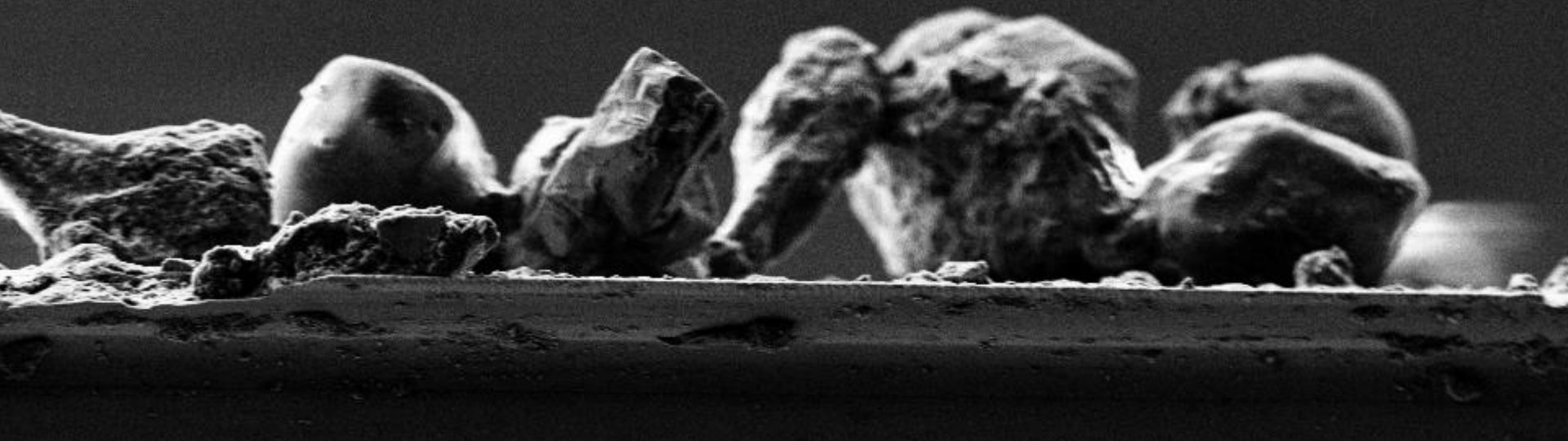




Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería

“Aplicación de semiconductores nanoestructurados al aprovechamiento de energía solar”

Objetivo general

Generar conocimiento relevante para la fabricación y caracterización de nanoestructuras semiconductoras tanto de óxidos transparentes conductores (TCO) tipo p o tipo n, como de absorbentes solares selectivos, mediante métodos versátiles de bajo costo, respetuosos del medioambiente y escalables a la industria, tratando de depositar o inmovilizar sobre sustratos nanoestructuras de distintos tipo y tamaños para aplicaciones en celdas solares.

El aprovechamiento de la energía solar requiere de la utilización de dispositivos que capten la energía proveniente del sol y la transformen en otra forma de energía compatible con la demanda que se pretende satisfacer. Este trabajo de doctorado estará enfocado particularmente en las opciones de transformación por conversión fotovoltaica y la conversión fototérmica o termosolar.

Temas a tratar

Celdas fotovoltaicas

Sistema $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

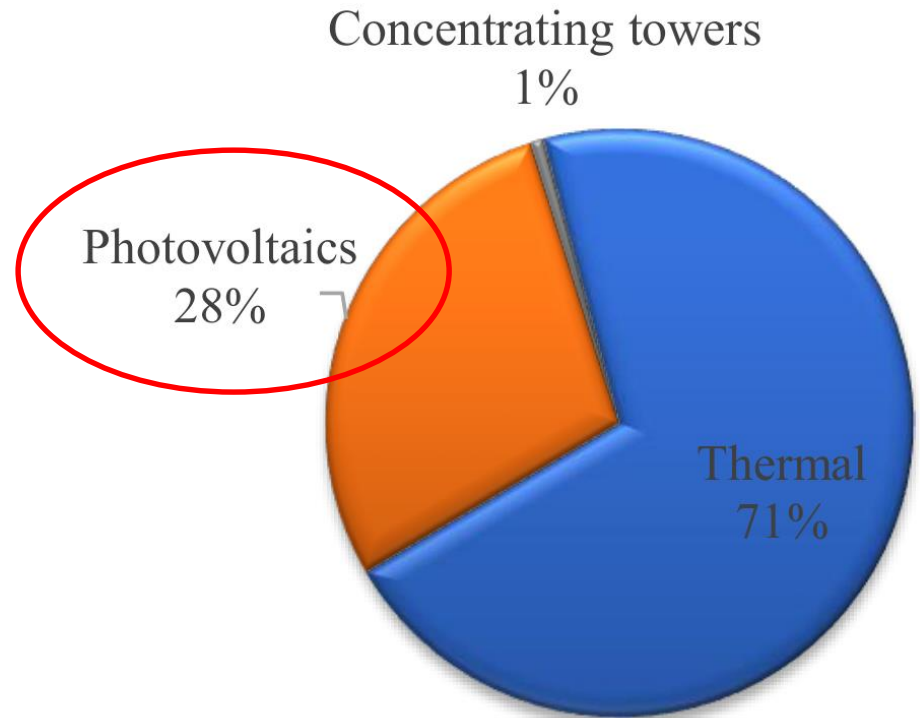
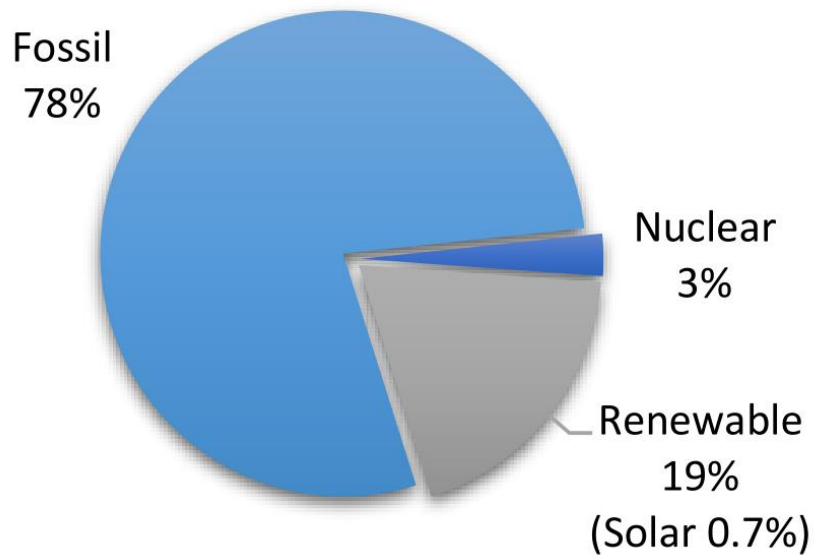
Nanopartículas monodispersas de SiO_2

Muestras de AZO

Muestras NiO

Introducción

Matriz energética mundial



Óxidos Conductores Transparentes

¿Por que óxidos conductores transparentes (TCO)?

Paneles táctiles

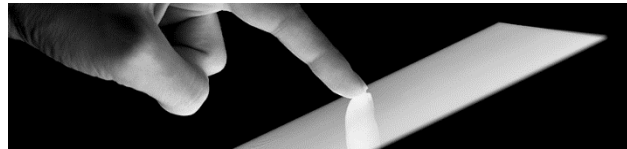
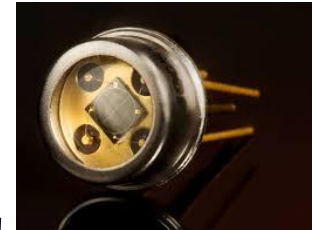
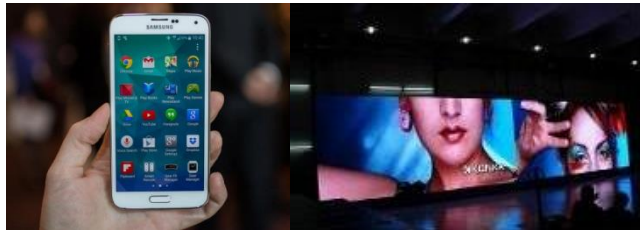


Foto diodo



Pantallas



Celdas solares



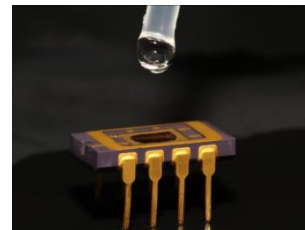
Sensor UV



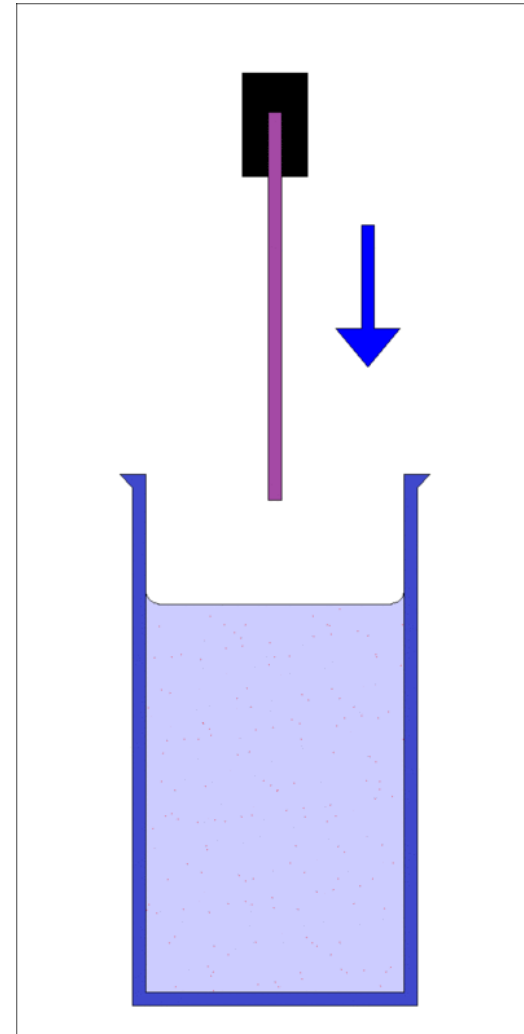
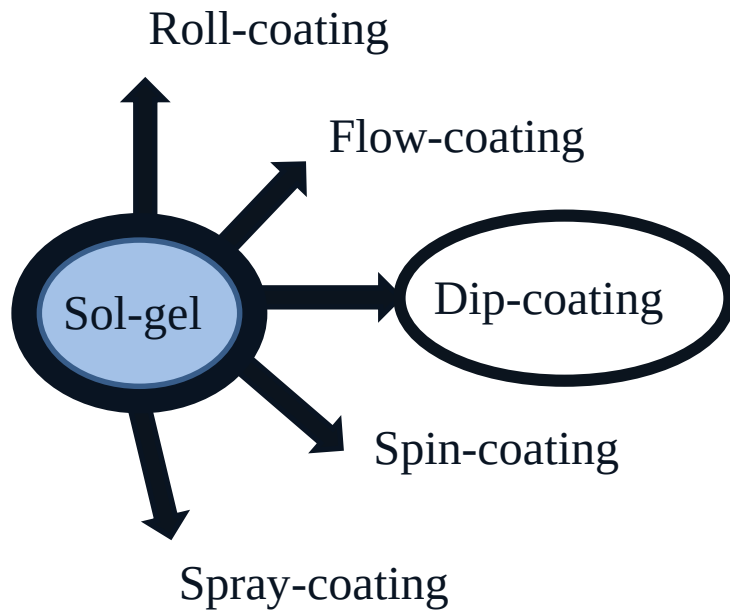
Pantallas transparentes



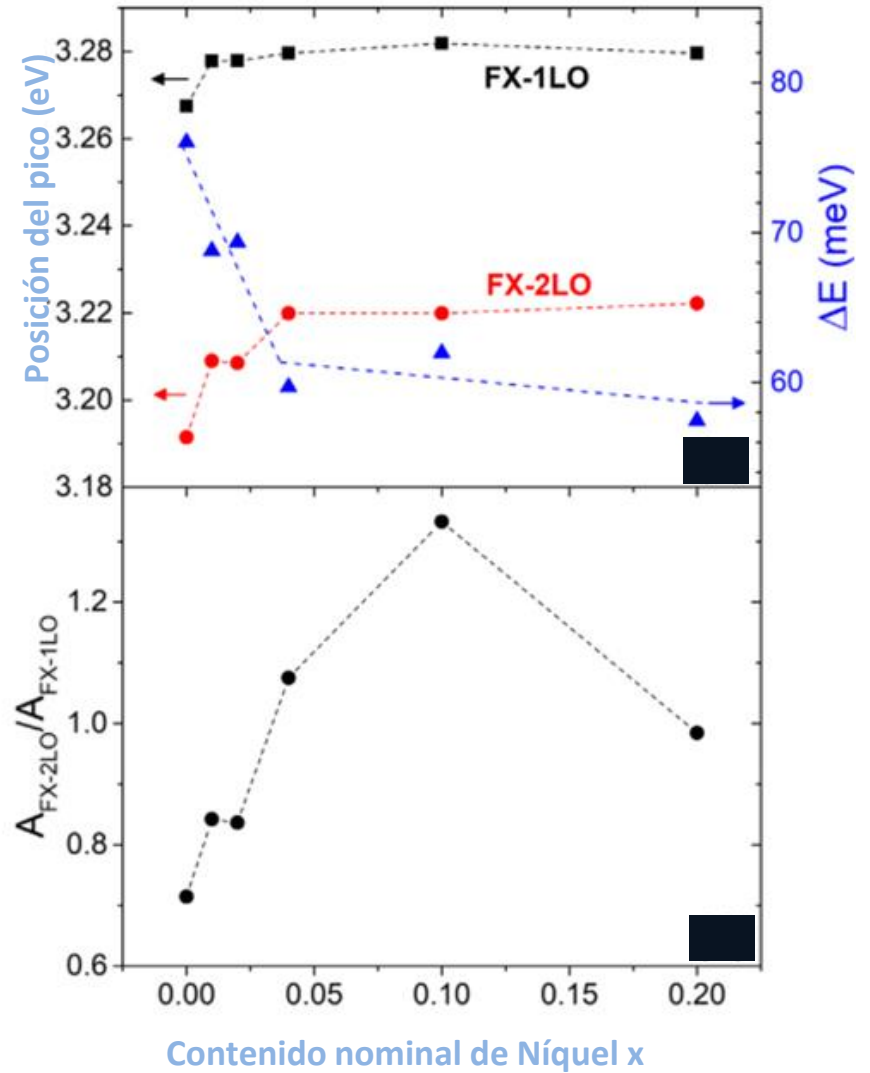
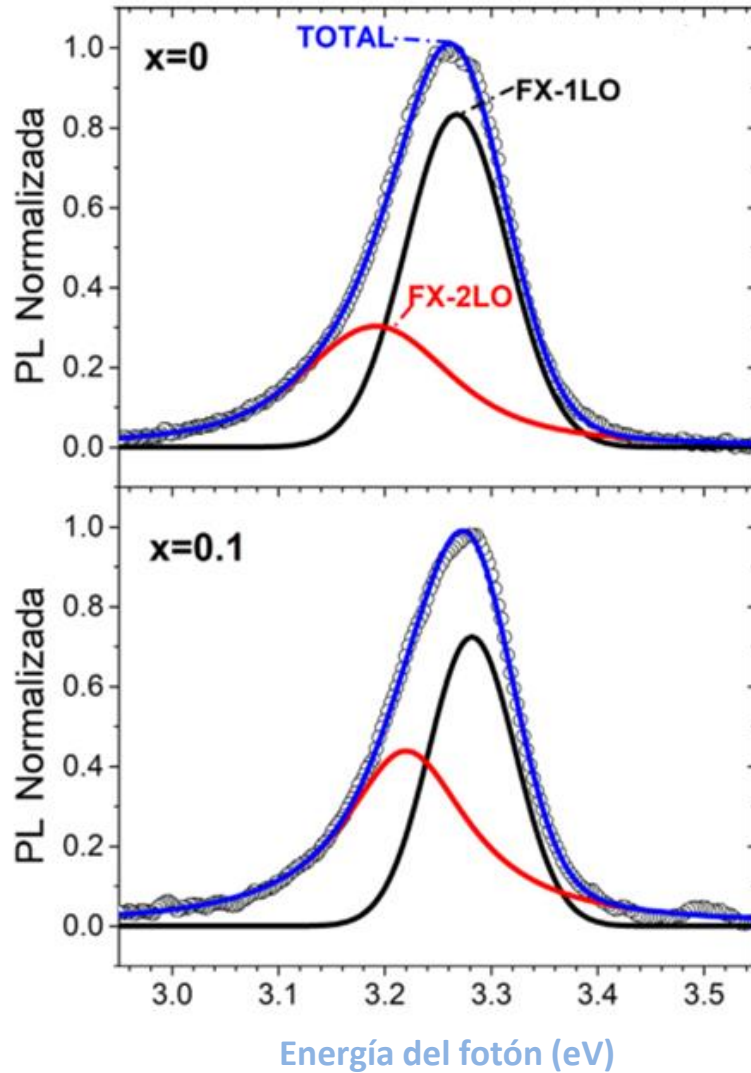
Sensores químicos

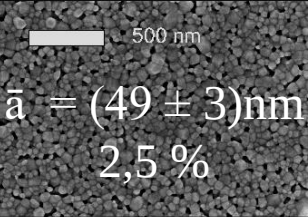
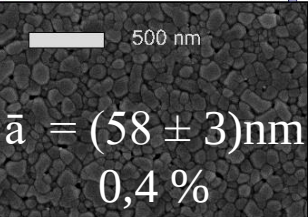
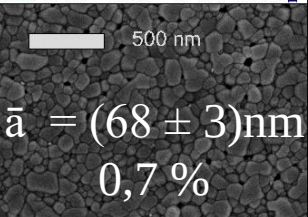
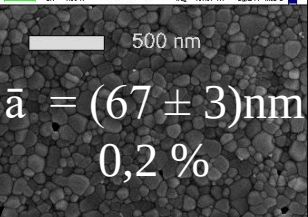
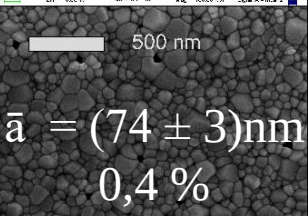
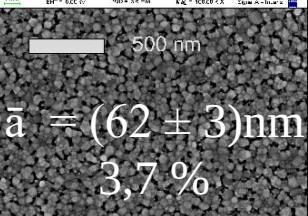


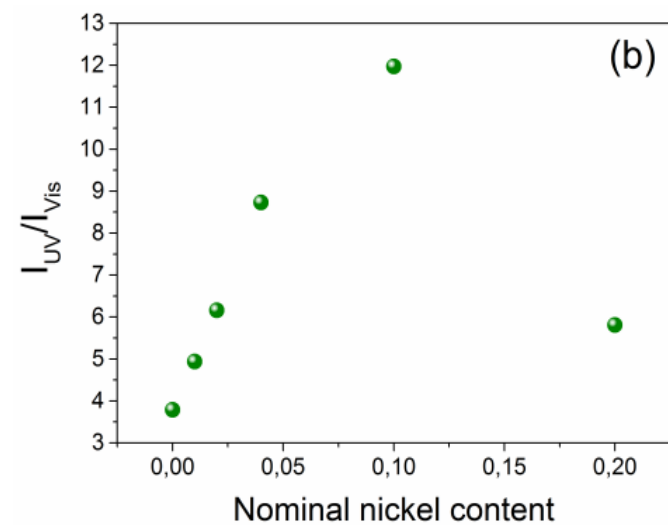
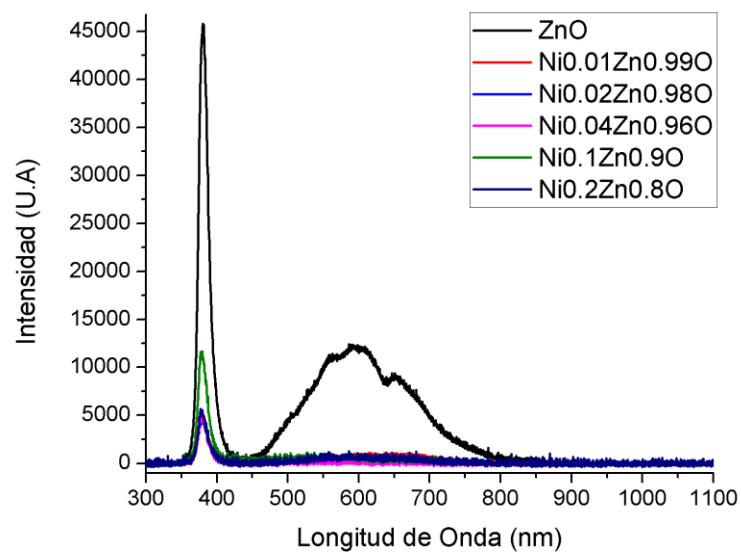
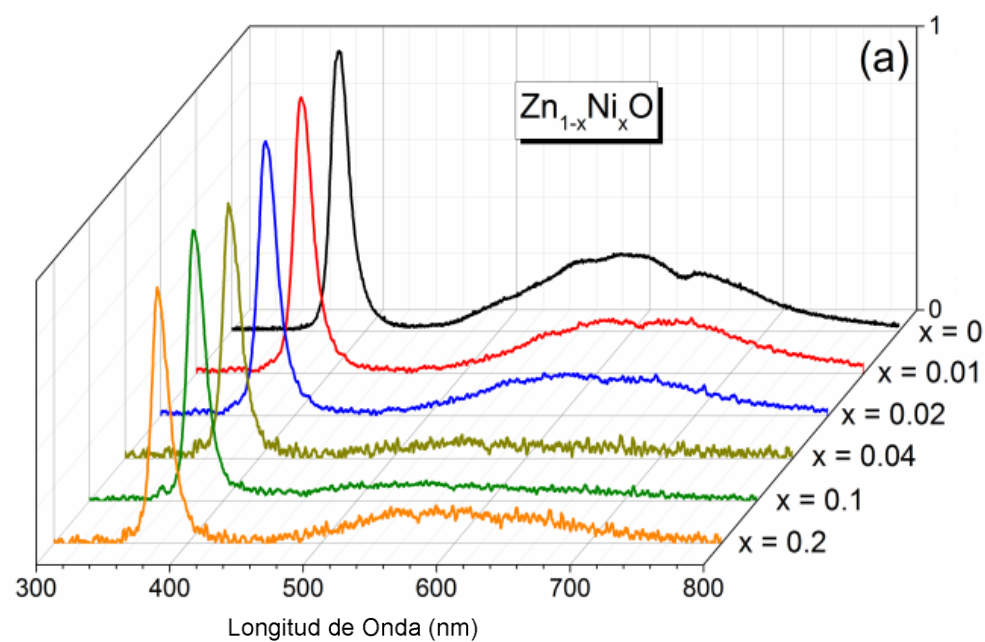
Técnicas sol-gel



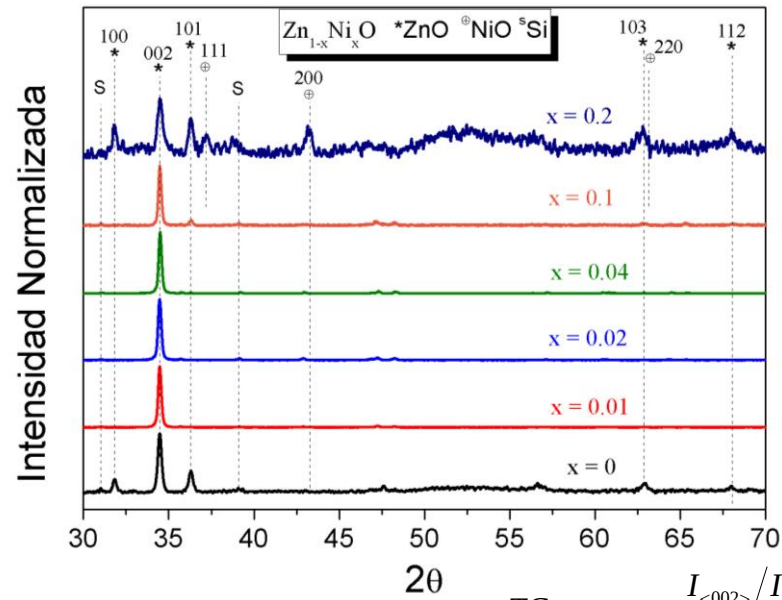
Caracterización: PL



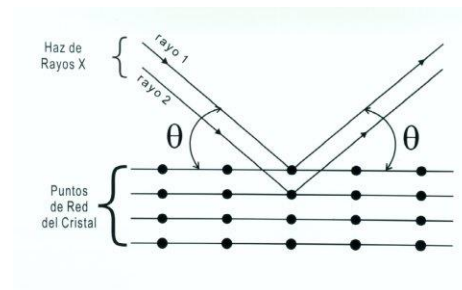
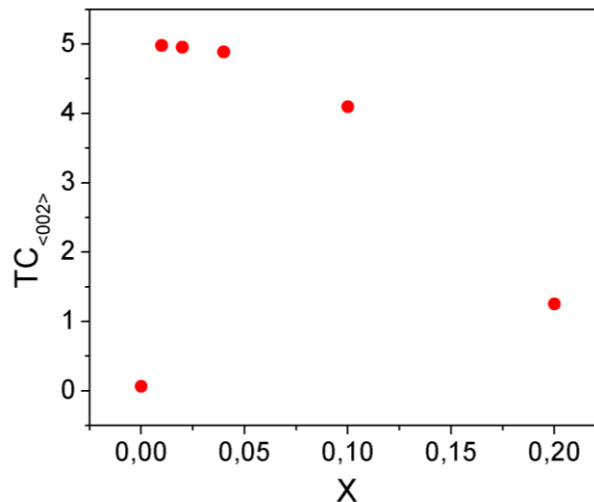
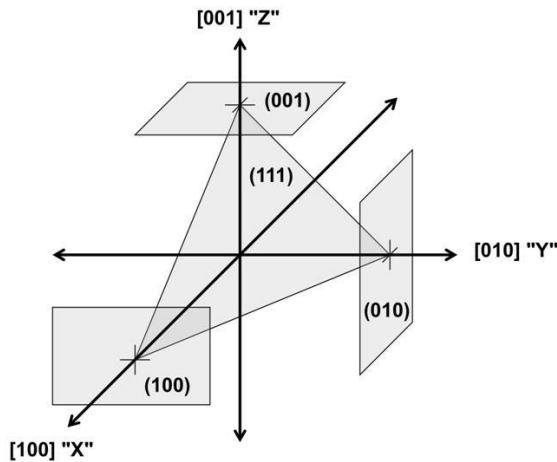
Grupo 2C	Aumento:150KX
Muestra 101215A 0%at NiO 100%at ZnO	 $\bar{a} = (49 \pm 3)\text{nm}$ 2,5 %
Muestra 260316D 1%at NiO 99%at ZnO	 $\bar{a} = (58 \pm 3)\text{nm}$ 0,4 %
Muestra 260316C 2%at NiO 98%at ZnO	 $\bar{a} = (68 \pm 3)\text{nm}$ 0,7 %
Muestra 251115C 4%at NiO 96%at ZnO	 $\bar{a} = (67 \pm 3)\text{nm}$ 0,2 %
Muestra 251115D 10%at NiO 90%at ZnO	 $\bar{a} = (74 \pm 3)\text{nm}$ 0,4 %
Muestra 101215B 20%at NiO 80%at ZnO	 $\bar{a} = (62 \pm 3)\text{nm}$ 3,7 %



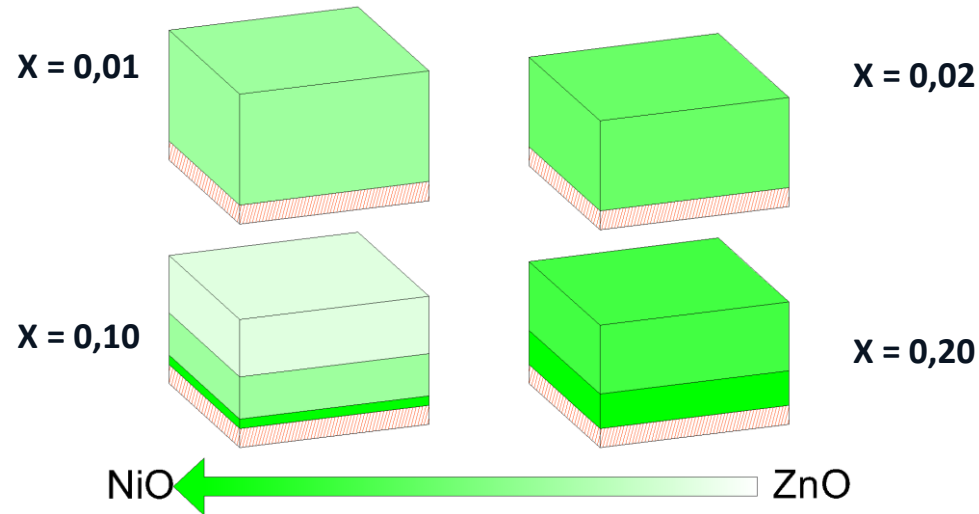
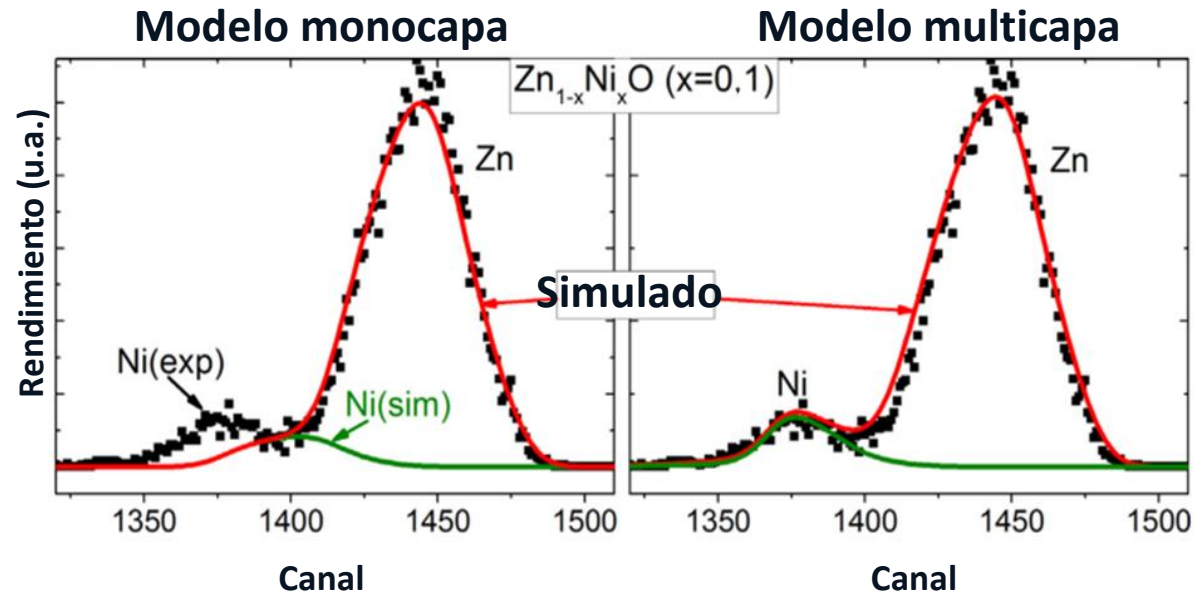
Caracterización: XRD



$$TC_{\langle 002 \rangle} = \frac{I_{\langle 002 \rangle} / I_{0, \langle 002 \rangle}}{1 / N \sum_n I_{\langle hkl \rangle} / I_{0, \langle hkl \rangle}}$$



Caracterización: RBS



Modelo de capa múltiple utilizado

Conclusiones parciales

- Se sintetizó láminas delgadas de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ para $0,00 \leq x \leq 0,50$ mediante la técnica sol-gel/dip-coating.
- Se determinó que el sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ para $0,01 \leq x \leq 0,10$ se encuentra en régimen composito y tiene un crecimiento preferencial en el eje c de la estructura cristalina tipo Wurzita del ZnO.
- Para $x \geq 0,20$ el Ni es segregado como NiO (fcc) el cual no emite a temperatura ambiente.
- Se observó, en el sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, que el coeficiente de textura del plano cristalino preferencial, $\text{TC}_{\langle 002 \rangle}$ llega a su mayor valor a concentraciones bajas de Níquel (1%at).
- Ni^{+2} entra en la red del ZnO (misma valencia y radio iónico similar) y actúa como centro de recombinación no radiativo.
- Se consiguió eliminar la emisión en el rango visible del ZnO reemplazando un 10% de los átomos de Zn por Ni.
- Como en el ZnO puro, la emisión UV es del $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ es dominada por las dos primeras réplicas fonónicas de la emisión excitónica. La primera y la segunda experimentan un blueshift de aprox. 30 y 15 meV respectivamente, para $0 \leq x \leq 0,04$. Se muestra que esta reducción del $\hbar\omega_{LO}$ correlacionada con el aumento experimental del acoplamiento excitón-fonón, en consistencia con el esperado aumento de la constante de Fröhlich

Publicación de resultados

Applied Surface Science 456 (2018) 771–780



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Full Length Article

Suppression of the green emission, texturing, solute-atom diffusion and increased electron-phonon coupling induced by Ni in sol-gel ZnNiO thin films



Oscar Marin^{a,*}, Patricio Alastuey^b, Ezequiel Tosi^a, Joseba Orive^c, Edgar Mosquera^d,
Guillermo Zampieri^{e,f}, Sergio Suárez^{e,f}, David Comedi^{a,*}, Mónica Tirado^{b,*}

^a Nanoproject – LAFISO, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías, Universidad Nacional de Tucumán, and INFNOA (CONICET-UNT), San Miguel de Tucumán, Argentina

^b Nanoproject – LNPD, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, and INFNOA (CONICET-UNT), San Miguel de Tucumán, Argentina

^c Laboratorio de Materiales Funcionales a Nanoescala, Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile

^d Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia

^e Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

^f Instituto Balseiro, Centro Atomico Bariloche, Bariloche, Argentina

Temas a tratar

Parte 1 – Celdas fotovoltaicas

Sistema $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

Nanopartículas monodispersas de SiO_2

Muestras de AZO

Muestras NiO

Objetivos

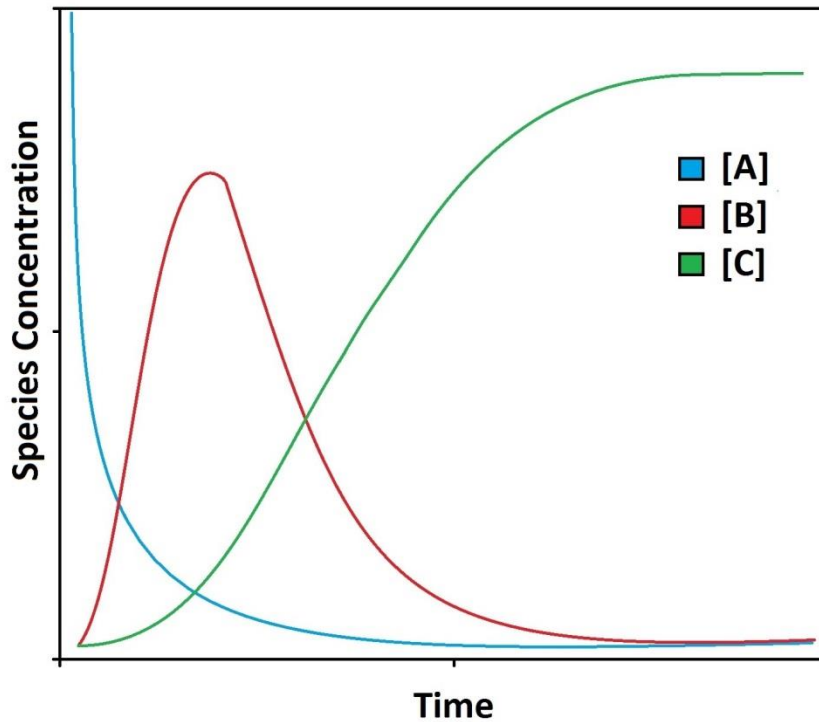
Sintetizar partículas SiO_2 monodispersas

Funcionalizar las partículas para lograr:

Hidrofobicidad (HDTMOS)

Inversión en la carga superficial (polyethyleneimine)

Conductividad



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

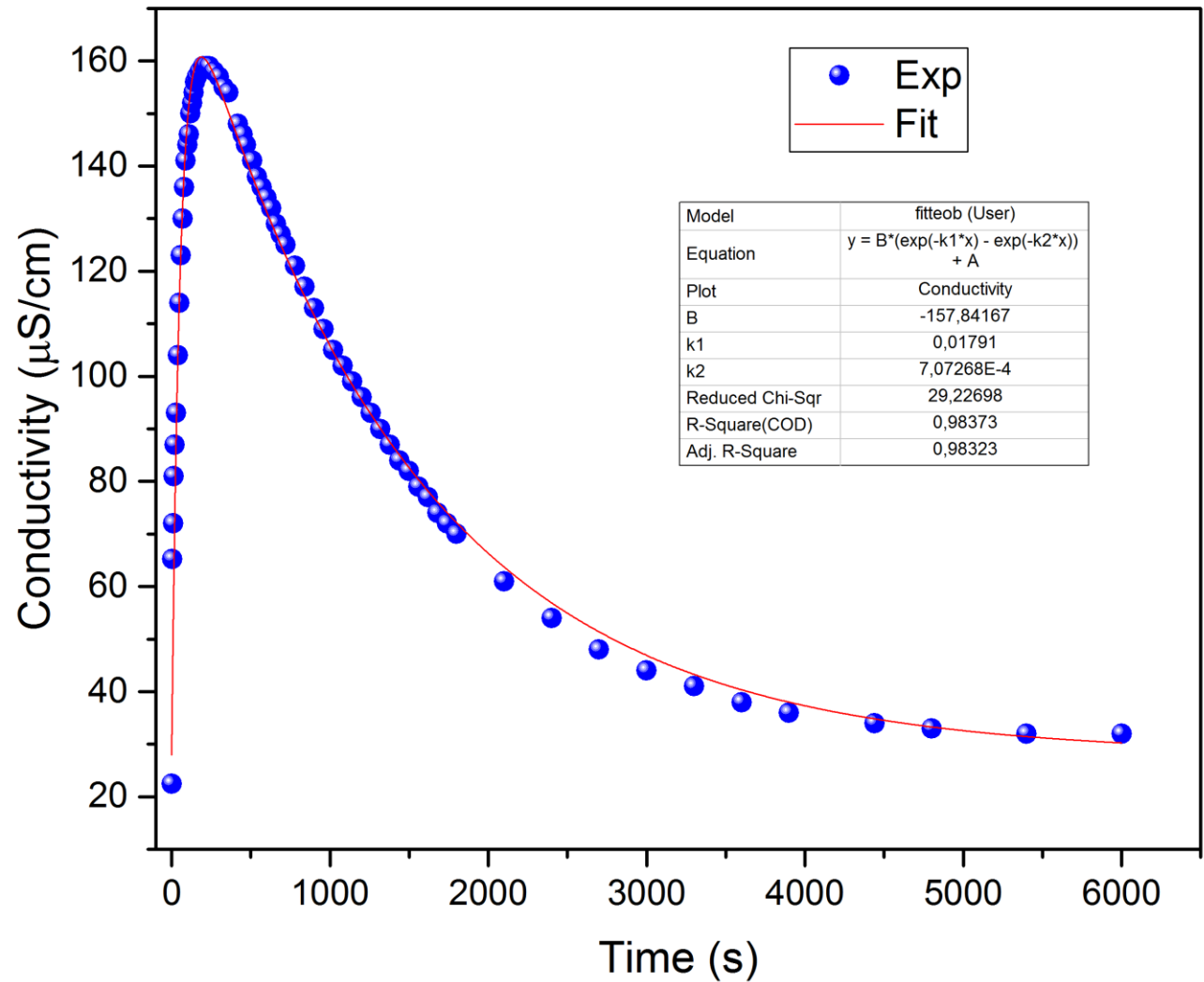
$$[A] = A_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} \propto \frac{d\chi}{dt}$$

$$\frac{d\chi}{dt} \propto \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Conductividad – Sample 1

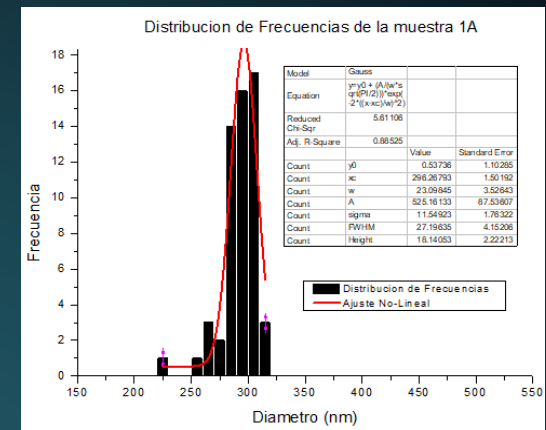
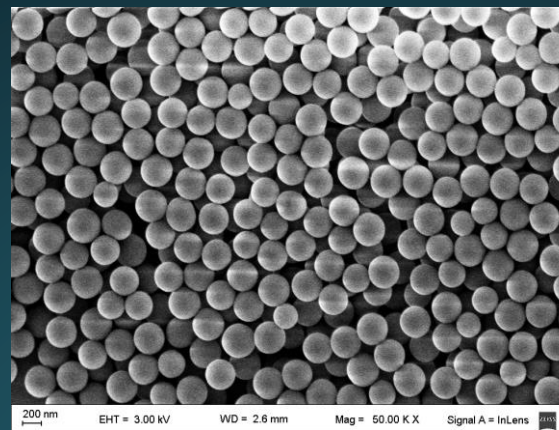


Scanning Electron Microscopy

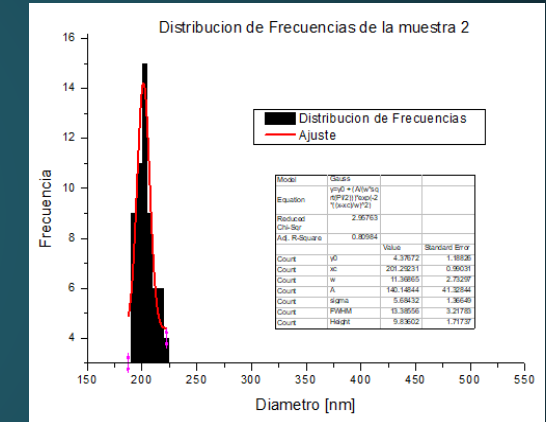
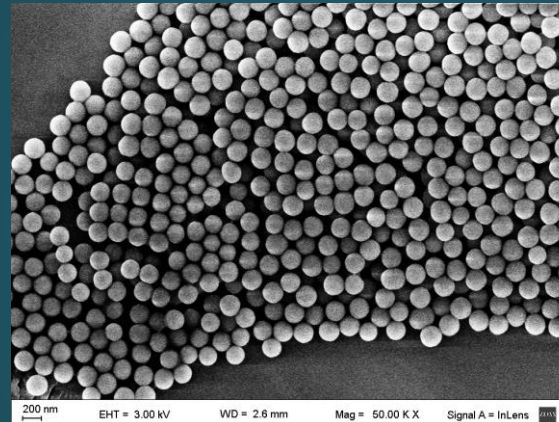


ZEISS Supra 40VP SEM (CMA)

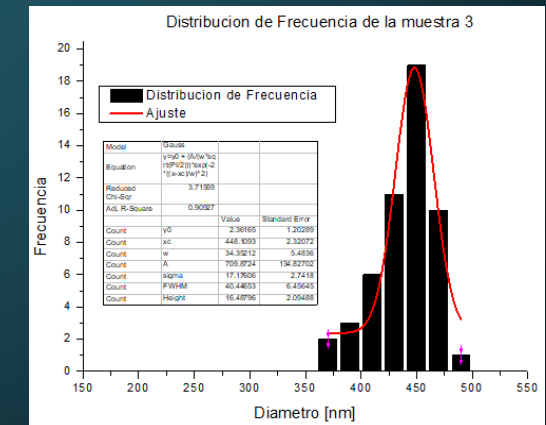
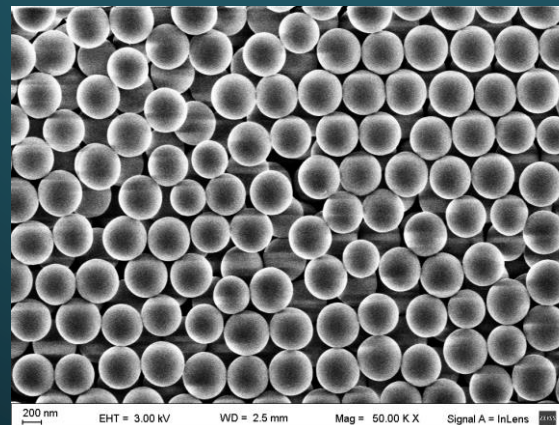
Sample 1-A
 $\bar{d} = 296 \text{ nm}$



Sample 2
 $\bar{d} = 201 \text{ nm}$

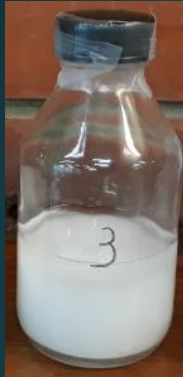
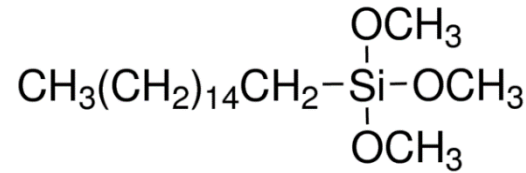


Sample 3
 $\bar{d} = 448 \text{ nm}$

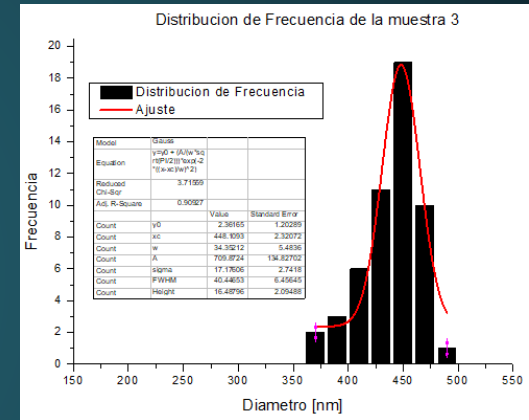
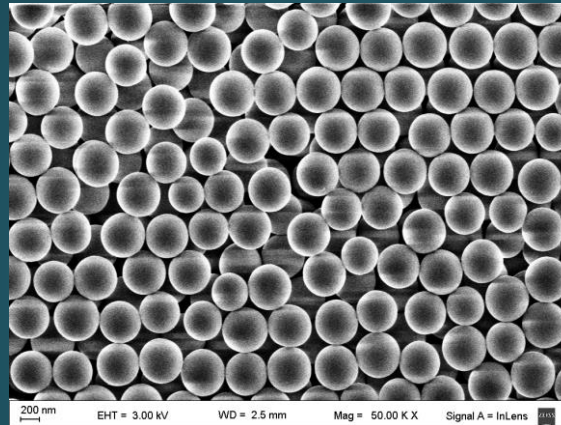


Funcionalización con HDTMOS

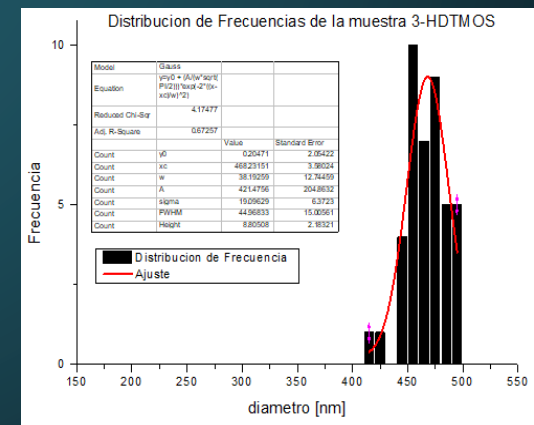
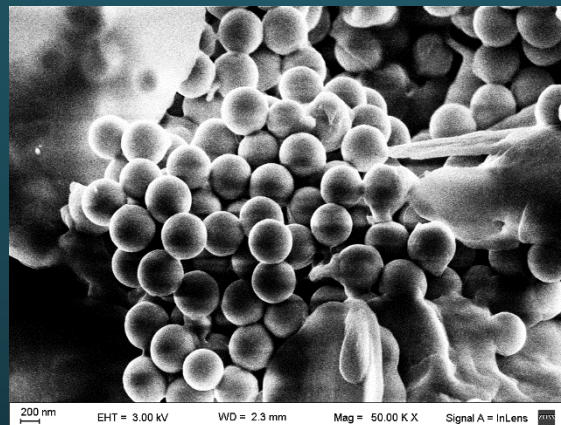
10 mL sample 3 + 100 μ L



Sample 3
 $\bar{d} = 448 \text{ nm}$

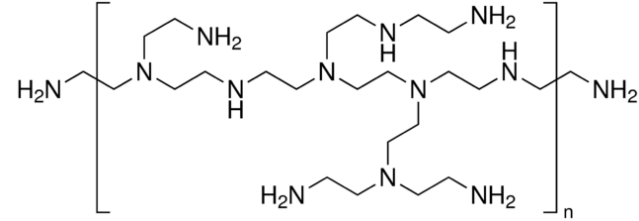


Sample 3-HDTMOS
 $\bar{d} = 468 \text{ nm}$

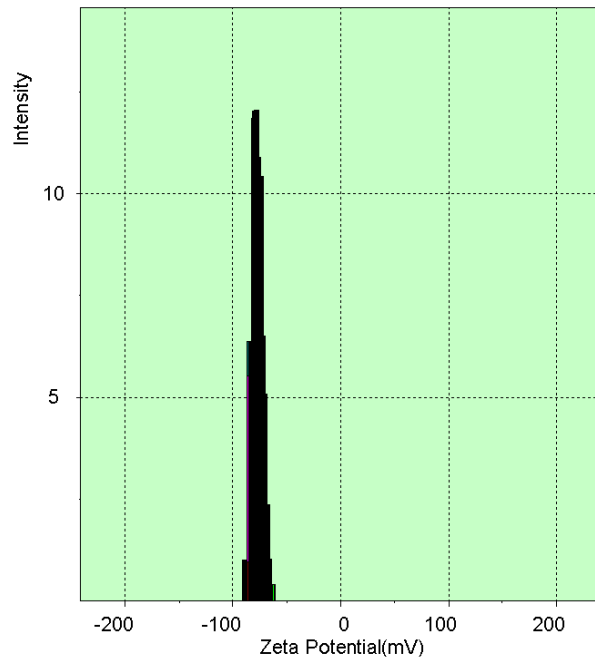


Funcionalización con polyethyleneimine

1 mL PEI 1% w/w + 5(20 μ L sample 3)

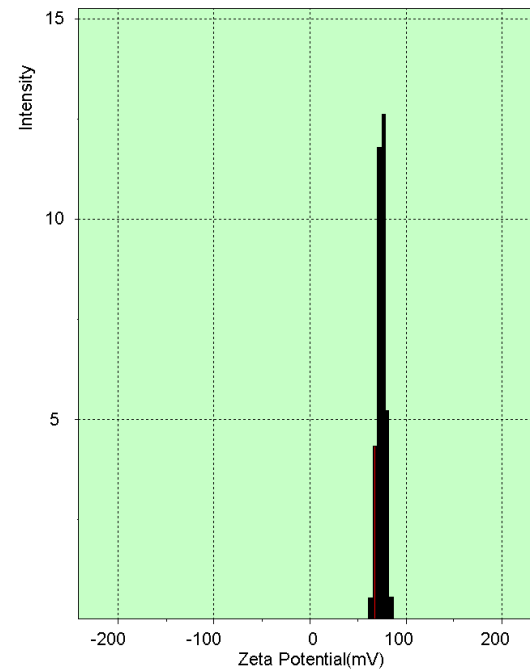


Sin PEI



$$\zeta = -77 \pm 2 \text{ mV}$$

Con PEI



$$\zeta = 74 \pm 2 \text{ mV}$$

Conclusiones parciales

Sintetizar partículas SiO_2 monodispersas



Funcionalizar las partículas para lograr:

Hidrofobicidad (HDTMOS)



Inversión en la carga superficial (polyethyleneimine)



Temas a tratar

Parte 1 – Celdas fotovoltaicas

Sistema $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

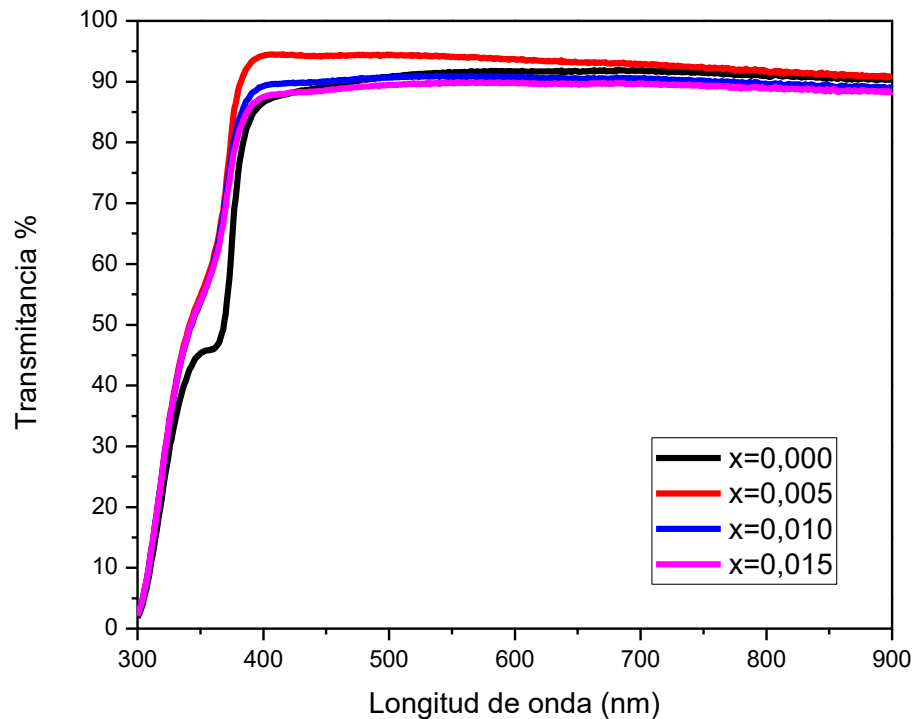
Nanopartículas monodispersas de SiO_2

Muestras de AZO

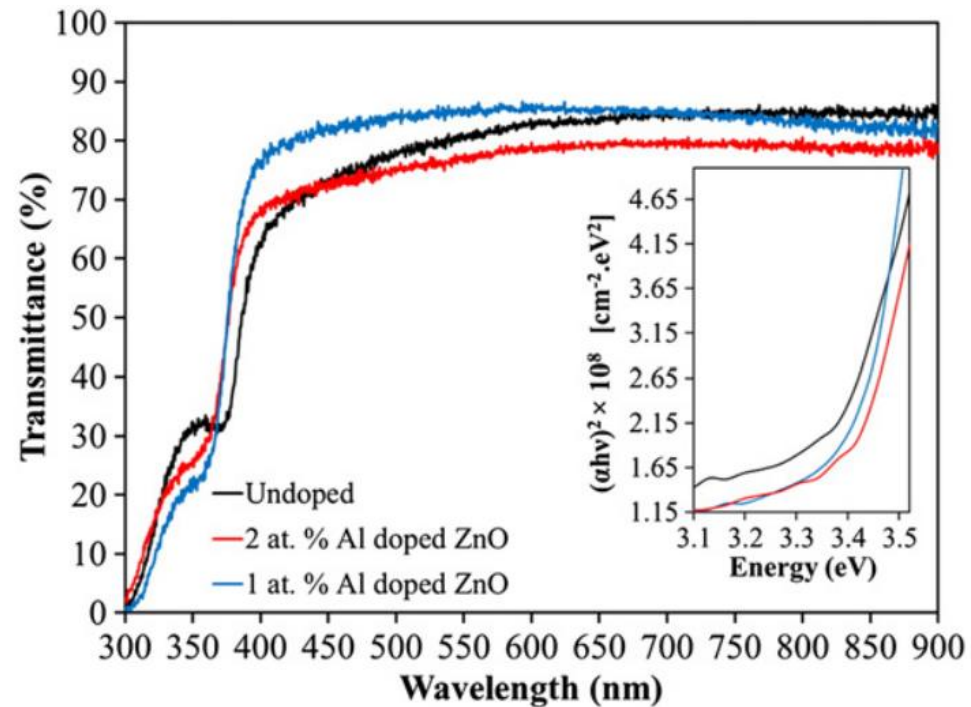
Muestras NiO

Síntesis de AZO

Síntesis propia



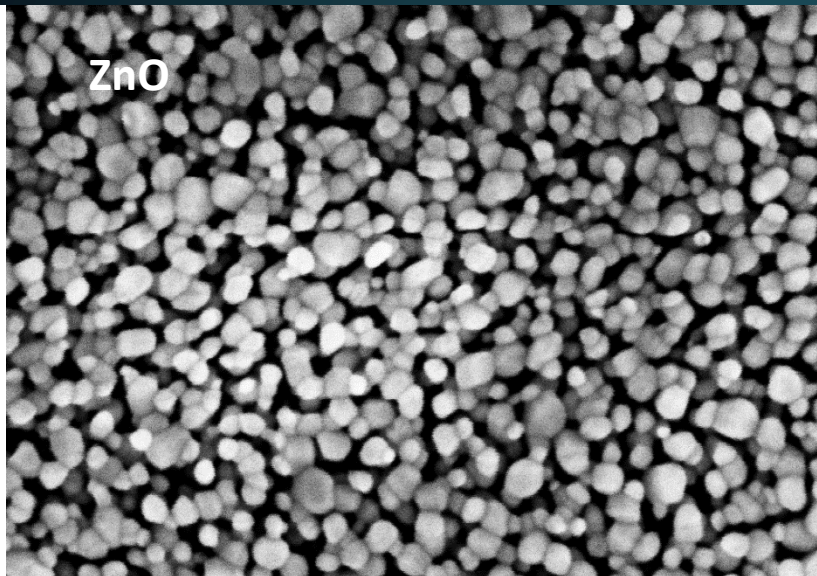
Shahzad et al.



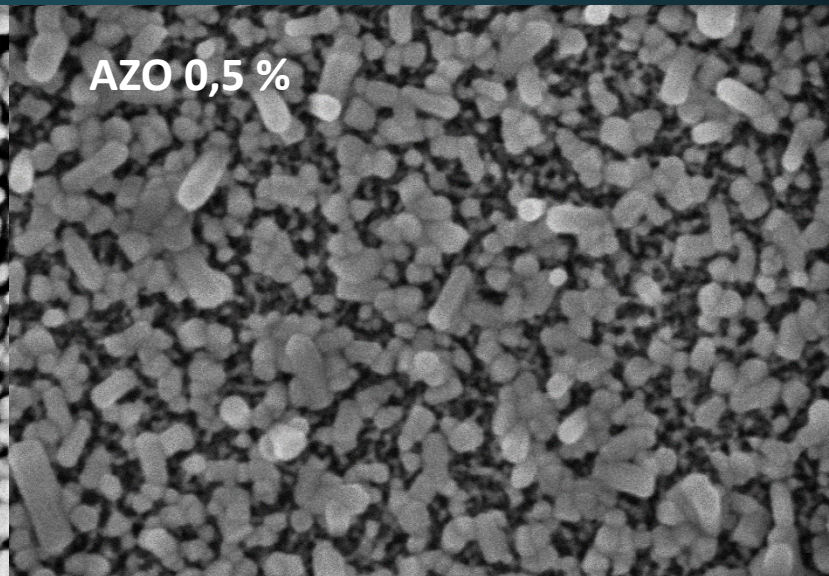
Bibliografía:

[1] Shahzad S. et al., Thin Solid Films 529 (2013) 242–247

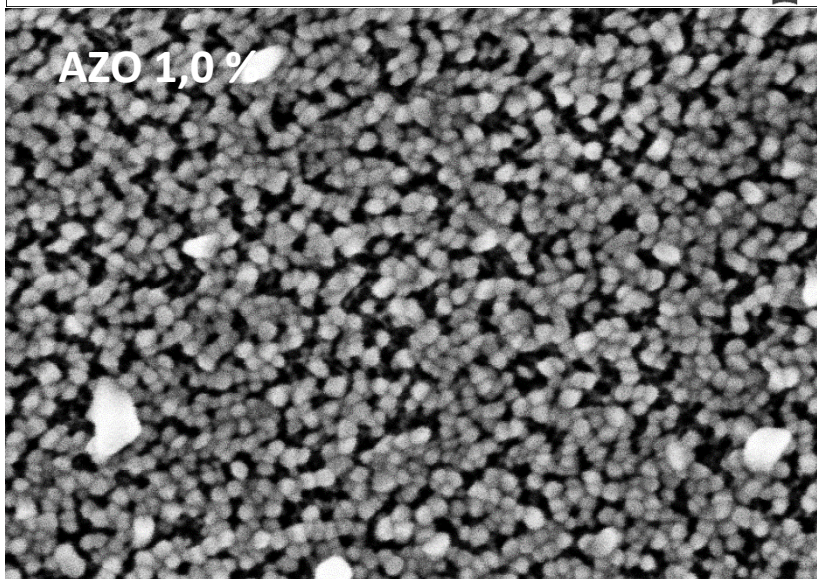
SEM a muestras de AZO (UBA)



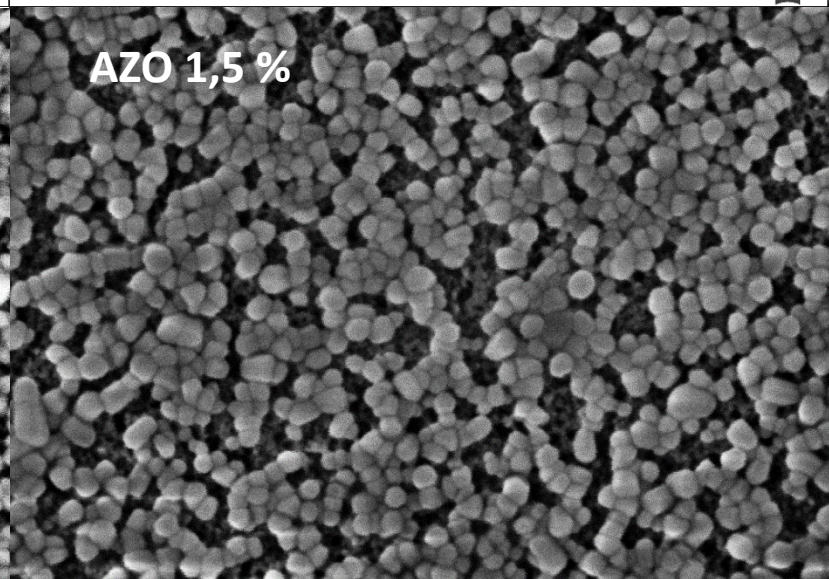
100 nm EHT = 3.00 kV WD = 4.1 mm Mag = 300.00 K X Signal A = InLens ZEISS



30 nm EHT = 3.00 kV WD = 4.3 mm Mag = 300.00 K X Signal A = InLens ZEISS



100 nm EHT = 3.00 kV WD = 4.0 mm Mag = 300.00 K X Signal A = InLens ZEISS



100 nm EHT = 3.00 kV WD = 4.2 mm Mag = 300.00 K X Signal A = InLens ZEISS

Conclusiones parciales

- Se logró repetir, e incluso mejorar, los resultados de Shahzad et al [1].
- Se determinó que, dentro de el rango de concentraciones en el que se trabajó, la mejor respuesta óptica la tiene la muestra de 0,5% at de Al en el ZnO.
- Quedan pendientes, como en las otras líneas de trabajo de esta tesis, las caracterizaciones eléctricas de estas muestras como TCO. Específicamente sería bueno poder caracterizarlo como film colector de electrones de celda solar fotovoltaica.

Bibliografía:

[1] Shahzad S. et al., Thin Solid Films 529 (2013) 242–247

Temas a tratar

Parte 1 – Celdas fotovoltaicas

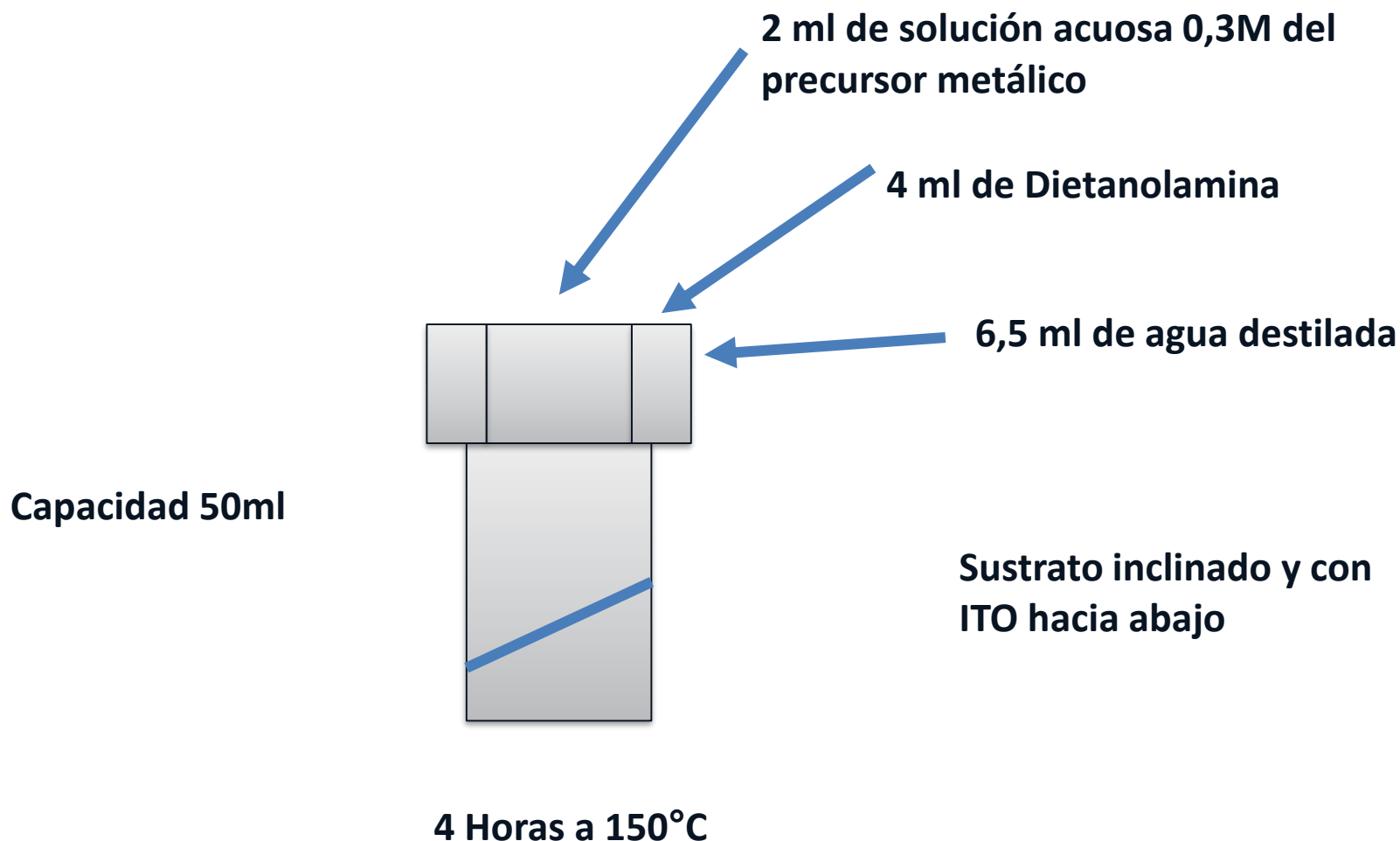
Sistema $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

Nanopartículas monodispersas de SiO_2

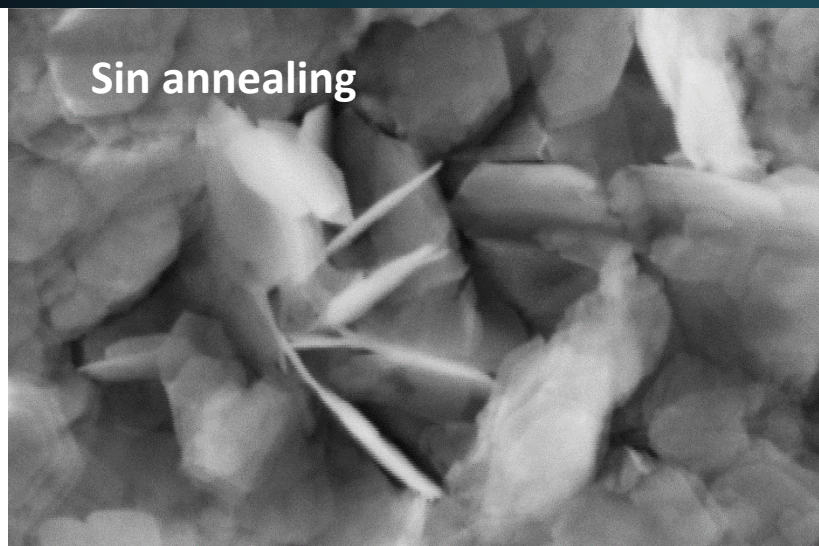
Muestras de AZO

Muestras NiO

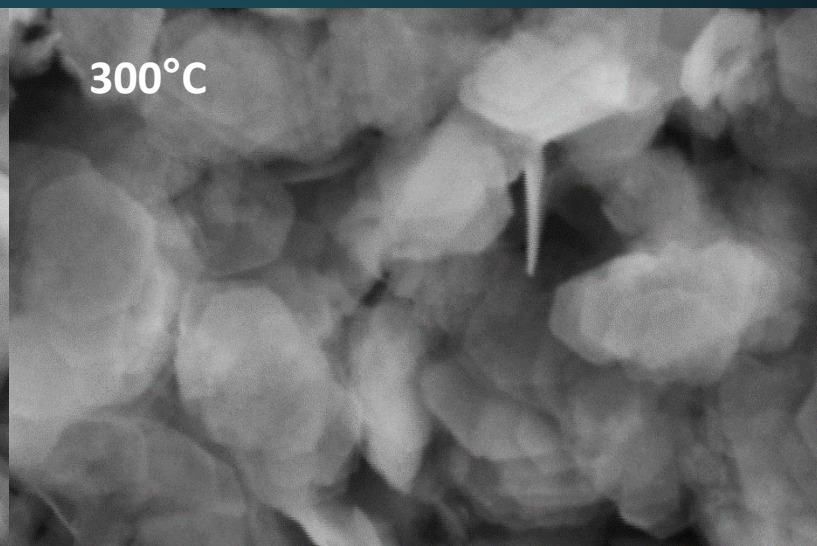
Síntesis de NiO y ZnO por hidrotermal



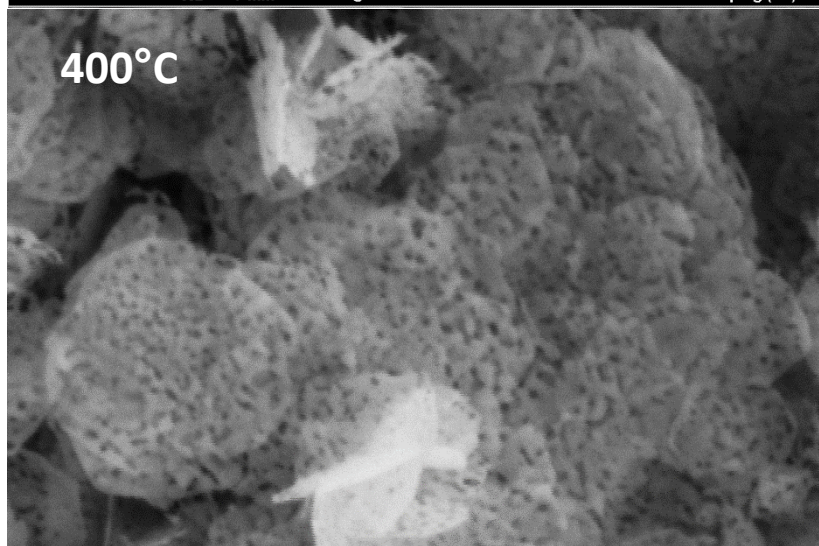
SEM NiO/ITO (hidrotermal)



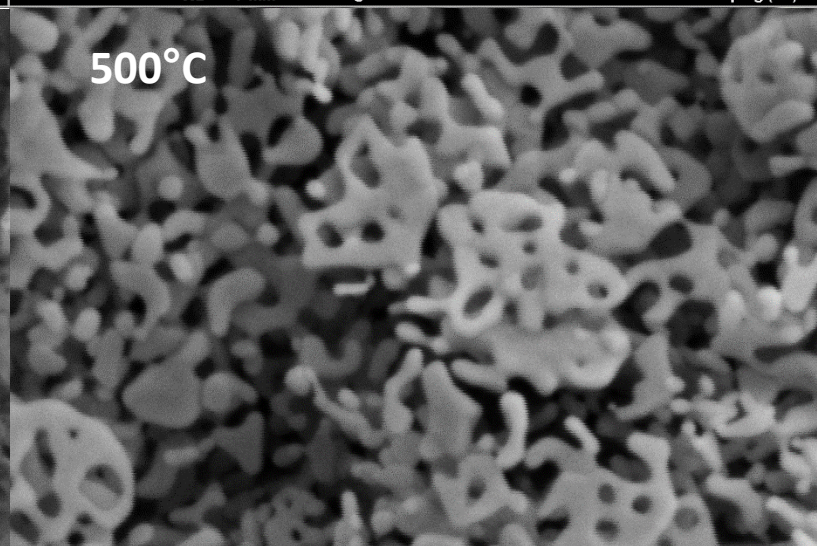
SUPRA 55VP-25-83 Mag = 200.00 K X Noise Reduction = Pixel Avg. Date :19 Dec 2017 Time :13:58:37
200 nm EHT = 3.00 kV Aperture Size = 30.00 μ m System Vacuum = 4.63e-006 mBar
WD = 7 mm Signal A = SE2 Chamber Status = Pumping (HV)



SUPRA 55VP-25-83 Mag = 200.00 K X Noise Reduction = Pixel Avg. Date :19 Dec 2017 Time :14:03:12
200 nm EHT = 3.00 kV Aperture Size = 30.00 μ m System Vacuum = 4.63e-006 mBar
WD = 7 mm Signal A = SE2 Chamber Status = Pumping (HV)



SUPRA 55VP-25-83 Mag = 200.00 K X Noise Reduction = Pixel Avg. Date :19 Dec 2017 Time :14:06:49
200 nm EHT = 3.00 kV Aperture Size = 30.00 μ m System Vacuum = 4.56e-006 mBar
WD = 7 mm Signal A = SE2 Chamber Status = Pumping (HV)



SUPRA 55VP-25-83 Mag = 200.00 K X Noise Reduction = Pixel Avg. Date :19 Dec 2017 Time :13:54:13
100 nm EHT = 3.00 kV Aperture Size = 30.00 μ m System Vacuum = 4.74e-006 mBar
WD = 7 mm Signal A = SE2 Chamber Status = Pumping (HV)

RAMAN NiO/ITO (hidrotermal)

N. Mironova-Ulmane et al., J. Physics Conference Series 93 (2007) 1-5.

Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT 2007)

IOP Publishing

Journal of Physics: Conference Series **93** (2007) 012039

doi:10.1088/1742-6596/93/1/012039

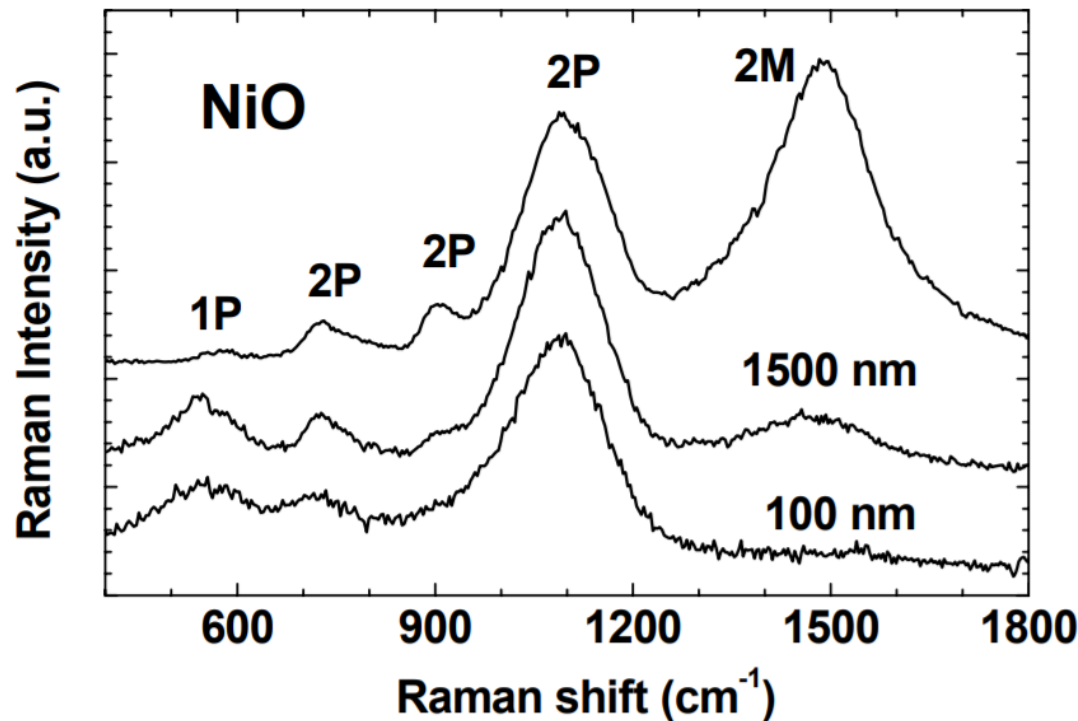
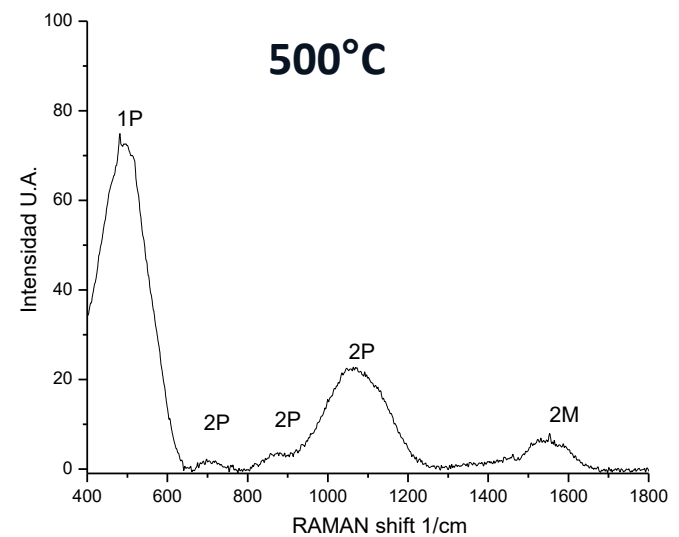
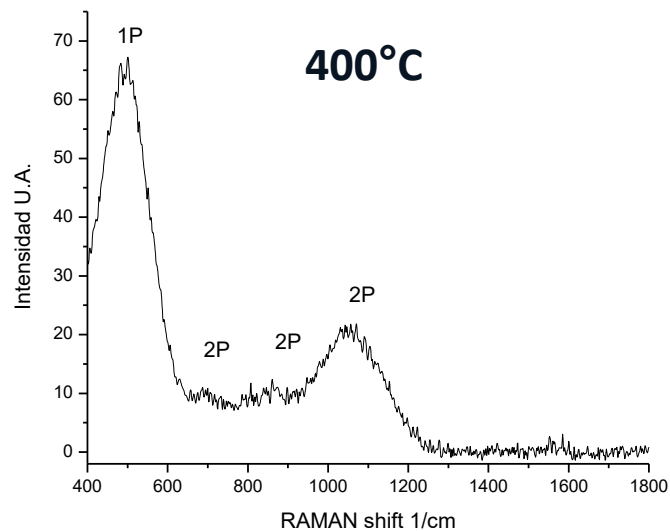
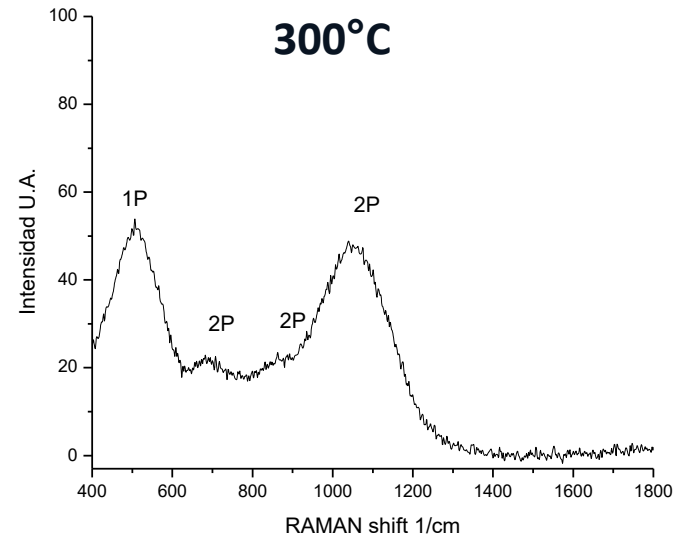
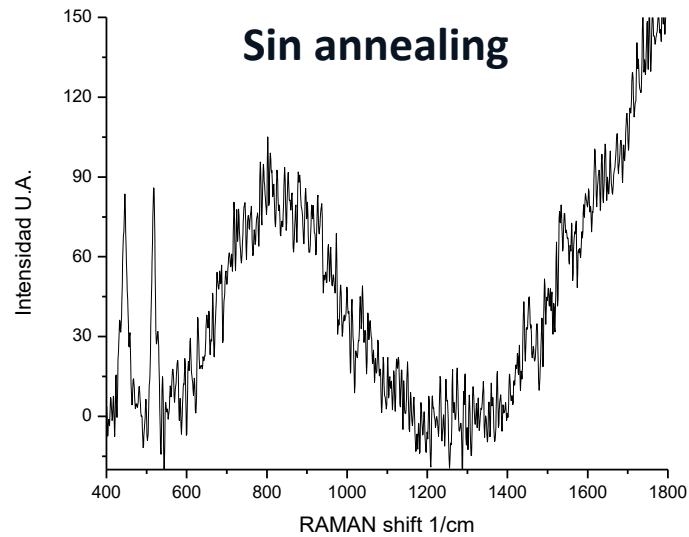


Figure 1 Room temperature Raman spectra ($\lambda_{\text{ex}}=442$ nm) of nickel oxide single-crystal (upper curve) and nanopowders, having the grain sizes of about 1500 nm and 100 nm. Peaks due to one-phonon (1P), two-phonon (2P) and two-magnon (2M) scattering are indicated.

RAMAN NiO/ITO (hidrotermal)



RAMAN NiO/ITO (hidrotermal)

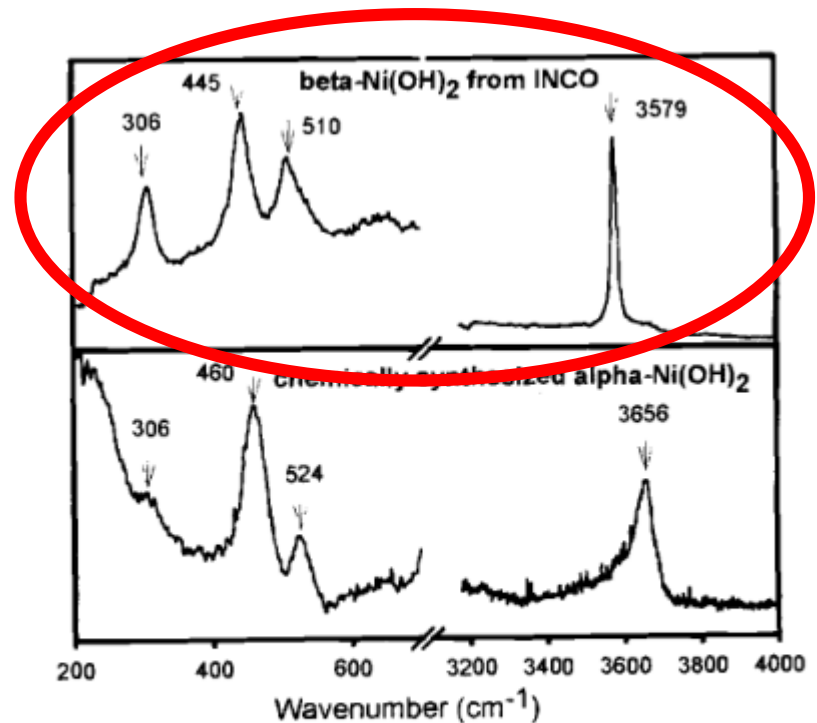
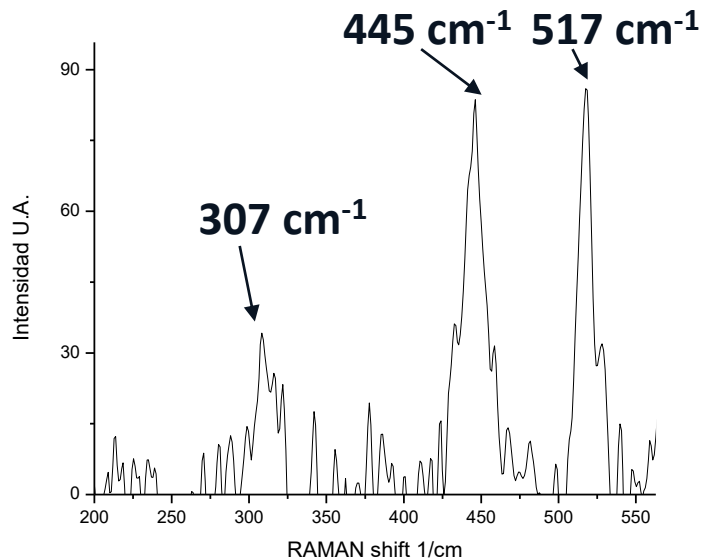


Fig. 6. Raman reference spectra of chemically synthesized standard Ni(OH)₂ phases. The Ni(OH)₂ powder was pressed into pellets and spectra were recorded in air at $\lambda = 514$ nm and $P = 30$ mW.

Imágen extraída del trabajo de
R. Kostecki y F. McLarnon., J. Electrochem.
Soc., Vol. 144 (1997), No. 2

Conclusiones parciales

- Se logró sintetizar muestras de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ mediante la ruta hidrotermal propuesta [1].
- Se logró sintetizar muestras de NiO mediante la ruta hidrotermal propuesta seguida de un recocido térmico.
- La muestra con recocido térmico a 500°C muestra la presencia de la banda 2M, la cual no se encuentra en los espectros correspondientes a nanopartículas de 100nm ni de 1500nm [2]. Lo que nos sugiere, al igual que las micrografías SEM, que las partículas ya fueron sinterizadas a esta temperatura.

Bibliografía:

- [1] R. Kostecki y F. McLarnon., J. Electrochem. Soc., Vol. 144 (1997), No. 2.
- [2] N. Mironova-Ulmane et al., J. Physics Conference Series 93 (2007) 1-5.

Proyecciones a futuro

- Caracterizar eléctricamente los sistemas $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, NiO y AZO.
- Hacer una juntura P-N basada en ZnO y algún otro TCO tipo P (NiO, CuO) usando como sustrato ITO y caracterizarla optoelectrónicamente.
- Depositar muestras de NiO sobre vidrio para que sean caracterizadas ópticamente.
- Sería bueno pensar en una ruta alternativa de síntesis de NiO que no necesite pasar por un $\text{Ni}(\text{OH})_2$. De ser posible, que también evite los tratamientos térmicos a altas temperaturas.

Trabajos Publicados con REFERATO

TRABAJOS PUBLICADOS CON REFERATO

“Suppression of the green emission, texturing, solute-atom segregation and increased electron-phonon coupling induced by Ni in sol-gel ZnNiO thin films”.

Marin, Oscar; Alastuey, Patricio; Tosi, Ezequiel; Orive, Joseba; Mosquera, Edgar; Suárez, Sergio; Comedi, David; Tirado, Mónica.

Applied Surface Science 456, 771-780 (2018). ISSN: 0169-4332.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.169>

“Aplicabilidad del método de Stokes para medir la viscosidad de mezclas con gradiente de concentración”.

Medina, César; Alastuey, Patricio; Gómez Marigliano, Ana Clelia.

Paper Caderno Brasileiro de Ensino de Física, Florianópolis, v. 34, n. 3, p. 912-927, dez. 2017. ISSN 2175-7941

<http://dx.doi.org/10.5007/2175-7941.2017v34n3p912>

“Diseño de dispositivo para deposición metálica homogénea”.

Ovejero, Martin ; Parentis, Ulises ; Alastuey, Patricio y Gómez Marigliano, Ana Clelia.

INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA, No. 6, p. 265-273, (2020).

ISSN:1853-6662.

Presentaciones a congresos

1. P. Alastuey, O. Marin, D. Comedi y M. Tirado, “Estudio de $Zn_xNi_{1-x}O$ sintetizado por sol-gel: separación de fases y supresión de la emisión visible”, 102 RAFA, La Plata, Buenos Aires, Argentina, Octubre de 2017.
2. D. Comedi; M. Tirado; O. Marin; S. Real; M. Carrillo; N. Vega; V. González Lemus; E. Tossi; O. Espíndol; P. Alastuey; C. Jerez., “ZnO nanostructures: growth, properties and their application in devices”, 10 th International German-Japanese Symposium on Nanostructures, Wenden, Alemania, del 4 al 7 de Marzo de 2018.
3. Poster y presentación Oral: Dra. Mónica Tirado P. Alastuey , G. Toquer, D. Comedi, M. Tirado, “Absorbente solar selectivo Conference tipo tandem basado en nanotubos de carbón de monocapa sobre sustratos de silicio recubiertos con platino”, 2 do Encuentro Científico de Investigadores de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán: ECIFACET 2019, San Miguel de Tucumán Del 25 al 26 de Abril de 2019.
4. P. Alastuey , Oscar Marin, David Comedi, Mónica Tirado, “Eliminación de la emisión en visible, separación fases y aumento del acople electrón-fonón en $Zn_{1-x}Ni_xO$ sintetizado por sol-gel”, XIX National National Interuniversity Council Meeting of Surface and Nanostructured Materials , Parque Tecnológico Miguelete, Buenos Aires, Argentina del 5 al 7 de Junio de 2019.
5. Poster y presentación Oral: P. Alastuey, G. Toquer, D. Comedi, M. Tirado, “Tandem selective solar absorbers based on carbon nanotubes/Pt/Si”, XIX National Meeting of Surface and Nanostructured Materials , Parque Tecnológico Miguelete, Buenos Aires, Argentina del 5 al 7 de Junio de 2019.
6. P. Alastuey, Oscar Marin, Ezequiel Tosi, Joseba Orive, Edgar Mosquera, Guillermo Zampieri, Sergio Suárez, David Comedi, Mónica Tirado, “Study of the incorporation of Ni + 2 into the ZnO lattice synthesized by sol-gel: separation of phases and suppression of visible emission”, 14 th International Conference on Advanced Nano Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal del 17 al 19 de Julio de 2019.
7. P. Alastuey, G. Toquer, D. Comedi, M. Tirado, “Fabricación y caracterización de celda solar fototérmica basada en SWCNT/Pt”, 2 do Workshop "Nanomateriales para la Energía y el Medio Ambiente", Instituto de Nanociencia y Nanotecnología CNEA-CONICET, Centro Atómico Constituyentes, Buenos Aires, Argentina del 29 al 30 de Agosto 2019.
8. P. Alastuey “ Fabricación y caracterización de películas delgadas absorbentes solares selectivas basadas en nanotubos de carbono”, XXVII International Meeting of Young Researchers Montevideo's Group Association of Universities – AUGM, from October 23 th to 25 th of 2019, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Brasil, Argentina del 29 al 30 de Agosto 2019
9. Presentación Oral: Nadia Vega, Silvina Real, Gustavo Grinblat, Omar Espíndola, Patricio Alastuey, Priscila Zelaya, Cecilia Jerez, Ezequiel Tosi, Miguel Carrillo, Oscar Marin, Mónica Tirado, David Comedi, “ZnO nanowires: growth, properties and their application in devices”, The 5th EMN Mauritius Meeting 2019: Computation, Theory and Nanowires, Port Louis, Mauritius, del 26 al 30 de Noviembre de 2019

MUCHAS GRACIAS!!