



FACULTAD DE CIENCIAS

PROGRAMA DE LICENCIATURA EN CIENCIAS MENCIÓN  
BIOLOGÍA O QUÍMICA

**ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINC  
DOPADO CON LAS ESPECIES ALUMINIO, INDIO Y GALIO SOBRE  
UNA SUPERFICIE SÓLIDA CONDUCTORA DE FTO**

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN II PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADO EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA

ROBERTO ELISEO OLAVARRÍA MILLA

DIRECTOR

DR. DANIEL RAMIREZ RUIZ

Valparaíso, Chile

2013

*A mi familia*

*A Amelia*

*A mis amigos*

## Agradecimientos

Muchos son los que han hecho posible la realización de este trabajo y me han ayudado en todo momento. A todos ellos les quiero dar mil y una veces las gracias. La vida es más fácil y agradable junto a ustedes a mi lado.

A mi director de tesis, el Dr. Daniel Ramirez, el cual me dio la oportunidad de embarcarme en esta aventura, además de entregarme su amistad durante este proceso. Todo su apoyo y conocimiento han sido fundamentales durante este viaje.

A mis profesores, la Dra. Gabriela Lobos, el Dr. Gonzalo Riveros y el Dr. Rodrigo Segura, quienes con sus consejos y conocimientos han hecho de mí una persona dispuesta a mejorar.

Mis agradecimientos al proyecto Fondecyt N° 11100210 por el apoyo con los recursos para llevar a cabo esta tesis.

A mi familia quien ha sido una base fundamental durante toda mi vida, en especial a mis padres, los cuales siempre han estado a mi lado entregándome su cariño. A mi hermano Jonathan que siempre pudo hacerse el tiempo para alguna de mis necesidades y a mis hermanitas Betsabeth y Melanie quienes con su corazón puro han revivido en mí las ganas de luchar por un ideal tanto para mí como para ellas.

Quiero también dar las gracias a mi polola Amelia quien ha soportado mis períodos de estrés, además de darme la fuerza para continuar cuando pensé que no lo lograría.

Durante esta etapa también conocí a una excelente compañera y muy buena persona, Katherine Alvarez, quiero darte las gracias por facilitar mi trabajo en el laboratorio y estar dispuesta a brindarme tu ayuda en todo momento.

De la misma forma extender mi agradecimiento a mis amigos y compañeros de Universidad que creyeron en mí y me apoyaron en los momentos difíciles, gracias Matías Rioja, Valentín Peñaloza, German Jujihara, Joaquín Valdés y Fernanda Olivares.

Por último, pero no menos importante agradecer a mis compañeros y amigos de banda que fueron fundamentales durante todo el proceso de mi carrera, gracias Francisco Bravo, Daniel Brevis y Fabián Soto.

<b>Resumen</b> .....	1
<b>I. Introducción</b> .....	2
I.I Nanotecnología.....	3
I.II Nanoestructuras.....	5
I.III Semiconductores .....	6
I.IV Óxido de Cinc .....	9
I.V Métodos de obtención de ZnO de manera no electroquímica.....	10
I.VI Métodos de obtención electroquímica de ZnO .....	11
I.VII Dopaje de ZnO tipo n .....	13
<b>II. Hipótesis</b> .....	15
<b>III. Objetivo de investigación</b> .....	17
III.I Objetivo General .....	17
III.II Objetivos Específicos .....	17
<b>IV. Metodología Experimental</b> .....	18
IV.I Estudio potenciodinámico .....	18
IV.II Deposición Electroquímica.....	21
IV.III Caracterización.....	22
<b>V. Resultados y discusiones</b> .....	23
V.I Estudio potenciodinámico de la reducción de Zn II y dioxígeno. ....	23
V.II Estudio de la reducción de los dopantes Al III, Ga III e In III en ausencia y en presencia de Zn II y dioxígeno. ....	27
V.III Morfología y EDS .....	33
V.IV Caracterización Mott Schotky .....	40
<b>VI. Conclusión</b> .....	47
<b>VII. Referencias bibliográficas</b> .....	48

## Resumen

En la actualidad la fabricación de dispositivos en base a materiales semiconductores es una herramienta de gran expectativa para futuras tecnologías, siendo estos de gran interés en el desarrollo de nuevos métodos para la formación de nuevos dispositivos. Dentro de estas nuevas expectativas cabe mencionar la formación de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos [1]. Los métodos que existen para formar semiconductores generalmente conllevan un alto costo energético y monetario. Para el caso de la formación del compuesto que se ha estudiado en esta tesis, óxido de cinc (ZnO), no son fácilmente controlables en términos de estructura molecular, de volumen o capacidad de crecimiento adecuado como lo son deposición en fase vapor [2], deposición por pulso láser [3], deposición de vapor químico metal-orgánico [4], sputtering [5], entre otros.

En este documento se presenta la electrodeposición catódica de películas de ZnO con dopaje extrínseco, técnica electroquímica empleada sólo desde pocas décadas. Este método resulta ventajoso por el bajo costo del equipamiento y la controlabilidad del proceso de crecimiento de la estructura, destacando que la influencia del dopante puede incrementar su conductividad eléctrica. A este compuesto semiconductor se le añadieron tres elementos del grupo IIIA de la tabla periódica: Aluminio (Al), Indio (In) y Galio (Ga) en forma separada. El estudio se realizó bajo un medio acuoso con temperatura, pH y concentración de todas las sustancias electroactivas controladas. El dopaje y crecimiento de películas de ZnO fue realizado a 80°C y -0,947 V y se utilizó como electrodo de trabajo FTO (óxido de estaño dopada con flúor, SnO<sub>2</sub>: F). Luego se realizaron una serie de caracterizaciones para determinar su morfología usando microscopía electrónica de barrido, su composición mediante análisis químico EDS, su comportamiento eléctrico (por medidas de capacidad que determinan el tipo y nivel de dopaje) y sus características cristalográficas (típicamente ZnO tiene una estructura de tipo wurcita, detectado mediante difracción de rayos x).

## I. Introducción

El ZnO es un material semiconductor de tipo-n, empleado en la fabricación de celdas solares, sensor de gases y circuitos integrados [6,7]. Por esta razón se estudia en este trabajo el control de sus propiedades, las cuales podrían determinar parte de un futuro tecnológico que considere el ahorro de materiales y energía, junto con un aumento de la vida útil de estos dispositivos.

Por otra parte es importante conocer que la nanotecnología permite trabajar a nivel nanométrico ( $10^{-9}$  metros), lo cual resulta relevante para la construcción de materiales, como por ejemplo el ZnO, desde sus componentes básicos, los átomos. Estos últimos constituyen toda la materia que existe. La ventaja de trabajar a nivel nanométrico, es que el nivel de ordenamiento controlado determina un comportamiento distinto para un mismo material. Este comportamiento depende, en una primera instancia, de los diferentes tipos de estructura que estos materiales posean. Por ejemplo a nivel nanométrico, en un material los bordes de este tienen una influencia mayor con respecto a un material macro, donde la influencia de estos bordes se vuelve importante al encontrarse sólo con una cantidad de cientos o miles de átomos. Al mismo tiempo puede ocurrir falla por fractura del material por defectos a nivel atómico o en el caso de ZnO comportarse como semiconductor por vacancias de oxígeno.

El ZnO, en su condición de material es un semiconductor intrínseco con un ancho de banda electrónica prohibida (o band gap) de entre 3.0 y 3.3 eV. Resulta interesante, ya que le permite ser un óxido transparente y aislante a temperatura ambiente. Los semiconductores presentan una resistencia eléctrica intermedia entre lo que es un conductor eléctrico como los metales y un aislante eléctrico como los plásticos [8].

En este trabajo se realizó dopaje extrínseco sobre este material, el cual consiste en agregar pequeñas impurezas (a nivel traza) para aumentar su conductividad eléctrica y ser utilizado con mayor efectividad en celdas fotovoltaicas y en un futuro estudio como eficiente sensor de gases [6]. El dopaje fue realizado con tres

elementos diferentes pertenecientes al grupo IIIA de la tabla periódica: Aluminio, Indio y Galio, mediante deposición electroquímica.

Este tipo de dopaje electroquímico se encuentra aún en estudio [9-13], por lo que se ha hecho un estudio fundamental, cuyos resultados han sido analizados considerando los efectos producidos por los tres dopantes sobre la morfología, composición química, densidad de portadores de carga y características cristalográficas.

A continuación, se definirá el concepto de nanotecnología, su desarrollo histórico y se mencionarán algunas de sus aplicaciones tomando como referencia la formación de nanoestructuras. En la sección siguiente, se hará una breve descripción teórica sobre los semiconductores. Luego se introducirá al mundo de los semiconductores y su importancia con respecto a los materiales a gran escala. Se hará énfasis en las ventajas de la obtención de ZnO por métodos electroquímicos y sus aplicaciones tecnológicas. Finalmente se informará en que consiste el dopaje y las técnicas que permitieron verificar las hipótesis planteadas en este estudio.

## **I.I Nanotecnología**

El concepto de la nanotecnología se utiliza cuando la materia se manipula de manera controlada en materiales, sustancias y dispositivos en dimensiones muy reducidas, a escala del nanómetro (millonésima parte de un milímetro), es decir a escala de átomos y moléculas [14]. La nanotecnología fue propuesta en principio por el premio Nobel de Física Richard Feynman a finales de los años cincuenta, donde aseguró que importantes descubrimientos podrían observarse al manejar los átomos, ya que las partículas se comportan de forma distinta a lo que ocurre a mayor escala, postulando que a nivel atómico existen nuevos tipos de fuerzas, nuevos tipos de posibilidades, nuevos tipos de efectos. Cabe mencionar que recién 14 años después se definió la nanotecnología y se llegó a la conclusión de



Los nanotubos de carbono son otro gran descubrimiento para el transporte de moléculas (Figura 2).

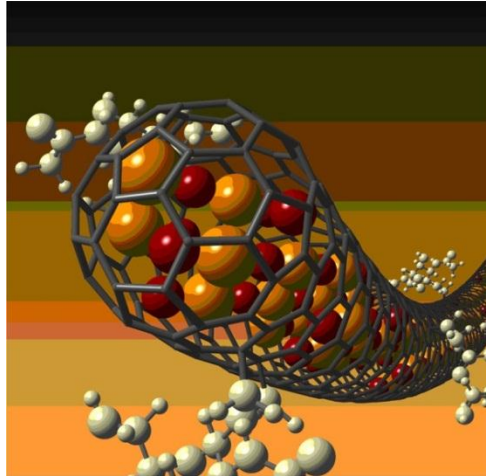


Figura 2. Modelo de nanotubo de carbono, utilizado como nanocápsula rellena con yoduro radioactivo, utilizado para el tratamiento de cáncer de tiroides en animales [17].

## I.II Nanoestructuras

Los materiales convencionales tienen un tamaño que va desde micrómetros hasta cientos de milímetros, formados por billones de átomos cada uno. A nivel de escala nanométrica estaríamos trabajando tan solo con el orden de unos cientos de átomos por grano. La característica principal de trabajar a nivel nanoestructurado radica en el reordenamiento que se hace a cierto tipo de material, dependiendo la forma que se desee utilizar. Así el incremento en la cantidad de átomos por unidad de volumen puede entregar mayores interacciones entre el material y su medio. Esto se define como un aumento del cociente área volumen, relevante en el aumento del rendimiento en reacciones que ocurran a nivel de superficie. Las propiedades mecánicas del material se pueden ver afectadas por lo descrito anteriormente, por ejemplo polímeros de poliisopreno (caucho artificial) fabricado industrialmente puede tener fallas de fractura, debido a que átomos de azufre no se combinarían de manera óptima entre las cadenas polimerizadas de caucho, método denominado vulcanización [18]. De esta manera

a nivel estructural el simple hecho que unos pocos átomos, en este caso de azufre, no se hayan combinado correctamente pueden producir desde un material elástico a uno quebradizo a temperatura ambiente.

### I.III Semiconductores

La materia en estado sólido ha sido clasificada en tres grupos principales según su conducción eléctrica: aislantes, metales y semiconductores, los que se diferencian entre sí principalmente por el grado de resistividad eléctrica que los caracteriza. A temperatura ambiente, los aislantes constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor ( $10^{14}$ - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ), por lo que su capacidad para conducir electricidad es muy baja. Los metales, por el contrario, poseen una resistividad baja ( $10^{-6}$ - $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) lo que les permite ser excelentes conductores. Entre estos dos grupos se hallan los semiconductores, cuya resistividad es de  $10^{-2}$ - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , lo que les confiere propiedades de mucho interés y permite un gran número de aplicaciones tecnológicas en las telecomunicaciones, generación de energía y almacenamiento de información [8].

La historia de los semiconductores se remonta hace poco más de un siglo atrás, donde posiblemente M. Faraday en 1833 hizo la primera observación de importancia de lo que más tarde se conocería como semiconductor. Faraday observó que la resistividad eléctrica del sulfato de plata disminuía con el aumento de la temperatura. Debido a este importante comportamiento, se le atribuyen diferencias a los metales de los semiconductores. En éstos últimos la resistividad aumenta con la temperatura. En 1873, W. Smith observó otra importante propiedad denominada fotoconductividad, la cual consiste en la disminución de la resistencia eléctrica bajo la influencia de la luz. Luego, en 1888, H. Hertz con su demostración de la existencia de las ondas electromagnéticas estimuló el uso de los semiconductores para detectar ondas de radio, pero solo a partir de 1948, fecha de aparición del transistor (Figura 3) (importante y conocido dispositivo electrónico semiconductor utilizado como amplificador e interruptor para componentes como radios, computadoras, celulares, entre otros), se inicia un

acelerado desarrollo de la investigación de las propiedades físicas de los sólidos en general y de los semiconductores en particular.

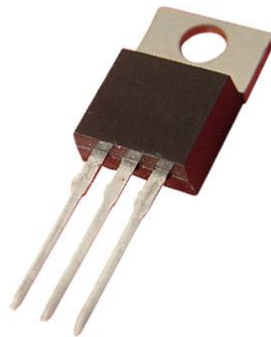


Figura 3. Transistor utilizado en computadoras.

En los últimos años la comprensión de los fenómenos eléctricos inherentes a los semiconductores ha creado una necesidad de perfeccionamiento de la técnica de obtención de monocristales semiconductores en la forma más pura y perfecta posible. De este modo, los monocristales han permitido estudiar varias propiedades físicas de los semiconductores en función de sus imperfecciones, ya que en el laboratorio es posible introducir en ellos, de manera controlada, distintas impurezas o imperfecciones que influyen en la variación de sus propiedades y en la conductividad eléctrica [10].

Existen semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Los primeros son semiconductores que no poseen impurezas y al elevarles la temperatura se les produce un aumento de la energía cinética de vibración de los átomos de la red, y algunos electrones de valencia pueden absorber energía suficiente para liberarse y moverse como electrones libres pasando desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Cuanto más elevada sea la temperatura más cantidad de electrones se encontrarán en la banda de conducción. Al ocurrir este cambio de banda, el electrón deja atrás un hueco en la banda de valencia y si aplicamos un campo eléctrico, este hueco puede ser ocupado por otro electrón de la banda de valencia, dejando a su vez otro hueco. Este es el efecto del movimiento de electrones desplazándose en dirección de un campo eléctrico. Al mismo tiempo

algunos electrones pueden perder energía y pasar desde la banda de conducción a la banda de valencia ocupando un nivel energético que estaba libre, recombinándose con un hueco. Este fenómeno se denomina conducción intrínseca, donde la concentración de pares de electrones y huecos es la misma. Los semiconductores extrínsecos, se caracterizan porque tienen un pequeño porcentaje de impurezas, respecto a los intrínsecos, se dividen en dos grupos: tipo “n” y tipo “p”, mostrados en la figura 4.

Un semiconductor extrínseco de tipo “n” se forma cuando la impureza o dopante posee un electrón extra en comparación con el elemento que posee el semiconductor puro, al cual sustituye, por lo que quedará un electrón no enlazado (electrón extra que posee el dopante), lo que incrementará el número de portadores de carga (en este caso electrones) por sobre los huecos que serán portadores minoritarios. En el caso de un Semiconductor extrínseco de tipo “p”, el dopante posee un electrón menos que el elemento que posee el semiconductor puro, al cual sustituye, produciendo un hueco que se encontrará en condición de aceptar un electrón libre, por lo que en este caso los portadores mayoritarios serán los huecos y no los electrones [19] .

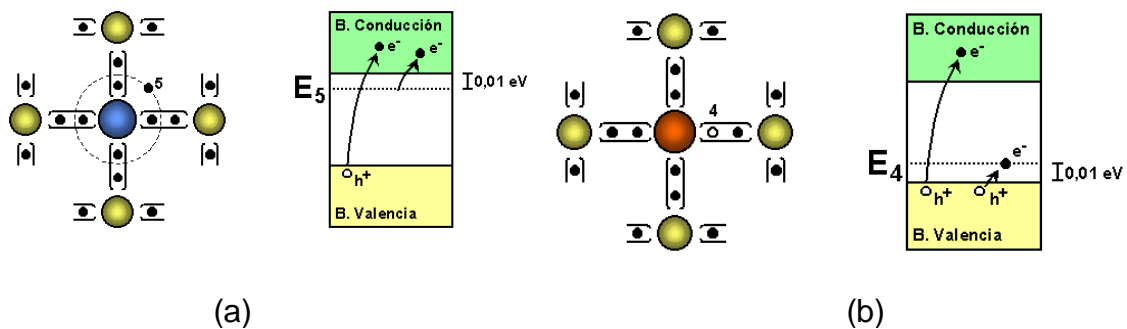


Figura 4. Representación de semiconductores extrínsecos: a) Semiconductor de tipo “n”, b) Semiconductor de tipo “p”

## I.IV Óxido de Cinc

El óxido de cinc, de fórmula química ZnO, se encuentra en la naturaleza en forma de cincita o ancramita, la cual contiene ZnO con una estructura hexagonal compacta (wurzita) y su color depende de la cantidad de impurezas naturales que contenga, como manganeso o hierro. En su estructura se observa que cada catión de cinc está rodeado por 4 aniones de Oxígeno y viceversa, formando un tetrahedro de uniones covalentes de enlace  $sp^3$ . Se conocen tres tipos de estructuras cristalinas (Figura 5) que son la wurzita, blenda de cinc (forma cúbica) y tipo sal de roca (cúbica centrada en las caras). A temperatura ambiente y a presión de 1 bar la estructura estable es la wurzita.

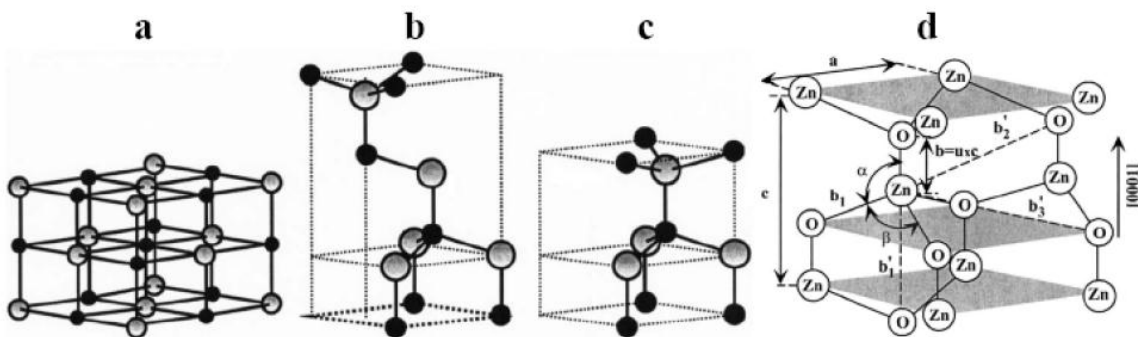


Figura 5. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) Tipo roca salina, (b) Blenda de cinc, (c) Tipo wurzita. (d) Detalle de wurzita, citando el plano basal (a) y la dirección basal (b). Obsérvese que cada átomo de cinc se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno y viceversa. [20]

Las propiedades eléctricas del ZnO son conferidas por los dopantes, impurezas o defectos que se pueden generar durante el crecimiento del material que dificultarían la obtención de dispositivos reproducibles y fiables. Además estas impurezas se pueden añadir intencionalmente. Según el tipo de impureza o dopante que se encuentre en el semiconductor, lo transformará en uno de tipo “n” o de tipo “p”. Intrínsecamente, la forma natural del ZnO se presenta de tipo “n”, debido a vacancias de oxígeno o presencia de hidrógeno y átomos de Zn

intersticial. El dopaje de tipo “n” se puede lograr agregando un exceso de Zn, Al, In, Ga o B, mientras que el dopaje de tipo “p” se realiza con N en la mayoría de los experimentos [21], aunque es difícil de lograr.

## I.V Métodos de obtención de ZnO de manera no electroquímica

Las diferentes estructuras de óxido de cinc como se han mostrado anteriormente han sido estudiadas, pudiéndose predecir y describir el mecanismo de crecimiento de ZnO [22] propuesto por los investigadores Li y Col, donde se muestran los tetraedros formados por  $Zn^{2+}$  coordinados con  $O^{2-}$  (Figura 5). Cuando el  $O^{2-}$  se sitúa en una esquina tiene preferencia de crecimiento, debido a que puede enlazarse a 3 fragmentos tetrahédricos, le sigue la situación en la que se encuentra ubicado en el borde del poliedro y puede enlazarse a dos fragmentos tetrahédricos y finalmente la etapa más lenta de crecimiento cuando se encuentra en las caras y solo podría compartirse con un fragmento. Por este motivo se ve favorecida la orientación (0001), la cual posee más esquinas orientadas a la interfase (Figura 6).

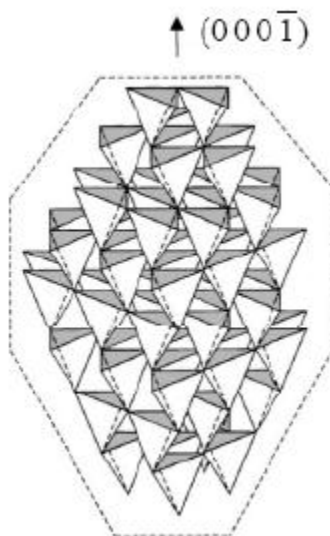


Figura 6. Modelo de estructura cristalina de ZnO como un tetraedro de coordinación [22]

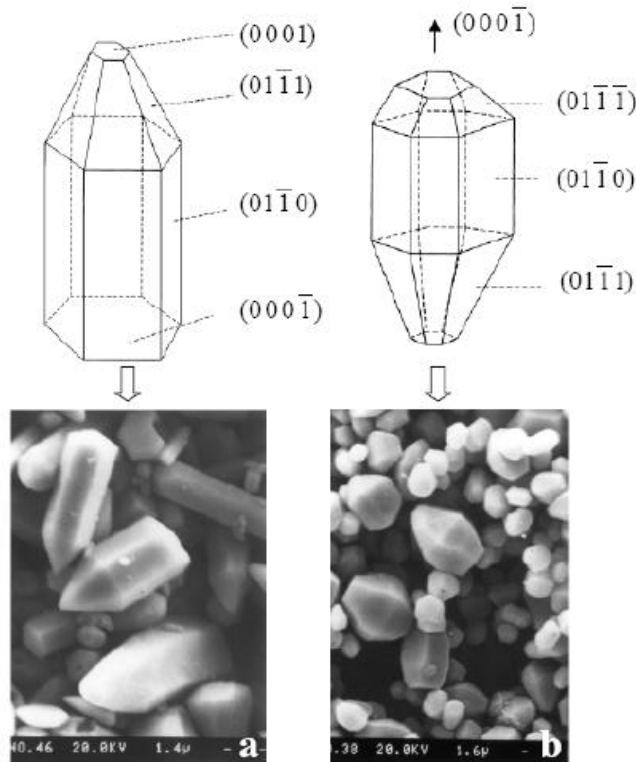


Figura 7. Modelos de crecimiento de cristales de ZnO: (a) Realizado con acetato de zinc en medio neutro y b) Coloides de  $Zn(OH)_2$  en medio alcalino. [22]

Dentro de las técnicas no electroquímicas en solución se pueden formar nanovaras y/o nanohilos por infiltración de coloides en membranas porosas [23], nanopartículas por método de sol-gel [24,25], nanocajas, las cuales podrían ser transportadoras [26], nanocorreas [20,27], nanoanillos [21,28], nanopelos [29] y nanocintas [30] por medio de métodos de tipo vapor-sólido (VS) sublimando ZnO o el cinc metálico con  $O_2$  para que se descomponga en sus respectivos iones y condensándolo sobre un sustrato.

## I.VI Métodos de obtención electroquímica de ZnO

La obtención de ZnO mediante deposición electroquímica ha significado un gran avance, debido a múltiples ventajas como son las bajas temperaturas que se utilizan (bajo los  $100^\circ C$ ) en comparación a preparaciones hidrotermales industriales con valores de temperatura muy superiores. Se puede trabajar en un

sistema controlado que puede manejar variables como temperatura, concentración de especies químicas y/o pH, además no es necesaria instrumentación de alto vacío, esta sumatoria de variables nos entrega un método reproducible, efectivo energéticamente y de bajo costo.

Este método ha podido reproducir la gran variedad de estructuras mencionadas anteriormente (nanohilos, nanocolumnas, nanovaras, etc.), donde se han utilizado precursores como el peróxido de hidrógeno [31,32], el dióxigeno [33] y el ión nitrato [34].

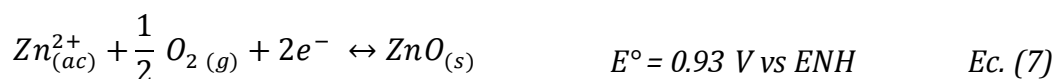
Las reacciones correspondientes son las siguientes:



De esta manera el ión  $Zn^{2+}$  reacciona con los iones hidróxido generados durante la reducción de oxígeno, logrando una sobresaturación en las cercanías del electrodo, aumentando el pH lo que proporciona sobre éste una película de ZnO (Figura 8), su reacción propuesta o mecanismo es el siguiente:



Ecuación global:



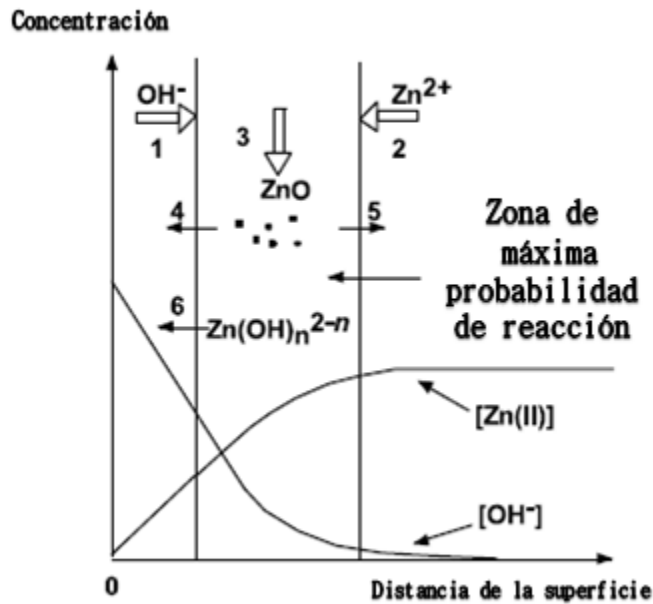
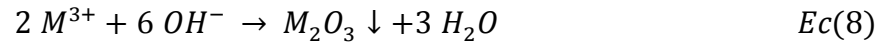


Figura 8. Modelos de crecimiento de cristales de ZnO. Paso 1 es la difusión de  $\text{OH}^-$  electrogenerado desde el electrodo, paso 2 difusión de cinc disuelto, etapa 3 formación de partículas de ZnO en solución, paso 4 es su difusión hacia la superficie del electrodo, paso 5 hacia la solución y paso 6 muestra un cambio de potencial de la forma disuelta de cinc en los alrededores del electrodo con el cambio de pH. [32]

## I.VII Dopaje de ZnO tipo n

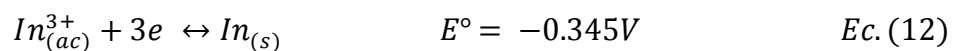
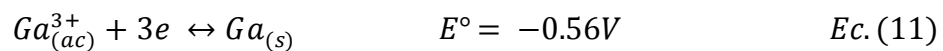
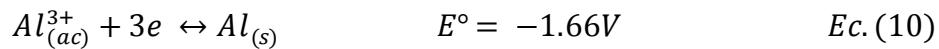
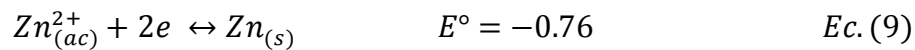
Las aplicaciones para el ZnO se encuentran limitadas, debido a su gran resistividad que se sitúa en el rango de  $10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Con el fin de reducir la resistividad de ZnO se utiliza el dopaje. El dopaje sustitutivo de tipo n en ZnO consiste en la sustitución de los elementos Zn u O en el material. Donde Zn es un elemento del grupo II y O es un elemento del grupo VI, de esta manera, los elementos del grupo III pueden ser dopantes de tipo n para sitios de Zn y elementos del grupo VII pueden ser dopantes de tipo n para los sitios de O. Dentro de todos los halógenos, flúor es el de mejor concordancia en radio atómico con respecto al O, por lo que este ha sido reportado como dopante de éxito de tipo n en ZnO [35].

Aluminio, galio e indio son elementos del Grupo IIIA que se han utilizado como cationes dopantes de tipo n en ZnO. El mecanismo general de dopaje para elementos del grupo III se muestra a continuación:



Donde M corresponde al elemento utilizado como dopante.

La forma de capturar el dopante desde la solución es posiblemente por medio de la formación de óxidos de manera que la captura del dopante implica que no se formará una segunda fase que precipite. Cuando se hace crecer el ZnO en presencia de los dopantes no se observa deposición de Al, In o Ga en su forma elemental, sino que también existe la electroprecipitación de óxidos, pero a menor escala, demostrado por los potenciales redox mostrados a continuación:



La fase de óxido es simultánea al momento de producirse la sustitución, donde se presume que ocurre una desaparición de la fase del óxido, dejando todos sus oxígenos a disposición y quedando libre el metal para la sustitución. Por lo tanto se cree que este efecto combinado produce el dopaje sustitucional.

## II. Hipótesis

- 1) El dopaje de películas de óxido de cinc con los metales Indio, Galio y Aluminio incrementará la cantidad de portadores de carga en la estructura de tipo n. Esto nos permite tener una mayor cantidad de electrones en la banda de conducción, lo que aumenta la posibilidad de obtener menor resistencia de corriente en comparación con el semiconductor intrínseco o puro. Un modelo de sustitución extrínseca se muestra en la figura 14.

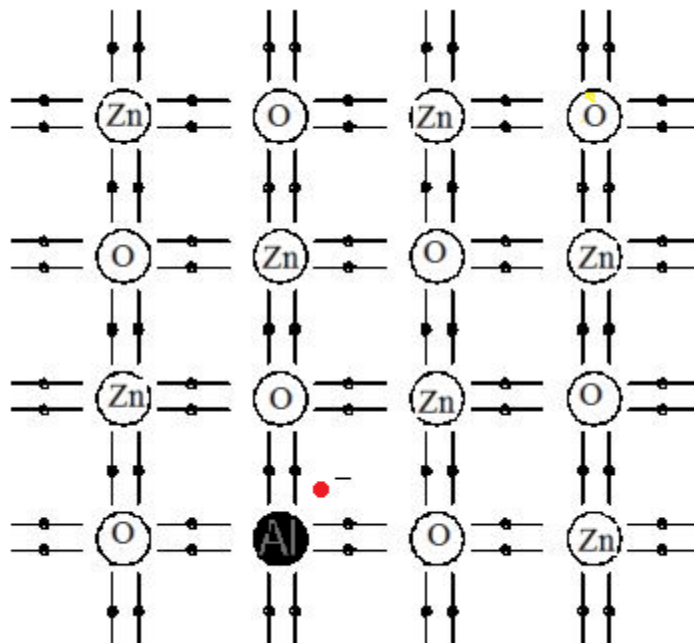
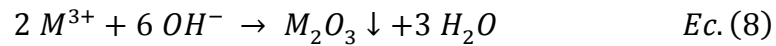


Figura 9. Modelo estructural que muestra la superficie de ZnO, dopando sustitucionalmente a  $Zn^{2+}$ , en este caso por Aluminio, destacado por una carga adicional negativa marcada en rojo de manera ilustrativa.

El dopaje sustitucional de películas de ZnO con aluminio, indio o galio, generará un semiconductor extrínseco de tipo “n”, ya que las impurezas o dopantes utilizados poseen un electrón extra en comparación con el metal que posee el semiconductor puro, por lo que quedará un electrón no enlazado (el electrón extra que posee el dopante), lo que incrementará el

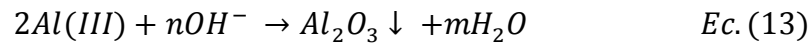
número de portadores de carga (en este caso electrones) por sobre los huecos que serán considerados portadores minoritarios.

- 2) El mecanismo general de dopaje para elementos del grupo III en forma de  $M^{3+}$  se mostró en la ec (8):

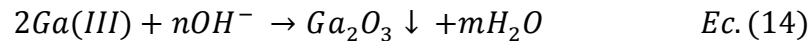


De esta manera se propone que la electrodeposición para cada dopante seguirá el siguiente mecanismo generalizado para cualquier especie presente:

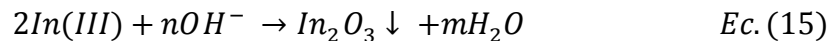
- ❖ En el caso de aluminio:



- ❖ En el caso de Galio:

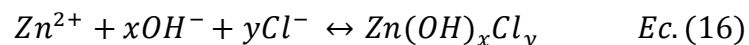


- ❖ En el caso de Indio:



Donde n al igual que m, son factores dependientes de la especie que se encuentre en solución, esto no quiere decir que n y m sean el mismo número.

- 3) La utilización de iones perclorato en lugar de iones cloruro como electrolito de soporte es que el ión cloruro puede comportarse como dopante sustitucional de oxígeno en la red cristalina, de manera que evitamos utilizar especies cloruradas [36]. Este mecanismo de complejamiento se muestra a continuación:



### **III. Objetivo de investigación**

#### **III.I Objetivo General**

Obtener películas de óxido de cinc dopado con los metales Aluminio [9,12,37,38], Indio [7,38,39] o Galio [7,12,39], soportadas sobre un sustrato eléctricamente conductor, mediante una deposición electroquímica que disponga del precursor de oxígeno (dioxígeno), con control de las variables de temperatura, tiempo y velocidad de deposición que pueda arrojar un crecimiento de manera óptima.

#### **III.II Objetivos Específicos**

1. Obtener películas delgadas de óxido de cinc sobre el sustrato conductor de FTO para efectuar el dopaje extrínseco correspondiente.
2. Realizar un estudio potenciodinámico para evaluar el comportamiento electroquímico de Zn II, O<sub>2</sub>, Al III, In III y Ga III en medio acuoso. Así se definirán las condiciones óptimas para depositar ZnO dopado extrínsecamente.
3. Caracterizar las muestras de ZnO dopado extrínsecamente mediante los métodos de:
  - Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).
  - Difracción de rayos X.
  - Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
  - Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Gráfico de Mott-Schottky).

## IV. Metodología Experimental

En la tabla I se muestran los reactivos usados en los experimentos que se describen más adelante.

En el reactivo perclorato de Galio, su configuración comercial inicial era n veces hidratado. Para determinar el número de moléculas se determinó la concentración de Galio en una masa determinada del reactivo comercial, mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Tabla I. Tabla de reactivos utilizados durante el estudio.

Reactivo	Fórmula	Marca	Masa Molar	Grado de Pureza
Perclorato de litio	$\text{LiClO}_4$	Sigma-Aldrich	106,39	95%
Perclorato de Cinc	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich Chemie	372,36	No Aplica
Perclorato de Galio	$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \times n \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich Chemie	368,07	99,999%
Perclorato de Indio	$\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \times 8 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	557,3	99,90%
Perclorato de Aluminio	$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	487,47	98%
Oxígeno Molecular	$\text{O}_2$	Alphagaz 1 N50	70,9	99,999%
Argón Molecular	Ar	Alphagaz 1	79,9	99,999%
Nitrógeno Molecular	$\text{N}_2$	Alphagaz 1	28,02	99,999%
Ác. Perclórico	$\text{HClO}_4$	Merck para análisis	100,46	72%
Ác. Nítrico	$\text{HNO}_3$	Merck	62,99	65%
Carbonato de Propileno	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	Sigma-Aldrich	No aplica	99,70%
Indio-Galio Eutéctico	No aplica	Sigma-Aldrich	No aplica	99,99%

### IV.I Estudio potenciodinámico

Los sustratos usados como electrodos de trabajo fueron placas de vidrios recubiertas de  $\text{SnO}_2$ : F (FTO), AGC fabricado por Co. Ltda Japan, con resistencia de lámina bajo  $12 \Omega \text{ cm}^{-2}$ , con transmitancia efectiva sobre 80%. Dichos electrodos fueron enjuagados en etanol, acetona y finalmente en una solución fresca de ácido Nítrico al 40% p/p por 1 minuto a temperatura ambiente. Posteriormente fueron

lavados y finalmente sonicados durante 2 minutos en agua desionizada y secados en nitrógeno Industrial.

La solución acuosa electrolítica fue de  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$   $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  y de  $\text{LiClO}_4$   $0.1 \text{ M}$ .

Se utilizó la técnica de Voltametría cíclica que consiste en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo en referencia al potencial del electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  tanto en sentido directo como inverso (figura 10). En esta técnica se varía desde  $E_0$  hasta  $E_f$  desde un tiempo 0 hasta  $t_1$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial se vuelve a su valor original  $E_0$ . La pendiente representa la proporción entre el tiempo y el potencial lo que se conoce como velocidad de barrido, siendo una relación directa. De esta manera se estudió el comportamiento de todas las especies utilizadas, escogiendo mediante este método un potencial de deposición.

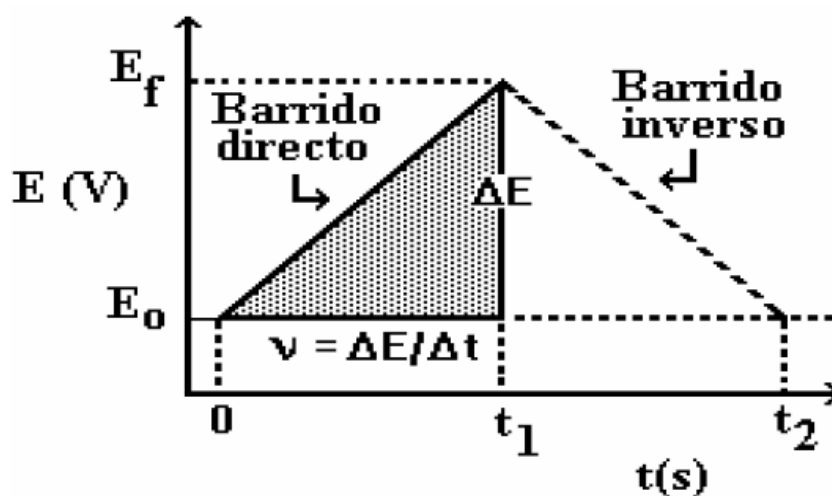


Figura 10. Modelo de barrido de potencial que se realiza en función del tiempo, en Voltametría cíclica.

Se midió el pH de cada solución con un pH metro Quimis modelo Q400MT tanto para las soluciones dopadas, como para la solución sin dopar. Además se prepararon otras soluciones a las cuales se les fijó el  $\text{pH} = 4$ .

Para el estudio potenciodinámico se saturaron las soluciones o con Argón Alphagaz o con oxígeno molecular Alphagaz 1 N50 (99.999%) mediante burbujeo

por un mínimo de 20 minutos. Posteriormente se mantuvo una saturación atmosférica constante sobre la solución incluyendo el tiempo de barrido potenciodinámico.

La celda electroquímica se completó con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Plata cloruro de plata en KCl saturado fabricados en el laboratorio (figura 11).

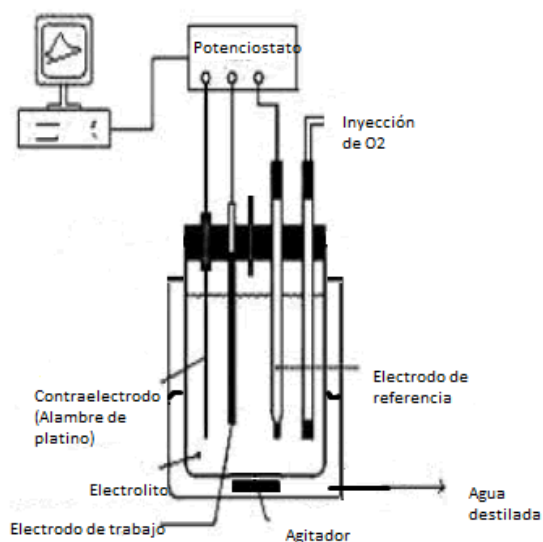


Figura 11. Representación del sistema de una celda electroquímica

Las medidas se llevaron a cabo utilizando en un potencióstato/galvanostato/ZRA Gamry modelo G300 acoplado a un software Echem Analyst. La temperatura en cada caso fue controlada con un baño termostatzado. La preparación de disco rotante de Carbón Vítreo (CV) consistió en un pulido con lija desde una medida más porosa hasta una de menor porosidad (1200,2000 y 1500 respectivamente). Posteriormente se realizó pulido en alúmina de 5, 1.6, 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula sobre un paño. El electrodo de (Ag/AgCl), (KCl)<sub>(sat)</sub> tiene un potencial de 0.197V respecto al electrodo normal de hidrógeno (E.N.H). Se utilizó una temperatura de 80°C lograda mediante el uso de una placa calefactora agitadora, un intervalo de voltaje de 0 a -1,2 V y una velocidad de barrido de 20  $\text{mV s}^{-1}$ .

Las condiciones generales para este estudio se resumen en la Tabla II.

Tabla II. Condiciones Generales

Electrolito de soporte	LiClO <sub>4</sub> 0.1M
Electrodo de Trabajo	Disco rotante Orignalys de CV de área 0,5 cm <sup>2</sup>
Agitación	Electrodo rotatorio
Velocidad de Barrido	20 mV s <sup>-1</sup>
Electrodo de Referencia	(Ag/AgCl), (KCl) <sub>(sat)</sub>
Contraelectrodo	Malla de Platino

## IV.II Deposición Electroquímica

En este estudio se utilizó la técnica de cronoamperometría donde se aplicó un pulso de potencial desde  $E_0$  hasta  $E_s$  constante al electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia. La respuesta encontrada es la intensidad de corriente que pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo en función del tiempo (desde  $t_0$  a  $t_1$ ). En el potencial  $E_0$  no existe corriente faradaica y  $E_s$  es un potencial donde ocurre una reacción de óxido-reducción.

El potencial de deposición fue de -0,947V vs (Ag/AgCl) (KCl)<sub>(sat)</sub>. La temperatura empleada fue de 80°C.

Para la electrodeposición de ZnO se utilizó únicamente oxígeno molecular. Tal como en la sección anterior se mantuvo una saturación atmosférica constante sobre la solución incluyendo el tiempo de barrido potenciodinámico y durante la electrodeposición.

Para el tratamiento post-deposición se utilizó un horno Lindeberg/Blue Tube Furnace modelo TF55035C en el cual se hizo tratamiento térmico a las muestras a atmósfera ambiente a 400°C durante una hora.

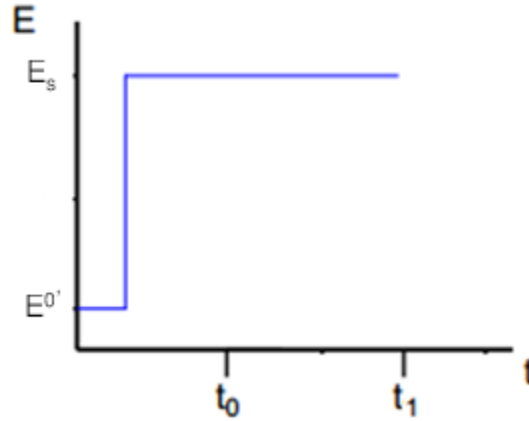


Figura 12. Modelo de aplicación del potencial en función del tiempo.

### IV.III Caracterización

Para finalizar y demostrar que el depósito ha sido llevado a cabo correctamente se utilizó el microscopio electrónico de barrido acoplado a EDS y difracción de rayos X.

En microscopía electrónica de barrido se utilizó un equipo Carl Zeiss, modelo EVO - MA 10 con un sistema de emisión de electrones de filamento de tungsteno de resolución de 3.0 nm y detector de Electrones Secundarios en alto vacío y de presión variable. Este equipo se encuentra acoplado a un sistema EDS.



Figura 13. Representación del sistema de SEM acoplado a EDS.

Para determinar la densidad de portadores de carga, además del tipo de dopaje, se utilizó un equipo consistente en una caja Faraday Gamry, dentro de la cual se armó el sistema con una celda electroquímica convencional. Se utilizó como electrodo de trabajo FTO en medio de carbonato de propileno con atmósfera de argón con perclorato de litio como electrolito de soporte. Se trabajó a temperatura ambiente, con una frecuencia de 1000 Hz, y un intervalo de potencial de -0.45 a 1.1 V.

Finalmente para la difracción de rayos X se utilizó un difractómetro Siemens D8, con detector Lineal LynxEye, para muestras policristalinas,  $\lambda$  (1,5406 Å), correspondiente a un ánodo de Cu), potencia de 40 Kv / 30 mA, paso / tiempo de 0,02° cada 0,2 segundos y Condiciones ambientales de 24°C, presión y humedad no controlados.

## **V. Resultados y discusiones**

### **V.I Estudio potenciodinámico de la reducción de Zn II y dioxígeno.**

Se efectuó un estudio voltamperométrico para cada especie electroactiva utilizada en este trabajo, es decir, ión cinc, dioxígeno y los dopantes (estos últimos se discuten en la sección siguiente). Para esto se utilizó la técnica de voltamperometría hidrodinámica a una velocidad fija de 400 rpm para el electrodo de trabajo. Estas condiciones de rotación fueron las mismas para la deposición.

Las condiciones generales para este estudio se resumen en la Tabla II, mientras que las condiciones específicas son señaladas para cada caso según corresponda.

De cada voltamperograma hidrodinámico trazado se pudo obtener el valor de la densidad de corriente, cuando alcanzó un valor independiente del potencial para

cada especie electroactiva ( $j_a$ ) para conocer si existe oxidación y/o reducción de cada especie.

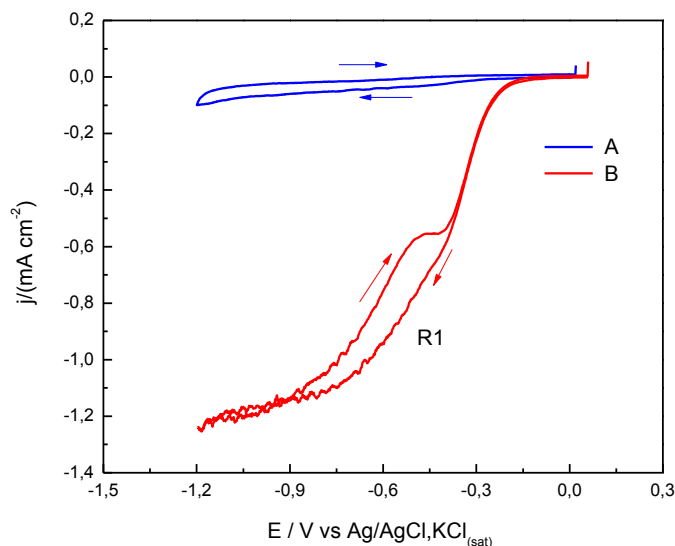


Figura 14. Voltamperogramas hidrodinámicos sobre CV a una rotación de 400 rpm. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Los valores de A y B representan  $\text{LiClO}_4 \text{ 0,1 M} + \text{Ar}$  + y  $\text{LiClO}_4 \text{ 0,1 M} + \text{O}_2$  respectivamente.

En la figura 14 se presentan los voltamperogramas cíclicos utilizando CV en presencia de Ar y  $\text{O}_2$  a saturación de manera independiente y a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . La densidad de corriente para atmósfera de argón es muy pequeña y da cuenta de un proceso capacitivo casi en su totalidad, representando el comportamiento activo del carbón vítreo. Cuando se realiza la medida en medio de dióxígeno aparece un proceso catódico correspondiente a la reducción de este, R1 (ec. 17), comenzando a un potencial de  $-0.080 \text{ V}$ , presentando un potencial de onda media (ec. 18), cuyo valor estimativo es de  $-0,735 \text{ V/ (Ag/AgCl), (KCl)}_{(\text{sat})}$ . Donde  $E_{\text{pc}}$  es el potencial de pico catódico y  $E_{1/2}$  potencial de pico medio. Conociendo el potencia  $E_{1/2}$  se podría conocer  $E^{\circ'}$  (potencial estándar condicional) para las condiciones realizadas de este trabajo.



$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pc\ 1/2}}{2}$$

Ec (18)

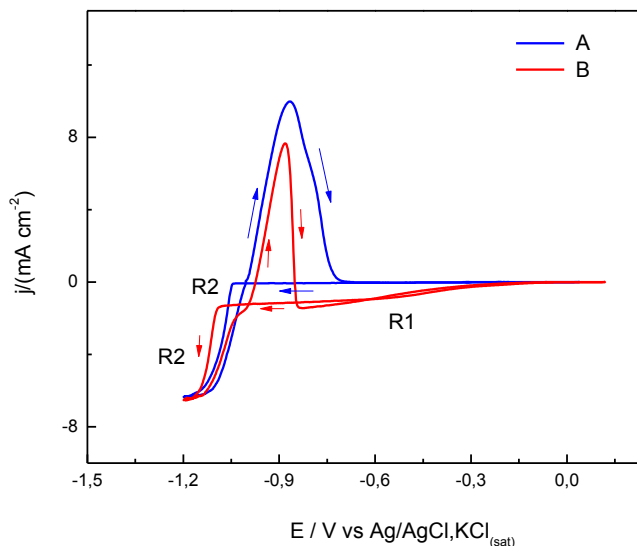
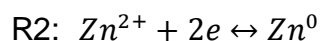


Figura 15. Voltamperogramas hidrodinámicos sobre CV a 80 °C a una rotación de 400 rpm. Velocidad de barrido: 20 mV s<sup>-1</sup>. Los valores de A y B representan LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + Ar + de Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 5x10<sup>-3</sup> M y LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + O<sub>2</sub> + de Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 5x10<sup>-3</sup> M respectivamente.

El análisis de la figura 15 demuestra que en ausencia de dioxígeno se observa una onda catódica asociada a la reducción de Zn<sup>2+</sup> a Zn<sup>0</sup>, R2 (ec.19). Este proceso comienza en un aumento drástico de la corriente a un potencial de -1.048 V con un máximo de -1.135 V, el cual se extiende a potenciales más negativos (no mostrado en la figura, ya que se trabajó a un potencial menos negativo). Este proceso se puede confirmar con la formación de un depósito de color metálico sobre CV cuando se realiza sólo el barrido catódico. Con respecto al proceso anódico presente, se confirma la reoxidación del cinc metálico a Zn<sup>2+</sup>, es decir, el inverso de la reacción descrita por la ec.20. Este proceso es reversible, debido a la cercanía entre la reducción y oxidación observada en la figura 15. Esto se puede demostrar con la diferencia entre los parámetros de E<sub>a</sub> (potencial de pico anódico) y E<sub>c</sub> (potencial de pico catódico) con un valor no superior a 56mV.



Ec. (19)

Para la solución en presencia de dióxígeno se logra apreciar una onda catódica R1 correspondiente a la reducción de  $O_2$  debido a que se presenta a un mismo potencial que la figura anterior. Inmediatamente después de R1, ocurre un proceso de corriente constante asociado a la posible formación de ZnO hasta un potencial de  $-1.092 \text{ V/ (Ag/AgCl), (KCl)}_{(sat)}$ . Basándonos en las evidencias experimentales de una película electrodepositada de color blanca en los potenciales donde ocurre el proceso. A continuación se presenta otro proceso catódico el cual es asociado a la reducción de  $Zn^{2+}$  a  $Zn^0$  el cual se presenta a un potencial más negativo en presencia de dióxígeno. Esto puede ocurrir debido a la formación de un nuevo compuesto, ZnO (ec.7), el cual pasiva el electrodo requiriendo más energía para la formación de  $Zn^0$ . Además, se puede observar al igual que en ausencia de oxígeno molecular se presenta el proceso de reoxidación del cinc metálico comenzando inmediatamente al invertir el potencial.

De esta manera se puede observar que los procesos de interés ocurren a potenciales donde no se presentan las reducciones asociadas al solvente.

## V.II Estudio de la reducción de los dopantes Al III, Ga III e In III en ausencia y en presencia de Zn II y dioxígeno.

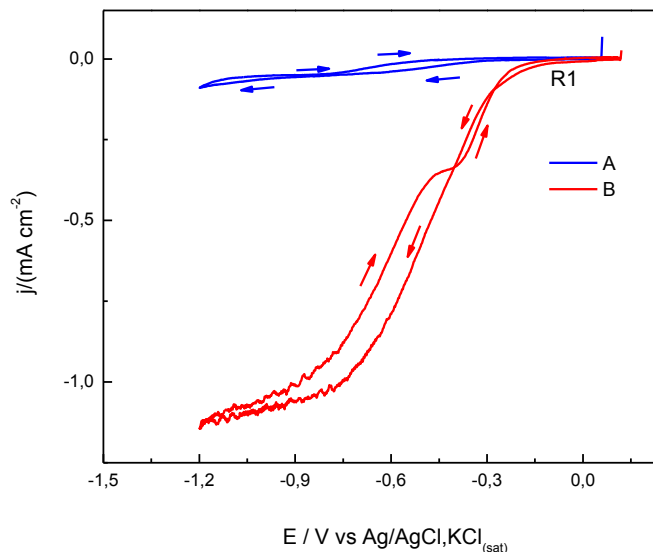


Figura 16. Voltamperogramas hidrodinámicos sobre CV a una rotación de 400 rpm. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Los valores de A y B representan  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ M} + \text{Ar} + \text{Al III } 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$  y  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ M} + \text{O}_2 + \text{Al III } 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$  respectivamente.

El estudio de la reducción u oxidación de los dopantes agregados a la solución es de gran importancia, debido a que estos deben estar en un estado de oxidación +III según la ec.8.

La identificación de la reducción de dioxígeno en presencia del ión  $\text{Al}^{3+}$  comienza a un potencial de  $-0,080 \text{ V}$ , lo que se observa en la figura 16 (curva roja), la posterior caída brusca se asocia quizás a la reducción de oxígeno a mayor velocidad.

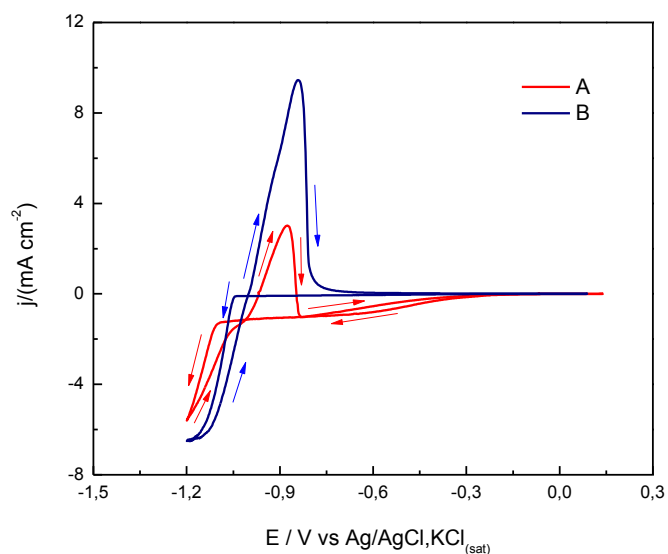


Figura 17. Voltamperogramas hidrodinámicos sobre CV a 80 °C a una rotación de 400 rpm. Velocidad de barrido: 20 mV s<sup>-1</sup>. Los valores de A y B representan LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + Ar + Al III 1,6 x 10<sup>-5</sup> M y LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + O<sub>2</sub> + Al III 1,6 x 10<sup>-5</sup> M respectivamente.

Al observar los perfiles potenciodinámicos con dopante aluminio en soluciones de Zn (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> de la figura 17, se puede ver un proceso de reducción de oxígeno (curva roja), la caída brusca se observa para la formación de ZnO, además de contar con la presencia del dopante aluminio que formará parte de la red cristalina por sustitución de cinc y actuar como dopante del tipo n para ZnO.

La respuesta de oxígeno molecular en presencia de Galio III demostrada en el gráfico (figura18) indica un comportamiento electroquímico similar a la figura 14, donde no existe dopaje, por lo que el dopante no es influyente para la reducción normal de dióxigeno con una posterior reoxidación.

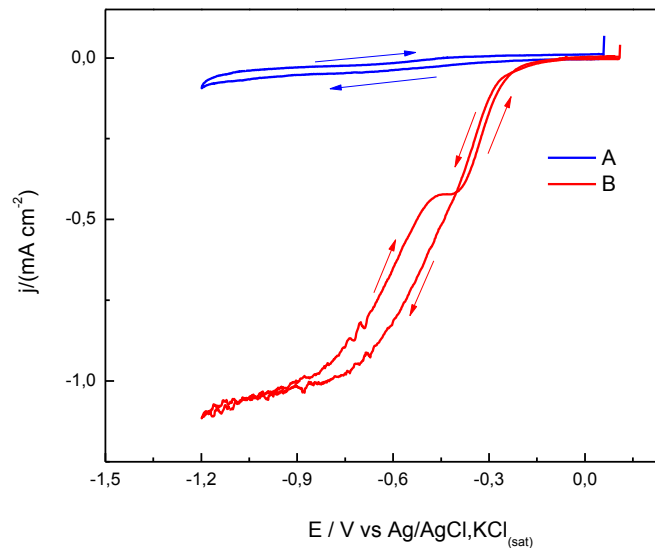


Figura 18. Voltamperogramas hidrodinámicos sobre CV a 80 °C a una rotación de 400 rpm . Velocidad de barrido: 20 mV s<sup>-1</sup>. Los valores de A y B representan LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + Ar + Ga III 1,0 x 10<sup>-5</sup> M y LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + O<sub>2</sub> + Ga III 1,0 x 10<sup>-5</sup> M respectivamente.

En el siguiente voltamperograma (figura 19) se observa la reducción y reoxidación de dióxígeno, al igual que la reducción y reoxidación de Zn<sup>2+</sup>. Además existe formación de ZnO. El dopante Ga III no es influyente para valores de potencial de reducción para Zn<sup>2+</sup> y O<sub>2</sub>, por lo tanto el intervalo de formación de ZnO es el mismo que si se encontrara sin dopante.

En el estudio del dopante Indio III (figura 20) no se observan cambios para la reducción de oxígeno molecular.

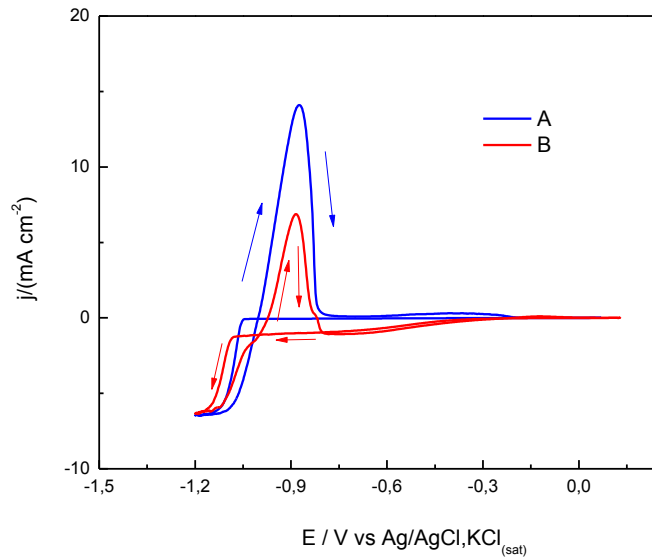


Figura 19. Voltamperogramas hidrodinámicos sobre CV a 80 °C a una rotación de 400 rpm. Velocidad de barrido: 20 mV s<sup>-1</sup>. Los valores de A y B representan LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + Ar + Ga III 1,0 x 10<sup>-5</sup> M + Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 5x10<sup>-3</sup> M y LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + O<sub>2</sub> + Ga III 1,0 x 10<sup>-5</sup> M + Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 5x10<sup>-3</sup> M respectivamente.

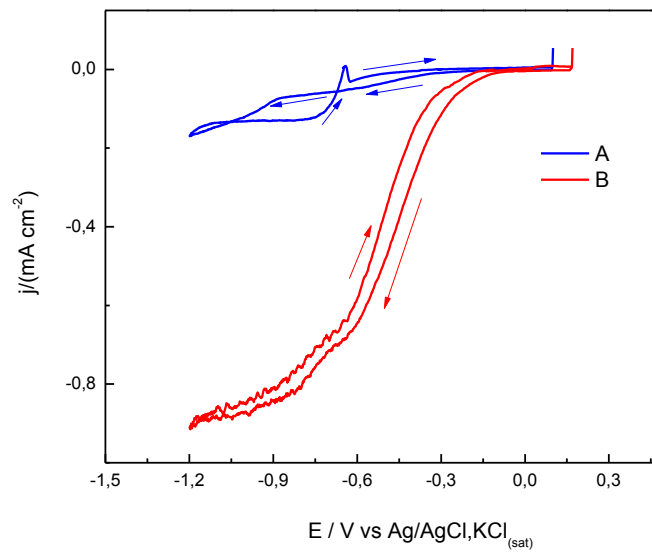


Figura 20. Voltamperogramas hidrodinámicos sobre CV a 80 °C a una rotación de 400 rpm. Velocidad de barrido: 20 mV s<sup>-1</sup>. Los valores de A y B representan LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + Ar + In III 1,0 x 10<sup>-4</sup> M y LiClO<sub>4</sub> 0,1 M + O<sub>2</sub> + In III 1,0 x 10<sup>-4</sup> M respectivamente.

Al igual que en los dopantes anteriores no se observa influencia de Indio que pueda variar los potenciales de  $Zn^{2+}$ , por lo que aún nos encontramos en los mismos intervalos de formación de ZnO que la figura 15.

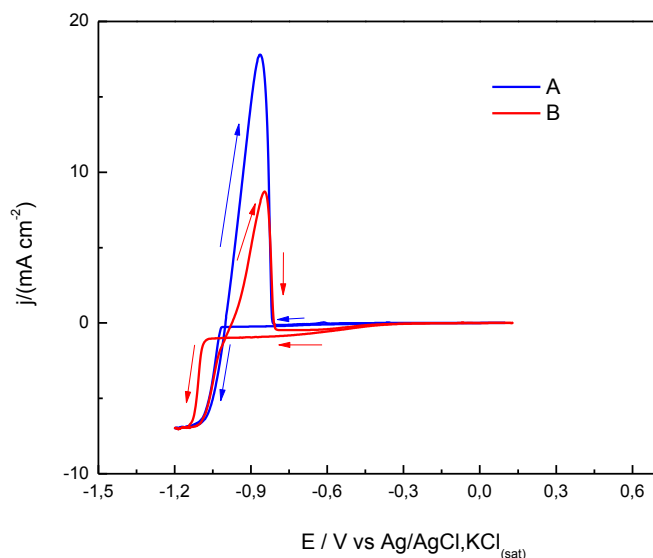


Figura 21. Voltamperogramas hidrodinámicos sobre CV a 80 °C a una rotación de 400 rpm. Velocidad de barrido:  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Los valores de A y B representan  $\text{LiClO}_4$  0,1 M + Ar + Ga III  $1,0 \times 10^{-5}$  M +  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$   $5 \times 10^{-3}$  M y  $\text{LiClO}_4$  0,1 M +  $\text{O}_2$  + Ga III  $1,0 \times 10^{-5}$  M +  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$   $5 \times 10^{-3}$  M respectivamente.

El cambio de pH no afecta la respuesta voltamétrica y el potencial escogido para depositar (-0,947V vs Ag/AgCl,  $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ ) sigue siendo el correcto.

Para conocer las especies en solución se recurre al diagrama de distribución de especies de cada dopante (figura 22).

En primer lugar la electrodeposición para la formación de ZnO con y sin dopantes fluctuó entre un pH 4 y un pH de 5.7 (La tabla III muestra las medidas de pH) según la concentración de los dopantes en la solución, en este intervalo la especie  $Zn^{2+}$  se encuentra en forma predominante en disolución por lo que puede esperarse que los iones cinc reaccionen para formar el ZnO sin presencia de otras especies hidroxiladas de cinc.

Tabla III. pH soluciones acuosas en estudio

Solución	pH
LiClO <sub>4</sub> 0.1 M + O <sub>2</sub>	5.682
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 5X10 <sup>-3</sup> M + LiClO <sub>4</sub> 0.1 M + O <sub>2</sub>	5.531
LiClO <sub>4</sub> 0.1 M + O <sub>2</sub> + Al(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1.6 X 10 <sup>-5</sup> M	5.057
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M + LiClO <sub>4</sub> 0.1 M + O <sub>2</sub> + Al(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1.6X 10 <sup>-5</sup> M	5.153
LiClO <sub>4</sub> 0.1 M + O <sub>2</sub> + Ga(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1X10 <sup>-5</sup> M	4.722
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M + LiClO <sub>4</sub> 0.1 M + O <sub>2</sub> + Ga(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1.0 x 10 <sup>-5</sup> M	4.882
LiClO <sub>4</sub> 0.1 M + O <sub>2</sub> + In(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1x 10 <sup>-4</sup> M	3.969
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M+ LiClO <sub>4</sub> 0.1 M + Ar + In(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1x 10 <sup>-4</sup> M	4.030

La figura 22 muestra un diagrama de distribución de especies para cada dopante, por lo que el pH indicará las especies presentes en solución. Así en el dopaje con Aluminio las especies predominantes son Al<sup>3+</sup>, AlOH<sup>2+</sup> y Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> por lo que la competencia no sólo dependerá de la especie Al<sup>3+</sup>, esto puede influir a que se necesite una mayor concentración de aluminio para llevar a cabo un buen dopaje.

El dopaje con Galio arrojó un pH de 4.882 con una concentración de 1x10<sup>-5</sup>M. En este caso predominan las especies de Galio hidroxiladas, lo que resulta de esto es que para la formación del enlace Ga-O la energía de formación de este enlace requiere menor energía que un complejante.

Por último para el dopaje con Indio (pH 3.969), se encuentra la especie In<sup>3+</sup>, InOH<sup>2+</sup> e InOH<sup>+</sup>, por lo que la presencia de In<sup>3+</sup> logra estar como especie electroactiva para la sustitución de del ión cinc.

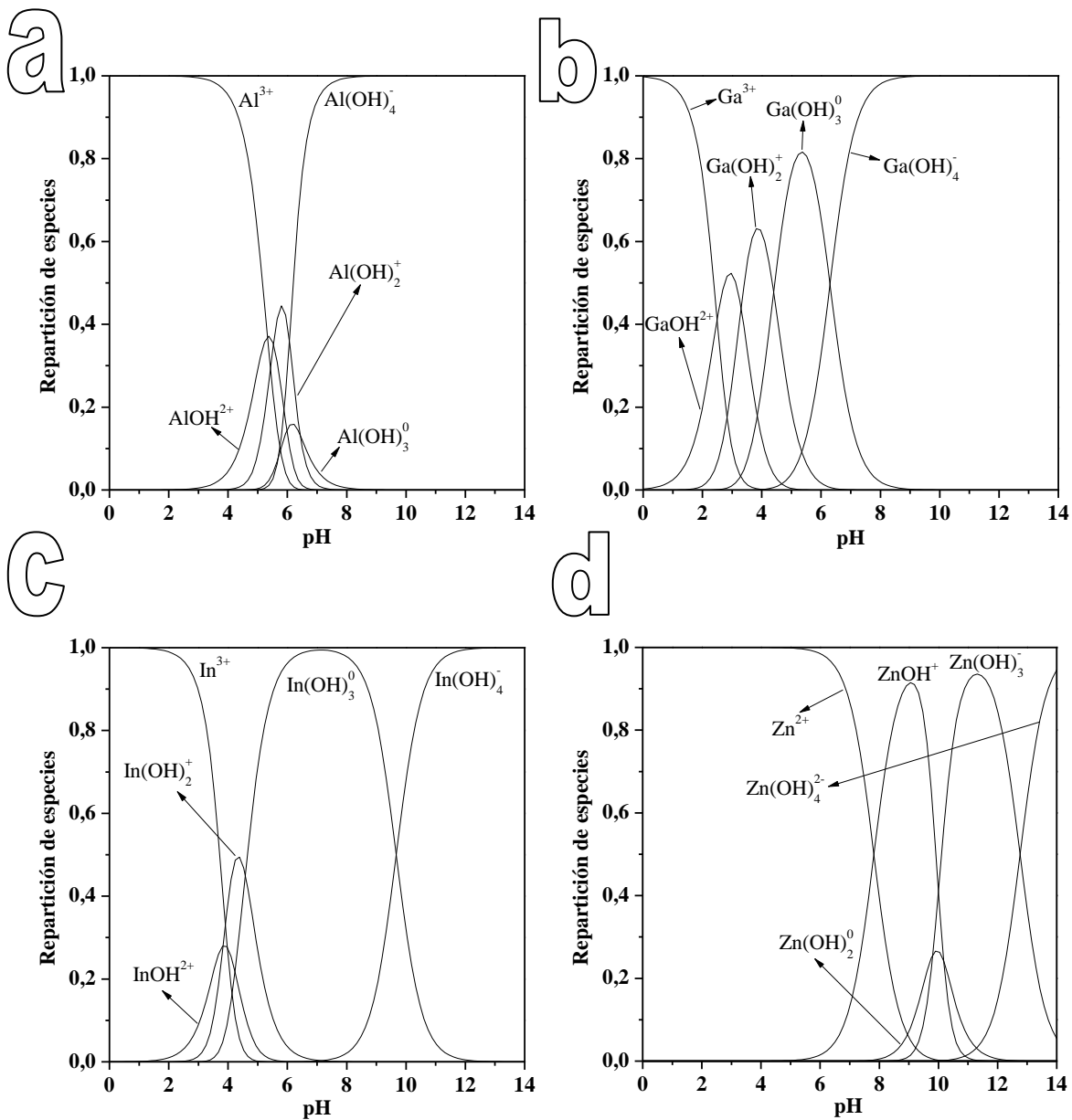


Figura 22. Representación de diagrama de distribución de especies para las especies electroactivas: a) Aluminio b) Galio c) Indio d) cinc

### V.III Morfología y EDS

Producto de la hidrólisis de los cationes de los metales en agua se pueden liberar iones  $H^+$  y generar soluciones muy ácidas, en el caso del  $Zn^{2+}$ , acidificó la solución de manera despreciable, mientras que en los metales utilizados como dopantes se

observó una gran influencia reflejada en los valores de pH medidos, sobre todo para Indio (Tabla III).

El cambio en la morfología se puede atribuir tanto a la presencia de dopante como al cambio de pH. Para ver el efecto del cambio de pH, se realizó un depósito de ZnO en medio ácido (pH = 4) añadiendo ácido perclórico para mantener el ión común perclorato que forma complejos despreciables como se mencionó con anterioridad. Se observó que la morfología de la película no cambiaba (ver figura 23), debido a esto se concluye que la morfología es atribuida exclusivamente a la presencia de los dopantes.

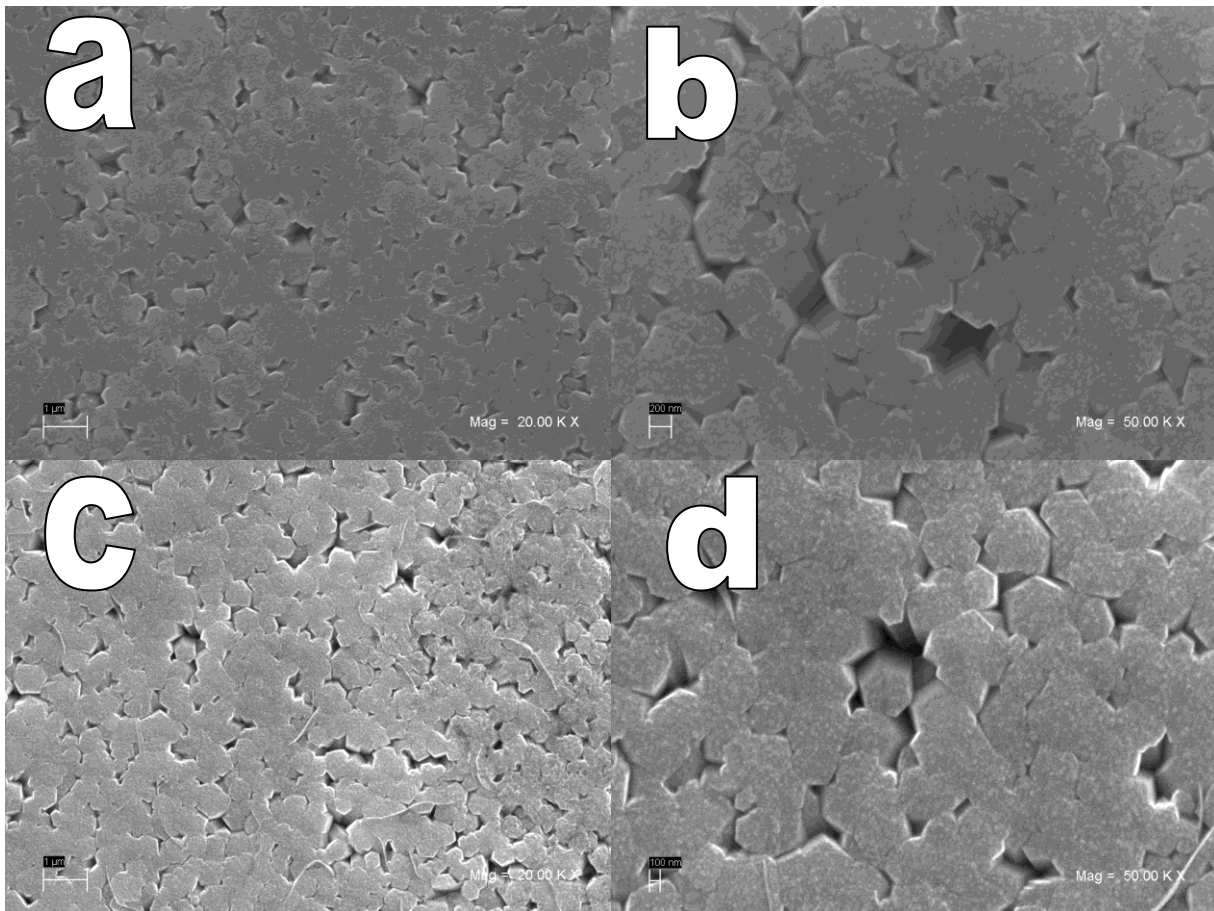


Figura 23. Imágenes MEB mostrando la morfología típica de ZnO. Figuras a) Magnificación 20 Kx y b) magnificación 50 Kx, pH de 4 y figuras c) Magnificación 20 Kx y d) magnificación 50 Kx, pH de 5.7.

De esta manera si la variación de pH máxima registrada en la concentración de indio ( $1 \times 10^{-4}$  M) no presentó cambio de morfología, se puede considerar a las concentraciones menores de dopante como condición de película normal. Se pueden observar hexágonos coalesivos unos con otros, película compacta, típicos de una película de ZnO.

El análisis de morfología para SEM con los dopantes dentro de la red cristalina de ZnO puede observarse en las figuras 24,25 y 26. Donde los dopantes utilizados fueron Al, Ga e In.

El análisis en conjunto de las imágenes generadas por SEM demuestra que todas las películas han cambiado su morfología de distinta manera.

El análisis de los radios iónicos de las especies se muestra en la tabla 4.

Tabla IV. Radios iónicos de las especies utilizadas

Ión	Radio ( $\text{Å}^\circ$ )
$\text{Al}^{3+}$	0.54
$\text{Ga}^{3+}$	0.62
$\text{In}^{3+}$	0.39
$\text{Zn}^{2+}$	0,74

En las figuras observadas se muestra ZnO dopado, estas se hicieron a diferentes concentraciones de dopante, sólo se muestran las máximas concentraciones utilizadas, ya que se observa una morfología similar a otras concentraciones. Las concentraciones utilizadas se muestran en la tabla V.

Tabla V. Concentraciones utilizadas para MEB

Soluciones	Concentración [1]	Concentración [2]	Concentración [3]
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4 \cdot 0.1 \text{ M} + \text{O}_2 + \text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	$5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$	$1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.66 \times 10^{-5} \text{ M}$
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4 \cdot 0.1 \text{ M} + \text{O}_2 + \text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$	$5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$	$1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$	
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4 \cdot 0.1 \text{ M} + \text{Ar} + \text{In}(\text{ClO}_4)_3$	$5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$	$1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

En el dopaje extrínseco con la especie Al III (Figura 24) se ve una película lisa a baja magnificación (100x), mientras que al aumentar la magnificación se puede ver un cambio de morfología que tiende a parecerse a fibras. Es posible que la diferencia entre el radio iónico del aluminio que actúa como dopante sea determinante al momento de la sustitución por cinc. En conjunto con esto se puede apreciar que el radio menor del aluminio puede causar defectos en la red cristalina compactándose la red, debido a que los enlaces Al-O se encontrarían más cercanos en comparación con Zn-O.

En la película con máxima concentración de Aluminio (Al III  $1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), se detectó mediante EDS un porcentaje de dopante de Al con 0.69% peso y 0.81% atómico, mientras que para Zn los valores detectados fueron de 66.97% peso y 32.78% atómico. Por lo tanto se puede obtener una razón de ambas especies dentro de la película, donde  $\frac{\% \text{ Atómico Al III}}{\% \text{ Atómico Zn III}} = 0,0247\%$  de esta manera la cantidad de dopante por sustitución es pequeño en relación a Zn II.

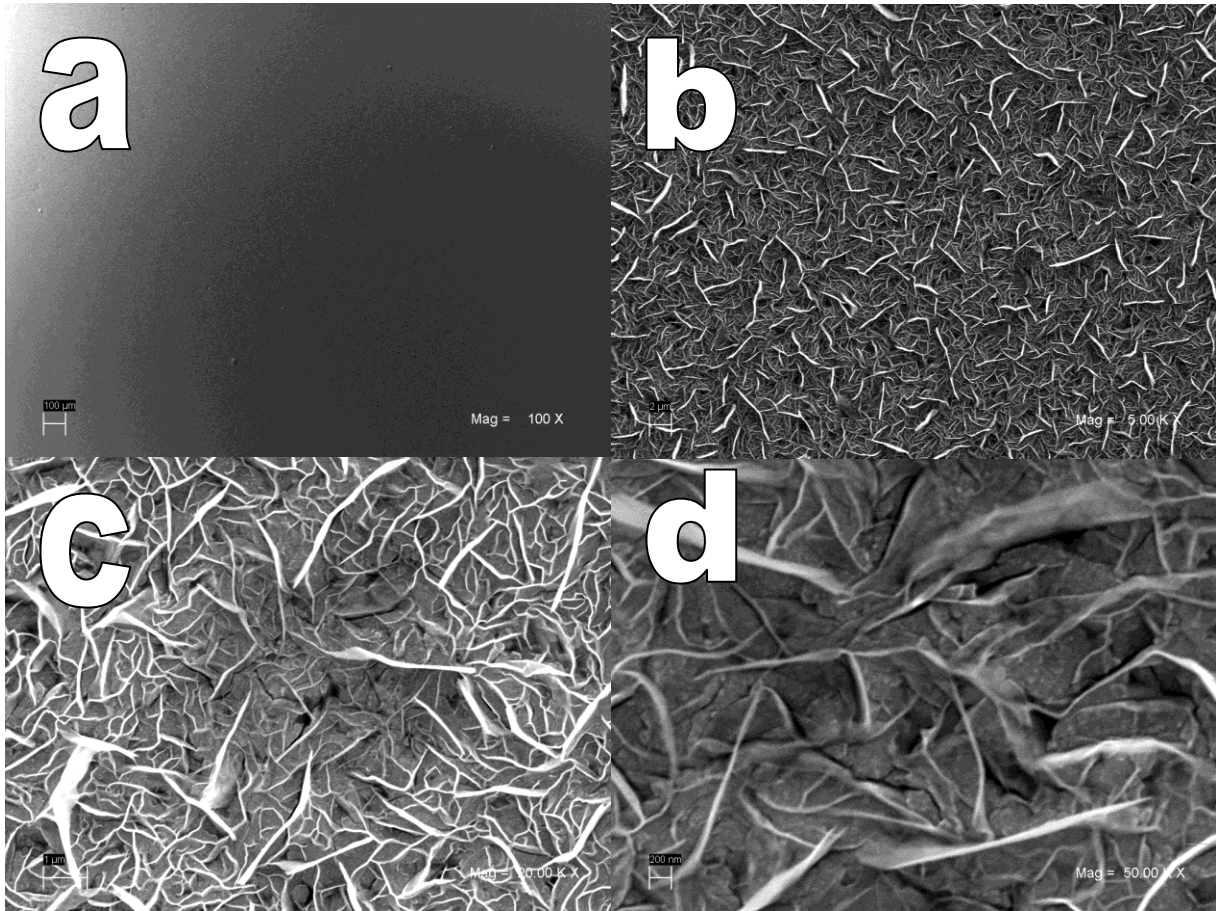


Figura 24. Imágenes MEB mostrando la morfología de ZnO dopada con Aluminio. Figuras a) Magnificación 100 x y b) magnificación 5 Kx a c) Magnificación 20 Kx y d) magnificación 50 Kx a pH de 5.153.

El análisis para el dopaje con Galio de concentración  $1.0 \times 10^{-5}$  M, también logra cambiar la morfología de la película de ZnO, aunque tiene cierto parecido con la película normal. En este sentido puede ser que la similitud de la longitud de enlace entre Ga-O y Zn-O favorezca una muestra parecida a la película normal. Esto se demuestra con la razón obtenida de iones Galio con respecto a iones Cinc dentro de la película, donde EDS detectó Ga con 0.36 % peso y 0.18 % atómico. Para Cinc los valores son 70.71% peso y 37.12% atómico. En este caso la razón de ambas especies dentro de la película es de  $\frac{\% \text{ Atómico Ga III}}{\% \text{ Atómico Zn III}} = 0,0048\%$  atribuido a la menor concentración introducida de Galio con respecto al de aluminio.

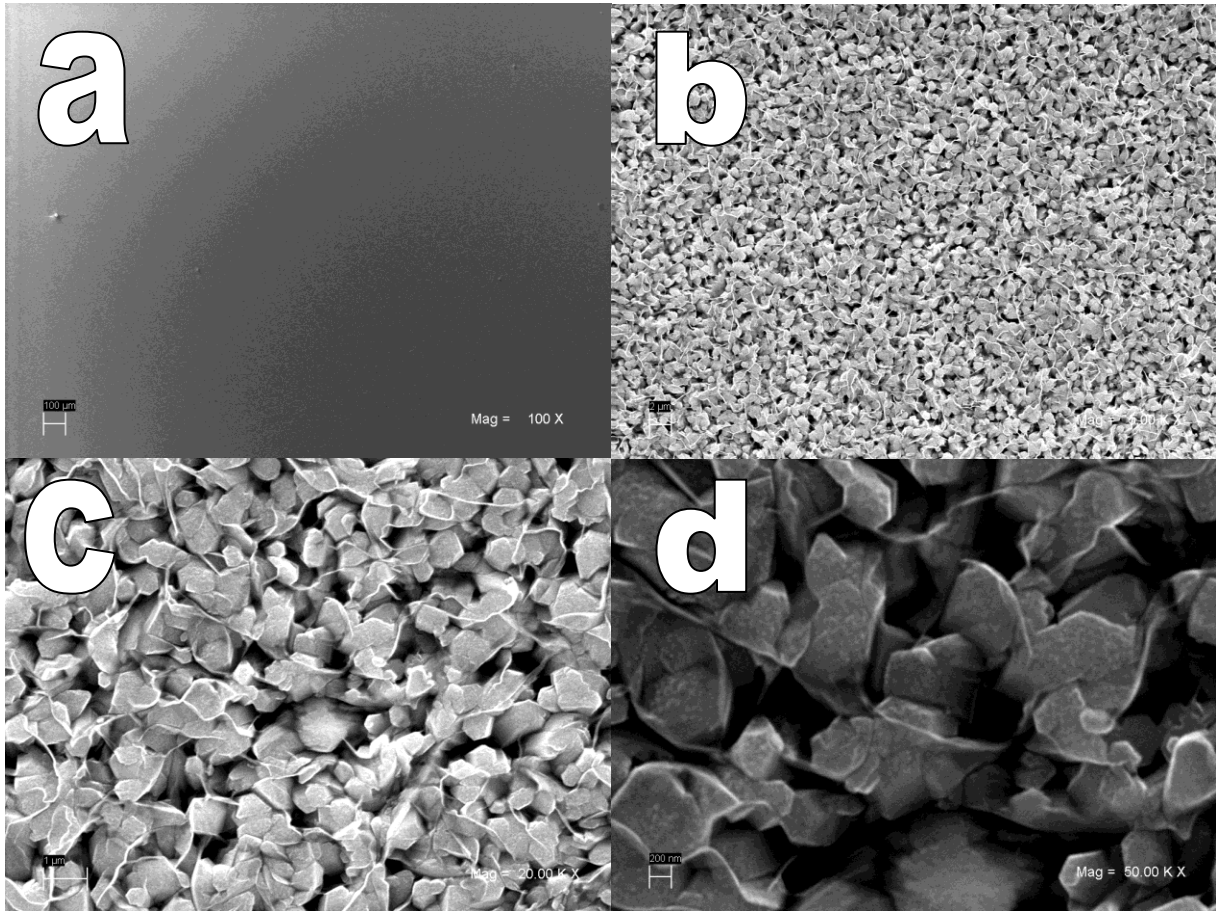


Figura 25. Imágenes MEB mostrando la morfología de ZnO dopada con Galio. Figuras a) Magnificación 100 x y b) magnificación 5 Kx a c) Magnificación 20 Kx y d) magnificación 50 Kx a pH de 4.882.

En el caso de la película dopada con Indio ( $1.0 \times 10^{-4}M$ ) (figura 26) la morfología de la película de ZnO posee un cambio notable. En este caso aparece una morfología globular muy fina, la cual puede ser atribuida a la gran diferencia que posee el radio atómico del indio con respecto al cinc. Así como para el caso del dopaje con aluminio la película se compactó, con indio la compactación fue aún más drástica, ya que el radio de este es de por lo menos la mitad con respecto a aluminio (0,39 para Indio y 0,59 para Aluminio 0,54). Los datos obtenidos para esta figura mediante el EDS son In: 3.15% en peso, 0,86% atómico. Se puede observar un cambio notorio en la morfología de la película. Para Zn los valores son 31.94% peso y 15.34% atómico. La razón de dopante en la película es  $\frac{\% \text{ Atómico In III}}{\% \text{ Atómico Zn III}} = 0,056\%$ , lo que es mayor en relación a Aluminio y Galio.

Cabe destacar que a menores concentraciones de Indio (no mostrado en las figuras), no fue observado el dopaje, lo cual es atribuido a la gran diferencia de radios iónicos entre los átomos de In y Zn.

Para la red cristalina la inclusión de In III significa un costo energético mayor, por lo que la existencia de dopaje a gran concentración de In III, se atribuye a una mayor disponibilidad de iones en solución.

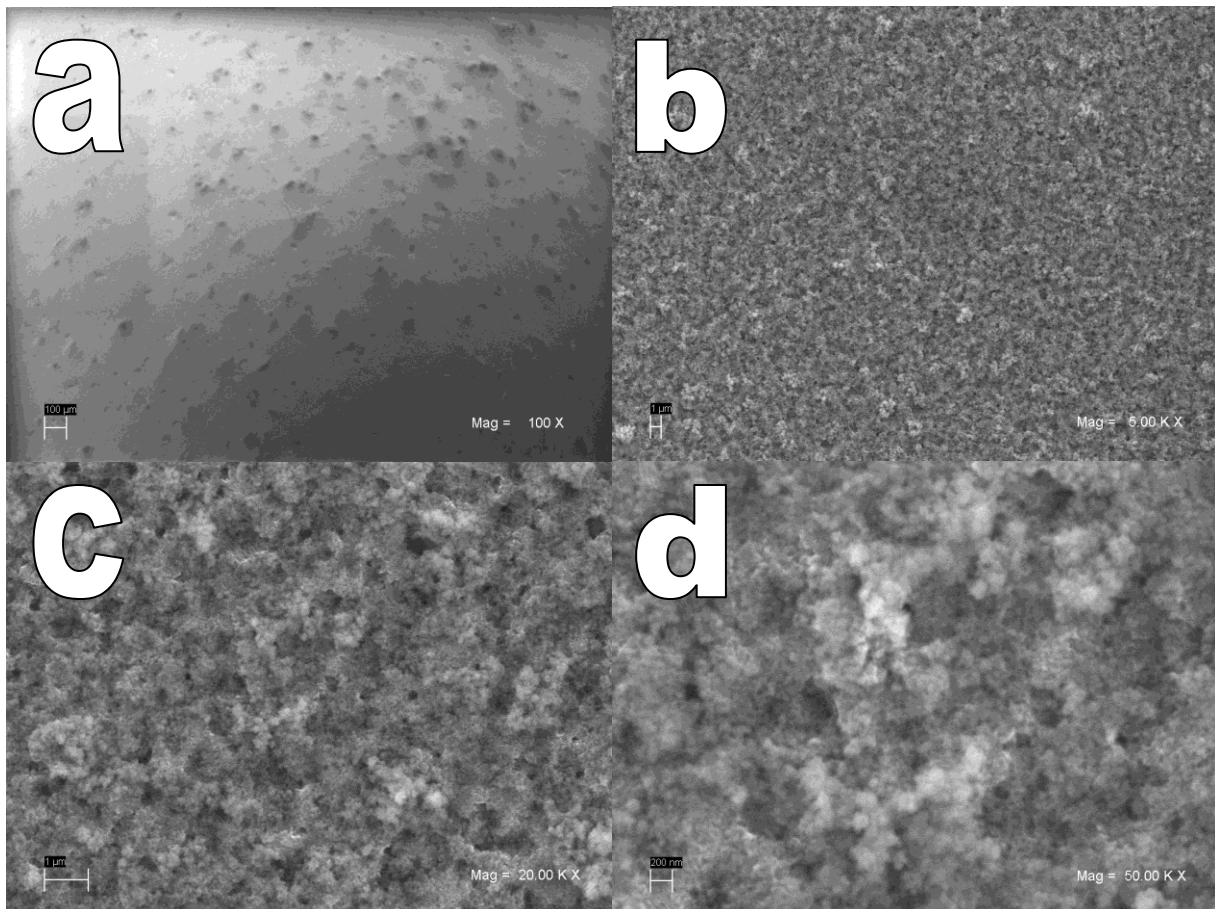


Figura 26. Imágenes MEB mostrando la morfología de ZnO dopada con Indio. Figuras a) Magnificación 100 x y b) magnificación 5 Kx y c) Magnificación 20 Kx y d) magnificación 50 Kx a pH de 3.969.

## V.IV Caracterización Mott Schotky

Ordenando la información entregada por las medidas de impedancia electroquímica nos hemos dado cuenta de que las únicas muestras que entregan una respuesta favorable para el logro de los objetivos y que contrasta bien las hipótesis propuestas son aquellas a las que se les realizó tratamiento térmico. Por lo tanto los átomos que forman el cristal necesitan reacomodarse y que el dopante se disuelva en el cristal de ZnO comprobándose que la respuesta es mejorada.

El tratamiento térmico se realizó a 400°C, ya que el vidrio alcalino podría no soportar una temperatura muy elevada.

El análisis del aumento de la cantidad de portadores de carga evidencia en este caso la existencia de dopantes sobre la estructura de la película de ZnO de tipo n, donde la pendiente es positiva, correspondiente al dopaje de tipo n.

El voltamperograma de la solución registró un intervalo de potencial entre -0,7 V y 1,2 V donde las películas de ZnO dopadas eran electroquímicamente inactivas. Como se puede apreciar, la película de ZnO dopada tiene una respuesta con pendiente positiva asociada a un semiconductor del tipo n. En términos comparativos, la respuesta del sustrato FTO se muestra en todos los gráficos de Mott-Schottky (Figura 28, 29 y 30) demostrando que la respuesta obtenida en los casos anteriores efectivamente coincide con las películas de ZnO dopado.

Con el valor de la pendiente de la curva obtenida en la Figura 27 y mediante el empleo de la ec. 20, se determinó el número de portadores:

$$\frac{1}{C_{SC}} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e_0 N_D A^2} \left( E - E_{FB} - \frac{kT}{e_0} \right) \quad Ec. (20)$$

Donde  $C_{SC}$  = capacitancia o carga espacial;  $\varepsilon$  = constante dieléctrica de ZnO;  $\varepsilon_0$  = permitividad o de espacio libre;  $N_D$  = concentración de donadores (nivel de

dopaje),  $E$  = potencial aplicado;  $E_{FB}$  = potencial de banda plana;  $k$  = constante de Boltzman;  $T$  = temperatura absoluta y  $A^2$ = área de superficie del electrodo.

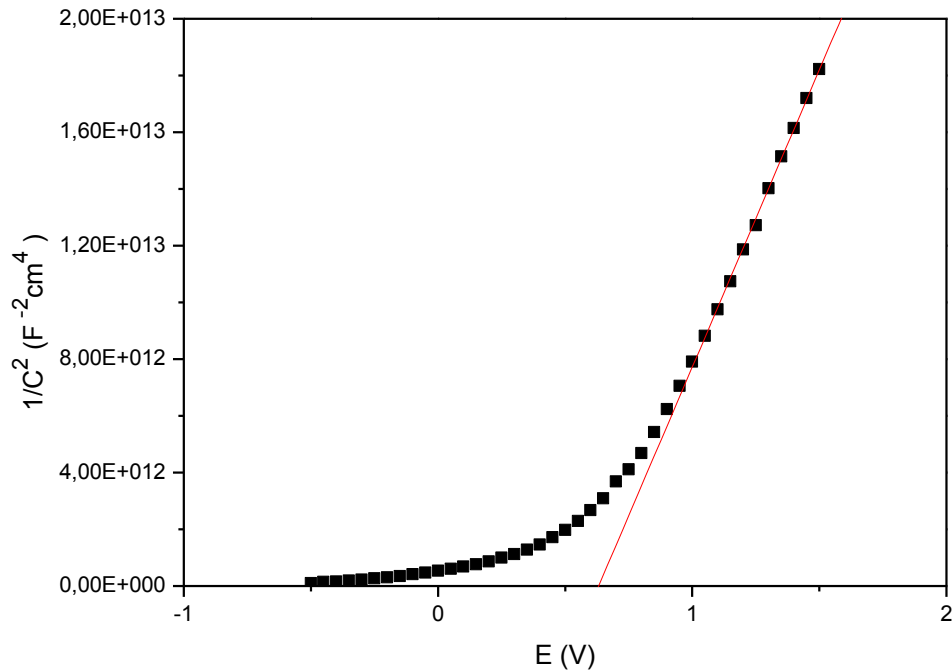


Figura 27. Representación de la cantidad de portadores mayoritarios de carga mediante Mott-Schottky en películas de ZnO dopadas con  $\text{In}^{3+}$  obtenida desde solución de  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$   $5 \times 10^{-3}$  M +  $\text{LiClO}_4$  0.1 M + de  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$   $5.0 \times 10^{-6}$  M a  $80^\circ\text{C}$  y  $-0.947$  V. La frecuencia empleada fue de 1000 Hz.

Respecto a la Figura 28 se puede observar que a mayor cantidad de concentración del dopante Galio el comportamiento de ZnO se asemeja al de FTO. Aumentando desde  $2.476 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a  $1.8224 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para una concentración de  $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$   $5.0 \times 10^{-6}$  M y  $1.0 \times 10^{-5}$  M respectivamente. La cantidad de portadores de carga con respecto al ZnO sin dopar aumentó para ambas concentraciones de dopante. Se observa que para la menor concentración la cantidad de portadores de carga es menor ( $3,5909 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).

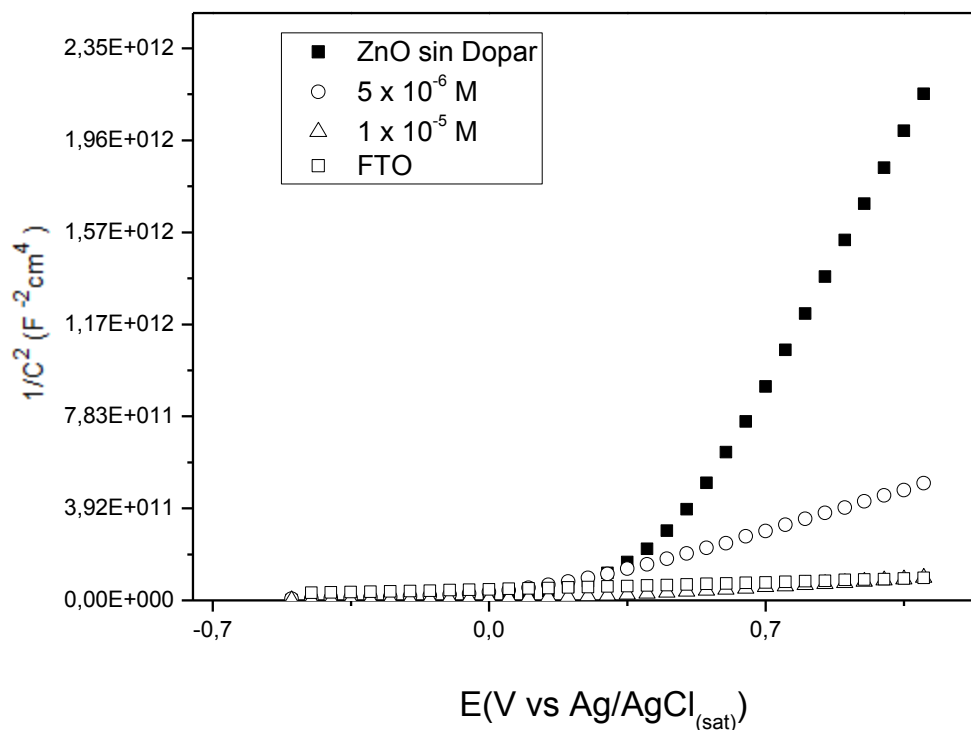


Figura 28. Mott-Schottky películas de ZnO dopadas con Ga<sup>3+</sup> obtenida desde solución de Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 5x10<sup>-3</sup> M + LiClO<sub>4</sub> 0.1 M + diferentes concentraciones de dopante a 80°C y -0.947 V. En términos comparativos, la respuesta FTO (n - tipo semiconductor) se muestra. En todos los casos la frecuencia empleada fue de 1000 Hz.

En el análisis de la figura 29 se puede observar que existe una mejoría al agregar el dopante Aluminio a mayor concentración, ya que posee una mejoría en su conductividad con respecto al ZnO sin dopar, reflejado en un valor de portadores mayoritarios  $5.701 \times 10^{18}$  para ZnO sin dopar a  $7.1982 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en ZnO dopado con Aluminio en su máxima concentración ( $1.66 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), aunque no logra igualar al vidrio conductor de FTO. Los valores de portadores para la mínima concentración fueron del orden de  $8,6748 \times 10^{18}$  y para el caso de una concentración de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  fue de  $3,0897 \times 10^{18}$ . Sería interesante agregar una concentración superior a la cual pudiese igualar a la conductividad de FTO. La respuesta efectiva para SEM demostró que solo existía presencia de Indio como dopante en esta concentración, a diferencia de que estas películas fueron optimizadas por tratamiento térmico, lo que mejoraría el dopaje en este caso.

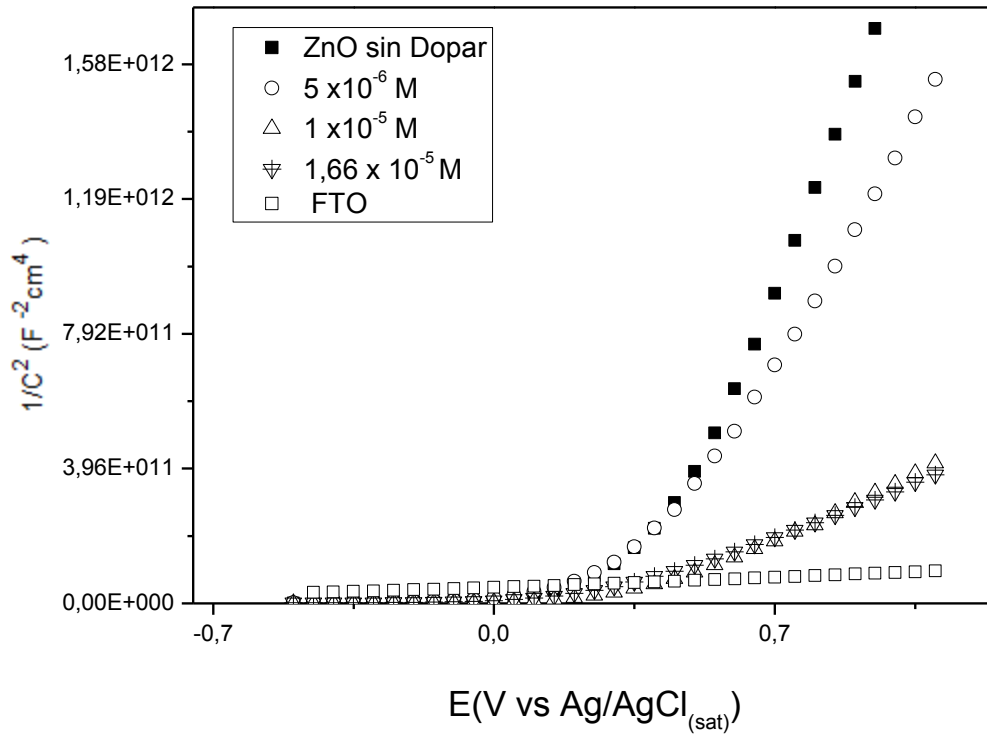


Figura 29. Mott-Schottky películas de ZnO dopadas con Al III obtenida desde solución de  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 5 \times 10^{-3} M + LiClO_4 \cdot 0,1 M$  + diferentes concentraciones del dopante a  $80^\circ C$  y  $-0,947 V$ . En términos comparativos, la respuesta FTO (n - tipo semiconductor) se muestra. En todos los casos la frecuencia empleada fue de 1000 Hz.

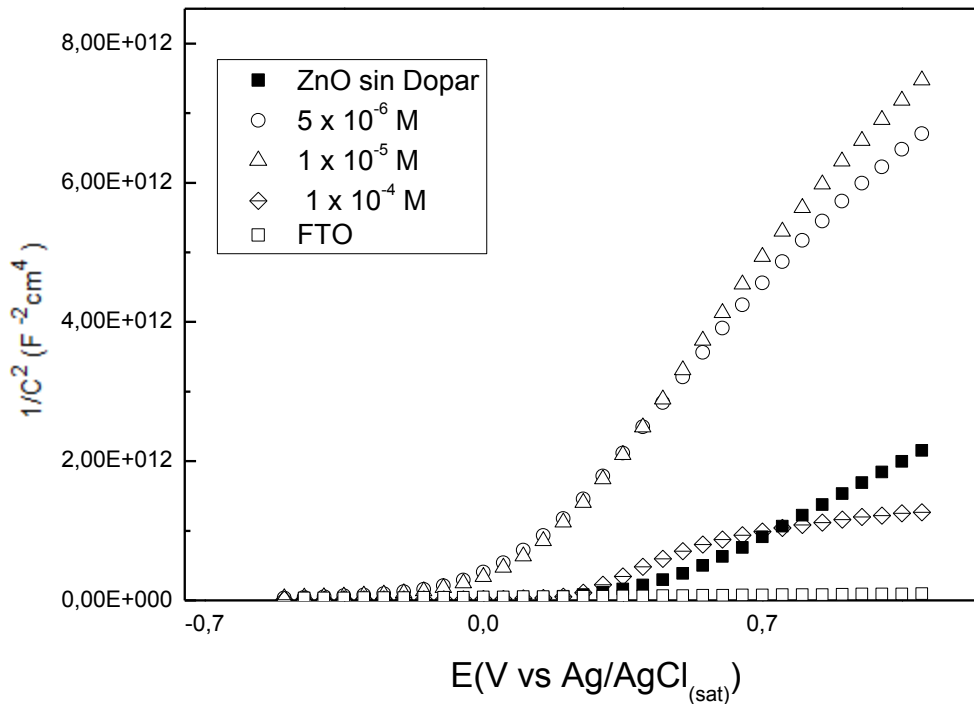


Figura 30. Mott-Schottky películas de ZnO dopadas con  $\text{In}^{3+}$  obtenida desde solución de  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$   $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  +  $\text{LiClO}_4$   $0.1 \text{ M}$  + diferentes alícuotas del dopante a  $80^\circ\text{C}$  y  $-0.947 \text{ V}$ . En términos comparativos, la respuesta FTO (n - tipo semiconductor) se muestra. En todos los casos la frecuencia empleada fue de  $1000 \text{ Hz}$ .

En el análisis del dopaje con Indio (Figura 30) presenta mejoría sólo para la concentración mayor ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), con valor de  $7,8932 \times 10^{18}$ , desde un valor de  $5.701 \times 10^{18}$  para el ZnO sin dopar. Cabe mencionar que las concentraciones que no presentaron mejoría, tampoco presentaron dopaje medio por SEM y EDS, debido a esto se comprenden los valores atribuidos a esta concentración.

## V.V Análisis de difracción de rayos X

Se puede observar en todas las figuras 31, 32 y 33 la presencia de ZnO y FTO, pero no de los dopantes, debido a la poca concentración de estos.

Cabe mencionar que las distintas concentraciones de Aluminio presentaron un comportamiento similar entre ellas, lo mismo ocurrió para las distintas concentraciones de Galio e Indio, por lo que sólo se consideraron las máximas concentraciones de cada uno de estos.

La demostración real de que existe dopaje se discutió en mott schotky.

En el dopaje sustitucional de Aluminio (figura 31) se observa un crecimiento preferencial al plano (002) de ZnO y otros planos con menor intensidad de la señal. Se puede decir que tiende a comportarse de manera monocristalina.

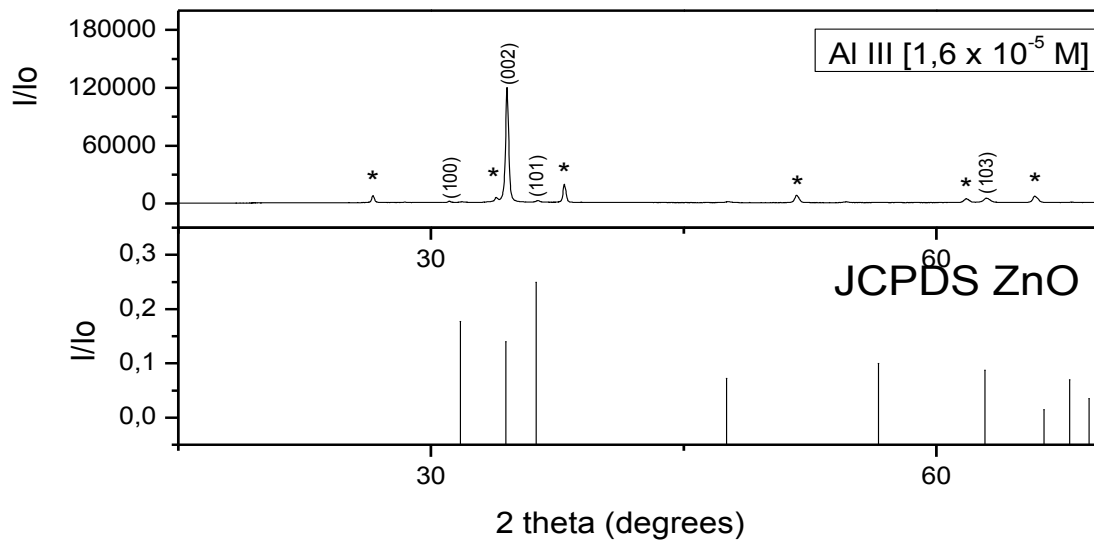


Figura 31. Análisis de difracción de rayos X para películas de ZnO dopada con Al III.

En el dopaje sustitucional de Galio (figura 32) se observa crecimiento preferencial al plano 002 al igual que para aluminio, quizás atribuido al parecido entre el radio

atómico de este con Aluminio. Al igual que con el dopaje con aluminio se observa tendencia a un monocristal.

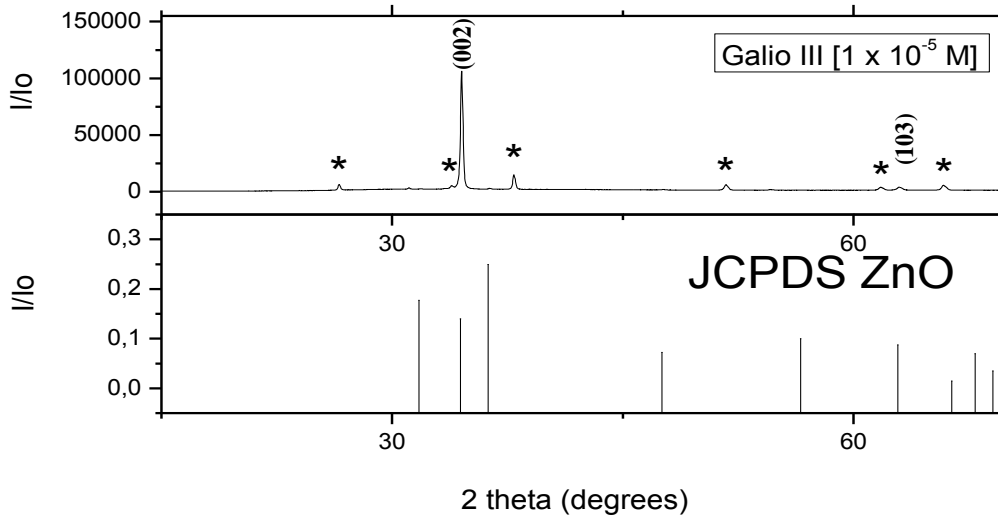


Figura 32. Análisis de difracción de rayos X para películas de ZnO dopada con Ga III.

La sustitución con Indio arroja resultados diferentes, donde se pueden observar la mayoría de los planos de ZnO, aunque cada uno con una intensidad intermedia al mostrado por los dopantes anteriores para el plano (002) [12]. Esta película tiene un comportamiento policristalino.

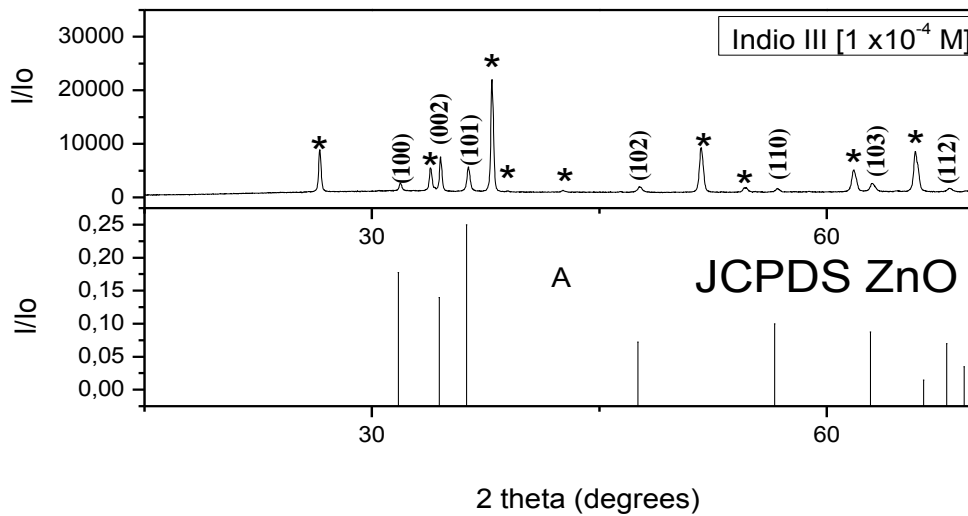


Figura 33. Análisis de difracción de rayos X para películas de ZnO dopada con In III.

En este caso la cantidad de sustituciones es muy pequeña por lo que las sustituciones de dopante por átomo de cinc podrían suponerse a modo de ejemplo para el lector de 1 en 1.000.000 o más.

Se ha mencionado que un mecanismo para la sustitución incluye una segunda fase de óxido del dopante, proceso necesario, pero que rápidamente se separa, dejando los átomos de oxígeno disponibles y a la vez el ión metálico para la sustitución, por lo que no debería precipitar esta fase intermedia. Si llegase a encontrarse una de estas fases en ciertas zonas donde podrían haberse aglutinado ciertos óxidos, éstas no serían detectadas por la técnica debido al nivel traza que se encontraría de ella.

En la sustitución la red cristalina no se altera, lo que se provoca es una tensión en la red debido a las muy pequeñas cantidades de sustituciones dentro de la red por la diferencia entre una interacción electrónica de un átomo de dopante vs un átomo de zinc que no es la misma. Esto causa una deformación cuando se incorpora la impureza, compatible con el dopaje sustitucional, donde podría cambiar la intensidad de la muestra en difracción de rayos X, pero no así el patrón de comportamiento.

## **VI. Conclusión**

El dopaje sustitucional de ZnO ha sido electrodepositado con éxito empleando distintos dopante y a distintas concentraciones sobre sustrato de FTO. Un estudio potenciodinámico demuestra que no existe influencia de los dopantes para el intervalo de potencial de ZnO, atribuido a la baja concentración de estos, además revela que el potencial impuesto de deposición ha sido el correcto. La morfología del ZnO ha sido afectada por el dopaje sustitucional y no por los cambios de pH. El dopaje presenta una mejoría de la muestra con respecto a ZnO sin dopar, acercándose al comportamiento de FTO, con una mejora significativa para Ga III

sobre demás dopantes. Esta mejoría hace interesante seguir estudiando el dopaje de este cerámico para una futura aplicación como TCO.

## VII. Referencias bibliográficas

- [1] T. Pauporté, D. Lincot, "Electrodeposition of semiconductor for optoelectronic devices: results on zinc oxide", *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3345.
- [2] Y. Wu, P. Yang "Germanium nanowire growth via simple vapor transport", *Chem. Mater.* **12** (2000) 605-607.
- [3] J. Sarkar, G. Khan, A. Basumallick, "Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template", *Bull. Mater. Sci.* **30** (2007) 271-290.
- [4] S.Kim, T. Kotani, M. Uesda, S. Fujita, "Selective formation of nanodots on nanopatterned substrates by metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3593-3595.
- [5] S. Kumar, G. Kim, K. Sreenivas, R. Tandon, "Mechanism of ultraviolet photoconductivity in zinc oxide nanoneedles", *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 472202.
- [6] M. Tonezzer, R.G. Lacerda "Integrated zinc oxide nanowires/carbon microfiber gas sensors", *Science* **150** (2010) 517-522.
- [7] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, "Transparent conducting oxides for photovoltaics" MRS. March 2007.
- [8] Malvino "Principios de electrónica" 2da Ed. 2002. 33-36.
- [9] D. Norton, Y. Heo, M. Mill, K. Ip, S. Pearton, M. Chisholm, T. Steiner "ZnO: Growth, doping and processing", *Materials today* (2004).
- [10] M. Takata, D. Tsubone, H Yanagida " Dependence of electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering" Department of industrial chemistry, the University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan.
- [11] A. S. Goncalves, M. Góes, F. Fabregat, T. Moehl, M. Davolos "Doping saturation in dye-sensitized solar cells based on ZnO: Ga nanostructures photoanodes, *Science* **56** (2011) 6503-6509.

- [12] X. Han, K. Han, M. Tao "Electrodeposition of group –IIIA Doped ZnO as Transparent Conductive Oxide" *ECS Trans.* 2010, Volume 25, Issue 15, 93-102.
- [13] T.Tchelidze, E.Chikoidze, O Gorochoy, P. Galtier "Perspective of chlorine doping of ZnO" *Science* **515** (2007) 8744-8747.
- [14] Drexle, K.E "Nanosystems Molecular Machinery Manufacturing and Computation" New York: John Wiley and Sons (2002)
- [15] David. W. Ball "Fisicoquímica" 3era Ed. 2004. 296-299.
- [16] J. Gicewski "Age of Nanotechnology" California, United States (2004).
- [17] G. Tobías "Nanotube carbon to medical application" España (2010), Instituto de Ciencias de materiales de Barcelona.
- [18] D. Askeland "Ciencia e Ingeniería de los Materiales" 3era. Ed. 1988. 488-490
- [19] Malvino "Principios de electrónica" 2da Ed. 2002. 40-43.
- [20] U. Ozgur, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S-J. Cho, H. Morcoco, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys* **98** (2005) 041301.
- [21] D. Norton, Y. Heo, M. Mill, K. Ip, S. Pearton, M. Chisholm, T. Steiner "ZnO: Growth, doping and processing", *Materials today* (2004).
- [22] W. Li, E. Shi, W. Zhong, Z.Yin "Growth mechanism and growth habit of oxide crystals", *J. Cryst. Growth* **203** (1999) 186-193.
- [23] N. I. Kovtyukhova, B.R. Martin, J. K. N. Mbindyo, T. E. Mallouk, M. Cabassi, T.S. Mayer "Layer-by-layer self-assembly strategy for template synthesis of nanoscale devices". *Matter. Sci. Engineering* (2002).
- [24] E. A. Meulenkaamp, "Synthesis and growth of ZnO Nanoparticles", *J. Phys. Chem B* (1998).
- [25] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, "The kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation", *J. Phys. Chem* (2000).
- [26] Z.L Wang, "Nanostructures of zinc oxide", *Materials today* (2004)

- [27] M. Lucas, W. Mai, R. Yang, Z. Wang, E. Riedo, "Aspect Ratio Dependence of the Elastic Properties of ZnO Nanobelts", *Nano Lett* (2007)
- [28] W. Hughes and Zhong L. Wang, "Controlled synthesis and manipulation of ZnO nanorings and nanobows", *Appl. Phys. Lett* (2005).
- [29] R.Wu, C. Xie, "Formation of tetrapod ZnO nanowhiskers and its optical properties", *Matter. Research Bull.* (2004).
- [30] P. Gao, Z. L. Wang, "Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide", *J. Appl. Phys.* (2005).
- [31] Th, Pauporté, D. Lincot "Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition. *Journal of electrochemical Society* **148** (2001) C310-C314.
- [32] Th, Pauporté, D. Lincot "Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition II- Mechanism aspect. *Journal of electroanalytical chemistry* **517** (2001) 54-62.
- [33] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, C. Levy-Clement, "Role of Chloride Ion on Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays from O<sub>2</sub> Reduction", *J. Phys. Chem C* **111** (2007) 16706-16711.
- [34] M. Izaki, T. Omi. "Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction". *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2439-2440.
- [35] B.N. Pawar, D. H. Ham, R. S. Mane, T. Ganesh, B, W. Cho, S.H. Han, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 6294.
- [36] S.Peulon, D. Lincot, "Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 864.
- [37] G. Lefèvre, M. Duc, M. Fédoroff "Effect of solubility on the determination of the protonable surface site density of oxyhydroxides" *Science* **269** (2004) 274-282.
- [38] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritala, M. Leskela " Electrochemical preparation of In and Al doped ZnO thin films for CuInSe<sub>2</sub> solar cells" *Science* **434** (2003) 20-23.
- [39] S. A. Wood, I. M. Samson "The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium" *Science* **28** (2006) 57-102.