 3×10^{-5} M). The optimum EoY concentration for ZnO/EoY was derived during a previous study of EoY concentrations [5]. The electrolytes were purged with O₂ at a volume flow rate of 200 mL/min, while stirring by means of a magnetic bar stirrer to facilitate the oxygen diffusion. Before the deposition process, the ITO glass was ultrasonically cleaned in acetone and subsequently with ethanol for 15 min, and then rinsed with deionized water. The total deposition time for ZnO/Ts-CuPc (approx. 1 μ m thick), was 600-800 s, while for ZnO/EoY films, it was 200-500 s. The potentiostatic deposition was carried out by applying a potential of -0.9 V to the substrate (1.17 cm²), using an Autolab potentiostat. The bath temperature was set at 70°C controlled by a thermostat. After deposition, the ZnO/EoY films were immersed in a dilute aqueous NaOH solution (pH 10.5) for 40 min to desorb the loaded EoY molecules, while the ZnO/TS-CuPc films were immersed for 24 h. The films were dried in air for 1 h at 150°C. Desorbed thin films were

* Correspondence: anura@fisica.uminho.pt; bmari@fis.upv.es

¹Departament de Física Aplicada-IDF, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022, València, Spain

²Centro de Física, Universidade do Minho, Braga, 4700-057 Braga, Portugal
Full list of author information is available at the end of the article

re-sensitised with the relevant dye concentrations for characterization.

Characterization

The morphology of the ZnO/organic hybrid films was studied using a JEOL-JSM6300 scanning electron microscope (SEM) operating at 10 kV. The structural characterization was carried out by high-resolution X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku Ultima IV diffractometer in θ - 2θ mode with a copper anticathode ($\text{CuK}\alpha$, 1.54 Å). Optical transmittance measurements were performed by means of an Ocean Optics DT-MINI-2-GS deuterium-halogen lamp in association with a 500-mm spectrometer coupled to a backthinned CCD detector optimized for the UV-Vis range. To determine the surface topography, an atomic force microscope (AFM) Multimode Veeco was used, where the scanning was carried out in tapping mode using a silicon cantilever. The scanning frequency was set at 0.5 Hz, and the image size was $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. The photoelectrochemical study was performed in a conventional three-electrode arrangement in a glass cell, consisting of the deposited thin film as the working electrode, illuminated from the glass/ITO side, a Pt counter electrode, and an Ag/AgCl reference electrode in 0.1 M KCl electrolyte. The photocurrent was measured using a potentiostat/galvanostat and recorded. The illumination time of the electrode was controlled using an automatic mechanical shutter, with an adjusted illumination time of 10 s, for which a controller box had been designed. The shutter required approximately 10 ms to reach a completely open (or closed) position. All the measurements were performed at 0.05 V bias where the dark current was negligible.

Results

AFM analysis of nanostructured ZnO films

Figure 1 shows AFM images of the surface topography of the nanostructured hybrids of ZnO with (a) EoY, (b) TS-CuPc, and (c) ZnO without dyes. The pure ZnO (Figure 1c) is composed of large crystals (about approx. 500 nm diameter), suggesting high crystallinity of the film. The conductivity of ZnO films is high enough to allow for an efficient redox process, which also provides a large internal surface available for dye intercalation. The ZnO/EoY sample (Figure 1a) shows domains of the same size or even larger than pure ZnO, consisting of numerous features with the size of a few hundred nanometers. This structure appears to show mesoporous morphology with open pores formed during the exposure to NaOH. The pores are undetectable in our topography measurements, because tips with large curvature radii (approx. 30 nm) were used. TS-CuPc particles were absorbed by the irregularly shaped ZnO. On the other hand, in ZnO/EoY hybrid films, a formation of clusters

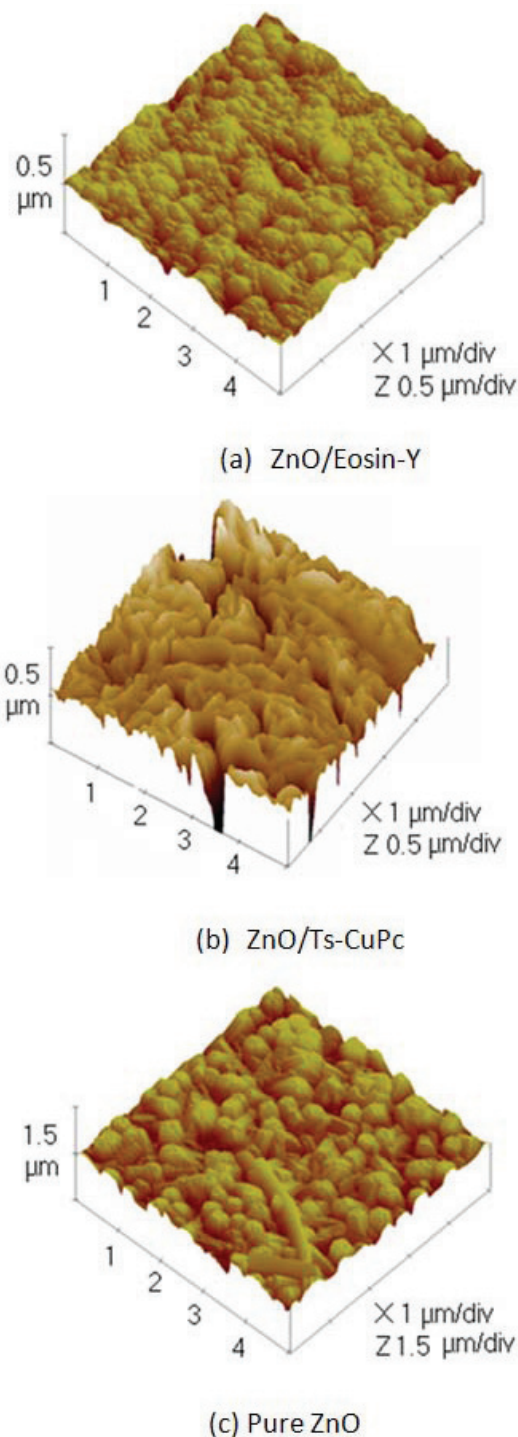


Figure 1 AFM images of nanostructured hybrid ZnO thin films.

of $\text{EY}^{4-}/\text{Zn}^{2+}$ was observed, in which the edges of the particles were indistinct with a granular and compact morphology. In addition, some cracks on the surface of the hybrid film were seen. Subsequently, globular ZnO clusters were observed, connected one to another, and

assimilated within a porous structure. Furthermore, as Figure 1b shows, the structures with TS-CuPc dye are found to be of non-uniform morphology consisting of open and closed pores.

Surface morphology with SEM

Figure 2 shows the SEM images of deposited ZnO/Dye hybrid thin film structures. The surface morphology of the ZnO/EoY hybrid films shows irregularly connected nanoparticles randomly stacked in large domains (approx. 1 μm), forming a porous structure. As Figure 2a shows each particle domain is made up of an aggregation of small nanoscale crystallites. A highly porous structure would increase the surface area of ZnO significantly. In contrast, the morphology of ZnO/TS-CuPc is cauliflower-like with a porous structure (Figure 2b) consisting of a few nanometer-thick vertically aligned ZnO nanoflakes. These elongated nanoflakes are deeper compared with the structure of the film of ZnO/EoY, and the discontinuity between nanoflakes makes a significantly porous structure. Both these structures are different from that of pure uniform hexagonal phase ZnO (Figure 2c); however, for the optimum efficiency of the ZnO structure, the dye should form a unimolecular

layer on the porous surface of ZnO film covering the entire surface. EoY dye would have been completely desorbed from the hybrid film when the film was soaked in NaOH, and hence it was soaked for only 40 min. The ZnO/TS-CuPc films could not be completely desorbed, even after 24 h, as these films consist of both closed and open pores, while ZnO/EoY films only contain open pores.

Desorption of dye can be easily followed using the naked eye because the color of the films varies according to the dye concentration. Furthermore, desorption of dye in the films can also be assessed by energy dispersive X-ray analysis through the Cu/Zn or Br/Zn ratios. For the ZnO/Ts-CuPc hybrid films with a concentration 5×10^{-3} M, the ratio Cu/Zn was 0.008%, whereas in desorbed thin films, it was 0.002%. This shows that only 25% of the dye in the hybrid film is maintained after desorption.

Optical absorbance

The absorbance spectra of the ZnO/dye hybrid thin films, as shown in Figure 3, include peaks located in the visible part of the solar spectrum (400-575 nm) with an absorption maximum at 524 nm and a secondary peak

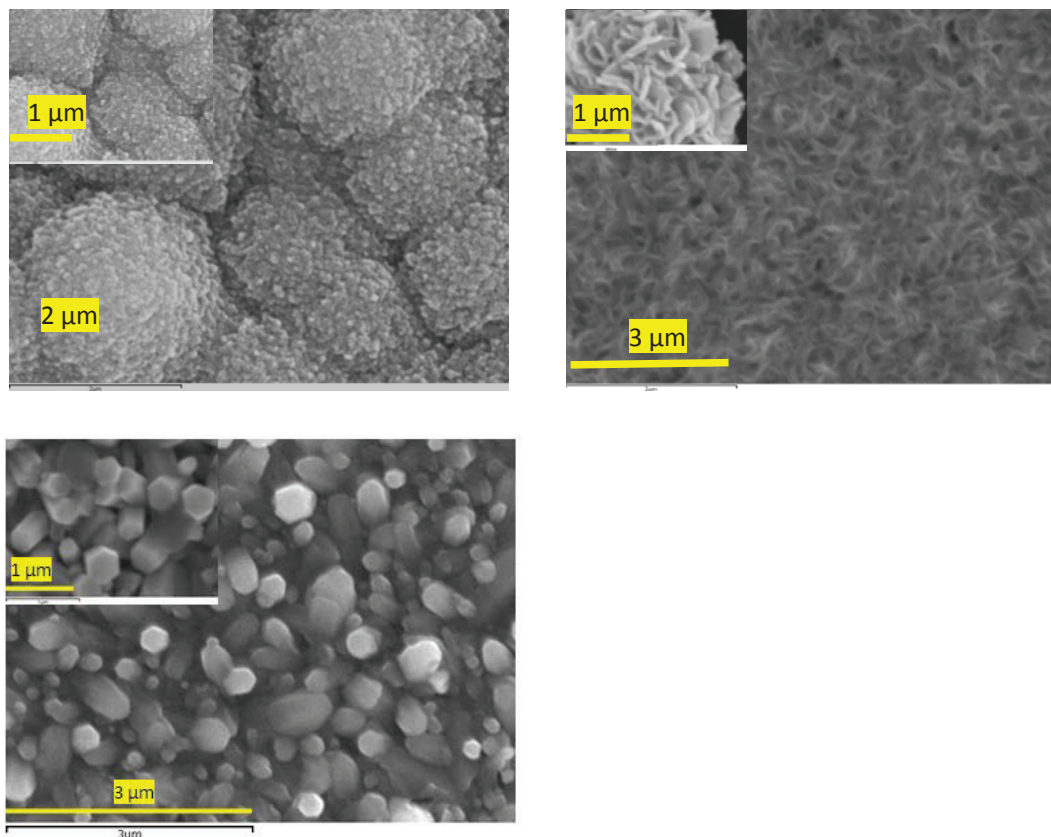
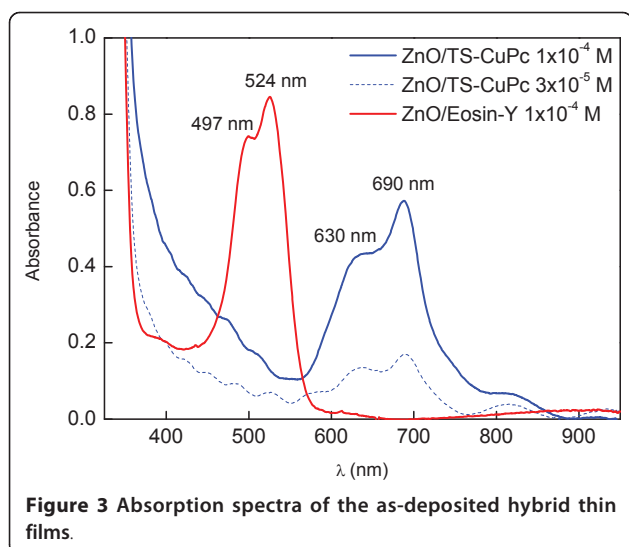


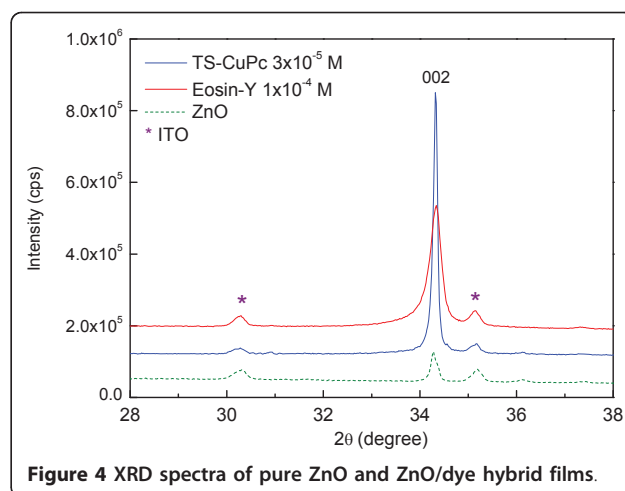
Figure 2 SEM images of ZnO/Dye hybrid thin films.



at 497 nm, as observed previously [6]. In the case of ZnO/TS-CuPc, both spectra of two different concentrations (5×10^{-3} M and 1×10^{-4} M) show a broad absorption band from 570 to 730 nm with a maximum absorption peak at 690 nm (porphyrin Q-bands). This broadening of the porphyrin Q-band with increased concentration indicates the formation of strongly coupled dye aggregates [7]. From the solution containing TS-CuPc sensitizers, the dye was found to be adsorbed to the growing ZnO. The adsorbed dye molecules are only loosely bonded, which explains the formation of a high density of large diameter pores during NaOH treatment, as observed in the morphology analysis. The spectral characteristics in the uptake of TS-CuPc were so few that even the weak porphyrin Q-bands dominated that part of the spectrum. Increased dye concentration also clearly increased absorption.

X-ray diffraction

Figure 4 shows the effect of dye on the XRD pattern of ZnO films and hybrid films of ZnO/EoY and ZnO/TS-CuPc. In general, the pure ZnO and the ZnO/hybrid structures all showed a highly textured (002) hexagonal wurtzite structure. It is known that such films have a preferential orientation with the *c*-axis parallel to the substrate plane, consistent with the upright hexagonal columns, as shown in the bird's eye view of pure ZnO in the SEM image in Figure 2c. The relative peak intensities of the XRD spectra as shown in Table 1 confirm the preferential (002) orientation of all the three samples. Unlike in cases like those of Liu et al. [8] who reported the change in crystalline orientation of ZnO following dye adsorption, the crystallographic orientation of ZnO films remains unchanged by the dyes. However, there is a sharp contrast in the relative peak



intensities between the pure ZnO and ZnO/dye hybrid thin films. Both the hybrid structures showed improved crystallinity compared with pure ZnO, as confirmed by the improved average crystalline domain size estimated from Scherrer's formula, corrected for stress-related and instrument-related broadenings for large grain (>100 nm) structures, using the full width at half maximum (FWHM) of each spectrum [9,10]. Although the decrease in the FWHM of the spectra for ZnO/Dye films was observed, and hence the improvement of grain sizes in comparison with that of pure ZnO, the improvement in crystallinity was more prominent in the ZnO/TS-CuPc hybrid thin films than in the ZnO/EoY. The average crystalline domain size for ZnO/TS-CuPc structure was approx. 4.5 nm, while that of ZnO/EoY was approx. 1.5 nm.

Photocurrent analysis

Despite inferior crystallinity (to ZnO/TS-CuPc), ZnO/EoY provides an efficient route for transport of electrons with a relatively high photocurrent response (Figure 5). However, the maximum efficiency obtained for ZnO/EoY hybrid structures when applied in DSSCs is only 2.3% [11] despite the closely matched energy levels between EoY and ZnO. Theoretical analyses confirm that this low efficiency is because only a small fraction of the electrons generated in the highest occupied

Table 1 Relative peak intensities of three XRD spectra shown in Figure 4

<i>d(hkl)</i>	Relative peak intensity		
	ZnO (Green)	EoY (Red)	CuPc (Blue)
(002)	1	1	1
(101)	0.10	0.002	0.013
(100)	0.05	0.007	0.008

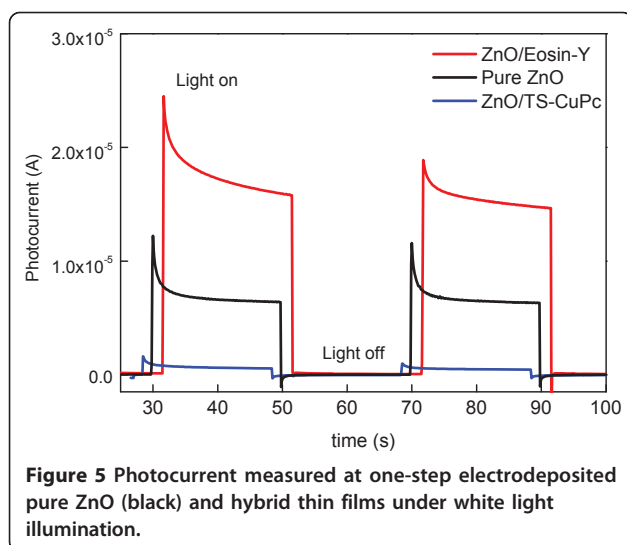


Figure 5 Photocurrent measured at one-step electrodeposited pure ZnO (black) and hybrid thin films under white light illumination.

molecular orbital of the dye has sufficient energy to transfer to the lowest unoccupied molecular orbital [12]. The photocurrent of the ZnO/TS-CuPc thin films was insufficient, as shown in Figure 5, due to the mismatching of energy levels between TS-CuPc and ZnO. This dye adsorption occurs mostly between stacked ZnO layers of the mesoporous structure, masking the dye from absorbing any light and, therefore, generating no photocurrent.

ZnO/EoY photoresponse showed an overshoot at the incidence of light, characteristic of a slow regeneration reaction [13] of the oxidized dye molecule following fast injection to ZnO, which is usually caused by non-exposure of dyes due to masking by the electrolyte. This non-exposure of dyes to light leads to a steady-state concentration of oxidized dye suggesting the presence of a positively charged interface, an increased recombination of charge carriers, and hence a small photocurrent. When the light is switched off, this recombination is directly observed in a small cathodic spike, suggesting the discharge of the positive surface charge by the electrode [14]. For ZnO/TS-CuPc, the characteristics are similar, but the initial overshoot, as well as the cathodic current, as smaller in magnitude, are due possibly to deep traps in the ZnO. The overshoot can also be caused by the absorption of a fraction of light on the film surface. These observations confirm poor hybridization of TS-CuPc with ZnO, which results in poor efficiency in the generation of electrons. However, EoY appears to show formation of strong hybrid mesoporous structures with the ZnO.

Conclusions

Changes in the morphology of the ECD ZnO were studied using two sensitizer dyes, EoY and TS-CuPc. Ts-

CuPc particles absorbed by the ZnO were found to be irregularly shaped. On the other hand, in ZnO/EoY hybrid films, the EY^{4-}/Zn^{2+} were observed forming clusters in which the clear edges of the particles were absent, showing a granular and compact morphology with few cracks on the surface of the hybrid film. The crystallinity improved when dyes of ZnO were used, while maintaining the preferred orientation of ZnO in the direction (002). ZnO/TS-CuPc showed better crystallinity despite a large porous structure in comparison with ZnO/EoY, as shown by the average crystalline sizes. The photocurrent response indicates that a high proportion of dye molecules are being excited by the electrons acting as sensitizers. However, the absorbance peak of two dyes (524 and 690 nm), proves that the two dyes could be used together to improve DSSC efficiency.

Abbreviations

AFM: atomic force microscope; DSSC: dye-sensitized solar cells; ECD: electrochemically deposited; EoY: Eosin-Y; FWHM: full width at half maximum; ITO: indium oxide; nc: nanocrystalline; SEM: scanning electron microscope; TS-CuPc: tetrasulfonated copper phthalocyanines; XRD: X-ray diffraction.

Acknowledgements

This study was supported by the Spanish Government through MCINN grant MAT2009-14625-C03-03, the Generalitat Valenciana through programme PROMETEO/2009/063, and the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugal). Thanks are due to Susie Pannell for critically reading the manuscript and providing invaluable suggestions.

Author details

¹Departament de Física Aplicada-IDF, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022, València, Spain ²Centro de Física, Universidade do Minho, Braga, 4700-057 Braga, Portugal

Authors' contributions

MoM and MiM with BM carried out the nc-ZnO sample fabrication, materials analysis and interpretation of the results. BM and APS participated in photocurrent measurements, analysis, interpretation of the results and also coordinated the collaborations. All authors read and approved the final manuscript.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Received: 5 November 2010 Accepted: 16 May 2011

Published: 16 May 2011

References

- Wang F, Ye Z, Ma D, Zhu L, Zhuge F: Formation of quasi-aligned ZnCdO nanorods and nanoneedles. *J Cryst Growth* 2005, **283**:373.
- Yoshida T, Minoura H: Electrochemical self-assembly of dye-modified zinc oxide thin films. *Adv Mater* 2000, **12**:1219.
- Sun SN, Mari B, Wu HL, Mollar M, Cui HN: Morphology and photoluminescence study of electrodeposited ZnO films. *Appl Surf Sci* 2010, **257**:985.
- Cembrero J, Elmanouni A, Hartiti B, Mollar M, Mari B: Nanocolumnar ZnO films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* 2004, **451**:198.
- Mónica Moya, Mari Bernabé, Mollar Miquel: Electrodeposition of hybrid ZnO/organic dye films. *Phys. Status Solidi C* 2011.
- Kobayashi N, Konami H: In *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Edited by: Leznoff CC, Lever ABP. New York: VCH; 1996.
- Zheng H, Pan Y, Xiang X: Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes. *J Hazard Mater* 2007, **141**:457.

8. Liu P, Li W, Zhang J: **Electrodeposition and Photocatalytic Selectivity of ZnO/Methyl Blue Hybrid Thin Films.** *J Phys Chem C* 2009, **113**:14279.
9. Junaid S, Qazi S, Rennie AR, Cockcroft JK, Vickers M: **Use of wide-angle X-ray diffraction to measure shape and size of dispersed colloidal particles.** *J Colloid Interface Sci* 2009, **338**:105.
10. Particle Size and Strain Analysis by X-Ray Diffraction: H & M Analytical Services, Inc; 2002 [http://www.h-and-m-analytical.com/pdfs/size_strain.pdf].
11. Yoshida T, Iwaya M, Ando H, Oekermann T, Nonomura K, Schlettwein D, Wöhrle D, Minoura H: **Improved photoelectrochemical performance of electrodeposited ZnO/EosinY hybrid thin films by dye re-adsorption.** *Chem Commun* 2004, 400.
12. Labat F, Ciofini LL, Hratchian HP, Frisch M, Raghavachari K, Adamo C: **First Principles Modeling of Eosin-Loaded ZnO Films: A Step toward the Understanding of Dye-Sensitized Solar Cell Performances.** *J Acc Chem Soc* 2009, **131**:14290.
13. Nonomura K, Loewenstein T, Michaelis E, Wöhrle D, Yoshida T, Minoura H, Schlettwein D: **Photoelectrochemical characterisation and optimisation of electrodeposited ZnO thin films sensitised by porphyrins and phthalocyanines.** *Phys Chem Chem Phys* 2006, **8**:3867.
14. Marí B, Moya MM, Singh KC, Mollar M, Palacios P, Artacho E, Wahnón P: **Characterization of electrodeposited zinc oxide/tetrasulphonatedcopper phthalocyanines (ZnO/Ts-CuPc) hybrid films and their photoelectrochemical properties.** *J Electroanal Chem* 2011, **653**:86.

doi:10.1186/1556-276X-6-384

Cite this article as: Moya et al.: Nanostructured hybrid ZnO thin films for energy conversion. *Nanoscale Research Letters* 2011 **6**:384.

Submit your manuscript to a SpringerOpen[®] journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201228251

www.whxb.pku.edu.cn

Growth Mechanism and Morphology of ZnO/eosin-Y Hybrid Thin Films

MARÍ Bernabé^{1,*} SINGH Krishan-Chander² MOLLAR Miguel¹
MOYA Mónica¹ RANA Ravi²

⁽¹⁾Departament de Física Aplicada- IDF, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022, València, Spain;

⁽²⁾Department of Chemistry, Maharshi Dayanand University, Rohtak 124001, Haryana, India)

Abstract: Thin hybrid films of ZnO/eosin-Y were prepared by electrodeposition at -0.8 and -0.9 V in aqueous and non-aqueous baths at temperatures ranging from 40 to 90 °C with dye concentrations of 100 and 400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray analysis (EDX), and absorption spectroscopy. The films prepared in a non-aqueous bath were non-porous and did not adsorb dye molecules on their surface. However, the films grown in aqueous media were porous in nature and adsorbed dye during the deposition of ZnO. Preferential growth of the film along the (002) face was observed, and the highest crystallinity was achieved when the film was deposited at 60 °C. The maximum absorption was achieved for the films grown at 60 to 70 °C, a deposition potential of -0.9 V, and a dye concentration of 100 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key Words: Electrodeposition; ZnO/eosin-Y; Thin crystalline hybrid film; Hybrid film; Porous film; Growth mechanism

1 Introduction

Zinc oxide is an important material which is being used in various electrical, chemical, and optical applications^{1–4}, such as piezoelectric and electro-acoustic transducers,^{5,6} sensors for oxidizing and reducing gases,⁷ ultraviolet (UV) lasers,^{8–10} and transparent conducting electrodes.¹¹ Generally, thin films of zinc oxide are prepared by various techniques like chemical vapour deposition,¹² vacuum deposition, sputtering, sol-gel method,¹³ spray pyrolysis,¹⁴ and electrochemical deposition.¹⁵ The gas phase deposition methods, as the first three methods quoted above give single phased high purity crystalline films. But these methods are not cost effective due to costly instruments and high power consumption. The last three preparation methods form polycrystalline porous films. The extremely high porosity of ZnO films leads to a comparatively large internal surface area and it is well known that larger surface area makes the material more sensitive and efficient in applications like catalysis, gas sensors, and photovoltaic cells. In gas sensors, the reactive molecules interact with the surface states of the sensing material and a charge transfer changes the conductivity of the bulk material. Recently hybrid films of zinc oxide with an organic dye prepared by electrochemical deposition method are found to have high porosity if the dye molecules are re-

moved from the film by some adequate technique. The re-adsorption of dye on the ZnO film is thought as an alternative material for dye sensitized solar cells (DSSCs). It has been reported that ZnO performs particularly well when sensitized with organic dyes such as eosin-Y,^{16–19} mercurochrome,^{20,21} or rose bengal.²² The performance of these cells depends on the structure and porosity of film and the nature of binding of dye molecules on ZnO surface. Originally the DSSCs were developed by Grätzel *et al.*^{23–25} with porous TiO₂ nanocrystals deposited on a transparent conductive electrode. A DSSC consists of a dye modified photo-anode, an electrolyte solution, and a counter electrode in a sandwich configuration using a polymer separator and sealant. When a photo anode is illuminated with sunlight, the dye absorbs the light and becomes excited which injects an electron to the conduction band of the semiconductor. Simultaneously, the oxidized dye is reduced by the electron donor in electrolyte and returns to ground state. Electrons in conduction band of semiconductor are collected at the counter electrode and flow through the external circuit. The performance of ZnO/dye sensitized solar cells is still far below the TiO₂/dye cell. But a lot of activity has been witnessed in recent years to enhance the performance of ZnO/dye solar cells by varying electrodeposition conditions like current density, tem-

Received: August 8, 2011; Revised: November 5, 2011; Published on Web: November 8, 2011.

*Corresponding author. Email: bmari@fis.upv.es. Tel: +34-963-877525.

The project was supported by the Spanish Government through MCINN Grant (MAT2009-14625-C03-03) and MEC Financial Fund (SAB2010-0019) for Singh, K. C.

perature, and nature of dye and electrolyte and their concentrations, etc.

In the present work ZnO/eosin-Y hybrid thin films in aqueous and non-aqueous media at various temperatures and voltages were electrodeposited on indium tin oxide (ITO) substrates. The eosin-Y was added in different amounts in the electrolytic bath composed of ZnCl_2 and KCl for aqueous medium and ZnClO_4 and KClO_4 were dissolved in dimethyl sulphoxide (DMSO) for non-aqueous medium. The structures of films were characterized by XRD and the morphology was examined by SEM. EDX analysis was used to determine the exact composition of the films. The loading of dye in the film was estimated from the absorption spectra.

2 Experimental

High purity p.a. ACS reagent ZnCl_2 , ZnClO_4 , KCl, KClO_4 , DMSO, and eosin-Y dye from Aldrich chemicals were taken as starting materials. The experimental setup used to prepare ZnO/eosin-Y thin films of various thicknesses by cathodic electrodeposition technique consisted of a computer-controlled potentiostat/galvanostat (Ecochimie PGSTAT302) and a classical three-electrode electrochemical cell filled with a solution containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KClO_4 as supporting electrolyte and dissolved oxygen in DMSO solution, and $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnClO_4 was used as precursor for the non-aqueous bath. For aqueous bath $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnCl_2 and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl were dissolved in oxygen-containing water. A glass coated with ITO substrate with sheet resistance of $10 \Omega \cdot \square^{-1}$, previously cleaned in an ultrasonic acetone bath for 15 min and then rinsed in distilled water and dried, was the working electrode. Pt and Ag/AgCl electrodes were used as counter electrode and reference electrode, respectively. The deposition potential was fixed at -0.8 or -0.9 V and the solution temperature was varied from 40 to 90°C by a thermostat. Transparent thin films with smooth surfaces were obtained when using DMSO in contrast with the nano-columnar structure appearing when water was used as solvent.²⁶ After deposition, the films were rinsed with DMSO or distilled water.

The structural characterization of the hybrid films was per-

formed by high-resolution XRD using a Rigaku Ultima IV diffractometer through θ - 2θ scans with copper anticathode ($\text{Cu K}\alpha$, 0.154 nm). The morphology of the films was studied by SEM using JEOL-JSM6300 scanning electron microscope operating at 10 kV . The chemical composition was determined by EDX. Optical transmittance measurements were performed by means of a deuterium-halogen lamp Ocean Optics DT-MINI-2-GS in association with an Ocean Optics HR4000 spectrometer optimized for the UV-Vis (visible) range.

3 Results and discussion

3.1 Crystallinity

XRD patterns of ZnO films prepared without and with $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye at -0.8 V of deposition potential at 40 , 50 , 60 , 70 , 80 , and 90°C for all samples are shown in Fig.1. Pure ZnO films show reflexions corresponding to the wurtzite structure, however, with strong (002) but weak (100) and (101) reflexions (Fig.1(a)). The intensity of (002) peak increases with the rise of deposition temperature and it maximizes at 70°C . This has been reported before for electrodeposited ZnO films.^{27,28} This means that the ZnO crystals grow preferentially with their c -axes perpendicular to the substrate. The reason is an intrinsic anisotropy in the growth rate of ZnO crystals due to differences in the dissolution rates of different ZnO surfaces.^{29,30} The polar Zn-terminated (002) face of ZnO is known to dissolve more slowly than the non-polar surfaces perpendicular to this face. It seems that electrodeposition at the non-polar surface is further enhanced with the rise of temperature up to 60°C . After this the temperature becomes so high that the rate of deposition and dissolution of polar and non-polar surfaces of ZnO become almost equal. Therefore the intensity of the peak corresponding to (002) face becomes comparable with the intensities corresponding to faces (100) or (101). It may be observed in Fig.1 (b) that this crystallographic orientation of the ZnO can be further enhanced in electrodeposited ZnO/eosin-Y films, probably caused by preferential adsorption of eosin-Y on the (002) face, since eosin-Y is known to catalyze the electrodeposition of ZnO.³¹ However, this catalytic effect of dye seems to maximize itself at 60°C and simultaneously it suppress the growth of

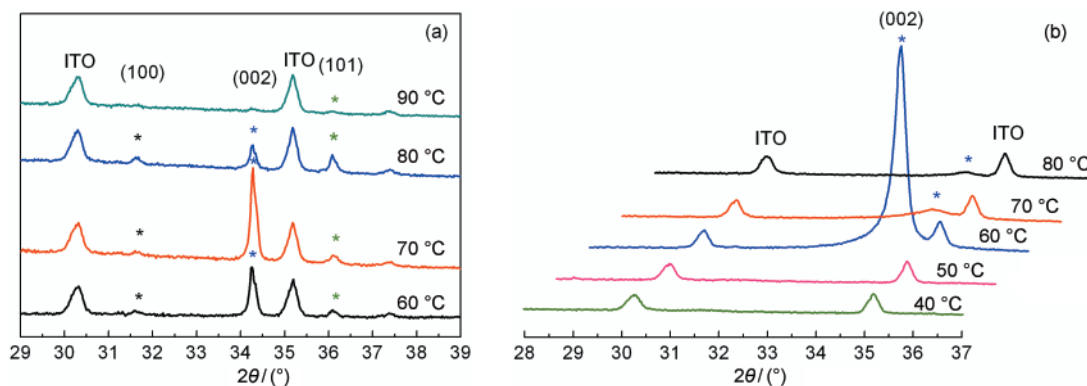


Fig.1 XRD patterns of (a) pure ZnO films, (b) ZnO/eosin-Y hybrid films electrodeposited in aqueous bath at various temperatures with $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye in the bath

film along (100) and (101) faces. So no peaks corresponding to the (100) and (101) faces are observed for the hybrid ZnO/eosin-Y films compared to the “pure ZnO” films (Fig.1(a, b)). A few researchers^{27,28} observed the small growth of film in the presence of dye along the (100) and (101) faces, however, they performed the experiments at room temperature with different ionic strength of the electrolytic bath from that of ours. Almost identical XRD patterns as shown in Fig.1(b) were obtained for the films grown at -0.9 V with 100 and $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye at different temperatures. Therefore they are not shown separately.

3.2 Morphology and dye loading of films

Fig.2(a, d) shows the SEM micrographs of two electrodeposited ZnO samples in water and DMSO, respectively, at -0.9 V and at 90°C (Fig.2(a)) and 60°C (Fig.2(d)). Aqueous solvent produces perfectly defined columns in their hexagonal structure mainly oriented along the *c*-axis (Fig.2(a)). Sample grown from DMSO solution (Fig.2(d)) shows smooth surface morphology. This suggests that the DMSO solution favours the deposition of a more continuous film where columns can not be appreciated. In DMSO the formation of stable clusters of critical nuclei during the growth of the film on the ITO substrate takes place, which generates a large number of nucleation centres that form smoother surface layers.²⁷ Similar types of smooth films were also obtained by the addition of dye. The experiments of film growth at different temperatures with different concentrations of dye always produced films of smooth surface. Adsorption of dye in the films was always found to be negligible by EDX analysis. The continuity of the films is not suitable for the construction of ZnO/eosin-Y photo electrode for DSSCs.

It has been observed that the eosin-Y molecules were re-

duced during electrodeposition³² and the freshly prepared thin films in our experiments at -0.9 V were colourless and transparent. The films regenerate the red colour as eosin-Y being re-oxidized by oxygen in air. In this paper, all the characterizations of the films were done after full reoxidation of eosin-Y. However, the films grown in DMSO at -0.8 and -0.9 V remain colourless and transparent and do not generate colour, further confirming the absence of dye in the films.

In Fig.2(b, c) the morphologies of the films grown at -0.9 V and 85°C with 100 and $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye in aqueous bath are presented, respectively. Both films possess a granular and porous character and consist of round-shaped particles. The particle size for the films made in $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye is about 500 nm in diameter and the particle size is almost double that in the film grown in $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye. These large particles are seemed to be further composed of numerous internal nanoparticles of various sizes. However, the films deposited at -0.8 V and 60°C with 100 and $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye exhibit a quite different structure, where the clear edges of particles are absent and the films show a compact and smooth granular morphology with some cracks on the film surface (as shown in Fig.3(a, b)). In Fig.3(c, d) the SEM images of films deposited at -0.8 V and 80°C with 100 and $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye are presented. Here again continuous surfaces with granular morphology are obtained. However, the size of the granulars is larger when dye concentration is $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

The molar ratio of eosin-Y/ZnO in the films prepared at different temperatures and at -0.8 and -0.9 V deposition potential with 100 and $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye in the electrolytic bath are presented in Fig.4. The same amount of charge of one column was passed for the electrodeposition of each film. This ratio is

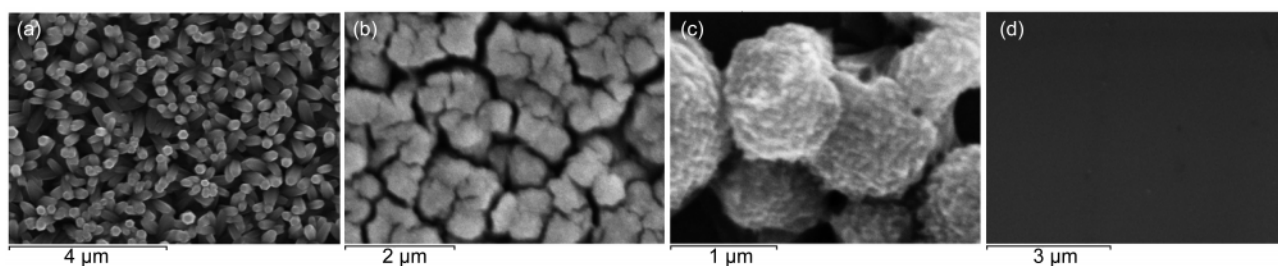


Fig.2 SEM micrographs of (a) pure ZnO films grown at $T=90^\circ\text{C}$, $V=-0.9$ V in aqueous bath, (b) ZnO/eosin-Y films grown in aqueous bath at $T=85^\circ\text{C}$, $V=-0.9$ V, with $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye, (c) ZnO/eosin-Y films grown in aqueous bath at $T=85^\circ\text{C}$, $V=-0.9$ V, with $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye, (d) ZnO/eosin-Y films grown in non-aqueous medium at $T=60^\circ\text{C}$, $V=-0.9$ V, with $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye

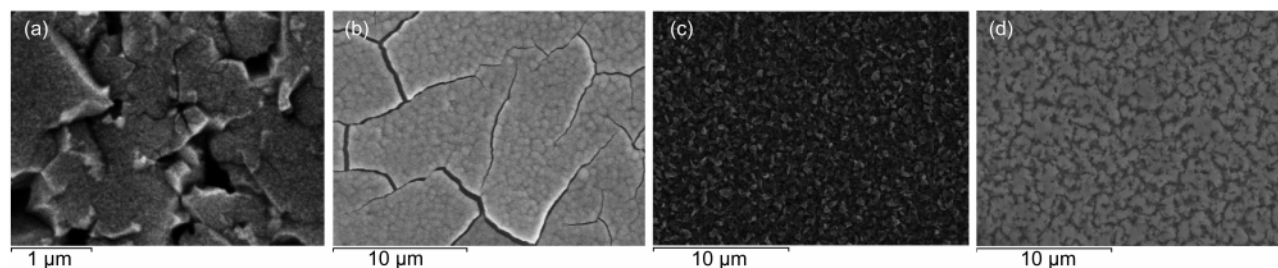


Fig.3 SEM micrographs of ZnO/eosin-Y hybrid films grown in aqueous bath under different conditions

(a) $T=60^\circ\text{C}$, $V=-0.8$ V, $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye; (b) $T=60^\circ\text{C}$, $V=-0.8$ V, $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye;
(c) $T=80^\circ\text{C}$, $V=-0.8$ V, $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye; (d) $T=80^\circ\text{C}$, $V=-0.8$ V, $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye

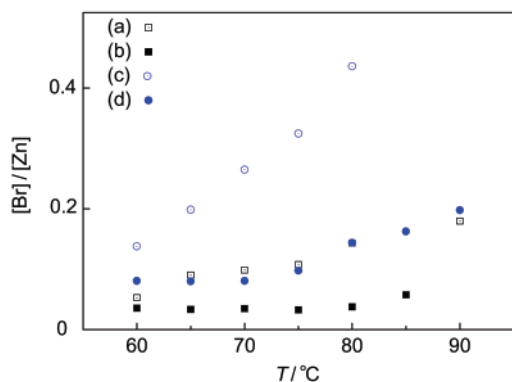


Fig.4 Molar ratio of eosin-Y/ZnO in the hybrid films prepared at different conditions

(a) deposited at $V=-0.9$ V with $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eosin-Y, (b) deposited at $V=-0.8$ V with $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eosin-Y, (c) deposited at $V=-0.9$ V with $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eosin-Y, (d) deposited at $V=-0.8$ V with $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eosin-Y

derived from the atomic ratio of Br/Zn in the film which was determined from the EDX analysis. As there are four atoms of Br in each molecule of eosin-Y, therefore the atomic ratios of Br/Zn determined from EDX were divided by four to get the molar ratio of eosin-Y/ZnO. It may be observed from the Fig.4 that the ratio in each case increases almost linearly with the increase of deposition temperature of hybrid film. The loading of dye at -0.8 V with $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye in electrolytic bath is almost equal to that of films deposited at -0.9 V with $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye at each temperature. The slope of line corresponding to -0.9 V with $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye is almost double that of other lines, showing that rate of loading is much higher in the films prepared under these conditions.

It has been observed that the simply higher loading of dye in the porous ZnO film does not make it suitable for DSSCs. The ideal situation for the dye to be the most efficient is that it should form a unimolecular layer on the porous surface of ZnO film and the surface should be completely covered with dye molecules. When these films are exposed to sunlight each of the dye molecules should get excited to shift an electron to the conduction band of ZnO. This could easily be tested either by extracting the dye by KOH solution (if extraction is 100%, this means that all dye molecules are adsorbed on the surface of ZnO. These are not sandwiched between the ZnO layers) or by noting the intensity of the absorption spectra of dye in the film (high intensity of absorption means that the dye molecules are adsorbed on the surface and not inside the films).

3.3 Optical properties

Optical properties of the deposited films were studied by UV-Vis absorption spectra. Fig.5(a) shows the typical spectrum of ZnO/eosin-Y hybrid film prepared at $70\ ^\circ\text{C}$, $V=-0.8$ V with $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eosin-Y dye. Fig.5(c, d, e, f) show the absorption spectra of the ZnO/eosin-Y hybrid films prepared at various deposition potentials, temperatures, and dye concentrations in comparison with that from an aqueous solution of eosin-Y (Fig.5(b)). It can be seen that eosin-Y molecules are

mostly in a monomer form in aqueous solution and a main absorption peak centred at ca 515 nm is observed. However, the absorption spectrum of eosin-Y molecules in the hybrid film shows a splitting into two bands at 494 and 525 nm. This is due to the close packing and a specific interaction of chromophores in the hybrid film and also due to the interaction between the dye molecules and ZnO matrix.^{32,33}

According to the Beer-Lambert law, the amount of eosin-Y loaded in the hybrid films is proportional to the intensity of the absorption bands. But this relation will be true only if all the dye molecules in the film absorb the light. Those molecules that are sandwiched between the layers of ZnO or where the source radiations can not reach the dye molecules directly will not be able to absorb the radiations. Therefore the intensity of absorption spectra will represent the true concentration of dye, which can absorb the radiation and not the total amount of dye in the film. It shows that the intensity of the absorption bands is maximum for the films deposited at -0.9 V with $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye at $60\ ^\circ\text{C}$ (Fig.5(d)). The amount of dye loaded in the films prepared at -0.8 V with $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye in the bath is almost equal to that of films prepared under conditions of -0.9 V with $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye. But the intensity of absorption is less for the former. The loading of dye is much more for the films deposited at -0.9 V with $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye. But the absorption intensity is not very high (Fig.5(f)). Therefore, it may be concluded that the films prepared between 60 and $70\ ^\circ\text{C}$ with -0.9 V deposition voltage and with $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye are found to absorb maximum radiations. The morphologies of these films exhibit quite a porous structure and XRD peaks show the hexagonal crystallinity with preferential growth along the (002) face.

It is reported that the intermolecular attraction between chromophores leads to the formation of assemblies in an ordered arrangement.³⁴ Formation of eosin-Y assemblies (most possibly dimmers in this case) can be obliquely characterized by the appearance of a clear blue-shifted absorption centred at around 494 nm. It is believed that the band centred at about 525 nm can be mainly ascribed to the absorption of monomer eosin-Y. Therefore, the ratio between eosin-Y assemblies and monomer could be roughly estimated by the relative intensity of these two bands. It may be observed that the relative intensity of the band at 490 nm to that at 520 nm increased as the deposition potential shifted negatively, indicating that the interaction of chromophores was stronger and the tendency to form eosin-Y assemblies/dimers was much higher.

3.4 Growth mechanism of hybrid films

By analyzing the morphologies, optical properties, and the amount of eosin-Y presented in the hybrid films comprehensively, we can depict the primary growth mechanism of ZnO/eosin-Y hybrid films *via* the electrochemical deposition. When a less negative potential (such as -0.8 V in the case) is applied, the rate of ZnO growth is slow. The hybrid film has a porous structure and continuous structure. The loading of dye in the

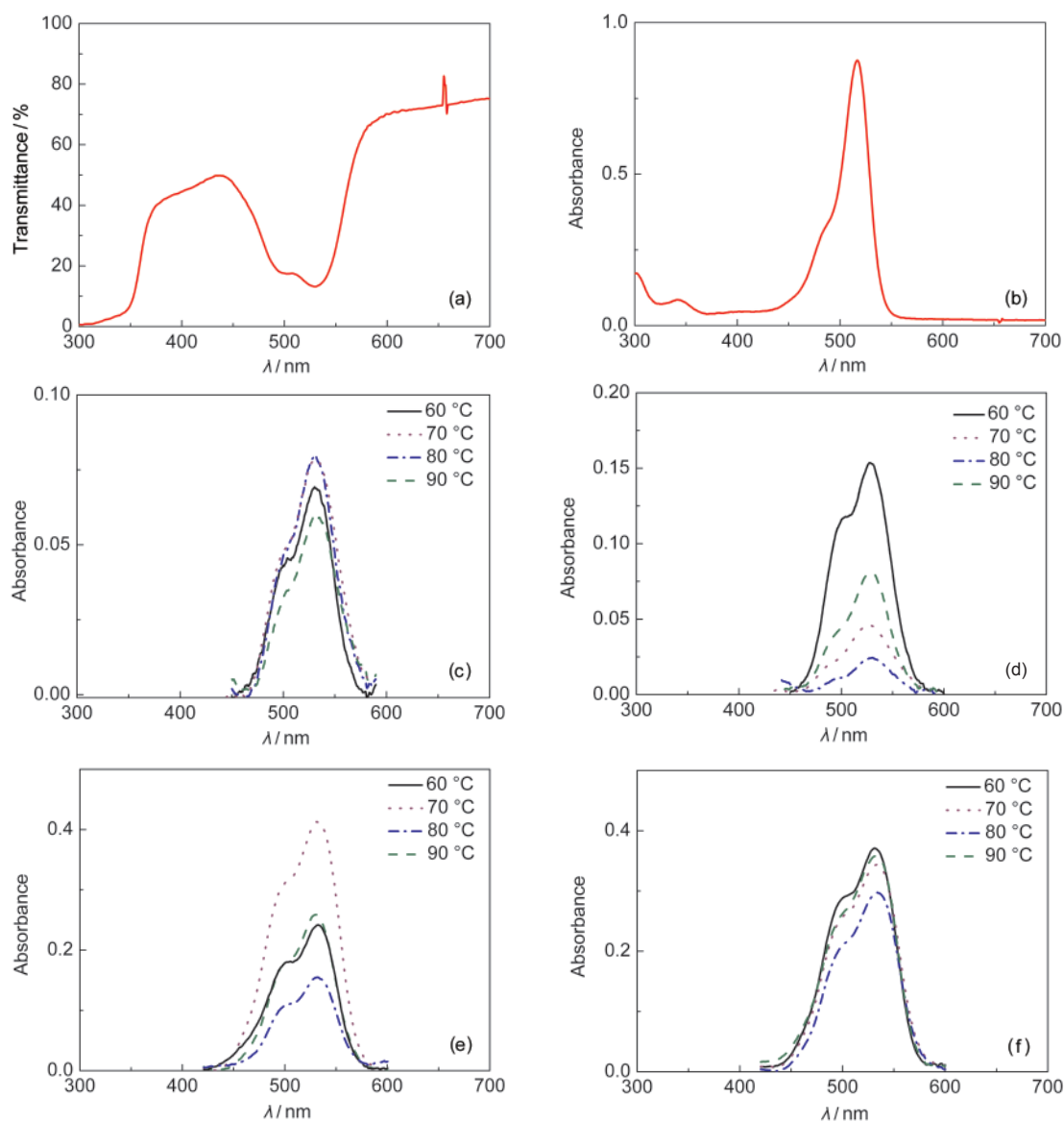


Fig.5 (a) Typical transmittance spectrum of ZnO/eosin-Y hybrid film prepared at 70 °C, $V=-0.9$ V, $400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye; (b) absorption spectrum of pure eosin-Y dissolved in water; (c, d, e, f) absorption spectra of ZnO/eosin-Y hybrid films prepared at 60, 70, 80, and 90 °C under various set of conditions: (c) $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye, $V=-0.8$ V, (d) $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye, $V=-0.9$ V, (e) $400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye, $V=-0.8$ V, (f) $400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye, $V=-0.9$ V

ZnO film is less and most of the loaded eosin-Y molecules exist as adsorbed on the surface of ZnO crystals, but as the deposition temperature increases, the rate of deposition of ZnO and dye also increases. But the amount of dye adsorbed is still low as compared to the deposition rates under other conditions and some amount of dye molecules get inside the ZnO crystal layers or form self associated species (the extent of association can be judged from the intensity of absorption band at 494 nm in Fig.5) and becomes inaccessible to direct sunlight. Thus, the peaks with lower intensity are obtained in the absorption spectrum at high temperatures of 80 and 70 °C (Fig.5(c)). When the dye concentration in the electrolytic bath is increased from 100 to $400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and deposition is carried at -0.8 V, the loading of dye becomes more than the former case and its loading

increases with the increase of temperature. At high temperature again low-intensity peaks are obtained in the absorption spectra, showing the unavailability of some of the dye to radiations. If the deposition potential is increased to -0.9 V, and concentration of dye in solution is kept $400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the rate of deposition, as well as the loading of dye increases in the film. Almost same amount is absorbed when deposition potential was -0.8 V with $400 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dye. The reason for the increased loading at -0.9 V is due to the reduction of dye at this potential. The reduced dye forms a strong complex with the Zn^{2+} ions.³² Therefore, most of the surface of ZnO will be covered by dye molecules. But again as the temperature of deposition increases the rate of deposition becomes fast and some of the associated dye molecules are trapped in the ZnO layers. We

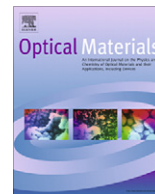
get the low intensity of absorption peak at high temperature 80 °C. But the intensity of absorption is maximum at 60 and 70 °C. The large concentration of dye (400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in electrolytic bath and electrodeposition at high temperature with -0.9 V deposition potential causes deposition of large amount of dye inside as well as outside the ZnO layers (as can be seen from Fig.3(d) the large deposits of dye molecules (dark shades) on the continuous surface of the ZnO film). The most suitable conditions for the growth of porous film covered completely with unimolecular layer of dye seems to be electrodeposition at -0.9 V with 400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye in electrolytic bath having temperature from 60 to 70 °C. This is because the absorption spectrum of dye shows maximum intensity of absorption peaks. These conditions seem to be most suitable for preparing the DSSC electrode.

4 Conclusions

Thin hybrid porous films of ZnO/eosin-Y can be prepared by electrodeposition technique in aqueous bath of composition $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of $\text{ZnCl}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of KCl and 100 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ or 400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of eosin-Y at various temperatures ranging from 40 to 90 °C. The films prepared in non aqueous bath are found to be non porous with continuous surface and these do not adsorb the dye on their surfaces. However, the films grown in the aqueous medium are found to be porous in nature and dye is adsorbed during the deposition of ZnO film. The preferential growth of film along the (002) face is observed and best crystallinity is reached when it is deposited at 60 and 70 °C. The absorption of radiation is maximum for the films grown from 60 to 70 °C and at -0.9 V deposition potential with 400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dye in the bath. These conditions seem to be most suitable for preparing the DSSC electrode.

References

- (1) Bube, R. H. *Photoconductivity of Solids*; Wiley: New York, 1960.
- (2) *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*; Jagadish, C., Pearton, S. Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2006.
- (3) Gupta, T. K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 1817.
- (4) Look, D. C. *Mater. Sci. Eng.* **2001**, *80*, 383.
- (5) Yamamoto, T.; Shiosaki, T.; Kawabata, A. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 3113.
- (6) Aeugle, T. H.; Bialas, K.; Heneka, H.; Pleyer, W. *Thin Solid Films* **1991**, *201*, 293.
- (7) Chatterjee, A. P.; Mitra, P.; Mukhopadhyay, A. K. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 4225.
- (8) Nicoll, F. H. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *9*, 13.
- (9) Bagnall, D. M.; Chen, Y. F.; Goto, T.; Koyama, S.; Shen, M. Y.; Yao, T.; Zhu, Z. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2230.
- (10) Wiersma, D. *Nature* **2000**, *406*, 132.
- (11) Nanto, H.; Minami, T.; Shooji, S.; Takata, S. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 1029.
- (12) Natsume, Y.; Sakata, H.; Hirayama, T.; Yanagida, H. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 4203.
- (13) Okamura, T.; Seki, Y.; Nagakary, S.; Okushi, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, 762.
- (14) Aranovich, J.; Ortiz, A.; Bube, R. H. *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, *16*, 994.
- (15) Izaki, M.; Omi, T. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2439.
- (16) Yoshida, T.; Terada, K.; Schlettwein, D.; Oekermann, T.; Sugiura, T.; Minoura, H. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1214.
- (17) Lee, W. J.; Okada, H.; Wakahara, A.; Yoshida, A. *Ceramics International* **2006**, *32*, 495.
- (18) Suri, P.; Mehra, R. M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 518.
- (19) Suri, P.; Panwar, M.; Mehra, R. M. *Materials Science-Poland* **2007**, *25*, 137.
- (20) Wu, J.; Chen, G. R.; Yang, H. H.; Ku, C. H.; Lai, J. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 213.
- (21) Hara, K.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *64*, 115.
- (22) Matsumura, M.; Matsudaira, S.; Tsubomura, H.; Takata, M.; Yanagida, H. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1980**, *19*, 415.
- (23) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (24) Barbe, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157.
- (25) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- (26) Cembrero, J.; Elmanouni, A.; Hartiti, B.; Mollar, M.; Marí, B. *Thin Solid Films* **2004**, *45*, 198.
- (27) Graaf, H.; Maedler, C.; Kehr, M.; Oekermann, T. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6910.
- (28) Boeckler, C.; Oekermann, T.; Soruban, M.; Ichinose, K.; Yoshida, T. *Phys. Stat. Sol.* **2005**, *205*, 2388.
- (29) Gerischer, H.; Sorg, N. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 827.
- (30) Choi, J. H.; Jang, E. S.; Won, J. H.; Chung, J. H.; Jang, D. J.; Kim, Y. W. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1911.
- (31) Yoshida, T.; Pauporte, T.; Lincot, D.; Oekermann, T.; Minoura, H. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, C608.
- (32) Yoshida, T.; Tochimoto, M.; Schlettwein, D.; Wohrle, D.; Sugiura, T.; Minoura, H. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2657.
- (33) Gan, X.; Li, X.; Gao, X.; He, X.; Zhuge, F. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 920.
- (34) Yoshida, T.; Zhang, J.; Komatsu, D.; Sawatani, S.; Minoura, H.; Pauporté, T.; Lincot, D.; Oekermann, T.; Schlettwein, D.; Tada, H.; Wöhrle, D.; Funabiki, K.; Matsui, M.; Miura, H.; Yanagi, H. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *1*, 17.



Characterization and photoluminescence properties of some CaO, SrO and CaSrO₂ phosphors co-doped with Eu³⁺ and alkali metal ions

B. Marí^{a,*}, K.C. Singh^b, Monica Moya^a, Ishwar Singh^b, Hari Om^b, Subhash Chand^b

^a Institut de Disseny per la Fabricació Automatitzada (IDF), Departament de Física Aplicada, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022 València, Spain

^b Department of Chemistry, Maharshi Dayanand University, Rohtak 124 001, Haryana, India

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2011

Received in revised form 16 January 2012

Accepted 24 January 2012

Available online 6 March 2012

Keywords:

CaO:Eu³⁺, M⁺ (Li⁺, Na⁺ or K⁺)

SrO:Eu³⁺

CaSrO₂:Eu³⁺

Combustion synthesis

Photoluminescence

ABSTRACT

CaO:Eu³⁺, M⁺ (Li⁺ or Na⁺ or K⁺), SrO:Eu³⁺ and CaSrO₂:Eu³⁺ powders were prepared by combustion synthesis method and the samples were further heated to ~1000 °C to improve the crystallinity of the materials. The structure and morphology of materials were examined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The morphology of CaO:Eu³⁺ and co-doped with alkali metal ions powders was very similar. Small and coagulated particles of nearly cubical shapes with small size distribution having smooth and regular surface were formed. The surface morphology of SrO and CaSrO₂ materials was not smooth and coagulated particles of irregular shapes with different sizes were observed. The characteristic emissions of Eu³⁺ had strong emission at 614 and 620 nm for ⁵D₀ → ⁷F₂ with other weak transitions observed at 580, 592, 654, 705 nm for ⁵D₀ → ⁷F_n transitions where *n* = 0, 1, 3, 4 respectively in all host lattices. Photoluminescence intensity followed the order as in CaO > CaSrO₂ > SrO lattices. A remarkable increase of photoluminescence intensity was observed by the co-doping of alkali metal ions particularly K⁺ ions in CaO:Eu³⁺.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Inorganic phosphor materials with varied morphology and texture, controlled crystallography, and micro- or nano-scale architectures are desirable because of their novel chemical, physical and optical properties [1–3]. Very recently, many rare-earth-doped optical materials such as titanates, silicates, oxides and borates with different uniform shapes have been obtained from different processes like sol gel, co-precipitation and modified solid state methods [4–7]. These materials find their applications in lighting, information display, and optoelectronics technology. Eu³⁺ ion is an especially important activator for red phosphors which has been extensively studied for years [8,9], because the visible emission of Eu³⁺ ion in 4f shell is insensitive to the influence of the surroundings due to the shielding effect of 5s, 5p electrons [10]. More recently, the alkaline earth oxides as hosts for Eu³⁺ ions has been investigated by many researchers [11–13] for their fundamental properties and their use in optoelectronic devices [14]. It has been pointed out that when a trivalent metallic ion is incorporated into a host lattice and substitutes for divalent metallic ion, the unbalanced charge is compensated by the formation of intrinsic defects such as calcium and oxygen vacancies. These defects have an effect on luminescence intensity. Hence in order to enhance the luminescence intensity, alkali metal ions co-doping as a charge compensa-

tor has been proposed in the host lattice. We were motivated to synthesize and characterize CaO:Eu³⁺, SrO:Eu³⁺ and their mixed oxides by combustion synthesis method in place of traditional high temperature solid state method to examine their suitability as red luminescent materials [15]. In solid-state method, the product is mostly found to be either of irregular morphology or agglomerate with serious reunion and high hardness, which affects the luminescence efficiency of the phosphors during the subsequent milling. But the combustion synthesis method which had been earlier used by us to prepare phosphor materials of ZrO₂, BaZrO₃ and MLn₂O₄ (M = Ba or Sr, Ln = Gd or La) doped with Eu³⁺ and Tb³⁺ ions [16,17] provides an interesting alternative over other elaborated techniques because it offers several attractive advantages such as: simplicity of experimental set-up; surprisingly short time between the preparation of reactants and the availability of the final product; and being cheap due to energy saving. The main advantage of this method is the rapid decomposition of the rare earth nitrate in the presence of an organic fuel. During the reaction, many gases, such as CO₂, N₂, NO₂ and H₂O, as well as a large amount of heat are released in a short period of time before the process terminates with white, foamy and crisp products. Many times final products are found to be composed of nanosized particles. This work has been carried out with the aim to prepare and compare the high intensity photoluminescence nanosized crystalline powders of CaO, SrO and their mixed oxides doped with Eu³⁺ after sintering at 1000 °C. The effect of mono-valent alkali ions (Li⁺, Na⁺, K⁺) into CaO:Eu³⁺ to enhance the luminescence intensity and the possible

* Corresponding author.

E-mail address: bmari@fis.upv.es (B. Marí).

mechanism has been proposed. The crystalline structure and morphology of prepared materials have also been discussed. The crystalline structure of prepared materials, morphology of particles and their photoluminescence properties were characterized by XRD, SEM and emission spectra with a 325 nm laser for excitation.

2. Experimental

High purity $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$, NaNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 and urea $[\text{H}_2\text{NCONH}_2]$ from Aldrich chemicals were purchased as starting materials. Eu^{3+} and M^+ doped nanocrystals ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) with general formula $(1 - 2x)\text{CaO}_2x\text{Eu}^{3+}$, $(1 - 2x)\text{SrO}_2x\text{Eu}^{3+}$, $(1 - 4x)\text{SrCaO}_24x\text{Eu}^{3+}$ and $(1 - 3x)\text{CaO}_2x\text{Eu}^{3+}$, $x\text{M}^+$ where x is 1 mol%, were prepared by heating rapidly an aqueous concentrated paste containing a calculated amount of metal nitrates and urea in a preheated furnace maintained at 500 °C. Urea was used as a fuel and its amount was calculated using total oxidizing and reducing valencies [18]. The oxidizing valencies of alkali metal nitrates, alkaline metal nitrates, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and urea are 5–, 10–, 15– and 6+ respectively. In order to prepare $(1 - 2x)\text{CaO}_2x\text{Eu}^{3+}$ phosphor the metal nitrates and fuel were taken in the ratio: 0.98 mol of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.02 mol of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 1.72 mol of urea. Similarly compounds of other stoichiometry were prepared by using the calculated amounts of metal nitrates and urea. In such cases, the material undergoes rapid dehydration and foaming followed by decomposition, generating combustible gases. These volatile combustible gases ignite and burn with a flame, yielding a voluminous solid. In the present case, the combustion process utilized the enthalpy of combustion for the formation and the solid obtained was again fired at 1000 °C for 3 h to increase the brightness and crystallinity.

The morphology of the crystals was studied by scanning electron microscopy (SEM) using JEOL JSM6300 scanning electron microscope operating at 10 kV. Photoluminescence (PL) experiments were performed in backscattering geometry using a He–Cd laser (325 nm) with an optical power of 30 mW for excitation. The emitted light was analyzed by HR-4000 Ocean Optics USB spectrometer optimized for the UV–vis range. For photoluminescence measurements, 0.05 g powder samples were pressed into pellets (10 mm diameter and 1 mm thickness) and then exposed to a 325 nm HeCd laser. All measurements were carried out at room temperature. The structural characterization was performed by high resolution X-ray diffraction (XRD) using Rigaku Ultima IV diffractometer in the θ – 2θ configuration and using $\text{Cu K}\alpha$ radiation (1.54184 Å).

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns were used to examine the crystal structure and phase purity of the products. The typical XRD patterns of Eu^{3+} doped CaO , SrO and CaSrO_2 samples and Eu^{3+} co-doped with Li^+ or Na^+ or K^+ in CaO are shown in Fig. 1a and b, respectively. It may be observed that in XRD pattern corresponding to $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ (Fig. 1a) the most of the diffraction peaks are assigned to face-centered cubic crystalline phase of calcium oxide (no. JCPDS 37-1497) with space group Fm-3m and there is another phase present corresponding to CaO_4 (no. JCPDS 21-0155). No any other impurity phase was detected, indicating that the doping ions were occupying the Ca^{2+} sites. Almost identical patterns are obtained in Fig. 1b. This indicates that the co-doping of alkali metal ions with Eu^{3+} does not affect significantly the structure of CaO because the ionic radii of Eu^{3+} and Na^+ are 94.7 and 102 pm (coordination number = 6) are not much different from that of Ca^{2+} (100 pm, coordination number = 6). These ions are likely to substitute for Ca^{2+} ion and act as luminescence centers [19]. However,

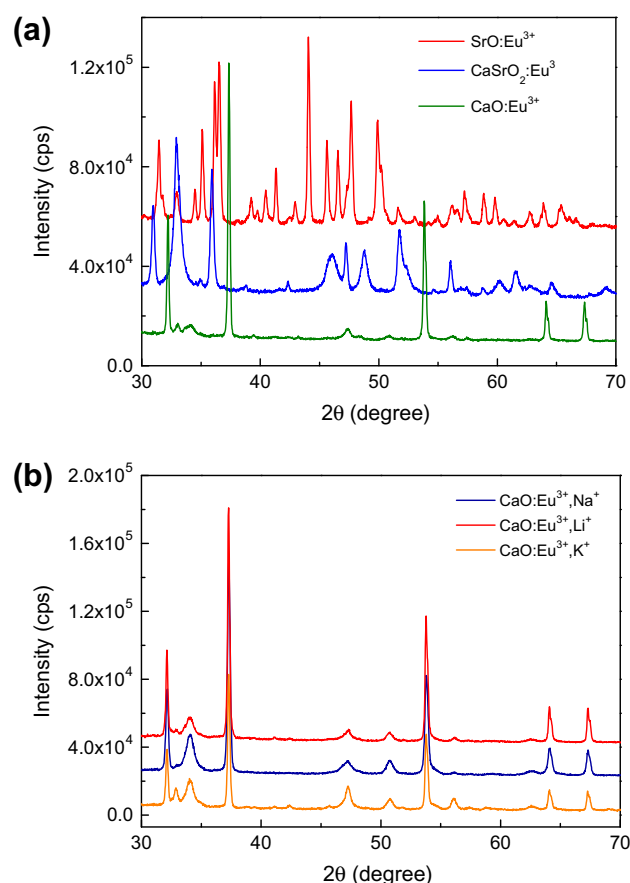


Fig. 1. X-ray diffraction patterns (XRD) of some doped host materials. (a) SrO , CaSrO_2 , and CaO doped with Eu^{3+} and (b) CaO co-doped with Eu^{3+} and M^+ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$).

Table 1

Calculated lattice parameters of $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ doped with Li^+ , Na^+ or K^+ .

Phosphor	2θ	$hkl/200$	a (Å)	V (Å ³)
$\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$	37.342	2.4061	4.8122	111.437
$\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$	37.281	2.4099	4.8198	111.966
$\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$	37.276	2.4102	4.8205	112.014
$\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}, \text{K}^+$	37.258	2.4114	4.8228	112.175

the other ions like Li^+ and K^+ have ionic radii 76 and 138 pm, respectively and, although the large difference, are also incorporated in CaO lattice successfully. Due to this difference of ionic radii of Li^+ and K^+ , the CaO lattice had slight deformations which lead to the variation in the heights of diffraction peaks in their patterns. In Fig. 1a the XRD graph for Eu^{3+} doped SrO material is shown. There are mainly two phases of SrO_2 (no. JCPDS 001-1113) and Eu_2O_3 (no. JCPDS 034-0392) present in this phosphor. The XRD patterns of mixed CaSrO_2 and doped with Eu^{3+} show the presence of three phases of CaO_4 (no. JCPDS 21-0155), SrO_2 (no. JCPDS 001-1113) and Eu_2O_3 (no. JCPDS 034-0392). The presence of separate Eu_2O_3 phase in $\text{SrO}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{CaSrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors also shows a partial incorporation of Eu^{3+} ions in these host lattices.

The effect of the incorporation of Li^+ , Na^+ and K^+ ions on $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ structure had been investigated to study the photoluminescent behavior of this lattice. Li^+ , Na^+ and K^+ ions occupied the position of Ca^{2+} site. As the ionic radius of Li^+ ion is smaller, there is a possibility of some of the ions to reside in interstitial sites between or among the host ions. For Na^+ ions, they could be located

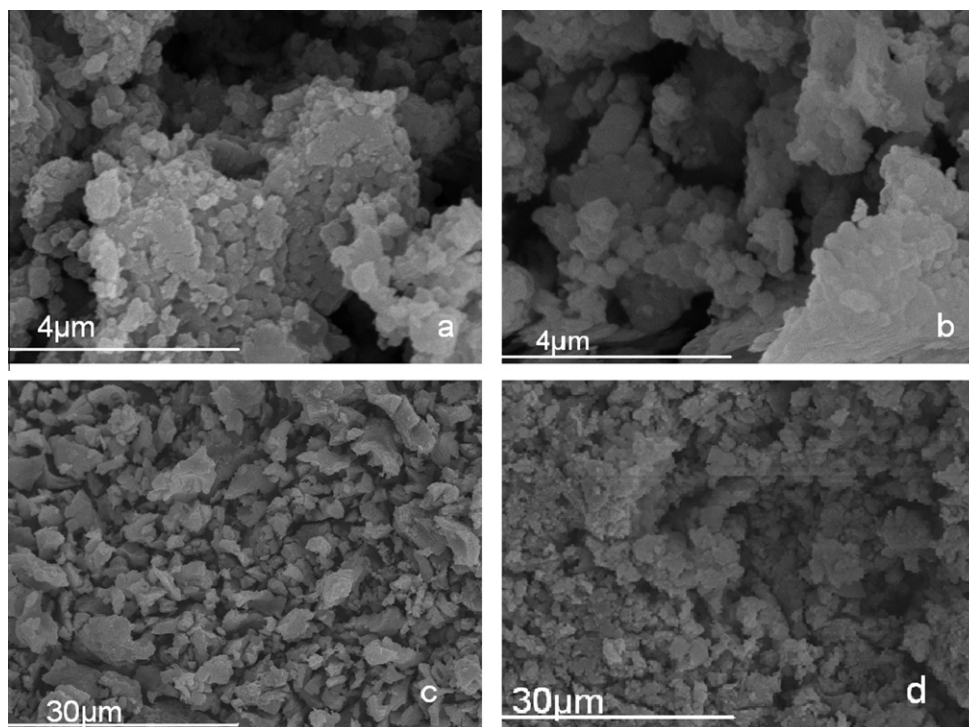


Fig. 2. SEM micrographs of doped particles. (a) CaO:Eu^{3+} , (b) $\text{CaO:Eu}^{3+}, \text{Na}^+$, (c) SrO:Eu^{3+} and (d) $\text{CaSrO}_2:\text{Eu}^{3+}$.

at Ca^{2+} sites more easily than for K^+ ions because of their bigger ionic radii.

In Fig. 1b, note that the representative diffraction data of CaO:Eu^{3+} material doped with Li^+ , Na^+ or K^+ ions were obviously almost identical but the relative intensities of crystal faces (111), (200) and (221) were different from each other. We think this observation can be assigned to the enormous changes in lattice constants of these samples. The corresponding unit-cell constants and unit cell volumes of cubic CaO:Eu^{3+} samples as well as doped with Li^+ , Na^+ or K^+ are calculated from the distance between the adjacent (200) planes corresponding to direction peaks near $2\theta = 37.30^\circ$ and are listed in Table 1.

It is obvious that if the ions with larger radius substitute the smaller cations in the crystalline lattice, the cell volume of the host compound is increased [20,21]. Therefore, as shown in Table 1, the cell volumes of CaO:Eu^{3+} , Na^+ and $\text{CaO:Eu}^{3+}, \text{K}^+$ after doping with Na^+ and K^+ ions increased, because the ionic radii of Na^+ ions (102 pm) and K^+ ions (138 pm) are larger than that of Ca^{2+} ions (100 pm). The same rule would also apply to $\text{CaO:Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ sample. The cell volume should decrease with the doping of Li^+ . However, the cell volume of CaO:Eu^{3+} doped with Li^+ increased, despite the fact that the Li^+ is smaller than Ca^{2+} . This increase may be due to the larger size of Li^+ ions than that of interstitial sites.

3.1. SEM micrographs and particle size analyses of samples

Crystallinity, particle size, and surface roughness of the phosphor materials have strong effects on the photoluminescence. Fig. 2a–d exhibits surface morphology of CaO:Eu^{3+} , $\text{CaO:Eu}^{3+}, \text{Na}^+$, SrO:Eu^{3+} and $\text{CaSrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ particles. It is clear from SEM images that the morphology of the samples 2a and 2b are very similar. Small and coagulated particles of nearly cubical shapes with small size distribution having smooth and regular surface may be observed. The surface morphology of SrO or CaSrO_2 lattices as depicted in Fig. 2c and d is not smooth, therefore coagulated particles of irregular shapes with different sizes are observed. The smooth surface of phosphor can

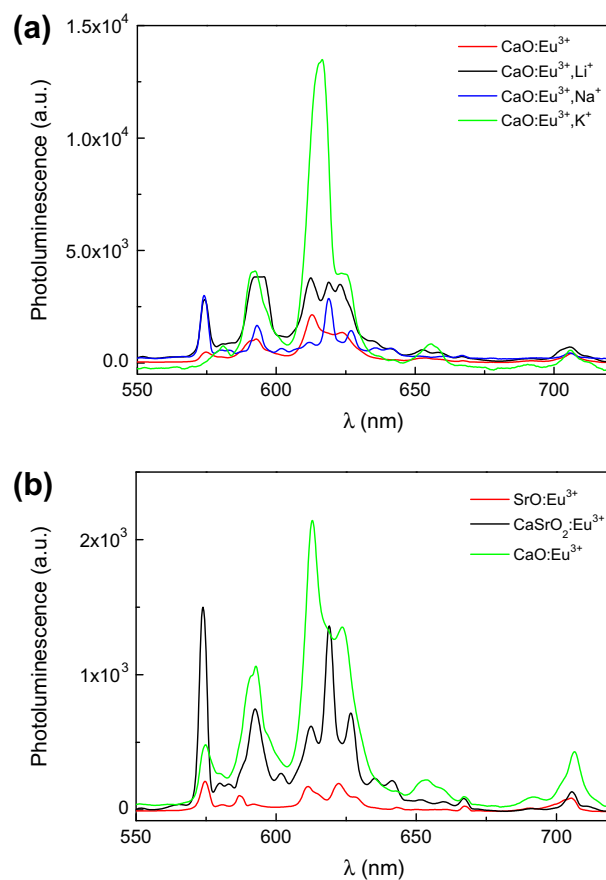


Fig. 3. Photoluminescence spectra of different phosphors. (a) CaO co-doped with Eu^{3+} and different alkali metal ions (Li^+ or Na^+ or K^+) and (b) crystals of CaO , SrO and CaSrO_2 doped with Eu^{3+} .

Table 2

Position of emission peaks (nm) in various lattices.

Lattice	$^5D_0 \rightarrow F_0$	$^5D_0 \rightarrow F_1$	$^5D_0 \rightarrow F_2$	$^5D_0 \rightarrow F_3$	$^5D_0 \rightarrow F_4$
CaO:Eu ³⁺	574.77	592.62	612.70–653.59	652.96	706.41
SrO:Eu ³⁺	574.66	587.19	611.17–621.99	667.64	704.80
CaSrO ₂ :Eu ³⁺	573.90	592.84	612.41–619.18–626.62	666.91	705.68
CaO:Eu ³⁺ , Li	573.99	593.61	612.46–618.63–622.90	652.82	705.60
CaO:Eu ³⁺ , Na	573.99	592.73	612.09–618.85–627.29	–	705.97
CaO:Eu ³⁺ , K	580.79	591.71	616.22–624.91	655.82	705.97

reduce the non-radiation and scattering, thus is beneficial to the luminescence efficiency in application [22]. The dense packed small particles can prevent the phosphors from aging.

3.2. Photoluminescent properties

The room temperature emission spectra of Eu³⁺ doped CaO, SrO and CaSrO₂ crystals and co-doped with Li⁺, Na⁺ or K⁺ in CaO are shown in Fig. 3a and b. The emission spectra were obtained by monitoring an excitation of ultraviolet light at 325 nm. The obtained products emitted the red luminescence of varying intensities, which showed the activator Eu³⁺ had successfully entered the host lattice of CaO, SrO and CaSrO₂.

The characteristic emissions of Eu³⁺ show strong emission at 614 and 620 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ while other weak transitions clearly observed at 580, 592, 654, 705 nm for $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ transitions where $n = 0, 1, 3, 4$ respectively. The exact positions of emission peaks in various lattices are shown in Table 2. The $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition is well known to be mainly a magnetic dipole transition when the Eu³⁺ ions locate in a high symmetric position while the $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ transitions are essentially electric dipole transitions which appear dominantly only when Eu³⁺ ion locates at sites without inversion symmetry [23,24]. It is also evident from XRD analysis that CaO samples (doped with Eu³⁺ and Li⁺ or Na⁺ or K⁺) had the face-centered cubic NaCl structure, which showed that the Eu³⁺ ions, occupying the Ca²⁺ sites in the CaO lattice, are in sites with high symmetric position (O_h). On the other hand, the position of Eu³⁺ in two phases of strontium oxide (SrO and Eu₂O₃) may not be at sites of high symmetry, such as SrO and Eu₂O₃ which belong to tetragonal and monoclinic lattices respectively. Furthermore, we noted that the transition line of $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ did not split as was expected for symmetry group O_h . In these sites, electric dipole transition, such as $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, is forbidden [25]. In accordance to the selection rule, if Eu³⁺ ion locates in symmetric position, optical transitions between the 4F_n configurations are strictly forbidden. However, lattice vibration of the host lattice CaO reduce the symmetry of Eu³⁺, the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition would be observed due to the breakdown of the selection rule. The presence of CaO₄ and SrO₂ phases in CaO and SrO lattices respectively are also responsible for reducing symmetric environment around Eu³⁺. At the same time, the Eu³⁺ site must have one symmetry because of non-splitting of $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition in the fluorescence spectrum. The fact confirms that Eu³⁺ ions mainly locate in strict symmetric position (O_h) of the crystal lattice CaO.

Porter [26] and Voort et al. [27] explained the emission spectral behavior with three kinds of Eu³⁺ centers in CaO lattice. The first one, Eu³⁺ ion with cubic surroundings; in second center Eu³⁺ ion is on a Ca²⁺ site with a calcium vacancy along the [110] direction in the lattice and the third center had been ascribed to a cluster of Eu³⁺ ions. These centers emit red radiations characteristic of Eu³⁺ ions.

If the emission spectra of Eu³⁺ doped CaO, SrO, and CaSrO₂ materials are compared (Fig. 3a), the relative intensities of all emission peaks follow the order CaO > CaSrO₂ > SrO. Low emission intensity of Eu³⁺ ions in SrO may be due to lack of efficient energy

transfer from Sr²⁺ ions to Eu³⁺ ions or due to the presence of some surface impurities or surface defects. The smooth morphology and compact packing of CaO:Eu³⁺ particles as compared to SrO. Eu³⁺ or CaSrO₂:Eu³⁺ particles as depicted in SEM images may be another factor for low intensity values of SrO:Eu³⁺ samples. However, the relative positions of all emission peaks in SrO or CaSrO₂ materials remain at the same position as that of CaO:Eu³⁺ samples, showing the existence of similar environment for Eu³⁺ ions in CaO and SrO lattices.

With the introduction of alkali metal ions, M⁺ (M⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺) in the CaO:Eu³⁺ system we observed a remarkable enhancement of luminescence of all emission peaks from Eu³⁺ particularly for $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition (Fig. 3). There is an increase of about 20%, 30% and 600% respectively in the luminescence intensity when Na⁺, Li⁺ and K⁺ ions are doped. It seems that the incorporation of mono-valent ions facilitates the improved energy transfer from Ca²⁺ to Eu³⁺ and creating the oxygen vacancies. As a result, these oxygen vacancies, which may act as sensitizers [28–30], facilitate the strong mixing of the Ca–O and Eu–O charge transfer states, and thus promote energy migration from the Ca–O CTS (Charge Transfer State) to Eu³⁺. In a similar case [31], the enhancement of Eu³⁺ luminescence intensity with the co-doping of alkali metals ions in Sr₂CeO₄ host lattice is due to the generation of oxygen vacancies to promote the energy transfer from Ce⁴⁺ to Eu³⁺, reduces environment symmetry around Eu³⁺ ions and causes hole traps to quench the CeO CTS luminescence. Furthermore, the higher the amount of oxygen vacancies generated by doping ions, the more effective is the energy transfer between Ca²⁺ and Eu³⁺ ions.

Finally, it can be concluded that the large increase in the emission intensity of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transitions is due to improved energy transfer and reduced symmetrical environment around Eu³⁺. Alkali-metals doping has different effects on energy transfer (K⁺ > Li⁺ > Na⁺), which is in accordance with the sequence of luminescence from $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transitions of the Eu³⁺.

4. Conclusion

CaO:Eu³⁺, M⁺ (Li⁺, Na⁺ or K⁺), SrO:Eu³⁺ and CaSrO₂:Eu³⁺ powders prepared by combustion synthesis method and further heating to ~1000 °C improved the crystallinity of the phosphor materials. XRD analysis showed that cubic phase is mainly present in CaO:Eu³⁺, M⁺ (Li⁺ or Na⁺ or K⁺) samples; tetragonal in SrO and monoclinic in Eu₂O₃ are the main phases in the SrO:Eu³⁺ and CaSrO₂:Eu³⁺ powders. A remarkable increase in the photoluminescence intensity by co-doping with alkali metal ions in CaO:Eu³⁺ is due to the generation of oxygen vacancies to promote energy transfer from Ca²⁺ to Eu³⁺ and reduces environment symmetry around Eu³⁺ ions.

Acknowledgements

This work was supported by Spanish Government through MCINN Grant MAT2009-14625-C03-03. K.C. Singh acknowledges MEC for financial support (SAB2010-0019).

References

- [1] Y. Ding, F.R. Fan, Z.Q. Tian, Z.L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12480–12486.
- [2] W. Feng, L.D. Sun, Y.W. Zhang, C.H. Yan, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1038–1053.
- [3] W.B. Bu, Y.P. Xu, N. Zhang, H.R. Chen, Z.L. Hua, J.L. Shi, *Langmuir* 23 (2007) 9002–9007.
- [4] I.Y. Park, D. Kim, J. Lee, S.H. Lee, K.J. Kim, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 149–157.
- [5] W. Di, X. Zhao, S. Lu, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2478–2484.
- [6] D. Uhlich, P. Huppertz, D.U. Wiechert, T. Justel, *J. Opt. Mater.* 29 (2007) 1505–1509.
- [7] M. Kang, X. Liao, Y. Kang, J. Liu, R. Sun, G. Yin, Z. Huang, I. Yao, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2388–2392.
- [8] A.G. Joly, W. Chen, J. Zhang, S. Wang, *J. Lumin.* 126 (2007) 491–496.
- [9] Y. Conga, B. Lia, B. Leia, X. Wanga, C. Liua, J. Liua, W. Li, *J. Lumin.* 128 (2008) 105–109.
- [10] X. Xiao, B.J. Yan, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1649–1653.
- [11] M. Kang, W. Yan, J. Liu, J. Liu, R. Sun, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci.* 25 (2010) 179–183.
- [12] M. Kang, G. Yin, J. Liu, D. Yang, R. Sun, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci.* 24 (2009) 20–24.
- [13] J. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 255–257.
- [14] J.H. Jeong, H.K. Yang, K.S. Shim, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8273–8277.
- [15] J. Fu, *J. Electrochemical, Solid State Lett.* 3 (2000) 350–351.
- [16] B. Marí, K. Singh, M. Sahal, S. Khatkar, V. Taxak, M. Kumar, *J. Lumin.* 130 (2010) 2128–2132.
- [17] B. Marí, K. Singh, M. Sahal, S. Khatkar, V. Taxak, M. Kumar, *J. Lumin.* 131 (2011) 587–592.
- [18] S. Ekambaram, K.C. Patil, *J. Alloy Compd.* 248 (1997) 7–12.
- [19] H. Zhang, M. Lü, Z. Xiu, S. Wang, *J. Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1145–1152.
- [20] A. Hannan, K. Iwasa, M. Kohgi, T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 2358–2359.
- [21] M.A. Ahmed, E. Ateia, S.I. El-Dek, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4256–4266.
- [22] G. Liu, G. Hong, J. Wang, X. Dong, *J. Alloy Compd.* 432 (2007) 200–204.
- [23] R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, S.K. Kulshreshtha, *J. Lumin.* 127 (2007) 747–756.
- [24] X.R. Gao, L.X. Lei, C.G. Lu, Y.M. Sun, H.G. Zheng, Y.P. Cui, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1776–1781.
- [25] X. Liu, X. Wang, *Opt. Mater.* 30 (2007) 626–629.
- [26] L.C. Porter, J.C. Wright, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2322–2329.
- [27] D.V. Voort, A. Imhof, G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 96 (1992) 311–317.
- [28] F. Gu, C.Z. Li, H.B. Jiang, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 400–404.
- [29] S.S. Yi, J.S. Bae, K.S. Shim, J.H. Jeong, J.C. Park, P.H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 353–355.
- [30] S.S. Yi, K.S. Shi, H.K. Yang, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, J.H. Kim, J.S. Bae, *J. Appl. Phys. A* 87 (2007) 667–671.
- [31] Li-Li Shi, Cheng-Yu Li, Qiang Su, *J. Fluoresc.* 21 (2011) 1461–1466.