UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGIA



Tesis de Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería

"NANOESTRUCTURAS DE SEMICONUCTORES CON APLICACIONES EN ELECTROFOTÓNICA"

Lic. Nadia Celeste Vega

Director: Dr. David Comedi Codirectora: Dra. Mónica Tirado

Marzo 2017

Autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología:

Decano: Ing. Sergio José Pagani Vicedecano: Lic. Patricia Mónica Fernández Vicedecano Subrogante: Ing. Rubén Fadel Sec. Académico: Dra. Estela del Valle Ruiz Sec. Administrativo: CPN Mónica Huerta Mendoza de Labastida Secretaría de Gestión y Extensión: Prof. Ing. Ing. Sergio F. Mohamed Sec. de Asuntos Estudiantiles: Ing. Aída Olmos Dir. del Departamento de Posgrado: Dra. Mirta Jaén Dir. del Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería: Dr. Guillermo Etse

Comisión de Supervisión del Trabajo de Tesis:

Dra. Mónica Tirado (Profesora Adjunta Depto. de Física, FACET, UNT) Dr. Néstor Katz (Profesor Titular UNT-INQUINOA) Dra. Ana Clelia Gómez Marigliano (Profesora Asociada UNT)

Integrantes del Jurado: (Expediente Nº 60893, Resolución Nº348/16)

Titulares:

Dr. Roberto Koropecki (Universidad nacional del Litoral)Dr. Manuel Villafuerte (Universidad Nacional de Tucumán))Dra. Silvia Pérez de Heluani (Universidad Nacional de Tucumán)

Suplente:

Dra. Laura Damonte (Universidad Nacional de la Plata) Dr. Carlos Figueroa (Universidad Nacional de Tucumán) Dr. Nicolás Nieva (Universidad Nacional de Tucumán) El presente trabajo de Tesis se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán para optar al grado de **Doctora en Ciencias Exactas e Ingeniería**. Fue realizado en el marco del Grupo de Investigación NanoProject y en los Laboratorios de Física del Sólido y Laboratorio de Nanomateriales y Propiedades Dieléctricas del Departamento de Física. FACEyT, UNT.

Esta Tesis se realizó en el marco al Beca de Doctorado Tipo I y Tipo II del CONICET, con inicio el 01 de Abril de 2012 y finalización en Julio de 2017.

> Nadia Celeste Vega Tesista

Dra. Mónica Tirado Codirectora Dr. David Comedi Director

San Miguel de Tucumán, Marzo de 2017

<u>Publicaciones y presentaciones a Congresos originados a</u> <u>partir del contenido de esta Tesis</u>

Artículos publicados en revistas con referato

- 1. "ZnO nanowire co-growth on SiO₂ and C by carbothermal reduction and vapour advection", Nadia C. Vega, R Wallar, J Caram, G Grinblat, M Tirado, R R LaPierre and D Comedi. IOP Science Nanotechnology 275602 23, (2012)http://iopscience.iop.org/0957-4484/23/27/275602/ Paper highlighted IOP London Nanotechweb by in http://nanotechweb.org/cws/article/lab/49972
- "Improving the Photosensitizing Properties of Ruthenium Polypyridyl Complexes Using 4-Methyl-2,2'-bipyridine-4'-carbonitrile as an Auxiliary Ligand" Juan H. Mecchia Ortiz , Nadia C. Vega , David Comedi, Mónica Tirado , Isabel Romero , Xavier Fontrodona , Teodor Parella , F. Eduardo Morán Vieyra , Claudio D. Borsarelli , and Néstor E. Katz, Inorganic Chemistry <u>52</u>, 4950 (2013) <u>http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic302594b</u>
- "Electrical, photoelectrical and morphological properties of ZnO nanofiber networks grown on SiO2 and on Si nanowires", Nadia C. Vega; Monica Tirado, David Comedi; Andres Rodriguez; Tomas Rodriguez; Gareth M. Hughes; Chris R. M. Grovenor; Fernando Audebert. <u>Materials Research 16</u>, 597 (2013) (<u>http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic302594b</u>)
- 4. "Fabricación de sustratos para Espectroscopía Raman Intensificada en Superficie empleando nanohilos de ZnO decorados con nanopartículas de Ag sobre Si", Sappia L. D, Sanchez M. A., Bustamante C., Chemes M., Vega N. C., Tirado M., Madrid R. E., Comedi D., Alvarez R. M. S. Proceeding presentado en XX CONGRESO ARGENTINO DE BIOINGENIERÍA, 2015

Artículo enviado a publicar

 "The shell effect on the room-temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: exciton-phonon coupling and strain" Vega N C, Marin O, Tosi E, Grinblat G, Mosquera E, Moreno M S, Tirado M and Comedi D, *IOP Science Nanotechnology, Febrero 2017.*

<u>Presentación de Trabajos en Congresos Nacionales e</u> <u>Internacionales</u>

1) Nanohilos Core- Shell de ZnO/MgO aplicados en un dispositivo electroluminiscente en el UV". Vega N.; Tirado M.; Comedi D. 101º Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina, del 4 al 8 de octubre de 2016 (Posters).

2) "Emisión óptica y dispositivos de nanohilos de ZnO modificados superficialmente".
P. Gallay, N. Vega, E. Tosi, G. Grinblat, O. Marin, S. Real, M. Tirado, D. Comedi.
XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Ciudad Autónoma de Buenos
Aires, del 11 al 13 de mayo 2016 (Oral, Charla invitada al Dr. David Comedi)

1) **"Estudio del mecanismo detrás del aumento de la fotoluminiscencia en el UV de nanohilos "core-shell" de ZnO-MgO**". N. C. Vega, G. Grinblat1, O. Marín, M. Tirado, and D. Comedi, presentado, "XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Mayo 2016, UBA Buenos Aires, Argentina

2) "Electroluminiscence of an hibrid p-i-n heterojuntion of ZnO/MgO nanowires/conducting polymer" Mónica Tirado, Nadia C. Vega, David Comedi, "22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials", 2015, Paris , Francia.

3) "ZnO semiconductor nanostructures: fabrication and optimization of photonic and optoelectronic properties", Co-Autora, presentado en Discussions on Nano & Mesoscopic Optics (DINAMO) 2015, Argentina. <u>http://dinamo2015.df.uba.ar/</u>

4) "Study of Surface Defects in ZnO nanowires" - International Congress of Metallurgy and Materials SAMCONAMET/IBEROMAT 2014, Autora, Santa Fe, Argentina. <u>http://www.unl.edu.ar/materiales2014/index.php?act=showCategoria&id=1</u>

5) "Manufacture of Films of PDOT: TOS by Electrochemistry and Chemical Oxidative Vias, Characterization and coating Nanostructures", International Congress of Metallurgy and Materials SAM- CONAMET / IBEROMAT 2014, Santa Fe, Autora Argentina.

http://www.unl.edu.ar/materiales2014/index.php?act=showCategoria&id=1

6) **"Conformal deposition of organic macromolecules on ZnO nanostructure"**, Reunión Nacional de Física, 2013, Co Autora, San Carlos de Bariloche, Argentina.

3) **"Nanosemiconductores y Dispositivos".** D. Comedi, M. Tirado, G. Grinblat, O. Marín, S. Real, N. Vega, P. Gallay, J. Caram, P. S. González, P. Di Carlo.

Encuentro Nano Mercosur 2013, "Nanotecnología para la Competitividad Industrial", Ciudad de Buenos Aires, Bs. As., Argentina, del 12 al 14 de noviembre de 2013.

4) "Deposición conformal de macromoléculas orgánicas sobre ZnO nanoestructurado". Gallay P., Vega N., Tirado M., Comed D.

98a. Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina, del 24 al 27 de setiembre de 2013.

7) "Optoelectronic properties and photosensitization of ZnO nanowires for application in solar cell", XII Encuentro Superficies y Materiales Nanoestructurados", Autora, 2012, Córdoba, Argentina.

8) "Electrical, Photoelectrical and Morphological Properties of ZnO Nanowire Networks", Fifth Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (NANOMAT 2012)", São Carlos, SP, Brazil. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000300001

9) "Characterization of ZnO nanostructures fabricated by vapour transport method at various sourcesubstrate distances", International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials 2012 (ISMANAM), Moscú, Rusia,

Estadías en Laboratorios Extranjeros

1) Capacitación en Nuevas Técnicas en Nanotecnología, en Laboratorio de Nanomateriales, y Laboratorio de Celdas Solares, *Departamento de Materiales, Universidad de OXFORD, UK.* Beca otorgada por Programa NANOPYMES, entre Argentina y la U.E. Septiembre-Octubre 2015

Distinciones

1) **Premio al Mejor Póster del Congreso "XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, NANO 2016"**, por el trabajo: "Estudio del mecanismo detrás del aumento de la fotoluminiscencia en el UV de nanohilos "core-shell" de ZnO-MgO", Mayo 2016, UBA, Buenos Aires, Argentina.

2) **Beca Doctoral Tipo I y Tipo II de CONICET** (Consejo Nacional de Investigación en Ciencia y Tecnología), 2012-2017

Dedicatoria

A mis hijos Benjamín y Lucía

<u>Índice</u>

Publicaciones y presentaciones a Congresos originados a partir del contenido de esta Tesis 4 Presentación de Trabajos en Congresos Nacionales e Internacionales		
Distinciones		
Dedicatoria	7	
Resumen	11	
Capítulo I: Introducción y Motivación		
I.1. Consideraciones Generales		
I.2. Objetivo y Plan de Tesis		
I.3.Marco teórico: Nanomateriales y ZnO		
I.3.1 Nanomateriales		
I.3.2 Propiedades del semiconductor ZnO		
Bibliografía Capítulo I		
Capítulo II: Técnicas de Caracterización y Mediciones		
II- Técnicas de Caracterización y Mediciones		
II-1 Caracterización estructural		
II.1.1 SEM		
II.1.2 TEM		
II.1.3 XRD		
II.1.4 EDX o EDS		
II.2 Caracterización Óptica		
II.2.1 Fotoluminiscencia (FL)		
II.2.2 Absorción en el UV-Visible		
II.2.3 Transmitancia Óptica en films sólidos		
II.2.4 Reflexión óptica		
II.3 Caracterización Eléctrica		
II.3.1 Contactos eléctricos		
II.3.2 Resistencia y Resistividad		
II.3.4 Medición de Corriente vs. Voltaje (Curvas IV)		

II.3.5 Propiedades eléctricas en función de la temperatura	
II.4 Caracterización Optoeléctrica	
II.4.1 Medición de fotocorriente en función del tiempo (FCt) II.4.2 Medición de Fotocorriente en función de energía de excitación (FCE)	51 52
II.4.3. Electroluminiscencia (EL)	53
Bibliografía Capítulo II	55
Capítulo III: Fabricación de Nanohilos de ZnO y Estudio de Defectos Supe	rficiales:
Tratamientos Térmicos y Recubrimiento con MgO	57
III. 1. Fabricación de Nanohilos de ZnO	59
III. 1.1 Introducción: Fabricación de NHs de ZnO	59
III.1.1.a. Crecimiento por Transporte de Vapor (VTD), y mecanismos de crecimient VLS+VS	os VLS y 60
III.1.2 Experimental: Fabricación de NHs de ZnO	63
III.1.2.a. Sustratos empleados:	64
III.1.2.b. Catalizador (nanoparticulas de Au):	64
III.1.2.c. Transporte de vapor en régimen de advección:	65
III.1.2.d. Parámetros de crecimientos de NHs de ZnO en n-Si y en Si/SiO ₂	66
III.1.3 Resultados: Fabricación de NHs de ZnO	67
III.1.3.a NHs de ZnO crecidos en sustratos de n-Si, a diferentes distancias D	68
III.1.3.b NHs de ZnO crecidos en sustratos de SiO ₂ /Si, a diferente caudal de O ₂	
III.1.3.c. Estudio de mecanismo de crecimiento de NHs	71
III.1.4 Discusión: Fabricación de NHs de ZnO	72
III.1.5 Conclusión: Fabricación de NHs de ZnO	74
III.2. Defectos Superficiales en Nanohilos de ZnO, tratamientos térmicos	75
III.2.1 Introducción: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO	75
III.2.2 Experimental: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO	77
III.2.3 Resultados: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO	
III.2.3 Discusión: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO	80
III.2.4 Conclusión: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO	83
III.3 Defectos Superficiales en NHs de ZnO: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/Mg	O 84
III.3.1 Introducción: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO	
III.3.2 Experimental: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO	
III.3.3 Resultados: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO	

III.3.4 Discusión: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO	
De la interfaz ZnO/aire a la interfaz ZnO/MgO.	
Incremento del espesor del shell de MgO	
III.3.5 Conclusiones: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO	
Bibliografía Capítulo III	
Capítulo IV: Aplicación Electro – Fotónica 1: "Dispositivo electroluminiscente en el l	U V, basado
en nanohilos de ZnO y polímero PEDOT:PSS"	
IV.1. Introducción	
IV.2 Experimental	
IV.2. 1 Fabricación y estudio de los materiales de la heterojuntura híbrida	114
IV.2. 2 Fabricación de la heteroestructura híbrida	
IV.3 Resultados	
IV.3.1. NHs de ZnO y NHs ZnO/MgO	121
IV.3.2. Polímero PEDOT:PSS	
IV. 3.3. Recubrimiento de NHS de con Polímero	
IV.4 Discusión	
IV.5 Conclusiones	
Bibliografía Capítulo IV	146
Capítulo V Aplicación Electro-fotónica 2: "Fabricación y Caracterización Optoeléc	trica de un
electrodo de celda solar, basado en NHs de ZnO sensibilizados con complejos de R	u y de Fe"
V.1 Introducción	
V.2 Experimental	
V.3 Resultados	159
V.4 Discusión	
V.5 Conclusiones:	
Bibliografía Capítulo V	176
Capítulo VI: Conclusión General	

Resumen

Desde hace décadas, se vienen invirtiendo grandes esfuerzos en la búsqueda de nuevos materiales semiconductores que puedan reemplazar a los existentes, llevando a desempeños superiores tanto en eficiencia como en costos de fabricación, seguridad y versatilidad para diversas aplicaciones. En este marco, las nanoestructuras de semiconductores han llegado a cobrar gran importancia debido a sus propiedades novedosas e interesantes que no se observan en materiales de dimensiones micrométricas o mayores, y que son de gran importancia no sólo para el desarrollo y mejoramiento de numerosos dispositivos electrónicos, fotónicos, y optoelectrónicos, sino también para la investigación fundamental de física de la materia.

En particular, el ZnO presenta interesantes propiedades que lo llevan a ser candidato en la fabricación de nanoestructuras con muy buenas propiedades para la optoelectrónica. Algunas de esas propiedades son su banda de energía prohibida (*gap*) directa en el rango ultravioleta, una elevada energía de ligadura excitónica, una alta movilidad de electrones, y una facilidad para su crecimiento en forma de nanoestructura, principalmente en forma de nanohilos, con técnicas de bajo costo y de fácil acceso.

En esta Tesis de Doctorado, se presenta un estudio a través de varias técnicas experimentales de propiedades relevantes para aplicaciones optoelectrónicas de nanohilos (NHs) de ZnO crecidos por transporte de vapor, y de interfaces de los mismos con otros nanomateriales (MgO, PEDOT:PSS y complejos sensibilizantes de Ru y Fe) desarrolladas para aplicaciones en dos tipos de dispositivos optoelectrónicos: diodo emisor de luz (LED, light-emitting diode) y celda solar Grätzel (DSSC, *dyesensitized solar cell*).

Las técnicas experimentales de caracterización utilizadas fueron espectroscopía de fotoluminiscencia (FL), microscopía electrónica de barrido y de transmisión, difracción de rayos X, medidas de transmitancia en el UV-vis, medidas de fotocorriente eléctrica en función de la energía del fotón incidente y del tiempo de iluminación y de relajación, y medidas de corriente eléctrica en oscuro en función del voltaje y de la temperatura.

Los estudios de FL en NHs de ZnO revelaron efectos de estados electrónicos superficiales, que se atribuyeron a defectos, cuya estabilidad térmica fue estudiada mediante tratamientos térmicos a 800-1000°C en ambientes controlados de O₂. Al notarse la relativa estabilidad de dichos defectos, pasó a estudiarse la pasivación de los mismos mediante el recubrimiento de los NHs de ZnO con una coraza (*shell*) de MgO. Se varió el espesor de la coraza en el rango w=3-20 nm, y para w=17 nm se logró la eficiente pasivación de los defectos superficiales. El análisis detallado de estos resultados permitió descubrir dos mecanismos de pasivación: el primero está asociado a la formación de la interfaz ZnO/MgO, que incluye la desorción de adsorbatos seguida por el encapsulamiento del NH de ZnO con la coraza de MgO, y la estabilización mecánica superficial del NH. El segundo mecanismo depende del volumen de la coraza e involucra acumulación de esfuerzos en el NH y posiblemente también efectos de tuneleo de portadores a través de la barrera de MgO.

En segunda instancia, se estudia la integración de los NHs de ZnO y NHs *core/shell* ZnO/MgO y el polímero conductor tipo p, PEDOT:PSS para desarrollo de un LED. Las propiedades ópticas y eléctricas del polímero se estudiaron fabricando films depositados sobre sustratos aislantes. Luego se procedió a optimizar el recubrimiento con el polímero de los NHs crecidos sobre obleas de Si dopado tipo n, utilizando la técnica de *spin-coating*. Se exploraron diversas configuraciones de contactos eléctricos. Finalmente, se obtuvieron dispositivos n-p rectificantes, y se logró extraer electroluminiscencia en el UV característica del ZnO usando capas de PEDOT suficientemente finas y transparentes para la zona superior del dispositivo, contactadas a presión por un vidrio conductor. Esta es la primera concreción de un LED UV basado en NHs de ZnO en Argentina y es resultado importante en el marco del primer proyecto institucional de la UNT con el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) y Empresas Privadas, titulado *Plataforma Tecnológica de Circuitos Integrados y Encapsulados para Iluminación más Eficiente*.

Finalmente, se desarrolló y estudió la interfaz de NHs de ZnO con complejos sensibilizantes de Ru y Fe, estos últimos desarrollados recientemente por un grupo colaborador de la UNT, para aplicación en DSSCs. Se demostró la sensibilización eficiente de los NHs en el rango visible con los complejos de Ru, y la deficiencia del de Fe. A partir de análisis de medidas ópticas, eléctricas y fotoléctricas de la interfaz NH de ZnO/complejos, se pudo determinar procesos de transferencia de carga fotogenerada a través de las interfaces y mecanismos de recombinación y transporte electrónico.

"Semiconductor nanostructures for electro-photonic applications"

Abstract

During recent decades, great efforts have been invested in the quest for new semiconductor materials leading to superior performances as compared to the currently used materials in terms of efficiency, fabrication costs, reliability and versatility in myriad applications. In this context, semiconductor nanostructures have acquired great importance due to their novel and interesting properties, which are not observed in the micro or larger size scale. These properties are important for the development and improvement of many electronic, photonic and optoelectronic devices, as well as in the study of basic physics.

In particular, the ZnO semiconductor presents interesting properties that put it as a strong candidate for the fabrication of nanostructures for optoelectronics. Some of these properties are its direct bandgap in the UV, large exciton binding energy, high electron mobility and the ease of fabrication in nanostructured form, mainly as nanowires, through readily available, cost effective techniques.

In this PhD thesis, a study through various experimental techniques of relevant optoelectronic properties of ZnO nanowires (NWs) fabricated by the vapor transport method, and of its interfaces with other nanomaterials (MgO, PEDOT:PSS and sensitizing dyes based on Ru and Fe), is presented. These interfaces were developed for their applications in two types of optoelectronic devices: the light emitting diode (LED) and the dye-sensitized solar cell (DSSC).

The experimental characterization techniques used were photoluminescence (PL) spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, optical transmittance in the UV-vis, photocurrent measurements as function of the photon energy and of the illumination and relaxation times, and measurements of the dark-current as function of the voltage and temperature.

The PL studies on ZnO NWs revealed the presence of surface states, which were attributed to defects. The thermal stability of these defects was studied through thermal annealing at 800-1000°C in O_2 ambients. Since these defects were found to be relatively stable, their passivation through the deposition of a MgO shell on the ZnO NWs was studied. The shell width was varied in the *w*=3-20 nm range. For *w*=17 nm, efficient passivation of the surface defects was achieved. Detailed analysis of the overall experimental data allowed the identification of two passivation mechanisms: the first one is associated with the ZnO/MgO interface formation and includes the desorption of adsorbates

followed by the ZnO NW encapsulation by the MgO Shell, and the mechanical stabilization of the NW surface. The second mechanism is related to the shell volume and involves strain buildup on the NW and possibly also the tunneling of charge carriers through the MgO barrier.

In a second stage, the integration of the ZnO and ZnO/MgO core/shell NWs with the p-type conducting polymer PEDOT:PSS was studied having a LED development in focus. The optical and electrical properties of the polymer were studied by fabricating PEDOT films on insulating substrates. The spin-coating deposition of the polymer on NWs grown on doped Si was then carefully optimized. Different electrical contact configurations were tested. Finally, rectifying p-n devices were achieved, which successfully emitted UV electroluminescence from the ZnO NWs. The successful devices make use of thin and transparent PEDOT layers on the NW tips and are press contacted by a conducting glass electrode. This is the first construction of a UV LED based on ZnO NWs in Argentina and may be considered an important result in the framework of the first institutional R&D Project (Technological Plataform for Integrated and Encapsulated Circuits for More Efficient Lighting), which involved the UNT, the National Institute for Industrial Technology (INTI) and Argentinian private companies.

Finally, the ZnO NW interfaces with Ru a Fe-based sensitizing dyes were developed and studied for their applications in DSSCs. The dyes were developed by a collaborator group at the UNT. The efficient and defficient sensitizations in the visible of the ZnO NWs by, respectively, the Rubased and Fe-based dyes, were demonstrated. Thorugh the analysis of the optical, electrical and photoelectrical measurements data from the NW/dye devices, the photogenerated charge transfer processes through the interfaces and the charge recombination and transport mechanisms could be identified.

Tesis de Doctorado- Lic. Nadia C. Vega

Capítulo I

Introducción y Motivación

I.1. Consideraciones Generales

En las últimas décadas, uno de los temas de la ciencia que se desarrolla con gran velocidad y que genera grandes impactos científicos, económicos, sociales y culturares, es el estudio y desarrollo de nuevos materiales [1]. Gracias a diferentes avances tecnológicos que permiten, por ejemplo, contar con nuevos métodos y equipos de fabricación y nuevos sistemas de medición y manipulación de la materia, es que últimamente se está llevando esta gran área de conocimiento a un nivel sin precedentes. Se trata de una carrera que parece no tener final a la vista: la de miniaturizar los materiales y dispositivos a escalas micrométricas o nanométricas, obteniéndose nuevas e interesantes combinaciones de propiedades físicas y químicas.

Hubo un extraordinario científico, hace varios años, que pudo divisar esta realidad, una idea que antes parecía descabellada, pero que hoy es indudablemente la base de lo que conocemos como Nanociencia y Nanotecnología: Richard Feynman expuso, en una charla en la reunión anual de la *American Physical Society*, su visión futurista acerca de las extraordinarias ventajas tecnológicas que supondría la producción de sistemas a escala nanométrica [2].



I don't know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know that computing machines are very large; they fill rooms. Why can't we make them very small, make them of little wires, little elements, and by little, I mean little...

Figura I.1: Richard Feynman en una conferencia

¿Qué se conoce como Nanociencia y Nanotecnología? La nanociencia es el estudio de los sistemas cuyo tamaño es de unos pocos (1-100) nanómetros, donde un nanómetro (nm) es 10⁻⁹ metros, alrededor de 10 átomos de hidrógeno. Se trata de comprender qué pasa a estas escalas, constituyéndose en un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales de muy pequeñas dimensiones que convoca a científicos de diferentes disciplinas para poder desarrollarse [3], [4]. Por su lado, la palabra nanotecnología se usa para designar al conjunto de distintas tecnologías y métodos que tienen en común el uso de propiedades físicas asociadas a dimensiones en la escala nanométrica, que difieren de aquellas observadas en el micro- y macro-mundo. [3], [4].



Figura I.2. Ilustración de los diferentes tamaños en el mundo sub-micrométrico; en el rango de los nanómetros, se encuentran las cadenas de ADN, proteínas y virus, así como nanotubos de carbono, y nanotransistores.

Se espera que nuevos nanomateriales sean incorporados en una continua innovación de productos, materiales y tecnologías, contribuyendo de forma sustancial a la economía mundial debido a su impacto en el mercado. Entre las variadas áreas de la nanotecnología, una de las más relevantes es la nanoelectrónica. Esta área engloba a semiconductores, metales y aislantes, a sistemas de ultra condensadores, a sistemas de nanoalmacenaje, nanosensores y sistemas optoeléctricos, como nanoláseres y nano-LEDs. Debido al impacto comercial y cultural de esta tecnología en los últimos años, se generó un gran prestigio en su desarrollo e inversión, lo que llevó al crecimiento casi exponencial en el número de patentes registradas, tal como se revela del estudio de [5] (ver figura I.3).



Figura I.3. Número de patentes en nanotecnología en más de dos décadas, en Estados Unidos [11].

Además, como ya es sabido, los semiconductores inorgánicos han tenido un papel destacado en el desarrollo tecnológico que se ha llevado a cabo durante las últimas décadas, cambiando totalmente la vida diaria. Estos aparecen en los chips de memoria y microprocesadores, en los paneles de celdas solares, en lo dispositivos LED, y en láseres de diferentes longitudes de onda y para diferentes aplicaciones.



Figura I.4: Aplicaciones de semiconductores: Chips, Celdas Solares, LEDs, Diodos, Láser.

Es así como, también, las nanoestructuras de estos semiconductores han cobrado un mayor interés debido a su demostrada tendencia a reforzar y/o mejorar sus propiedades físicas en comparación con las propiedades exhibidas por estos mismos materiales en volumen o en forma de capa delgada [6] o incluso presentar nuevas propiedades que amplían el abanico de su aplicación tecnológica. Y esto se debe, en buena parte, a que llevando la materia a estas dimensiones, se obtiene, además de la posibilidad de miniaturización (mayor densidad de operaciones por unidad de volumen), nuevas propiedades proporcionadas por los efectos de superficie (normalmente despreciables en los materiales "macro"), el confinamiento cuántico, las pequeñas distancias involucradas en el transporte de la información, y muchas otras particularidades del mundo nanométrico.

Los dispositivos basados en nanoestructuras semiconductoras unidimensionales, tales como nanohilos y nanocolumnas, pueden presentar una significativa mejora en cuanto a eficiencia frente a los dispositivos convencionales basados en films. Existen dos principales grupos de semiconductores cuyas nanoestructuras son empleadas en la actualidad: los de banda prohibida relativamente estrecha (entre 0.5-2 eV a 300 K) y los de banda prohibida ancha (entre 2-4 eV a 300 K). Los semiconductores de ambos grupos fueron usados para aplicaciones optoelectrónicas, siendo del primer grupo el Si y el Ge junto a los semiconductores de la familia III-V GaAs y InP, estos últimos aplicados para

dispositivos optoelectrónicos desde el infrarrojo hasta el verde. El segundo grupo incluye el SiC, GaN, ZnO y ZnS, para aplicaciones desde el azul al ultravioleta.

Una característica común a todos ellos es que son tetravalentes en promedio, teniendo el silicio una configuración electrónica s^2p^2 a nivel atómico, y si se considera un sólido, se obtiene una coordinación tetraédrica a través de la hibridación sp³. Esta coordinación es típica en los materiales que se emplean para la optoelectrónica.

	Band Gap	
\bigcirc	Silicon	1.14 <u>eV</u>
<pre>Provide statements</pre>	Germanium	0.67 <u>eV</u>
A	GaAs	1.42 <u>eV</u>
	InP	1.34 <u>eV</u>
	ZnO	3.37 <u>eV</u>
~~~	Diamond	5.46 - 6.4 <u>eV</u>

Figura I.5: a) Átomo de Si y sus vecinos, b) algunos semiconductores y sus energías de gap.

Con respecto a los materiales semiconductores del grupo III-V y II-VI de banda ancha, podemos considerar al GaN y al ZnO. Estos dos materiales presentan varias características similares: sus *gaps* de energías son parecidos ( $Eg_{ZnO}=3.37eV$ ,  $Eg_{GaN}=3.42eV$ ), los parámetros de red difieren un 2%, ambos poseen una coordinación atómica tetraédrica resultando en una igual estructura cristalina (hexagonal wurzita). Históricamente, la tecnología de los materiales III-V ha recibido más atención y desarrollo que los II-VI, y es tal vez por esto que los primeros y famosos LEDs en el azul y en el UV hayan sido producidos a base de GaN y materiales relacionados¹. No obstante, el ZnO presenta varias propiedades que le dan ventaja a la hora de elegirlo como materia prima para su empleo como nanomaterial optoelectrónico: presenta la mayor energía de ligación excitónica (de 60meV) entre los semiconductores de los grupos II-IV y III-V (la de GaN es 26meV) y por lo tanto la recombinación radiativa excitónica en este material es muy robusta y eficiente, permitiendo su empleo en dispositivos luminiscentes que trabajan a temperatura ambiente [7] e incluso a temperaturas mayores [8], [9] en forma estable.

La conductividad térmica del ZnO ( $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) supera en un 10% a la del GaN, la piezoelectricidad del ZnO es de un coeficiente de  $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ , que representa a uno de los valores más grandes entre los semiconductores. Otro aspecto importante es que el ZnO es un material de fácil obtención y de bajo costo, y se lo puede sintetizar fácilmente en forma nanoestructurada por medio de diferentes técnicas accesibles económicamente. Finalmente, un punto muy importante es su

¹ Esto ha sido objeto del Premio Nóbel de Física otorgado a Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura en 2014.

biocompatibilidad y no toxicidad, lo que convierte a este semiconductor en un material amigable con el medio ambiente, de fácil integración en dispositivos biomédicos, entre otros.

Se pueden obtener nanoestructuras de ZnO con una amplia gama de morfologías, como se observa en la figura I.6, obtenida mediante diferentes métodos y técnicas de crecimiento [10]–[12]. Las nanoestructuras pueden ir desde nanopartículas, nanohilos (*nanowires*), nanocolumnas (*nanorods*) y nanocintas (*nanobelts*), hasta estructuras con formas más complejas como nanoflores (*nanoflowers*). En cuanto a la aplicabilidad tecnológica, las estructuras unidimensionales (1D) como nanohilos y nanocolumnas son las que han demostrado exhibir mejores resultados debido a su alta relación superficie/volumen y conectividad [10]–[12]. Además, estas estructuras poseen una mayor facilidad para la integración en los dispositivos tecnológicos.



Figura I.6: Ejemplos de diferentes morfologías de nanoestructuras de ZnO: a) nanohilo, b) nanopeine, c) nanoláminas, y d) nanoerizos

Puntualmente, los nanohilos (NHs) de ZnO, pueden ser aplicados en una amplia gama de dispositivos, de los que ya existen estudios y desarrollos: en ciencias básicas es importante el estudio de sus propiedades ópticas y eléctricas y de la presencia de estados trampas en la superficie y en el bulk, que pueden ser modificadas con otros materiales [13], [14]; en las ciencias biológicas, a modo de sensores, se estudia la interacción de estas nanoestructuras semiconductoras con sistemas biológicos como sangre, glucosa [15], líquidos y gases diversos [16]; en las ciencias químicas se estudia la sensibilización de estos nuevos materiales con diferentes complejos químicos [17], que permitan funcionalizarlos para darles aplicaciones como electrodos de celda solar, o como sistemas para *drug-delivery*, lo que conecta con la aplicación de estos materiales en la medicina, donde se trata de introducirlos como una herramienta nueva que pueda reemplazar técnicas invasivas o dañinas que actualmente se emplean [18], entre otras.



Figura I.7: Algunas aplicaciones de NHs de ZnO en dispositivos: a) celda solar, b) LED, c) láser, y d) foto-detector en el UV.

Un problema de las nanoestructuras de ZnO es que al ser el ZnO naturalmente tipo n y con una baja energía de formación de donores rasos [19], su dopaje tipo p es muy difícil de lograr, e incluso la estabilidad del mismo es muy baja. Es por ello que para aplicar estas nanoestructuras en la fabricación de LEDs u otros dispositivos optoelectrónicos donde se necesita un componente tipo p se están desarrollando heteroestructuras, donde el ZnO es la parte n, y la parte p se constituye con un semiconductor diferente o incluso con el uso de polímeros u óxidos transparentes [20]. Estos sistema tienen, por ahora, una eficiencia cuántica inferior que la de los LEDs de homojuntura, basado en GaN (tipo p y tipo n) [21], y por lo tanto muchas investigaciones están inclinadas hacia esta problemática.

El segundo punto a considerar es que naturalmente, o por lo general, las nanoestructuras de ZnO, y en específico los NHs, tienen un diámetro característico típico (~40-60nm) mayor al radio de Bohr efectivo del excitón, que para el ZnO es de  $\mathbf{r}_{Bohr}=2nm$  [22], y esto lleva a que si bien el sistema puede tener dimensiones nano, los excitones no presentan efectos de confinamiento cuántico, y por lo tanto no es posible realizar el ajuste que se conoce cuando uno puede modificar el *gap* del material y por lo tanto las energías de emisión y de absorción, con tan solo cambiar el tamaño del nanosemiconductor. Por lo tanto, en nuestros sistemas el confinamiento del excitón o de las cargas no se obtiene naturalmente, mas puede lograrse mediante otros recursos, como por ejemplo la inclusión de barreras en heteroestructuras. Pero en los NHs de ZnO típicamente se tiene que muchas de sus propiedades son combinaciones de las propiedades *bulk* del ZnO con las que devienen de los nuevos efectos de la miniaturización. Por ejemplo, una de estas tiene que ver con la alta relación de

aspecto del NH, que lo convierte en una nanofibra óptica ideal, o una cavidad resonante perfecta, para la concentración de modos ópticos, el confinamiento óptico, la obtención de efectos ópticos no lineales y la emisión forzada (laseo), todos efectos potencialmente muy útiles para la optoelectrónica.

Por último, el ZnO presenta una serie de niveles energéticos de defectos, que pueden estar presentes en la superficie como en el bulk y que pueden ser "profundos" o "rasos" en energía [23]. Cuando este semiconductor es llevado a la nanoescala, debido al incremento de la relación superficie/volumen, los defectos superficiales tienden a ser los dominantes, y son los que generan una serie de importantes resultados en los estudios ópticos y eléctricos de NHs de ZnO [24]. Uno de esas implicancias es que el ZnO, además de emitir en el UV (correspondiente a una recombinación bandabanda del excitón), emite además una banda ancha en el visible, lo cual se atribuye a recombinaciones radiativas del electrón (o del hueco) a través de niveles energéticos profundos dentro del gap de energía del ZnO, es decir a una energía menor que 3,37eV (normalmente cerca de 2eV) [25]. Estos dos tipos de emisiones se consideran competitivas entre sí, por lo tanto si se quiere emitir solo en el UV, por ejemplo para fabricar un LED con esa emisión, es necesario suprimir o eliminar de alguna manera esos defectos que generan luminiscencia en el visible, para así lograr una mayor y mejor emisión en el UV. Además, la presencia de defectos o impurezas en el cristal, dan lugar en general a un incremento en la probabilidad de recombinaciones no radiativas [26], involucrando la emisión de fonones en lugar de fotones, lo cual no es deseado en sistemas para uso optoelectrónico. Por otro lado, si se quiere realizar aplicaciones eléctricas, la presencia de defectos e impurezas afectan la movilidad de los portadores ya que actúan como centros de dispersión, o bien pueden generar trampas de electrones y/o huecos con niveles de energía dentro del gap, las que los sustraen de las bandas de conducción y de valencia temporaria o permanentemente, reduciendo su tiempo de vida. [27]. En este tema existe mucho trabajo de investigación desarrollado, y todavía hay nuevos desafíos a superar, como por ejemplo el control de la concentración de vacancias en la superficie de nanohilos de ZnO [24] mediante tratamientos térmicos postcrecimiento en ambiente de O₂, y la pasivación de estados electrónicos superficiales no deseados a partir del recubrimiento de los nanohilos con otros materiales semiconductores o aislantes [14], lo cual se tratará en esta tesis.

Por último, cabe destacar la posibilidad de fabricar nanoestructuras de ZnO de alta calidad con sistemas experimentales accesibles, de fácil construcción y bajo costo, y la posibilidad de integrarlas en diferentes dispositivos electrónicos con aplicaciones en variadas áreas. En el caso específico de esta tesis, los NHs de ZnO se aplicaron en dos importantes componentes: en un diodo emisor de luz, y en un electrodo para celda solar tipo Grätzel.

#### I.2. Objetivo y Plan de Tesis

Debido a que la evolución de la tecnología de los materiales en la actualidad está en gran medida dirigida a la miniaturización de los sistemas ya existentes, y que los semiconductores continúan siendo grandes protagonistas de las tecnologías de la comunicación y la informática, es claro que nuevos semiconductores nanoestructurados como los NHs de ZnO, con sus propiedades destacadas mencionadas en la subsección anterior, configuran un tema estratégico a investigar.

Este trabajo de investigación se propone contribuir al conocimiento científico y tecnológico sobre la física de los NHs de ZnO, aportando estrategias para el control del crecimiento de estas nanoestructuras, y por ende de sus propiedades para la nueva generación de dispositivos electroluminiscentes y de conversión energética. En esta dirección, se plantea el estudio de los parámetros de crecimiento de los NHs de ZnO por transporte de vapor, y su relación con las propiedades morfológicas y ópticas. Posteriormente, se realiza el estudio del origen y la supresión de defectos mediante diferentes tratamientos térmicos, a diferentes atmósferas y temperaturas, y se hace un detallado estudio de los efectos del recubrimiento de los NHs con una capa de MgO, cuyo espesor fue variado y sus efectos estudiados mediante diferentes técnicas.

Una vez optimizados los NHs de ZnO, se ensaya y demuestra su integración y aplicación en dos dispositivos electrofotónicos. El primero, presentado en el Capítulo 4, es un diodo emisor de luz (LED) donde el material tipo p es un polímero semiconductor y semitransparente (PEDOT:PSS). Como parte del trabajo de integración, se realizó un estudio de las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de este material a diferentes espesores. Luego se diseñó el dispositivo y se realizó un estudio de los contactos eléctricos de ambas partes de la juntura fabricados mediante *sputtering* y evaporación térmica. Para el depósito de la capa de PEDOT;PSS sobre los NHs, se utilizó la técnica de spin-coating, la cual fue puesta a punto para permitir la obtención de una morfología adecuada sobre los NHs alineados verticalmente. Para cada configuración de contactos eléctricos y de heteroestructuras, se hicieron distintas caracterizaciones eléctricas. Se obtuvieron curvas I-V rectificantes y, después de varias mejoras en el diseño y los procedimientos de fabricación, se logró finalmente observar electroluminiscencia en el UV de los dispositivos.

En la segunda aplicación, NHs interconectados de ZnO se utilizaron como modelo de electrodos para celda solar tipo Grätzel. Nuevos parámetros de crecimiento de NHs fueron encontrados para obtener la morfología exigida por este tipo de dispositivo. Posteriormente, los NHs fueron sensibilizados mediante el uso de diferentes complejos de Ru y de Fe, para lo cual nuevamente se puso a punto la técnica de spin-coating. Los dispositivos híbridos obtenidos fueron caracterizados óptica, eléctrica y fotoeléctricamente, demostrándose su funcionamiento superior en comparación con electrodos de NHs no sensibilizados.

Para llegar a los objetivos, han sido utilizadas variadas técnicas de fabricación y caracterización, y ha sido necesario el desarrollo de modelos teóricos, acompañada en algunos casos por simulaciones numéricas, de las interfaces analizadas.

Casi en su totalidad, el trabajo científico presentado aquí fue desarrollado en el Departamento de Física de las Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán, demostrando así la capacidad de producción de nuevos materiales en el NOA Argentino, de su estudio y aplicación.

A continuación, se da un marco teórico de los nanomateriales, seguido por una descripción más detallada de las propiedades electrónicas del ZnO. En las introducciones a los Capítulos 3, 4 y 5, donde se presentan los resultados experimentales de la Tesis, se presentan las descripciones del estado de arte de cada tema específico abarcado.

#### I.3.Marco teórico: Nanomateriales y ZnO

#### **I.3.1** Nanomateriales

La historia científica de las nanopartículas comenzó con uno de los primeros reportes científicos de la síntesis de partículas coloidales de oro realizado por Michael Faraday en 1857. Sin embargo, "nanotecnología" es un término que se hizo conocido en la sociedad en estos últimos años, en realidad ha sido usado desde que Taniguchi, en 1974, definió a la nanotecnología como la tecnología donde las dimensiones y tolerancias relevantes están en el rango de (0.1-100) nm (desde el tamaño de un átomo hasta aproximadamente la longitud de onda de la luz UV). Esta definición es muy general, porque en ella puede incluir diversos estudios de diferentes temas, como la cristalografía analizada por rayos X, la física atómica, la biología microbial, entre otros varios temas sobre química [6].

Los nanomateriales pueden crearse con varias dimensionalidades (que habla sobre los grados de libertad de desplazamiento de las cargas que están en el material): dimensionalidad cero, o "0D" (clusters o nanoparticulas, con un confinamiento cuántico en las tres direcciones), dimensionalidad uno, o "1D" (filamentos o hilos, con confinamiento cuántico 2D), y dimensionalidad dos, o "2D" (capas, de 1D de confinamiento cuántico) [28].



Figura 1.8. Clasificación de los nanomateriales: A) nanopartículas (0D), B) nanohilos (1D), C) nanoláminas (3D).

Al reducir el tamaño de un material, se pueden distinguir fuertemente dos principales tipos de efectos inducidos:

*Efectos de superficie*: La superficie de los materiales bulk presenta propiedades diferentes a las que se pueden encontrar del interior de los mismos, y esto se debe principalmente a la ruptura de la simetría de inversión y presencia de adsorbatos atmosféricos que afectan a los átomos de la superficie. En los materiales nanoestructurados, la superficie tiene mucha influencia en las propiedades del material, ya que por ejemplo en 1nm, aproximadamente la mitad de los átomos forman parte de la superficie, por lo tanto, las propiedades físicas que se miden ahora están fuertemente afectadas por la gran superficie expuesta del nanomaterial. [29]

*Efecto de volumen*: Al reducirse el volumen del material se debe considerar el confinamiento cuántico, donde los electrones confinados en una región del espacio de tamaño semejante a su longitud de onda (nanómetros), comienzan a mostrar sus características ondulatorias. Además, al reducir la región de confinamiento, la energía promedio del electrón aumenta: esto se explica mediante el principio de incertidumbre. De todo esto, se concluye que, por ejemplo, en un semiconductor las energías electrónicas y la longitud de onda de la emisión pueden ser ajustadas a través de un parámetro del confinamiento [30]. En el caso del Si, por ejemplo, a medida que se reduce su tamaño a dimensiones nanométricas, se observa que del confinamiento cuántico, el ancho de banda prohibida va variando al igual que "el color" de la radiación emitida después de una determinada excitación (Figura I.9) [28]



Figura I.9. Variación de la energía del gap en función del tamaño de las nanoparticulas del Si.

#### I.3.2 Propiedades del semiconductor ZnO

El ZnO es un óxido del zinc metálico (grupo II), y pertenece al grupo espacial *P63mc* (notación *Hermann-Mauguin*) [31]. El ZnO está en el borde del límite entre un semiconductor y un material iónico. Bajo diversas condiciones de crecimiento, el ZnO es un semiconductor tipo n, aunque conductividad del tipo p fue reportada en el ZnO en crecimientos bajo determinadas condiciones [32]. Estructura Cristalina:

El ZnO, en condiciones normales, exhibe una estructura cristalina wurzita, cuya simetría principal es hexagonal. La estructura cristalina del tipo wurzita y su proyección a lo largo de la dirección [0001] se muestran en la Figura I.10. Aunque ésta tiene, al igual que el Si y el Ge, coordinación tetraédrica, los enlaces en este caso no son puramente covalentes sino que poseen un carácter parcialmente iónico. Los parámetros de red del ZnO son: a = 0.32495 nm y c = 0.52069 nm a 300K, con una relación de c/a = 1.602, lo cual es cercano a la razón 1.633 de una estructura hexagonal ideal. En la dirección paralela al eje c, la distancia entre el Zn y el O es de 0.1992 nm, y unos 0.1973 nm en las otras tres direcciones del arreglo tetraédrico de los primeros vecinos. La red consiste en un conjunto de redes hexagonales muy compactas y cercanas, separadas a lo largo del eje c por u = 0.3825 (coordenada fraccional). En una celda unitaria, el zinc ocupa las posiciones (0;0,03825) y (0,6667;0,333;0,8825) y el oxígeno ocupa las posiciones (0,0,0) y (0,6667;0,333;0,8825). Los planos (0001), cada uno compuesto por dos sub-planos (A y a), consisten alternativamente en uno del catión (Zn) y otro del anión (O), respectivamente, como se muestra en la Figura I.10:



Figura I.10. (a) Estructura del cristal ZnO (wurzita), (b) proyección a lo largo de la dirección [0001].

El cristal puede ser descrito como una secuencia apilada...AaBbAaBb..., en comparación con ...AaBbCcAaBbCc... en la estructura cúbica de diamante de Si y cinc-blenda (o esfalerita) de GaAs. Esto resulta en una remarcable diferencia en las propiedades entre los planos (0001) y (000-1), el primero está terminado por un Zn y el siguiente está terminado por un O. por lo tanto la estructura no es centro-simétrica. La falta de simetría de inversión en el ZnO da origen a la piezoelectricidad. La polaridad del eje c resulta en los planos de terminación Zn y en la terminación O mostrando muchas propiedades diferentes. La dirección (0001) en el ZnO es polar y entonces, sin reconstrucción o pasivación, tiene la máxima energía superficial en los planos de índices más bajos.

Esto es de hecho determinante en las estructuras crecidas desde el vapor bajo diferentes condiciones. Los cristales que crecen a través de la fase de vapor usualmente tienen forma de aguja con una sección transversal hexagonal. Los cristales están alargados a lo largo de la dirección [0001] y los sitios prismáticos de esos cristales son usualmente los planos {1010} o {1120}, debido a que el plano (0001) tiene la energía mayor.

Como resultado, la tasa de crecimiento a lo largo del eje c es la más alta. Entonces, los nanohilos orientados se forman fácilmente en la dirección c [33].

#### Bandas de energía:

A partir del conocimiento de la estructura de bandas de un material, se conocen sus propiedades electrónicas y ópticas, permitiendo la planificación del uso óptimo del material en dispositivos optoelectrónicos.

El ZnO presenta una banda prohibida, *gap*, directa, es decir, donde el mínimo de la banda de conducción (BC) coincide en el espacio k con el máximo de la banda de valencia (BV) (esto se da específicamente en el punto  $\Gamma$ , k=0), como se observa en la figura I.11, y el valor del *gap* es de 3.37eV a temperatura ambiente. Los estados cerca del mínimo de la BC son formados predominantemente por orbitales s, y los de máximo de la BV por orbitales p (con degeneración de orden 6). La BV se desdobla en tres sub-bandas A, B y C, debido a las interacciones spin- órbita y del campo con el cristal, como se muestra en la Figura I.11 [34].



Figura I.11. Estructura de bandas del ZnO calculadas con el método hibrido funcional HSE. La energía de la BV máxima fue considerada como cero.

En medidas de fotoluminiscencia a bajas temperaturas, se puede distinguir tres picos excitónicos en el UV debido al desdoblamiento de la BV, pero a temperatura ambiente los picos se ensanchan y convergen en una banda ancha centrada en 3,26 eV que incluye principalmente la réplicas fonónicas de las emisiones excitónicas [35]].

#### Bibliografía Capítulo I

- [1] S. Moskowitz, The Advanced Materials Revolution. 2008.
- [2] R. P. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom," J. Microelectromechanical Syst., vol. 1, no.
   1, pp. 60–66, 1992.
- [3] G. Cao, "Nanostructures and Nanomaterials_ Synthesis, Properties & Applications." Imperial College Press, 2004.
- [4] R. Bott, Springer Handbook of Nanotechnology, no. 1. 2014.
- [5] M. "Mike" Roco, "Nanotechnology Tomorrow," 2014. [Online]. Available: https://nanohub.org/resources/21191/watch?resid=21225.
- [6] S. Barth, F. Hernandez-ramirez, J. D. Holmes, and A. Romano-rodriguez, "Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors," Prog. Mater. Sci., vol. 55, no. 6, pp. 563–627, 2010.
- [7] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," J. Phys. Condenced Matter, vol. 16, pp. 829–858, 2004.
- [8] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, "Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE," J. Cryst. Growth, vol. 184–185, pp. 605–609, 1998.
- [9] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, and T. Goto, "High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers," Appl. Phys. Lett., vol. 73, no. 8, pp. 1038–1040, 1998.
- [10] Z. L. Wang, "ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology," vol. 64, pp. 33–71, 2009.
- [11] G. Grinblat, M. G. Capeluto, M. Tirado, A. V. Bragas, and D. Comedi, "Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence," Appl. Phys. Lett., vol. 100, no. 23, 2012.
- [12] A. B. Djuriić, A. M. C. Ng, and X. Y. Chen, "ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications," Prog. Quantum Electron., vol. 34, no. 4, pp. 191–259, 2010.
- [13] N. Vega, M. Tirado, D. Comedi, A. Rodriguez, and T. Rodriguez, "Electrical, Photoelectrical and Morphological Properties of ZnO Nanofiber Networks Grown on SiO 2 and on Si Nanowires," Mater. Res., vol. 16, no. 3, pp. 597–602, 2013.
- [14] G. Grinblat, L. A. O. Nunes, M. Tirado, L. J. Borrero-gonz, and D. Comedi, "Enhanced optical properties and (Zn, Mg) interdiffusion in vapour transport grown ZnO / MgO core / shell nanowires," Nanotechnology, vol. 35705, 2014.
- [15] J. Jung and S. Lim, "ZnO nanowire-based glucose biosensors with different coupling agents," Appl. Surf. Sci., vol. 265, pp. 24–29, 2013.
- [16] C. Y. Lu, S. P. Chang, and S. J. Chang, "ZnO nanowire-based oxygen gas sensor," 2008 IEEE Int. Conf. Electron Devices Solid-State Circuits, EDSSC, vol. 9, no. 4, pp. 485–489, 2008.
- [17] J. H. Mecchia Ortiz et al., "Improving the photosensitizing properties of ruthenium polypyridyl

complexes using 4-methyl-2,2'-bipyridine-4'-carbonitrile as an auxiliary ligand," Inorg. Chem., 2013.

- [18] W. Yuan, Z. Lu, J. Liu, H. Wang, and C. M. Li, "ZnO nanowire array-templated LbL self-assembled polyelectrolyte nanotube arrays and application for charged drug delivery," Nanotechnology, vol. 24, no. 4, p. 45605, 2013.
- [19] Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics. .
- [20] R. Konenkamp, R. C. Word, and M. Godinez, "Ultraviolet Electroluminescence from ZnO / Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes," Nano, pp. 2–5, 2008.
- [21] X. L. Nguyen, T. N. N. Nguyen, V. T. Chau, and M. C. Dang, "The fabrication of GaN-based light emitting diodes (LEDs)," Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol., vol. 1, no. 2, p. 25015, 2010.
- [22] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrytals, and Quantum Dots," Science (80-. )., vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, 1996.
- [23] Y. Gong, T. Andelman, G. F. Neumark, S. O'Brien, and I. L. Kuskovsky, "Origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: Effect of surface modification," Nanoscale Res. Lett., vol. 2, no. 6, pp. 297–302, 2007.
- [24] B. J. Jin, H. S. Woo, S. Im, S. H. Bae, and S. Y. Lee, "Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition," Appl. Surf. Sci., vol. 169– 170, pp. 521–524, 2001.
- [25] D. Banerjee et al., "Large-quantity free-standing ZnO nanowires," Appl. Phys. Lett., vol. 83, no. 10, pp. 2061–2063, 2003.
- [26] I. C. Robin et al., "Evidence for low density of nonradiative defects in ZnO nanowires grown by metal organic vapor-phase epitaxy," Appl. Phys. Lett., vol. 91, no. 14, pp. 1–4, 2007.
- [27] A. Bera and D. Basak, "Role of defects in the anomalous photoconductivity in ZnO nanowires," Appl. Phys. Lett., vol. 94, no. 16, pp. 2007–2010, 2009.
- [28] J. Dutta and H. Hofmann, "Nanomaterials," Swiss Fed. Inst. Technol., pp. 9–20, 2003.
- [29] E. M. Wong and P. C. Searson, "ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition," Appl. Phys. Lett., vol. 74, no. 20, p. 2939, 1999.
- [30] K. Maejima, M. Ueda, S. Fujita, and S. Fujita, "Growth of ZnO Nanorods on A-Plane (11\bar20) Sapphire by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 42, no. Part 1, No. 5A, pp. 2600–2604, 2003.
- [31] D. C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices," Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., vol. 80, no. 1–3, pp. 383–387, 2001.
- [32] J. H. Park, Y. J. Choi, and J. G. Park, "Synthesis of ZnO nanowires and nanosheets by an O-2-assisted carbothermal reduction process," J. Cryst. Growth, vol. 280, no. 1–2, pp. 161–167, 2005.
- [33] L. K. Van Vugt, Optical Properties of Semiconducting Nanowires. 2007.
- [34] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," Reports on Progress in Physics, vol. 72, no. 12. p. 126501, 2009.
- [35] W. Shan et al., "Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO," vol. 191911, pp. 2003–2006, 2005.

# **Capítulo II**

# Técnicas de Caracterización

У

# Mediciones

#### II- Técnicas de Caracterización y Mediciones

En el capítulo anterior se realizó una introducción al mundo de la nanotecnología y al porqué de la decisión de trabajar con nanohilos de ZnO, para su estudio y aplicación en dispositivos electrofotónicos. Las numerosas características de este material nanoestructurado llevan a la necesidad del empleo de varias técnicas de caracterización para el estudio directo o indirecto de sus propiedades.

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales de caracterización de las diferentes muestras que se utilizan en esta tesis, y sobre las diferentes mediciones experimentales realizadas. Las técnicas usadas pretenden brindar información sobre la morfología, la composición química, la estructura cristalina, los tipos de transiciones ópticas de absorción y emisión, la reflectancia, sobre la conductividad en función de la temperatura y en función de la energía de la radiación incidente en la muestra, y sobre las propiedades eléctricas en función de la tensión/corriente aplicada al sistema, y sobre la electroluminiscencia que se obtiene al aplicar una determinada diferencia de tensión, entre otras.

En cada una de estas técnicas se trata brevemente sobre los fenómenos físicos implicados en ellas a fin de entender cómo es que su uso contribuye a este trabajo, y además se detallan los sistemas experimentales usados.

#### II-1 Caracterización estructural

La morfología y composición de las muestras nanométricas son de gran importancia pues pueden afectar en cierto grado a las otras propiedades que se desean analizar (ópticas, eléctricas, magnéticas, entre otras), y sobre todo ahora que la superficie expuesta del material es mayor y aporta nuevos fenómenos físicos y químicos a considerar.

En la actualidad existen variadas técnicas de caracterización estructural, muchas de ellas ya fueron utilizadas en materiales sólidos *bulk* o en forma de películas delgadas, y que pueden ser adaptadas para el estudio de las nanoestructuras, tales como difracción de rayos X, espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX), espectroscopía Raman, entre otras, pero hay técnicas, por ejemplo las de microscopía óptica para el estudio de la morfología, que ya no pueden ser empleadas en materiales de esta escala debido a que el tamaño de los sistemas a estudiar son menores a la longitud de onda de la radiación incidente [1]. De esta manera, es como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) fueron parte de las grandes herramientas desarrolladas en los últimos tiempos para el avance de la Nanociencia [2].

A continuación se detallan las técnicas de caracterización estructural utilizadas en este trabajo de investigación, acompañadas por su correspondiente fundamento físico.

#### **II.1.1 SEM**

La microscopía de barrido electrónica (en inglés *Scanning Electron Microscopy*, "SEM") usa un haz de electrones de alta energía focalizado para generar una variedad de señales de la superficie de especies sólidas con la que toma contacto. Las señales derivadas de esta interacción electrónmateria revelan información sobre la morfología externa de la muestra (textura), la estructura cristalina (en forma indirecta a partir de la morfología) y las orientaciones de las nanoestructuras que componen la muestra. En muchas aplicaciones, la información es colectada a lo largo de un área seleccionada de la superficie de la muestra, y una imagen 2D se genera en la pantalla que muestra las variaciones espaciales. En áreas de 1 a 5 micrones de tamaño se pueden tomar imágenes en un modo escaneo usando las técnicas convencionales de SEM (rangos de magnificación entre los 20X y los 30000X aprox., generalmente con una resolución espacial de 10nm [3]). Además el SEM está capacitado para analizar lugares puntuales seleccionados en la muestra: esta característica es muy usada en la determinación cualitativa o semi-cualitativa de composiciones químicas utilizando una técnica completamente compatible, la espectroscopia de rayos X dispersiva en energía.

El modo más común de uso de un esquipo SEM es en la detección de electrones secundarios emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones incidente. Estos electrones secundarios se producen en átomos de la superficie de la muestra, o cercanos a ella, y el número de esta señal depende, entre otras cosas del ángulo en que el haz de electrones llega a los átomos de la muestra. Debido a la estrechez del haz de electrones del SEM, las imágenes tomadas tienen una gran profundidad de campo, y gracias a eso se pueden obtener características tridimensionales de lo que se está mirando [4].

En un sistema típico de SEM (ver figura II.1), los electrones inicialmente son emitidos térmicamente desde un cátodo de tungsteno, y luego son acelerados por una diferencia de tensión en el tubo principal, alcanzando una energía que va desde 0,2keV a 40keV. Posteriormente, los electrones son focalizados en una o dos lentes condensadoras donde se reduce el tamaño del haz hasta conseguir un "spot" entre 0,4nm y 5nm de diámetro, el cual pasa por un par de bobinas deflectoras, ubicados al final de las lentes, que desvían el rayo en las direcciones x e y, realizando así el barrido en un área rectangular de la muestra. De la interacción de los electrones con los átomos de la muestra, en una zona conocida como volumen de interacción y que tiene una profundidad de entre 100nm a 5µm con respecto a la superficie, resultan electrones con alta energía (debido a la interacción de dispersión elástica), electrones secundarios (debido a una interacción de dispersión inelástica) y una emisión de radiación electromagnética. Cada una de estas señales se detecta en un detector específico, y mediante el uso de amplificadores, la señal puede convertirse luego en una serie de pixeles que forman la imagen en un monitor de una PC [5].

Para un uso convencional del SEM, las muestras deben ser eléctricamente conductoras, por lo menos en la superficie, y estar debidamente conectadas a tierra para evitar de esta manera la acumulación de carga. Por lo tanto, si la muestra es de metal, no requiere mucha preparación para ser observada en el SEM. Pero si la muestra es un aislante eléctrico, ésta debe recubrirse con una delgada capa de metal (ej.: oro, plata), evitando de esta manera que las mismas se carguen durante la incidencia del haz de electrones, y eliminando efectos no deseados, como imágenes con artefactos. En el caso de las muestras semiconductoras, la situación es intermedia, y por lo general se trabaja con valores de energía del haz de electrones intermedia.



Figura II.1: Esquema de un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido.

Específicamente, las muestras de NHs de ZnO desnudos, NHs core-shell de ZnO/MgO y los NHs de ZnO sensibilizados con complejos químicos, que se mostrarán en los próximos capítulos, así como también los films de polímeros y capas de Au, fueron estudiados con los equipos SEM del Centro Integral de Microscopía Electrónica CONICET-Universidad Nacional de Tucumán y en el Centro de Microscopía Avanzada de la Universidad de Buenos Aires.

#### **II.1.2 TEM**

La microscopía electrónica de transmisión (en inglés *Transmission Electron Microscopy*, "TEM"), es una técnica de microscopía electrónica donde un haz de electrones es transmitido a través de la muestra en estudio, para lo cual, la muestra debe de ser muy delgada, o ser un corte ultra delgado de la muestra original. El haz de electrones pasa a través de la materia y la imagen entonces es el resultado de la interacción de estos electrones con los átomos de la muestra. Las imágenes TEM tienen una gran resolución en comparación con los microscopios ópticos, debido a la menor longitud de onda de Broglie de los electrones comparada con las de la luz en el visible. Esto permite que los instrumentos examinen en fino detalle, incluso a una fila de átomos [6]. Como sucede con el SEM, la microscopía TEM es usada en variados campos de la ciencia, tales como física, química, biología, biomedicina, ciencia de los materiales, entre otras [7].

Su principio de funcionamiento presenta algunas similitudes con las ya descriptas en la tecnología SEM: los electrones se generan térmicamente desde un cátodo de tungsteno o lantano (ver figura II.2) y son acelerados por un alto voltaje (entre 100-300kV) generando una corriente en el vacío del sistema. Por lo general, el primer proceso de focalización y una dirección inicial de este haz de electrones se lo hace con el uso del cilindro de Wehnelt. Luego, a partir de las primeras lentes se focaliza aún más el haz y se direcciona finalmente para su interacción con la materia. La redirección de los electrones se hace mediante dos efectos físicos: primero usando campos magnéticos que mueven a los electrones según la regla de la mano derecha, y con el uso de campos electroestáticos que pueden desviar el haz usando ángulo constante. Con ambos campos, acoplándolos en direcciones opuestas, se puede, manejar el movimiento del haz de electrones [6].

El TEM presenta además un modo de imagen muy importante: la microscopía por transmisión de electrones de alta resolución HRTEM (*high-resolution transmission electron microscopy*) la cual permite una imagen directa de la estructura atómica de la muestra [8]. HRTEM es una herramienta poderosa para estudiar las propiedades de los materiales en escala atómica tales como nanosistemas metálicos y semiconductores.

La preparación de la muestra es un proceso complicado y dependerá del tipo de muestra a observar y del tipo de análisis que se quiere llevar a cabo. Por lo general, la muestra a estudiar debe tener un espesor aproximado de cientos de nanómetros, por lo cual en muestras *bulk* se tiene que realizar un corte de una lámina muy delgada de la misma. En el caso de materiales cuyo tamaño es menor que el camino libre medio del electrón que lo atraviesa, tales como nanohilos o nanopartículas, se pueden preparar fácilmente con la deposición de la muestra, diluida en una solución, en una grilla de TEM o en sustratos [9].



Figura II.2: Esquema de equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión, (inset: grilla portamuestra).

Las imágenes HRTEM de las muestras de NHs de ZnO y de NHs ZnO/MgO que se estudian en el capítulo 3 de esta tesis, fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 G2 UT, que opera a temperatura ambiente y a 200kV, perteneciente al Laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales "Daniel Esparza", en la División Metales, de la Gerencia de Física.II.1.3 XRD, del Centro Atómico Bariloche.

#### II.1.3 XRD

La cristalografía de rayos X o la difracción de rayos X, XRD, (en inglés *X Rays Difraction*) es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X en sólidos en estado cristalino [10]. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican
por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción (ley de Bragg). Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos, permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado.

Dada la relación existente entre la estructura tridimensional de las moléculas y sus propiedades químicas y físicas, la cristalografía ha contribuido al avance en varias disciplinas científicas como la química, la biología molecular, la geología, la física aplicada y la ciencia de materiales. En el caso de muestras nanométricas, los patrones de XRD proveen información sobre la cristalinidad y la orientación preferencial de crecimiento.

En la figura II.3 se observa el esquema del sistema experimental empleado comúnmente para el estudio de XRD.



Figura II.3: Sistema de medición de difracción de rayos X.

Los espectros de XRD analizados en el capítuluo 3 de esta tesis, fueron obtenidos por un equipo difractómetro Bruker D8 Advance con radiación de las líneas de Cu, K $\alpha$  ( $\lambda$ =1,5418Å), y con una potencia 40kV y 30mA. Los patrones fueron colectados en un rango de 30–80°. El equipo de rayos X se encuentra ubicado en el Laboratorio de Materiales Funcionales a Nanoescala, del Departamento de Ciencias de los Materiales, FCFM, Universidad de Chile.

## II.1.4 EDX o EDS

La técnica de espectroscopia de rayos X dispersiva en energía, EDX (en inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) (EDS o EDX), es una técnica analítica usada para el estudio elemental de la caracterización química de una muestra. Se basa en la interacción de un rayo electrónico con la materia, y sigue con el principio fundamental de que cada material tiene una única estructura molecular que permite bridar un único espectro [4]. La emisión de rayos X de la muestra es estimulada

por el haz de electrones de alta energía (por ejemplo los que se producen en un sistema SEM) que es focalizado en la muestra. El electrón incidente, excita a un electrón de una de las capas energéticas más profundas de un átomo, dejando allí un hueco. Luego, un electrón de otras energías mayores recombina con este hueco, y se emite un fotón con energía en la región de los rayos X. La intensidad y la energía de esta emisión se pueden medir con un espectrómetro de dispersión de energía. Luego, debido a que la energía de los rayos X son características de la diferencia de energía entre los niveles de energía internos del átomo emisor, el espectro EDX puede brindar la composición elemental de la muestra medida.

Los NHs de esta tesis fueron caracterizados por EDX en el mismo equipo donde se hizo SEM.

## II.2 Caracterización Óptica

Muchas de las características principales de los semiconductores, como sus niveles energéticos, son estudiadas gracias a las diferentes técnicas de interacción de radiación óptica con la materia. Estas herramientas además brindan información sobre las aptitudes de un semiconductor para su aplicación en determinados dispositivos optoelectrónicos. Como en la caracterización éstructural, no existe un único método destacado o fundamental para la caracterización óptica de un semiconductor, sino que todas ellas son complementarias, e igualmente contribuyen al conocimiento básico de la materia como de sus propiedades relevantes para su aplicación en dispositivos [11].

## II.2.1 Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia (FL, en inglés photoluminecence "*PL*") se genera debido a la excitación óptica de un material, cuyos electrones excitados vuelven a su estado base recombinando radiativamente, emitiendo determinadas fotones de longitudes de onda propias del *gap* del semiconductor o de los estados electrónicos de defectos presentes en él. La FL es una de las técnicas ópticas más usadas en la industria del semiconductor, ya que tiene una capacidad poderosa y sensitiva para encontrar impurezas y defectos en los semiconductores del grupo III-V (GaAs, por ejemplo) y, en algunos casos especiales, también del Si, que afectan considerablemente la calidad del material y la performance del dispositivo. Como ya se vio en el Capítulo I, una dada impureza produce un conjunto de características, que sirven como huella digital del tipo de impureza existente en el material en estudio. Incluso, en un solo espectro de FL se pueden observar diferentes tipos de defectos. Esta técnica se usa para obtener una idea de la concentración de estos defectos, pero además, si se considera el ancho medio de los picos puede indicar el grado de cristalinidad de una muestra, aunque no en forma cuantitativa. Otra capacidad de la FL es que es sensitiva al stress y puede medir su magnitud y dirección. La FL puede determinar el *gap* de un semiconductor si se usa la excitación adecuada. Incluso, si se estudian compuestos ternarios donde la composición varía, los cambios en

los espectros de FL se pueden correlacionar directamente con la composición de determinado material [11].

El sistema experimental para la toma de espectros de FL es el más sencillo con respecto a los demás sistemas de caracterización óptica, y en la figura II.4 se puede ver un esquema del mismo. La fuente de excitación puede ser cualquier tipo de láser cuya energía fotónica exceda la energía del *gap* del semiconductor a examinar y cuya potencia sea capaz de generar una buena señal. Existen muchos láseres comerciales que se usan con este fin, incluyendo los de HeNe y los de Ar⁺, que son los que se emplean por lo general para el estudio de muestras de Si y Al_xGa_{1-x}As. La potencia del láser no debe ser demasiado alta para evitar la decomposición o destrucción de la muestra. En el caso en que se quiera reducir la potencia debido a que en la muestra además de ser un semiconductor hay otro material más sensible, como complejos químicos o polímeros, se pueden usar filtros de atenuación a la salida del láser.



Figura II.4: Arreglo experimental de FL: la fuente de luz para excitar la muestra es un láser de Ar o Kr, cuyo haz pasa a través de una serie de filtros (F1 y F2), espejos (E1 y E2), y lentes (L1 y L2) con el objetivo de focalizar en la muestra con un pequeño spot. Luego, la emisión de la muestra en estudio es focalizada y colimada hacia un monocromador, del cual la señal pasa a un detector y finalmente la información va a la PC donde se puede ver el espectro tomado[11].

Una vez que el haz sale del láser, este pasa por un sistema de espejos y lentes que sirven para dirigir y focalizar el haz sobre la muestra. Cuando el haz del láser llega a la muestra, con un spot de 1mm de diámetro aproximadamente, se genera en el semiconductor el fenómeno físico de la excitación de electrones y de la emisión de la FL cuando los mismos relajan y vuelven a su estado fundamental. Esta emisión es recolectada luego a partir de otras lentes y llega al monocromador. Antes, existe un filtro para eliminar la señal de la reflexión difusa del láser en el espectro final.

En el monocromador, la señal se descompone en cada longitud de onda con su correspondiente intensidad. Un monocromador puede utilizar cualquiera de los fenómenos

de refracción (utilizando un prisma) o de difracción (utilizando una red de difracción) para separar espacialmente los diferentes colores de la luz. Usualmente el monocromador cuenta con un mecanismo que permite dirigir el color seleccionado hacia una ranura de salida, por donde el rayo de luz monocromático puede abandonar el dispositivo. Se considera que los espectros de FL tomados a temperaturas menores que a ambiente son las mejores, debido a que de esta manera se elimina la contribución de la excitación térmica de las cargas. Con esta variante de enfriado de la muestra se obtienen picos más finos y más fáciles de detectar. Además, al trabajar en bajas temperaturas, se elimina la contribución de las recombinaciones no radiativa del sistema en estudio, generando una alta eficiencia en el proceso de FL dando como resultado un crecimiento de la relación señal-ruido [12].

En el caso la toma de espectros de FL para las muestras estudiadas en esta tesis, el láser que se utiliza para la obtención de espectros FL es un láser de HeCd, Modelo IK5452R-E, que genera radiación con dos posibles longitudes de onda, 325nm, y 442nm, con potencias de (20 y 86)mW respectivamente. El monocromador usado es un espectrómetro de alta resolución [13] AvaSpec-ULS3648 StarLine, que posee una red de difracción una cámara CCD, del inglés *charge coupled device*, que se encarga de recolectar en un arreglo lineal de píxeles los fotones dispersados por la red de difracción. Cada píxel está posicionado y calibrado para detectar una determinada ventana de longitudes de onda, produciendo una señal eléctrica proporcional a la energía lumínica incidente. Todo este sistema experimental se encuentra en el Laboratorio de Física del Sólido, FACEyT, Universidad Nacional de Tucumán. Todos los espectros de FL se obtuvieron a temperatura ambiente, a presión atmosférica, y en aire, lo cual se pudo hacer debido a que se obtiene una muy buena señal de FL de las muestra.

### II.2.2 Absorción en el UV-Visible

La espectroscopia UV-Visible se refiere a la espectroscopia de absorción en la región del ultravioleta y del visible del espectro electromagnético. La emisión en esta región corresponde a transiciones electrónicas de átomos y moléculas, desde el estado de energía fundamental a un estado excitado, por lo cual su espectro es complementario a la FL. Esta técnica se emplea para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados, y en laboratorios de química y bioquímica para determinar pequeñas cantidades de cierta sustancia, como las trazas de metales en aleaciones o la concentración de cierto medicamento que puede llegar a ciertas partes del cuerpo [12]. En el esquema de la figura II.5 se muestran los componentes del sistema experimental para la captura de estos espectros de absorción. Se trata en realidad de una medida indirecta, ya que lo que se mide en realidad es la transmitancia óptica, calculándose a partir de la misma la absorbancia.



Figura II.5: Sistema experimental para el estudio de los espectros de absorción en el UV-Visible.

En esta tesis, se emplea esta técnica para el estudio de la absorción de complejos químicos de Ru y de Fe, que luego se emplean para la sensibilización del ZnO (capítulo 5). Los mismos fueron capturados por un espectrómetro Varian Cary 50 en el Laboratorio de Espectroscopia de la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán.

## II.2.3 Transmitancia Óptica en films sólidos

Como se vio en la subsección II.2.2, la transmitancia óptica se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda específica, que pasa a través de una muestra. Esta muestra en estudio puede ser un film delgado o un líquido. En el caso de film sólido, la componente de reflexión puede ser importante debido a la componente de reflexión especular. La fuente de fotones utilizada es una fuente de tungsteno, con emisión en todo el espectro visible y en el UV, y el sistema de detección es un monocromador. El experimento consiste en medir la relación entre intensidades medidas para la luz emitida por la lámpara (I₀) y la luz emitida por la lámpara que pasa a través del film (I_T). La razón de intensidades da información sobre la transmitancia, la cual resulta de la fracción de la luz que no fue absorbida o reflejada por el film [14].



Figura II.6: Esquema de medición de transmitancia de un film delgado.

Esta técnica fue empleada en esta tesis para el estudio de la transmitancia de films del polímero PEDOT:PSS y de films delgados de Au y de ITO sobre vidrio (capítulo 4), y se llevó a cabo en el sistema experimental usado para la FL, reemplazando el láser por la fuente de tungsteno, usando además, el sistema de lentes y el monocromador.

## II.2.4 Reflexión óptica

La reflectividad mide la relación entre la amplitud del campo reflejado electromagnético respecto a la amplitud del campo incidente, mientras que la reflectancia se refiere a la relación entre la potencia electromagnética incidente con respecto a la potencia que es reflejada en una interfase. Por lo tanto la magnitud de la reflectancia es el cuadrado de la magnitud de la reflectividad.

En nuestro caso, por razones prácticas, se utilizó un equipo del Instituto de Investigación en Luz, Ambiente y Visión, CONICET-UNT, para obtener la reflexión óptica espectral de la superficie de las muestras de NHs con y sin complejos de Ru y Fe. La luminancia óptica registrada resulta de las reflexiones de las muestras emitidas en una dirección específica, definida por el instrumento de medición (PHOTO RESEARCH - PR-705/715). La iluminación fue provista por múltiples lámparas de luz blanca de tungsteno que generan un campo lumínico homogéneo. Las condiciones de iluminación y de detección se mantienen idénticas para todas las muestras, incluyendo la de una muestra de referencia de sulfato de bario, material que se considera reflejante al 100 % [15]. El sistema de medición registra la luminancia de la zona focalizada (la superficie de la muestra), y determina el espectro correspondiente. Al tomarse el cociente entre el espectro medido en la muestra y el medido en el blanco de referencia de la muestra. Dado que no se usó un sistema específico de medida de reflectancia, estos resultados se toman como válidos apenas para un estudio comparativo

de los cambios en la reflectancia óptica cuando se realizan cambios de morfología o de composición química de la superficie de la muestra.

## **II.3** Caracterización Eléctrica

Las propiedades eléctricas de un semiconductor son de gran importancia para el estudio del transporte electrónico en determinadas condiciones (temperatura, campos eléctrico o magnéticos, a diferentes atmósferas, con o sin incidencia de luz), y que además contribuyen a conocer sus aptitudes de aplicación en dispositivos optoeléctricos.

En esta tesis, se emplearon diferentes tipos de contactos eléctricos, tanto en el material usado como en su geometría o configuración. Estos fueron establecidos en los NHs de ZnO, en films de polímeros, y en dispositivos electroluminiscentes. Su empleo permite la caracterización de las muestras a partir de curvas IV (corriente-voltaje), curvas de resistencia en función de la temperatura y en función de la energía incidente. En esta sección, se exponen los sistemas y técnicas experimentales usados en cada situación.

## **II.3.1** Contactos eléctricos

A la hora de caracterizar las propiedades eléctricas de un material, la elección de un correcto contacto eléctrico es fundamental para que los demás experimentos sean exitosos y den la información que realmente estamos buscando. En el caso de semiconductores, como lo son los NHs y los sustratos utilizados en esta tesis, la problemática no es trivial debido a que los contactos eléctricos pueden ser óhmicos o no, y eso dependerá de si el semiconductor es intrínseco, o si está dopado tipo n o tipo p, entre otras características.

El contacto eléctrico se considera como el punto de conexión entre el sistema a medir eléctricamente y los componentes que proveen corriente o tensión al sistema y completan el circuito eléctrico. Existen diferentes tipos de fenómenos involucrados en la interfaz contacto/semiconductor, que están asociados al perfil espacial que adquieren las bandas de energía del semiconductor en juntura con un metal. Además, en algunos casos es de gran importancia considerar los efectos de degradación del material, y de los cambios de la resistencia del mismo debido a la carga y temperatura. Los cambios en la resistencia de contacto pueden causar mal funcionamiento en un dispositivo o introducir derivas en una medición. Esto debido a que la resistencia de contacto puede variar con los cambios en el área de contacto real, con las variaciones en la presión de contacto y con otros factores [16].

De estudios realizados a nivel micrométrico, se sabe que los contactos no son planos, y que en realidad solo unos puntos son los que se juntan en la interface, y que es ésta la zona por donde pasa la corriente. Estas superficies o "spots", que son pequeñas soldaduras frías, proveen los únicos caminos de conducción para la transferencia de la corriente eléctrica, figura II.7 [16].



Figura II.7: zonas de contacto eléctrico, en soldadura fría.

Entonces, a la hora de hacer un contacto, se requiere en lo posible que se haga una buena presión mecánica o un buen recubrimiento de modo que el área de contacto sea la mayor posible.

Con respecto a los materiales empleados como contacto eléctrico, éstos deben tener una muy buena conductividad, de manera que la resistencia predominante sea la de la muestra a medir. Los metales son los más usados para este fin, dependiendo su elección de sus propiedades eléctricas (como resistividad eléctrica y afinidad electrónica), propiedades químicas (como degradación por condiciones ambientales), propiedades térmicas (conductividad térmica) y propiedades mecánicas (módulo elástico, dureza, coeficiente de resistencia térmico), y el material semiconductor a contactar.

Cuando un metal se pone en contacto con un semiconductor, una barrera de energía se forma en la interface de ambos materiales. En equilibrio térmico, los niveles de Fermi de ambos materiales se alinean, como se puede ver en la figura II.8, para el caso de un semiconductor tipo n [17].

En las figuras a y b los materiales no están en contacto, y sus niveles de energía están referidos con respecto al vacío. Cuando ambos materiales ya están en contacto, los electrones del semiconductor fluyen al metal, y se establece el equilibrio térmico, alineándose los niveles de Fermi (E_F). La función trabajo de un material es la diferencia de energía entre el nivel del vacío y el nivel de Fermi, y esta cantidad está dada por q $\Phi_m$  para el caso del metal, y como q( $\chi$ +Vn) para el caso del semiconductor, donde q $\chi$  es la afinidad electrónica (medida desde el fondo de la banda de conducción Ec, hasta el vacío) y qVn es la diferencia entre la E_C y E_F. La diferencia de potencial q $\Phi_m$ -q( $\chi$ +Vn) se llama "potencial de contacto". Si la distancia d disminuye, crece la acumulación de carga negativa en la superficie metálica, y una carga opuesta (positiva) debe darse en la zona del semiconductor. En el límite, cuando la distancia d tiende a cero, la barrera de potencial en la interface entre ambos materiales tiene una altura de: q $\Phi_{Bn}$ =q( $\Phi_m$ - $\chi$ ). Para el caso de un material tipo p, el contacto ideal tendría una altura de barrera dada por: q $\Phi_{Bp}$ = Eg- q( $\Phi_m$ - $\chi$ ) [17].



Figura II.8: Alineación de bandas de energía entre un metal y un semiconductor [17].

Si las barreras no son despreciables, cuando se haga una medición de corriente en función de la tensión aplicada (curvas IV, detalladas en la sección II.3.2), se obtendría un comportamiento rectificante, es decir, se tendría un contacto tipo Schottcky, el cual consiste en que cuando se aplica una tensión en directo (polarización positiva en metal y negativa en el semiconductor), los electrones se transfieren del metal al semiconductor, haciendo que la altura de la barrera disminuya, y por lo tanto se mide una corriente. En el caso contrario, cuando la tensión se aplica en inversa (metal negativo, semiconductor positivo), se transfieren los electrones desde el semiconductor al metal, generando un aumento en la altura de la barrera del potencial debido al defecto de electrones en la zona cercana a la interfaz, lo cual provoca que no se pueda establecer una corriente eléctrica o que la misma sea de muy bajo valor (ver figura II.8). Este efecto, propio de un diodo, no es deseado cuando se utiliza a esta juntura metal-semiconductor solo como un contacto eléctrico. Por lo tanto, es deseable establecer siempre un contacto óhmico [17].

Un contacto óhmico es un contacto metal-semiconductor cuya resistencia de contacto es despreciable comparada con la resistencia de *bulk* o de superficie del semiconductor. Este tipo de contacto no debería perturbar el desempeño de un dispositivo, y puede proveer la corriente requerida con una muy pequeña caída de potencial en comparación con la gran caída de potencial que se da a través de la región de trabajo del dispositivo. Específicamente, la resistencia de contacto se la puede establecer como Rc =  $(dJ/dV)^{-1}_{V=0}$ . Para el caso de un contacto metal-semiconductor, con bajas concentraciones de dopaje, la corriente termoiónica se puede considerar dominante en el transporte de carga, y por lo tanto se tendría: Rc=(k/qAT)exp(q\ph_B_n/kT), lo que nos dice que a partir de una

barrera de potencial baja, se puede obtener el Rc más pequeño (ver Figura II.9.a). De esta manera, cuando se le aplique un campo eléctrico en cualquier estado de polarización, directa o indirecta, la barrera que se forme en la juntura no será muy diferente y tendrá un bajo valor, permitiendo medir en ambos sentidos un mismo perfil de corriente en función del voltaje [17].

Por otro lado, si el nivel de dopaje es elevado, tendremos la predominancia de una corriente de tuneleo (tunneling) a través de la barrera (Figura II.9.b), ya que la misma se vuelve muy fina. En ese caso la corriente es proporcional a una exponencial:

$$J \square \exp\left(-q\phi_{Bn}/E_{00}\right) \tag{2.1}$$

Donde,

$$E_{00} = \frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{\varepsilon_s m^*}}$$
(2.2)



Figura II.9: (a) caso de barrera o nivel de dopaje bajos en la interfaz metal-semiconductor (contacto óhmico), donde la corriente es dominada por la emisión termiónica, (b) caso cuando el nivel de dopaje en el semiconductor es alto y la corriente de tuneleo es alta y domina.

En la Ecuación (2.2),  $N_D$  es la concentración de donores, q la carga electrónica,  $m^*$  la masa efectiva del electrón,  $\hbar$  la constante de Planck (sobre  $2\pi$ ) y  $\varepsilon_s$  la constante dieléctrica. Por lo tanto, la resistencia de contacto estará dada por:

$$R_{C} \Box \exp(q\phi_{Bn}/E_{00}) = \exp\left[\frac{2\sqrt{\varepsilon_{s}m^{*}}}{\hbar}\frac{\phi_{Bn}}{\sqrt{N_{D}}}\right]$$
(2.3)

Lo cual muestra que la resistencia en este caso cae exponencialmente con  $N_D^{1/2}$ . El nivel de dopaje en el ZnO intrínseco es intermedio, entre  $N_D=5x10^{17}$  cm⁻³ y  $N_D=10^{18}$  cm⁻³, por lo tanto en general habría contribuciones a la corriente de ambos mecanismos (emisión termiónica y tuneleo) a través de la barrera.

Como se verá más adelante, los metales empleados en esta tesis para ZnO y Si se eligieron de estudios en la literatura por su comportamiento óptimo como contactos eléctricos óhmicos.

## Técnicas utilizadas para la fabricación de contactos eléctricos

#### II.3.1.a Soldadura en frío

Esta técnica consiste en juntar un alambre con el semiconductor, usando un metal como material de unión o de soldadura, estableciéndose así la juntura metal-semiconductor. El metal empleado en todos los contactos de soldadura fría fue Ag (plata), el cual fue aplicado en forma de pintura, ya que se encuentra en suspensión con un solvente, y luego el contacto fue solidificado por medio de un calentamiento a 70°C, durante 30min.

#### **II.3.1.b** Sputtering

El *sputtering* es una de las numerosas técnicas de depósito en vacío creada principalmente para fabricar films delgados de metales. El sistema experimental, que se muestra en la figura II.10, consiste en una cámara de vidrio en cuyo interior, en la parte inferior, se ubica el sustrato que se desea recubrir (ánodo). Justo arriba de éste, y a una distancia determinada, se ubica el blanco (cátodo), el cual es del material que se quiere depositar sobre el sustrato. Cuando el sistema se encuentra en condiciones de trabajar, se hace un vacío inicial, y luego se establece una determinada presión del gas a utilizar (en nuestro caso Ar, por ser inerte y de alta pureza). Al aplicarse una alta tensión entre el cátodo y el ánodo, se produce una ionización del gas, de lo que resulta iones que son acelerados hacia el blanco con una energía tal que pueden arrancar átomos del mismo y luego estos son acelerados hacia el sustrato, constituyéndose de esta manera el proceso de recubrimiento de la superficie deseada [18].



Figura II.10: Sistema experimental para la deposición de metales por la técnica de sputtering.

Esta técnica fue empleada para fabricar contactos circulares o cuadrados de Au (mediante el uso de máscaras metálicas) en determinadas zonas de las muestras de NHs de ZnO o de sustratos (Capítulo 4). También se emplea para la deposición de nanoislas de Au que actúan de catalizadores para el crecimiento de NHs de ZnO, lo que se detalla en el Capítulo 3. El sistema experimental empleado se encuentra en el Laboratorio de Nanomateriales y Propiedades Dieléctricas, FACEyT, de la Universidad Nacional de Tucumán.

#### II.3.1.c Evaporación térmica de Metales

Al igual que en el *sputtering*, la técnica de evaporación de metales está destinada a la fabricación de films delgados metálicos sobre semiconductores. La fuente del material es un filamento o hilo del metal a depositar, el cual es calentado a una temperatura mayor que su punto de evaporación en alto vacío [19]. El sistema experimental se muestra en la figura II.11. El o los sustratos se encuentran en la parte superior de la cámara, y el filamento justo por debajo. De esta manera, los átomos del material evaporado, viajan en forma directa hacia los sustratos y se depositan en ellos. El vacío se mantiene entre (10⁻⁵ y 10⁻⁶)Torr, obtenido a partir de una bomba mecánica y una bomba difusora.



Figura II.11: Sistema experimental para evaporación de metales.

Esta técnica fue empleada para fabricar contactos de Al en la base de sustratos de Si tipo n, que se emplearon en la fabricación de los dispositivos electroluminiscentes que se desarrollan en el Capítulo 4 de esta Tesis. El sistema experimental empleado se encuentra en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Santa Fe.

## II.3.2 Resistencia y Resistividad

Una vez establecidos los contactos eléctricos en la muestra, lo primero que se mide es su resistencia, y esto se puede hacer rápidamente con el uso de un téster o voltímetro, lo cual daría un valor aproximado de la resistencia pero no definitorio, debido a que el "pobre" contacto entre las puntas del voltímetro y los contactos eléctricos de la muestra estarían generando una resistencia considerable que afecta la medición, pero esta rápida técnica nos ayuda a decidir qué tipo de método de medición eléctrica se debe usar en la muestra semiconductora: el método de dos puntas o el método de cuatro puntas, los cuales nos darán una lectura de la resistencia verdadera del sistema en estudio.

- Método de 2 puntas, Excitación con Voltaje-Medición de Corriente: se aplica una diferencia de tensión al sistema, aplicada en los dos contactos eléctricos, y se mide la corriente que pasa a través de una resistencia de muestreo puesta en el circuito.
- 2) Método de 2 puntas, Excitación con Corriente-Medición de Voltaje: se aplica una corriente al sistema, aplicada en los dos contactos eléctricos, y se mide la diferencia de tensión en una resistencia de muestreo puesta en el circuito (ver figura II.12.a).

En ambos casos la resistencia de interés es **R**, pero lo que se mide realmente con esta disposición es la suma de: **R** + **Rcable** + **Rcontacto**. El valor medido será muy cercano a **R** sólo si **R** >> **Rcable** + **2**•**Rcontacto**, para los métodos 1 y 2 se emplean valores de resistencias mediana o grandes, es decir entre unos 10 $\Omega$  y M $\Omega$ . En estos casos, la resistencia es simplemente **R**=**V**/**I**, donde **V** es la tensión aplicada (medida) e **I** es la correspondiente corriente medida (aplicada).

Esta técnica fue la que se empleó en los casos en que se midieron las muestras de ZnO.



Figura II.12: Técnicas de medición eléctrica, a) a dos puntas y b) a cuatro puntas.

3) Método de Cuatro Puntas o Método de Kelvin, Medición de Tensión y Corriente en paralelo: en este caso, por medio de los contactos externos (1 y 4 de la figura II.12.b) se hace pasar una corriente, mientras se mide la caída de potencial a través de los contactos internos (2 y 3 de la figura II.12.b).

Con este método, la resistencia de los contactos y de los cables no contribuyen en absoluto al valor final de la resistencia, por lo tanto es el método que se debe usar en casos en que la resistencia de la muestra sea menor que  $10\Omega$ .

Una vez conocida la resistencia de la muestra se puede obtener la resistividad,  $\rho$ , la cual es una de las principales características de un semiconductor, ya que es una variable intrínseca relacionada con el transporte de las cargas. La resistividad está dada por  $\rho = R \cdot A/L$ , donde R es la resistencia, A el área de la sección por donde pasan las cargas (A=W.t, en el gráfico de la figura II.12.a), y L es la distancia entre los contactos eléctricos.

## II.3.4 Medición de Corriente vs. Voltaje (Curvas IV)

La medición de corriente-voltaje (I-V) de un semiconductor es algo simple y rutinario, tanto para el estudio del material solo o cuando forma parte de un dispositivo, ya que estas curvas dan información valiosa sobre la calidad del material.

Este tipo de mediciones consisten simplemente en aplicar una corriente al sistema y medir el voltaje correspondiente, y/o viceversa. Esto se hace en ciclos en un rango determinado. De estas mediciones se puede ver si un contacto eléctrico en un semiconductor es óhmico (relación lineal entre I–V) o si es rectificante (tipo Schottky). Se puede ver la respuesta de una heteroestructura (por ejemplo de una juntura p-n) y estudiar el comportamiento de un diodo, y además se puede ver si el material en estudio presenta fenómenos de histéresis, o ver fenómenos de calentamiento en la muestra debido a grandes diferencias de tensión o a tiempos largos de ciclados.

Esta técnica fue ampliamente utilizada en este trabajo de investigación. Los equipos empleados son una fuente de tensión marca Agilent 6634B con rangos de 0-100V y 0-1A, un nano-voltímetro Keithley 182 con resolución de 1nV, un controlador de temperatura LakeShore 330, una computadora donde se encuentra el programa de medición y donde se analizan los datos.

Las mediciones eléctricas de todas las muestras de esta tesis fueron realizadas en el Laboratorio de Física del Sólido, FACEyT, UNT, donde se cuenta con fuentes de alimentación, sistemas de medición de tensión, un sistema de vacío y un criostato con un controlador de temperatura que permite el barrido en temperaturas de manera controlado.

## II.3.5 Propiedades eléctricas en función de la temperatura

La variación de la temperatura de las muestras, mientras se realizan mediciones eléctricas se hace por medio de un criogenerador, el cual es un sistema de enfriamiento que en su estado actual puede llegar a temperaturas de hasta 40K en forma controlada. Cuenta con un sistema criogénico de ciclo cerrado de helio gas, marca Janis, modelo CCR-350, con el que es posible obtener hasta 10K. Este sistema consta de un cabezal (donde se coloca la muestra) y un compresor, conectados mediante mangueras de presión (Figura II.13). Provee un sistema de vacío constituido por dos bombas: una mecánica y otra difusora. La presión es medida por un manómetro Pirani, idéntico al usado en el sistema de fabricación de NHs (detallado en el Capítulo III), cuyo rango de medición abarca desde ~1Torr hasta 1mTorr.



Figura 0.13 a) Sistema criogénico. b) Despiece del cabezal del criogenerador. Centro: el portamuestras, en el que se coloca la muestra (barra alargada), unido al intercambiador (caja de la parte inferior) donde se realiza la expansión del helio gaseoso. Izquierda: Pantalla de radiación. Derecha: cubierta exterior. c) Compresor marca CTI modelo 8200. Tras el enrejado, a la izquierda, se ve el depósito de helio. A la derecha, el radiador que transfiere al ambiente el calor tomado del portamuestras por el intercambiador.

## II.4 Caracterización Optoeléctrica

## II.4.1 Medición de fotocorriente en función del tiempo (FCt)

La fotoconductividad (FC) es el incremento de conductividad eléctrica de un cristal causado por la radiación incidente en el mismo. El efecto directo de la iluminación consiste en incrementar el número de portadores de cargas móviles en el cristal. Si la energía del fotón incidente es superior a la diferencia de energía existente entre el estado más alto de la banda de valencia llena y el estado más bajo de la banda de conducción vacía, cada fotón absorbido en el cristal produce un par electrónhueco, lo que equivale a que el fotón es absorbido excitando un electrón originalmente en la banda de valencia. En estas circunstancias, tanto el hueco que aparece en la banda de valencia como el electrón de la banda de conducción pueden contribuir a la conductividad. Finalmente, el electrón y el hueco se recombinarán entre sí o con otros portadores, pero las historias previas de ambos serán distintas, según permanezcan más o menos tiempo en trampas debido a impurezas e imperfecciones del cristal. Además, las movilidades de ambos son muy diferentes (del orden de 300cm²/V.s y 5cm²/V.s para electrones y huecos, respectivamente [21]). Estos hechos implican que los huecos y los electrones no contribuyen del mismo modo a la fotoconductividad [20].

En ZnO y otros semiconductores de banda ancha se observan, además, efectos de fotoconductividad persistente [21]–[23]. Este fenómeno puede ser caracterizado midiendo la relajación de la fotocorriente en función del tiempo cuando se apaga la fuente de luz, donde se ven tiempos característicos de decaimiento del orden de decenas de horas.

En esta Tesis, esta medición se realizó en tres etapas para cada muestra: primero se aplicó una diferencia de potencial constante, dejando estabilizar la corriente en estas condiciones iniciales; luego se iluminó con una determinada longitud de onda (típicamente con dos LEDs que emiten en 400nm con 5% de ancho de banda) por un cierto intervalo de tiempo, donde se puede ver cómo la FC crece a medida que pasa el tiempo; y tercero se dejó de iluminar, siempre continuando la medida de la corriente eléctrica en función del tiempo, donde se observa el fenómeno de "relajación".

Los resultados obtenidos en forma de corriente normalizada en general son analizados ajustándolos con predicciones basadas en modelos teóricos que describen la recombinación de los fotoportadores (electrones y huecos), su atrapamiento en trampas superficiales o en volumen y su posterior reemisión a las bandas. Cuando las trampas son relativamente profundas en energía (lo suficiente para que el tiempo de reemisión sea comparable con el tiempo de relajación observado) se obtiene una expresión simple que permite determinar la distribución en energía de la densidad de estas trampas a partir del ajuste de la curva de relajación [24], [25].

## II.4.2 Medición de Fotocorriente en función de energía de excitación (FCE)

En este tipo de caracterización, se estudia la fotocorriente en función de la energía de excitación variando la longitud de onda de la luz incidente en la muestra.

En esta medición, se hace un barrido en longitudes de onda de la luz incidente en iguales intervalos de tiempo, mientras se mide la corriente eléctrica a tensión constante en la muestra en forma continua.

Para tal efecto, se puede usar todo o parte del sistema experimental de mediciones eléctricas descripto anteriormente, pero ahora se le acopla una fuente de luz UV-vis con un monocromador acoplado. En esta Tesis, se utilizó una lámpara de arco de Xenón Oriel 6267 de 500W libre de emisión de ozono y con lentes de cuarzo para colimación y focalización del rayo emitido en un monocromador Cornerstone 74000 provisto de un selector motorizado de longitud de onda controlado a través de una interfase IEEE-488 GPIB por una PC. Se emplean además filtros pasa alto para filtrar los segundos órdenes de las redes de difracción; uno con corte en 455nm y otro en 830nm. Para evitar calentamiento

por la emisión de infrarrojo, la lámpara utiliza un filtro de agua, que consiste en una celda de agua destilada entre dos ventanas de silice fundido, refrigerada por circulación en un circuito externo de agua corriente. Finalmente, el haz de luz monocromática que sale del monocromador es reflejado en un espejo para iluminar correctamente la región entre los dos contactos metálicos sobre la muestra.

Los resultados obtenidos generalmente están dominados por la fuerte variación de la absorbancia de la muestra en función de la energía del fotón incidente (hv). Lo que se analiza principalmente es la variación de la curva de FC vs. hv cuando se hace algún cambio en la muestra (por ejemplo, cambio en parámetros de crecimiento de NHs o la sensibilización de la muestra de NHs de ZnO con complejos de Ru y de Fe). Para que los resultados en diferentes muestras pudieran ser comparables, en esta Tesis se cuidó de reproducir exactamente todas las condiciones de medida, es decir, la distancia entre la fuente y la muestra, el tiempo de permanencia en cada ventana de la longitud de onda, la amplitud, dirección y velocidad de barrido, temperatura, posición de las lentes, filtros, tensión aplicada, etc.

## II.4.3. Electroluminiscencia (EL)

La EL es un fenómeno óptico y eléctrico en el cual un material emite luz en respuesta a una corriente eléctrica que fluye a través de él, o por causa de la fuerza de un campo eléctrico. La EL puede darse de varias formas, en las que se incluyen el proceso intrínseco, el proceso de avalancha, de tuneleo y el proceso de inyección. El último caso, la electroluminiscencia por inyección, es el método más importante de excitación. Cuando un voltaje en directo es aplicado a una juntura p-n, la inyección de cargas minoritarias a través de la interfaz da lugar a una recombinación radiativa eficiente, de modo que la energía eléctrica se pueda convertir directamente en energía fotónica [17]. Una fuente de luz de este tipo puede consistir simplemente en una oblea de un material luminiscente como parte de una juntura p-n, con dos contactos eléctricos acoplados tal como se muestra en la figura II.14 [26]:



Figura II.14: Modelo físico y diagrama de bandas del arreglo para EL por inyección en una juntura p-n. Se indican 7 diferentes posibilidades para la recombinación del par electrón hueco.

Existen varias variables en juego, como defectos presentes en el semiconductor luminiscente, y que pueden afectar el fenómeno de la EL, pero todos ellos serán discutidos en el Capítulo 4 de esta tesis, que es donde se describe el dispositivo electroluminiscente fabricado en base a NHs de ZnO.

Con respecto al sistema experimental necesario para realizar esta medición, el mismo se detalla en el siguiente esquema:



Figura II.15: Disposición de sistema experimental usado para la medición de elecroluminiscencia.

El sistema detector, incluyendo lentes, es el mismo que el utilizado para las medidas de FL descriptas anteriormente.

## Bibliografía Capítulo II

- [1] T. Steiner, Semiconductor Nanstructures for Optoelectronics Applications. 2004.
- [2] A. Bogner, P. H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, "A history of scanning electron microscopy developments: Towards 'wet-STEM' imaging," *Micron*, vol. 38, no. 4, pp. 390–401, 2007.
- [3] "What is Resolution?" [Online]. Available: https://www.cas.miamioh.edu/mbiws/microscopes/resolution.html.
- [4] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, vol. 44, no. 0. 2003.
- [5] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. 1998.
- [6] B. Fultz and J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 2008.
- [7] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. 2005.
- [8] J. C. H. Spence, *Experimental high-resolution electron microscopy*. Oxford University Press, 1988.
- [9] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, and D. Laub, *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy methodology*. 2010.
- [10] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems.* Springer Science & Business Media, 2011.
- [11] S. Perkowitz, Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and *Phtoluminescence Spectroscopy*. 1993.
- [12] D. Skoog and D. West, *Principles of instrumental Analysis*. 1980.
- [13] T. Data, "AvaSpec-ULS3648 StarLine Spectrometer," pp. 33–35.
- [14] V. Gold, Compendium of Chemical Terminology. 2014.
- [15] L. S. R. Echazu, C. Cadena, "Estudio de materiales reflectivos para concentradores solares," 2005.
- [16] M. Braunovic, V. Konchits, and N. Myshkin, Fundamentals of electrical contacts. 2006.
- [17] S. M. Sze and K. K. Ng, Physics of Semicondcutor Devices. .
- [18] B. Chapman and S. Mangano, "Introduction to sputtering," Handb. Thin-Film Depos. Process. Tech. Ed. Klaus K. Schuegraf. Park Ridge, New Jersey Noyes, pp. 291–317, 1988.
- [19] J. F. O'Hanlon, A User's Guide to Vacuum Technology. 2003.
- [20] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*. 1960.
- [21] D. Comedi, S. P. Heluani, M. Villafuerte, R. D. Arce, and R. R. Koropecki, "Power-law photoconductivity time decay in nanocrystalline TiO 2 thin films," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 48, p. 486205, 2007.

- [22] D. Comedi *et al.*, "Randomly oriented ZnO nanowires grown on amorphous SiO₂ by metalcatalyzed vapour deposition," *J. Alloys Compd.*, V. 495, 2, p. 439, 2010.
- [23] N. C. Vega, M. Tirado, D. Comedi, A. Rodriguez, T. Rodriguez, M.H. Gareth, C. Grovenor, F. Audebert, "Electrical, Photoelectrical and Morphological Properties of ZnO Nanofiber Networks Grown on SiO2 and on Si Nanowires," *Mater. Res. Ibero-American Journal of Materials*, vol.16, no. 3, p. 597, 2013.
- [24] S. Real, M. Tirado, D. Comedi, "Simulación de Fotoconductividad Persistente en Óxidos Semiconductores y Determinación de Distribución de Trampas," Anales III Congreso de Matemática Aplicada, Computacional e Industrial: III MACI 2011, L.R. Castro, M.C. Maciel, S.M. Castro (Eds.). MACI, 3, p. 311, 2011.
- [25] K. Moazzami, T. E. Murphy, J. D. Phillips, M. C.-K. Cheung, and a N. Cartwright, "Subbandgap photoconductivity in ZnO epilayers and extraction of trap density spectra," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 6, pp. 717–723, 2006.
- [26] A. G. Fischer and H. I. Moss, "Tunnel-Injection Electroluminescence," J. Appl. Phys., vol. 34, no. 7, pp. 2112–2113, 1963.

## Capítulo III

# Fabricación de Nanohilos de ZnO y Estudio de Defectos Superficiales: Tratamientos Térmicos y Recubrimiento con MgO

En la primera parte de este capítulo se detalla la fabricación de NHs de ZnO, que es el material base de esta tesis, los cuales luego serán aplicados en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. La morfología y propiedades de estas nanoestructuras dependen fuertemente de los parámetros que se emplean en su fabricación y es por ello que se hace un estudio cuando dos principales parámetros de crecimiento se varían: temperatura de crecimiento y caudal de gases. Luego, en la segunda parte del capítulo, se estudian los estados de defecto en los nanohilos y la modificación en la fotoluminiscencia (FL) de las muestras de NHs cuando se les realizan tratamientos térmicos (TTs), los cuales, según estudios previos, ayudan a modificar la densidad de defectos superficiales de estos sistemas. Finalmente, y como tercera parte de este capítulo, se detalla la implementación de una coraza, o "*shell*", de MgO que recubre los NHs de ZnO y genera un efecto de "pasivación" de los defectos superficiales, disminuyendo la emisión en el visible y aumentando la FL en el UV. A partir de imágenes SEM y TEM, y de los espectros de FL, se hace un detallado estudio de la presencia y modificación de los defectos superficiales del ZnO en este sistema *core-shell*.

En cada subtema de este capítulo, se detalla primero el estado del arte, luego la parte experimental, se continúa con los resultados, pasándose finalmente a la discusión y conclusiones.

## III. 1. Fabricación de Nanohilos de ZnO

## III. 1.1 Introducción: Fabricación de NHs de ZnO

Como resultado de un rápido progreso de la microelectrónica moderna, los nanohilos (NHs) llamaron la atención desde hace dos décadas, y pronto se convirtieron en un campo de investigación muy activo [1]–[4]. Debido a sus numerosas aplicaciones, a sus variadas propiedades y a su habilidad de poder ser integrados en grandes áreas con morfologías controladas, se han creado nuevos caminos hacia sistemas electrónicos y optoelectrónicos flexibles basados en estas nanoestructuras, que eventualmente se pueden fabricar a escala de producción en masa [5].

En este marco, un aspecto importante para la efectiva aplicación de dispositivos basados en NHs es lograr obtener el buen control de las dimensiones y propiedades de los mismos, lo que necesariamente requiere un conocimiento completo previo de los fenómenos que se dan en sistemas 1D. Varios problemas fundamentales han sido abordados y resueltos, dejando, por ejemplo, una base sobre los mecanismos de crecimiento y control de morfología y propiedades [6], [7], de lo que se puede partir y seguir con las investigaciones.

Existen varias técnicas para el crecimiento de estas nanoestructuras. Los principales son los crecimientos por fase gaseosa y por soluciones químicas en fase líquida. Comparando estas técnicas, se puede decir que los métodos basados en soluciones químicas proveen una fabricación de nanoestructuras de bajo costo en grandes sustratos y pueden ser fácilmente tomados como los métodos para una fabricación a gran escala. Por otro lado, las técnicas basadas en la fase gaseosa comúnmente proveen nanoestructuras y láminas de la mejor calidad, y además con estos métodos se pueden hacer heteroestructuras con relativa facilidad [8].

Dentro de los métodos de fase gaseosa que se pueden emplear para la fabricación de nanoestructuras de ZnO podemos encontrar: deposición de vapor químico (CVD, "chemical vapor deposition"), transporte de vapor (VTD, "Vapor Transport Deposition"), epitaxia de haces moleculares (MBE, "molecular beam epitaxy"), deposición por láser pulsado (PLD, "Pulsed Laser Deposition"), deposición de capa atómica (ALD, "Atomic Layer Deposition"), y otros. [8]



Figure III.1: Las principales técnicas de crecimiento de NHs de ZnO [8].

## III.1.1.a. Crecimiento por Transporte de Vapor (VTD), y mecanismos de crecimientos VLS y VLS+VS

El crecimiento por transporte de vapor (VTD) es uno de los métodos disponibles más simples para sintetizar nanoestructuras de ZnO unidimensionales con o sin la presencia de un catalizador, y además es el más empleado por su bajo costo y versatilidad [9],[10]. La fabricación de nanoestructuras de ZnO mediante este proceso consiste básicamente en el transporte de vapores de Zn y O, desde alguna fuente inicial (obtenidos a partir de una determinada técnica), que son arrastrados por un flujo de gas inerte hasta la zona de un sustrato donde los átomos del vapor se depositan debido a una disminución de temperatura en esa zona, y al condensar, forman las nanoestructuras.

En esta técnica se deben de describir dos puntos importantes: la manera en que los gases fuente son generados, y el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras. Con respecto al primer punto, la generación del reactivo Zn y O pueden darse de varias maneras:

- Evaporación directa de ZnO en atmósfera inerte: para esto se necesitan temperaturas superiores a 1400°C [11], lo cual es experimentalmente difícil de implementar debido al costo y a la elevada temperatura de trabajo.
- 2) Evaporación de Zn en atmósfera de O₂: esto se puede lograr a temperatura más bajas, de unos 500°C aproximadamente [12], pero existe un problema en el control de la proporción entre las presiones parciales de Zn y O₂, dada por P_{Zn}/P_{O2}, en la zona del sustrato. Esto afecta directamente la capacidad de controlar la estequiometria y morfología de las muestras de nanoestructuras resultantes.

3) Evaporación de Zn+C en atmósfera inerte, con o sin O₂ [9],[10]: Esta tercera opción viene a resolver los problemas de las dos anteriores. Consiste en realizar una mezcla de polvos de alta pureza de Zn y de C y calentar el sistema entre 800°C y 1100°C, temperatura a la cual el grafito, mediante una reacción carbotérmica, reduce al ZnO y se producen vapores abundantes en Zn y en CO/CO₂. Los vapores ricos en Zn luego condensan sobre el sustrato y reaccionan con átomos de O para formar los nanocristales de ZnO, mientras que las moléculas de CO/CO₂, dada su gran estabilidad, son esencialmente arrastradas por el gas inerte y evacuadas del sistema. El O₂ sirve para compensar, en forma controlada, el oxígeno perdido en la reacción carbotérmica.

Esta última técnica fue la empleada en este trabajo de tesis, debido a la fácil implementación del sistema experimental y por los bajos costos involucrados. En ella, la reacción carbotérmica se inicia con el calentamiento de los precursores de la reacción, que en este caso son polvos de ZnO y de grafito C, y luego, continúan los siguientes procesos [13]:

- 1)  $ZnO(s)+C(s) \rightarrow Zn(g)+CO(g)$
- 2)  $ZnO(s)+(1-x)C(s) \rightarrow ZnOx(g)+(1-x)CO(g)$
- 3)  $ZnO(s)+CO(g) \rightarrow Zn(g)+CO_2(g)$

En las reacciones 1) y 2) se generan vapores ricos en Zn (además de CO y  $CO_2$ ), los cuales, gracias a un flujo de gases de Ar y  $O_2$ , se trasladan a la zona de menor temperatura, donde se ubica el sustrato.

Considerando ahora el segundo punto importante, el proceso de crecimiento de las nanoestructuras, existen diversos tipos de mecanismos, tales como el proceso de auto-nucleación sin catalizador (CFSM, en inglés, *catalyst-free self-nucleation mechanisms*), vapor–sólido (VS), dislocación helicoidal (SD, en inglés "*screw dislocation*"), y vapor-líquido-sólido (VLS), que es el mecanismo más estudiado en el crecimiento de NHs (en especial de Si y GaAs), pero como será demostrado en este capítulo, no resultó ser el mecanismo responsable del crecimiento de los NHs de ZnO de este trabajo.

El *mecanismo VLS* fue propuesto originalmente para el crecimiento de hilos cristalinos de Si de entre 100 nm hasta cientos de micrones de diámetro [14]. Un típico proceso VLS comienza con la absorción de reactantes gaseosos del material fuente dentro de partículas de un metal catalizador (típicamente de tamaño nanométrico) previamente depositado sobre el sustrato y fundidas al estado líquido bajo efecto de alta temperatura. Los gases reactantes adsorbidos se difunden a través de la fase líquida del metal. Luego, la gota se supersatura y se produce la nucleación de un precipitado del material fuente en la interface sólido/líquido entre la gota y el sustrato. Este precipitado sirve como "semilla" para futuros depósitos del material y promueve el crecimiento de los hilos nanométricos. Se puede considerar que cada gota líquida de la solución saturada inicial actúa como una plantilla virtual que limita estrictamente el crecimiento lateral de un hilo individual; el diámetro de cada NH está determinado esencialmente por el tamaño de la partícula catalizadora [15]. Una vez establecida la estructura, procesos de difusión de los componentes reactantes a lo largo del sustrato y paredes del NH comienzan a contribuir a su desarrollo. El crecimiento finaliza cuando la temperatura de la nanopartícula (NP) metálica queda por debajo de la temperatura eutéctica o cuando se consumen los gases precursores. Sin embargo, si la oxidación resulta incompleta, esta puede continuar mediante reacciones con moléculas O₂ del entorno. Una marca que revela la ocurrencia del proceso VLS en una muestra es la presencia de NPs del metal catalizador en las puntas de los NHs fabricados, típicamente observada a través de microscopías electrónicas (ver figura III.2.a).

El catalizador debe ser debidamente seleccionado para que en este proceso se obtenga una nanoestructura unidimensional y en el medio no se formen fases sólidas no deseadas, o que el material del NH se contamine con el metal [15]. Particularmente las especies catalizadoras reportadas para el crecimiento de NHs de ZnO son el Au, Ag, Se, Cu, óxidos metálicos de transición y partículas de Zn, la cual podría generarse como resultado de la descomposición del Zn precursor y su condensación [16]. El catalizador más usado y que fue empleado en esta tesis, es el Au. Este metal de transición, tiene la ventaja de que al alearse con Zn, cuenta con un punto eutéctico a 680 °C para una composición rica en Au (66 %) [17], una temperatura casi 400 °C por debajo del punto de fusión del metal, que facilita la formación de partículas líquidas a temperaturas no tan altas, apropiadas para VTD.



Figura III.2: Mecanismo de crecimiento de NHs de ZnO por, a) VLS, y por b) VLS+VS.

Otro mecanismo de crecimiento que debemos destacar es el *mecanismo VLS* +*VS*. Este es un mecanismo combinado, donde el proceso VLS es acompañado por el VS. Este último se desarrolla cuando no existe la fase líquida intermediaria del crecimiento VLS. En este caso, los sitios de nucleación son, por lo general, fallas estructurales superficiales del sustrato o de la NP metálica sólida, cuya rugosidad nanométrica sirve de plataforma para el crecimiento. El mecanismo VS se observó en varios crecimientos de nanoestructuras de ZnO en sustratos sin catalizadores [18]–[20], donde se usaron sustratos de láminas policristalinas de ZnO, C y silicio poroso.

El mecanismo combinado **VLS+VS** puede darse en sustratos que poseen NPs catalizadoras, las cuales en muchos de los casos reportados, quedan adheridos al sustrato durante el crecimiento[21] (figura III.2.b) o quedan inmersas en una capa base de ZnO [22]. Este fenómeno se puede dar debido a la rápida saturación de las gotas del metal catalizador, cuando un gran flujo de partículas de ZnO es absorbido, generando un nuevo centro de nucleación semiconductor, a partir del cual crece la nanoestructura [21] (ver figura III.2.b).

## III.1.2 Experimental: Fabricación de NHs de ZnO

Los NHs de ZnO fueron fabricados en el Laboratorio de Física del Sólido (LAFISO), FACET – UNT, mediante un sistema experimental que fue diseñado y armado en el laboratorio, y cuyo uso generó varios resultados importantes [18], [20], [23]–[25].

La fabricación se realizó a través de la técnica de crecimiento VTD, en el sistema experimental que se observa en la figura III.3.a, que consiste de un tubo de cuarzo, de 34 mm de diámetro externo y 1 m de largo, posicionado dentro de un horno eléctrico tubular de 60 cm de largo (ORL Hornos). Este horno se regula con un controlador de temperatura (Honeywell DC1010) que permite programar distintos perfiles de variación de temperatura. El horno alcanza una temperatura máxima de 1200°C, y presenta un gradiente de temperaturas como se ve en la figura III.2.b. Uno de los extremos del tubo de cuarzo es sellado y conectado a través de una válvula de vacío a una bomba rotatoria (Varian, DS-202), mientras que el otro extremo está conectado a un tubo de acero inoxidable de 0,6 cm de diámetro de donde circulan los gases Ar y O2 de alta pureza (99,999%), cuyos flujos  $Q_{Ar} y Q_{02}$  pueden ajustarse mediante dos caudalímetros másicos (AALBORG), independientes entre sí. Además, con un manómetro de termocupla (Veeco) se realizaba la medición de presión dentro del sistema, la cual va desde presión atmosférica hasta los mTorr.



Figura III.3: a) Sistema experimental para la fabricación de nanohilos de ZnO y b) perfil de temperatura en el horno.

Los polvos fuente consisten en una mezcla, con relación 1:1 en peso, de polvos de ZnO y Grafito, ambos de alta pureza. Los mismos se colocan en un crisol de alúmina, la cual luego se posiciona en el centro del sistema, correspondiente al centro del horno y al punto de máxima temperatura que puede alcanzar el mismo. El sustrato a utilizar se coloca en otro crisol y se ubica a una distancia  $D_i$  (cm) del centro del horno, donde se tiene una temperatura de Ts_i (°C) debido al gradiente de temperatura natural que se genera a lo largo del tubo.

Una vez ubicados los polvos fuente y el sustrato dentro del sistema experimental, se realiza una purga al sistema, de modo que se evacuen todas las impurezas y posibles contaminantes que se encuentren en el sistema experimental; esto se hace con un vacío inicial (100 mTorr) seguido de un flujo de Ar de 250 sccm durante 15 segundos. Luego, se hace un vacío de 50 mTorr y se procede con el crecimiento: se lleva la temperatura en el centro del horno a un valor de T=1100°C a una tasa de 25°C/min. Este valor de T se mantiene constante en 1100°C durante 30 minutos y luego se procede al enfriado natural del horno, en vacío, hasta temperatura ambiente.

#### III.1.2.a. Sustratos empleados:

Con el objetivo final de fabricar dos aplicaciones optoelectrónicas de los NHs de ZnO, los mismos fueron crecidos en dos tipos de sustratos: en n-Si y en SiO₂/Si. El primero de los sustratos es empleado para el crecimiento de NHs de ZnO para su aplicación en una heterojuntura p-n, donde la parte n está constituida por el sustrato n-Si y por el ZnO (este desarrollo del dispositivo se muestra en el Capítulo 4 de esta tesis). El segundo de los sustratos, que posee una capa aislante gruesa de SiO₂, es empleado en la fabricación de NHs de ZnO para estudiar sus propiedades eléctricas y ópticas cuando son sensibilizados por complejos foto-sensibilizadores (tema desarrollado en el Capítulo 5 de esta tesis).

Los sustratos tienen un tamaño típico de 0.5 cm x 0.5 cm, y todos fueron limpiados mediante varios baños en ultrasonido de acetona, alcohol isopropílico y agua destilada, cada uno por un tiempo de 2 min. Luego se secaron con gas comprimido. En el caso del sustrato de n-Si, antes de la limpieza, se le quita la capa de óxido de silicio natural que pueda tener mediante un "etching" en una solución de HC diluido en agua (1:10) durante 15 min.

## III.1.2.b. Catalizador (nanoparticulas de Au):

Una vez preparados los sustratos, se realiza en ellos un recubrimiento con nanopartículas de Au, mediante el uso de la técnica de sputtering. Para la misma, se hizo un depósito de 2 segundos de duración, lo que genera una capa de 5nm de espesor aproximadamente, en atmósfera de Ar, y empleando el sistema descripto en el Capítulo 2 de esta tesis.



Figura III.4: Sustrato con nanoparticulas de Au.

## III.1.2.c. Transporte de vapor en régimen de advección:

Al crecer los NHs de ZnO mediante la técnica VTD se debe de tener en cuenta que a lo largo del tubo, donde se lleva a cabo el proceso de fabricación, existe una distribución no uniforme de la presión parcial del Zn [26], [27],  $P_{Zn}$ , lo que afecta directamente la relación  $P_{Zn}/P_{O2}$  ( $P_{O2}$ = presión parcial de oxigeno), y lo que lleva a un cambio en la nanoestructura formada [12].



Figura III.5: Esquema para describir el proceso de transporte de vapor en el sistema experimental usado.

Mientras que  $P_{O2}$  está dada por el caudal  $Q_{O2}$ , el cual si es grande puede llevar a una distribución uniforme en la zona del sustrato, la  $P_{Zn}$  está determinada por el caudal de Ar,  $Q_{Ar}$ , que arrastra el vapor de Zn desde  $X_F$  hasta Xs.

Existe un modelo [27] que trata de describir este transporte en el régimen de advección [20], que es el que se establece en nuestro sistema. Este modelo asocia el transporte del vapor con un movimiento parabólico: cuando los polvos fuentes se evaporan, y existe un movimiento vertical, las partículas son llevadas a zonas lejanas, cuya distancia crece a medida que el caudal  $Q_{Ar}$  es mayor, y por lo tanto la  $P_{Zn}$  tendrá diferentes máximos ( $X_M$ ) en diferentes posiciones dentro del tubo, según el flujo del gas de transporte. Es decir, la relación  $P_{Zn}/P_{O2}$  se puede controlar variando  $Q_{Ar}$ ,  $Q_{O2}$ , y  $X_S$ , sin dejar de considerar que cuando se cambian posiciones, como Xs, se modifica la temperatura del sustrato también. En la figura III.6, se observa este modelado para diferentes caudales estudiados en [27].



Figura III.6: Modelo de transporte de vapor en el régimen de advección. Curvas calculadas para la el máximo de la distribución de trayectorias de las partículas del vapor precursor para distintos valores de  $Q_{Ar}(extraído de [27])$ .

## III.1.2.d. Parámetros de crecimientos de NHs de ZnO en n-Si y en Si/SiO2

Para la aplicación de un dispositivo electroluminiscente, se necesitan que los NHs crezcan orientados perpendicularmente al sustrato, con una buena densidad de nanohilos, pero sin interconectividad o formación de otras nanoestructuras (como hojas o erizos) ya que de esa manera no se tendría un sistema que guíe la luz en una determinada dirección preferencial. Por ello, en la búsqueda de los NHs deseados, se decidió realizar un barrido en posiciones de crecimiento, en sustratos de n-Si, con los siguientes parámetros de crecimiento:

Sustrato	Posiciones (cm) con	Caudal de	Caudal de	Vacío inicial	
	respecto al polvo fuente	Ar (sccm)	$O_2$ (sccm)	(mTorr)	
n-Si	19, 21, 23, 25	125	8	50	

Tabla III.1: Parámetros de crecimiento de NHs de ZnO en sustrato de n-Si

Estos parámetros están basados en trabajos anteriores del grupo de investigación, pero donde se empleó otro horno eléctrico, con un perfil de temperatura diferente, por lo tanto, era necesario realizar estas pruebas.

Por otro lado, para la aplicación de los NHs en un electrodo para celda solar, se requiere el crecimiento de NHs con un cierto grado de interconectividad (por ejemplo formación de nanoparedes). Con los resultados de los crecimientos anteriores a modo de guía, los parámetros usados se detallan en la Tabla III.2:

Sustrato	Posiciones	(cm)	con	Caudal	de	Caudal	de	Vacío	inicial
	respecto al polvo fuente			Ar (sccn	ı)	O ₂ (sccm)		(mTorr)	
SiO ₂ /Si	25		125		3		50	)	

Tabla III.2: parámetros de crecimiento de NHs de ZnO en sustrato de n-Si

El valor de caudal fue elegido considerando los valores de caudal usado en mi trabajo de tesis de Licenciatura [28] y en un artículo [25], donde se observa crecimiento de nanoparedes a bajas presiones parciales de  $O_2$ .

De esta manera se tienen 5 muestras en total, correspondientes a dos series con diferentes parámetros.

## III.1.3 Resultados: Fabricación de NHs de ZnO

A continuación se presentan los resultados de la fabricación de los NHs de ZnO con diferentes variaciones de parámetros y diferentes sustratos, mediante el uso de imágenes SEM y TEM, y espectros de PL.

En la figura III.7 se observa una imagen SEM de nanoparticulas de Au depositadas en un sustrato de  $SiO_2/Si$  mediante la técnica de sputtering, y se puede ver que el tamaño promedio de las mismas es de 5nm.



Figura III.7: Imagen SEM de sustrato de Si/SiO₂ con una capa de nanoparticulas de Au, crecida por el método sputtering

Es importante considerar que el tamaño de estos clústeres nanométricos cambia cuando el sustrato es calentado a temperaturas elevadas, como por ejemplo en el proceso VTD, y que por lo tanto, tiendan a unirse y formarse nuevos clústeres de mayor tamaño. Este interesante aspecto fue estudiado en una de nuestras muestras de NHs por TEM de alta resolución [20], en la cual se encontró que las NPs de Au adquieren tamaños promedio de ~10 nm, como será visto más adelante. La distribución de tamaños de las NPs de Au para diferentes temperaturas y tiempos de recocido se encuentra actualmente siendo estudiada por un doctorando de nuestro grupo de investigación.

## III.1.3.a NHs de ZnO crecidos en sustratos de n-Si, a diferentes distancias D

Se crecieron NHs de ZnO sobre n-Si, con nanoparticulas de Au, empleando los parámetros de crecimiento indicados en la sección experimental, y, en este primer estudio se varió la distancia D entre los polvos fuentes y el sustrato manteniendo las demás variables con iguales valores. En la siguiente tabla se muestran los valores para D:

Muestra	M1	M2	M3	M4
D (cm)	19	21	23	25

Tabla III.3: Valores usados para el crecimiento de nanohilos de ZnO con variación de la distancia sustrato-centro de horno, D.

Las muestras resultantes se pueden observar mediante las imágenes SEM de la figura III.8. En ellas puede verse que los NHs de ZnO crecieron con una dirección preferencial perpendicular al sustrato, pero no crecieron directamente sobre él sino sobre una capa de ZnO que se formó previamente sobre el sustrato, y que tiene un grosor de 1 micrómetro. Los NHs presentan una estructura wurzita, como se puede ver en el inset de las imagen SEM a), donde la sección del NH es hexagonal. En el caso de D=21cm, el diámetro de los NHs es de 60nm y su largo de 1,5 micrómetros, en promedio.

En la punta de los NHs no se observa Au, y por lo tanto este resultado, nos indica que el crecimiento de las nanoestructuras no está dado por el mecanismo VLS [20]. A medida que D crece, y la temperatura  $T_s$  disminuye, se observa un cambio en los tamaños de los NHs y la densidad de los mismos, observándose que a mayores D el crecimiento de algunas nanoláminas de ZnO.

Se somete a la muestra D=21cm a un estudio de su espectro de EDX. En la figura III.9 Se observan principalmente Zn y O, demostrando la muy baja cantidad de impurezas, excepto por una pequeña cantidad C que proviene de la reacción carbotérmica. No se observa un pico de Si, correspondiente al sustrato, y esto puede ser debido a que la superficie del sustrato se encuentra por completo cubierto, y los electrones del haz incidente en la muestra son absorbidos en el ZnO y no llegan al sustrato.



Figura III.8:-nanoestructuras de ZnO, crecidas en n-Si, a diferentes distancias: a,b) NHs, 21cm, c, d) NHs, 23cm, e,f) NHs y nanoláminas, 25cm, y g,h) NHs y nanoláminas, 27cm. Imágenes a, c, e, y g sonde las muestras vistas desde arriba, las imágenes b,d,f,h son vistas de un corte lateral.



Figura III.9: Espectro EDX de los NHs de ZnO.

## III.1.3.b NHs de ZnO crecidos en sustratos de SiO₂/Si, a diferente caudal de O₂

Se crecieron NHs de ZnO sobre SiO₂/Si, con nanoparticulas de Au como catalizador, empleando los parámetros de crecimiento indicados en la sección experimental, para una distancia de D=25cm y para un caudal de oxigeno diferente al de las otras muestras,  $C_{02}$ = 3sccm.

En las imágenes SEM de la figura III.10, se pueden observar la morfología obtenida debido a la variación del caudal de oxígeno. La capa base de esta muestra es delgada, lo cual también es deseable obtener para su futura aplicación en celda solar.



Figura III. 10: Imagen SEM de NHs de ZnO crecidos en SiO₂/Si, a) vista lateral, donde se observa una delgada base de ZnO, b) vista a 45°, donde se observa unas nanoparedes.

## III.1.3.c. Estudio de mecanismo de crecimiento de NHs

Considerando los crecimientos previos donde se revela que el crecimiento de las nanoestructuras está regido por un mecanismo distinto al VLS, se procedió a realizar un detallado estudio, por medio de imágenes TEM y SEM, del crecimiento de muestras crecidas con los parámetros anteriores.

Para entender el crecimiento, se decide fabricar varias muestras en las mismas condiciones de crecimiento que la muestra D=21cm, en n-Si, pero a diferentes tiempos en la temperatura máxima (T=1100°C), los cuales serán menores que el tiempo total de crecimiento que se empleó hasta ahora, de t= 30min. De esta manera, para un tiempo t=10min, se observa en la figura III.11.a una imagen SEM de la capa base de ZnO, en donde notablemente se ve que la misma presenta algunos huecos no recubiertos, y además, los NHs no se desarrollaron en su totalidad. En la figura III.11.b, a un t=20min, se observa ya a una capa base sin poros, la presencia de una mayor densidad de NHs de ZnO. Puede verse claramente que los NHs crecen a partir de sitios de nucleación ubicados en bordes o en mesetas debido a defectos de la rugosa capa base. Recorriendo diferentes regiones de la muestra mediante microscopía electrónica, no se encontró ningún otro tipo de centro de nucleación.



Figura III.11: Imágenes SEM, vista de frente, de a) base y primero NHs de ZnO a un t de crecimiento de 10min, b) etapa de crecimiento mayor, con t=20min, donde densidad de NHs es mayor, y se observan claramente os sitios de nucleación para el crecimiento.

En una muestra de NHs crecidos en SiO₂/Si, se realiza un análisis de imágenes TEM, en la interfaz de crecimiento [20].Para esto, a una muestra de NHs, se le extrajo una rebanada a través de la técnica de FIB para estudiar su sección transversal mediante TEM y por escaneo lineal composicional EDX. Las figuras III.12.ay b exhiben estos resultados. En la figura III.12.a se observa claramente al sustrato de SiO₂, luego los círculos oscuros de ~10 nm de diámetro correspondientes a las nanoparticulas de Au catalizadoras, y finalmente columnas grises correspondientes al ZnO. En la

figura III.12.b se adhiere a la imagen TEM el estudio de barrido EDX a través de esa interfaz, lo que permite la identificación de cada material [20].



Figura III.12: Imágenes TEM de a) la interfaz ZnO/SiO₂ de una muestra similar de SiO₂/NPs-Au/NHs-ZnO [20] y b) el correspondiente análisis EDX a lo largo de la interfaz.

## III.1.4 Discusión: Fabricación de NHs de ZnO

Los sustratos empleados para el crecimiento de los NHs de ZnO fueron recubiertos por nanoparticulas de Au, las cuales sirven de catalizadores, ya que sin ellas no se promueve el crecimiento de las nanoestructuras en estos dos tipos de sustratos, como fue demostrado anteriormente [29]. Cuando estas nanopartículas son llevadas a temperaturas elevadas (mayores a 700°C), se vuelven líquidas y tienden a formar nano islas de otro tamaño y se reordenan quedando a la vez con una forma más esférica, como se observa en el TEM, de la figura III.12, donde las nanoparticulas de Au tienen un tamaño de 10nm aproximadamente, y se muestran muy circulares.

Con respecto al mecanismo de crecimiento de los NHs de ZnO, queda claro que lo que ocurre primero es el crecimiento de la base porosa de ZnO a partir de la cual los NHs crecen, descartando así el modelo en que los mismos crecen desde el sustrato, de que el tamaño del catalizador influye en su tamaño y de que el catalizador queda en la punta de los mismos. Por otro lado, se determinó que los bordes escalonados de la capa base son los sitios de nucleación de los NHs. Éstos cuentan con una densidad de ligandos libres mayor a cualquier otra región de la meseta, haciéndolos más reactivos. El crecimiento preferentemente perpendicular de los NHs con respecto a la superficie de la muestra puede entenderse de la orientación aproximadamente paralela entre la superficie de los escalones y la del sustrato. La transición de una capa 2D, a mesetas nanométricas 2D, y a NHs 1D podría ocurrir
como un mecanismo para aliviar la tensión acumulada en la lámina de ZnO, de manera similar al mecanismo de crecimiento de Stranski– Krastanov (SK) para películas epitaxiales [2].

Con respecto a lo que sucede con las NPs de Au durante el crecimiento, puede verse de la figura III.12.a que las mismas permanecen sobre el sustrato de SiO₂, y que por encima ocurre el crecimiento de la lámina de ZnO. La figura III.12b corrobora la asignación composicional realizada para cada zona. En resumen, el conjunto de resultados hasta aquí expuestos demuestran que el crecimiento ocurre a través de los mecanismos VLS+VS ó VS exhibidos en la subsección III.1.

En el primer grupo de muestras crecidas a diferentes posiciones, figura III.8, con caudales de  $C_{02}$ =8sccm y  $C_{Ar}$ = 125sccm, se observa crecimiento de los NHs de ZnO preferencialmente en dirección perpendicular al sustrato. Además, a medida que la distancia aumenta, y la temperatura Tc disminuye, empiezan a aparecer nanoláminas (NLs) (o nanohojas). Para la formación de nanoláminas es necesario una gran cantidad de Zn [29] en comparación al empleado en la formación de NHs y esto se da cuando  $P_{Zn}$  es máxima (o cercana al máximo) para el caudal de  $C_{Ar}$ =125sccm. De acuerdo a nuestros resultados, estas condiciones se logran en la posición de crecimiento de D=25cm. Cuando  $P_{O2}/P_{Zn}$  es disminuido (lo cual ocurre al reducir la relación entre caudales Qr= $Q_{O2}/Q_{Ar}$ ), la condición de escasez de oxigeno fuerza al pequeño número de unidades disponibles de ZnO a cooperar en conjunto para formar las nanoestructuras. Al desarrollarse éstas como NLs en lugar de NHs, lo que se logra es reducir la superficie específica (área superficial/volumen) del nano-objeto, minimizando así el área superficial expuesta al oxígeno deficiente del entorno para igual volumen de ZnO. Es por esto que el menor Qr es el que da lugar al mayor desarrollo de NLs.

La capa base de ZnO, que se forma inicialmente, también cambia en su grosor, siendo de mayor espesor a D menores, donde la  $P_{Zn}$  es menor y la temperatura Tc es mayor. Se puede decir que estos parámetros contribuyen a que el crecimiento sea más "ordenado" en un cierto rango de tiempo formando así los granos de ZnO con mayor tamaño, hasta que se obtengan las mesetas y deformaciones de la superficie suficientes para la formación de NHs perpendiculares a la base. En cambio, a menores temperaturas, para D=25cm por ejemplo, el crecimiento de la base presenta mayor desorden, encontrando en poco tiempo las condiciones necesarias para el inicio de la formación de NHs, los cuales, como se puede observar, son más delgados y más largos que los anteriormente mencionados.

Los NHs de ZnO crecidos en el sustrato de SiO₂/Si a baja presión relativa de oxígeno (es decir a una baja Qr) y en la posición D=25cmexhiben una morfología correspondiente a lo esperado de acuerdo a la discusión anterior: debido a la escasez de oxígeno, se forman nanoláminas, pero al ser muy baja la presión, esas nanoláminas no están sueltas sino que crecen ya desde la base, conectando los nanohilos a modo de formar nanoparedes. Además, la base es delgada lo cual también es esperado por la baja temperatura Tc.

Es decir, la forma y la orientación de los NHs de ZnO parece estar dependiendo del caudal de oxígeno y del Zn. Podemos relacionar estos parámetros con las presiones parciales que existen en el sistema: la presión parcial de Zn, P_{zn}, y la presión parcial del oxígeno, P_{O2}.

#### III.1.5 Conclusión: Fabricación de NHs de ZnO

En la primera parte del Capítulo III se llegaron a fabricar NHs de ZnO en diferentes sustratos, el primero un sustrato conductor con exceso de electrones, n-Si, con el objetivo de ser empleado como sustrato tipo n en la fabricación del dispositivo electroluminiscente, y el segundo, un sustrato aislante, SiO₂/Si, el cual se desea emplear para fabricar NHs que luego serán foto sensibilizados con complejos de Ru y Fe.

En ambos sustratos crecen las nanoestructuras con igual morfología: primero se forma una base de ZnO y a partir de ella, crecen los NHs, los cuales no tienen Au en sus puntas. De un estudio SEM y TEM, se demuestra que las nanoparticulas de Au, catalizadoras del crecimiento ya que sin las mismas no se obtienen las nanoestructuras, quedan por debajo de la capa base de ZnO. Por su lado, los NHs de ZnO crecen luego a partir de sitios de nucleación en la superficie de la capa de ZnO, que corresponden a escalones o mesetas en la estructura cristalina del material. Por todo esto se puede decir que el crecimiento ocurre a través de los mecanismos VLS+VS ó VS.

Para el caso de los NHs crecidos en sustratos de n-Si, se varió la posición entre sustrato y polvos fuentes a un caudal de  $O_2$  intermedio y se observó que a mayores distancias, crecieron NLs de ZnO, debido al aumento de la presión parcial de Zn que se da a lo largo del sistema de crecimiento. Por otro lado, para el caso de NHs crecidos en sustrato aislante, a una diferente presión parcial, en una única posición, se encuentra efectivamente, que para el caso de una baja presión de  $O_2$  ( $Q_{02}$ =3sscm), las nanoestructuras crecen en mayor densidad y con un cierto grado de interconectividad.

De todos los estudios, se determinan los parámetros a usar para la fabricación de los dos tipos de muestras de NHs: para el caso de NHs en n-Si, los parámetros son D= 21cm,  $C_{Ar}$ =125sccm,  $C_{02}$ = 8sccm, mientras que para los NHs crecidos en SiO₂/Si, las condiciones son D= 25cm,  $C_{Ar}$ =125sccm,  $C_{02}$ = 3sccm.

### III.2. Defectos Superficiales en Nanohilos de ZnO, tratamientos térmicos

En esta segunda parte del capítulo III, se estudian los defectos superficiales de NHs de ZnO mediante el análisis de su espectro de fotoluminiscencia (FL) cuando estos son tratados térmicamente. El objetivo principal es verificar si mediante el recocido térmico post-crecimiento es posible eliminar defectos que actúan como centros de recombinación no radiativa o como centros luminiscentes a través de estados profundos en la banda prohibida del semiconductor. Este paso es importante en el intento de reducir la emisión en el visible debido a defectos y fortalecer la emisión excitónica para la futura aplicación de los NHs en dispositivos electroluminiscentes en el UV.

Los NHs bajo estudio son los crecidos en sustratos de n-Si (100) a una D=21cm, por la técnica de transporte de vapor, como ya se describió en la sección anterior. Los espectros de FL de estas muestras presentan a temperatura ambiente un pico ancho e intenso en la zona del visible, y un segundo pico en el UV, con muy poca intensidad. Esto indica que, debido a la gran relación superficie-volumen que poseen estas nanoestructuras, la recombinación de las cargas fotogeneradas está dominada por estados electrónicos profundos en la banda prohibida del ZnO asociados a defectos superficiales, generando una banda de FL dominante en el visible [29]. La existencia de estos estados profundos es atribuida a diferentes defectos, como por ejemplo vacancias de oxígeno. En nuestro estudio de tratamientos térmicos post-crecimiento en ambiente de oxígeno (TTs), queremos ver si podemos reducir la concentración de estos defectos y a través de esto disminuir la gran influencia de los mismos en la emisión luminiscente del semiconductor nanoestructurado.

#### III.2.1 Introducción: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO

Las nanoestructuras de ZnO típicamente presentan dos bandas de fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente [30], [31]: una en el UV y otra en el visible. La banda en el UV proviene de una emisión de borde de banda o de una recombinación excitónica [30], [32], mientras que las bandas de emisión en el visible son generalmente atribuidas a defectos intrínsecos o extrínsecos en el ZnO, como dopantes intencionales, vacancias de oxigeno (V₀), intersticios de Zn (Zn_i), intersticios de oxigeno (O_i) entre otros [33], [34].

La formación de los defectos en las nanoestructuras de ZnO está relacionada directamente con las condiciones de preparado de las mismas, con los parámetros usados en los tratamientos térmicos y condiciones ambientales que se le practiquen posteriormente, lo cual afecta además directamente a las aplicaciones del ZnO en dispositivos [35]–[38]. Como por ejemplo: en [39] se observa que la emisión en el verde de NHs de ZnO preparados por CVD se logra eliminar después de

un annealing en oxígeno, quedando sólo la emisión en el UV; en [36] el dispositivo transistor basado en nanopartículas de ZnO exhibe un aumento de la movilidad por efecto de campo y disminución del voltaje umbral como efecto del recocido térmico; y en [40] se reporta la formación de defectos de Vo en NHs de ZnO acelera el tiempo de respuesta y la sensibilidad del sensor de gas NO₂.

Sin embargo, el defecto específico que da origen de la emisión en el visible relacionada con los defectos es un tema que continúa hasta la actualidad bajo discusión. Tal es el caso de la emisión en el verde, la cual algunos autores la atribuyen a defectos Vo o Zn_i [41], o a impurezas superficiales de Cu [42], [43].

Por otro lado, los NHs y films de ZnO son muy sensibles a la presencia de atmósfera de oxígeno, lo cual es aprovechado en su empleo como sistemas de detección y medición de este gas [44]–[46].

Según la técnica de crecimiento que se emplee para la fabricación de las muestras de NHs de ZnO a estudiar, es la temperatura empleada para los tratamientos térmicos.

En el caso de NHs fabricados a 600°C por transporte de vapor [47], se observa que con un TT a 900°C la emisión de FL relativa en el visible disminuye en comparación con la muestra referencia, tanto para atmósferas de oxígeno como de argón, siendo la mayor reducción en el primer caso. Pero en ambas atmósferas no se observa un aumento de la FL en el UV. En [48], NHs crecidos a baja temperatura, de 95°C, tuvieron TTs de 200, 400, 500 y 600°C en atmósfera de oxígeno, y el resultado fue que ninguno de los TTs aplicados redujo la banda verde de la muestra inicial, sino que a medida que la temperatura creció, todo el espectro, es decir tanto el UV como el visible, aumentó en intensidad. En el caso de NHs aplicados a celda solar [49], crecidos a una temperatura de 88°C y se le hicieron TT a 350°C en aire y en argón, mostrando para ambos casos un notable aumento en la FL en el UV y una pequeña disminución en el verde, con mejores resultados en el caso de argón. No obstante, para NHs fabricados y tratados térmicamente para su aplicación en sensor de gas, [40], cuando se le hace un recocido en Ar, la emisión en el visible crece en función del tiempo del TT, indicando que la emisión en el visible podría deberse a Vo. En NHs fabricados a partir de una solución coloidal de nanopartículas de ZnO [44], cuando se mide la FL en atmósfera de oxígeno, no se observa una banda en el visible, pero cuando se hacen experimentos de desorción superficial mediante TTs en vacío, se observa la aparición de FL en el visible, indicando que su generación sería principalmente debida a Vo. Por último, se pueden mencionar dos casos de NHs de ZnO crecidos por transporte de vapor [47] y otros crecidos por método hidrotérmico [50] en los que TT en atmósfera de oxígeno a temperaturas entre 300°C y 900°C reducen notoriamente la FL en el visible, lo cual se atribuye a la disminución de las Vo en sus nanosistemas. Sin embargo, en ambos casos, la intensidad del UV no se vio alterada por los TTs.

Basados en estos trabajos, y bajo el objetivo de determinar los parámetros de un TT para la reducción de la emisión en el verde, y en un caso ideal, lograr el aumento de la FL en el UV, se decide realizar TTs a diferentes temperaturas y con diferentes caudales de oxígeno, a los NHs de ZnO

crecidos por transporte de vapor a 850°C. El estudio de los mismos se basará en el análisis de las curvas de FL de cada muestra antes y después de los TTs.

#### III.2.2 Experimental: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO

Los NHs de ZnO que se trataron térmicamente son aquellos fabricados de acuerdo a lo descripto en la sección anterior, crecidos sobre sustratos de n-Si, con D=21cm.

Los TTs se realizaron en el mismo sistema experimental usado para el crecimiento de las muestras de NHs, que se detalla en la figura III.3. En todos los casos, la temperatura máxima del centro del horno es de 1100°C, y la temperatura de la muestra en cada TT,  $T_{TT}$ , se estableció cambiando la posición del sustrato dentro del tubo, es decir, variando la distancia  $D_{TT}$ .

Se hicieron dos tipos de TTs. El primero consistió en un recocido en ambiente de O₂ inmediatamente después crecimiento de la muestra, sin abrir el sistema experimental de atmósfera controlada. En el crecimiento se emplea tanto Ar como O₂, pero al terminar el tiempo de crecimiento, se cortó el flujo de Ar, dejando solamente el caudal de O₂ a un determinado valor. Se deja en esta atmosfera de oxigeno desde la temperatura Tc hasta la temperatura ambiente, es decir, este tratamiento térmico "in situ" ocurre durante el enfriado del sistema experimental. Se saca la muestra e inmediatamente se hace FL. En este caso, D=21cm (Tc=850°C), por lo que  $D_{TT}=21$ cm, y  $T_{TT}$ =850°C. De esta manera se hicieron cuatro muestras (identificadas con T1 a T4), variando el caudal de O₂ durante el enfriado natural del sistema, de acuerdo a los valores que se muestran en la Tabla III.4.

TT	T _{TT}	C ₀₂ (sccm)	Muestra
Sin	-	-	NHs ZnO (referencia)
In situ	850°C	8	T1
		15	T2
		30	Т3
		50	T4
Post	850°C	15	T5
		30	T6
		50	Τ7
	1000°C	50	Τ8

Tabla III.4: Datos de los parámetros de tratamiento térmico realizado a NHs de ZnO de referencia.

El segundo TT consistió en recocidos realizados en un segundo experimento después del crecimiento, es decir después de haberlas expuesto las muestras a la atmósfera. Para estos recocidos

"post", se ubicó a la muestra a una distancia  $D_{TT}$  durante el TT. En este caso, el tiempo de recocido fue de 2 horas a  $T_{TT}$ , y dejándose luego enfriar hasta temperatura ambiente en la misma atmósfera. Se usaron dos temperaturas y tres caudales de O₂ diferentes:  $T_{TT}$ =850°C y 1000°C, y Q₀₂ = 15, 30 y 50 sccm), como se muestra en la tabla III.4, para las muestras T5 a T8.

Todas estas variaciones son con el objeto de verificar si la diferencia en tipo de TT, o si la  $T_{TT}$  y el  $Q_{02}$ , influyen significativamente en la FL de los NHs.

Por razones de seguridad, se decidió no trabajar con caudales de oxígeno mayores de 50sccm, y con temperaturas mayores de 1000°C por más de dos horas. Esto es debido a que estamos usando oxígeno a elevadas temperaturas, y a que mantener el sistema experimental en elevadas temperaturas por mucho tiempo en forma continua puede afectar su tiempo de vida.

#### III.2.3 Resultados: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO

En la figura III.13, curva negra, se observa el espectro de FL a temperatura ambiente de NHs de ZnO crecidos a 850°C (D=21cm), como se lo describió en la primera parte de este capítulo. En él se observa un intenso y ancho pico en el visible, y una pequeña banda en el UV. En el mismo gráfico se muestran las curvas de FL de las muestras T1 a T4 del primer grupo de TTs. Se puede observar como la intensidad en la banda visible va disminuyendo a medida que el caudal de oxígeno crece, aunque la disminución es pequeña. En el caso de la FL en el UV, se observa una disminución significativa pero pequeña de la intensidad para los caudales más altos ( $Q_{02} = 30$  y 50 sccm).

Si ahora consideramos el segundo tipo de TTs, cuya duración fue de dos horas a la misma  $T_{TT}$ =850°C, se puede ver en la figura III.14 que de igual manera que en caso anterior, a medida que el  $Q_{02}$  aumenta, la intensidad de la emisión en el visible disminuye, dándose que para el caso de 30 y 50sccm los espectros coinciden, indicando que ese aumento de caudal ya no influye para una cambio. Para la zona del UV se observa que en todos los casos la intensidad de estos picos disminuye al aumentar  $Q_{02}$ .



Figura III.13: PL de NHs crecidos por transporte de vapor, con recocido "in situ" cuando el sistema se enfría naturalmente. En curva negra: NHs de ZnO (sin annealing), T1:  $Q_{02} = 8sccm$ , T2:  $Q_{02} = 15sccm$ , T3:  $Q_{02} = 30sccm$ , T4:  $Q_{02} = 50sccm$ .



Figura III.14: PL de NHs crecidos por transporte de vapor (curva negra), y NHs con TT a 850°C (2 hs) T1: Q₀₂ = 8sccm, T2: Q₀₂ = 15sccm, T3: Q₀₂ = 30sccm, T4: Q₀₂ = 50sccm

Por último, considerando que el caudal de oxigeno con el que más reducción de la banda visible se obtiene es el de 50sccm, se propone elevar la temperatura del TT, manteniendo un tiempo de 2 horas. El resultado de la FL se presenta en la figura III.15, donde se observa una reducción de la intensidad en el verde, pero no es mucho mayor a la obtenida en los casos anteriores. Una disminución comparable de intensidad también se da en el UV.



Figura III.15: PL de NHs crecidos por transporte de vapor (curva negra), y NHs con TT a 1000°C  $(2 hs) con C_{02} = 50sccm$ 

#### III.2.3 Discusión: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO

La FL de los NHs de ZnO presenta una banda asimétrica en el visible con un ancho importante, en comparación con el pico en el UV, cuya intensidad es muy baja.

Con respecto a las muestras sujetas a TTs, en todos los casos observados se obtiene una disminución de la intensidad de FL en el visible, la cual no disminuye más allá de las 10mil cuentas, incluso para el máximo caudal de  $O_2$  empleado, así como para la temperatura máxima empleada de 1000°C.

Se observa que la disminución de la intensidad de la FL en el visible obtenida luego del recocido in situ (T1 a T4) es muy similar a la que se obtiene a través del post-recocido a la misma temperatura, 850°C, (T5 a T7), lo cual sugiere que el aumento del tiempo del TT no afecta en el resultado de la FL, pero si influye, definitivamente, el cambio del caudal de oxígeno en la atmósfera del TT. Por otro lado, cuando se empleó el máximo caudal de  $O_2$  y se aumentó la temperatura, la disminución en la intensidad del visible fue similar a la obtenida con el aumento del caudal de  $O_2$  a 850°C, y fue acompañada por un importante decrécimo de la intensidad en el UV.

La disminución de la FL en el verde, cuando la cantidad de oxigeno es mayor en el medio, indica posiblemente una disminución en el número de vacancias de oxígeno en la superficie de los NHs de ZnO. El aumento del caudal de oxigeno tendería a suprimir un mayor número de estos niveles de defectos, pero esto parece llegar a una saturación para caudales mayores como se observa en la figura III.14, donde para 30 y 50 sccm, los espectros son iguales. Pero la FL en el visible no se elimina por completo a través de los recocidos, lo que nos lleva a pensar en que esta emisión podría ser debida también a otros tipos de defectos térmicamente estables.

Cuando la temperatura del TT es de 1000°C, no se observan cambios notables en el FL, lo que indicaría que esos defectos o complejos de defectos son aun estables a esa temperatura o que la concentración neta de vacancias no varía debido a una compensación de la aniquilación de defectos por el aumento del número de vacancias en equilibrio que tienden a formarse a esa temperatura mayor. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el enfriado es relativamente lento (no hay medios de enfriado rápido en el horno utilizado), por lo que podría esperarse que la concentración de equilibrio de vacancias termine siendo determinado a una temperatura significativamente menor que la máxima de 1000°C.

Es interesante notar que la banda ancha en el visible puede ser ajustada por la contribución de componentes gaussianas correspondientes a defectos propuestos en la literatura. En la FL de la muestra referencia de NHs de ZnO y en el de la muestra T8 (figuras III.16 a y b), se obtiene un buen ajuste de las curvas experimentales cuando se considera la contribución de tres picos, con las energías 2.2eV, 2.38eV y 2.5eV, correspondientes a las transiciones exhibidas en la Tabla 5. En la figura III.16.c y d, se muestran los mismos espectros pero considerando una energía de 2,45 eV para el tercer pico del ajuste en lugar de 2.5 eV.

Energías de ajuste	Energía de defecto (Literatura)	Posible transición	
de FL en visible		(Literatura)	
2.2eV	2.2eV (vacancia de oxigeno doblemente	$BC \rightarrow V_0^{++} [51]$	
	ionizada, V _o ⁺⁺ )		
2.38eV	2.38eV (antisitios de oxígeno, O _{Zn} )	$BC \rightarrow O_{Zn} [52]$	
2.5eV	2.5eV (vacancias de Zn, V _{Zn} )	$BC \rightarrow V_{Zn}$ [53]	
2.45eV	0.87eV (vacancia de oxigeno simplemente	$V_0^+ \rightarrow BV [54]$	
	ionizada, V _o ⁺ )		

Tabla 5: Bandas de energía de ajuste gaussiano del espectro de FL en el visible de NHs de ZnOcon y si TT (figuras III.16. a-d), correlacionadas con valores de defectos reportados y lastransiciones correspondiente.

En la figura III.16.b y d se analiza la FL en el visible de la muestra T8 (último TT realizado). En ambos ajustes, se observa que los tres picos gaussianos, observados en la muestra referencia, siguen apareciendo para T8 y que la relación entre ellos es muy similar a la observada en la muestra referencia, excepto para el tercer pico, ya que en ambos ajustes, el pico en 2,5eV y 2,45eV disminuye con respecto a la muestra referencia. Un análisis similar de la banda en el visible de la FL de NHs de ZnO se realizó en el trabajo de Byeongchul Ha et al. [47], donde las tres contribuciones estaban en 2,08eV, 2,36eV y en 2.58eV. Después de un TT en  $O_2$ , las tres bandas seguían apareciendo en menor intensidad, pero con una mayor disminución para el caso del pico en la mayor energía, como sucede en nuestro caso. En otro trabajo, de Li et al [50], nuevamente presentan el análisis de la zona del visible de la FL del NH de ZnO mediante un ajuste con tres picos Gauss, con valores de 2eV, 2.27eV y 2.38eV, cuyas intensidades cambian después de un recocido en  $O_2$ , pero sin llegar a suprimirse por completo.



Figura III.16: Análisis de banda visible del espectro de FL, considerando dos ajustes: NHs de ZnO (a y c) y NHs con TT, muestra T8, (b y d)

La reducción de las intensidades de la banda ancha en el visible es un indicativo de que se reduce el número de los defectos que actúan como centros luminiscentes. Se ha propuesto que las vacancias de oxígeno se combinan con los iones de oxigeno durante el proceso de recocido en O₂ [47]. Sin embargo, de los ajustes realizados y la comparación con la Tabla 5 se puede ver que la contribución principal a la FL en el visible es debido a antisitios de O, la cual disminuye a medida que la temperatura y el tiempo de recocido aumentan. Como se propone en [50], estos parámetros probablemente promueven un reordenamiento de los átomos, haciendo que se genere una

interdifusión entre antisitios de oxígeno y vacancias de oxígeno. Además, esto se promueve mejor al estar en una atmósfera de oxígeno, ya que actúa como fuente de difusión de átomos de O hacia dentro de la estructura.

En los espectros de FL de las muestras T1 a T7, se encuentran los mismos picos de ajuste, y su relación no varía con respecto a la muestra referencia.

Resumiendo, si bien los TTs llevan a una disminución moderada de la emisión luminiscente debido a defectos, no son eficaces para lograr la mejora deseada en la emisión excitónica de los NHs de ZnO.

#### III.2.4 Conclusión: Tratamientos térmicos de NHs de ZnO

El estudio de los defectos superficiales de los NHs de ZnO está basado en el estudio de los espectros de FL de las muestras cuando éstas son sometidas a diferentes procesos térmicos. Como se sabe de la literatura, existen defectos que producen estados profundos en el *gap* de ZnO, que en NHs tienden a estar en las superficies, y que son responsables por la emisión en el visible. Además, existen defectos que pueden actuar como centros de recombinación no radiativa, reduciendo la emisión excitónica en el UV. Estos defectos son, en principio, sensibles a los recocidos térmicos y su densidad puede variar en relación a la generada durante el proceso de crecimiento. En esta parte de la Tesis se exploró este punto, encontrándose lo siguiente:

Cuando se someten los NHs a diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de  $O_2$ , tanto *insitu* como tratamientos post-crecimiento, se observa claramente que en la mayoría de los casos se logra una reducción moderada de la intensidad de la banda de defectos en el visible, indicando un reordenamiento de la red cristalina en la región de dichos defectos. No obstante, este reordenamiento es parcial, pues la banda de FL en el visible nunca se extingue completamente. De hecho, al realizar un análisis de las componentes de esta banda, y comparando con energías de transiciones ópticas que involucran defectos en ZnO reportadas en la literatura, se deduce que no sólo vacancias de oxígeno contribuyen a esta banda, sino que también antisitios de oxígeno y vacancias de Zn, cuyas densidades cambian al darse un reordenamiento parcial de los átomos a las elevadas temperaturas de los TTs en atmósfera de O₂.

De todos los tratamientos realizados, no se observa ninguna mejora en la emisión del UV, que era el objetivo principal de este estudio, lo cual indica que los TTs no son eficientes en reducir la densidad de centros de recombinación no radiativa. Por el contrario, se observa una disminución de la emisión excitónica. Es por ello que se decide recurrir a otro camino para tratar de eliminar la FL en el visible, debida a los defectos superficiales, y simultáneamente incrementar la FL en el UV correspondiente a recombinaciones electrón-hueco banda a banda en el ZnO. Esto se describe en la próxima Sección.

## III.3 Defectos Superficiales en NHs de ZnO: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO

En esta parte del Capítulo 3, se presenta el estudio detallado de una serie de muestras de NHs de ZnO crecidas por la técnica de transporte de vapor, que fueron recubiertas por capas de MgO de diferente espesor. A partir del análisis de imágenes SEM y TEM y de espectros de fotoluminiscencia (FL), se observa que a medida que el espesor del MgO crece, aumenta la intensidad de la fotoluminiscencia excitónica (UV), mientras que la emisión debida a defectos superficiales del ZnO, en el visible, decrece en intensidad hasta llegar a anularse.

#### III.3.1 Introducción: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO

En los semiconductores a nanoescala, los efectos de la superficie juegan un rol dominante en la determinación de sus características fotónicas y optoelectrónicas. Debido a eso, una gran cantidad de investigaciones se han dedicado a entender y controlar estos efectos. A lo largo de los años, se han desarrollado dos principales métodos de modificación superficial. La primera es la fabricación de una "coraza" recubriendo al nanocristal, resultado en una estructura conocida como core-shell ("núcleocoraza"). La segunda, consiste en el recubrimiento de la superficie con una o dos monocapas de moléculas orgánicas [55], las cuales saturan enlaces pendientes del nanocristal o modifican la reconstrucción de su superficie, a través de la formación de enlaces covalentes. Del primer tipo de modificación superficial, se pueden dar varios ejemplos del uso de heteroestructuras core-shell para la alteración de propiedades en nanoestructuras [56]–[60]. Particularmente, en el caso del ZnO, cuyas propiedades ya se han venido describiendo y analizando en esta tesis, para alcanzar una óptima emisión en el UV es de gran importancia el control de estados superficiales que inhiben la recombinación excitónica y favorecen las transiciones no radiativas o transiciones radiativas a través de estados profundos produciendo luminiscencia en el visible [31], [61]. Se ha demostrado que el recubrimiento de NHs de ZnO (core) con una capa de MgO (shell) puede ser un buen camino para solucionar este problema [62]–[64], [23]. El MgO tiene un gap ancho (7.8eV) y por lo tanto actúa como barrera que eficientemente puede confinar a las cargas excitadas en las bandas de valencia y conducción del core de ZnO. Sin embargo, el mecanismo físico que lleva a las mejoras en las propiedades fotónicas en el UV no se han explicado satisfactoriamente. Algunos autores han sugerido que la capa de MgO remueve las vacancias de oxigeno u otros defectos de las paredes de los NHs de ZnO, y por lo tanto se eliminan así los canales de recombinación que compiten con las recombinaciones excitónicas [65]–[67]. Otros han sugerido que el incremento de la emisión en el UV proviene de un apantallamiento dieléctrico característico de cualquier shell dieléctrico [68]. Muy recientemente, se ha sugerido que la pasivación en nanosistemas no está basada en la eliminación de estados superficiales, sino en la estabilización mecánica de las nanosuperficies [69].

En esta tercera parte del capítulo III, se estudia este problema en NHs núcleo/coraza (core/shell) de ZnO/MgO con diferentes espesores de la coraza, *w*. Después de examinar sus morfologías y estructuras, se analiza la dependencia de sus espectros de FL con la variación de *w*. Se encuentra que una delgada capa de MgO, de unas pocas monocapas, no es suficiente para eliminar por completo los efectos perjudiciales de la superficie en la FL. En vez de eso, se observa un aumento (disminución) gradual en la intensidad de la FL para la banda en el UV (visible) mientras *w* crece. Solo cuando *w* alcanza un valor de 17nm aprox. Se alcanza una FL óptima. Además, se encuentra una evidencia de una significativa reducción del acoplamiento excitón-fonón y una acumulación de tensión debido a la coraza de MgO.

#### III.3.2 Experimental: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO

Los NHs de ZnO se fabricaron a partir de una reacción carbotérmica seguida por un crecimiento por deposición térmica de vapor (VTD), en un sistema de transporte de vapor, compuesto por el mismo horno tubular y sistema para el transporte de gases de O₂ y Ar descripto en las Secciones anteriores y en trabajos previos de nuestro grupo de investigación [13], [21]. Los sustratos utilizados son de Si (100) (con una delgada capa de óxido de SiO₂ nativo), limpiados previamente mediante baños de acetona, alcohol isopropílico y agua destilada, cada uno de 1 min de duración, y secados con aire comprimido. Al igual que en la primera parte de este Capítulo, los NHs de ZnO fueron catalizados a través de nanoislas de Au, y se crecieron a una distancia D=21 cm con respecto al centro del horno. Se estableció una meseta de temperatura constante por 30 min para crecer las nanoestructuras deseadas y luego el sistema se dejó enfriar naturalmente hasta llegar a temperatura ambiente. De esta manera, se hicieron 7 muestras idénticas, de las cuales una se usó de referencia, y las demás se recubrieron con diferentes espesores de MgO.

El recubrimiento de MgO, se logró a partir de una segunda deposición por transporte de vapor [64], [23], usando virutas de Mg de alta pureza ubicadas en un crisol dentro del horno tubular, a 1,5 cm del centro de su centro (en la dirección del flujo de gas), a una temperatura de 700°C. Esta temperatura se mantuvo por 20 min, en una atmosfera de Ar y  $O_2$  con caudales de 125sccm y 8sccm respectivamente, y luego el sistema se dejó enfriar naturalmente hasta temperatura ambiente. Las muestras de NHs de ZnO a recubrir se ubicaron a diferentes distancias de la fuente de Mg ("D_{CS}"; distancia "*core-shell*"); entre 12cm y 17cm a pasos de 1cm. Cada una de estas muestras fue fabricada por separado en una corrida independiente donde se mantuvo todo idéntico, excepto la posición de los NHs en el horno. .

La morfología de las muestras relevantes en cada caso fueron estudiadas con un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 55VP del Laboratorio de Microscopia Electrónica del NOA y el

SEM de la UBA. Las imágenes de HRTEM fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de transmisión marca Tecnai F20 G2 UT, a temperatura ambiente y a 20kV.

Las mediciones de XRD se realizaron en un equipo difractómetro Bruker D8 Advance equipado con la línea de Cu K  $\alpha$  ( $\lambda$  = 1.5418 Å) y estableciendo una potencia de 40kV con 30 mA, siendo los patrones tomados en un rango de 30–80°.

Además, se obtuvieron los espectros de FL de cada muestra, a temperatura ambiente y en aire, a partir del equipo KIMMON IK Series Hd-Cd LASER de 325nm de longitud de onda y 200mW de potencia, que se acopla a un detector AvaSpec-ULS3648, ubicado en el Laboratorio de Física del Sólido, FACEyT, UNT.

#### III.3.3 Resultados: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO

La figura III.17.a muestra la imagen SEM de NHs de ZnO sin ser recubiertos por el MgO. Sus dimensiones y estructura ya fueron discutidas en la primera sección de este capítulo. En las imágenes SEM de las figuras III.17 b-d se observan los NHs *core-shell* de ZnO-MgO, crecidos a diferentes distancias D_{CS}, de mayor a menor respectivamente. Debido al desajuste de red que hay entre el ZnO y el MgO, y debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica, la estructura *coreshell* es tensionada, por lo que los NHs tienden a doblarse [23]. La morfología ligeramente rugosa de la coraza de MgO indica una posible estructura policristalina, la cual fue observada anteriormente en corazas de MgO crecidas por el método de transporte de vapor sobre NHs de ZnO orientados a lo largo del eje c [69]. Nótese además como a medida que la capa de MgO crece (desde b hacia d), el color de las nanoestructuras se vuelven más oscuras para mismas condiciones de captura de imagen en el sistema SEM, indicando la presencia de un material cada vez más aislante.



Figura III.17: Imágenes SEM de a) de NH de ZnO, y NHs core-shell de ZnO/MgO con diferentes espesores w: b) 3nm, c) 10nm y c) 20nm.

El espesor promedio de la capa de MgO, *w*, puede ser estimado a partir de la diferencia entre el diámetro promedio de los NHs antes y después de ser recubiertos. Los mismos se obtienen a partir de una estadística en imágenes SEM de varios NHs. Estos valores se ven en la tabla III.6:

$D_{CS}$ (cm)	12	13	14	15	16	17
<i>w</i> (nm)	20	18	14	10	7	3

Tabla III.6: Distancias entre la fuente de Mg y el sustrato con los NHs de ZnO, D_{CS}, y correspondientes espesores promedio de capa de MgO resultante, w.

En la figura III.18, las imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución HRTEM (High resolution transmission electron microscopy) muestran en a) un NH de ZnO, que en acuerdo con las imágenes SEM, presenta una estructura única altamente ordenada, alineada con el eje c de la estructura wurzita, con una distancia interplanar de 0.26 nm, correspondiente a lo esperado en la wurzita relajada (0002) del ZnO. La imagen HRTEM para un NH recubierto con MgO se muestra en la figura III.14b), donde claramente se observa la naturaleza policristalina de la capa de MgO. El rango de tamaños cristalinos, va de entre 5 a 20nm. La figura III.14c) es un zoom de la zona típica entre ambos cristales, donde los planos cristalográficos se pueden reconocer. Se pueden ver solamente dos diferentes orientaciones para el caso del MgO, a lo largo de las direcciones [111] y [200] propias de la estructura cúbica rock-salt de este material, y las correspondientes a distancias interplanares de 0.24nm y 0.21nm. De hecho, un análisis de todo el shell del NH revela la presencia de estas dos únicas direcciones cristalográficas. Estos planos son mostrados a partir de los patrones de difracción en la figura polar que se muestra en el inserto de la figura III.18 c), donde se observan los puntos a lo largo de los anillos correspondientes a los planos  $\{111\}$  y  $\{002\}$ . La figura III.18.d se muestra una región de otro NH del ensamble, en donde una parte del core de ZnO fue dejada al descubierto por la coraza de MgO. La orientación relativa entre los planos (0002) del ZnO y el plano (200) del MgO es en este caso de 17°, lo cual no es una regla para las orientaciones cristalinas del MgO sino un valor dentro de una ancha distribución de ángulos, la cual puede ser estimada midiendo las orientaciones específicas de los dos únicos planos de MgO observados, {200} y {111} en el plano de la imagen, mediante una inspección directa en cada cristalito. Los planos {200} se expanden en todas las direcciones entre  $0^{\circ}$  y  $90^{\circ}$ , y los planos {111}, en cambio, tienden a alinearse en una distribución más estrecha entre los 10° y 30° con respecto al eje del NH.



Figura III. 18: Imágenes HRTEM de a) NHs de ZnO y de b) NH core-shell ZnO/MgO. La imagen en c9 muestra una magnificación del shell de MgO en b), indicando los diferentes planos de la red cubica de MgO que son observados. En d) se observa una región de otro NH donde el core de ZnO está parcialmente cubierto con MgO

Las fases cristalinas presentes en las muestras fueron estudiadas mediante difracción de rayos X, XRD (*X -ray diffraction*). En la figura III.19 muestra a los típicos difractogramas, para NHs de ZnO de referencia y para dos muestras de NHs *core-shell* de ZnO/MgO. Como se puede ver, el pico (002) de ZnO de gran intensidad indica la orientación preferencial de crecimiento, a lo largo del eje c de la estructura wurzita, en acuerdo con los resultados de las imágenes SEM y HRTEM. Sin embargo, se pueden observar otros picos de difracción del ZnO, como [(101), (102), (103) y (110)], los cuales se derivan del ancho finito de la distribución de orientaciones del NH con respecto a la normal del sustrato. Para el caso de los NHs *core-shell* de ZnO/MgO, se llega a detectar el pico de difracción de (200) de la pequeña capa de MgO. Además, aparecen picos de una fase Mg₂Si a ~40° (220) y ~58° (400), lo cual resulta de la reacción del vapor de Mg con el sustrato de Si durante el proceso de recubrimiento con MgO.



Figura III.19: Patrones de XRD de muestras de NHs de ZnO (curva negra) y para dos muestras de NHs core-shell de ZnO/MgO, con diferentes espesores del shell de MgO, w. Las diferentes fases de las muestras son identificadas e indicadas. Los picos (*) corresponden a los picos de (400) y (220) de la fase Mg2Si creada durante la deposición del shell de MgO y es debida a la reacción de átomos de Mg con el sustrato de Si donde se crecieron los NHs de ZnO.

La figura III.20 muestra un aumento del patrón de difracción en la zona de la reflexión (002) para los NHs con diferentes espesores *w* del *shell*. La forma del pico sesgado hacia ángulos grandes, es debido al doblete de la fuente de Cu de rayos X ( $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ ). Sin embargo, es claro que la deposición de la coraza de MgO produce un corrimiento ascendente de todo el pico (002). Este efecto puede interpretarse como una reducción de la distancia interplanar a lo largo de la dirección c de los NHs, y puede ser debido a una tensión de comprensión uniaxial debido al espaciado interplanar del MgO menor.



Figura III.20: Reflexiones Bragg de Rayos X correspondientes a los planos (002) del ZnO wurzita observados en los patrones XRD de los NHs de ZnO desnudos y en los NHs core shell de ZnO/MgO, con diferentes w,

El espectro de FL de las muestras core-shell de ZnO/MgO son presentadas en la figura III.21.a. Ellas exhiben la banda de FL excitónica típica (centrada en 380 nm aprox.) y una banda de FL en el visible relacionada con defectos profundos (centrada en 510 nm aprox.) [23], [64]. Como se puede ver en la figura III.21.a, la intensidad de la FL excitónica crece gradualmente con el incremento de w, mientras lo opuesto ocurre para la banda en el visible. Esto es también es evidente en la figura III.21.b, donde se expone la intensidad de ambas bandas en función de w. Nótese que la intensidad de la banda en el UV aumenta por más de dos órdenes de magnitud, mientras que la intensidad de la FL debida a defectos decrece por al menos dos órdenes de magnitud. Además, el efecto de incremento de la FL en el UV parece saturar para  $w > \sim 17$ nm. Cabe aclarar que se chequeó que para corazas con w mayores no se encuentra aumento de la FL en el UV. Este resultado revela claramente que para obtener una pasivación óptima de la superficie del NH de ZnO es necesario una coraza de MgO de aproximadamente ~70-80 monocapas. Debido a esto, el incremento de la FL en el UV o puede ser descrita tan solo por la remoción física de los defectos (como el llenado de las vacancias de oxigeno vacías, por ejemplo), originalmente presentes en las paredes de los NHs de ZnO, o la desorción de adsorbatos del ambiente (como el O2), ya que estos procesos deberían completarse después de la deposición de una o dos monocapas de MgO. Recientemente, [66], se ha reportado que una capa de 15nm de MgO es necesaria para la pasivación superficial óptima de NHs crecidos por vapor químico metal-orgánico foto-asistido, valor que está muy cerca de nuestro w sugerido por la figura III.21.



Figura III.21: a) Espectro de FL de NHs de ZnO y NHs core-shell de ZnO/MgO. Las flechas en la figura indican el crecimiento de w. b) dependencia con w de la intensidad de FL UV (cuadrados negros) y en la FL visible (circulos rojos). Notar las escalas logarítmicas.



Figura III.22: Espectros de FL en el UV, experimentales (línea negra) y los correspondientes ajustes (líneas amarilla) de a) NHs de ZnO, y b, c, d) de NHs core –shell de ZnO/MgO, con diferentes espesores w. Las componentes del ajuste atribuidas a la emisión excitónica (X) y la réplica del fonón (X-LO, X-2LO) están indicados por las líneas verticales punteadas (posiciones), y por los colores verde, rojo y azul respectivamente. Notar la diferencia de las escalas verticales en cada ventana.

A modo de explorar más profundamente la naturaleza del crecimiento de la intensidad de la FL en el UV con el incremento de *w*, se analiza el pico de la emisión excitónica. Esto se muestra en la figura III.22, donde se ajusta la banda usando el hecho conocido de que a temperatura ambiente, la misma está generalmente dominada por la primera y segunda réplicas fonónicas de la emisión del excitón libre, centradas en

$$E_{X}-n\hbar\omega_{LO}+\Delta E, \qquad (1.1)$$

donde  $E_X$  es la energía de los fotones emitidos en la recombinación excitónica (X), n=1 o 2,  $\hbar\omega_{LO}$  es la energía del fonón longitudinal óptico de ZnO y  $\Delta E$  es la energía cinética del excitón [70]. Las componentes obtenidas del ajuste están centradas en las energías 3.27eV (X-1LO) y 3.20eV (X-2LO), en concordancia con el valor de  $\hbar \omega_{LO} \approx 0.07 \text{eV}$  [70]. Con la deposición del shell de MgO, junto con el notable aumento de la intensidad de la FL, se observa un cambio significativo de la forma del pico (ver las figuras III.22 b,c y d). Ahora el pico en el UV tiene una asimetría hacia el lado de energías altas, y puede ser ajustado con dos componentes, que se centran en 3.33 y 3.27 eV. Como puede ser visto en las figuras, estas componentes pueden ser atribuidas a la emisión de la recombinación excitónica y a su primera réplica fonónica (X y X-1LO, respectivamente). La, diferencia en energía entre ellas (~0.06eV) es menor que la energía del fonón por el término de la energía cinética del excitón ( $\Delta E$ , ver ecuación 1.1), el cual no se cancela cuando se toma la diferencia entre las posiciones de los picos X y X-1LO. Los valores deducidos de  $E_X = 3.33$ eV (muy cercano a la energía del gap de ZnO) y  $\Delta E \approx 10$  meV (muy cercano al valor estimado de kT/2, donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura), son razonables. Nótese, además, que la forma del pico y las contribuciones relativas de ambas componentes (ver figuras III.22 b, c y d) no cambian significativamente con el incremento de w.

#### III.3.4 Discusión: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO

De las mediciones de FL, vemos que las deposiciones del *shell* de MgO no sólo produce un fuerte decrecimiento de la emisión por defectos e un aumento de la emisión de FL excitónica (Figura III.21), sino que además cambia la forma del pico excitónico, lo cual es debido a la supresión de la réplica X-2LO y el fortalecimiento de la componente X, lo cual viene de la comparación de las curvas a y d de la figura III.22. Es interesante notar que la forma del pico de la FL no presenta un cambio significativo con el aumento de *w* (figura III.22 b,c y d); pero en cambio, la intensidad de la FL excitónica crece por órdenes de magnitud cuando *w* varía entre 3 y 17nm. Por lo tanto concluimos

que existen dos efectos relacionados con el *shell* de MgO: uno que no depende de w y por lo tanto está relacionado con la interfaz, y otro efecto que sí depende de w.

Tratando de encontrar una respuesta de cuáles son los posibles mecanismos que intervienen en ambos efectos, se discute el proceso de fabricación del *shell* de MgO, y sus probables impactos en la estructura electrónica y en la FL de los NHs de ZnO.

#### De la interfaz ZnO/aire a la interfaz ZnO/MgO.

Por el conocimiento de las mediciones de conductividad eléctrica y de fotoconductividad [64], como de estudios de espectroscopias de resonancia de spin [18], y de fotoelectrones [71], se sabe que los electrones están fuertemente atrapados en la interfaz entre las paredes de los NHs de ZnO y el aire que lo rodea, resultando en un fuerte doblamiento de bandas ("band bending"), lo que significa en la presencia de una capa de agotamiento y del lado del NH de la interfaz de varios nanómetros de ancho que puede hacer que un NH delgado esté totalmente desprovisto de cargas móviles. Se piensa que las trampas de los electrones libres provienen de moléculas de  $O_2$  y  $H_2O$ atmosféricos fisisorvidos en la superficies [72]. Debido a que el doblamiento de las bandas de conducción y de valencia se da a lo largo de toda la sección transversal del NH de ZnO, los electrones fotoexitados y los huecos generados durante el experimento de FL son llevados en direcciones opuestas a lo largo de líneas radiales del NH, dándose una acumulación de electrones en el centro del NH y una acumulación de huecos en la superficie del NH, como se muestra en el esquema de la figura III.23. Esta separación de espacial de electrones y huecos tiende a inhibir la recombinación excitónica y la emisión en el UV, y por lo tanto fortalece a los caminos de recombinación alternativos que compiten con éste, como lo son las transiciones relacionadas con estados superficiales, llevando a un aumento de la FL en el visible (debida a estados profundos de defectos) y las recombinaciones no radiativas (mediante procesos multifonónicos) [31], [68]. De hecho, es bien conocido que la intensidad de la banda de emisión en el verde esta correlacionada el área superficial específica y por lo tanto los defectos involucrados en el proceso de luminiscencia están en la superficie de las nanoestructuras [31].



Figura III.23: Esquema de banda de energía de NH de ZnO en contacto con el aire: debido a electrones capturados en las trampas superficiales, se genera una zona de agotamiento y las bandas se doblan provocando una separación espacial de las cargas (los electrones en el centro del NH y los huecos en la superficie)

Anterior al crecimiento del MgO por transporte de vapor, los NHs de ZnO desnudos, son calentados por arriba de los 600°C en una atmósfera de Ar+O₂, y por lo tanto la mayoría de las especies atmosféricas fisisorbidas son desorbidas. Esto, por sí mismo, ya reduce la densidad de trampas electrónicas en las paredes de los NHs de ZnO y también disminuye el band bending de la superficie [71].

Debido a la capa de MgO en ambiente controlado, el core de ZnO del NH queda encapsulado y protegido de la exposición a los adsorbatos de la atmósfera, lo que se mantiene cuando los NHs *core-shell* son nuevamente expuestos a la atmósfera para realizar las mediciones de FL. Si bien al formarse las nuevas interfaces entre el ZnO y el MgO podrían crearse nuevas trampas interfaciales debido a los desajustes de red y de coeficientes térmicos entre estos dos materiales, está claro que la densidad de trampas neta es reducida en relación al ZnO desnudo, ya que se observa un incremento de la FL en excitónica en el UV, y la disminución de la intensidad de la FL en el visible (figura III.21). En este punto es bueno notar que esta interpretación (reducción del doblamiento de bandas para explicar el incremento de la FL en el UV) se apoya en mediciones eléctricas previas en un único NH realizadas por nuestro grupo, donde se vio que la resistencia disminuye en varios órdenes de magnitud para el sistema *core-shell* ZnO/MgO en comparación con el NH de ZnO sin shell. [64]

Con respecto al cambio de forma del pico excitónico de la FL de la figura III.22.a hacia las figuras III.22.b, c y d, se puede decir que las mismas provienen de una completa supresión de la segunda réplica fonónica X-2LO, la cual es acompañada por un gran incremento de la contribución relativa de la emisión sin fonón (X). Esto es claramente un cambio en el acoplamiento excitón-fonón, lo que resulta de un cambio en la función de onda del fonón cerca de interfaz con respecto a la función de onda en el espacio real cuando el *shell* de MgO reemplaza el aire en las paredes del NH de ZnO. Un comportamiento semejante fue reportado ya para sistemas de nanopartículas *core-shell* [73]. Los átomos de Zn y de O en la superficie casi libre de las superficies no-polares del NH de ZnO que están débilmente restringidos, tienen amplitudes de vibración grandes ( es decir, "superficies blandas" [69]) y por lo tanto la interacción excitón-fonón en este caso es grande. Cuando el *shell* de MgO es depositado, las vibraciones de los átomos de Zn y O están ahora más restringida y, por lo tanto, la superficie está mecánicamente más estabilizada, resultando en una reducción de la interacción excitón-fonón.

Por lo tanto, la reducción del doblamiento de bandas por desorción de adsorbatos y encapsulamiento con el *shell* de MgO puede explicar el incremento de la FL en el UV (la cual experimentalmente es de aproximadamente 70%) y la disminución de la emisión en el visible por defectos (~ 30%) observados en la figura III.21 para la capa más delgada del *shell* de MgO.

Pero, ¿qué pasa cuando *w* crece? No se espera una reducción adicional en la densidad de trampas interfaciales porque esta se mantendrá igual debido a las condiciones de crecimiento de los *shells* de MgO de distintos espesores son virtualmente las mismas. Esto nos lleva a pensar que debe

haber mecanismos adicionales para explicar el gran aumento de la FL en el UV y disminución de la FL en el visible cuando *w* crece.

#### Incremento del espesor del shell de MgO

Cuando el shell incrementa su espesor de unos pocos nanómetros hasta alrededor de 17nm, la intensidad de la FL excitónica en el UV crece por más de dos órdenes de magnitud, mientras que la intensidad de la banda del visible se reduce por casi dos órdenes de magnitud, haciendo que la relación entre intensidades UV/visible crezca por 4 órdenes de magnitud, mientras que la forma del pico excitónico no cambia significativamente. Esto significa que el material acumulado en el shell de MgO está promoviendo el crecimiento de la recombinación radiativa excitónica, pero sin alterar el acoplamiento excitón-fonón, que es el responsable por la emisión de la réplica fonónica. No se encuentra en la literatura científica donde se hayan distinguido y discutido los dos diferentes efectos notados aquí, es decir el de la formación de la interfaz ZnO/MgO por un lado y del incremento del espesor de la capa shell por el otro. Por ejemplo, se suele suponer que el rol beneficioso del shell de MgO en la FL está relacionado con la transferencia de electrones a través de la interfaz [74], la cual llenaría la capa de agotamiento dentro del core del NH. Sin embargo, las capas de MgO son típicamente aislantes y su densidad de carga es muy baja. A diferencia de lo que sucede con varios óxidos metálicos, incluidos el ZnO, el MgO no está intrínsecamente dopado tipo n mediante defectos nativos, pues estos tienden a formar niveles profundos). Lo mismo ocurre con el H u otras impurezas dopantes frecuentes, las cuales también tienden a formar niveles donadores profundos [75]. Notando esto, algunos autores han propuesto que las cargas pueden ser fotogeneradas en el shell durante el experimento de FL y luego caen al core [66]. Sin embargo, este efecto no es aplicable en nuestro caso, a que la energía de excitación de FL utilizada (3.81 eV) es menor que la mitad de la energía del gap del MgO. Por eso, no creemos que los efectos observados aquí puedan ser explicados por la transferencia electrónica del shell al core.

Otro modelo que se ha utilizado es el llamado "apantallamiento dieléctrico" de las cargas atrapadas en la superficie del NH de ZnO [68] inspirado por el hecho que el incremento de la emisión del UV en los NHs de ZnO ocurre cuando son recubiertos por un shell de otro material dieléctrico, como polímeros. De acuerdo este modelo se induce en el shell un campo de polarización debido a las cargas atrapadas en la interfaz ZnO/MgO. Este campo de polarización, a su vez, puede actuar como una pantalla para el campo eléctrico inherente dentro del core de ZnO. Sin embargo, este modelo no parece ser correcto, ya que no se espera realmente una polarización en el *shell* debido a las cargas atrapadas en la interfaz, pues las mismas provienen del core ZnO, significando que estas cargas atrapadas son compensadas por las cargas iónicas inmóviles que fueron dejadas atrás en la zona de agotamiento. Es decir, la carga neta en el core de ZnO, incluyendo la interfaz, es cero, y por lo tanto, por la ley de Gauss, no se debería inducir un campo de polarización en la capa externa del MgO.. Por

lo tanto, no creemos que el apantallamiento dieléctrico pueda explicar el efecto del incremento de la FL en el UV cuando crece *w*.

Es interesante notar, de los datos de XRD de la figura III.20, que la deformación de compresión del core de ZnO, también crezca con el espesor *w*. El desajuste de red para la heteroestructura ZnO/MgO puede llegar a ser significativo (6% aprox., a partir de los parámetros de red del ZnO y del MgO). En la práctica, una buena parte de la energía elástica del desajuste en el sistema core-shell se relaja por el doblamiento del NH, como se reportó en anteriores publicaciones del grupo [64], [23], y además por fallas de apilamiento y por la formación de bordes de grano en el shell de MgO [63]. La figura III.24 muestra el parámetro c calculado a partir de las reflexiones de Bragg del pico (002) del ZnO de la información de la figura III. 20.b, para las diferentes muestras estudiadas, en función de *w*. La deformación correspondiente (*strain*), la cual es negativa como resultado de una compresión uniaxial ejercida por el *shell* sobre el *core*, está en el orden de las décimas de un porciento y crece en valor absoluto con el aumento de *w*. El esfuerzo es de compresión porque, como se dijo, el MgO posee constante de red y distancia interatómica más pequeñas que las del ZnO. El esfuerzo sobre el core de ZnO crece con el espesor de *w* porque si bien para *w* << *r* (donde *r* es el radio del NH) casi todo el esfuerzo ocurre en el *shell*, cuando *w* se vuelve comparable con *r*, gran parte de este esfuerzo es transferido cada vez más desde el *shell* de MgO hacia el *core* de ZnO [76].



*Figure III.24*: Parámetro c del ZnO y deformación correspondiente como función del espesor promedio del shell de MgO, w, determinado por XRD para las muestras de NHs core-shell de ZnO/MgO.

Mientras que la deformación es muy pequeña para producir cambios evidentes en la energía del *gap* (unos pocos meV, como puede ser verificado si se considera el potencial de deformación de NHs de ZnO de  $\approx$  -2 eV [77]) y es coherente con la falta de cambios notables en la energía de la componente excitónica y sus réplicas fonónicas en los espectros de FL, figura III.22, la misma sí es significativa y podría producir efectos notables en la zona de la interfaz de ZnO/MgO [78]. De hecho, medidas recientes en las que se usa una técnica de difracción localizada mediante el uso de rayos X enfocados han detectado una deformación inhomogénea, con pico cerca de la interfaz como la que se propone aquí, en NHs *core-shell* de GaN/InGaN [79]. En consistencia con el efecto de Poisson, el esfuerzo de compresión uniaxial está acompañado por esfuerzos de tensión en el plano también. Mientras que el esfuerzo uniaxial es a lo largo de una dirección polar wurzita, este induce un potencial de polarización (el potencial piezoeléctrico) el cual es máximo en la interfaz de ZnO/MgO y crece con *w*, el cual podría proveer un mecanismo para cambios dependientes de *w* en el perfil de doblamiento de bandas dentro del *core* del NH [80].

Otro mecanismo posible para explicar el aumento de la FL en el UV con el incremento de w sería el tuneleo (tunneling) de foto-cargas asistido por estados electrónicos en el gap del shell de MgO. Tal tuneleo fue propuesto por otros investigadores al discutir el excelente desempeño de celdas solares basadas en NHs core-shell de ZnO/MgO [81]. El tuneleo de foto-electrones o foto-huecos a través de la barrera formada por un shell perfectamente cristalino de MgO tendría longitudes características de penetración muy pequeñas (del orden de fracciones de nanómetros). Sin embargo, se espera que estas longitudes se vuelvan de unos nanómetros si el tuneleo es a través de una barrera definida por una banda de estados en el medio del gap del MgO. Estados electrónicos profundos podrían aparecer en el MgO debido a defectos en los bordes de grano (como los observados en las imágenes HRTEM de la figura III.18). Es así como se ha explicado tuneleo de cargas a través de un shell de MgO de *w*=10nm [81], el cual es comparable con los explorados en este trabajo. Este "canal de escape de cargas" pude proveer un mecanismo adicional de recombinación no radiativa que compite con la emisión radiativa excitónica. Mientras que la probabilidad de tuneleo decrece con el aumento de w, el tiempo de vida de este canal adicional de recombinación no radiativa puede crecer hasta tornarse insignificante, produciendo un incremento de la FL excitónica hasta una saturación como los efectos observados en los datos de la figura III.21.

#### III.3.5 Conclusiones: Sistema de NHs Core-Shell de ZnO/MgO

El estudio de los NH score/Shell ZnO/MgO arrojan las siguientes conclusiones:

 La deposición de *shell* de MgO sobre los NHs de ZnO produce el efecto deseado de suprimir completamente el pico de la FL en el visible debido a los defectos, aumentando en órdenes de magnitud la FL excitónica en el UV. Esto es un logro importante para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

- 2) El mecanismo por el cual el *shell* produce este efecto no está claro de estudios previos reportados en la literatura científica. Del estudio de esta tesis, donde se varió el espesor del *shell w*, se han identificado dos efectos distintos en los espectros de FL. El primero está relacionado con el cambio de interfaz de ZnO/aire a la interfaz ZnO/MgO, el cual produce un incremento total de un 70% aprox. en la intensidad de la FL excitónica, una disminución en un 30% de la intensidad de FL en el visible. Se propone la reducción del doblamiento de bandas después de la remoción de adsorbatos atmosféricos y sus estados de superficie asociados (en consistencia con previos estudios [64]), situación que es preservada por el encapsulamiento del NH dentro del *shell*. Esto lleva a un gran aumento de la probabilidad de emisión excitónica y a una caída de la emisión por defectos.
- 3) Dentro del primer efecto relacionado con la formación de la interfaz de ZnO/MgO, se observa una completa supresión de la segunda réplica fonónica X-2LO y un fuerte aumento de la contribución relativa de la emisión X. Este comportamiento se toma como evidencia de una importante reducción del acoplamiento excitón-fonón, y se lo explica como resultado de un mecanismo de estabilización mecánica de los átomos superficiales de la nanoestructura como resultado de la formación de la nueva interfaz ZnO/MgO.
- 4) El segundo efecto involucra un crecimiento gradual de la FL en el UV y el decaimiento de la emisión de FL por defectos, en alrededor de dos y un orden de magnitud respectivamente, a medida que w crece entre 3 y 17nm. Se propone que detrás de este fuerte dependencia con w de los cambios en la intensidad de la FL se encuentra la acumulación de una deformación uniaxial en el *core* de ZnO, como fue detectada con las mediciones de XRD. También se propone la posibilidad de escape de foto-cargas del *core* ZnO a trampas superficiales través del *shell* de MgO mediante tuneleo asistido por estados de defectos en el *gap*.

#### **Bibliografía Capítulo III**

- [1] C. M. Lieber and Z. L. Wang, "Functional Nanowires," MRS Bull., 2007.
- Y. Xia *et al.*, "One-Dimensional Nanostructures : Synthesis, Characterization, and Applications," *Adv. Mater.*, no. 5, pp. 353–389, 2003.
- [3] S. Barth, F. Hernandez-ramirez, J. D. Holmes, and A. Romano-rodriguez, "Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 6, pp. 563–627, 2010.
- [4] J. Hu, T. W. Odom, and C. M. Lieber, "Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes," Acc. Chem. Res, vol. 32, no. 5, pp. 435–445, 1999.
- [5] X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, "Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays," *Nano Lett.*, pp. 2–5, 2004.
- [6] S. A. Morin, M. Bierman, B. Tong, and S. Jin, "Mechanism and Kinetics of Spontaneous Nanotube Growth Driven by Screw Dislocations," *Science* (80-. )., no. April, 2010.
- [7] E. I. Givargizov, "FUNDAMENTAL ASPECTS OF VLS GROWTH," J. Cryst. Growth, vol. 31, pp. 20–30, 1975.
- [8] M. Willander, Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications. 2013.
- [9] A. Cheng *et al.*, "Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dyesensitized solar cell fabrication," *Appl. Phys. Lett.*, 2008.
- [10] X. Zhang, L. Wang, and G. Zhou, "SYNTHESIS OF WELL-ALIGNED ZnO NANOWIRES WITHOUT CATALYSTS," *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 10, pp. 1–4, 2005.
- [11] P. S. Jagadish C., Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. 2006.
- [12] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," J. Phys. Condenced Matter, vol. 16, pp. 829–858, 2004.
- [13] M. Biswas, E. Mcglynn, M. O. Henry, M. Mccann, and A. Rafferty, "Carbothermal reduction vapor phase transport growth of ZnO nanostructures : Effects of various carbon sources," *J. Appl. Phys.*, vol. 94306, no. 2009, 2009.
- [14] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 1964, pp. 8–10, 1964.
- [15] Y. Wu and P. Yang, "Direct Observation of Vapor Liquid Solid Nanowire Growth," J. Am. Chem. Soc., no. 22, pp. 3165–3166, 2001.
- [16] T. Steiner, Semiconductor Nanstructures for Optoelectronics Applications. 2004.
- [17] H. S. Liu, K. Ishida, Z. P. Jin, and Y. Du, "Thermodynamic assessment of the Au Zn binary system," *Intermetallics*, vol. 11, pp. 987–994, 2003.
- [18] O. Marin, G. Grinblat, A. María Gennaro, M. Tirado, R. R. Koropecki, and D. Comedi, "On the origin of white photoluminescence from ZnO nanocones/porous silicon heterostructures at room temperature," *Superlattices Microstruct.*, vol. 79, pp. 29–37, 2015.

- [19] L. E. Greene *et al.*, "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1231–1236, 2005.
- [20] N. C. Vega *et al.*, "ZnO nanowire co-growth on SiO2 and C by carbothermal reduction and vapour advection," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 27, p. 275602, 2012.
- [21] D. S. Kim, R. Scholz, U. Göxele, and M. Zacharias, "Gold at the root or at the tip of ZnO nanowires: A model," *Small*, vol. 4, no. 10, pp. 1615–1619, 2008.
- [22] G. Zhu *et al.*, "Synthesis of vertically aligned ultra-long ZnO nanowires on heterogeneous substrates with catalyst at the root," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 5, p. 55604, 2012.
- [23] G. Grinblat, L. A. O. Nunes, M. Tirado, L. J. Borrero-gonz, and D. Comedi, "Enhanced optical properties and (Zn, Mg) interdiffusion in vapour transport grown ZnO / MgO core / shell nanowires," *Nanotechnology*, vol. 35705, 2014.
- [24] N. C. Vega, M. Tirado, D. Comedi, A. Rodriguez, and T. Rodriguez, "Electrical, Photoelectrical and Morphological Properties of ZnO Nanofiber Networks Grown on SiO 2 and on Si Nanowires," *Mater. Res.*, 2012.
- [25] N. Vega, M. Tirado, D. Comedi, A. Rodriguez, and T. Rodriguez, "Electrical, Photoelectrical and Morphological Properties of ZnO Nanofiber Networks Grown on SiO 2 and on Si Nanowires," *Mater. Res.*, vol. 16, no. 3, pp. 597–602, 2013.
- [26] C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, and L. Zhang, "Zinc oxide nanostructures: Morphology derivation and evolution," J. Phys. Chem. B, vol. 109, no. 42, pp. 19758–19765, 2005.
- [27] J. H. Choi *et al.*, "Effects of flow transport of the Ar carrier on the synthesis of ZnO nanowires by chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 1, 2011.
- [28] N. C. Vega, "'FABRICACIÓN Y PROPIEDADES OPTOELÉCTRICAS DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO 'Nadia Celeste Vega," Universidad nacional de Tucumán, 2012.
- [29] G. S. Grinblat, "Nanoestructuras semiconductoras de ZnO: fabricación, estudio y optimización de propiedades ópticas lineales," 2015.
- [30] A. B. Djurisic and Y. H. Leung, "Optical properties of ZnO nanostructures," *Small*, vol. 2, no. 8–9, pp. 944–961, 2006.
- [31] G. Grinblat, M. G. Capeluto, M. Tirado, A. V. Bragas, and D. Comedi, "Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 23, 2012.
- [32] B. K. Meyer *et al.*, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 241, no. 2, pp. 231–260, 2004.
- [33] D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang, and K. Nordlund, "Evidence for native-defect donors in n-type ZnO," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 22, 2005.
- [34] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Rep Prog Phy*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.
- [35] C. Y. Lee *et al.*, "White-light electroluminescence from ZnO nanorods/polyfluorene by solution-based growth.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 42, p. 425202, 2009.

- [36] S. Lee, S. Jeong, D. Kim, B. K. Park, and J. Moon, "Fabrication of a solution-processed thin-film transistor using zinc oxide nanoparticles and zinc acetate," *Superlattices Microstruct.*, vol. 42, no. 1–6, pp. 361–368, 2007.
- [37] D. Bi *et al.*, "Device performance correlated with structural properties of vertically aligned nanorod arrays in polymer/ZnO solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 32, pp. 13846–13852, 2010.
- [38] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, "Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO2 solar cells: Studies of charge transport and carrier lifetime," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 2, pp. 1035–1041, 2007.
- [39] J. Y. Zhang *et al.*, "Ultraviolet electroluminescence from controlled arsenic-doped ZnO nanowire homojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 2, pp. 2–5, 2008.
- [40] M. W. Ahn *et al.*, "Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 26, pp. 91–94, 2008.
- [41] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, "Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition," J. Appl. Phys., vol. 95, no. 6, pp. 3141– 3147, 2004.
- [42] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, and G. Cantwell, "Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 4, pp. 622–624, 2002.
- [43] A. B. Djurišić *et al.*, "Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, pp. 1–4, 2006.
- [44] Y. Lin, D. Wang, Q. Zhao, Z. Li, Y. Ma, and M. Yang, "Influence of adsorbed oxygen on the surface photovoltage and photoluminescence of ZnO nanorods," *Nanotechnology*, vol. 2110, 2006.
- [45] Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan, and T. H. Wang, "Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors," vol. 85, no. 26, pp. 6389–6391, 2004.
- [46] P. Mitra, A. P. Chatterjee, and H. S. Maiti, "ZnO thin film sensor," no. April, pp. 33–38, 1998.
- [47] B. Ha, H. Ham, and C. J. Lee, "Photoluminescence of ZnO nanowires dependent on O2 and Ar annealing," J. Phys. Chem. Solids, vol. 69, no. 10, pp. 2453–2456, 2008.
- [48] J. wei Cai *et al.*, "Defect-related visible luminescence of ZnO nanorods annealed in oxygen ambient," *Optoelectron. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 4–8, 2012.
- [49] J. Fan *et al.*, "Influence of the annealing atmosphere on the performance of ZnO nanowire dyesensitized solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 32, pp. 16349–16356, 2013.
- [50] Y. R. Li *et al.*, "Annealing effect on the photoluminescence characteristics of ZnO-nanowires and the improved optoelectronic characteristics of p-NiO/n-ZnO nanowire UV detectors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 6, 2015.
- [51] A. Van Dijken, E. A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, "Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects," *J. Lumin.*, vol. 90, no. 3, pp. 123–128, 2000.
- [52] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 7, pp. 943–945, 2001.

- [53] A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Native point defects in ZnO," Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., vol. 76, no. 16, pp. 1–22, 2007.
- [54] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, "Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films," J. Appl. Phys., vol. 95, no. 3, pp. 1246–1250, 2004.
- [55] S. Yamamoto and T. Mishina, "Enhanced band-edge photoluminescence from MgO passivated ZnO nanocrystals," J. Lumin., vol. 131, no. 4, pp. 620–622, 2011.
- [56] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Quantum Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science (80-.*)., vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, 1996.
- [57] A. Mews, A. Eychmueller, M. Giersig, D. Schooss, and H. Weller, "Preparation, characterization, and photophysics of the quantum dot quantum well system cadmium sulfide/mercury sulfide/cadmium sulfide," J. Phys. Chem., vol. 98, no. 3, pp. 934–941, 1994.
- [58] R. Kling, C. Kirchner, T. Gruber, F. Reuss, and A. Waag, "Analysis of ZnO and ZnMgO nanopillars grown by self-organization," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 8, pp. 1043–1046, 2004.
- [59] S. Kim, C. O. Kim, S. W. Hwang, and S. H. Choi, "Growth and enhanced light emission of hybrid structures of ZnOSi nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 24, pp. 18–21, 2008.
- [60] S. S. Lee *et al.*, "Homogeneous ZnS coating onto TiO2 nanoparticles by a simple one pot sonochemical method," *Chem. Eng. J.*, vol. 139, no. 1, pp. 194–197, 2008.
- [61] T. Voss *et al.*, "Localized versus delocalized states: Photoluminescence from electrochemically synthesized ZnO nanowires," J. Appl. Phys., vol. 106, no. 5, pp. 2–5, 2009.
- [62] H. Y. Yang, S. F. Yu, G. P. Li, and T. Wu, "Random lasing action of randomly assembled ZnO nanowires with MgO coating.," *Opt. Express*, vol. 18, no. 13, pp. 13647–13654, 2010.
- [63] Y. Wu, W. Wu, X. M. Zou, L. Xu, and J. C. Li, "Growth and great UV emission improvement of highly crystalline quality core-shell ZnO/MgO nanowires," *Mater. Lett.*, vol. 84, pp. 147–150, 2012.
- [64] G. Grinblat, F. Bern, J. Barzola-Quiquia, M. Tirado, D. Comedi, and P. Esquinazi, "Luminescence and electrical properties of single ZnO/MgO core/shell nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 10, pp. 0–4, 2014.
- [65] S. Yang, L. Wang, Y. Wang, L. Li, T. Wang, and Z. Jiang, "Identification and characteristics of ZnO/MgO core-shell nanowires," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 3, pp. 0–9, 2015.
- [66] Z. F. Shi, Y. Zhang, B. Zhang, and G. T. Du, "Photoluminescence performance enhancement of ZnO/MgO heterostructured nanowires and their applications in ultraviolet laser diodes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 21, pp. 13813–13820, 2015.
- [67] M. Gao et al., "Synthesis and characterization of aligned ZnO/MgO core-shell nanorod arrays on ITO substrate," Appl. Phys. B Lasers Opt., vol. 112, no. 4, pp. 539–545, 2013.
- [68] J.-P. Richters, T. Voss, D. S. Kim, R. Scholz, and M. Zacharias, "Enhanced surface-excitonic emission in ZnO/Al(2)O(3) core-shell nanowires.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 30, p. 305202, 2008.
- [69] D. Bozyigit *et al.*, "Soft surfaces of nanomaterials enable strong phonon interactions," *Nature*, vol. advance on, no. 7596, pp. 618–622, 2016.
- [70] W. Shan et al., "Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO," Appl. Phys. Lett., vol. 86,

no. 19, pp. 1-3, 2005.

- [71] C. Y. Chen *et al.*, "Probing surface band bending of surface-engineered metal oxide nanowires," ACS Nano, vol. 6, no. 11, pp. 9366–9372, 2012.
- [72] Q. Chen *et al.*, "Passivation of surface states in the ZnO nanowire with thermally evaporated copper phthalocyanine for hybrid photodetectors," *Nanoscale*, vol. 5, no. 10, pp. 4162–4165, 2013.
- [73] V. M. Dzhagan, M. Y. Valakh, O. E. Raevska, O. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmiy, and D. R. T. Zahn, "The influence of shell parameters on phonons in core-shell nanoparticles: a resonant Raman study.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 36, p. 365704, 2009.
- [74] C. Jin, H. Kim, C. Hong, J. Lee, and C. Lee, "Luminescence properties of MgO-sheathed and annealed ZnO nanowires," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 4 SUPPL., pp. S60–S64, 2011.
- [75] Ç. Kiliç and A. Zunger, "N-type doping of oxides by hydrogen," Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 1, pp. 73–75, 2002.
- [76] X. Yan, S. Fan, X. Zhang, and X. Ren, "Analysis of Critical Dimensions for Nanowire Core-Multishell Heterostructures," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 389, 2015.
- [77] K. Watanabe, T. Nagata, Y. Wakayama, T. Sekiguchi, R. Erdélyi, and J. Volk, "Band-gap deformation potential and elasticity limit of semiconductor free-standing nanorods characterized in situ by scanning electron microscope-cathodoluminescence nanospectroscopy," ACS Nano, vol. 9, no. 3, pp. 2989–3001, 2015.
- [78] E. J. Jones, S. Ermez, and S. Grade??ak, "Mapping of strain fields in GaAs/GaAsP core-shell nanowires with nanometer resolution," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 12, pp. 7873–7879, 2015.
- [79] T. Stankevič et al., "Strain mapping in an InGaN/GaN nanowire using a nano-focused x-ray beam," Appl. Phys. Lett., vol. 107, no. 10, 2015.
- [80] Q. Yang, Y. Wu, Y. Liu, C. Pan, and Z. L. Wang, "Features of the piezo-phototronic effect on optoelectronic devices based on wurtzite semiconductor nanowires," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 7, pp. 2790–800, 2014.
- [81] N. O. V Plank, H. J. Snaith, C. Ducati, J. S. Bendall, L. Schmidt-Mende, and M. E. Welland, "A simple low temperature synthesis route for ZnO-MgO core-shell nanowires.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 46, p. 465603, 2008.

## **Capítulo IV**

# Aplicación Electro –Fotónica 1: "Dispositivo electroluminiscente en el UV, basado en nanohilos de ZnO y polímero PEDOT:PSS"

En este capítulo se presenta el trabajo realizado para la obtención de un dispositivo electroluminiscente en la zona del ultravioleta (UV), basado en dos tipos de heterojunturas: la primera de ellas es una juntura p-n, donde los NHs de ZnO conforman la parte donora del dispositivo y un polímero es la parte tipo p del dispositivo; la segunda heteroestructura es una juntura p-i-n, cuyo único cambio con respecto a la propuesta anterior es que los NHs se encuentran recubiertos por una capa nanométrica de MgO, que hace de material tipo i (aislante). Ambas estructuras presentan curvas IV características, y sus resultados en la electroluminiscencia (EL) están relacionados directamente con el uso o no uso de la capa de MgO; ya que este material presenta tanto influencia en la emisión del dispositivo (porque fomenta la recombinación banda a banda del ZnO), y porque además hace de "capa de control de carga", logrando un aumento de numero de cargas que se disponen en la zona cercana a la juntura, en el ZnO, para su posterior recombinación y generación de luz.

Los NHs de ZnO, y los NHs core-shell de ZnO/MgO empleados, se fabricaron siguiendo el proceso descripto en el Capítulo 3 de esta tesis, donde fueron caracterizados morfológica y ópticamente, demostrando su potencial utilidad en dispositivos que generen EL. A continuación, y en base al objetivo planteado, en este capítulo se analizan primero las propiedades del polímero conductor semitransparente tipo p, PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), mediante diferentes caracterizaciones como el uso de imágenes SEM, la medición de la transmitancia, y las mediciones de curvas IV a bajos y altos voltajes. Posteriormente, se encara la construcción del dispositivo electroluminiscente, partiendo de un diseño que promueve el aprovechamiento de la morfología de los NHs de ZnO con capa base de ZnO, seguido de un estudio de las condiciones óptimas de recubrimiento del semiconductor con el polímero (con el uso de técnica "sping coating"). Se completa esta instancia con el análisis e implementación de los contactos eléctricos transparentes y opacos para las diferentes caras del dispositivo. Se realizan las curvas IV de ambos dispositivos, p-n y p-i-n, y la obtención de la EL en cada una de ellos. Finalmente se plantea un modelo de bandas de energía para explicar los resultados experimentales.

Este desarrollo pretende contribuir al avance del estudio de nuevas aplicaciones de NHs de ZnO, y NHs core-shell, que a la vez está dentro de ese gran objetivo de que nuevos materiales puedan reemplazar a los empleados actualmente aportando diferentes mejoras, desde la reducción de costos en la fabricación, la disminución de pasos y/o componentes de la heteroestructura, y mejoras de eficiencia en relación a las heteroestructuras híbridas ya desarrolladas. Particularmente, este trabajo contribuyó al proyecto FONARSEC TIC's 0002/2010 *Plataforma Tecnológica de Circuitos Integrados y Encapsulados para Iluminación más Eficiente* (Consorcio UNT-INTI y empresas privadas) y los dispositivos fueron fabricados y testeados por completo en los Laboratorios de Física del Sólido (LAFISO) y de Nanomateriales y Propiedades Dieléctricas (LNPD) de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán.

#### **IV.1. Introducción**

El LED es uno de los descubrimientos que más están impactando nuestra era debido a su aplicación actual en lámparas de alta relación eficiencia/ consumo. Esta constituido principalmente por un material semiconductor que convierte electricidad en luz, formando parte de uno de los tres dispositivos electrofotónicos de gran importancia en la actualidad y en el desarrollo tecnológico, entre los que se encuentran, además, los sensores de luz y las celdas solares. [1]

El reemplazo de las lámparas incandescentes y de las compactas de bajo consumo por la tecnología LED está ayudando a reducir el impacto negativo en el medio ambiente del consumo en iluminación, lo que la convierte en una importante herramienta para controlar el calentamiento global. Debido a esto, y a su gran expansión industrial y comercial, el uso de este tipo de luz ha crecido enormemente en los últimos años. Algunas de las principales ventajas de esta tecnología con respecto a otras son: larga vida de uso, variedad de colores, alta eficiencia energética (entre un 70% y 90%), funcionamiento a tensiones muy bajas, y mínima emisión de radiación térmica [2]. Además, el reemplazo de otras lámparas de bajo consumo como las fluorescentes compactas por las de LED, y la mejora en su desempeño, elimina la contaminación ambiental con mercurio.

Técnicamente, un LED es un dispositivo electroluminiscente por inyección, es decir, la emisión de la radiación resulta de la recombinación de cargas minoritarias, inyectadas por una corriente eléctrica, con las cargas mayoritarias de un semiconductor [3]. La recombinación del electrón con el hueco se da en una emisión espontánea, y dependiendo de la energía de *gap* del semiconductor, y de la presencia o no de estados debido a defectos, se obtiene una determinada longitud de onda del fotón emergente, es decir, un determinado color. En la figura IV.1.a se ven las principales recombinaciones radiativas que se pueden dar en un semiconductor, [1] recombinaciones de banda a banda, 2) recombinaciones que involucran niveles energéticos dentro del *gap* y 3) recombinaciones intrabandas], pero es importante considerar que no todas las transiciones son radiativas, y en estos casos, la energía no genera un fotón sino fonones. La relación entre las tasas de recombinaciones radiativas y las no radiativas determina la eficiencia del dispositivo. [1]



Figura IV.1. a) Emisión espontánea de un semiconductor, b) niveles energéticos de un semiconductor, involucrados en diferentes tipos de recombinación radiativa [1].

La estructura típica de un LED es una juntura p-n, como se muestra en la figura IV.2.a y b, cuyo comportamiento eléctrico es de un diodo, y que bajo condiciones apropiadas de voltaje, en polarización directa, puede emitir radiación espontánea en el UV, visible o IR del espectro electromagnético. Esta emisión es debida a la recombinación de electrones y huecos en una determinada zona de la juntura, muy cerca de la interfaz, en donde debido al potencial eléctrico aplicado, las cargas minoritarias llegan después de atravesar la barrera potencial que se establece en la unión de los materiales. En las cercanías a esta zona, existe una gran probabilidad de recombinación directa con la carga mayoritaria, con lo cual se genera la emisión de fotones.[1]



*Figura IV.2: Juntura p-n bajo voltaje en polarización directa: recombinación de electrones y hueco [1].* 

Por lo general, la estructura de un LED está dada por láminas muy delgadas de materiales p, i y n (ver figura IV.3), y las técnicas actuales de fabricación permiten realizar films de espesor de 5 micrones (o menos), consiguiendo la miniaturización constante de estos dispositivos. [1]



Figura IV.3: Esquema de estructura de LED basado en junturas p-i-n.
Los materiales que actualmente se emplean para la fabricación industrial de estos dispositivos electroluminiscentes se resumen en la figura IV.4, con sus respectivas energías de *gap* y constantes de red [4]. En ella se observa como el ZnO presenta propiedades similares al más estudiado y empleado GaN, emitiendo en la misma zona del UV.



Figura IV.4: Energía de gap de los principales semiconductores usados en la fabricación de LEDs, en función de la constante de red y su estructura cristalina. [4]

Los LEDs basados en semiconductores de banda ancha, son de gran interés en la actualidad ya que presentan varias propiedades de gran interés tecnológico, entre las que se encuentran la alta eficiencia, rápida conmutación, y gran gama de colores. Dentro de estos semiconductores, el ZnO, con un *gap* de 3,34eV, presenta importantes características optoelectrónicas, como ya se las describió a lo largo de esta tesis, las cuales en conjunto con su bajo costo, fácil obtención y no toxicidad, lo hacen un candidato único para su aplicación en un dispositivo electroluminiscente [5]. El ZnO, además, posee un gran número de estados profundos de impurezas intrínsecas y extrínsecas que dan lugar a la generación de luz en diferentes longitudes de onda como en el UV, violeta, azul, verde, amarillo, naranja y rojo [5][6].

El empleo del ZnO en dispositivos electroluminiscentes se puede dar utilizándolo como material tipo n, y/o como material tipo p, lo cual dependerá de la naturaleza y del dopaje del semiconductor. En primera instancia, se tiene que el ZnO es naturalmente tipo n, debido a donores generados por intersticios de Zn (Zn_i), vacancias de  $O_2$  (V₀), [8]–[10]. Además, el dopaje intencional tipo n de films de ZnO es relativamente sencillo de llevar a cabo, y se puede hacer mediante diferentes mecanismos, utilizando diferentes dopantes como: a) elementos del grupo III: Al [11],Ga [12] e In [13], los cuales pueden sustituir fácilmente los iones de Zn, b) átomos de hidrógeno que se incorporan

para formar donores, como hidrógeno sustitucional  $(H_0)$  o intersticial (Hi), lo que genera un incremento en la concentración de donores [14], [15], c) con elementos del grupo VII como el F y Cl, quienes sustituyen el ion oxígeno [16], [17].

Por otro lado, la obtención de ZnO tipo p, con una baja resistencia, presenta dificultades importantes: la primera es que al ser el ZnO tipo n naturalmente, los aceptores deben compensar a los donores debido a los defectos nativos como Zn_i, V_o, o impurezas comunes como el hidrógeno. Es decir, para hacer un material tipo p de ZnO la concentración de aceptores debe ser mucho más grande que la concentración de donores nativa [5]. Los elementos que se pueden emplear para este dopaje aceptor son: a) elementos del grupo I (Li [18], Cu [19], Ag [20],) que sustituyen los sitios de Zn, b) elementos del grupo V (N [21], P [22], As [23], Sb [24]) que sustituyen los sitios O.

En el caso de nanoestructuras de ZnO, recientemente se han reportado dopajes de nanohilos de ZnO con N o P mediante un simple método de CVD [25]. Sin embargo, el dopaje tipo p de ZnO todavía es considerado un serio obstáculo y sigue siendo objeto de estudio y debate. Es por este motivo que la mayor parte de los diodos n-p basados en ZnO hasta ahora se basan en heterojunturas donde el ZnO es el material tipo n.

De esta forma, se han publicado gran cantidad de trabajos reportando dispositivos electroluminiscentes fabricados a partir de láminas de ZnO tipo n con otros materiales tipo p. Algunos de ellos son: a) n-ZnO/p-GaN:Mg en un sustrato de c-Al₂O₃ con una EL en 375nm [26], b) n-ZnO/p-GaN dopado con Al₂O₃ de sustrato [27], c) n-ZnO/p-AlGaN con EL en 380nm [28], d) heteroestructuras dobles y triples [29], [30], tales como MgZnO/ZnO/AlGaN/GaN, las cuales se desarrollaron para mejorar las características ópticas con respecto a las heterojunturas simples.

Los LEDs en tamaño nanométrico, denominados NanoLEDs, tienen un potencial uso como fuentes de luz en telecomunicaciones, para espectroscopia por tiempo de vida de fluorescencia, contaje de fotones únicos correlacionada en el tiempo, imágenes biomédicas y dispositivos optoelectrónicos de testeo como tubos fotomultiplicadores. Además, los NanoLEDs se han propuesto como emisores de un único fotón, lo que es un componente esencial para lo que se conoce como la computación cuántica óptica. [31]–[34]. Estos dispositivos están principalmente orientados al uso de nanosistemas en donde consiguen un confinamiento cuántico, aumento en la recombinación de cargas radiativas, y el uso como guía de onda para la luz emergente.

Se han reportado varios trabajos donde se desarrollan dispositivos electroluminiscentes utilizando NHs de ZnO como material tipo n. Entre ellos, podemos mencionar los siguientes: a) heterojuntura de film de p-Si/NHs de n-ZnO con efectos piezo-fototrónicos con electroluminiscencia (EL) en el visible e IR [35], b) heterojuntura de film de p-ZnO:Sb/NHs de n-ZnO con EL en el UV y visible [36], c) NHs *core-shell* de n-ZnO con ZnS/ p-GaN, con localización de carga y EL en 430nm [37], d) junturas tipo Shottky de Au/n-ZnO, con EL en 380nm [38], e) una heteroestructura p-i-n formada por NHs de n-ZnO/i-delgada capa de MgO/ p+-Si que genera una EL de alta pureza y donde la capa de MgO actúa de capa controladora de carga [39]. Como se puede ver, la mayoría de estos

trabajos son muy recientes, mostrando que se trata de una línea de investigación en pleno desarrollo y expansión.

Como una de las soluciones más sencillas, se han propuesto también dispositivos electroluminiscentes basados en heterojunturas "híbridas", en donde el material aceptor es un polímero conductor. Por ejemplo, un dispositivo usa una capa del polímero NPB (nitrato de peroxibenzoílo) sobre los NHs de n-ZnO, como se muestra en la figura IV.5 generando una EL en el UV y visible [40]. En otros trabajos, se emplea como polímero conductor al PEDOT:PSS, el cual, en todos los casos se aplica como una capa delgada sobre la "puntas" de los NHs de ZnO, interpuestos por un polímero aislante fino (que deja las puntas de los NHs expuestas), lo cual sirve para que el PEDOT no haga contacto con el sustrato donde crecieron los NHs. Podemos destacar varios casos: en la figura IV.5.b se muestra el dispositivo propuesto por Konenkamp et al. [41], un trabajo pionero muy referido por ser uno de los primeros en implementar esta heteroestructura híbrida. Como se puede ver en la figura, NHs de ZnO crecidos en un sustrato transparente son separados entre ellos por un polietileno aislante, y con una capa de PEDOT en la parte superior se hace contacto con las puntas de los NHs, definiendo allí la zona de juntura p y n. La EL que obtuvieron, a 10V, presentaba mayor intensidad en el visible que en UV. Además, la emisión obtenida duraba aproximadamente 1 hora. En el trabajo de Chang et al. [42] (figura IV.5.c), el dispositivo es similar al visto anteriormente, sólo que los NHs de ZnO son crecidos en un sustrato opaco y poseen un contacto superior de ITO. En el caso de El-Shaer et al. [43] (figura IV.5.d) los NHs fueron crecidos en un sustrato de ITO y como contacto superior tienen una capa de Au. Como último ejemplo, a destacar de este tipo de junturas, se puede ver en la figura IV.5.e (trabajo de Yang et al. [44]) el caso de una heterojuntura de un solo nanohilo de ZnO cuyo contacto con el polímero PEDOT:PSS es a lo largo de la mitad de su superficie. En este trabajo se demuestra la buena interfaz entre ambos materiales y se trabaja con la propiedad piezoeléctrica del ZnO. Además, la corriente medida es menor a la que informan en los otros casos, para los mismos potenciales y la EL que observan se obtiene a voltajes de 20V en promedio con picos en el UV.

De todas las consideraciones abordadas hasta aquí, queda claro que construir un LED de ZnO a partir de una homojuntura implicaría un prolongado estudio preliminar del dopado tipo p de los NHs de ZnO (cosa que fue intentada durante años por otros miembros de nuestro grupo de Investigación, sin un resultado contundente hasta ahora). Teniendo en cuenta esto y el éxito logrado en el desarrollo de NHs *core-shell* ZnO/MgO de alta emisión excitónica y baja densidad de defectos según mostrado en el Capítulo 3, se propuso para esta Tesis realizar una prueba de aplicación de estos NHs en un dispositivo electroluminiscente de simple fabricación, donde el material tipo p sea el polímero conductor PEDOT:PSS.



Figura IV.5: Esquemas de dispositivos LED formados por heterojunturas híbridas entre polímeros transparentes conductores tipo p, y NHs de ZnO en a) [40], b)[41],c) [42], d)[43], y de un único nanohilo de ZnO en e)[44].

Con respecto a los polímeros conductores intrínsecos, también llamados metales sintéticos, fueron descubiertos en 1974, por Heeger, MacDiarmid y Shirakawa [45] (galardonados con el Premio Nobel de Química en el 2000) y desde entonces han despertado gran interés y un rápido crecimiento en la electrónica de termoplásticos. Los polímeros conductores, casi todos orgánicos [45], presentan enlaces deslocalizados (con frecuencia en un grupo aromático) que forman una estructura de bandas similar a la del silicio. Casi todos los polímeros conductores son conocidos semiconductores gracias a esta estructura en bandas, aunque algunos se comportan como metales conductores. Además de su interés fundamental en la química, esta investigación ha dado lugar a muchas aplicaciones recientes, como los diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), aplicados masivamente en pantallas de vídeo, las nuevas marcaciones de los productos en los supermercados, el procesamiento de las películas fotográficas, etc. [46].

El PEDOT:PSS o Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) es un polímero resultante de la mezcla de dos ionómeros, como se puede ver en la figura IV.6.a. Uno de los componentes de su mezcla está hecho de sulfonato de poliestireno de sodio, que es un poliestireno sulfonado. El otro componente es el Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) o PEDOT, un polímero conjugado, capaz de cargarse positivamente que está basado en el politiofeno. Juntas, estas macromoléculas cargadas forman una sal macromolecular.[47]



Figura IV.6: a) (izquierda) Morfología de un film de polímero PEDOT:PSS, y (derecha) estructura química del PEDOT y del PSS, b) polímero en solución de color azul oscuro. [48]

El PEDOT:PSS es utilizado frecuentemente en la industria y se presenta bajo la forma de un polímero transparente, conductor y altamente dúctil. Su conductividad puede ser aumentada en varios órdenes de magnitud mediante la adición de compuestos orgánicos, incluyendo solventes de alto punto de ebullición como metilpirrolidonas, sulfóxidos de dimetilo, sorbitol, líquidos iónicos y sustancias tensioactivas. Esto permite que pueda ser usado como electrodo transparente inyector de huecos en aplicaciones como pantallas táctiles, LEDs orgánicos y papel electrónico [49]. Esta clase de polímeros de última generación ofrece las siguientes características: a) Alta conductividad, b) alta transparencia, c) gran estabilidad, d) fácil procesado [50].

El polímero se ofrece como monómero para la polimerización in situ, en forma de dispersiones a base de agua pura o en formulaciones mezcladas listas para usar con disolventes y aditivos. Las dispersiones acuosas de PEDOT: PSS están disponibles comercialmente, principalmente, bajo el nombre comercial Baytron P de HC Starck (Grupo Bayer) o con el nombre comercial de CLEVIOS [48].

El transporte de cargas eléctricas en este material, cuyas propiedades eléctricas están dominadas por el desorden, responden a la ley de Mott donde el mecanismo de conducción está dado por saltos de rango variable (*VRH theory*)[48], [49], [51].

El polímero PEDOT:PSS puede incrementar su conductividad mediante la adición de solventes polares como metanol, glicol etileno (EG), dimetilsulfóxido (DMSO), y sorbitol [52][53], [54],[55]. Este tratamiento con solvente afecta la conformación del polímero [55]. La estructura de la cadena del PEDOT cambia de una estructura bencenoidea a quinoidea después del tratamiento con DMSO, el cual es un dopante secundario, que mejora la morfología del PEDOT:PSS y aumenta la conductividad del film, la cual depende de la concentración de DMSO [56].

## **IV.2 Experimental**

# IV.2. 1 Fabricación y estudio de los materiales de la heterojuntura híbridaIV.2. 1. a. Material tipo n: NHs de ZnO y NHs ZnO/MgO

La primera parte de la fabricación del dispositivo electroluminiscente consiste en la obtención de las muestras de NHs de ZnO y de NHs *core/shell* de ZnO/MgO. Como se detalló en el Capítulo 3 de esta tesis, la técnica empleada para la fabricación de ambos tipos de muestras fue la técnica de transporte de vapor, empleando un horno tubular eléctrico, con flujo de Ar+O₂ con caudales de 125 sccm y 8 sccm respectivamente, tanto en el proceso de fabricación de los NHs de ZnO como en el recubrimiento de los mismos con MgO. Los NHs tuvieron un crecimiento por VLS+VS, es decir, el Au catalizador no se presenta en la punta de los NHs, sino que queda debajo de la capa base de ZnO a partir de la cual después se forman los NHs.

Los NHs de ZnO se crecieron en sustratos de silicio tipo n, dopados con As (n-Si), de un espesor de  $(500 - 550) \mu m$ , con orientación (100), una resistividad de  $(0,001-0,005) \Omega$ .cm, y cortados en cuadrados de 0.5cm x 0.5cm. Posteriormente se les quita la capa de óxido de silicio nativa por medio del uso de HF diluido, según lo visto en [57], y luego son lavados y secados según el protocolo detallado en el capítulo anterior. Previamente a su empleo, se deposita en ellos, una capa de Au a partir de la técnica de sputtering, durante 2 segundos. Entre los polvos fuentes y la posición del sustrato existe una distancia de 21cm. En la base de los sustratos de n-Si se fabrican contactos de Al/Au seguidos de un tratamiento térmico que se detalla más adelante.

Una de las muestras de NHs de ZnO se recubre con MgO mediante la técnica y parámetros ya descriptos en la última parte del Capítulo 3. Con el objetivo de establecer una barrera aislante entre los materiales p (polímero) y n (ZnO), que a la vez pueda pasivar lo mejor posible los defectos del ZnO que generan luminiscencia en el visible, y que además el grosor de la misma no llegue a generar un dispositivo demasiado resistivo, se establece un grosor óptimo de 10 nm para el espesor del shell de MgO. Este espesor se logra mediante la ubicación de la muestra de ZnO a cubrir en una determinada distancia con respecto al polvo fuente de MgO (a unos 15cm aproximadamente).

Ya fabricadas las muestras base de nuestros dispositivos, se procede a su caracterización óptica y eléctrica, a modo de conocer sus propiedades para su posterior aplicación en dispositivos electroluminiscentes.

## Caracterización óptica de NHs de ZnO:

Fotoluminiscencia (FL) de n-Si/n-ZnO y n-Si/n-ZnO/i-MgO: Se toma un espectro de FL de cada muestra antes de ser recubiertas por el polímero. Los resultados, son similares a los ya descriptos en el Capítulo 3.

#### Caracterización eléctrica:

Resistencia y Curvas IV:

- a) Se realizan dos contactos eléctricos Ag/Al en la parte inferior del sustrato de n-Si (descriptos en sección "IV.2.2.a Diseño de estructura del dispositivo y armado"), mediante los cuales se mide la resistencia y curva IV para verificar el buen contacto entre los materiales. Ver figura IV.7a.
- b) b) En una muestra de NHs de ZnO crecidos en un sustrato aislante, de SiO₂/Si (la cual se fabrica para medir especialmente las propiedades eléctricas del ZnO), se realizan dos contactos coplanares en la parte del n-ZnO, y se mide la conductancia en función de la temperatura, a partir de lo que se obtiene información sobre el transporte eléctrico en el ZnO nanoestructurado. Ver figura IV.7b.



Figura IV.7:a) Contactos eléctricos en sustrato de n-Si, b) contactos eléctricos en n-ZnO.

## IV.2.1.b. Material tipo p: Films de polímero PEDOT:PSS + DMSO

Como ya se describió anteriormente, el polímero conductor transparente PEDOT:PSS es el material que se emplea en este trabajo como fuente de cargas aceptoras en las heteroestructuras híbridas que se desean fabricar. El polímero usado es de marca Baytron P y fue dopado con DMSO en una solución de 5%, que es la proporción que se reporta como la de mayor eficacia para el aumento de la conductividad del polímero [58].

Debido a que, en la bibliografía referida a este material, la gran mayoría de las técnicas de recubrimientos se hacen en superficies lisas, y ya que, nuestro objetivo es recubrir una superficie rugosa (capa de ZnO con NHs), se procede en una primera instancia a realizar pruebas de recubiertos en sustratos de vidrio, a partir de lo que se obtienen parámetros que luego servirán de guía para su

empleo en las muestras del semiconductor. Además con estos films se hicieron caracterizaciones morfológicas, ópticas y eléctricas del polímero, lo que sirve para la posterior discusión de los resultados.

El recubrimiento de superficies con el polímero se realiza mediante la técnica de *spin coating*, la cual, entre las otras técnicas de recubrimiento, es la que presenta mejores resultados en cuanto al control de la uniformidad y espesor del film [59]. En esta técnica, el sustrato a recubrir se coloca en un porta-muestra, como se observa en la figura IV.8, el cual está ubicado en un soporte que puede girar a una determinada velocidad y aceleración, a lo largo de un tiempo programado. El polímero en solución se agrega mediante una micro-pipeta, en forma continua, cuando el giro alcanza una velocidad constante.



Figura IV.8: Pasos que se llevan a cabo para la deposición de un film de polímero mediante la técnica de spin coating

En la fabricación de los films de polímeros, se deben de considerar varios aspectos, que forman parte del protocolo de fabricación [60] y que se detallan a continuación:

- Las precondiciones del sustrato son de importancia para la buena deposición del polímero PEDOT:PSS+DMSO y la obtención de un film uniforme, por lo tanto se deja la superficie libre de grasas y partículas no deseadas.
- Se corta el sustrato en el tamaño deseado, en este caso, los sustratos fueron cortados de un tamaño de 0,5 cm x 0,5cm.
- Se hace una limpieza mecánica de la superficie con paño y acetona para eliminar la adhesión de vidrio-partícula debido al proceso de corte anterior. Se hace una limpieza por ultrasonidos en agua desionizada más detergente neutro durante 2 min. Se enjuaga nuevamente con agua desionizada, y luego se continúa con dos baños por ultrasonido en acetona e isopropanol, cada uno durante 5 min a temperatura ambiente.
- Antes de que el PEDOT se deposite sobre una superficie del sustrato, se debe realizar un filtrado de la solución, la cual se recomienda con el fin de remover el gel residual o partículas secas que estén presentes. Las jeringas y los filtros se deben utilizar solamente una vez,

debido a que una vez que se utilizaron, las partículas del polímero se secan y son difíciles de quitar de estos instrumentos.

- El guardado de la solución polimérica se debe hacer a temperatura ambiente o más preferiblemente en un refrigerador a 5-10 ° C en el envase original. Se debe evitar la exposición a la luz del sol. De esta manera se alarga la vida útil del polímero a 2 años.
- El espesor de la capa del film de polímero después de revestimiento por spin coating sobre el sustrato, está determinada por varios parámetros: velocidad de giro, aceleración, el tiempo de vuelta, el diseño de la spin-aplicador, tamaño del sustrato y la superficie, calidad del pre-acondicionamiento de la superficie del sustrato. El pre-acondicionamiento del sustrato afecta fuertemente la capacidad de dispersar uniformemente el polímero en la superficie del sustrato. Por lo tanto, no hay una regla general que pueda determinar a qué aceleración angular se obtendrá tal espesor, y se obtendrá el mismo mediante diferentes pruebas.
- Luego del recubrimiento del sustrato, se realiza un primer secado durante 10 min a 100 °C en la placa caliente en el aire. Luego se enjuaga en agua destilada para eliminar los restos de la solución que no polimeriza, es decir las sales de Fe-. La adhesión del agua se sopla con una corriente de N₂. A continuación, un segundo secado, de 60 min a temperatura ambiente en aire, se realiza para que se complete la solidificación del film de PEDOT:PSS+DMSO. En todo este proceso, la película va cambiando de color durante el secado, y el color final es azulado. Después de esta etapa el film es funcional.

Los sustratos empleados fueron de vidrio (portaobjetos) cortados en un tamaño similar al que se empleará en las muestras de NHs que luego se recubrirán: 0.5cmx0.5cm.

Luego de varias pruebas variando la velocidad de giro, el volumen de la gota y el tiempo, basándonos inicialmente en datos de la bibliografía existente [61], se llega a conseguir un film de espesor uniforme (de 200nm aproximadamente en promedio) con el empleo de los siguientes parámetros:

Sustrato	Volumen de gota	Velocidad de giro	Tiempo
Vidrio	1 µL	1500 rpm	1min

#### Tabla IV.1: Parámetros usados para la deposición de films de 200 nm de PEDOT: PSS en vidrio.

Para la aplicación del polímero conductor en un dispositivo electroluminiscente, se realizó una caracterización previa del mismo para analizar sus propiedades ópticas y eléctricas, de manera de poder conocer su desempeño bajo diferentes condiciones de trabajo.

## Caracterización Óptica de Films de PEDOT:PSS+DMSO:

Transmitancia: Se midió la transmitancia del film de PEDOT:PSS+DMSO de 200nm de espesor depositado sobre el vidrio, con el objetivo de analizar la capacidad del polímero de transmitir la luz UV emergente de la heterojuntura. Para ello se empleó el sistema experimental descripto en el Capítulo 2, en la sección de Caracterización Óptica.

## Caracterización eléctrica de Films de PEDOT:PSS+DMSO:

Resistencias: En algunas muestras de PEDOT:PSS + DMSO se realizan dos contactos eléctricos coplanares, ver figura IV.9, mediante sputtering de Au y pintura de plata, los cuales sirven para la futura caracterización eléctrica del film. La técnica eléctrica empleada fue medición a dos puntas. Ver figura IV.9

Corriente vs. Voltaje: En la muestra descripta anteriormente, se realiza la medición de corriente en función del voltaje, de la que se obtiene información de su comportamiento a bajas y altas tensiones.

Conductancia **vs** temperatura: De este análisis, se obtiene información sobre el transporte de las cargas en el polímero, y de su comportamiento eléctrico como semiconductor.



Figura IV.9: Film de polímero PEDOT:PSS + DMSO sobre sustrato de vidrio, para realizar mediciones eléctricas.

## IV.2. 2 Fabricación de la heteroestructura híbrida

Una vez estudiados los materiales tipo n y tipo p por separado, se procede a la fabricación de la juntura. Para ello, en primer lugar, se realiza el diseño de la estructura del dispositivo, considerando las dimensiones necesarias y la tecnología a disposición. Luego, se realiza el estudio del recubrimiento de las muestras de NHs con el polímero, para lo cual se hacen varias pruebas preliminares hasta llegar a un recubrimiento óptimo, con un grosor mínimo de la capa del polímero. Se termina con la descripción de los contactos eléctricos, y la configuración experimental empleados para la toma de mediciones optoeléctricas de estas muestras.

## IV.2.2.a. Diseño de estructura de dispositivo y armado

El diseño de la estructura del dispositivo electroluminiscente debe corresponder a la estructura típica de un LED, es decir, debe contar con un sustrato donde se crezcan los componentes de la juntura, un material tipo n, otro material tipo p, (y un material aislante en el caso de la juntura p-i-n), además de los contactos eléctricos correspondientes a cada extremo de la juntura.

Con los materiales que poseemos, se tienen dos principales características a aprovechar en el armado de sistemas de heteroestructuras híbridas de NHs de ZnO: la primera, es que como ya es conocido, el polímero PEDOT:PSS tiene una buena adherencia al ZnO [62], lo cual garantiza un buen recubrimiento de los NHs con el polímero. La segunda, es una ventaja con respecto a los otros sistemas, es que nuestros NHs de ZnO crecen sobre una base, relativamente gruesa, del mismo material, lo cual permite que los NHs sean recubiertos por el polímero sin dar lugar a que este material tipo p tome contacto con el sustrato n-Si, y forme entonces canales de conducción directos al sustrato (corto circuito). Esta característica de nuestras muestras permite suprimir el uso de otro polímero aislante entre el polímero y la base de los NHs, el cual es necesario emplear cuando los NHs crecen directamente del sustrato sin tener un film de base del mismo material, como ya fue visto en la Introducción de este Capítulo IV, y como pasa en [41], por ejemplo. Esta característica es importante ya que elimina un paso más en la fabricación del dispositivo, y a la vez permite que una mayor área de los NHs esté recubierta con el material tipo p, aumentando el área de la juntura p-n.

La capa de PEDOT en las puntas de los NHs debe de ser delgada, a modo de permitir el mejor paso de fotones proveniente de la EL generada.

El sustrato del sistema, el n-Si, debe tener un contacto eléctrico en su base, es decir en la cara opuesta a la cara en que crece el ZnO. Para que el mismo sea óhmico, se debe establecer un contacto de Al seguido de un tratamiento térmico [63], lo cual asegura la difusión del metal en la interface con el silicio, generando una mejor juntura.

El contacto eléctrico superior, en contacto con el polímero, debe de ser transparente para permitir el paso de la luz emitida en la juntura, por lo que se emplea una delgada capa de Au + ITO.

Para el diseño de nuestro dispositivo es necesario considerar cuatro grandes ítems:

- Se debe definir la región en que la luz va a salir del dispositivo, y como será detectada
- Se debe considerar la ubicación y simetría de los contactos eléctricos para que las líneas de campo eléctrico estén lo más cercanas entre si.
- Se debe considerar un sistema de disipación del calor, para evitar el rápido deterioro de los componentes, en particular, del polímero.

El diseño del dispositivo pasó por varias instancias, debido a que a medida que se fueron fabricando las muestras, las dificultades en lo experimental llevaron a realizar mejoras y adaptaciones del primer diseño planteado.

El diseño final que se empleó para la fabricación de los dispositivos electroluminiscentes es el que se observa en la figura IV.10:



Figura IV. 10: Esquema último del dispositivo electroluminiscente basado en NHs de ZnO y polímero PEDOT:PSS. con y sin capa intermedia de MgO.

## Recubrimiento de NHs con PEDOT:PSS

De las pruebas realizadas en sustratos de vidrio, y con variaciones en los parámetros a medida que se realizaban observaciones en las imágenes SEM, se llega a que, para recubrir los NHs de ZnO de manera que el espesor del polímero sea aceptable y sea un recubrimiento conformal, se debe utilizar los parámetros que se presentan en la siguiente tabla:

Sustrato	Volumen de gota	Velocidad de giro	Tiempo
NHs de ZnO	$1 \ \mu L$	1500 rpm	1 min
		+3000 rpm	1 min

Tabla IV.2: Parámetros usados para el recubrimiento de NHs de ZnO, en forma conformal.

## Contactos eléctricos

a) Contacto eléctrico superior: Au/ITO/Ag:

Como contacto superior se utiliza una capa delgada de Au, de 200 nm, depositada por sputtering, y, además, un sustrato de vidrio óptico con film de ITO comercial. El mismo se lo estableció mediante presión, como se muestra en la figura IV.10. Esta presión no fue variada entre

mediciones para que no exista un posible efecto piezoeléctrico en nuestras medidas, ya que, por el momento, su estudio no estaba bajo consideración. El uso de este sustrato con ITO, fue debido a que ya se lo tenía a disposición, pero consideramos que lo ideal sería depositar una capa de este material directamente sobre la superficie del polímero mediante una evaporación por rayo electrónico, por ejemplo, como se hizo en [64]. Actualmente se están desarrollando nuevas líneas de trabajo en el laboratorio, que permitirían el uso de nuevas técnicas de deposición de óxidos conductores transparentes, lo cual serviría para mejorar esta parte de los dispositivos planteados.



Figura IV.11: Esquema de heteroestructura electroluminiscente, con contacto superior transparente y contacto inferior, montada sobre un bloque de cubre que hace de sistema de disipación de temperatura, y sujetada mediante un sistema de presión fijo.

b) Contacto eléctrico inferior: Al/Ag:

En la parte inferior del sistema, se tiene un sustrato de n-Si, en cuya base se establece un contacto de Al por evaporación de metal seguido de un tratamiento térmico a 600°C durante 30 min, basado en el trabajo [63]. Con esta técnica, se obtiene un contacto óhmico. Luego se coloca pintura de plata para la conexión del cable del circuito eléctrico.

## **IV.3 Resultados**

#### IV.3.1. NHs de ZnO y NHs ZnO/MgO

Los NHs de ZnO y NHs core-shell de ZnO/MgO se muestran en las imágenes SEM de la figura IV.12.a y b, respectivamente. En a) se observan NHs de ZnO crecidos perpendicularmente al sustrato de n-Si, con diámetros de 60nm y un largo de 2 micrones, en promedio. En b) además, se observa el recubrimiento de estos NHs de ZnO con una capa de MgO, que genera un cierto grado de curvatura a lo largo del nanohilo.



Figura IV.12: Imagen SEM de NHs de ZnO (izquierda) y ZnO/MgO (derecha), empleados en los dispositivos electroluminiscentes.

De la medición de la FL de las muestras, a temperatura ambiente, se obtienen los espectros de la figura IV.13. En ella se observa que la muestra de NHs de ZnO presenta dos picos principales, uno en la zona del visible y otro en el UV, propios de las transiciones que involucran niveles de estados profundos dentro del gap y transiciones de banda a banda, respectivamente. Mientras que el espectro de la muestra con MgO presenta un solo pico en el UV.



Figura IV.13: Espectro de FL de NHS de ZnO y ZnO/MgO, a temperatura ambiente.

Dentro de las mediciones eléctricas, para comprobar que el contacto eléctrico de Al + tratamiento térmico en la base del n-Si es óhmico, en la figura IV.14 se observa una curva IV que se

midió a través de dos contactos coplanares en un sustrato de n-Si de prueba. De un ajuste lineal se obtiene una resistencia de contacto de  $11\Omega$ .



Figura IV.14: Curva IV de n-Si con contactos de Al.

Con respecto al estudio de los NHs de ZnO, en la figura IV.15 se presenta la curva de conductancia en función de la temperatura, medición de la cual se puede obtener la energía de activación del material, dato que será usado en el modelado de bandas de energía.



Figura IV.15: Conductancia en función de la temperatura de NHs de ZnO, en un rango de (300 a 200)K.

## IV.3.2. Polímero PEDOT:PSS

Con respecto al estudio del film de PEDOT: PSS + DMSO sobre vidrio, en la imagen SEM de la figura IV.16 se puede observar la morfología de los mismos a través de un corte transversal de la muestra. Se observa un espesor de 200nm aproximadamente, con una buena uniformidad



Figura IV.16: Imagen SEM de espesor de film del polímero de muestra de PDOT: PSS+DMSO sobre vidrio

En la figura IV.17 se observa los espectros de transmitancia en la zona del visible para el film de polímero (curva roja). Además, para comparar, se midió la transmitancia de un film de Au de 200nm de espesor depositado por la técnica de sputtering sobre un vidrio (en el espectro se saca la transmitancia del vidrio), y del ITO, que se usarán luego en el dispositivo. En la curva negra, se muestra la transmitancia total de las tres contribuciones (polímero, Au e ITO), lo que servirá para saber que porción de la luz podrá salir del dispositivo finalmente.



Figura IV.17: Espectros de transmitancia del PDOT:PSS +DMSO, Au e ITO, en la zona del visible. En negro se muestra el producto de todas las curvas.



Figura IV.18: Espectros de transmitancia del PDOT:PSS +DMSO, Au e ITO, en la zona del UV. En negro se muestra el producto de todas las curvas.

En la figura IV.18 se observa los espectros de transmitancia en la zona del UV, para el film de polímero (curva roja), y para el Au e ITO.

Mediante el uso de contactos de Au/Ag, se pudieron realizar las mediciones eléctricas del polímero. A modo de comparación, y para justificar la elección de usar el polímero más un aditivo para que mejore su conductividad, se realiza la comparación de las curvas corriente en función del voltaje para un film de PEDOT:PSS y un film de PEDOT:PSS+DMSO. En la figura IV.19 se puede observar el comportamiento óhmico de los films en un rango de tensión de -2 V a 2V, donde mediante un ajuste lineal, se obtienen las respectivas resistencias.

En la figura IV.20 se muestra el comportamiento eléctrico del film de PEDOT:PSS+DMSO en una curva IV a diferentes voltajes en barridos continuos: se observa que a medida que el valor del voltaje aumenta



Figura IV.19: Curvas IV, a bajos voltajes, de film de PEDOT: PSS con y sin DMSO.



Figura VI.20: Curva IV de PEDOT:PSS + DMSO, a diferentes voltajes, observándose el aumento de la resistencia a voltajes elevados. .

Además, se midió en el film del polímero con DMSO la variación de la conductancia en función de la temperatura, en un rango de temperaturas de (300 a 70) K, la cual se observa en la figura IV. 21. Se realiza un ajuste a temperaturas altas, considerando la ley de Mott en una dimensión del que se obtiene una interpretación del comportamiento de transporte de carga en el polímero, como discutido más adelante.



*Figura IV.21: Variación de la conductividad en función de la temperatura del PEDOT:PSS* + *DMSO.* 

## IV. 3.3. Recubrimiento de NHS de con Polímero

Mediante la técnica de spin coating y los parámetros descriptos anteriormente en la sección experimental de este capítulo, se procedió al recubrimiento de las muestras de NHs. En la figura IV.22 se observa a modo de comparación, tres imágenes SEM: en a imagen a) se presentan los NHs de ZnO sin recubrir a modo de referencia, en b) y c) se muestra el primer recubrimiento de los NHs con polímero, una vista de canto y una vista de frente, respectivamente. En este caso, los parámetros utilizados fueron idénticos a los empleados en los films de PEDOT:PSS en vidrio. Por lo observado, la gota no se esparce de la manera deseada debido a la rugosidad ahora de la muestra y además el espesor de la capa del polímero es mucho mayor (2 micrones aprox.) que el esperado. Este cambio se dio por que ahora el sustrato utilizado no es plano y pulido, sino que se trata de los NHs de ZnO con su capa base.



Figura IV.22: Primer ensayo de recubrimiento de NHs de ZnO con PEDOT:PSS

Con la posterior modificación de los parámetros de recubrimiento, discutida en Experimental, se llegó a obtener NHs recubiertos conformalmente, por una capa delgada de polímero. Los mismos se muestran en las imágenes SEM de la figura IV.23, donde se observa como la morfología de la muestra se logra mantener, en cierto grado, cuando los NHs se recubren con el polímero. En la imagen c se observa desde una imagen de la parte superior de la muestra, como el recubrimiento es mucho menos grueso que en el caso del primer ensayo, llevando a que se puedan observar las puntas de los NHs.



Figura IV.23: Ensayo de recubrimiento de NHs de ZnO con PEDOT:PSS: a) NHs de ZnO desnudos, b)NHs de ZnO con un recubrimiento conformal de polímero. C) vista a 90° de la muestra b) en zona en que se pasa de NHs recubiertos y no.

En la figura IV.24 se puede observar una imagen SEM con un mayor aumento del recubrimiento del semiconductor por el polímero, y se pueden llegar a ver las macromoléculas del PEDOT:PSS, con una buena adhesión a la superficie del semiconductor. Se observa además que el recubrimiento también se da en la parte superior del NH.



Figura IV.24: Imagen SEM de la punta de un NH recubierto por una delgada capa de PEDOT: PSS.

Este proceso fue idénticamente aplicado en las muestras con MgO, obteniéndose resultados similares.

#### IV. 3.4 Medición de Curvas IV a bajo potencial

Luego de fabricar los dos tipos de dispositivos, junturas p-n y p-i-n, y de establecer el contacto eléctrico superior e inferior (Au/ITO/Ag y Al/Ag respectivamente) en cada una de ellas, se prosigue con las mediciones ópticas, eléctricas y optoeléctricas.

Como el comportamiento de estos sistemas es desconocido, en el sentido de que no sabemos su desempeño bajo campos eléctricos, se realizan estudios de voltaje aplicado de diferentes valores: voltajes bajos, y voltajes altos, ya que, como ya se vio en el estudio de los films de PEDOT, a voltajes elevados, la temperatura en el sistema crece, y el polímero tiende a degradarse, aumentando su resistencia. Ahora, queremos ver si esa característica del polímero podría afectar a los dispositivos, y en qué manera.

Para la heteroestructura p-n, es decir, formada por ITO/Au/**p-PEDOT/n-ZnO**/Al, se observan en la figura IV.25 las curvas de corriente en función de voltaje en un rango de voltajes bajos, con un barrido entre -5V y 5V, a temperatura ambiente, y en aire. Se observa que el comportamiento, si bien no es simétrico para las diferentes polaridades del voltaje, éste no es del todo rectificante. Se puede decir que presenta una tensión umbral de 0.5V aproximadamente. La corriente alcanzada debido a estos voltajes no llega a generar EL (por lo general se reporta EL a corrientes del orden de los mA [64]–[66]). Es por ello que se procede a medir la corriente a través de la heteroestructura a voltajes altos, en un rango de (0-20V), Figura IV.26. En esta caso, si se llega a medir una EL, cuyo espectro se muestra más adelante en la figura IV.29, y que se obtuvo a 23 V de voltaje aplicado, correspondiendo a una corriente de 2,5mA aproximadamente.



Figura IV.25: Curva IV de heteroestructura n-ZnO/p-PEDOT:PSS, a bajos voltajes aplicados.



Figura IV.26: Curva IV de heteroestructura n-ZnO/p-PEDOT:PSS, a altos voltajes aplicados



Figura IV.27: Curva IV de heteroestructura n-ZnO/i-MgO/p-PEDOT:PSS, a bajos voltajes aplicados.



Figura IV.28: Curva IV rectificante, a tensiones altas.

Para el caso de la juntura p-i-n, ITO/Au/**p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO**/n-Si/Al, se realizan iguales tipos de medidas eléctricas. En la figura IV.27 se estudia la corriente en función del voltaje con valores bajos, entre -5V y 5V, donde se observa una curva I-V con comportamiento claramente

rectificante, con un voltaje umbral de 1,2V aproximadamente. Si se comparan las corrientes alcanzadas en este sistema p-i-n con respecto al corriente en el sistema p-n, se puede observar que los valores son de un orden de magnitud menor, es decir, la muestra es más resistiva, como era esperado. Nuevamente, para obtener EL, se aplicaron voltajes mayores: en la figura IV.28 se observa el perfil de la corriente en función del voltaje en polarización directa, para tensiones altas. La EL, curva azul de figura IV.29, se obtiene a los 33V.

Como resultado experimental final, en la figura IV.29 se muestran comparados los espectros de EL de ambas junturas, p-n y p-i-n. Además, para el caso de la heterojuntura p-i-n, se muestra la FL a temperatura ambiente y en aire. Para el sistema ITO/Au/**p-PEDOT/n-ZnO**/Al, la EL presenta bandas en la zona del visible y del UV, mientras que para la heteroestructura ITO/Au/**p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO**/n-Si/Al se obtiene un único pico en el UV en la EL. En ambos casos la intensidad de EL es mucho menor que la de FL, y además los picos son mucho más anchos.



Figura IV.29: Espectro de EL de las muestras n-ZnO/p-PEDOT:PSS (obtenido a un voltaje de 23V), y espectro de EL de n-ZnO/i-MgO/p-PEDOT:PSS (obtenido a un voltaje de 33V). En negro, se muestra la PL del sistema p-i-n.

## **IV.4 Discusión**

De las imágenes SEM, se observa que los NHs de ZnO crecen sobre una capa base de ZnO, que se forma primero en el proceso de transporte de vapor, y que tiene un espesor de un micrón. A partir de este film crecen los NHs, que son preferencialmente perpendiculares al sustrato (n-Si) y cuyas dimensiones son de 60nm de diámetro y 2 micrones de largo, en promedio, que es lo que se obtiene siempre a partir de esta técnica y parámetros usados. Estas nanoestructuras presentan una estructura wurzita.

Cuando se deposita una capa de 10nm de MgO sobre los NHs de ZnO, se observa un grado de "rugosidad" y un leve doblamiento del nanohilo debido a la tensión que se genera debido al cambio de constante de red entre ambos materiales, lo cual es discutido y analizado en detalle en el capítulo 3.

La PL de estos NHs de ZnO presenta dos picos, característicos de este material, uno en el visible y otro en el UV. El primero nos habla sobre la presencia de defectos superficiales que contribuyen con estados profundos dentro del gap de energía, y que lleva a que los electrones, además de recombinarse banda a banda (generación de luz UV), recombinen a través de estos defectos. El recubrimiento de los NHs con MgO, mediante una capa de 10nm de espesor, en promedio, permitió la supresión parcial de la fotoemisión en el visible y el aumento de la emisión en el UV como se deseaba y como ya fue desarrollado previamente (Capitulo 3).

Luego de depositar Al en la base del sustrato de n-Si, y de realizar el correspondiente tratamiento térmico, se procedió a la medición de una curva corriente en función del voltaje del sistema Al/n-Si, donde se comprueba que la juntura es óhmica entre el Al y el n-Si, y se demuestra la formación de un buen contacto eléctrico "opaco" para la base del dispositivo a armar. De la variación de la conductancia en función de la temperatura de los NHs de ZnO (contactos coplanares), figura IV.15, se puede observar que el transporte eléctrico en el semiconductor, como es esperado, presenta un comportamiento térmicamente activado tipo Arrhenius para altas temperaturas. De un ajuste lineal, en un rango de temperaturas de (300 a 200)K, se obtiene una energía de activación de 0.23eV para el n-ZnO, lo que nos lleva a considerar que a temperatura ambiente, existe una alta probabilidad de que una gran cantidad de electrones se encuentran en la banda de conducción del ZnO dispuestos a participar en la conducción eléctrica. Considerando esta energía de activación, se puede estimar una densidad de carga eléctrica de 2x1018

El estudio de los film de PEDOT:PSS permitió su caracterización con el principal fin de aplicarlo como material tipo p estas la heterojunturas. De la imagen SEM, de la figura IV.16, se observa un recubrimiento uniforme del vidrio, usado como sustrato, cuando el polímero se deposita sobre él mediante la técnica de sping coating. Se observa una buena adherencia al sustrato. El espesor del film con el que se trabaja es de unos 200nm aproximadamente. Del estudio de la transmitancia, figuras IV.17 y IV.18, se observa que un film de PEDOT:PSS, de este espesor, deja pasar entre un 75% y 95% de luz en la región del visible, mientras que en la zona del UV, la transmitancia varía

entre un 70% y un 95%, siendo de un 85% para la energía correspondiente a la PL del ZnO (3,27eV). Estos resultados de transmitancia concuerdan con los que se exponen en algunas hojas de datos del polímero como producto comercial [67]. Cuando se considera ahora toda la parte superior del dispositivo, es decir la parte p y sus contactos eléctricos, conformada por ITO/Au/PEDOT:PSS, la transmitancia total tiene un valor menor: en la zona del visible, el porcentaje de luz transmitida va de un 60% a un 90%, mientras que en la zona del UV el porcentaje varía entre un 50% y 95%. Específicamente, en la zona de pico de emisión del ZnO, en 3.27eV, el porcentaje es de 70%. Con este análisis, se puede asegurar que buena parte la radiación, que se llegue a emitir en la heterojuntura, podrá salir del dispositivo para luego ser detectada y medida. Cabe destacar que, con otras técnicas experimentales para la fabricación de contactos eléctricos transparentes, y quizás con otros materiales, sea posible aumentar el porcentaje de transmitancia del dispositivo, lo cual es un trabajo a futuro que escapa del tiempo requerido para esta tesis doctoral.

A un film de PEDOT:PSS y un film de PDOT:PSS+DMSO se le mide la curva de corriente en función del voltaje. Ambas curvas presentan un comportamiento óhmico, lo que nos permite afirmar que el contacto de Au es muy bueno. De un ajuste lineal, se obtiene la resistencia de los films y a partir de ella, la resistividad para cada caso: polímero PEDOT:PSS tiene una resistividad de  $13\Omega$ cm, y el PEDOT:PSS +DMSO tiene una resistividad de 0.014 $\Omega$ cm. ambos resultados están dentro del rango de valores esperados, como en los casos [49], [68], [69], e indican claramente el aumento de la conductividad en casi tres órdenes de magnitud gracias al agregado de DMSO al polímero, ya que este disolvente polar, con una constante dieléctrica grande, induce el efecto de cribado más fuerte entre los contraiones y los portadores de carga, lo que reduce la interacción de Coulomb entre el PEDOT, cargado positivamente, y los dopantes PSS, cargados negativamente. Este efecto de tamizado incrementa la velocidad de salto [49] y, el reordenamiento de las partículas conductoras del polímero crea una mejor vía para el transporte de carga en la película, aumentando la conductividad [58].

Del estudio de las curvas IV del polímero, a voltajes elevados, como se muestra en la figura IV.20, se observa que el perfil del polímero cambia a medida que los barridos de voltajes crecen en intensidad, pasando a ser cada vez más una muestra más resistiva (cambio de pendiente), llegando al caso extremo de un voltaje entre los 30V y 40V donde la resistencia aumenta notoriamente. Esta nueva resistencia se mantiene en ciclos posteriores, por lo cual el efecto producido no es reversible. Se atribuye este fenómeno a una degradación del polímero como consecuencia de temperaturas elevadas que se generaron en el material debido a las corrientes eléctricas que lo atravesaron cuando se aplicaba el elevado potencial. Existen varios trabajos donde se estudiaron los efectos de altas temperaturas en el PEDOT:PSS y en la disminución de su conductividad: se considera que este material, que es constituido por granos conductores (PEDOT) embebidos en une matriz aislante (PSS), la degradación térmica puede ser considerada como un proceso de corrosión donde el tamaño de los granos es reducido y consecuentemente la distancia entre ellos cambia incrementando la barrera potencial para el transporte del polarón entre granos[70].

A partir de la medición de la conductancia en función de la temperatura se realiza el estudio del transporte de las cargas en el polímero. Del perfil de la curva de la figura IV.21 se concluye que en ese rango de temperaturas, el polímero se comporta como un semiconductor [71], por lo que no está mal hablar de "*gap*" energético entre los niveles HOMO y LUMO del polímero, cuando se realice un modelo de bandas de energía. Se realiza un ajuste teoría de Mott, indicando la presencia de varios niveles energéticos presentes dentro del gap que sirven de "camino para que el electrón se trasporte ante una diferencia de potencial aplicada, es decir, en este modelo, el hueco se mueve de un estado localizado a otro cercano, con diferente energía, mediante saltos [72]. La forma general de la conductividad ( $\sigma$ ) en función de la temperatura (T), que sale de este modelo, es:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{l+D}}\right]$$

donde  $\sigma_0$  es el valor límite de la conductividad e una temperatura infinita, T₀ es la temperatura característica, la que está relacionada con la longitud de localización y con la densidad de estados energéticos, y 1/1+D =  $\alpha$ , es el coeficiente relacionado con la dimensionalidad del proceso de transporte (D= 1, 2 o 3).

Variando entre los valores de D, se observa que se tiene un comportamiento lineal, en el rango de temperaturas altas, cuando se grafica log  $\sigma$  vs. T^{-1/2}, es decir, cuando D = 1 o  $\alpha$  = 1/2. Realizando un ajuste lineal, en el gráfico, se obtiene una pendiente que lleva a obtener el valor de T₀= 2317K, la cual puede ser interpretada como una temperatura asociada a una energía efectiva de separación (kT₀=0.20 eV) entre estados localizados, debido al desorden [49].

Una vez estudiados los materiales p, i y n de las heterojunturas por separado, se procede con el armado de los dispositivos electroluminiscentes. El recubrimiento de la superficie con NHs de ZnO o NHs de ZnO/MgO con el polímero llevó, luego de una serie de ensayos y modificaciones, a un recubrimiento conformal, con un espesor del polímero adecuado, en el sentido de que el mismo no acumula tensiones que puedan llevar a una separación del polímero de la superficie del semiconductor/aislante. Gracias a las imágenes SEM de la figura VI.11, se observa que el polímero se adhiere en forma exitosa al material nanoestructurado, como se ha reportado anteriormente [41],[42].

Cuando se arman los dispositivos, y se establecen las configuraciones experimentales (figuras IV.10 y IV.11) se procede a la medición de las curvas corriente-voltaje, con voltaje continuo y en un ambiente en oscuro. Para la muestra p-n, p-PEDOT:PSS/n-ZnO, el perfil de la corriente en función de voltaje (voltajes bajos, figura IV.24), presenta un comportamiento asimétrico para ambas polarizaciones, no llegando a ser rectificante. Por el contrario, en el caso del dispositivo p-i-n, p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO, la curva de la corriente en función del voltaje, figura IV.26, presenta claramente un comportamiento rectificante.

Una comparación de las curvas IV, en la polarización directa, de ambos dispositivos, se hace en la figura IV.30. Se observa que la juntura p-n es menos resistiva que la juntura con capa intermedia de MgO aislante, ya que para iguales voltajes, alcanza mayores valores de corriente. Además, se observa claramente los voltajes umbrales de cada dispositivo: en el caso del p-PEDOT:PSS/n-ZnO el valor es de 0.5V y para el p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO es de 1.5V, aproximadamente, indicando una diferencia en la barrera que deben de cruzar las cargas para pasar de una zona de la juntura a la otra.



Figura IV.30: Curvas I-V, polarización directa, de heteroestructuras p-n y p-i-n, basadas en NHs de ZnO.

Los valores experimentales de la curva corriente-voltaje son graficados en escala log(I) log(V) en la región de polarización directa, como se muestra en las figuras IV.31 y IV.32, para los dispositivos p-n y p-i-n, respectivamente. Este gráfico ayuda a observar los cambios en el perfil de la curva, y determinar las diferentes regiones donde la dependencia de la corriente con respecto al voltaje, cambian. Esto se basa en los estudios realizados en curvas I-V de varias heterojunturas que generan EL, tales como[73]–[75].

En ambos casos, se observan cambios en la curvatura de la gráfica log(I) vs log(V) a medida que el voltaje aumenta, pudiéndose distinguir dos o más perfiles diferentes. En el caso del sistema p-PEDOT:PSS/n-ZnO, figura IV.31, se diferencian dos regiones: para voltajes bajos, con V< 0.8V, la corriente incrementa exponencialmente acorde a  $I \propto \exp(\alpha V)$ , comportamiento que se atribuye a un mecanismo de recombinación-tunneling [75], y que es usualmente observado en diodos p-n con gap de gran energía [75], [76]. A partir del ajuste de la curva experimental en esta región, se encuentra un valor para  $\alpha$  de 2,59 V⁻¹. Para voltajes V> 0.8V, el incremento de la corriente se da como  $I \propto V^2$ , la cual es atribuida a la conducción de corriente limitada por carga espacial, SCLC (por sus siglas en inglés "space-charge-limited current conduction"), y la cual se da en diodos de semiconductores de band gap grande con inyección de un solo tipo de carga [74].



Figura IV.31: Gráfico log-log de corriente en función del voltaje para el sistema p-n: se observan dos ajustes para diferentes zonas de voltaje.

En el caso del sistema p-PEDOT:PSS /i-MgO/ n-ZnO, figura IV.32, se pueden diferencia tres regiones: para voltajes bajos, con V< 1,5V, la corriente también incrementa exponencialmente acorde a  $I \propto \exp(\alpha V)$ , con un  $\alpha$  de 2,02 V⁻¹ y para voltajes V> 1,79V, el incremento de la corriente se da como  $I \propto V^2$ , también debida a la conducción SCLC.

En la zona central, 1,3V < V < 1,8V, se observa un aumento de la corriente de dos órdenes de magnitud. Debido a que en esta zona no hay puntos experimentales medidos entre los puntos extremos de esta región, no se llega a realizar un ajuste.



Figura IV.32: Gráfico log-log de corriente en función del voltaje para el sistema p-i-n: se observan dos ajustes para diferentes zonas de voltaje.

Ambas curvas IV, a corrientes grandes, comienzan a desviarse de la linealidad debido a la presencia de resistencias en serie  $R_s$ , como en [77], donde se considera que un diodo real se puede representar por un diodo ideal más resistencias en serie, tal que  $V = V_d + I.R_s$ , con lo que la expresión del diodo ideal I=I₀. [exp (qV_d/nkT)-1] queda como como I = I₀ [exp (q(V-I.R_s)/nkT)-1]. Si se considera además la conductancia del diodo como G_d =dI/dV = q.I.(1-R_s.G_d)/n.k.T, y acomodamos, se tiene I/G_d = n.k.T/q + I.R_s, ajuste del cual la pendiente da el valor de R_s, y la ordenada al origen proporciona el valor de n.k.T/q. De esta manera, mediante el uso de gráficas I/G_d = I/(dI/dV) en función de la corriente I, y de su ajuste lineal, se logra obtener los valores R_s y n, que caracterizan a las heteroestructuras en estudio.

En la figura IV.33 se grafica I/(dI/dV) vs. I, correspondiente a los valores experimentales de corriente vs. voltaje del sistema p-PEDOT:PSS/n-ZnO. De la pendiente se obtiene una resistencia R_s de ~10k $\Omega$ , y de la ordenada al origen, considerando un kT=0.025eV, se tiene n= 3,76. De la figura IV.34, que muestra la gráfica I/(dI/dV) vs. I para el sistema p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO, se tiene una R_s ≈ 140k $\Omega$ , y un factor ideal de n = 1,64.



Figura IV.33: Variación de la relación I/(dI/dV) en función de la corriente I, para el dispositivo formado por p-PEDOT:PSS/n-ZnO..



Figura IV.34: Variación de la relación I/(dI/dV) en función de la corriente I, para el dispositivo formado por p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO.

El factor ideal de la heterojuntura p-n presenta un valor similar a los ya reportados en otros casos de films de ZnO con PEDOT:PSS [78], y con otros polímeros aceptores [79] y [80]. De acuerdo al modelo de Sah-Noyce-Shockley [81], el valor del factor ideal se espera que se encuentre entre 1 a bajos voltajes, correspondiente a una corriente limitada por difusión, y el valor 2 para voltajes altos, correspondiente a corriente limitada por recombinación. En nuestro dispositivo, el valor de n (3.76) está fuera de este rango, indicando que el dispositivo p-PEDOT:PSS/n-ZnO se desvía del comportamiento ideal de un diodo, lo cual puede deberse a la presencia de estados superficiales del ZnO, los cuales proveen de diferentes estados energéticos dentro del gap, que llevan a la generación de nuevos caminos para la corriente [82]. Estos defectos superficiales se encuentran en nuestros NHs de ZnO como se los pudo observar y analizar a partir de los espectros de fotoluminiscencia de la figura IV.13 de este capítulo. Además, es muy probable la existencia de otros defectos que no son luminiscentes.

Para el caso del dispositivo con la capa intermedia de MgO, el valor de n de 1.64, se encuentra entre los valores extremos del modelo presentado en [81], y por lo tanto se puede decir que presenta un comportamiento esperado para una juntura diodo, resultado que ya se esperaba debido a los diferentes análisis realizados a la curva IV de este dispositivo. Se puede atribuir esta mejora a la presencia de la capa de MgO, la cual como se vio, elimina los efectos de los estados energéticos debido a defectos superficiales del ZnO, por lo visto a través de un mecanismo de pasivación que remueve estos estados y los canales de conducción superficial asociados a ellos. La resistencia  $R_s$  de este dispositivo, lo cual es esperado debido a que esta resistencia incrementa con la presencia de la capa de MgO, y de su grosor, ya que actúa como barrera de potencia para electrones y huecos. Esto también fue estudiado en otras heteroestructuras donde el MgO actúa de capa aislante, como es el caso del trabajo de Jung et al. [39], donde además el valor de  $R_s$  encontrado para una capa de 9nm de MgO, en una juntura n-ZnO/i-MgO/p-Si, fue de 150k $\Omega$ , es decir muy cercano al valor de 140 k $\Omega$  encontrado en esta Tesis con una capa de 10nm de MgO.

Existen algunas diferencias entre las condiciones necesarias para encontrar la EL en nuestros dispositivos y las que se emplearon para otras heteroestructuras similares, y las mismas se deben principalmente a que las heterojunturas que proponemos presentan una mayor área de contacto entre los materiales tipo n y tipo p: esta área corresponde a toda la superficie expuesta de los NHs de ZnO (que se puede simular como un cilindro) y el área de la base de ZnO que rodea al NH. Realizando los cálculos correspondientes, se tiene un área de la heterojuntura de aproximadamente  $4x10^{-2}$ cm² y considerando una corriente de 2,5mA (que es donde se consiguió EL), tenemos una densidad de corriente de  $5x10^{-2}$  A/cm². Esta densidad de corriente se la puede comparar con la empleada en otros dispositivos: como por ejemplo el trabajo de Chang et al. [83] donde para una heterojuntura, cuya área de unión se da en las puntas cilíndricas de NHs de ZnO (de mayor diámetro que los nuestros) presentan una EL a una densidad de corriente de 6 A/cm², mientras que el sistema de un único NH en contacto con el PEDOT:PSS, del trabajo de Yang et al. [84], la densidad de corriente calculada es de

 $7x10^2$  A/cm². en ambos ejemplos, la corriente varía entre 0,1 y 10 mA obtenidas a volates entre 5 y 20V. en nuestro caso, la EL se obtuvo a 2,5mA pero con tensiones mayores, dependiendo del dispositivo analizado. Todo esto nos indica que en nuestro sistema, al tener más área de juntura la corriente es menor por unidad de área similares voltajes a los de los trabajos citados, y que por lo tanto, para generar mayor EL se debería de lograr una mayor densidad de corriente para los mismos voltaje. Esto se pude lograr, como una solución inicial, disminuyendo el tamaño del dispositivo, lo cual requiere nuevas herramientas tecnológicas para su manipuleo y fabricación, lo cual no se llegó a hacer en esta tesis.

En la figura IV.29 se mostraron los resultados de la electroluminiscencia obtenida para ambos dispositivos. Para el dispositivo p-PEDOT:PSS/n-ZnO se observan dos picos principales, en la zona del UV y en la zona del visible. Ambos picos son anchos llegando a conectarse. El pico visible es comparable en intensidad al del UV, lo cual muestra la presencia de una gran cantidad de estados profundosdebido a defectos del ZnO (los cuales dominan también la FL). Tampoco se puede descartar la presencia de estados generados en la interfaz entre el PEDOT y el ZnO, que puedan intervenir en el proceso de recombinación. y generar luminiscencia a una energía menor que el gap del semiconductor, lo cual también puede estar influyendo en el ancho del pico UV[87][35]. El ancho del pico de UV en los espectros de EL es mucho más ancho que el observado en el espectro de FL, pero es comparable con los observados en otros dispositivos electroluminiscentes de ZnO.

En el caso del dispositivo construido con p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO, la EL en el visible no se observa, y solo se tiene un pico en el UV. Esto es debido a la supresión de los defectos superficiales del ZnO cuando fue recubierto con la capa de MgO, eliminando la posibilidad de que el electrón o hueco llegue a ocupar esos estados de los que luego realizaría la recombinación radiativa. A pesar de ello, el pico en el UV sigue siendo ancho en comparación con el ancho del pico UV de la PL del sistema, que se muestra en líneas punteadas en la figura IV.29, a pesar que ahora la interfaz del ZnO ya no es compartida con el polímero sino con el aislante MgO. Esto lleva a pensar que el ancho de los picos de EL no está dominado por estados específicos de la interfaz química, sino por factores relacionados con propiedades no uniformes de la capa de depleción en la región n de la juntura, la cual comprende las paredes de los NHs, sus puntas, y los "valles" entre NHs, donde el PEDOT:PSS hace contacto con la capa base de ZnO. Otros mecanismos a considerar son inhomogeneidades del campo eléctrico y por lo tanto del doblamiento de bandas en las distintas regiones de la juntura, y por último luminiscencia de electrones calientes ("hot electrons") que podrían ser generados a altas corrientes como resultado de ionización por impacto. Por último, Otra posibilidad sería la de una emisión debida a la recombinación de electrones del ZnO con los huecos del polímero pero en la zona del PEDOT:PSS, es decir en el otro lado de la interfaz, lo cual podría generar fotones con energías intermedias entre el gap del PEDOT:PSS (de 2eV aprox.) y el gap del ZnO (de 3,34eV). Pero debe de considerarse que el polímero que se empleó en este trabajo no presenta espectro de FL, el cual fue medido experimentalmente en un film de PEDOT:PSS sobre vidrio, a temperatura ambiente, y lo cual también es esperado según lo reportado en otras publicaciones [64], [88].

Los espectros EL en comparación con los espectros de FL de los dispositivos, presentan corrimientos hacia el rojo ("red shift"), lo cual se observa en varios espectros de EL, [28] [36] [89] [90], y se atribuye al aumento de temperatura debido a la corriente eléctrica circulante en el sistema. Además, los espectros de EL tuvieron una intensidad menor a la intensidad de los espectros de FL, lo cual se espera pues en la FL los electrones son excitados para luego recombinar con sus pares huecos que dejaron en la banda de valencia, o en trampas dentro del gap, y como la densidad de estos electrones es alta la luminiscencia tiene una gran intensidad. En el caso de la EL, los electrones disponibles para las recombinaciones son los que están en la banda de conducción debido a una excitación térmica, y los huecos disponibles son aquellos que logran pasar la barrera de la interface para encontrarse espacialmente con los electrones. Estas densidades de electrones y de huecos son diferentes entre sí y además, son bajas. Para obtener una buena señal, se podría tratar de dopar más a ambos materiales, al ZnO y al PEDOT, para que a iguales voltajes de trabajo, se obtenga mayor inyección de portadores. Para el caso del polímero, existen otros tipos de PEDOT:PSS con diferentes concentraciones de portadores, que son comerciales y se podrían probar [91], mientras que para los NHs de ZnO, cuyo dopaje intrínseco varía entre 5e17 y 1e18 1/cm³ [92], se pueden dopar tipo n según lo ya discutido en la introducción de este capítulo.

Los espectros de EL que se muestran en la figura IV.29 se obtuvieron a una corriente directa  $\approx 2,5$ mA, la cual se obtuvo a los 25V aprox. en el dispositivo p-n, y a 33V aprox. para el caso del dispositivo p-i-n. Debido a que el polímero, no puede soportar voltajes elevados ya que se degrada por efectos térmicos, como ya se vio en su estudio eléctrico, no se logró hacer barridos de voltajes mayores en los dispositivos ya que los mismos se degradaban y se volvían más resistivos. La relación entre la degradación del polímero y la degradación del dispositivo se presenta casos, por ejemplo en dispositivos OLED[93].

De esta manera, considerando los diferentes comportamientos eléctricos y optoeléctricos de las muestras podemos considerar un modelo de las bandas de energía de ambos sistemas para realizar la explicación de lo que sucede experimentalmente (figura IV.35). Para ello consideramos: la alineación según la teoría de Anderson [94], donde el nivel de referencia de energía cero al vacío es alineado para los materiales de la heteroestructura y se consideran: las siguientes funciones de trabajo:  $W_{AI}$ = 4,06eV,  $W_{Au}$  = 5,1eV, las siguientes afinidades electrónicas:  $\chi_{ZnO}$ = 4,5eV[95],  $\chi_{MgO}$ = 0,8eV [96],  $\chi_{PEDOT}$ = 3,5eV [44],  $\chi_{Si}$  = 4,05eV[1], y las siguientes energías de gap Eg_{ZnO} = 3.4eV, Eg_{MgO} = 7,8eV[97], (E_{LUMO} – E_{HOMO}) PEDOT= 1,7eV [44], E_{Si}= 1,12eV[1]. En la figura IV.35 se representan los diagramas de energía del sistema n-ZnO/p-PEDOT:PSS y del dispositivo n-ZnO/i-MgO/p-PEDOT:PSS. En **a**) y d) se muestra el alineamiento de los niveles energéticos de las bandas de los materiales involucrados en cada heteroestructura, en **b**) **y e**) se observa la juntura p-n y p-i-n, respectivamente, en equilibrio, y en **c**) **y f**) cuando se le aplica un voltaje en polarización directa.



Figura IV.35: Diagrama de energía de los dispositivos p-n (a) y p-i-n (d), y modelados de bandas en equilibrio (b y e) y bajo voltaje en polarización directa (c y f).

En el equilibrio, se puede ver que se establece naturalmente una barrera entre ambos materiales ya que poseen bandas de conducción (BC) y de valencia (BV) con diferentes valores energéticos: en la banda de conducción existe una barrera para los electrones del ZnO de 1eV, mientras que la banda de valencia presenta una barrera para los huecos del polímero de 2,6eV. Cuando se aplica un voltaje en polarización directa, los electrones del ZnO se moverán hacia la interfaz, y de igual manera, en dirección opuesta los huecos se desplazarán a la misma interfaz. En esa zona los electrones se acumularán debido a la barrera potencial existente. De igual manera lo harán los huecos. Pero para que exista una zona de recombinación en el ZnO, que es nuestro material "emisor" en este dispositivo, es necesario que los huecos atraviesen la barrera y pasen a la zona de la BV del ZnO. Para ello se aplica un potencial externo más grande que genere un doblamiento de bandas, y hace que el espesor de la barrera disminuya permitiendo que las cargas pasen a través de ella. A potenciales bajos, y como uno de los resultados del análisis de las curvas IV, el proceso de transporte de las cargas puede darse por medio de "tunneling - recombinación", y a voltajes altos por el mecanismo SCLC. Pero esto sucede para ambas cargas, es decir, tanto el hueco como el electrón pasan de un material a otro, y entonces la recombinación radiativa de las cargas se da en la zona del ZnO pero con una baja eficiencia, debido a que pocos electrones participan de la misma.

Cuando se utiliza un material intermedio, como una capa intermedia de MgO, los diagramas de bandas pueden analizarse mediante las figuras IV.35 d), e) y f). En d) se muestra el caso de las bandas en equilibrio, donde ahora las barreras de energía cambian de valor con respecto al sistema anterior: los electrones del ZnO ven una barrera de 3,7eV mientras que los huecos ven una barrera de 3,4eV. Si bien, en ambos lados la barrera energética es grande, ahora, los electrones podrán acumularse, en cercanías de la juntura, con una mayor densidad que en el caso anterior, cuando se aplique un voltaje en polarización directa, figura f). Esto llevaría a una mayor intensidad en recombinación con los huecos que atraviesan la barrera por *tunneling* para generar EL.

## **IV.5** Conclusiones

Como aplicación electrofotónica inicial de esta tesis, se logró desarrollar por primera vez en el país junturas híbridas p-n y p-i-n para dispositivos LEDs de UV y visible, basados en NHs de ZnO y NHs core-shell de ZnO/MgO, con el empleo del polímero PEDOT:PSS como material tipo p. Este resultado fue de suma importancia para el Proyecto FONARSEC de la UNT con el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) y Empresas Privadas TICs 2010 0002 "Plataforma Tecnológica de Circuitos Integrados y Encapsulados para Iluminación más Eficiente", ya que el proyecto busca impulsar el desarrollo regional tecnológico en nuevos materiales para la iluminación.
Los NHs fueron crecidos en sustratos de n-Si en cuya base se depositó una capa de Al como contacto eléctrico inferior, conformando así la parte n (n-i) de la heterojuntura. Luego por técnica de sping coating, se recubrieron las muestras con el polímero conductor PEDOT:PSSS, en cuya superficie luego se fabricó por sputtering una delgada capa de Au, y estableciendo un ITO por presión, se conformó la parte p del dispositivo.

De las caracterizaciones iniciales, el los NHs de ZnO presentaban muchas más FL en el visible que en el UV, y los NHs de ZnO/MgO presentaban un intenso pico de FL en el UV y casi nada en el visible, debido al fenómeno de pasivación discutido anteriormente en al capítulo 3. Por su lado, el polímero no presenta FL, lo cual es esperado, y entonces esto indica inicialmente que el material emisor en esta heterojuntura es el semiconductor ZnO. Del estudio realizado al polímero solo, se observa que el mismo en conjunto con los contactos eléctricos superiores propuestos presenta una transmitancia aceptable tanto en la zona del UV como en la visible, sugiriendo la posibilidad de poder medir una señal de EL del dispositivo. Además, se observó en las curvas I-V que el polímero comienza a degradarse en voltajes elevados, de unos 30V debido al aumento de temperatura del sistema. Algo que ya se vio en este tipo de materiales. Por lo tanto esta característica del material tipo p nos limita el voltaje de trabajo a la hora de buscar EL.

Las primeras caracterizaciones del dispositivo se hicieron mediante curvas I-V en aire y a temperatura ambiente, con barridos en voltaje en valores bajos. Se observó que para el caso de la juntura p-n, p-PEDOT:PSS /n-ZnO, la curva no es del todo rectificante mientras que el sistema p-in, p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO, presenta un comportamiento claramente rectificante. Luego, de las curvas de EL de cada dispositivo, se observa que para la juntura p-n la emisión en baja y con bandas en el UV y en el visible, mientras que para la juntura p-i-n, la emisión es solo en el UV con una intensidad mayor. De todo esto y considerando los diferentes asjustes realizados a las curvas I-V, se llega a proponer unos modelos de bandas de energía donde se atribuye que la EL en la heterojuntura p-i-n es mejor en intensidad y solo presenta un pico centrado en el UV por la simple presencia de la capa de MgO en la interfaz entre ambos materiales n y p. Esta capa aislante en primer lugar pasiva los defectos propios del ZnO impidiendo que existan caminos de recombinación que emitan en el visible, y por otro lado, la altura de la barrera que esta capa establece para los electrones del ZnO, hace que el paso de los mismos hacia la parte p se complique, y entonces al acumularse ahora en la interfaz una buena cantidad de ellos, la recombinación radiativa de banda a banda se da con mayor probabilidad. De esta manera, el dispositivo p-i-n presenta una mejor performance, la cual puede ser mejorada si se realizan mejoras en la parte tecnológica del dispositivo y si ambos materiales n y p presentarán una mayor densidad de dopaje, lo cual llevaría a conseguir EL a voltajes menores.

## Bibliografía Capítulo IV

- [1] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semicondcutor Devices*. .
- [2] B. Of and L. E. D. Lights, "Importance of led lights and bulbs."
- [3] B. G. Streetman and S. K. Banerjee, "Solid State Electronic Devices," 2016.
- [4] U. Lafont, H. Van Zeijl, and S. Van Der Zwaag, "Increasing the reliability of solid state lighting systems via self-healing approaches : A review," *Microelectron. Reliab.*, vol. 52, no. 1, pp. 71–89, 2012.
- [5] Y. Choi, J. Kang, D. Hwang, and S. Park, "Recent Advances in ZnO-Based Light-Emitting Diodes," vol. 57, no. 1, pp. 26–41, 2010.
- [6] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, "A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 1, pp. 1–6, 2009.
- [7] W. Liu *et al.*, "Blue-yellow ZnO homostructural light-emitting diode realized by metalorganic chemical vapor deposition technique," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 9, pp. 91–94, 2006.
- [8] D. Seghier and H. P. Gislason, "Shallow and deep donors in n-type ZnO characterized by admittance spectroscopy," J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 19, no. 8–9, pp. 687–691, 2008.
- [9] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 403, no. 1996, p. 403, 1995.
- [10] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, "Residual Native Shallow Donor in ZnO," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 12, pp. 2552–2555, 1999.
- [11] K. K. Kim *et al.*, "High electron concentration and mobility in Al-doped n -Z nO epilayer achieved via dopant activation using rapid-thermal annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 6, 2005.
- [12] M.-S. Oh, D.-K. Hwang, D.-J. Seong, H.-S. Hwang, S.-J. Park, and E. Do Kim, "Improvement of Characteristics of Ga-Doped ZnO Grown by Pulsed Laser Deposition Using Plasma-Enhanced Oxygen Radicals," J. Electrochem. Soc., vol. 155, no. 9, p. D599, 2008.
- [13] N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, and Y. Shigesato, "Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 1, pp. 99–103, 2006.
- [14] C. G. Van De Walle, "Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 5, pp. 1012–1015, 2000.
- [15] M. S. Oh, D. K. Hwang, J. H. Lim, Y. S. Choi, and S. J. Park, "Current-driven hydrogen incorporation in zinc oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 21, pp. 14–17, 2007.
- [16] R. G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors," MRS Bull., vol. 25, no. 8, pp. 52–57, 2000.
- [17] E. Chikoidze, M. Modreanu, V. Sallet, O. Gorochov, and P. Galtier, "Electrical properties of chlorinedoped ZnO thin films grown by MOCVD," *Phys. Status Solidi A-applications Mater. Sci.*, vol. 205, no.

7, pp. 1575–1579, 2008.

- [18] J. G. Lu *et al.*, "Control of p- and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 11, pp. 1–3, 2006.
- [19] Y. Kanai, "Admittance spectroscopy of cu-doped zno crystals," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, no. 4, pp. 703–707, 1991.
- [20] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals.pdf," vol. 1426.
- [21] T. American and A. Society, "Received 1998 March 9; accepted 1998 December 29," vol. 20, pp. 78– 91, 1999.
- [22] T. Aoki, Y. Hatanaka, and D. C. Look, "ZnO diode fabricated by excimer-laser doping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 22, pp. 3257–3258, 2000.
- [23] P. Wang *et al.*, "As-doped p-type ZnO films by sputtering and thermal diffusion process," J. Appl. Phys., vol. 100, no. 4, 2006.
- [24] X. H. Pan *et al.*, "Optical properties of antimony-doped p-type ZnO films fabricated by pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 11, pp. 1–3, 2009.
- [25] B. Xiang *et al.*, "Rational synthesis of p-type zinc oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 323–328, 2007.
- [26] D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Yasan, K. Minder, P. Kung, and M. Razeghi, "Electroluminescence at 375 nm from a ZnO/GaN:Mg/c-Al2O3 heterojunction light emitting diode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 14, p. 141918, 2006.
- [27] T. P. Yang *et al.*, "Room temperature electroluminescence from the n-ZnO/p-GaN heterojunction device grown by MOCVD," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 12, pp. 3614–3620, 2008.
- [28] Y. I. Alivov *et al.*, "Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaN heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 23, pp. 4719–4721, 2003.
- [29] T. Ohashi, K. Yamamoto, A. Nakamura, and J. Temmyo, "Red emission from ZnO-based double heterojunction diode," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 4 PART 2, pp. 2961–2964, 2008.
- [30] A. Osinsky *et al.*, "MgZnO/AlGaN heterostructure light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 19, p. 4272, 2004.
- [31] J. L. O'Brien, "Optical Quantum Computing," Science (80-. )., vol. 318, no. 5856, pp. 1567–1570, 2007.
- [32] G. T. Kennedy *et al.*, "Fluorescence lifetime imaging using light emitting diodes," J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 41, no. 9, p. 94012, 2008.
- [33] V. Zwiller, T. Aichele, and O. Benson, "Quantum optics with single quantum dot devices," New J. Phys., vol. 6, pp. 1–23, 2004.
- [34] E. Summary, "Nanomechanics and Nanoelectronics : Molecule-Size Machines," no. 11, 2004.
- [35] M. Chen, C. Pan, T. Zhang, X. Li, R. Liang, and Z. L. Wang, "Tuning Light Emission of a Pressure-Sensitive Silicon/ZnO Nanowires Heterostructure Matrix through Piezo-phototronic Effects," ACS Nano, 2016.

- [36] X. Yang et al., "Intense electroluminescence from ZnO nanowires."
- [37] X. Fang *et al.*, "Ultraviolet Electroluminescence from ZnS@ZnO Core-Shell Nanowires/p-GaN Introduced by Exciton Localization," ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016.
- [38] F. Gao *et al.*, "Ultraviolet electroluminescence from Au-ZnO nanowire Schottky type light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, 2016.
- [39] B. O. Jung, J. H. Lee, J. Y. Lee, J. H. Kim, and H. K. Cho, "High-Purity Ultraviolet Electroluminescence from n-ZnO Nanowires/p + -Si Heterostructure LEDs with i-MgO Film as Carrier Control Layer," J. *Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 2, pp. 102–106, 2012.
- [40] X. W. Sun, J. Z. Huang, J. X. Wang, and Z. Xu, "LETTERS A ZnO Nanorod Inorganic / Organic Heterostructure Light-Emitting Diode Emitting at 342 nm," no. device C, pp. 2–6, 2008.
- [41] R. Könenkamp, R. C. Word, and C. Schlegel, "Vertical nanowire light-emitting diode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 24, pp. 6004–6006, 2004.
- [42] C. Y. Chang *et al.*, "Electroluminescence from ZnO nanowire/polymer composite p-n junction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, pp. 23–25, 2006.
- [43] A. El-Shaer et al., "Hybrid LEDs based on ZnO-nanowire arrays," Phys. Status Solidi Basic Res., 2010.
- [44] Q. Yang, Y. Liu, C. Pan, J. Chen, X. Wen, and Z. L. Wang, "Largely enhanced efficiency in ZnO nanowire/p-polymer hybridized inorganic/organic ultravipiezoolet light-emitting diode by -phototronic effect," *Nano Lett.*, 2013.
- [45] R. Holze, "G. Inzelt: Conducting Polymers," J. Appl. Electrochem., vol. 39, no. 6, pp. 953–954, 2009.
- [46] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, and V. M. Mirsky, "Conducting polymers in chemical sensors and arrays," Anal. Chim. Acta, vol. 614, no. 1, pp. 1–26, 2008.
- [47] B. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Its Derivatives : Past, Present, and Future **," pp. 481–494, 2000.
- [48] A. M. Nardes, On the conductivity of PEDOT: PSS thin films. 2007.
- [49] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, "Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents," *Synth. Met.*, vol. 126, no. 2–3, pp. 311–316, 2002.
- [50] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, "Research progress on a novel conductive polymer — poly (3, 4-," vol. 12023.
- [51] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, N. Paliatsas, K. Emmanouil, and S. A. Choulis, "Conductivity Degradation Study of PEDOT : PSS Films under Heat Treatment in Helium and Atmospheric Air," vol. 2012, no. January, pp. 7–11, 2012.
- [52] H. Yan and H. Okuzaki, "Effect of solvent on PEDOT / PSS nanometer-scaled thin films : XPS and STEM / AFM studies," vol. 159, pp. 2225–2228, 2009.
- [53] S. Park, S. J. Tark, and D. Kim, "Effect of sorbitol doping in PEDOT : PSS on the electrical performance of organic photovoltaic devices," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 6, pp. 1299–1301, 2011.
- [54] Q. Liu *et al.*, "ethylenedioxythiophene ): poly ( styrenesulfonic acid ) and its effect on the photovoltaic performance of crystalline silicon / organic heterojunction solar cells Optical anisotropy in solvent-

modified poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene," vol. 103514, no. 2007, 2016.

- [55] J. Ouyang, Q. Xu, C. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, "On the mechanism of conductivity enhancement in through solvent treatment," vol. 45, pp. 8443–8450, 2004.
- [56] M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, and Z. Bao, "Highly Conductive and Transparent PEDOT : PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes," pp. 421–428, 2012.
- [57] U. Irvine, "Cleaning Procedures for Silicon Wafers," no. Di, pp. 2–5, 2010.
- [58] C. S. Pathak, J. P. Singh, and R. Singh, "Effect of dimethyl sulfoxide on the electrical properties of PEDOT : PSS / n -Si heterojunction diodes," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 4, pp. 528–534, 2015.
- [59] L. E. Scriven, "DIP COATING AND SPIN COATING," vol. 121, pp. 717–729.
- [60] "Conductive Polymers.".
- [61] UniversityColombia, "Spin Coat Theory," 2009.
- [62] M. A. Bartlett and M. D. Yan, "Photochemical immobilization of polymer thin films on solid substrates.," in ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2000, vol. 220, pp. U370--U371.
- [63] S. L. Matlow and E. L. Ralph, "Ohmic AluminumnType Silicon Contact," vol. 541, pp. 1–4, 1959.
- [64] C. Y. Chang *et al.*, "Electroluminescence from ZnO nanowire/polymer composite p-n junction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, pp. 1–4, 2006.
- [65] D.-K. Hwang *et al.*, "p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 22, pp. 222101-222101–3, 2005.
- [66] L. J. Mandalapu, Z. Yang, S. Chu, and J. L. Liu, "Ultraviolet emission from Sb-doped p -type ZnO based heterojunction light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 12, pp. 1–4, 2008.
- [67] C. P. Division, "Clevios TM ph," no. 81076786, pp. 1–2, 2010.
- [68] C. S. Pathak, J. P. Singh, and R. Singh, "Effect of dimethyl sulfoxide on the electrical properties of PEDOT : PSS / n -Si heterojunction diodes," vol. 15, pp. 528–534, 2015.
- [69] I. Cruz-cruz, M. Reyes-reyes, M. A. Aguilar-frutis, A. G. Rodriguez, and R. López-sandoval, "Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT : PSS thin films," vol. 160, pp. 1501–1506, 2010.
- [70] E. Vitoratos *et al.*, "Thermal degradation mechanisms of PEDOT : PSS," *Org. Electron.*, vol. 10, no. 1, pp. 61–66, 2009.
- [71] J. M. Chem, "PAPER PEDOT : PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer," pp. 4927–4936, 2011.
- [72] "Nevill F. Mott, Edward A. Davis-Electronic Processes in Non-Crystalline Materials-Oxford University Press (2012).pdf.crdownload.".
- [73] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, W. Liu, and S. M. Liu, "Electroluminescent and transport mechanisms of n-ZnO / p-Si heterojunctions Electroluminescent and transport mechanisms of n -ZnO / p -Si heterojunctions," vol. 182112, pp. 1–4, 2006.
- [74] D. C. Kim *et al.*, "Multidimensional ZnO light-emitting diode structures grown by metal organic chemical vapor deposition on p Si Multidimensional ZnO light-emitting diode structures grown by

metal organic chemical vapor deposition on p -Si," vol. 231901, no. 2007, pp. 2005–2008, 2013.

- [75] J. B. Fedison *et al.*, "Electrical characteristics of magnesium-doped gallium nitride junction diodes Electrical characteristics of magnesium-doped gallium nitride junction diodes," vol. 2841, no. 1998, pp. 20–23, 2012.
- [76] F Calle, "Analysis of the Visible and UV Electroluminescence in Homojunction GaN LED's," no. January 1998, 2016.
- [77] D. K. Schroder, Semiconductor material and device characterization. John Wiley & Sons, 2006.
- [78] B. K. Sharma, N. Khare, and S. Ahmad, "A ZnO/PEDOT:PSS based inorganic/organic hetrojunction," Solid State Commun., 2009.
- [79] S. Mridha and D. Basak, "ZnO/polyaniline based inorganic/organic hybrid structure: Electrical and photoconductivity properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, 2008.
- [80] S. Mridha and D. Basak, "ZnO/polyaniline based inorganic/organic hybrid structure: Electrical and photoconductivity properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, pp. 10–13, 2008.
- [81] W. S. Chih Tang Sah, Robert Noyce, "Carrier gneration and recombination in P-N Junctions an PN Junsctions Characteristics," *Proc. IRE*, vol. 45, no. 1, p. 1228, 1957.
- [82] W. Mönch, Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer, 2001.
- [83] C.-Y. Chang *et al.*, "Electroluminescence from ZnO nanowire/polymer composite p -n junction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 93, pp. 173503–34310, 2006.
- [84] Q. Yang, Y. Liu, C. Pan, J. Chen, X. Wen, and Z. L. Wang, "Largely Enhanced Efficiency in ZnO Nanowire/p-Polymer Hybridized Inorganic/Organic Ultraviolet Light-Emitting Diode by Piezo-Phototronic Effect," 2013.
- [85] R. Ko, R. C. Word, and M. Godinez, "Ultraviolet Electroluminescence from ZnO / Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes," *Nano*, pp. 2–5, 2008.
- [86] M. Willander *et al.*, "Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices," *Materials (Basel).*, vol. 3, no. 4, pp. 2643–2667, 2010.
- [87] Y. He, J. A. Wang, X. B. Chen, W. F. Zhang, X. Y. Zeng, and Q. W. Gu, "Blue electroluminescence nanodevice prototype based on vertical ZnO nanowire/polymer film on silicon substrate," J. Nanoparticle Res., 2010.
- [88] I. Cruz-Cruz, M. Reyes-Reyes, I. A. Rosales-Gallegos, A. Y. Gorbatchev, J. M. Flores-Camacho, and R. L??pez-Sandoval, "Visible Luminescence of Dedoped DBU-Treated PEDOT:PSS Films," J. Phys. Chem. C, vol. 119, no. 33, pp. 19305–19311, 2015.
- [89] S. K. Jha, O. Kutsay, I. Bello, and S. T. Lee, "ZnO nanorod based low turn-on voltage LEDs with wide electroluminescence spectra," J. Lumin., vol. 133, pp. 222–225, 2013.
- [90] X. Wang, "Electroluminescence of ZnO Nanowire / p-GaN Heterojunction Light Emitting Diodes," no. November 2016, pp. 2–6, 2009.
- [91] C. Conductivity, "Introduction to PEDOT Inherently Conductive ³/₄ High conductivity," 2005.
- [92] C. Y. Chen *et al.*, "Probing surface band bending of surface-engineered metal oxide nanowires," ACS Nano, vol. 6, no. 11, pp. 9366–9372, 2012.

- [93] X. Crispin *et al.*, "Stability of Poly (3, 4-ethylene dioxythiophene) Poly (styrene sulfonate): A Photoelectron Spectroscopy Study," pp. 2561–2583.
- [94] John H. Davies-, "The Physics of Low-dimensional Semiconductors_ An Introduction." -Cambridge University Press, 1997.
- [95] K. Jacobi, "Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces," vol. 141, pp. 109–125, 1984.
- [96] J. W. G. and G. H. RE. Thomas, "Low energy electron reflection (leer) and electron affinity of MgO," *Appl. Surf. Sci.* 5, vol. 5, 1980.
- [97] R. C. Whited, C. J. Flaten, W. C. Walker, S. Barbara, and K. The, "pp. 1903—1905, 1973.," vol. 13, pp. 1903–1905, 1973.

# Capítulo V

Aplicación Electro-fotónica 2: "Fabricación y Caracterización Optoeléctrica de un electrodo de celda solar, basado en NHs de ZnO sensibilizados con complejos de Ru y de Fe" En este trabajo se presenta la fabricación y caracterización de un electrodo para aplicación en celda solar, constituido con nanohilos (NHs) de ZnO que fueron sensibilizados por complejos de rutenio y de hierro.

El ZnO absorbe en el UV debido a su gap ancho de 3.37 eV, y por lo tanto si se lo quiere emplear como nuevo material semiconductor para la conversión de luz solar en corriente eléctrica se debe ampliar su espectro de absorción. Para ello, se propone utilizar nuevos complejos, con grupos de anclaje, que se adhieran a la superficie del ZnO y que los sensibilicen en la absorción de la luz en el visible.

En este capítulo, inicialmente se realiza un estudio de los materiales que actualmente se utilizan en la fabricación de electrodos para celdas solares basados en recubrimientos sensibilizantes, celdas del tipo DSSC (por sus siglas en inglés "dye-sensitized solar cell"), en films de semiconductores. Se aborda la problemática del empleo de nuevas arquitecturas de los semiconductores y de nuevos complejos sensibilizantes.

Posteriormente, se propone y se detalla la fabricación y caracterización óptica y eléctrica de los electrodos nanoestructurados: se describen tanto los NHs de ZnO como la síntesis y caracterización de nuevos complejos de rutenio y de hierro, que se generó en un grupo colaborador. Luego, a partir de espectros de fotoluminiscencia (FL), y de curvas de fotocorriente (FC), se plantea un modelo de bandas de energía del sistema en semiconductor - complejo amorfo, para explicar la transferencia electrónica entre ambos materiales, y determinar el tipo de complejo que sensibiliza mejor al ZnO, en la zona del visible.

### V.1 Introducción

La búsqueda de nuevas tecnologías de conversión de la energía solar en energía eléctrica en forma eficiente e innovadora y con bajos costos económicos y ambientales, hace que en la actualidad se estén explorando nuevos materiales con propiedades optoelectrónicas apropiadas a tal fin. En la actualidad, el silicio es el material más utilizado en la fabricación de las celdas solares comerciales (abarca casi el 90% del mercado) [1], pero presenta una desventaja importante: el costo de fabricación de una homojuntura p-n de Si ya no puede reducirse significativamente debido a las técnicas y procesos de fabricación. Su gran empleo se basa principalmente a que posee una energía de gap ( $E_g$ ) de 1,12eV, que permite conseguir la excitación de los electrones con cualquier longitud de onda del espectro electromagnético visible, aunque si el fotón es muy energético, esto lleva a la pérdida de energía por calentamiento de la celda. Otro problema con este material, y por lo que su eficiencia no supera el 25% (en el mejor de los casos), es que para que los fotones tengan gran probabilidad de ser absorbidos, la capa del material n debe ser gruesa, lo cual a su vez genera que los electrones se recombinen antes de llegar a los electrodos, y no aporten a la corriente [2], [3].

Una celda solar o celda fotovoltaica es un dispositivo eléctrico basado clásicamente en una juntura p-n semiconductora (homo o heterojuntura) que convierte la energía de la luz directamente en electricidad por el efecto fotovoltaico [4]. Es una forma de célula fotoeléctrica, que se define como un dispositivo cuyas características eléctricas, como corriente, voltaje o resistencia, varían cuando se expone a la luz.

- El funcionamiento de una célula fotovoltaica (PV) requiere 3 pasos básicos:
- 1)-La absorción de la luz y la generación de pares electrón-hueco o excitones.
- 2)-La separación de portadores de carga de tipos opuestos.
- 3)-La extracción por separado de los portadores a un circuito externo.

Los fotones solares con energía  $E_f$  llegan a la superficie de la celda solar y son absorbidos por los materiales semiconductores de la juntura p-n. Estos materiales pueden tener o no la misma energía de gap, ( $E_g$ ). La absorción se da cuando  $E_f > E_g$ . En este caso, los electrones generados en la zona p de la juntura se mueven hacia la zona n debido a la caída de potencial para electrones que se da en la zona de agotamiento (*depletion*) de la juntura (ver figura V.1), y los huecos quedan en la zona p. Si se absorbe la luz en el semiconductor tipo n, los electrones generados quedan en la zona n, pero los huecos generados se mueven hacia la zona p debido al cambio de potencial en la zona de agotamiento. Esta separación y movimiento de cargas generan una corriente eléctrica [5].



Figura V.1: Diagrama de bandas de energía de una juntura p-n cuando se le incide luz [5].

Las celdas solares se pueden encontrar como film delgado fabricadas mediante el depósito de una o más capas delgadas de material fotovoltaico en un sustrato. El rango de espesor de estas capas es muy amplio y varía desde unos pocos <u>nanómetros</u> a decenas de micrómetros.

Pero como ya se dijo anteriormente, nuevas tecnologías fueron desarrollándose con el objetivo de conseguir mejores rendimientos y bajos costos de producción. Es por ello que aparte de esta primera generación de celdas solares, podemos hablar de otras dos más.

En la segunda generación de celdas solares se incluye films delgados de Si amorfo (a-Si), celdas solares de cadmio telurio/cadmio sulfuro (CdTe/CdS), y celdas solares de selenurio de indio - galio cobre (CIGS). En la tercera generación de celdas solares se pueden encontrar aquellas basadas en nanocristales, en polímeros y en colorantes sensibilizadores sintéticos [6].

Dentro de este último grupo de celdas solares se encuentran las del tipo Grätzel, también llamadas DSSC (del inglés *dye-sensitized solar cell*): estas celdas solares producen electricidad mediante un principio foto-electroquímico, cambiando la energía lumínica en energía eléctrica [7]. Son celdas solares de bajo costo y se conforman de un semiconductor formado entre un ánodo fotosensible y un electrolito (ver figura V.2). La celda tiene propiedades bastante atractivas ya que además de ser de bajo costo, es muy fácil de crear, semiflexible, semitransparente o incluso transparente totalmente en aquellas diseñadas últimamente. En la práctica, el uso de esta celda muestra ciertos inconvenientes como son el desgaste del electrolito o el ánodo en el uso a ciertas condiciones ambientales. Sin embargo, aunque su eficiencia de conversión de energía es menor que la de los paneles solares basados en silicio, estos presentan una mejora en cuestión de precio de fabricación, por lo que se convierte en un mejor candidato de distribución en masa. En la Unión Europea se busca hacer uso mayoritario de este tipo de energías renovables para el 2020 [8].



Figura V.2: Celda Solar tipo DSSC [7].

En una celda DSSC, el funcionamiento se puede resumir en las siguientes etapas [9]:

1) El fotón incidente es absorbido por las moléculas del complejo sensibilizador que fueron adsorbidos previamente en la superficie del semiconductor.

2) Los sensibilizadores son excitados desde el estado fundamental (S) al estado excitado (S*).
Los electrones que llegan a este último nivel de energía son inyectados en la banda de conducción (BC) del semiconductor (electrodo), esto resulta en la oxidación del sensibilizador (S+):

#### $S + hv \rightarrow S^*$

#### $S^* \rightarrow S^+ + e^-$ (semiconductor)

3) Los electrones inyectados en la BC del semiconductor difunden a la parte trasera del electrodo, hasta el contacto transparente, y los electrones finalmente alcanzan el contra electrodo a través del circuito.

4) El complejo sensibilizador oxidado (S⁺) acepta electrones que provienen de los iones redox I⁻ del mediador, conduciendo a la regeneración del estado fundamental (S), y el ión I⁻ es oxidado al estado I₃⁻.

#### $\mathrm{S^{\scriptscriptstyle +}+e^{\scriptscriptstyle -}}\rightarrow\mathrm{S}$

5) El mediador redox oxidado  $I_{3}^{\text{-}}$  difunde hacia el contra electrodo y entonces es reducido a iones  $I^{\text{-}}$ 

#### $\mathsf{I}_3^- + 2 \; \mathsf{e}^- \xrightarrow{} 3 \; \mathsf{I}^-$

La eficiencia de una celda DSSC depende principalmente de los cuatro niveles de energía de los componentes: el estado excitado (LUMO), y el estado base (HOMO) del sensibilizador, el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del mediador en el electrolito [9].

Las moléculas del colorante sensibilizador son muy pequeñas, de tamaño nanométrico, por lo tanto, con el objetivo de capturar una cantidad razonable de luz incidente, se necesitan que las capas de moléculas tengan un espesor considerable. Para resolver este problema, se emplea un material nanoestructurado como "andamio", el cual permite mantener un gran número de estas moléculas en una matriz 3D. El empleo de semiconductores con superficies nanoestructuradas lleva a que el mismo cumpla con tres roles importantes: la de electrodo semiconductor, la de andamio para las moléculas del colorante y además, para que la luz incidente tenga reflexiones internas en las nanocavidades haciendo que su absorción sea mayor [10].

El semiconductor más empleado en este tipo de celda es el TiO₂, que es además el material que utilizaron Grätzel y su equipo para el desarrollo de la primera celda DSSC [7], del cual se emplean en la actualidad con diferentes morfologías, tales como nanopartículas [11]–[14] y nanohilos [15]–[18]. Recientemente, el ZnO, con una energía de *gap* similar a la del TiO₂, apareció como un material alternativo para la fabricación de DSSC de alta eficiencia [19]. Como ya se conoce, este material posee alta estabilidad ambiental, y alta movilidad electrónica, proveyendo un camino de conducción directa para la recolección de electrones en el sustrato del foto-ánodo [19],[20]–[22]. Además, el ZnO tiene propiedades físicas parecidas al TiO₂. El ZnO se cristaliza fácilmente y crece en una gran variedad de morfologías como nanohilos, nanotubos, nanoparticulas, y nanoflores. En la actualidad,

existen varios trabajos de investigación donde se fabricaron celdas solares del tipo DSSC con nanoestructuras de ZnO, mostrando resultados alentadores [23]–[26].

Por otro lado, diferentes sensibilizantes has sido empleados en el objetivo de ampliar el rango de absorción de luz del semiconductor usado como electrodo, y entre ellos se puede hablar de metales complejos de transición [27], colorantes orgánicos [28], y recientemente perovskitas [29]. La mayoría de los sensibilizadores se unen a la superficie del semiconductor por medio de grupos de ácido carboxilo, como también se pueden dar a partir de otros grupos de anclaje como ácidos fosfóricos, ácido bórico, y silanos [30].

En esta dirección, las nanoestructuras de semiconductores propician una amplia variedad de propiedades optoelectrónicas para aplicar en un electrodo de celda solar, con objetivos principales tales como mejorar el desempeño alcanzado por las celdas solares convencionales, obtener una gran eficiencia de conversión a partir de materiales de bajo costo de producción y baja energía de consumo y superar el límite teórico de la eficiencia de conversión en celdas convencionales de uniones p-n. En particular, los nanohilos de ZnO sensibilizados con complejos químicos son materiales que se pueden fabricar fácilmente para la obtención de celdas fotovoltaicas de tercera generación, donde la gran relación superficie área/volumen de los nanohilos juega un importante papel en el momento de la absorción de la luz solar. En este trabajo, se presenta la fabricación de electrodos de nanohilos de ZnO, algunos sensibilizados con distintos complejos de rutenio y otro sensibilizado con complejo de hierro. Se realiza un completo estudio de diversas propiedades ópticas y optoeléctricas de cada uno de ellos, para poder establecer el mecanismo de transferencia de carga de este sistema, y determinar cuál de ambos complejos funciona mejor y por qué.

### V.2 Experimental

Los NHs de ZnO empleados en la fabricación de este electrodo de celda solar fueron fabricados por la técnica de transporte de vapor, cuya descripción y parámetros empleados se presentan en la primera parte del capítulo 3 de esta tesis: el sustrato empleado fue SiO₂/Si y las condiciones de crecimiento fueron D =25cm,  $Q_{Ar}$ = 125sccm y  $Q_{O2}$ =3sccm

Los complejos químicos a emplear como sensibilizadores, fueron fabricados por el grupo de Investigación "Nuevos Complejos de Metales de Transición de Interés en Procesos Catalíticos" del Instituto de Química del Noroeste Argentino (INQUINOA), dirigido por el Dr. Néstor Katz. La síntesis y la completa caracterización físico-química de los mismos se presentan en los trabajos [31] y [32]. Los mismos conforman un grupo de nuevos complejos polipiridínicos de rutenio con fórmula [Ru-(bpy)3–x(Mebpy-CN)x] (PF6)2, (bpy = 2,2'-bipyridine, Mebpy- CN = 4-methyl-2,2'-bipyridine-4'-carbonitrile, x =1(1), 2 (2), 3(3)), los cuales tienen un grupo nitrilo en la

periferia de uno de los ligandos polipiridinos que puede utilizarse como un grupo "sujetador" que conecta el complejo a otra superficie, como por ejemplo, la de los NHs de ZnO.

Como se detalla en [32], los complejos fueron sintetizados y luego caracterizados en estado líquido, en una solución con acetonitrilo: en primera instancia se obtuvieron espectros de absorción y espectros de emisión, con una excitación de 450nm. Además, se realizaron cálculos de los niveles de energía de los estados HOMO y LUMO, y de los estados tripletes de los complejos en acetonitrílo.

Luego, con la intención de observar los cambios en los espectros de emisión cuando los complejos están en estado sólido, ya que en ese estado interactuarán con los NHs, se procede a depositar una gota de la solución de los complejos en un sustrato de SiO₂/Si, el cual es aislante eléctrico, y se lo deja secar a modo de formar una capa del complejo.

Estudiadas las propiedades de los complejos solos, se continuó con el recubrimiento de los NHs de ZnO con los diferentes complejos. Para ello, cada una de estas muestras fue sumergida, durante 24 horas, en una solución de un determinado complejo. Luego, al sacarlas se las dejó secar por al menos 1 hora, y luego se las enjuagó con acetonitrilo.

La morfología de las muestras fueron estudiadas con un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 55VP del Laboratorio de Microscopia Electrónica del NOA.

Los espectros de reflexión óptica se obtuvieron a partir de instrumento PHOTORESEARCH PR715, utilizando como referencia a un blanco de teflón de alta pureza.

Los espectros de fotoluminiscencia (FL), a temperatura ambiente y en atmósfera de aire, se obtuvieron a partir de una radiación de excitación de 325nm de longitud de onda proveniente del láser KIMMON IK Series He-Cd LASER, de 200mW de potencia, el cual se acopla a un detector AvaSpec-ULS3648, ambos equipos ubicados en el Laboratorio de Física del Sólido, FACEyT, UNT.

Para las mediciones eléctricas y optoeléctricas, a cada muestra se les realizó dos contactos co-planares de Au (ver figura V.3) mediante la técnica de *sputtering* en una atmósfera de Ar. Luego, mediante pintura de Ag se conectaron cables de Au. Como era de esperar, las muestras presentaron altas resistencias eléctricas, y por eso el método de medición eléctrica a dos puntas es el adecuado. Las curvas IV se obtuvieron a partir de barridos de tensión entre (-1 y 1)V, a temperatura ambiente y con un vacío de bomba mecánica, usando una fuente de tensión con un controlador de temperatura, y un nanovoltímetro, cuyos datos son registrados en una computadora. La FC se obtiene midiendo la corriente en la muestra cuando esta es iluminada por una radiación de una determinada longitud de onda. Se realizó un barrido de longitudes de onda entre (250 y 700) nm, con una diferencia de 10nm, durante un minuto de duración cada una. La radiación se obtiene a partir de una lámpara de Xe.



Figura V.3: Esquema de contactos eléctricos en muestra de NHs de ZnO crecidos en SiO₂/Si, recubiertos por el complejo sensibilizante.

### V.3 Resultados

En la figura V.4 se muestran las estructuras químicas de los complejos de rutenio y de hierro. Su síntesis se detalla en el trabajo en conjunto de Mecchia et. al [32], y se destacan como nuevos complejos para sensibilizar semiconductores. Como se observa, todos los centros de los complejos son metálicos, en a, b y c las moléculas tienen centro de Ru, y en d, el centro es de Fe. Todos son complejos son tri-bipiridínicos, y la variación estructural entre ellos es el número de bipiridinas sustituidas con grupos nitrilos y metilo (NC) en las periferias al centro metálico las cuales actuarán de "anclaje" del complejo en el momento de adherirse a la superficie del óxido semiconductor, en nuestro caso el ZnO. Como se observa, en RuL1 tenemos un grupo NC, en RuL2 existen dos grupos NC, y en RuL3 y Fe tenemos tres grupos NC. [32]



Figura V.4: Estructuras químicas de los tres tipos de complejos sensibilizadores de Ru y uno de Fe.

Los complejos inicialmente se encuentran en estado líquido en solución con acetonitrilo, y en estas condiciones se realizan varias caracterizaciones ópticas. Su propiedad más importante, y a partir de la cual se decide emplearlos para sensibilizar en la zona del visible al ZnO, es su espectro de absorción [32], cuyos espectros se muestran en la figura V.5, donde RuL1, RuL2, RuL3 y de FeL3, , están en solución.



Figura V.5: Espectros de absorción de UV-visible, de los complejos en solución a) RuL1, RuL2 y RuL3, y de b) FeL3.[32]



Figure V.6. Espectro de FL de complejos de Ru en solución de CH3CN, a temperatura ambiente y e  $con \lambda ex = 450$  nm.



Figura V.7: Espectros de FL de complejos en estado sólido, a temperatura ambiente y con  $\lambda ex = 325 \text{ nm}$ 

En la figura V.6 se observan los espectros de FL de los complejos en solución, cuando son excitados por una fuente de 450nm, a temperatura ambiente. El complejo de FeL3 no posee un espectro de FL en este rango del espectro EM medido, lo cual se debe a la diferencia entre el estado excitado y el nivel HOMO del complejo, como será explicado más adelante.

También se procedió con la caracterización óptica de cada complejo en estado sólido, en films, usando como sustratos obleas de SiO₂/Si. Como se observa en la figura V.7, cuando se excita con una longitud de onda de 325nm, se tiene una banda principal de emisión para cada complejo y los máximos de cada pico presentan valores levemente corridos (~5 nm) hacia mayores longitudes de onda (energías menores) con respecto a lo observado en el espectro de emisión a 450nm, en solución (figura V.6). Por lo tanto, se observa que los espectros excitados a 325 nm en el complejo inmovilizado sobre los NH o con luz de 450 nm en solución son muy similares, cambiando esencialmente la intensidad de acuerdo al cambio de la absorbancia correspondiente del complejo (Figura V.5).

En la figura V.8 a) y b) se presentan las imágenes SEM de la muestras referencia y la muestra de NHs de ZnO+ RuL1, respectivamente. Como es esperado, la muestra referencia tiene NHs de ZnO orientados perpendiculares al sustrato, con una longitud promedio de 1µm y un diámetro de 60nm. Como ya se detalló en el capítulo 3, las condiciones de crecimiento de esta muestra genera que su capa base sea delgada. Cuando se realiza el recubrimiento con el complejo químico, se observa en b) que la morfología nanoestructurada se mantiene sin alteraciones, es decir se logra un recubrimiento conformal, llevando a un aumento en el diámetro de los nanohilos de algunos nanómetros debido al número de capas de las moléculas del complejo que finalmente quedaron adheridas al ZnO (ver tabla 1). Este tipo de resultado se observa en todas las muestras recubiertas con los diferentes complejos.



Figura V.8: Imágenes SEM de a) muestra referencia de NHs de ZnO en SiO₂/Si, y b) NHs de ZnO + RuL1

Muestra: ZnO +	RuL1	RuL2	RuL3	FeL3
Espesor de complejo	5nm	4nm	7nm	бnm

Tabla V.1: Espesor promedio de la capa de complejo sensibilizante, en estado sólido, sobre lasuperficie del ZnO.

En la figura V.9 se observan los espectros de reflexión, de todas las muestras de NHs de ZnO con complejos sensibilizante, comparadas con la reflexión de la muestra referencia (curva negra). Todos los espectros fueron tomados según lo descripto en el Capítulo 2 en el ítem II.2.4 Reflexión óptica. En todas las curvas se observa un mínimo absoluto para longitudes menores a 380nm, lo que corresponde al borde de absorción del ZnO en el UV. En el resto de las longitudes de onda, la reflexión varía entre un 35% y un 50%, lo cual es bajo en relación a la reflectancia que se puede obtener en un film de ZnO, el cual presenta una reflexión de más del 70% para las longitudes de onda en el visible [33],[34].



Figura V.9: Reflexión de las muestras de NHS de ZnO sensibilizados, comparadas con la muestra referencia de NHs de ZnO.

En la figura V.10 se observa los espectros de FL de las muestras de NHs de ZnO sensibilizados, medidas a temperatura ambiente, con una longitud de onda de excitación de 325nm. Se analizan los espectros en la zona del visible porque es donde se puede observar el efecto de la adhesión de los complejos en la superficie del semiconductor. En comparación con la

banda en el visible de la muestra de NHs de ZnO de referencia, la FL de las muestras sensibilizadas muestran al mismo pico con menor intensidad y con un corrimiento del máximo de banda hacia el rojo. En la zona del UV, los espectros no muestran cambios considerables cuando se tiene NHs de ZnO solos o sensibilizados.



*Figura V.10:* Espectros de FL, a temperatura ambiente y en aire, de las muestras sensibilizadas en comparación con la muestra referencia.

A partir de una medición eléctrica a dos puntas, se obtuvieron las curvas I-V, que se muestran en la figura V.11 donde se comparan los comportamientos de la muestra referencia y de las muestra de NHs de ZnO con RuL1 y FeL3, ya que son los casos más representativos de este estudio (el comportamiento eléctrico de las muestras sensibilizadas con Ru son parecidas entre sí). Se mide la corriente, en aire, a temperatura ambiente y en oscuro, haciendo un barrido entre (-1 y 1) V.



Figura V.11: Curvas IV de la muestra referencia, de la muestra de NHs de ZnO con RuL1 y la de NHs de ZnO con FeL3.

Observando este aumento de resistencia eléctrica al incorporar los complejos en la muestra, se mide la resistencia en oscuro de los films de complejos que se hicieron sobre el sustrato de SIO₂/Si. De estas medidas se tiene que usando dos contactos coplanares sobre el film de complejo, la resistencia es muy grande (del orden de los  $10G\Omega$ ), lo que indica algo que se llega a esperar, y que es la nula conducción entre moléculas del complejo si no están excitados.

Como principal medición optoeléctrica, en todas las muestras se mide la fotocorriente (FC) cuando se hace un barrido de longitudes de onda de excitación entre 250 a 700nm, en aire y a temperatura ambiente, figura V.12. Se observa que las FCs de las muestras con complejos de Ru, en la zona del visible entre 400nm y 680nm, son de aproximadamente 1 orden de magnitud mayor con respecto a la FC de la muestra referencia, siendo la muestra con RuL1 la que abarca un mayor rango de longitudes de onda, seguida por RuL2 y luego RuL3. Por otro lado, la FC de los NHs de ZnO con FeL3 no muestra cambios con respecto a la muestras referencia a lo largo de todo el barrido en longitudes de onda.

165



*Figura V.12:* Fotocorriente en función de la longitud de onda de las muestras de NHs de ZnO sensibilizadas con complejos de Ru y de Fe.

Con este resultado, se procedió a medir la FC de los films de complejos, para que de alguna manera poder verificar si lo que se está reportando en la figura anterior se debe a un efecto medido en la capa del complejo o a una verdadera transferencia de electrones de los complejos al semiconductor. Se realiza el mismo barrido de longitudes de onda de excitación y en las mismas condiciones. Como resultado no se obtuvo respuesta eléctrica a lo largo de todo el barrido en longitudes de onda del haz de luz incidente dentro del nivel de ruido de la medida, lo cual nos indica que el film del complejo no es fotoconductor. Esto nos muestra que los aumentos de la fotocorriente observados como resultado de la absorción de fotones en el complejo no vienen de un aumento de la conductividad del complejo sino de la transferencia de electrones desde el complejo al ZnO.

Con el objetivo de estudiar los procesos de relajación de las muestras después de que fueron excitadas ópticamente, y también poder analizar de qué manera son afectados estos procesos por la presencia o no de complejos sensibilizantes, se realizaron mediciones de la FC en función del tiempo en las muestras referencia de NHs de ZnO y en las sensibilizadas con RuL1 y con FeL3. Como se ve en la figura V.13, las muestras son iluminadas durante una hora con 400nm midiéndose una FC en aumento para todos los casos (siendo la muestra de ZnO con FeL3 la de mayor resistencia), y luego se deja de iluminar registrando la corriente de relajación de las muestras, lo que se hace a lo largo de varias horas. Se elige el uso de un LED comercial cuyo pico se centra en 400nm con un ancho de banda de emisión de ~5%. La situación se indica en el inset

de la figura V.12, donde se ve la emisión del LED representado por una función gaussiana. Se puede ver que el pico corresponde a la región en la cual se observa el incremento de FC en las muestras sensibilizadas. No obstante, debido al ancho de banda del LED, una fracción de los fotones emitidos también es absorbida directamente en el ZnO.



V.13: Fotocorriente y corriente de NHs de ZnO con y sin sensibilizante, en función del tiempo

## V.4 Discusión

Los espectros de absorción en el UV-visible de los complejos en solución (figura V.5) se dan a partir de la medida del coeficientes de atenuación molar  $\mathcal{E}$  [35]. Los espectros presentan varias bandas de absorción ubicados en las siguientes longitudes de onda:

Complejo	Banda 1 (nm)	Banda 2 (nm)	Banda 3 (nm)
RuL1	245	286	450
RuL2	250	295	473
RuL3	250	300	471
FeL3	250	300	540

Tabla V.2: Bandas de absorción y posición de su máximo en longitud de onda observadas para los complejos sensibilizantes en solución.

Figura

Como se discute en [32], para los complejos de rutenio se le puede atribuir a cada una de estas bandas un determinado proceso de transferencia electrónica: se puede decir que estas bandas de absorción corresponden a transiciones  $\pi$ -  $\pi$ * (banda 1), a bandas centradas en el ligando (banda 2), y una banda característica de transferencia de carga del metal al ligando (MLCT por sus siglas en inglés) (banda 3).

Conociendo las bandas de absorción, se procede a analizar la FL de los complejos. En las gráficas V.6 y V.7 se observa que las bandas de emisión presentan picos de energías similares a pesar de que se cambie el estado del complejo, de líquido a sólido. Esto es importante porque nos muestra que no existen grandes cambios si se trabaja en uno u otro estado, lo que implica que la estructura electrónica del complejo no cambia significativamente al anclarse sobre el sustrato sólido.

De las imágenes SEM, se determinó que el espesor de la capa del complejo que cubre por completo a los NHs, ya en estado sólido, es de varios nanómetros. Debido a que el tamaño de las moléculas de los complejos es aproximadamente de 1nm [2], podemos decir que si bien el recubrimiento es conformal, existe más de una capa molecular del complejo sobre los NHs de ZnO. Por un lado esto nos dice que se absorben más fotones cuando las muestras están bajo iluminación, ya que cada molécula del complejo se excita, pero para que la sensibilización sea afectiva, los electrones de estas capas excitadas deben poder transferirse hasta el ZnO. Para que esto suceda, los electrones excitados deben pasar de capa en capa de complejo, lo cual se dificulta por las barreras de potencial que separan los sitios electrónicos vacantes. Esto resulta en que la distancia recorrida por los electrones (sea por hopping o difusión) sea demasiado pequeña en su tiempo de vida hasta recombinarse. Esto se vio en parte con las medidas eléctricas de corriente en oscuro y bajo iluminación de los films de complejos, donde no se observan corriente o fotocorriente apreciables. Por lo tanto, se puede decir que los electrones fotoexcitados en las capas del sensibilizante lejanas de la interfaz con el semiconductor, no contribuyen. No sabemos de momento cuál es la movilidad o velocidad de los electrones en los complejos como para saber cuántas capas contribuyen efectivamente a la transferencia de carga. Este es un tema que podría estudiarse con láseres ultra rápidos en muestras con capas de complejo de diferentes espesores, lo que resulta de importancia porque si la capa del complejo es más gruesa que el espesor que puede contribuir efectivamente a la transferencia de carga, el electrodo perderá eficiencia por los fotones perdidos en la "capa muerta" del complejo.

A partir de los espectros de la figura V.9, notamos que la reflexión espectral de los electrodos nanoestructurados con respecto a la reflectancia típica de un film de ZnO (~70%) [4],[5] es bastante menor. Esto es esperado debido a las múltiples reflexiones internas que la luz sufre en las nano cavidades formadas por los espacios entre los NHs, lo cual se traduce luego en una mayor absorción de fotones en el electrodo. Todas las muestras presentan un espectro de intensidades muy similares, dominado por el espectro de los NHs, lo cual proviene de que los complejos entre si presentan intensidades de absorción parecidas (ver figura V.5). En forma más detallada, se

puede ver que la reflexión de las muestras con complejo de Ru son un poco más bajas que la correspondiente a los NHs sin complejo en la zona entre 400 y 500 nm (más notable para RuL1) debido a la banda de absorción que caracteriza al Ru en esa región. Para los NHs con FeL3 se observa una cierta reducción de la reflexión 550nm, correspondiente a la banda de absorción del complejo de Fe en esa región. Por otro lado, todas las muestras exhiben reflexión mayor que la correspondiente a los NHs sin complejo para longitudes de onda mayores que 500 nm debido a una pequeña pérdida de la morfología tridimensional de los NHs como resultado de la incorporación del complejo a la estructura.

El estudio de la FL de las muestras sensibilizadas, figura V.10, (con una excitación de 325nm) nos permite determinar los efectos inducidos por los complejos en la emisión de los electrodos. Los fotones en su mayoría son absorbidos por el semiconductor, el cual, como se ve en la curva negra, emite una FL en el visible (aparte de la UV que no está en estudio en esta Sección). Esta emisión es debida a la presencia de defectos en el material, como ya se discutió anteriormente, y es característica de los NHs de ZnO. Cuando al ZnO se le adhiere el complejo, parte de esta FL en el visible, entre 400 y 500nm, es absorbida por los complejos, lo cual hace que en los espectros finales de FL de los NHs con Ru y con Fe, las intensidades sean menores y los picos estén corridos hacia longitudes de onda mayores. Los complejos pueden emitir a su vez, pero como ya se vio anteriormente, estas intensidades de emisión son muy bajas y podrían quedar dentro de la cola de la FL de las muestras de NHs sensibilizadas.

En la figura V.14 se observa la FL de la muestra de NHs de ZnO con RuL1con 325nm y 442nm de longitud de onda de la excitación (medida a 4K). Para el primer caso, se observa (en azul) un pico similar al medido en nuestros experimentos a temperatura ambiente (figura V.10) para la muestra con RuL1, y cuando se excita con menor energía, como es esperado, se observa (en verde) el pico correspondiente a la emisión de los complejos (ya que los fotones a esta longitud de onda no son absorbidos por el ZnO pero sí por el complejo), y su emisión está en la zona del rojo. Este resultado coincide con lo ya medido en la FL de los complejos sólidos en un sustrato (figura V.7). La emisión del complejo, como se ve, es muy baja en intensidad, por lo cual, tranquilamente podría estar en la cola de la FL de las muestras de NHs con complejos a temperatura ambiente.



Figura V.14: espectro de FL de la muestra de NHs de ZnO con RuL1, excitada a325nm y 442nm de longitud de onda y a 4K de temperatura.

A partir de todos los estudios ópticos (absorción y emisión) de los complejos solos y de las muestras de NHs de ZnO con complejos (figuras V.5, 6, 7, 10 y 14), y considerando los cálculos de los niveles de energía de los complejos en acetonitrilo, presentados en la información adicional del paper de Mecchia et al. [36] para los complejos de Ru y en [37], [38] para el complejo FeL3, se puede completar una tabla con los diferentes niveles energéticos involucrados en cada fenómeno desarrollado, Tabla V.3, y a partir de la cual se propone luego un diagrama de energías entre el ZnO y el complejo, lo cual servirá de guía para entender la transferencia electrónica entre ellos.

Complejo	НОМО	LUMO	E _{Triplete} -	E _{Triplete} -	EQuintete-	EQuintete-
	(eV)	(eV)	E _{Homo (eV)}	E _{Homo (nm)}	E _{Homo (eV)}	E _{Homo (nm)}
RuL1	-6,25	-3,18	1,98	626		
RuL2	-6,34	-3,28	1,87	663		
RuL3	-6,43	-3,33	1,90	652		
FeL3	-6,8	-3,27	1,88	659	0,47	2638

Tabla V.3: Valores de estados energéticos de los complejos: estado HOMO, LUMO, tripletes y quintete, para el caso de FeL3

En la figura V.15 se trazan esquemáticamente los diagramas de energía para las muestras de NHs de ZnO con RuL1 y para los NHs con FeL3, basados principalmente en los valores de la tabla

anterior. Se puede observar cómo los niveles del estado triplete del complejo de Ru se encuentran casi alineados con la BC del ZnO, lo que no sucede con el triplete del complejo FeL3, el cual está más profundo en energías. Además, este complejo presenta un estado excitado adicional, el quintete, cuyo valor es muy cercano al estado HOMO (la diferencia de energía entre el quintete y el HOMO del FeL3 es de 0.4eV, lo cual indica una profundidad considerable con respecto a la BC del ZnO). Cuando los complejos se iluminan, ya sea en solución o adheridos al ZnO, los electrones del estado HOMO, de cada complejo, se excitan, y rápidamente se relajan por medio del estado triplete, en el caso del RuL1, RuL2 y RuL3, por medio del cual generan un espectro de emisión en el rojo. En el caso del complejo con centro de Fe, la relajación hacia el estado quintete es muy rápida, y por lo cual la emisión se produce desde este estado, cuya longitud de onda, como se ve en la tabla anterior, es de 2638nm, la cual no se detecta en nuestras medidas. Esto puede explicar los espectros de emisión analizados anteriormente.



Figura V.15: Diagrama de energía de sistema ZnO/RuL1 y ZnO/FeL3.

Ahora, con respecto a los resultados de las mediciones eléctricas en oscuro, a partir de un barrido de voltaje entre (-1y 1)V (figura V.11), se observa que la curva I-V de la muestra referencia tiene un comportamiento lineal y simétrico, indicándonos que los contactos son óhmicos, y que por lo tanto la corriente medida no está limitada por una región de carga espacial en la interfaz contacto/semiconductor, sino por la resistencia del semiconductor. De la pendiente de esta curva se tiene que la muestra de NHs de ZnO tiene una resistencia de 250M $\Omega$ , lo que indica que la corriente medida está pasando sólo por el ZnO y no por el sustrato de SiO₂/Si, cuya resistencia de 7G $\Omega$  se midió antes de realizar estos estudios. Por otro lado, los NHs de ZnO con RuL1 y con FeL3 presentan una curva I-V con una pequeña histéresis en ambas polaridades, y se obtienen de ellas resistencias de 2G $\Omega$  y 4G $\Omega$ , respectivamente. El comportamiento de las curvas de IV de las muestras restantes es muy semejante al de la muestra de NHs con RuL1. Analizando estos resultados, la resistencias de

las muestras de NHs de ZnO con complejo son mayores a la de la muestra referencia debido a que estas capas de complejos depositadas en la superficie del ZnO actúan como una resistencia en serie.

Cuando se mide la FC de las muestras a diferentes longitudes de onda (figura V.12), se observa para las muestras sensibilizadas con complejo de Ru un aumento de la FC en la zona de visible, debido principalmente a la contribución de los electrones excitados del complejo de rutenio, que a la vez son exitosamente transferidos al semiconductor, cuando en la muestra se aplica un campo eléctrico. Esta corriente no es tan elevada debido a que en esta zona del espectro, solo absorben fotones los complejos de rutenio y no el ZnO, y a que parte de los fotoelectrones (los generados demasiado lejos de la interfaz) posiblemente no llegan hasta el ZnO. En el caso de la muestra de NHs de ZnO con FeL3, como ya es esperado, no se encuentra ningún cambio en la zona visible de la FC, debido a su capacidad nula de transferir cargas eléctricas al ZnO bajo iluminación. En la figura V.16 se puede ver el aumento efectivo de la FC en la zona del visible para las muestras de NHs con RuL1, RuL2 y RuL3. Los máximos de las diferencias de FC coinciden con los máximos de absorción de los complejos en el visible, como se observó en la figura V.5, mostrando la efectiva transferencia de electrones hacia el semiconductor desde el complejo, cuando éste es excitado por luz visible y bajo un campo eléctrico aplicado, ampliando así el espectro de absorción del ZnO para una posible aplicación como electrodo en celda solar.



*Figura V.16*: Diferencia de PC de las muestras con complejos con respecto a la muestra referencia.

De las mediciones de la FC en función del tiempo, figura V.13, se puede confirmar algunas hipótesis elaboradas arriba y obtener información sobre los mecanismos de conducción del sistema bajo iluminación. Cuando se corta esta iluminación, se puede analizar los mecanismos de recombinación del sistema, y sus tiempos. Este tipo de experimento (que se puede realizar en otras longitudes de onda, aquí no analizadas) nos habla del grado de transferencia de electrones en la

interfaz semiconductor-complejo. Como se ilumina el sistema con 400 nm, y como se muestra en el inset de la figura II.12, se está excitando en parte al semiconductor ZnO y en parte a los complejos, por lo que la corriente medida contiene contribuciones de electrones y huecos fotogenerados en ZnO y un componente importante de electrones fotogenerados en el complejo y transferidos al ZnO.

Se observa que durante la iluminación, la resistencia de la muestra de NHs sensibilizada con complejo de RuL1 baja en tres órdenes de magnitud, tornándose más baja que la de la muestra sin complejo. Esto indica claramente que hay un componente muy importante de carga absorbida en el complejo que se transfiere al ZnO y se suma a la fotogenerada directamente allí. Por otro lado, en el caso de la muestra de NHs con complejo de FeL3, la fotocorriente alcanzada en las mismas condiciones de iluminación es menor que en la muestra sin complejo, confirmando que en este caso los fotones absorbidos en el complejo se pierden porque las cargas fotgeneradas allí recombinan sin transferirse al ZnO.



*Figura V.17:* Curvas de relajación de FC de NHs de ZnO referencia, de NHs sensibilizados con RuL1 y con FeL3, con ajustes matemáticos.

Cuando se deja de iluminar, la corriente empieza a disminuir mostrando un comportamiento cuasi persistente, como es ya conocido en NHs de ZnO [39]. La curva de relajación de la muestra

sensibilizada con RuL1 presenta un tiempo de relajación inicial mucho más chico que las otras curvas (figura V.13). Se procede a analizar los perfiles de relajación para obtener información sobre los mecanismos de recombinación cuando el sistema deja de ser excitado por luz UV, figura V.17.

Se realizaron dos tipos de ajuste matemáticos en estas curvas: el primero es de doble exponencial (amarillo), en donde la curva de relajación se ajusta a la suma de dos exponenciales, cuyos parámetros principales son los tiempos característicos de relajación  $\tau_1$  y  $\tau_2$ . El segundo ajuste es el de ley de potencia (rojo), basado en un modelo de la literatura [40].

En los tres casos, el mejor ajuste se logra con el modelo de doble exponencial, del cual se obtiene los siguientes tiempos  $\tau_{1,2}$ :

τ	NHs de ZnO	+RuL1	+FeL3
$\tau_1(s)$	1119	165	813
$ au_2(s)$	10916	1001	11330

*Tabla V.5:* Tiempos de recombinación en las muestras de NHs de ZnO solos, y con RuL1 y con FeL3, cuando se mide la corriente de relajación al dejar de iluminar con el LED en 400nm.

Modelos de la literatura [41] [42] han propuesto que la fotoconductividad persistente en ZnO está determinada por los tiempos característicos de reemisión de portadores desde trampas profundas, los cuales dependen exponencialmente de la energía E de la trampa medida en relación a la banda:

$$\tau = \frac{1}{v} e^{E/kT}$$

donde v es la frecuencia de intento de escape (aproximada por la frecuencia típica fonónica de ~10¹³ Hz), k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Con este modelo, se estiman las energías correspondientes a nuestras medidas experimentales de los tiempos de recombinación:

Ε	NHs de ZnO	+RuL1	+FeL3
$E_1(eV)$	0,96	0,91	0,95
$E_2(eV)$	1,02	0,96	1,02

**Tabla V.6:** Energías de trampas correspondientes a los  $\tau$  de la Tabla V.4 en las muestras de NHs de ZnO solos, y con RuL1 y con Fel3, cuando se mide la corriente de relajación, al dejar de iluminar con el LED en 400nm.

Los valores de energía de las trampas coinciden aproximadamente con las observadas anteriormente y atribuidos a la vacancia de oxígeno, que actúa como trampa electrónica [43] [44] en la zona de agotamiento de electrones, donde (como se discutió en el Capítulo 3) se acumulan los fotohuecos. El modelo propone que en la medida que los electrones son reemitidos a la banda en la zona de agotamiento, recombinan inmediatamente con los fotohuecos, produciendo la caída de la densidad de portadores y la caída de la corriente. Las energías más bajas en ~50-60meV obtenidas para el caso de la muestra de NHs sensibilizada con complejo de RuL1 podrían deberse a un apantallamiento electrónico aumentado del centro de defecto producido por la mayor cantidad de carga inyectada desde el complejo en este caso.

En la muestra de NHs con complejo FeL3, por otro lado, el perfil de relajación, los tiempos de recombinación y las energías de trampas son similares a los de la muestra referencia, indicándonos que el complejo de hierro no está aportando nada nuevo al mecanismo de relajación.

#### V.5 Conclusiones:

Se consiguió fabricar electrodos para celda solar con NHs de ZnO sensibilizados con complejos de rutenio y de hierro, los cuales mantienen la morfología de los NHs. A partir de estudios de los complejos y de los electrodos sensibilizados por métodos de absorbancia, reflexión óptica y FL, se pudo entender la relación entre los niveles energéticos de las interfaces ZnO-complejos sensibilizantes, y realizar modelos de transiciones y recombinación de cargas entre y en ambos materiales. De estos estudios, se pudo ver que los complejos de mejor funcionamiento son los de centro metálico de rutenio, dado que propician la transferencia de carga a través de la interfaz con el ZnO. Luego, a partir de mediciones optoeléctricas, se obtuvieron informaciones sobre los mecanismos de conducción y los tiempos de relajación de la fotocorriente, que demuestran que los complejos de rutenio generan una mayor fotocorriente para iluminación en la zona del visible, con picos espectrales coincidentes con los máximos de la absorbancia de los complejos. Además, se demuestra que la relajación de la fotocorriente es mucho más rápida en el electrodo de NHs de ZnO sensibilizado con complejo de Ru, y se sugiere que en todos los casos analizados la relajación de la fotocorriente está dominada por la reemisión de electrones desde trampas asociadas a vacancias de oxígeno en la zona de agotamiento a energías  $E_1=0.96 \text{ eV}$  y  $E_2=1.02\text{eV}$  con respecto a la BC, siendo que la presencia de la capa de Ru produce una reducción de estas energías en ~50-60meV.

# Bibliografía Capítulo V

- [1] K. Lynn, "Researchers make key improvement in solar cell technology," *Phy.Org*, 2016.
- [2] V. Bharam, "Advantages and challenges of silicon in the photovoltaic cells," 2012.
- [3] C. Leong, N. AMIN, M. Sulaiman, A. Sopian, and S. Zaidi, "Some Key Issues In the Processing and Fabrication of Higher Efficiencies Silicon Solar Cells," *Proc. 3rd WSEAS Interantional Conf. Energy Planning, Energy Saving, Environ. Educ.*, pp. 304–307, 2009.
- [4] A. Fahrenbruch and R. Bube, *Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion*. Elsevier, 2012.
- [5] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semicondcutor Devices*.
- [6] M. T. Kibria, A. Ahammed, S. M. Sony, and F. Hossain, "A Review : Comparative studies on different generation solar cells technology," *Int. Conf. Environ. Asp. Bangladesh*, pp. 51–53, 2014.
- [7] B. O'Regan and M. Gratzel, "A low-cost, high- efficiency solar cell based on dye- sensitized colloidal TiO2 films," *Nature*, vol. 353, 1991.
- [8] S. O. Report, "DSC Solar Technologies : Global Markets 2015- 2020 The Global Market for Installed Photovoltaic Power is Expected to Reach 70, 000 MW by 2020 from 50, 000 MW Million in 2015 - Research and Markets," pp. 0–2, 2016.
- [9] S. S. Hegedus and A. Luque, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. 2003.
- [10] M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata, and H. Yanagida, "Dye Sensitization and Surface Structures of Semiconductor Electrodes," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 19, no. 3, pp. 415–421, 1980.
- [11] M. M. Rashad, a. E. Shalan, M. Lira-Cantú, and M. S. a. Abdel-Mottaleb, "Enhancement of TiO2 nanoparticle properties and efficiency of dye-sensitized solar cells using modifiers," *Appl. Nanosci.*, vol. 3, no. 2, pp. 167–174, 2013.
- [12] X. Xin, M. Scheiner, M. Ye, and Z. Lin, "Surface-treated TiO2 nanoparticles for dyesensitized solar cells with remarkably enhanced performance," *Langmuir*, vol. 27, no. 23, pp. 14594–14598, 2011.
- [13] J. Fan *et al.*, "Dye-sensitized solar cells based on TiO2 nanoparticles/nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, no. 1, pp. 75–82, 2014.
- [14] A. Hegazy, N. Kinadjian, B. Sadeghimakki, S. Sivoththaman, N. K. Allam, and E. Prouzet, "TiO2 nanoparticles optimized for photoanodes tested in large area Dye-sensitized solar cells (DSSC)," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 153, pp. 108–116, 2016.
- [15] T. Kale, C. Riberas, and J. Stone, "Using TiO 2 nanowires in dye sensitized solar cells for reducing charge recombination," J. Phys. Chem., pp. 7–9.
- [16] D. Maheswari and D. Sreenivasan, "Review of TiO2 nanowires in dye sensitized solar cell,"

Appl. Sol. Energy, vol. 51, no. 2, pp. 112–116, 2015.

- [17] H. Li *et al.*, "Ultralong Rutile TiO2 Nanowire Arrays for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 21, pp. 13384–13391, 2016.
- [18] D. K. Roh, R. Patel, S. H. Ahn, D. J. Kim, and J. H. Kim, "Preparation of TiO₂ nanowires/nanotubes using polycarbonate membranes and their uses in dye-sensitized solar cells.," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4162–9, 2011.
- [19] A. Apostolopoulou, D. Karageorgopoulos, A. Rapsomanikis, and E. Stathatos, "Dye-Sensitized Solar Cells with Zinc Oxide Nanostructured Films Made with Amine Oligomers as Organic Templates and Gel Electrolytes," *J. Clean Energy Technol.*, vol. 4, no. 5, pp. 311– 315, 2016.
- [20] Q. F. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Y. Zhou, and G. Z. Cao, "ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 41, pp. 4087–4108, 2009.
- [21] I. Gonzalez-Valls and M. Lira-Cantu, "Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 19–34, 2008.
- [22] F. Xu and L. Sun, "Solution-derived ZnOnanostructures for photoanodes of dye-sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 818–841, 2011.
- [23] K. Hongsith, N. Hongsith, D. Wongratanaphisan, A. Gardchareon, S. Phadungdhitidhada, and
   S. Choopun, "Efficiency Enhancement of ZnO Dye-sensitized Solar Cells by Modifying
   Photoelectrode and Counterelectrode," *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 360–365, 2015.
- [24] W.-C. Chang *et al.*, "Enhancing performance of ZnO dye-sensitized solar cells by incorporation of multiwalled carbon nanotubes," *4th IEEE Int. Nanoelectron. Conf.*, pp. 1–2, 2011.
- [25] J. Han *et al.*, "ZnO nanotube-based dye-sensitized solar cell and its application in self-powered devices.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 40, p. 405203, 2010.
- [26] N. Sakai, T. Miyasaka, and T. N. Murakami, "Efficiency enhancement of ZnO-based dyesensitized solar cells by low-temperature TiCl4 treatment and dye optimization," J. Phys. Chem. C, vol. 117, no. 21, pp. 10949–10956, 2013.
- [27] J. F. Yin, M. Velayudham, D. Bhattacharya, H. C. Lin, and K. L. Lu, "Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells - A goal toward a ' bright' future," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, no. 23–24, pp. 3008–3035, 2012.
- [28] A. C. Onicha, K. Panthi, T. H. Kinstle, and F. N. Castellano, "Carbazole donor and carbazole or bithiophene bridged sensitizers for dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 223, no. 1, pp. 57–64, 2011.
- [29] N. K. Noel *et al.*, "Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 3061–3068, 2014.
- [30] A. Reynal and E. Palomares, "Ruthenium polypyridyl sensitisers in dye solar cells based on mesoporous TiO2," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 29, pp. 4509–4526, 2011.
- [31] J. H. Mecchia Ortiz et al., "Mono- and dinuclear complexes of tricarbonylrhenium(I) with 4-

methyl--bipyridine-4-carbonitrile," Eur. J. Inorg. Chem., no. 21, pp. 3359-3369, 2014.

- [32] J. H. Mecchia Ortiz *et al.*, "Improving the photosensitizing properties of ruthenium polypyridyl complexes using 4-methyl-2,2'-bipyridine-4'-carbonitrile as an auxiliary ligand," *Inorg. Chem.*, 2013.
- [33] D. Sengupta, B. Mondal, and K. Mukherjee, "Visible light absorption and photo-sensitizing properties of spinach leaves and beetroot extracted natural dyes," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 148, no. April, pp. 85–92, 2015.
- [34] C. Peverari, a. M. Pires, R. R. Gonçalves, and O. a. Serra, "Synthesis, structural and morphological characterization of CeO2-ZnO nanosized powder systems from Pechini's method," *Eclética Química*, vol. 30, no. 1, pp. 59–64, 2005.
- [35] T. Resource, "Extinction Coefficients: A guide to understanding extinction coefficients, with emphasis on spectrophotometric determination of protein concentration," *Pierce Biotechnol.*, pp. 1–3, 2002.
- [36] J. H. Mecchia Ortiz, N. Vega, D. Comedi, M. Tirado, and I. Romero, "Supporting Information Improving the photosensitizing properties of ruthenium polypyridyl complexes by using 4methyl-2, 2 '-bipyridine-4 '-carbonitrile as an auxiliary ligand," no. 4206, pp. 1–15, 1800.
- [37] K. Pierloot and S. Vancoillie, "Relative energy of the high-(5T2g) and low-(1A1g) spin states of the ferrous complexes [Fe(L)(NHS4)]: CASPT2 versus density functional theory.," J. *Chem. Phys.*, vol. 128, no. 3, p. 34104, 2008.
- [38] A. Cannizzo *et al.*, "Light-induced spin crossover in Fe(II)-based complexes: The full photocycle unraveled by ultrafast optical and X-ray spectroscopies," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 21–22, pp. 2677–2686, 2010.
- [39] N. Vega, M. Tirado, D. Comedi, A. Rodriguez, and T. Rodriguez, "Electrical, Photoelectrical and Morphological Properties of ZnO Nanofiber Networks Grown on SiO 2 and on Si Nanowires," *Mater. Res.*, vol. 16, no. 3, pp. 597–602, 2013.
- [40] Comedi D., Heluani, S.P., Villafuerte, M., Arce, R.D., Koropecki, R.R., "Power law photoconductivity time decay in nanocrystalline TiO2 thin films," J. Phys.: Condens. Matter 19, 486205, 2007.
- [41] K. Moazzami, T. E. Murphy, J. D. Phillips, M. C. K. Chauneg, and A. N. Cartwrigh, "Subbandgap photoconductivity in ZnO epilayers and extraction of trap density spectra," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 717, 2006.
- [42] S. Real, M. Tirado, D. Comedi, "Simulación de Fotoconductividad Persistente en Óxidos Semiconductores y Determinación de Distribución de Trampas," An. del III Congr. Matemática Apl. Comput. e Ind. III MACI 2011, 2011.
- [43] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, "One-step synthesis of ZnO nanosheets: A blue-white fluorophore," Nanoscale Res. Lett. 7(1):470, 2012.
- [44] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," J. Appl. Phy. 79, 7983, 1996.

.

# Capítulo VI

# **Conclusión General**
En esta tesis se ha logrado demostrar la aplicación de NHs de ZnO para la construcción de prototipos de LED y electrodo para dispositivo DSSC (celda solar tipo Grätzel) para la conversión fotovoltaica. Para alcanzar este objetivo, se realizaron estudios de física aplicada en el campo de la nanotecnología de semiconductores. Estos estudios involucraron, en primera instancia, el crecimiento de los NHs y la optimización de sus propiedades para cada aplicación, así como la formación y optimización de las propiedades de las distintas heterointerfaces funcionales creadas sobre los NHs de ZnO. Las heterointerfaces creadas fueron dos: una del tipo inorgánica/orgánica (ZnO/PEDOT:PSS) y otra inorgánica/inorgánica (ZnO/complejos de Ru o Fe). La problemática de la transferencia de carga a través de las mismas, y su impacto funcional en los dispositivos, fue estudiada mediante medidas eléctricas y fotoeléctricas en los prototipos generados. Los NHs de ZnO fueron crecidos por la técnica de transporte de vapor, empleando sustratos con nanoparticulas de Au que catalizaron su crecimiento sobre dos tipos de sustratos: silicio dopado tipo n (n-Si) como parte n del dispositivo electroluminiscente, y sobre un sustrato aislante, SiO₂/Si, diseñado para permitir medidas coplanares en el electrodo de NHs fotosensibilizados con complejos de Ru y de Fe. Las condiciones de crecimiento fueron estudiadas cambiando la distancia fuente-sustrato y el caudal de oxígeno. Los NHs crecieron a partir de centros de nucleación, correspondientes a escalones o mesetas en la estructura cristalina de una capa base de ZnO que se formó sobre el Au, lo que indica un crecimiento a través de los mecanismos VLS+VS ó simplemente VS. Para las muestras crecidas en n-Si y con caudal de oxigeno fue de 8 sccm, los NHs crecieron perpendiculares al sustrato y con una estructura hexagonal, y la capa base fue de 1 micrómetro aproximadamente. Se varió la posición entre sustrato y polvos fuentes a un caudal de  $O_2$  intermedio y se observó que a mayores distancias, crecieron nanohojas de ZnO, debido a la caída de la presión parcial de Zn que se da a lo largo del eje del tubo de crecimiento, lo que cambia la relación Zn/O. Los NHs crecidos en el sustrato aislante, optimizado a un caudal de oxígeno de 3sccm y una distancia fuente-sustrato mayor, presentó una capa base más delgada, con los NHs más cortos, menos orientados y más interconectados, como se deseaba.

De todos los estudios, se concluye que los parámetros a usar para la fabricación de los dos tipos de muestras de NHs son:

- para el caso de NHs en n-Si para desarrollo de LED: D= 21cm, C_{Ar}=125sccm, C₀₂= 8sccm,
- 2) para los NHs crecidos en SiO₂/Si para desarrollo de electrodo de DSSC: D= 25cm,  $C_{Ar}$ =125sccm,  $C_{O2}$ = 3sccm .

Se estudió los espectros de FL de las muestras crecidas en las condiciones (1) y sus cambios como resultado de diferentes procesos térmicos, que se pueden catalogar en dos tipos: A) tratamientos

*in-situ* y B) tratamientos post-crecimiento. Se encontró que cuando se someten los NHs a diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de  $O_2$ , tanto *in-situ* como tratamientos post-crecimiento, se observa claramente que en la mayoría de los casos se logra una reducción moderada de la intensidad de la banda de defectos en el visible, indicando un reordenamiento de la red cristalina en la región de dichos defectos. No obstante, este reordenamiento es parcial, pues la banda de FL en el visible nunca se extingue completamente. De hecho, al realizar un análisis de las componentes de esta banda, y comparando con energías de transiciones ópticas que involucran defectos en ZnO reportadas en la literatura, se deduce que no sólo vacancias de oxígeno contribuyen a esta banda, sino que también antisitios de oxígeno y vacancias de Zn, cuyas densidades cambian al darse un reordenamiento parcial de los átomos a las elevadas temperaturas de los TTs en atmósfera de  $O_2$ .

De todos los tratamientos realizados, no se observa ninguna mejora en la emisión del UV, que era el objetivo principal de este estudio, lo cual indica que los TTs no son eficientes en reducir la densidad de centros de recombinación no radiativa. Por el contrario, se observa una disminución de la emisión excitónica, lo cual indica que si bien se consigue eliminar defectos que actúan como centros luminiscentes, se aumenta la densidad de centros que actúan como centros de recombinación no radiativa. Sumado a esto, se enfatiza el hecho que las muestras son expuestas a la atmósfera antes y durante las medidas de FL, hecho que posiblemente también determine la concentración de adsorbatos, los cuales también pueden actuar como trampas electrónicas. Es por ello que se decide recurrir a otro camino para tratar de eliminar la FL en el visible, debida a los defectos superficiales, y simultáneamente incrementar la FL en el UV correspondiente a recombinaciones electrón-hueco banda a banda en el ZnO, en un proceso que también elimina, al menos parcialmente, el problema de los adsorbatos.

Se estudió entonces la pasivación de defectos superficiales utilizando el recubrimiento de los NHs con capas coraza (*shell*) de MgO. Esto se realizó variándose el espesor de la coraza, lográndose encontrar las condiciones para la eliminación por completo de la emisión en la zona del visible, además de mejorar la emisividad en el UV en varios órdenes de magnitud. Esta mejora óptica indica no sólo una caída importante en la tasa de recombinación a través de defectos luminiscentes, sino también en la densidad de estados que actúan como centros de recombinación no radiativos. Además, el estudio pudo determinar que el espesor óptimo de capa de MgO es del orden de 20 nm, lo que indica que además del efecto de la formación de la interfaz ZnO/MgO hay un efecto relacionado con el volumen de la capa. Para entender este efecto, se realizaron diferentes estudios por SEM, TEM, RDX, y FL de los NH core/shell ZnO/MgO que arrojaron las siguientes conclusiones:

1) La deposición del *shell* de MgO sobre los NHs de ZnO produce el efecto deseado de suprimir completamente el pico de la FL en el visible debido a los defectos, aumentando

en órdenes de magnitud la FL excitónica en el UV. Esto es un logro importante para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

- 2) El mecanismo por el cual el *shell* produce este efecto no está claro de estudios previos reportados en la literatura científica. Del estudio de esta tesis, donde se varió el espesor del *shell w*, se han identificado dos efectos distintos en los espectros de FL. El primero está relacionado con el cambio de interfaz de ZnO/aire a la interfaz ZnO/MgO, el cual produce un incremento total de un 70% aprox. en la intensidad de la FL excitónica, una disminución en un 30% de la intensidad de FL en el visible. Se propone la reducción del doblamiento de bandas después de la remoción de adsorbatos atmosféricos y sus estados de superficie asociados (en consistencia con previos estudios [64]), situación que es preservada por el encapsulamiento del NH dentro del *shell*. Esto lleva a un gran aumento de la probabilidad de emisión excitónica y a una caída de la emisión por defectos.
- 3) Dentro del primer efecto relacionado con la formación de la interfaz de ZnO/MgO, se observa una completa supresión de la segunda réplica fonónica X-2LO y un fuerte aumento de la contribución relativa de la emisión X. Este comportamiento se toma como evidencia de una importante reducción del acoplamiento excitón-fonón, y se lo explica como resultado de un mecanismo de estabilización mecánica de los átomos superficiales de la nanoestructura como resultado de la formación de la nueva interfaz ZnO/MgO.
- 4) El segundo efecto involucra un crecimiento gradual de la FL en el UV y el decaimiento de la emisión de FL por defectos, en alrededor dos y un orden de magnitud respectivamente, a medida que w crece entre 3 y 17nm. Se propone que detrás de esta fuerte dependencia con w de los cambios en la intensidad de la FL se encuentra la acumulación de una deformación uniaxial en el *core* de ZnO, como detectada con las mediciones de XRD. También se propone la posibilidad de escape de foto-cargas del *core* ZnO a trampas superficiales a través del *shell* de MgO mediante tuneleo asistido por estados de defectos en el *gap*.

Como aplicación electrofotónica inicial de esta tesis, se logró desarrollar por primera vez en el país junturas híbridas p-n y p-i-n para dispositivos LEDs de UV y visible, basados en NHs de ZnO y NHs core-shell de ZnO/MgO, con el empleo del polímero PEDOT:PSS como material tipo p. Este resultado, logrado a través de exhaustivos estudios de optimización, fue de suma importancia para el Proyecto FONARSEC de la UNT con el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) y Empresas Privadas TICs 2010 0002 "Plataforma Tecnológica de Circuitos Integrados y Encapsulados para Iluminación más Eficiente", ya que el proyecto busca impulsar el desarrollo regional tecnológico en nuevos materiales para la iluminación.

Los NHs fueron crecidos en sustratos de n-Si en cuya base se depositó una capa de Al como contacto eléctrico óhmico inferior, conformando así la parte n (n-i) de la heterojuntura. Luego por técnica de spin-coating, se recubrieron las muestras con el polímero conductor PEDOT:PSS, en cuya superficie luego se fabricó por *sputtering* una delgada capa de Au, y estableciendo un contacto con ITO por presión, se conformó la parte p del dispositivo.

De las caracterizaciones iniciales, los NHs de ZnO presentaban muchas más FL en el visible que en el UV, y los NHs de ZnO/MgO presentaban un intenso pico de FL en el UV y casi nada en el visible, debido al fenómeno de pasivación discutido anteriormente en al capítulo 3. Por su lado, el polímero no presenta FL, lo cual es esperado, y entonces esto indica inicialmente que el material emisor en esta heterojuntura es el semiconductor ZnO. Del estudio realizado al polímero solo, se observa que el mismo en conjunto con los contactos eléctricos superiores propuestos presenta una transmitancia aceptable tanto en la zona del UV como en la visible, sugiriendo la posibilidad de poder medir una señal de EL del dispositivo. Además, se observó en las curvas I-V que el polímero comienza a degradarse en voltajes elevados, de unos 30V debido al aumento de temperatura del sistema. Por lo tanto esta característica del material tipo p nos limita el voltaje de trabajo a la hora de buscar EL.

Las primeras caracterizaciones del dispositivo se hicieron mediante curvas I-V en aire y a temperatura ambiente, con barridos en voltaje en valores bajos. Se observó que para el caso de la juntura p-n, p-PEDOT:PSS/n-ZnO, la curva no es del todo rectificante mientras que el sistema p-i-n, p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO, presenta un comportamiento claramente rectificante. Luego, de las curvas de EL de cada dispositivo, se observa que para la juntura p-n la emisión es baja y con bandas en el UV y en el visible, mientras que para la juntura p-i-n, la emisión es sólo en el UV con una intensidad mayor, en analogía a los resultados de las medidas de FL en los NHs correspondientes. De todo esto y considerando los diferentes ajustes realizados a las curvas I-V, se llega a proponer modelos donde se considera las discontinuidades y los doblamientos de las bandas de energía a través de la heterointerfaz. Para el caso de la juntura p-i-n, el modelo indica que la EL es más intensa que en la juntura p-n y sólo presenta un único pico centrado en el UV por tanto por el efecto pasivador de capa de MgO, como de su carácter de barrera de potencial para los electrones. Esta barrera confina eficientemente a los electrones en la parte del ZnO de la juntura, produciendo una zona de acumulación que favorece la recombinación radiativa con los huecos inyectados desde la parte p del dispositivo. De esta manera, el dispositivo p-i-n presenta un mejor desempeño, el cual puede ser mejorado si se optimiza la evacuación de calor, y principalmente se reduce el área de contacto sobre los NHs de manera de aumentar la densidad de corriente, y si se aumenta la densidad de dopantes en ambos materiales n y p.

Estos resultados abren un camino interesante y factible para la fabricación de dispositivos electroluminiscentes basados en heterojunturas del tipo p-PEDOT:PSS/i-MgO/n-ZnO para obtener una iluminación más eficiente.

Se fabricó exitosamente un electrodo para celda solar con nanohilos de ZnO sensibilizados con complejos de rutenio y de hierro, los cuales mantuvieron la nanoestructura deseada. A partir de mediciones de absorbancia, reflexión y FL, se pudo entender la relación entre los niveles energéticos del sistema ZnO-complejo sensibilizante, y proponer modelos de transiciones y recombinaciones energéticas entre ambos materiales en estado sólido. De estas mediciones se pudo comenzar a ver que el complejo más eficiente es el de centro metálico de rutenio. Luego, a partir de mediciones optoeléctricas, se obtuvieron informaciones sobre los mecanismos de conducción y los tiempos de recombinación excitónica, que indicaron que las muestras con complejos de rutenio generan una mayor fotocorriente en diferentes longitudes de onda de excitación (con picos coincidentes en los máximos de absorción de los complejos en el visible), y que además, cuando estas muestras relajan hasta llegar a su estado inicial, lo hacen en menor tiempo que en la muestra con complejo de hierro.

Estos resultados son realmente promisorios para su aplicación en celdas solares de alta relación eficiencia/costo basadas en nanoestructuras de ZnO sensibilizados con complejos de rutenio, en busca de nuevas fuentes de energía económicamente viables.

## **Agradecimientos**

Deseo expresar mi profundo agradecimiento:

A mi querido Director Dr. David Comedi, por haberme iniciado en el hermoso camino de la investigación, por haber aceptado la dirección de esta Tesis, por haberme acompañado a lo largo de estos años, por no haber escatimado ni tiempo, ni esfuerzo personal, ni conocimientos científicos, por todo lo que me enseñó sin lo cual no hubiera podido concretar este trabajo.

A mi querida Co Directora Mónica Tirado por su infinita generosidad y calidez, por haberme formado como estudiante, por aceptar ser parte de esta tesis, por brindarme su cariño y apoyo en todo momento, por sus enseñanzas y conocimientos compartidos.

A la Dra. Silvia Pérez de Heluani por brindarme siempre su ayuda y su gran experiencia en la investigación experimental, por abrirme las puertas de mi querido LAFISO, y por apoyarme en este trabajo de investigación.

A todos los Integrantes de mi querido LAFISO, por sus valiosas enseñanzas, consejos y momentos vividos dentro y fuera del laboratorio a lo largo de todos estos años.

A mis queridos compañeros Cecilia Zapata y Benjamin Straube por formar parte de mis días, por compartir ciencia y familia, y por ayudarme siempre.

Al Dr. Néstor Katz por compartir sus conocimientos, por alentarme a iniciarme en una nueva línea de investigación, por colaborar con nuestro trabajo.

A los integrantes del NANOTEAM por compartir momentos hermosos llenos de amistad y conocimiento, por el apoyo y generosidad brindada.

A todos los miembros del Departamento de Física que me dieron su apoyo.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología y a la Universidad Nacional de Tucumán por brindarme los medios necesarios para la realización de esta Tesis.

A mis hermanas Jessica y Cynthia que son la motivación de mi esfuerzo, que siempre encontraron el modo de apoyarme y ayudarme, que me impulsaron en cada decisión, por ser mis grandes amigas del alma, por su amor incondicional

A mis padres Juana Albornoz y José Vega por ser mi guía desde que nací, por darme todo lo suyo y permitirme transformarlo en las herramientas que me ayudaron a llegar a este día, por la educación y amor brindados, por su confianza, comprensión y aliento en todo momento, por su ayuda incondicional.

A mi Lucía, Benjamín y Sebastián quienes me regalan la posibilidad de animarme a darlo todo, de ser mamá e investigadora, por su tiempo, comprensión y amor, por ser mis alegrías. A todos aquellos que de alguna manera que brindaron su apoyo humano,

•

Muchísimas Gracias!!!