

Estudio de recubrimientos nanoestructurados basados en óxidos de zinc y níquel crecidos por *sol-gel spray-pyrolysis*



María de los Ángeles Bolino

Dirección: Dr. Matias R. Tejerina

Co-Dirección: Dr. Diego Richard

Asesor Académico: Dr. Marcelo Ceolín

Trabajo de diploma para obtener el título de Licenciada en Física

Dpto. de Física de la Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de La Plata

Marzo de 2022

Prefacio

Este trabajo se presenta como requisito para obtener el título de Licenciada en Física de la Universidad Nacional de La Plata.

María de los Ángeles Bolino

e-mail: mabolino.89@gmail.com

angeles.bolino@ing.unlp.edu.ar

La Plata, Marzo de 2022.

Resumen

En este trabajo se estudiaron films delgados de óxido de zinc y óxido de zinc dopado con níquel, con las técnicas difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva, espectroscopía UV-Vis, y medidas de resistividad, como así también se realizaron simulaciones computacionales. Las muestras se fabricaron con el método *sol-gel spray-pyrolysis*.

Se fabricaron una serie de muestras de óxido de zinc sin dopar (ZnO) y una serie de óxido de zinc dopado con níquel (ZnO:Ni). En ambas series se obtuvieron films transparentes y se estudió la influencia de los espesores en sus propiedades. Se analizaron propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y de conductividad para ambas series con las técnicas mencionadas. Además, se modelaron y estudiaron las densidades de estados de los sistemas ZnO puros y dopados con Ni utilizando métodos computacionales basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). También se analizaron los cambios para la densidad de estados y energía del band gap predichos al incorporar parámetros correctivos (método DFT+U).

A partir de los resultados obtenidos se observó que los films de óxido de zinc sin dopar son cristalinos, presentan una alta transmisión y baja resistividad (aprox. $0,1 \Omega \text{ cm}$). En el caso dopado, se observó que el Ni se incorpora a la matriz hexagonal del ZnO y que los films presentaron una buena transparencia. Además, se observaron diferentes morfologías en la escala micrométrica, por lo que se sugiere que el Ni afecta a esta propiedad.

Respecto al análisis computacional de los sistemas, observamos que la incorporación de los parámetros correctivos (DFT+U) acerca los valores de E_g predichos a los resultados experimentales para ambas series. A su vez, los parámetros de celda predichos con DFT y DFT+U resultan similares entre sí, y en buen acuerdo con los resultados experimentales. Por otro lado, según las simulaciones, la incorporación de Ni sustitucional en el sistema ZnO no afecta significativamente la distancia de enlace a sus átomos vecinos, lo que sugiere que los parámetros de celda en el sistema ZnO:Ni deben ser similares a los del sistema ZnO, tendencia que se observó experimentalmente. Considerando que los acuerdos hallados entre el método DFT con sus correcciones y los resultados experimentales en este trabajo fueron muy positivos, estos resultados nos animan a profundizar la investigación en esta línea.

Agradecimientos

A Cami por ser un compañero de vida increíble y por haberme hecho parte de su familia, quienes me dieron un apoyo enorme y los quiero mucho. Si llegué hasta acá fue posible caminando juntos.

A mi querida abuela Nelly, que me cuidó, me enseñó mucho y se fué demasiado pronto.

A los amigos y amigas que me dejó esta carrera hermosa: Camchi, Esti, Pau, Ine, Fio y Nacho. Gracias por hacerme parte de su vida, compartir juntos muchísimos momentos lindos y por el aguante. Son lo mejor que me llevo de este camino. A mis amigas Pitu y Caro. A Vane por el tiempo que compartimos y el cariño.

A las compañeras y compañeros de la SG-AFA que fueron tan inspiradoras y empáticas. Gracias por el espacio, por escucharme, por enseñarme y sobre todo, por el cariño. En especial a Flavia, Nara, Fabi, Vic y Mariel, con las que compartí hermosos momentos y congresos juntas.

A mis directores Matias y Diego, que estuvieron siempre presentes, escuchando y ayudándome. Gracias a ellos el trabajo en pandemia no solo fue posible, sino que además fue una experiencia hermosa. Les agradezco mucho. También al CETMIC por haberme facilitado todas las herramientas y el espacio para poder desarrollar mi trabajo junto a mis directores.

Gracias a la SAE por la beca con la que inicié mi trabajo y al Consejo Interuniversitario Nacional por otorgarme la beca con la que lo finalizo.

A la UNLP por dejarme cumplir el sueño de estudiar ciencia y lograr mi título. A la Facultad de Ingeniería por permitirme iniciar mi carrera docente, y a mis compañeros de cátedra por generar un buen ambiente de trabajo.

A muchos compañeros, docentes y auxiliares con quienes compartí hermosos momentos en el Dpto de Física. En particular gracias a Analía Vidal por tu amistad, a Nacho Bruvera por su ayuda y confianza, y a Marcelo Ceolín por confiar en mí, por ser tan buen docente y persona.

Finalmente, gracias al CONICET por permitirme continuar con mi formación al otorgarme la Beca Doctoral.

Índice

1. Introducción.....	8
1.1 Estructura del óxido de zinc.....	9
1.2 Fabricación de films delgados.....	10
1.3 Dopaje de óxido de zinc.....	11
1.4 Simulación computacional.....	12
2. Materiales y métodos	
2.1 Fabricación de las muestras.....	13
2.2 Métodos de caracterización.....	20
2.3 Análisis Computacional.....	35
3. Resultados y discusión	
3.1 Serie 1.....	42
3.2 Serie 2.....	60
4. Conclusiones.....	80

Anexo

Bibliografía

1. Introducción

Los materiales conductores transparentes, incluyendo a los óxidos conductores, desempeñan un papel fundamental en muchos dispositivos electrónicos en la actualidad debido a su singular combinación de conductividad electrónica y transparencia en la región visible del espectro electromagnético. Los films delgados de óxidos semiconductores basados en óxidos de zinc (ZnO) han sido ampliamente estudiados durante los últimos años debido a sus aplicaciones como piezoeléctricos y para optoelectrónica (Znaidi, 2010).

La adición de dopantes metálicos a la estructura de ZnO se ha convertido en un objeto de creciente desarrollo debido a la potencial mejora en sus características estructurales, ópticas y eléctricas. Metales de transición como el níquel (Ni) pueden utilizarse como dopantes para ZnO, y debido a que tienen diferentes propiedades que el Zn o el O, su incorporación al sistema puede afectar la estructura electrónica del ZnO. La investigación en esta área incluye la optimización de las diferentes técnicas de fabricación de films delgados, lo cual abarca la búsqueda de métodos de deposición física de bajo costo de procesamiento y de fácil escalamiento a nivel industrial.

Junto al avance en la caracterización y fabricación de los films, se han desarrollado herramientas computacionales que permiten su estudio, las cuales están basadas en la *teoría del funcional de la densidad* (DFT, por sus siglas en inglés). La teoría DFT presenta un eficaz acercamiento a la mecánica cuántica de la materia (Capelle, 2006). En particular, su aplicación al estudio de films delgados conduce al cálculo de la densidad de estados del sistema, los parámetros de estructura y la energía de bandgap, entre otras magnitudes características de interés en este tipo de sistemas.

Teniendo en cuenta el contexto anterior, en este trabajo presentamos la caracterización de films delgados de ZnO y ZnO dopados con níquel (ZnO:Ni) con las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), espectroscopía UV-Visible, y medidas de resistividad. Además, se modelaron y estudiaron los sistemas ZnO y ZnO:Ni con métodos de simulación computacional basados en la teoría DFT.

El objetivo general de este trabajo es estudiar las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de films de óxido de zinc, sin dopar y dopado con níquel, fabricados con la técnica *sol-gel spray-pyrolysis*.

En lo que resta de este primer capítulo se introducen algunos aspectos relevantes relacionados con la estructura cristalina del ZnO, los métodos de fabricación de films delgados y su estudio. Luego, en el capítulo 2 describiremos los materiales y métodos utilizados utilizados en el estudio de nuestros sistemas ZnO y ZnO:Ni. En el capítulo 3 presentamos y discutimos los resultados obtenidos para las dos series de sistemas, y finalmente, en el capítulo 4 presentamos nuestras conclusiones.

1.1 Estructura del óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor naturalmente de tipo n, con una energía de gap de 3,2 eV, transparente en el rango de onda visible y pertenece al grupo II-VI. Las estructuras cristalinas que presenta son wurtzita (B4), mezcla cúbica (B3) y halita o sal de roca (B1). En condiciones normales (presión y temperatura ambiente) la fase estable es la wurtzita. La estructura cúbica puede estabilizarse sólo si se crece en sustratos cúbicos y la estructura halita puede obtenerse a condiciones de presión relativamente alta (Wyckoff, 1963).

La estructura wurtzita tiene una celda unidad hexagonal con parámetros $a=b=3,2495 \text{ \AA}$ y con una relación $c/a=1,603$. Una representación esquemática de esta estructura se muestra en la Figura 1.

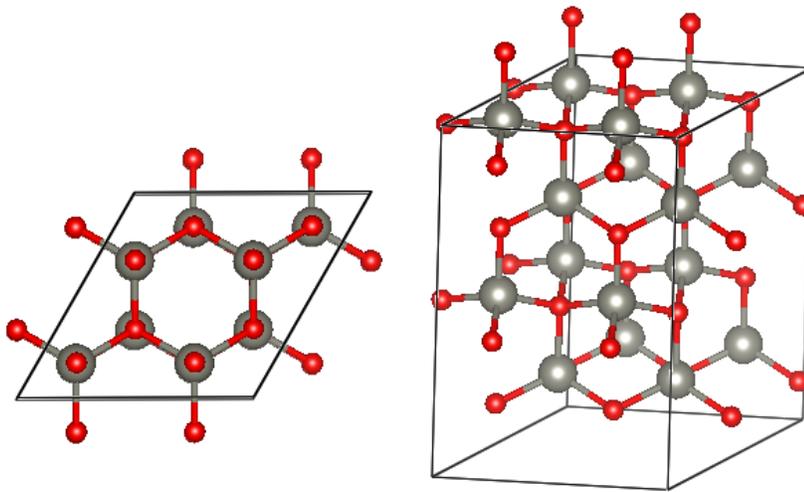


Figura 1. Estructura wurtzita hexagonal del ZnO: vista sobre el plano a-b (izq.) y vista lateral (der.).

La estructura wurtzita está compuesta por dos subredes hexagonales interpenetradas, una para cada clase de átomo, separadas por un desplazamiento a lo largo del eje c (ver Figura 1 (izq.)). Cada átomo de zinc u oxígeno está tetraédricamente enlazado a 4 vecinos de otro tipo. Para el caso del átomo zinc, la esfera de coordinación dada por los 4 oxígenos consiste en un oxígeno llamado apical y tres oxígenos llamados basales (Figura 1 (der.)). Algunas propiedades del ZnO en la fase wurtzita que resultarán de relevancia para este trabajo son los planos de crecimiento cristalino, la distancia interplanar y los parámetros de celda.

1.2 Fabricación de films delgados

El método sol-gel es ampliamente usado para obtener diferentes films óxidos, incluidos los films de ZnO y ZnO dopados. Este proceso envuelve la transición de un sistema desde una fase líquida (*sol*) hasta una fase sólida (*gel*) mediante reacciones químicas de hidrólisis y condensación de los precursores metálicos. *So-gel* es un método de síntesis a temperatura ambiente que emplea precursores moleculares, y puede utilizarse para producir materiales cerámicos y vidrios de alta pureza, más homogéneos que los obtenidos por los procesos convencionales de alta temperatura (Marchi, 2001). Generalmente, existen dos caminos principales para obtener los films: la utilización de precursores organometálicos, lo que constituye un costo elevado y toxicidad; y el uso de soluciones a base de agua o alcohol y sales metálicas como acetatos o nitratos. Los factores preponderantes que afectan la microestructura de los films fabricados a partir de sol-gel son: el equilibrio químico de la solución, la relación film-sustrato durante la deposición y el procesamiento térmico de la película depositada (tiempo y temperatura en el inicio de la deposición, y el recocido final) (Musat, 2004).

En los últimos años, se han desarrollado diferentes técnicas de deposición de películas delgadas de óxidos transparentes. En este sentido, se puede hacer una clasificación en dos grupos: las técnicas directas, que permiten el crecimiento del material sobre el sustrato en el momento de la deposición, y las técnicas que requieren un proceso posterior a la deposición para remover el solvente y obtener la fase deseada. Dentro del primer grupo se encuentran técnicas como la deposición en baño químico y el spray pyrolysis; y en el segundo grupo tenemos técnicas como dip coating, spin coating, entre otras. En particular, la técnica spray pyrolysis es una forma de fabricar films a bajo costo y sin necesidad de generar vacío. Estos films usualmente son depositados sobre una amplia variedad de sustratos y se pueden adaptar para fabricar grandes áreas de material a escala industrial (Falcony, 2018). El desarrollo de la automatización del sistema spray pyrolysis para generar películas delgadas semiconductoras de alta calidad constituyen un desafío importante. El control de la posición, la temperatura y la calidad del flujo, son algunos de los factores más determinantes que se requiere manejar en el uso de la técnica (Oviedo, 2019). En este trabajo fabricaremos films delgados con la técnica *sol-gel spray pyrolysis*, utilizando soluciones de sales metálicas diluidas en etanol.

1.3 Dopaje de ZnO

El ZnO es un semiconductor de tipo n debido a la desviación de la estequiometría ideal por la presencia de defectos intrínsecos como las vacancias de oxígeno, intersticiales de zinc y vacantes de zinc. Durante los últimos años, el dopaje de ZnO se ha utilizado con el objetivo de modificar su estructura electrónica, y en consecuencia, sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, lo que produce una amplia gama de posibilidades que incluyen cambios en el valor de la energía de band gap, la transparencia, las propiedades magneto-ópticas y su calidad de piezoeléctrico (Samadi, 2016).

El níquel (Ni) es un metal de transición que pertenece al IV período y al décimo grupo en la tabla periódica junto al Fe y el Co. Este metal es un buen conductor del calor y la electricidad, sin embargo, pierde su carácter metálico muy lentamente. El estado de oxidación más importante es el +2, aunque también se conocen los estados +3 y +4. Este elemento tiene una electronegatividad relativamente media que indica una buena afinidad para la vinculación con otros elementos (Ali, 2020).

En la literatura se han reportado dos comportamientos eléctricos diferentes respecto al dopaje de Ni en materiales compuestos de ZnO. Como primer comportamiento, la conductividad del material se incrementa al aumentar la concentración de Ni. Esto se ha explicado con el modelo de división en la banda *d* debido a las impurezas por la presencia del campo cristalino de la red huésped ZnO. Un segundo comportamiento se caracteriza por una disminución en la conductividad debido al incremento de concentración de Ni. Esto se ha relacionado con que las vacantes de oxígeno, que son responsables de la alta conductividad en el sistema sin dopar, se compensan con el dopaje con Ni, lo que resulta en una reducción de la conductividad. A pesar de las extensas investigaciones, la razón de tales comportamientos todavía sigue bajo debate (Yildiz, 2011).

En este trabajo estudiaremos la influencia del dopaje con Ni en las propiedades estructurales, morfológicas, electrónicas y de transmisión de films delgados de ZnO.

1.4 Simulación computacional de sistemas ZnO

Entender el comportamiento de los defectos en la estructura cristalina del ZnO es un problema fundamental para el desarrollo y la aplicación de sistemas basados en este semiconductor. En este sentido, el aporte teórico y computacional ha contribuido al entendimiento del impacto de estos defectos en las propiedades eléctricas y ópticas del ZnO.

La *teoría del funcional de la densidad* (DFT, por sus siglas en inglés) es un método computacional muy utilizado para llevar a cabo cálculos a nivel de propiedades cuánticas en investigación en química, ciencia de materiales y biología; y en los últimos años, ha demostrado ser una herramienta práctica capaz de lograr una simulación razonable de grandes sistemas, con una precisión química adecuada (Bashyal, 2018). La DFT simplifica los cálculos, dejando a un lado el uso de la función de onda en la determinación del movimiento de electrones y átomos de una molécula, y en su lugar, calcula las propiedades electrónicas a partir de las densidades electrónicas del sistema (Medveev, 2017). Gracias al cálculo con DFT, se han logrado determinar los parámetros estructurales y la energía de band gap de varios sistemas. Sin embargo, se ha observado que las simulaciones han dado resultados que subestiman los valores experimentales de band gap para semiconductores. Frente a esta discrepancia, una alternativa implica la incorporación de ciertos potenciales con el objetivo de realizar correcciones para acercar los valores de band gap simulados a los experimentales (Kirchner-Hall, 2021). En este trabajo utilizaremos el método DFT y una variante con correcciones dadas por potenciales de Hubbard (método DFT+U) para estudiar las propiedades estructurales y la energía de band gap de los sistemas ZnO y ZnO:Ni.

2. Materiales y métodos

En este capítulo presentamos la metodología de fabricación de las muestras de ZnO y ZnO dopadas con Ni, los métodos de caracterización (DRX, SEM/EDS, UV-Vis, resistividad) y los procedimientos de la simulación computacional para modelizar y realizar predicciones de estos sistemas.

2.1 Fabricación de las muestras

2.1.1 Dispositivo utilizado

Las muestras se fabricaron utilizando la técnica *sol-gel spray-pyrolysis*. Esta técnica requiere de la aplicación de una solución pulverizada sobre un sustrato a una temperatura constante. Las gotas de solución se someten a varias reacciones (evaporación, condensación, secado y termo hidrólisis) para que las nanopartículas se precipiten a una temperatura controlada.

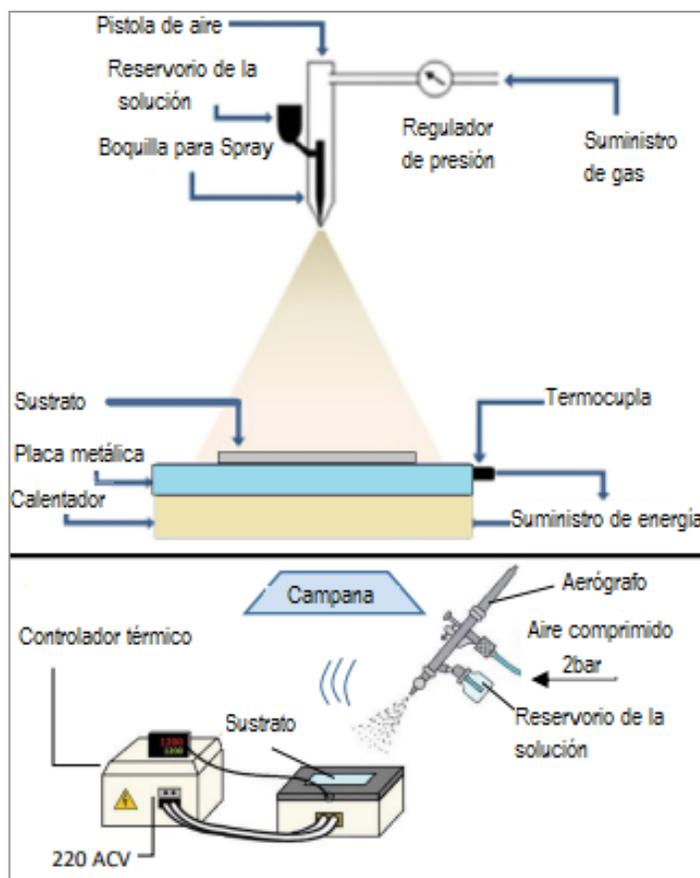


Figura 2. Dispositivo experimental de la técnica *spray-pyrolysis*.

En la Figura 2 se muestra un esquema del dispositivo que empleamos en el laboratorio para la fabricación de los films delgados. El diseño específico se elaboró con el objetivo de usar un portaobjetos de vidrio convencional (de medidas 7 cm x 2 cm) como sustrato, sobre una platina de aluminio. En esta configuración, la solución es pulverizada manualmente e intermitentemente sobre el sustrato de vidrio. Se utilizó un aerógrafo comercial con aire comprimido a baja presión (<1.5 bar) y 40 ml de solución, que se fraccionó en 5 partes de 8 ml para evitar fluctuaciones en el flujo debido a la presión hidrostática. La distancia entre el sustrato y la abertura del aerógrafo fue de 0.2 m aproximadamente.

El proceso de deposición se realizó en una campana para gases en el laboratorio, debido a las emisiones tóxicas producto del uso de solventes en la solución. La misma fue pulverizada intermitentemente para lograr la formación de las nanopartículas ya que, por el contrario, una aplicación continua perjudica el proceso. Por otro lado, hay que tener en cuenta que a partir de los 40 ml aplicados se empieza a precipitar la solución en la abertura del aerógrafo, perjudicando la salida del flujo y la deposición. En las condiciones mencionadas, el proceso requiere el control de la aplicación de la solución, la temperatura a la que se mantiene el sustrato (la cual debe ser constante), el flujo de pulverización y la distancia a la que se mantiene el aerógrafo. Sin embargo, otras variables resultan más difíciles de controlar, como el caudal de deposición y velocidad de flujo.

El dispositivo térmico se compone de una platina de aluminio ($10 \times 6 \times 1 \text{ cm}^3$) en donde se coloca el sustrato, sobre una resistencia cerámica (ver Figura 2). La temperatura se regula con un controlador térmico y es medida por una termocupla que se encuentra fija a la platina de aluminio. La resistencia eléctrica tiene una potencia de consumo de 500 W, conectado a un relevador de estado sólido (NOVUS SSR 4840) con un rango de voltaje de 3-32 V DC. Este relevador entrega AC 220 V a la resistencia eléctrica.

El sistema platina-cerámica se coloca sobre un bloque de cerámica con alta porosidad, con el objetivo de aislar térmicamente el sistema. La temperatura del sustrato se asume igual a la de la platina de aluminio. En la Figura 3 se presenta el dispositivo térmico y el sustrato con algunas capas depositadas. En la Figura 3 (izq.) se presenta un esquema de los componentes térmicos platina-cerámica, mientras que la Figura 3 (der.) exhibe el caso de un sustrato con algunas capas iniciales de ZnO ya depositadas, en las cuales se ven reflejadas las luces de la campana del laboratorio. Los distintos colores que refleja el film son producto de un espesor inhomogéneo.



Figura 3. Componentes térmicos del dispositivo. Dispositivo térmico (izq.). Sustrato dentro de la base de aluminio con una cerámica de cobertura como aislante térmico (der.).

Como se mencionó antes, es importante que el sustrato se mantenga a una temperatura constante (en este caso, 400°C). Este parámetro es afectado principalmente por dos perturbaciones: el flujo pulverizado y la extracción de aire de la campana para gases. La primera es dominada por el proceso de evaporación del solvente y la convección, y la segunda sólo por la convección. Por lo tanto, se debe tener en cuenta un tiempo de recuperación de la temperatura luego de pulverizar la solución (aproximadamente 2 minutos), y se debe controlar la abertura de la ventana de la campana para evitar un flujo mayor en una menor área, que resultaría en una disminución de la temperatura del laboratorio.

2.1.2 Series de muestras fabricadas

Con el objetivo de fabricar dos series de muestras de ZnO y ZnO dopado con Ni, preparamos dos tipos de soluciones: una de ZnO sin dopar; y otra de ZnO:Ni con distintas concentraciones de Ni. El grupo de muestras fabricadas con la solución de ZnO sin dopar lo llamamos “Serie 1” (S1), y el grupo de muestras fabricadas con la solución de ZnO:Ni lo llamamos “Serie 2” (S2).

Inicialmente limpiamos los sustratos con etanol y acetona, y los precalentamos en la platina a 100°C, hasta alcanzar los 400°C. Para la S1 disolvemos 4 g de acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en una solución de 50 ml de etanol 98% y 5 ml de acetilacetona. Luego mezclamos la solución a temperatura ambiente durante 20 minutos a velocidad de 500 r.p.m., hasta conseguir un líquido homogéneo de color traslúcido.

Para la S2, utilizamos la misma concentración de sal de Zn en 50 ml de etanol 98% y 5 ml de acetilacetona, y se disolvió nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en la misma solución.

Las soluciones fueron preparadas en las mismas condiciones que la S1. En este caso, obtuvimos una solución traslúcida para el sistema sin dopar y otra de color verde para el sistema con níquel. En la Figura 4 se muestran las soluciones de ZnO y ZnO:Ni (con Ni en una concentración 4 %at.).



Figura 4. Soluciones utilizadas de ZnO sin dopar (traslúcido) y ZnO:Ni (verde).

En la S1, que no involucra un elemento dopante, elegimos estudiar la influencia de los espesores en las propiedades de los films. Para fabricar muestras con distintos espesores, se utilizó la metodología de aplicación fraccionada, la cual consiste en aplicar fracciones del total de la solución de ZnO en pasos y, a la vez, reducir el área del sustrato en cada paso (Apaolaza, 2019). Usamos 48 ml de solución que dividimos en seis partes de 8 ml, y además, marcamos el área del sustrato en 6 regiones iguales de superficie $1,2 \times 1 \text{ cm}^2$, como se muestra en la Figura 5.

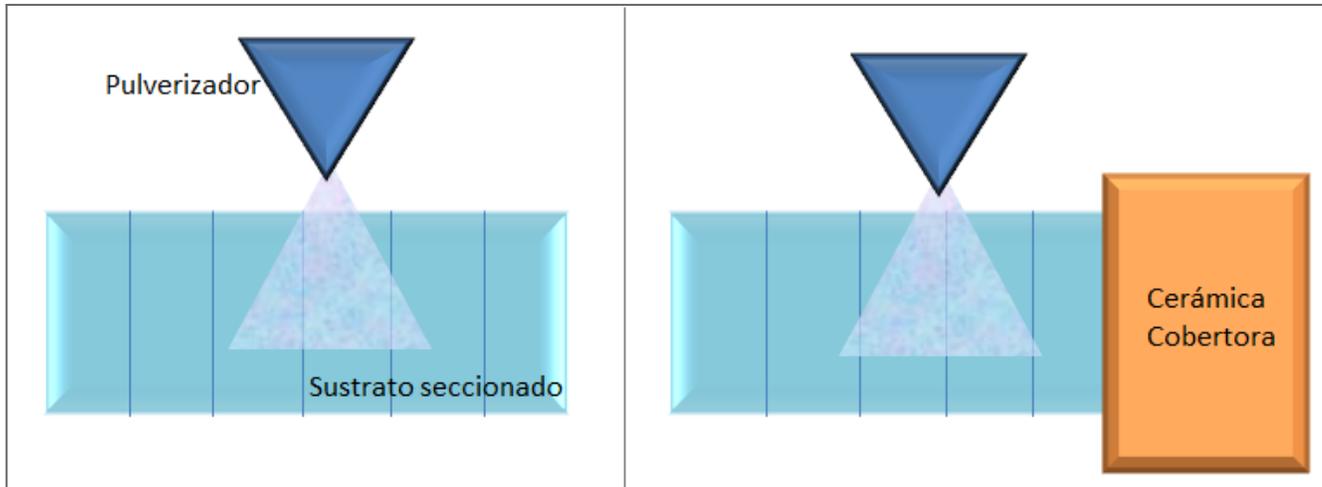


Figura 5. Metodología de aplicación fraccionada: la deposición inicial sobre toda el área (izq.), y una deposición posterior en un área reducida (der.).

En un primer paso rociamos los 8 ml de solución sobre el área total del sustrato. En el segundo paso, se tapó la primera región derecha de $1,2 \times 1 \text{ cm}^2$ con una cerámica, de forma que al rociar nuevamente 8 ml de solución en el área restante del sustrato las gotas de spray no puedan depositarse en la zona cubierta. Sucesivamente se procedió de la misma manera. Es decir que, en cada paso, el área del sustrato se redujo en $\frac{1}{6}$ del área total inicial, mientras rociamos 8 ml de solución en el área descubierta. De esta forma obtuvimos sobre un mismo sustrato 6 regiones o muestras, cada una con distinta cantidad de solución depositada por unidad de área, como se detalla en la Tabla 1,

Muestra	Cantidad nominal de solución aplicada ($\frac{\text{ml}}{\text{cm}^2}$)
Z1	1,3
Z2	2,9
Z3	4,9
Z4	7,6
Z5	11,6
Z6	19,6

Tabla 1. Nomenclatura de las muestras de ZnO de la S1.

En la Figura 6 se muestra una imagen del sustrato final con todas las deposiciones realizadas. Luego, cortamos las secciones marcadas para tener las muestras correspondientes a la S1 separadas y poder analizarlas individualmente. Podemos observar que la muestra Z6 es la más opaca y que las restantes se ven más homogéneas, excepto en los bordes.

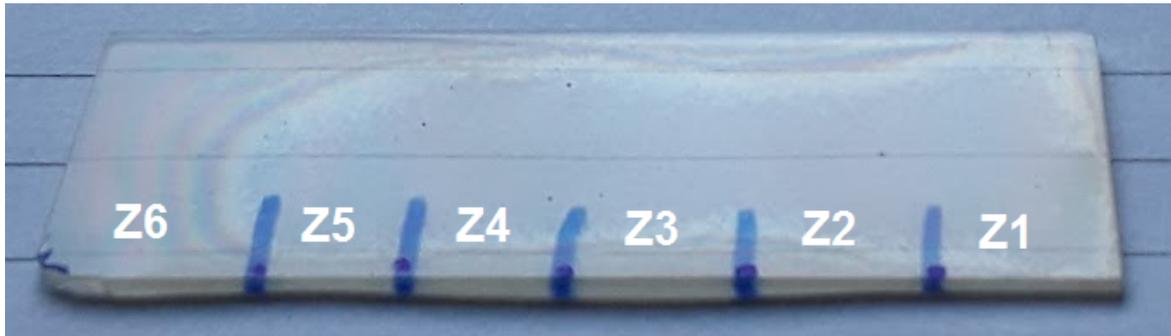


Figura 6. Imagen de las muestras de la S1.

En la S2, fabricamos films de ZnO y ZnO dopados con Ni. En esta serie, elegimos estudiar la influencia del dopaje de Ni y la influencia de los espesores. Para esto, realizamos tres grupos de muestras con concentraciones de níquel 0, 2 y 4%at. Además, con el objetivo de lograr distintos espesores de los films, dentro de cada grupo de dopaje fabricamos 2 tipos de muestras: de 16 ml y de 40-48 ml de solución depositada sobre el sustrato. En esta serie modificamos la metodología de fabricación previa. Aunque seguimos rociando la solución en fracciones de 8 ml, decidimos utilizar un sustrato entero para cada muestra. Es decir que, en la S2, siempre rociamos la solución sobre el área total del sustrato, sin reducirla. La necesidad de aplicar la solución fraccionada se debe a que la presión hidrostática influye en el caudal del spray. Por lo tanto, en la S2, si queremos rociar 16 ml de solución sobre un sustrato, debemos hacerlo en dos pasos de 8 ml cada uno.

En la Tabla 2 se presenta la nomenclatura de las muestras de la S2, indicando la concentración de dopante en cada caso y la cantidad de solución nominal depositada por unidad de área. En la Figura 7 presentamos una imagen en donde se observan todas las muestras de la S2 junto al sustrato.

Muestra	Concentración de Ni (% at.)	Cantidad nominal de solución ($\frac{ml}{cm^2}$)
ZN0-a	0	2,7
ZN2-a	2	2,7
ZN4-a	4	2,7
ZN0-b	0	6,7
ZN2-b	2	6,7
ZN4-b	4	8,0

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras de la S2.

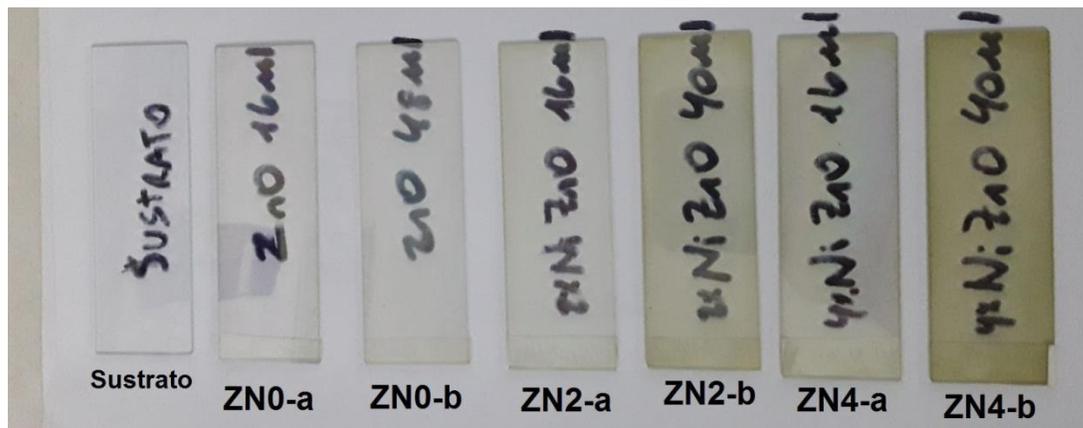


Figura 7. Imagen de las muestras de la S2.

2.2 Métodos de caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X

Las muestras se estudiaron con la técnica de difracción de rayos X (DRX) para obtener sus patrones de difracción, y a partir de los mismos, determinar los parámetros de celda, el tamaño de grano y la textura.

DRX es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de sólidos cristalinos. Está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, que son del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. De esta forma podemos analizar las fases cristalinas presentes en nuestras películas delgadas, y a partir de las mismas, los parámetros de red, el tamaño de grano e incluso la composición química.

Según la ley de Bragg, la condición de interferencia constructiva se obtiene de la relación entre el ángulo de incidencia del rayo θ , la distancia interplanar d_{hkl} y la longitud de onda de la radiación λ :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

donde la longitud de onda λ depende de la fuente de rayos X, el orden de difracción n es un número entero y (h,k,l) son los índices de Miller que indican la familia de planos cristalinos que producen la difracción. La ley de Bragg indica que para que la interferencia sea constructiva la diferencia de camino entre los rayos $2d_{hkl} \sin\theta$ debe ser un múltiplo entero λ .

Para el caso de los films delgados de ZnO, se pueden medir los parámetros de celda de la estructura wurtzita, ya que existe una relación entre la distancia interplanar d_{hkl} , los índices de Miller (h, k, l) correspondientes a esa familia de planos y los parámetros a y c ,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

De esta forma, tomando cada ángulo θ correspondiente a los picos asociados a los planos de difracción (h, k, l) , obtuvimos los parámetros a y c . Para ello, primero debieron identificarse los planos que producen cada pico en el patrón DRX. En la Figura 8 se presenta un esquema del arreglo fuente-muestra-detector en el equipo DRX y un patrón DRX similar a los que analizaremos en este trabajo.

Otra magnitud de importancia que podemos obtener del difractograma es el tamaño medio de cristalita D , el cual se determina a partir del ancho a mitad de altura β de los picos de difracción (Figura 8 (der.)), y se relaciona con el grado de cristalización de la muestra. A partir de la medida de β hicimos una estimación de D , de acuerdo con la fórmula de Scherrer,

$$D_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad (2.3)$$

donde D es el tamaño medio de la cristalita, β es el ancho a media altura del pico de difracción medido en radianes y θ es la posición del pico de difracción. Se debe tener en cuenta que, de acuerdo con la ecuación (2.3), para un tamaño de grano dado, los picos obtenidos a ángulos bajos serán más estrechos que los obtenidos a ángulos altos.

Por otro lado, para medir la orientación preferencial del crecimiento de los granos en las películas delgadas, empleamos el coeficiente de textura (TC) que es un parámetro que cuantifica la orientación cristalina de una muestra comparando la intensidad relativa de los picos respecto a los observados en un patrón de referencia correspondiente al sistema sin orientaciones preferenciales (en nuestro trabajo usamos la carta de la estructura wurtzita del ZnO, JCPDS n° 36-1451). El factor TC lo determinamos utilizando la relación,

$$TC_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I^o}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I_{hkl}}{I^o}} \quad (2.4)$$

donde TC_{hkl} corresponde al plano (h, k, l) , I_{hkl} es la intensidad medida, I^o es la intensidad de la referencia y N es el número de picos a analizar. Cada intensidad está asignada a un plano (h, k, l) , por lo que los TC describen una orientación específica. La desviación del TC por encima de la unidad implica el crecimiento del film con una orientación preferencial. Si se suma todos los valores TC calculados, se debe alcanzar el valor de la cantidad de reflexiones usadas (N).

El difractómetro de rayos X es el instrumento que permite la identificación de las estructuras cristalinas, fundamentado en la difracción según la ley de Bragg. En esencia, consta de una fuente de radiación K_α monocromática, un portamuestras móvil con ángulo variable y un contador de radiación X asociado al portamuestras. La fuente de radiación es el anticátodo de un tubo de rayos X. El portamuestras contiene la muestra de manera plana en forma de polvos o films. Sobre la muestra incide la radiación X, con un ángulo de incidencia α de ensayo. Si en esta orientación algún plano cristalino (h, k, l) , de distancia interplanar d_{hkl} , cumple con las condiciones (2.1), se produce una difracción para $\theta = \alpha$. El contador de radiación X, Geiger, contabiliza la intensidad del haz difractado, en cuentas por segundo, cuando forma un ángulo 2θ con la muestra y cumple con las condiciones de reflexión. En la Figura 8 se muestra el funcionamiento del difractómetro (izq.) y un patrón de difracción experimental (der.).

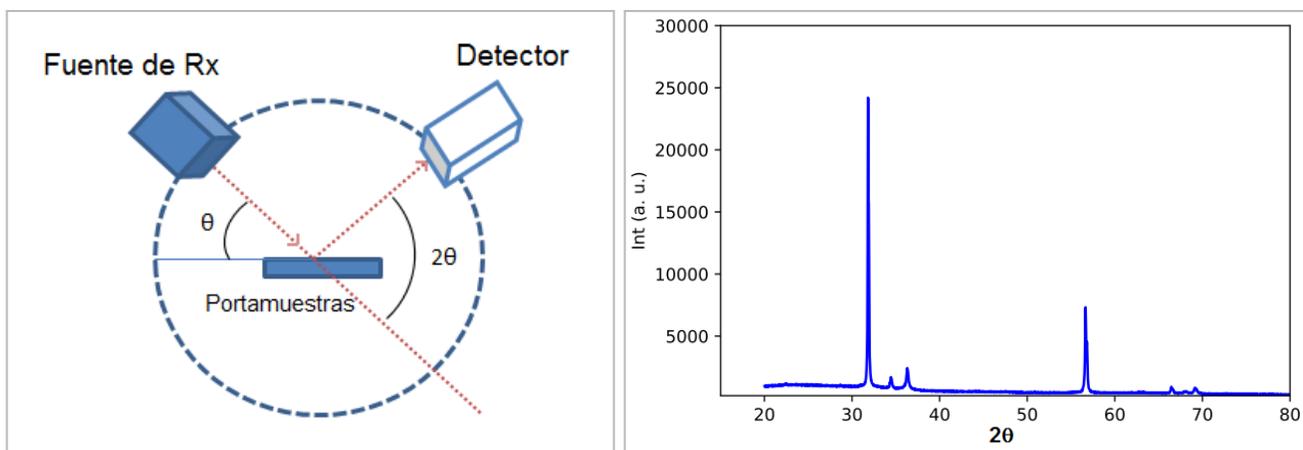


Figura 8. Esquema de funcionamiento de un difractómetro de Rx (izq.) y patrón de difracción (der.).

Para obtener los patrones de difracción, en este trabajo utilizamos el equipo BRUKER D2 Phaser diffractometer el cual está equipado con un monocromador de grafito, usa un blanco de Cu como fuente de radiación ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 40 mA, y tiene una resolución de energía $<380 \text{ eV}$.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido y Dispersión de Rayos X

Para el análisis microestructural de las superficies y los espesores de las películas de óxidos semiconductores se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos. Las razones para ello son su alta resolución (de 20 a 50 \AA) y la apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su gran profundidad de foco. Los microscopios SEM, trabajan a un vacío aproximado de 10^{-6} torr. En estos microscopios las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora metálica para mejorar su observación, ya que una mayor conductividad mejora la emisión de electrones secundarios que produce la imagen, y se reduce el daño térmico por radiación. En estos casos se utiliza una cubierta de oro o plata por ser buenos conductores del calor y la electricidad, o se recubren con carbono cuando se quiere realizar análisis químico por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). El funcionamiento del SEM se basa en barrer un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, mientras que un monitor visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles. La fuente de electrones convencional consta de un filamento de tungsteno (W) de aproximadamente 100 μm de diámetro que se calienta produciendo un haz de electrones por emisión termiónica. El filamento está rodeado por una pieza metálica cilíndrica, denominada cilindro de Wehnelt, que se mantiene a un potencial negativo variable que obliga a los electrones a focalizarse en una pequeña región de entre 25 y 100 μm . Unos pocos milímetros por debajo de esta pieza metálica se encuentra un ánodo que puede polarizarse hasta un potencial de 50 kV. Los electrones se aceleran a este potencial mientras que un par de bobinas electromagnéticas denominadas lentes condensadoras, demagnifican el haz una cierta cantidad. Un segundo par de bobinas, llamadas lentes objetivo concentran el haz hasta una sección mínima. Asimismo, un par de bobinas de deflexión electromagnéticas permiten realizar el barrido del haz de electrones sobre la muestra en sincronismo con la impresión de la imagen en la pantalla del monitor. Esto implica que a cada punto

de la muestra le corresponde un punto de la imagen (Kang, 2013). En la Figura 9 se presenta el dispositivo interno del SEM.

Los SEM utilizados cuentan con capacidad analítica mediante el agregado de un detector de rayos X dispersivo en energías (EDS, Energy Dispersive Spectrometer), que permite obtener información composicional de manera rápida y eficiente. En EDS, se utiliza el hecho que el haz de electrones excita electrones de las capas internas de los átomos que conforman la muestra, expulsándolos y creando huecos que pueden ser cubiertos por electrones de capas exteriores. Este proceso produce fluorescencia, la cual consiste en que se liberen rayos X con energías que son características de la diferencia de energía entre las dos capas y de la estructura atómica involucrada por cada elemento emisor. La EDS permite medir la composición de la muestra a partir de la lectura de estas energías características.

En nuestro caso, para obtener las imágenes SEM y la composición química por EDS utilizamos los equipos JEOL Neoscope JCM-6000 (CETMIC-CIC-UNLP) y FEI Quanta 200 (LIMF, FI-UNLP).

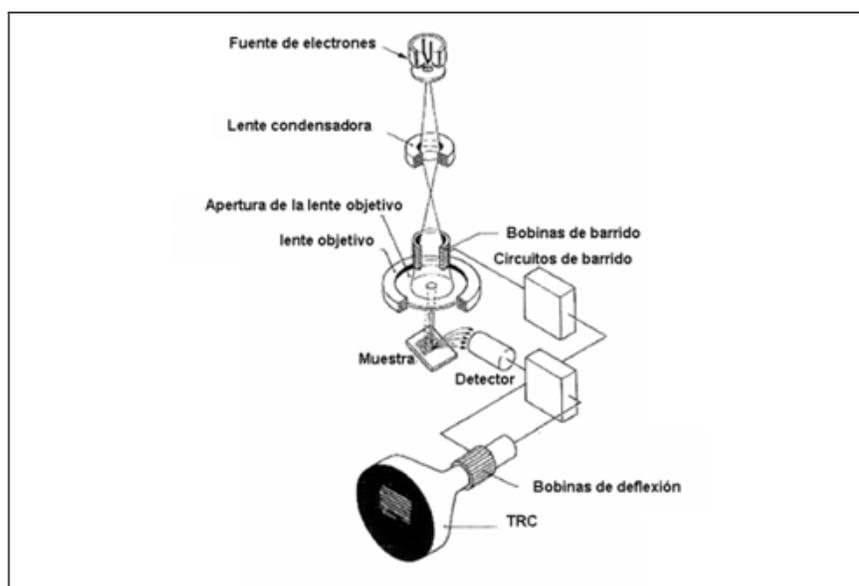


Figura 9. Dispositivo SEM

Para estudiar la morfología superficial y los espesores de las muestras, se requirió de una preparación previa de las mismas. En el caso del análisis superficial, antes de colocar las muestras

en el microscopio las cortamos de manera que encajen en la base del mismo y les aplicamos un baño de plata para lograr la conductividad.

Para el análisis de los espesores, seleccionamos las muestras: Z2, Z6, ZN0-a, ZN0-b, ZN4-a y ZN4-b de las S1 y S2, por considerarlas las más representativas. Las muestras seleccionadas fueron colocadas de forma vertical en un molde que luego llenamos con resina. De esta manera, la muestra quedó inmersa en la resina con el canto o sección transversal (donde se puede observar su espesor) en la superficie. En la Figura 10 presentamos el esquema de la preparación de las muestras para el estudio de los espesores. Una vez que la resina se endureció, pulimos las muestras con diferentes lijas al agua y finalizamos con un pulido fino con pasta de diamante (con granos del orden del micrón) hasta lograr un borde liso, para luego aplicar el baño de plata.

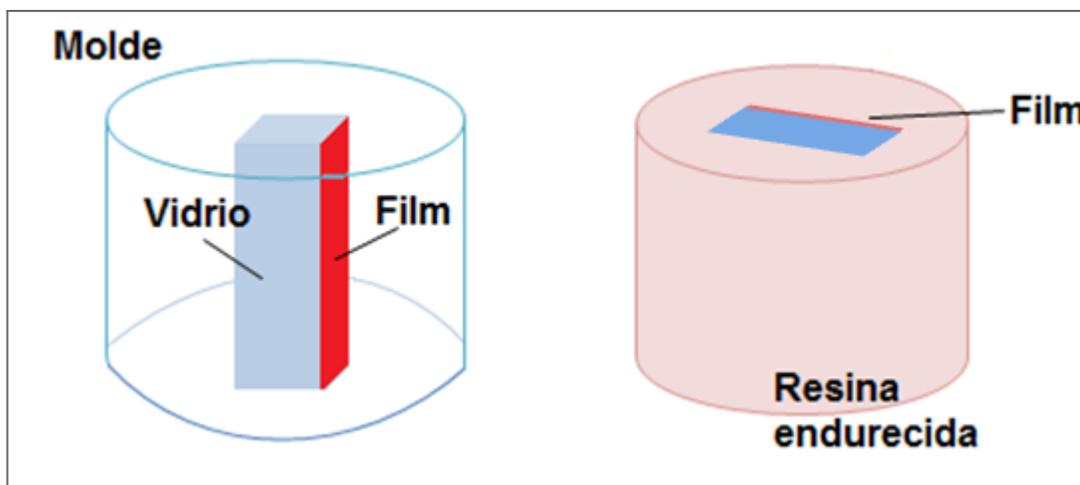


Figura 10. Preparación de las muestras para el análisis de espesores: a la izquierda la muestra dentro del molde (sin incorporar la resina líquida), a la derecha la muestra inmersa en la resina ya endurecida.

2.2.3 Espectroscopía UV-Visible

Las muestras se estudiaron con espectroscopía UV-Vis para obtener sus espectros de transmisión, y a partir de éstos, determinar la energía de band gap, el índice de refracción y el espesor. Además, los espectros medidos se compararon con espectros simulados considerando un modelo de film delgado homogéneo con parámetros obtenidos de las mediciones.

La espectroscopia UV-Visible es una técnica analítica que mide la cantidad de longitudes de onda λ de luz UV o visible que son absorbidas o transmitidas a través de una muestra en comparación con una muestra de referencia o blanco. Esta propiedad está influenciada por la composición de la muestra y proporciona información sobre el salto electrónico de estados basales hacia estados excitados.

Para estudiar la transmitancia se tomaron medidas UV-Visible con el equipo Agilent 8453 HP UV VISIBLE Spectrophotometer. El mismo está compuesto de dos lámparas, una de deuterio y una halógena, que permiten irradiar las muestras en un rango de longitudes de onda desde el UV (300 nm) hasta el infrarrojo cercano (1100 nm) respectivamente, y tiene una resolución menor a 0,5 nm. Como primer paso para realizar la medida, un obturador selecciona el rango de longitudes de onda que inciden sobre la muestra. La luz transmitida a través de la muestra es dirigida por una lente hacia una abertura y luego hasta un prisma que dispersa la luz, para finalmente incidir en un arreglo de fotodiodos de 1024 canales, donde cada canal está asociado a un rango de longitudes de onda. La cantidad de cuentas que llega a cada fotodiodo se traduce en la intensidad transmitida por la muestra. Finalmente, el equipo está conectado a una PC que nos muestra la gráfica de la intensidad de la radiación transmitida en función de la longitud de onda.

En este trabajo, el intervalo comprendió entre la longitud de onda del ultravioleta (300 nm) pasando por el rango visible (400-700 nm) hasta el infrarrojo cercano (1000 nm). En la Figura 11 se muestra un esquema del funcionamiento del espectrofotómetro.

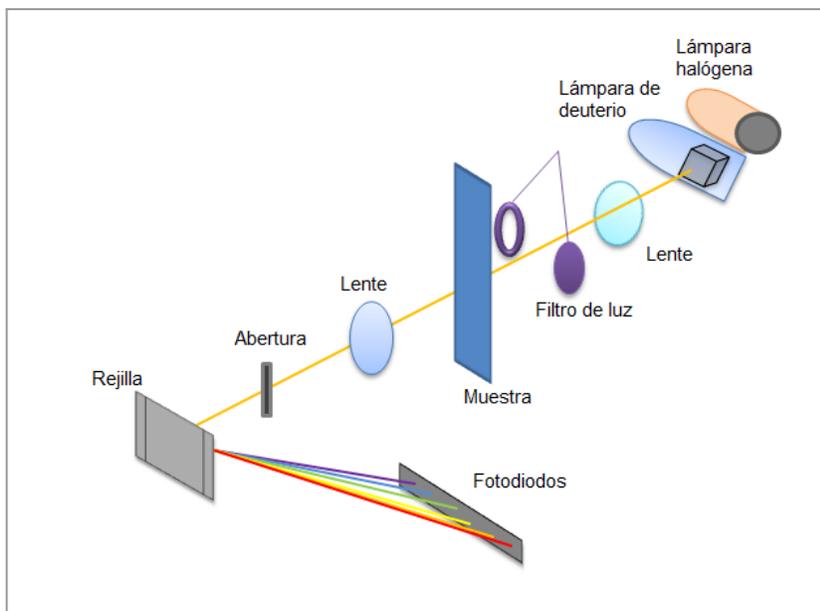


Figura 11. Esquema del espectrómetro Agilent 8453 Hp.

Inicialmente se mide la transmisión del sustrato o “blanco” (T_s) y posteriormente se mide la transmisión del film sobre el sustrato (T_{fs}). En este caso, el sustrato que utilizamos fue un portaobjetos de vidrio. En la Figura 12 (izq.) se muestra el espectro del portaobjetos de vidrio, en donde se marca con una línea punteada la transmisión máxima $T_{s\max} = 90\% = 0,90$. La medida del blanco nos permite obtener la relación entre la intensidad saliente del film T_{sf} , y la intensidad saliente del sustrato T_s , la cual constituye la transmisión del espectro experimental T_{exp} :

$$T_{exp} = \frac{T_{sf}}{T_s} \quad (2.5)$$

En este trabajo, siempre que hablamos de la transmitancia de las muestras nos referimos a la transmitancia de la ecuación (2.5). En la Figura 12 (der.) se presenta un espectro similar a los que estudiaremos en este trabajo.

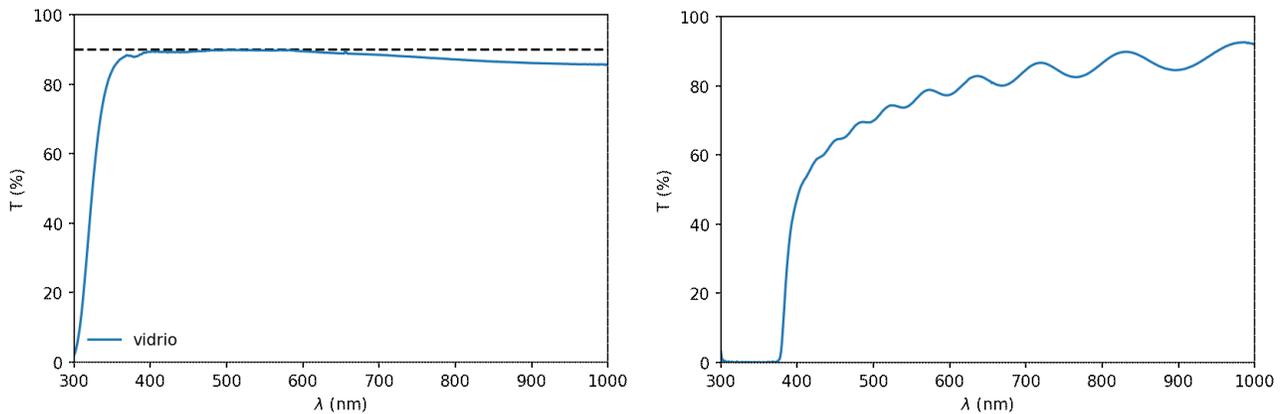


Figura 12. Espectro del portaobjetos de vidrio (izq.) y espectro experimental (der.).

Métodos de análisis de transmitancia experimental

A partir de los espectros de transmitancia T_{exp} de las muestras se determinaron los valores de band gap utilizando el método expuesto en el trabajo de Tauc (1968). También, se determinaron los espesores utilizando una adaptación del método de las envolventes desarrollado por Swanepoel (1983).

Estimación de E_g por método de Tauc

La absorbancia de un material está relacionada con la energía de las transiciones electrónicas: los electrones necesitan una cantidad específica de energía para poder pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Dado que la energía de un fotón ($h\nu$) es proporcional a la frecuencia, y ésta es inversamente proporcional a la longitud de onda λ del fotón, en el espectro de transmisión los electrones del material absorben λ menores (mayor energía) para pasar a estados excitados, mientras que transmiten las λ mayores correspondientes a menores energías. Por lo tanto, el salto de transmisión en el espectro está relacionado con la energía de band gap.

En el trabajo de Tauc (1968) se desarrolla una aproximación funcional de $\alpha(\lambda)$ con la energía del fotón incidente ($h\nu$) para sólidos amorfos. La relación está dada por la ecuación,

$$\alpha(\lambda) = A \frac{\sqrt[p]{h\nu - E_g}}{h\nu} \quad (2.6)$$

donde A es una constante adimensional, E_g es la energía de bandgap y p es un índice que representa el orden de transición. Para un band gap óptico directo $p=2$ y la curva tiene un comportamiento asintótico lineal. En la Figura 13 se presenta la gráfica a partir de la función de absorbancia con $p=2$. El eje horizontal es la energía del fotón incidente ($h\nu$) y el eje vertical es la función $(\alpha(\lambda)h\nu)^2$. El tipo de gráfica es un arreglo de los términos de la ecuación 2.6, y se conoce como plot de Tauc. A partir del mismo, se puede determinar la energía E_g a partir de la intersección de la interpolación lineal de la parte asintótica de la curva con el eje horizontal.

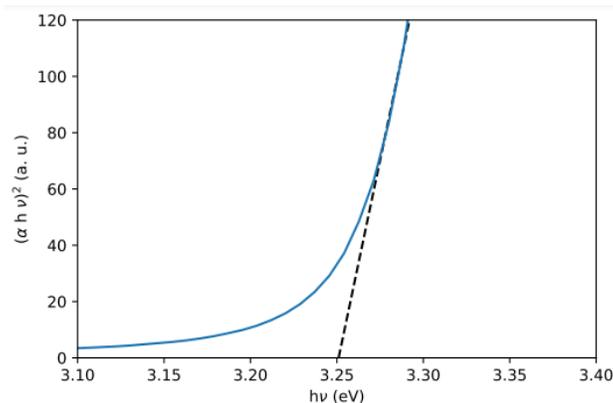


Figura 13. Energía de band gap determinada por extrapolación del espectro de transmitancia.

Modelo de transmitancia en sustrato con film

En el caso de los films la incidencia es aproximadamente normal, por lo que se considera el modelo de transmitancia especular. Para obtener el espectro de transmitancia de un film delgado, primero se debe medir la transmisión del sustrato o “blanco”. Esto es necesario debido a que dentro del vidrio una parte de la luz incidente es absorbida, y además, se producen pérdidas por reflexiones producto del cambio de índices en las interfaces. Cuando colocamos una película delgada sobre el vidrio, este proceso de transmisión y reflexión se produce nuevamente en las interfaces vidrio-film y film-aire (E. Hecht, 2016). En la Figura 14 presentamos el esquema de transmisión de la luz en el sustrato y luego en el film sobre el sustrato. La intensidad de la radiación incidente es I_1 , el índice de refracción del medio es n_o , la intensidad saliente del sustrato es I_2 y el índice del sustrato es n_s . Para el caso del film sobre el sustrato, la intensidad de la radiación saliente es I_2' y el índice de refracción del film es n_f . En este modelo se suponen los índices de refracción del medio y el sustrato constantes respecto al valor de λ . Si la transmisión en el sustrato se aproxima al 100% (ver Figura 12), puede asumirse que la absorción de la radiación se produce sólo en el film. Para incidencia normal, la intensidad que mide el espectrofotómetro es una función de las transmisiones y reflexiones sucesivas en todas las interfaces, y la intensidad incidente.

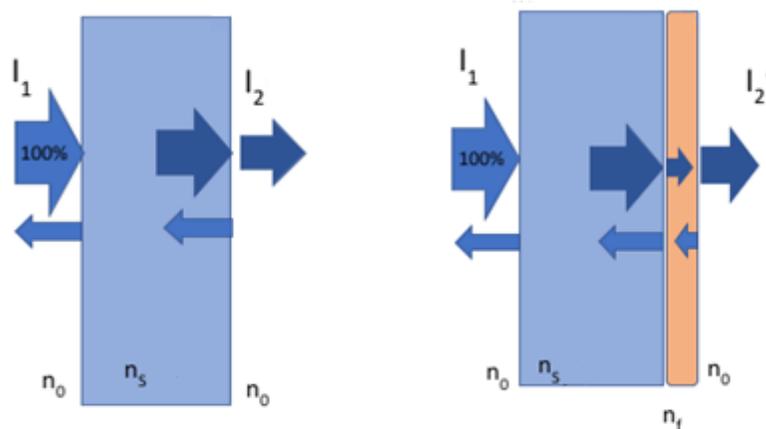


Figura 14. Transmisión de la luz en el sustrato (izq.) y en películas delgadas sobre sustratos (der.).

La función de transmisión que proviene de las ecuaciones de Fresnel y se aplica al caso de incidencia normal, se puede escribir de la forma (Swanepoel, 1983),

$$T = T(n_f, \alpha, d) = \frac{A.e^{-\alpha.d}}{B-C.e^{-\alpha.d}.\cos(\phi)+D.e^{-2.\alpha.d}} \quad (2.7)$$

$$A = 16n_f^2.n_s \quad (2.7-a)$$

$$B = (n_f + 1)^2.(n_f + n_s^2) \quad (2.7-b)$$

$$C = 2(n_f^2 - 1).(n_f^2 - n_s^2) \quad (2.7-c)$$

$$D = (n_f - 1)^3.(n_f - n_s^2) \quad (2.7-d)$$

$$\phi = \frac{4\pi n_f d}{\lambda} \quad (2.7-e)$$

en donde n_f , α y d son el índice de refracción, el coeficiente de absorción y espesor del film respectivamente, n_s es el índice de refracción del sustrato y λ es la longitud de onda. Además, en el desarrollo de la función de transmisión, puede aproximarse el índice n_s como una función del máximo de transmisión del sustrato,

$$n_s = \frac{1}{T_{s\max}} + \left(\frac{1}{T_{s\max}^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Respecto al coeficiente de absorción, en este trabajo consideraremos inicialmente la expresión correspondiente al silicio amorfo α -Si:H (Freeman and Paul, 1979)

$$\ln(\alpha) = \frac{1,5 \times 10^6}{\lambda^2} - 8 \quad (2.9)$$

A partir de esta expresión de $\alpha(\lambda)$ evaluaremos también la incidencia de cambios en la misma en el aspecto del espectro de transmisión.

Estimación de espesor por método de Swanepoel (método de las envolventes)

Los espesores de los films delgados pueden evaluarse a través de los espectros de transmitancia usando el método propuesto en el trabajo de Swanepoel (1983). La aplicabilidad de este método se limita a films delgados depositados en sustratos transparentes con espesores mucho mayores al del film, condición que se cumple en este trabajo. El método de Swanepoel se fundamenta en la dependencia funcional del espesor d del film con los índices de refracción y los valores extremos de las amplitudes de las oscilaciones en el espectro de transmisión, en función de la longitud de onda λ . La metodología desarrollada se basa en el fenómeno de interferencia y las oscilaciones resultantes en el espectro, sin tener en cuenta la modulación producida por el coeficiente de absorción.

Asumiendo que las interferencias son completamente coherentes, la localización de los máximos y mínimos de interferencia está relacionada con la parte real del índice de refracción complejo $n_f(\lambda) = n_f(\lambda) + ik(\lambda)$, siendo $k(\lambda)$ el coeficiente de extinción, por la siguiente ecuación,

$$2dn_f(\lambda) = m\lambda \quad (2.10)$$

donde m es el orden de interferencia, λ la longitud de onda y d es el espesor del film. El orden de interferencia es entero para máximos y semi entero para mínimos.

Con el objetivo de obtener los valores extremos del espectro, como primer paso se realiza la estimación de curvas envolventes de la función de transmitancia para los máximos $T_M(\lambda)$ y mínimos $T_m(\lambda)$ del espectro. Para esto, se realizan interpolaciones parabólicas sobre los valores experimentales (ver Figura 15). En nuestro trabajo, para obtener los valores de $T_M(\lambda)$ y $T_m(\lambda)$, realizamos una aproximación local de las envolventes parabólicas. Dado que el modelo se basa en la interferencia, las oscilaciones que se tomaron en cuenta fueron las del intervalo 500-1000 nm, debido a que para longitudes de onda menores a 500 nm el factor de absorción modula la interferencia.

Primero tomamos cada extremo por separado y ajustamos una recta entre los mínimos (o máximos) adyacentes. Luego, marcamos los valores del extremo seleccionado con una línea vertical hasta llegar a la recta de extrapolación, obteniendo los valores del extremo del espectro y la extrapolación para una dada longitud de onda. De esta forma, la recta entre los mínimos (o máximos) de un sólo extremo funcionó como una aproximación lineal local a la interpolación de Swanepoel. En la Figura 15 mostramos una imagen del método de las envolventes y la aproximación utilizada en este trabajo.

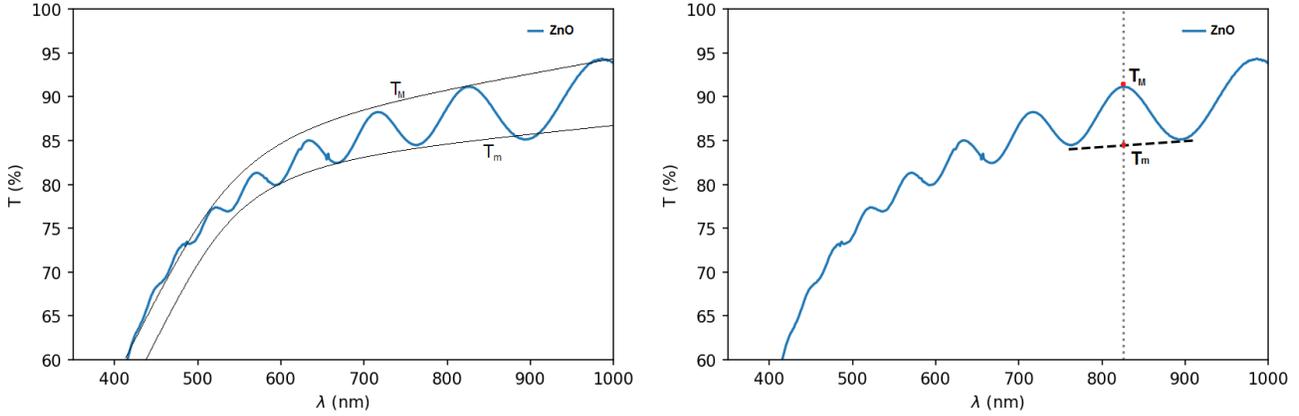


Figura 15. Método de las envolventes parabólicas (izq.) y la aproximación usada en este trabajo (der.).

En la Figura 15 (der.) se presenta el método utilizado en este trabajo. En este ejemplo, el extremo elegido es el máximo localizado en $\lambda = 720 \text{ nm}$. La recta negra que conecta los mínimos adyacentes funciona como aproximación local lineal a las envolventes de Swanepoel, y la línea vertical gris punteada marca la longitud $\lambda = 720 \text{ nm}$. En el máximo se marca el valor de $T_M(\lambda)$, y sobre la recta el $T_m(\lambda)$. Además, con el objetivo de tener un rango de valores de transmisión y una estimación del error del método, para cada extremo seleccionado se tomó un intervalo de valores cercano a 10 nm alrededor de la longitud de onda del extremo. En el ejemplo de la Figura 15 (der.), los valores para estimar el error fueron los correspondientes a las longitudes de onda 715 nm y 725 nm.

Luego, a partir de $T_M(\lambda)$ y $T_m(\lambda)$, se puede estimar el índice de refracción $n_f(\lambda)$ según,

$$n_f(\lambda) = [\eta + \sqrt{\eta^2 - n_s^2}]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

$$\eta = \frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (2.11-a)$$

donde n_s es el índice de refracción del sustrato calculado con la ecuación (2.9). En el caso del portaobjetos convencional de vidrio utilizado en este trabajo $n_s = 1,59$.

Finalmente, el espesor es una función del índice para extremos sucesivos, con sus respectivas longitudes de onda,

$$d = \frac{M(\lambda_1 \cdot \lambda_2)}{2[\lambda_1 n_f(\lambda_2) - \lambda_2 n_f(\lambda_1)]} \quad (2.12)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican dos extremos adyacentes, con $M = 1$ para dos extremos del mismo tipo (máximo-máximo, mínimo-mínimo) y $M = 1/2$ para dos extremos de distinto tipo.

Con los datos obtenidos se determinaron los índices de refracción de los films y los espesores de los mismos. Para el caso de los films más finos, utilizamos extremos de distinto tipo debido a que la cantidad de oscilaciones fue menor en comparación con el caso de los espesores gruesos, en donde utilizamos extremos del mismo tipo.

Simulación de espectros de transmisión

A partir del modelo de film delgado homogéneo, se puede realizar gráficas de la función $T(n_f, \alpha, d)$. Para ello, los parámetros que se requieren son n , α , d y el valor n_s (ecuación 2.8). Dado que la transmisión máxima del sustrato es $T_{s\max} = 0,90$, la función $T(n_f, \alpha, d)$ que usamos para estas simulaciones es,

$$T = T(n, \alpha, d) \cdot \frac{1}{T_{s\max}} \quad (2.13)$$

En la Figura 16 se presenta una simulación de la variación de cada parámetro en el espectro de transmitancia medida. En estas simulaciones se asume el índice de refracción del film constante. En la Figura 16-a se presentan tres curvas correspondientes a distintos films, los cuales tienen mismo índice de refracción y coeficiente de absorción pero distinto espesor d . A partir de esta simulación, podemos observar que la variación del espesor implica un cambio en la cantidad de oscilaciones, a mayor espesor las oscilaciones aumentan en cantidad. En la Figura 16-b las tres curvas tienen un espesor constante (1500 nm) y el parámetro que se varía es el índice de refracción n . En este caso, vemos que un cambio en el índice de refracción contribuye a la amplitud de las oscilaciones, a mayor

índice mayor amplitud y además, se produce un corrimiento de fase con el índice. En la Figura 16-c las tres curvas tienen el mismo n y d , pero distinto coeficiente α . En este caso, para realizar la simulación, se realizaron variaciones en el exponente de λ en la ecuación 2.9, adoptando los valores 2, 2.1, 1.8 (los que en la figura se indican como α_1 , α_2 y α_3 , respectivamente). Como podemos observar en la Figura 16-c, el coeficiente de absorción contribuye principalmente al valor de la longitud de onda para el cual se produce un salto en el espectro de transmisión (en torno a los 400 nm), como así también sucede que la forma de α permite modificar la pendiente con que se produce tal salto. Similares efectos pueden obtenerse produciendo variaciones en otros parámetros de la ecuación 2.9.

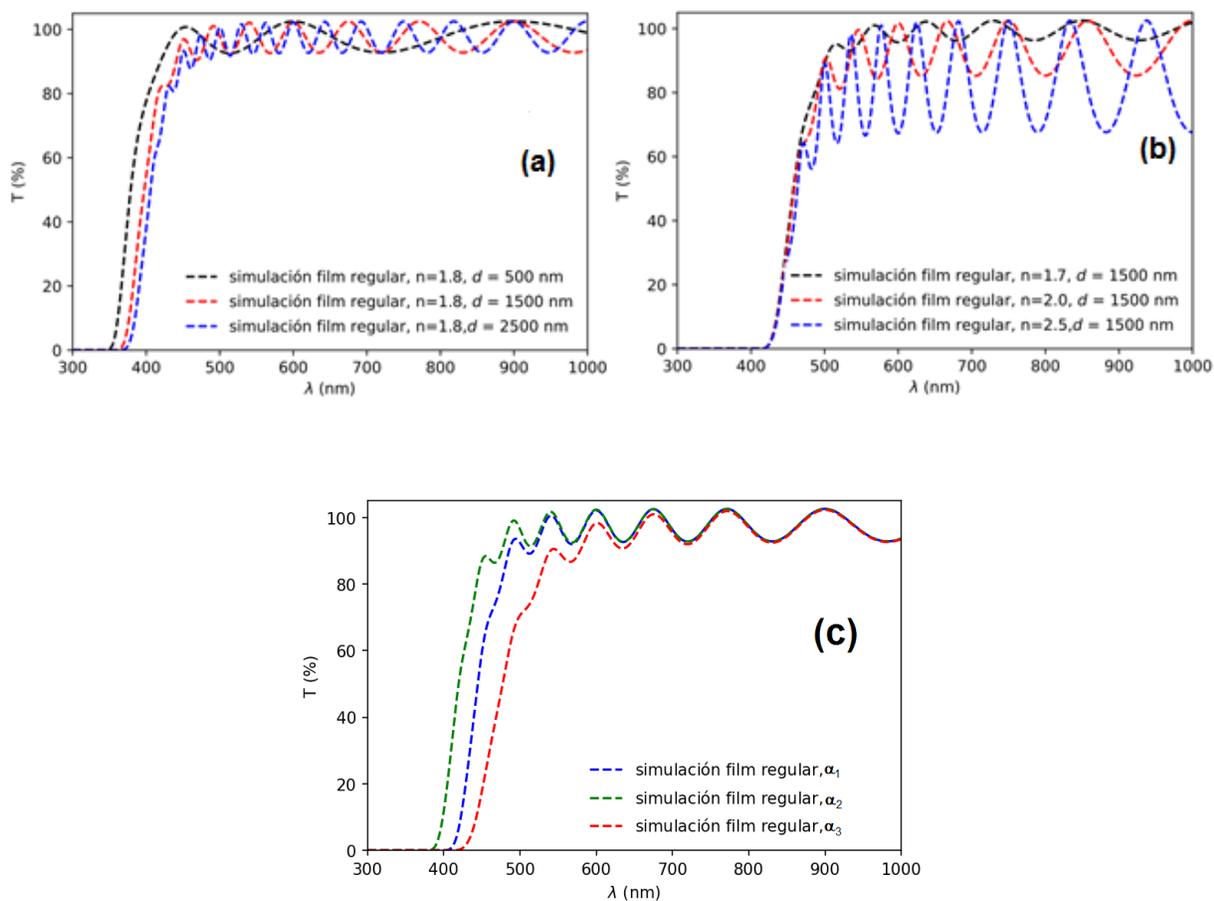


Figura 16. Espectros de transmitancia simulados, variando los parámetros n_f , α y d .

2.2.4 Resistividad

La resistividad eléctrica es una cantidad informativa de fácil acceso para caracterizar materiales. En el caso de films delgados, debido a su aplicación como electrodos transparentes, se busca que los mismos tengan una buena transparencia y conductividad. La resistividad de los materiales es una cantidad que depende de la resistencia eléctrica medida en un dado arreglo experimental, del área transversal a través de la cual la corriente circula y la distancia que separa los electrodos con los que se mide la resistencia de la muestra según,

$$\rho = \frac{R.A}{l} \quad (2.14)$$

donde ρ es la resistividad, l es la distancia entre los electrodos colocados en la muestra, R el valor de la resistencia medida y A el área transversal que atraviesan los electrones.

Para medir la resistencia eléctrica de las muestras, se colocaron pinzas conductoras que presionaban la muestra y estaban conectadas a un voltímetro comercial (con un rango de 0 a 20 M Ω). Las medidas de longitud entre electrodos y el ancho de la muestra se tomaron usando una regla milimetrada convencional. Los espesores que utilizamos fueron calculados con el método de la envolvente descrito anteriormente. De esta forma, obtuvimos los valores de resistividad utilizando la ecuación (2.14).

2.3 Análisis computacional

Con el objetivo de tener una descripción alternativa de los sistemas ZnO y ZnO:Ni, se utilizaron métodos de modelado de primeros principios basados en la DFT, para predecir distintas propiedades y compararlas con las determinadas en laboratorio, tales como los parámetros de red y la energía de band gap.

La metodología DFT permite que, dada una estructura cristalina, se calcule su densidad electrónica y la energía del sistema, lo cual puede usarse para obtener la estructura del equilibrio y la densidad de estados.

En nuestro trabajo utilizamos el código *open-source* Quantum Espresso (QE), el cual implementa una variedad de métodos y algoritmos enfocado a modelar materiales desde la escala nanométrica,

basado en las soluciones de la DFT, usando una base de ondas planas y pseudopotenciales (Giannozzi, 2017).

En la metodología implementada, se utilizan condiciones de contorno periódicas, que sirven como marco de referencia para el tratamiento de sistemas cristalinos infinitos. Dentro de este marco existen varios funcionales de intercambio-correlación (ver Anexo) y además permite incluir correcciones a los potenciales atómicos como las dadas por las energías U de Hubbard (metodología que llamaremos DFT+U). Otras aplicaciones más avanzadas del paquete son las de post procesamiento de datos, a través de las cuales puede calcularse la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés), a partir de la cual se determina energía de band gap y puede analizarse la estructura electrónica del sistema.

2.3.1 Convergencia de cálculos

El objetivo del uso de la DFT es encontrar la densidad electrónica, ya que la misma contiene toda la información del sistema (ver en el Anexo el Teorema de Hohenberg-Kohn). En el cálculo, la estructura del sistema parte de una propuesta inicial, asignando potenciales según los átomos involucrados en tal estructura. Para garantizar la validez de las predicciones DFT, primero debe asegurarse la convergencia de los cálculos. Para ello se analiza la energía del sistema en términos de los parámetros que definen el tamaño de la base de autofunciones y la densidad de puntos en el espacio recíproco. A continuación, se detallan los procedimientos preparativos para realizar las simulaciones.

Energía de corte

Como primer paso, se debe encontrar la energía de corte del sistema (E_{cut}), que es la energía cinética que limita la energía de las ondas planas y determina el tamaño de la base de autofunciones considerada en los cálculos. Para ello, primero se deben seleccionar los pseudopotenciales con los que serán descritos los átomos involucrados (Zn y O). En nuestro trabajo utilizamos pseudopotenciales PBE de la base de datos Pseudo-Dojo (van Setten, 2018). En esta instancia utilizamos la celda unidad de la estructura hexagonal del ZnO, la cual contiene dos átomos de Zn y dos átomos de O. Para realizar este cálculo, se tomaron los electrones de valencia de los orbitales $2s^2$ y $2p^4$ del oxígeno, y los orbitales $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$ y $3d^{10}$ del zinc. La Figura 17 muestra la convergencia de la energía E del sistema en función de la energía de corte E_{cut} , considerando una

grilla fija de 2x2x2 puntos k. Como se puede apreciar en la figura, la energía puede considerarse convergida para $E_{cut} = 80$ Ry.

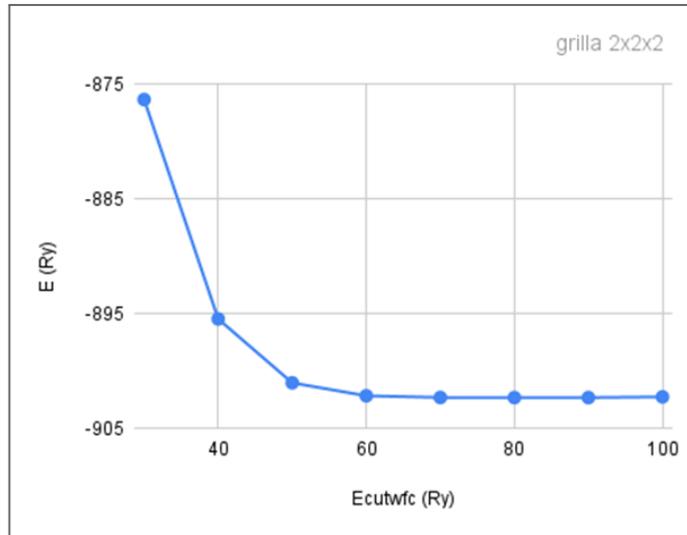


Figura 17. Convergencia para la energía en función de E_{cut} .

Optimización de puntos k

En la teoría del estado sólido, el espacio k se usa a menudo para hablar en general del “espacio recíproco”, pero en la teoría de la estructura electrónica los puntos k tienen un significado mucho más específico: son los puntos de muestreo en la primera zona de Brillouin del material, es decir, la región específica del espacio recíproco que está más cerca del origen (0,0,0). La necesidad de estos puntos k surge directamente del teorema de Bloch (Kittel, 2005), que establece que en un potencial periódico las funciones de onda tienen una magnitud periódica, pero no dice nada sobre su fase. La fase la llamamos “k”, y podemos asumir que es periódica pero con un período diferente. Hay soluciones para la ecuación de Schrödinger para cada fase posible, y la solución más general es una integral sobre todos los valores de k posibles. Sin embargo, a fines prácticos se limita la cantidad de funciones de onda, reduciéndose a una cantidad de valores finitos posibles de k.

Los puntos k pertenecen a un espacio de 3 dimensiones y se distribuyen como una malla en el espacio recíproco. La malla de puntos k que se necesita para un cálculo determinado depende del tamaño de la zona de Brillouin (la celda unitaria del espacio recíproco). La convergencia de la

energía en función de los puntos k se muestra en la Figura 18. En este caso la convergencia se logra para una grilla/malla de puntos $k= 6 \times 6 \times 6$.

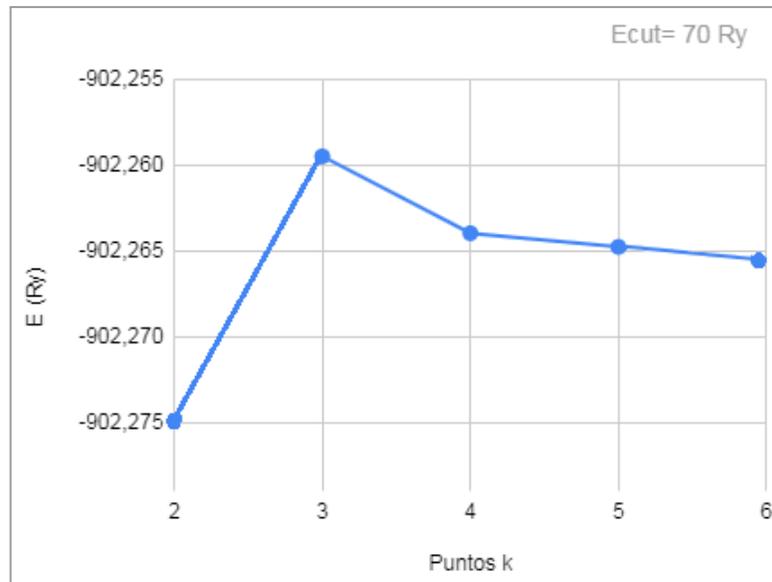


Figura 18. Convergencia de la energía E (Ry) en función de los puntos k .

2.3.2 Método DFT+U

El modelo de Hubbard fue propuesto en la década de 1960 de forma independiente, por J. Hubbard, para explicar propiedades de metales de transición; por J. Kanamori, para describir el fenómeno de ferromagnetismo deslocalizado; y por M. C. Gutzwiller, para aclarar algunas transiciones de metal-aislante y viceversa no contenidas en el modelo usado previamente (modelo de bandas).

Este modelo describe de manera simple las interacciones entre electrones en un material, dando lugar a propiedades aislantes, magnéticas y, posiblemente, superconductoras en muchos tipos de sistemas. El modelo se considera simple porque consta de dos términos de energía, un término de energía cinética y un término de interacción local. El primer término depende de un parámetro t conocido como 'hopping', que es determinado por un potencial externo y por el movimiento de las partículas. El segundo término depende de un parámetro U , que está relacionado con la interacción entre las partículas (Pérez Romero, 2019).

Como se señaló previamente, es sabido que las simulaciones DFT subestiman los valores experimentales de band gap para el caso de semiconductores como el ZnO. Es por eso que en la

última década se ha propuesto el uso de potenciales de Hubbard como método efectivo para mejorar la predicción de estos valores (Calzolari, 2013; Apaolaza, 2019).

En este trabajo utilizamos estos potenciales de Hubbard como correcciones del método. Los potenciales utilizados son: $U = 12$ eV para el Zn, y $U = 6,5$ eV para el O.

2.3.3 Sistema dopado: método de la supercelda

Como hemos mencionado anteriormente, el objetivo del uso de la teoría DFT es encontrar la densidad electrónica, ya que la misma contiene toda la información del sistema. En este caso, para simular un sistema dopado como el correspondiente al sistema ZnO:Ni se requieren ciertos criterios y aproximaciones. En cuanto al dopaje, en lo siguiente vamos a suponer que se da por sustitución de un átomo de Zn. Es decir, vamos a reemplazar en la estructura un átomo de Zn por uno de Ni.

Dado que la celda unidad del ZnO contiene dos átomos de Zn y dos átomos de O, la simple sustitución de un átomo de Zn por uno de Ni produce una alta concentración de Ni en la estructura (50%at). Es por eso que se recurre al método de la supercelda (SC) para producir dopajes con Ni menores. En nuestro caso, vamos a generar una celda mayor, la SC, que será un múltiplo de la celda unidad. El porcentaje de dopaje va a depender del tamaño de la SC y la cantidad de átomos de Ni incorporados a la misma.

Existen ciertas limitaciones a la hora de elegir el dopaje, debido a que un porcentaje menor implica una SC mayor, y eso repercute en el tiempo del cálculo computacional. En este trabajo, utilizamos una SC de 32 átomos (2x2x2 celda unidad), de los cuales 16 son O, 15 de Zn y uno de Ni. Con estas cantidades obtenemos el sistema ZnO:Ni con un dopaje de Ni al 6.25 %at, que puede considerarse una buena aproximación del sistema ZnO:Ni producido en el laboratorio con Ni al 4 %at. Además, de todos los arreglos posibles de SCs, esta elección es la que minimiza los clusters del dopante Ni, evitando que al repetir la celda haya átomos de Ni muy cercanos entre sí.

2.3.4 Relajaciones estructurales y análisis de las DOS

En este trabajo primero se analizó la estructura de equilibrio de la celda unidad del sistema sin dopar ZnO a través de los métodos DFT y DFT+U. Utilizando los parámetros de convergencia E_{cut} y la grilla de puntos k antes descritos, se determinó la estructura del equilibrio del ZnO puro que minimiza la energía de acuerdo con criterios de tolerancia establecidos en el cálculo. En este trabajo se tomó

como estructura inicial la reportada por Wyckoff (1963), la cual se encuentra disponible en forma abierta en la base de datos COD (ID 9008877) (Gražulis, 2012). Esta estructura inicial se optimizó realizando relajaciones estructurales, hasta que la fuerza sobre los átomos sea menor que el valor de tolerancia $F = 0,0005 \text{ Ry}/(\text{u. a.}) \approx 0,2 \times 10^{-9} \text{ N}$. En la Figura 19 se muestra la celda unidad (dos átomos de cada especie) graficada a partir del valor de equilibrio obtenido en la simulación. Los átomos de oxígeno se representan con esferas rojas y los de zinc con esferas grises.

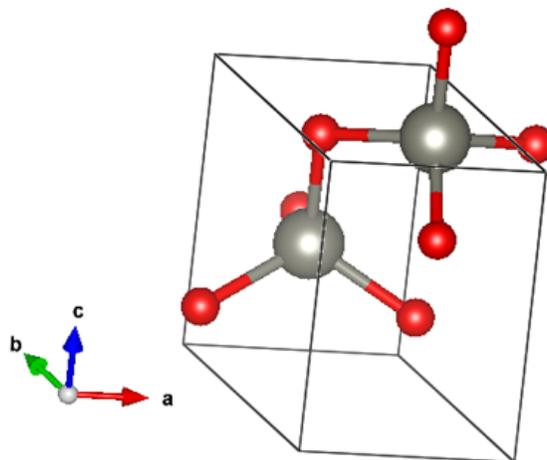


Figura 19. Esquema de la celda de ZnO obtenida durante la optimización DFT.

Dado que una hipótesis de este trabajo es que el dopaje es por sustitución de un átomo de Zn, el procedimiento consiste en reemplazar en la estructura un átomo de Zn por un átomo de Ni. En la Figura 20 se muestra la SC del sistema dopado. La representación gráfica es la misma que la mencionada en la Figura 19, y en este caso, el átomo de Ni se representa con una esfera color verde.

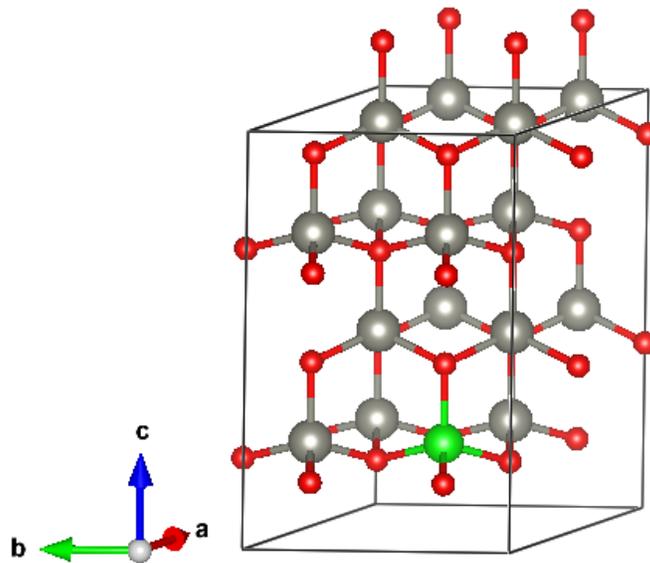


Figura 20. Estructura de la SC de ZnO:Ni.

Sobre estos sistemas se analizó cómo la presencia del dopante modifica la DOS para evaluar posibles modificaciones en el band gap. Asimismo, se relajó la estructura del sistema dopado, usando el criterio anterior, para estudiar cómo el dopante modifica el entorno local a través de un posible cambio en las longitudes de enlaces Ni-O.

Finalmente, como en principio el Ni es una impureza nominalmente doble aceptora, se evaluó en el cálculo la incorporación de dos electrones adicionales a la SC, con la finalidad de compensar el desbalance de cargas producido luego de la sustitución del Zn por el Ni. Esta compensación es propuesta por suponer que, en el caso de obtenerse un semiconductor aceptor, en la práctica el sistema puede proveer estas cargas faltantes.

3. Resultados y discusión

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos para las S1 y S2 a partir de las técnicas DRX, SEM, UV-Vis, medidas de resistividad y el análisis computacional. En todos los casos, las muestras se estudiaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

3.1 Serie 1

3.1.1 Difracción de Rayos X

La Figura 21 muestra los patrones de DRX de la S1 en el rango $30^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Se observan los patrones de difracción con picos bien definidos en relación al fondo, indicando que el sistema presenta un alto grado de cristalinidad. A partir de la comparación con la carta de referencia del ZnO, asignamos las posiciones de los picos a la estructura wurtzita hexagonal del ZnO (JCPDS n° 36-1451). La fase hexagonal del ZnO presenta picos intensos con índices de Miller (100), (002), (101) y (110).

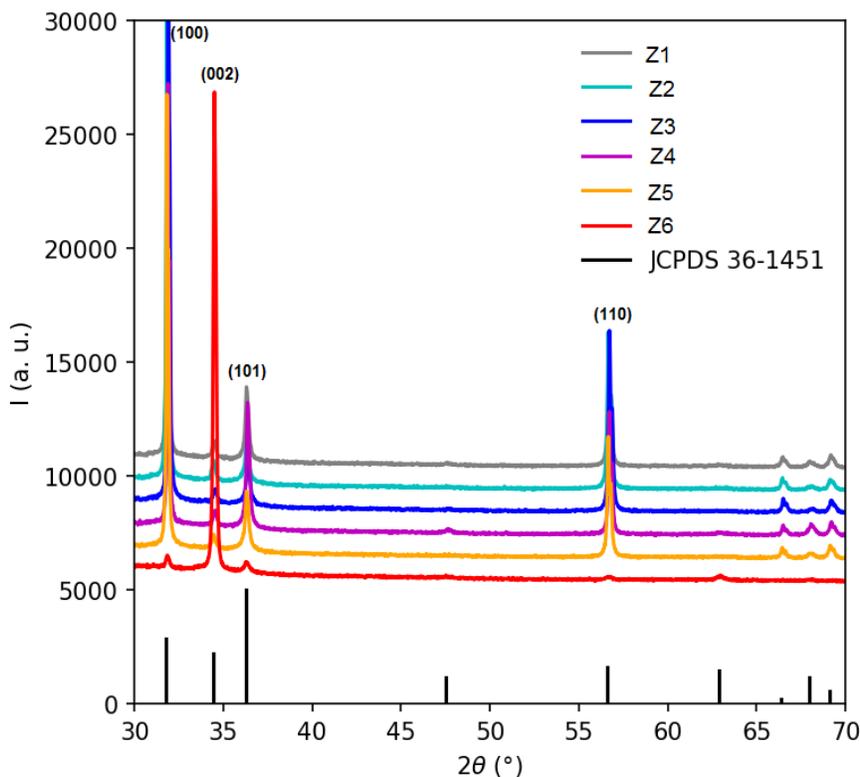


Figura 21. Patrones de difracción de las muestras de la S1.

Por tratarse de los picos más relevantes en cuanto a intensidad y análisis que permiten, en lo siguiente se analizarán aquellos que se encuentran en el intervalo $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$, correspondientes a los planos (100), (002) y (101). Para cada uno de estos picos ajustamos una función tipo campana de Gauss por el método de mínimos cuadrados, con el fin de obtener el ángulo 2θ correspondiente a su valor máximo, la altura del mismo y su ancho a mitad de altura. A partir de estas cantidades obtuvimos los parámetros de red, los coeficientes de textura (TC) y el tamaño medio de cristalita (D). En la Tabla 3 se muestran los valores de los parámetros $a=b$ y c , y del cociente c/a , los cuales fueron determinados utilizando la ecuación 2.2. Para cada parámetro de red se aprecia una leve variación (menor al 1%) entre las distintas muestras. Los valores obtenidos están de acuerdo con lo reportado en la literatura previa (ver, a modo de referencia, Znaidi (2010)).

Muestra	a (Å)	c (Å)	c/a
Z1	3,239	5,196	1,604
Z2	3,241	5,200	1,604
Z3	3,233	5,188	1,604
Z4	3,235	5,188	1,603
Z5	3,240	5,200	1,605
Z6	3,238	5,191	1,603
Valor de referencia*	3,257	5,210	1,600

Tabla 3. Parámetros de red para la S1. El error en cada parámetro de celda es 0,001 Å. *Se consideró en valor de referencia del trabajo de Apaolaza (2019).

Con el objetivo de cuantificar la orientación cristalina de las muestras, medimos los coeficientes TC a partir de la ecuación 2.4. En la Figura 22 presentamos los valores de TC para la S1. Como primera observación vemos que las muestras Z1 a Z5 presentan un crecimiento planar semejante, mientras que para la Z6 es diferente. Las muestras Z1 a Z5 tienen un crecimiento preferencial del plano (100), siendo el valor máximo para esta orientación el correspondiente a la Z3 ($TC_{(100)} = 2,8$). Los TC de los planos (002) y (101) son menores a la unidad, $TC_{(200)} < 0,45$ y $TC_{(101)} < 0,14$. Para la muestra Z6 el plano de mayor crecimiento es el (002), $TC_{(002)} = 2,92$; mientras que para los planos (100) y (101) el valor es menor a la unidad, $TC_{(200)} < 0,05$ y $TC_{(101)} < 0,02$. Esta diferencia de la Z6 con las

demás muestras, se analizará más adelante luego de presentar los resultados obtenidos con otras técnicas experimentales.

En esta instancia se observa que las muestras Z1-Z5 tienen un crecimiento preferencial en el plano con índices de Miller (100), mientras que en Z6 el crecimiento se da en (002). Se puede remarcar que la textura observada en los casos Z1-Z5 no es la orientación más habitual reportada en la literatura (Znaidi, 2010), ya que distintos trabajos han dado cuenta que la textura de ZnO más habitual es la del plano (002) (Bouزيد, 2009; Znaidi, 2010; Yan, 2011).

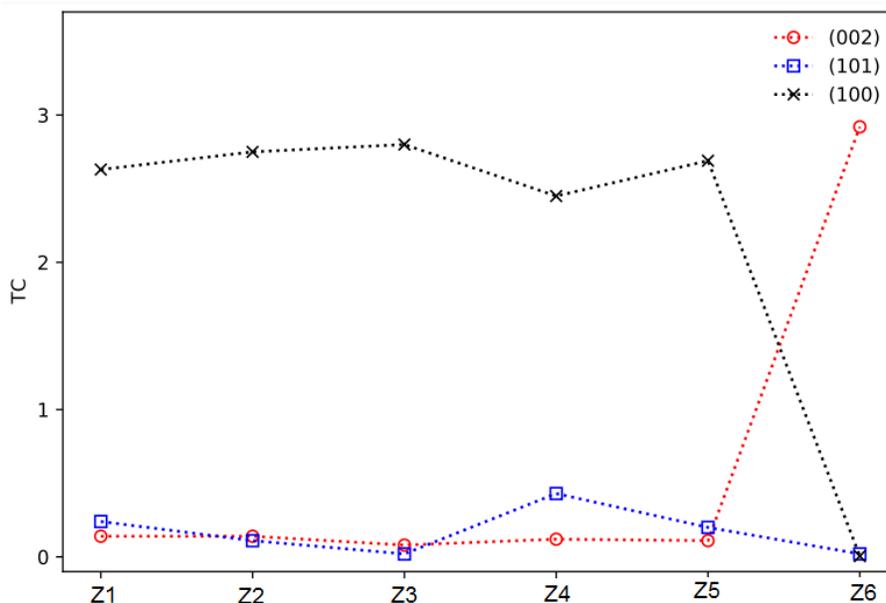


Figura 22. Coeficiente TC para las muestras de la Serie 1.

Los tamaños promedio de cristalita (D) los estimamos usando la fórmula de Scherrer (ecuación 2.4), a partir de los parámetros θ_{hkl} y β_{hkl} obtenidos con los ajustes gaussianos sobre los picos del difractograma. En la Tabla 4 se muestran los valores de D para las muestras de la S1. Como puede observarse, el tamaño promedio de los cristales se encuentra en el rango 34-42 nm. Estos resultados se encuentran dentro del orden de los valores reportados en la literatura para films fabricados en similares condiciones (Bouزيد, 2009; Yan, 2011).

Muestra	D (nm)
Z1	41 (6)
Z2	38 (7)
Z3	37 (7)
Z4	42 (7)
Z5	39 (7)
Z6	34 (7)

Tabla 4. Tamaño de cristal promedio para la S1.

3.1.2 Análisis microestructural por SEM y EDS

En la Figura 23 se presentan las imágenes de la superficie de la muestra Z2, la cual consideramos representativa de las muestras Z1-Z5. Se puede observar una región homogénea y sin grietas en la escala; la morfología de las superficies presenta granos compactados, y se aprecia un patrón uniforme y regular de los mismos. Se observan granos de dimensiones 300-600 nm aproximadamente y la distancia entre ellos es de 30 nm aproximadamente (ver dimensiones indicadas en Figura 32 (der.)). Estos granos se conforman principalmente a partir de la aglomeración de cristalitas cuyo tamaño se estimó por DRX.

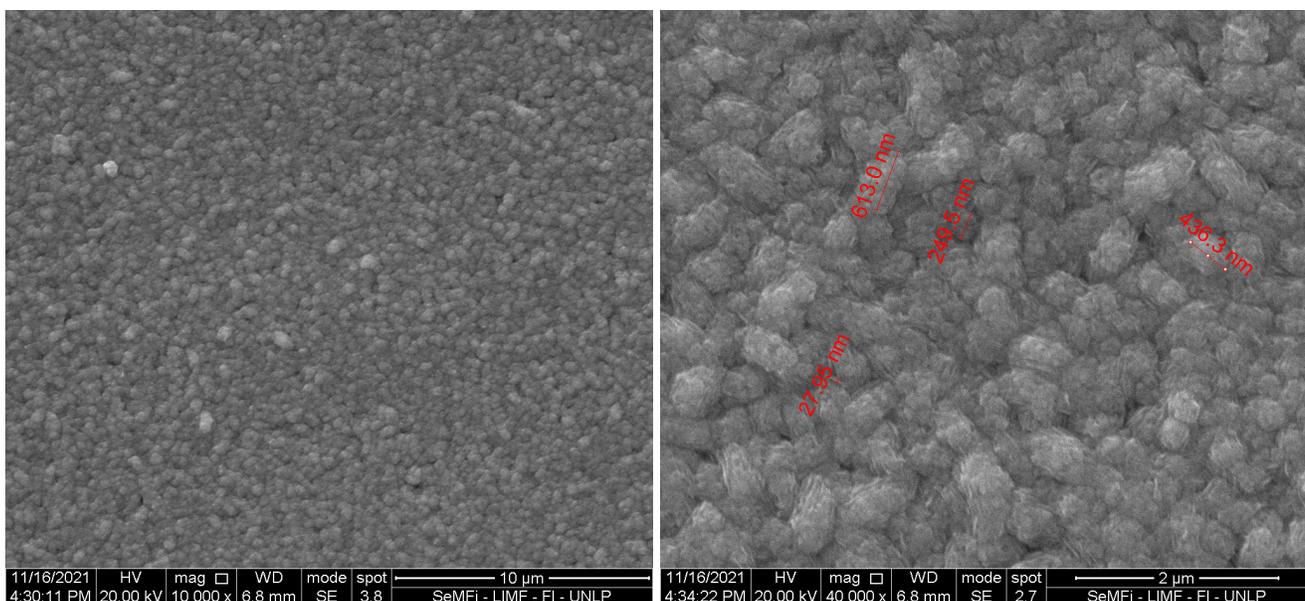


Figura 23. Imágenes SEM de la muestra Z2, con magnificaciones 10.000 (izq.) y 40.000 (der.).

La Figura 24 muestra las imágenes SEM de la superficie de la muestra Z6. En este caso se ve una región sin grietas, y como se aprecia en mayor detalle en la Figura 24 (der.), existen aglomeraciones granulares brillantes. Estas aglomeraciones presentan un tamaño considerablemente mayor (~ 20 veces) al tamaño de los granos del fondo de la superficie, los cuales miden aproximadamente 60 nm. Debido a que la morfología fue distinta, utilizamos EDS para medir la composición de las aglomeraciones, y se encontró que los granos tienen similar composición de Zn que en la superficies y que el mayor brillo se debe a una mayor deposición de Ag (metal usado para mejorar la conductividad superficial), como se verá con EDS.

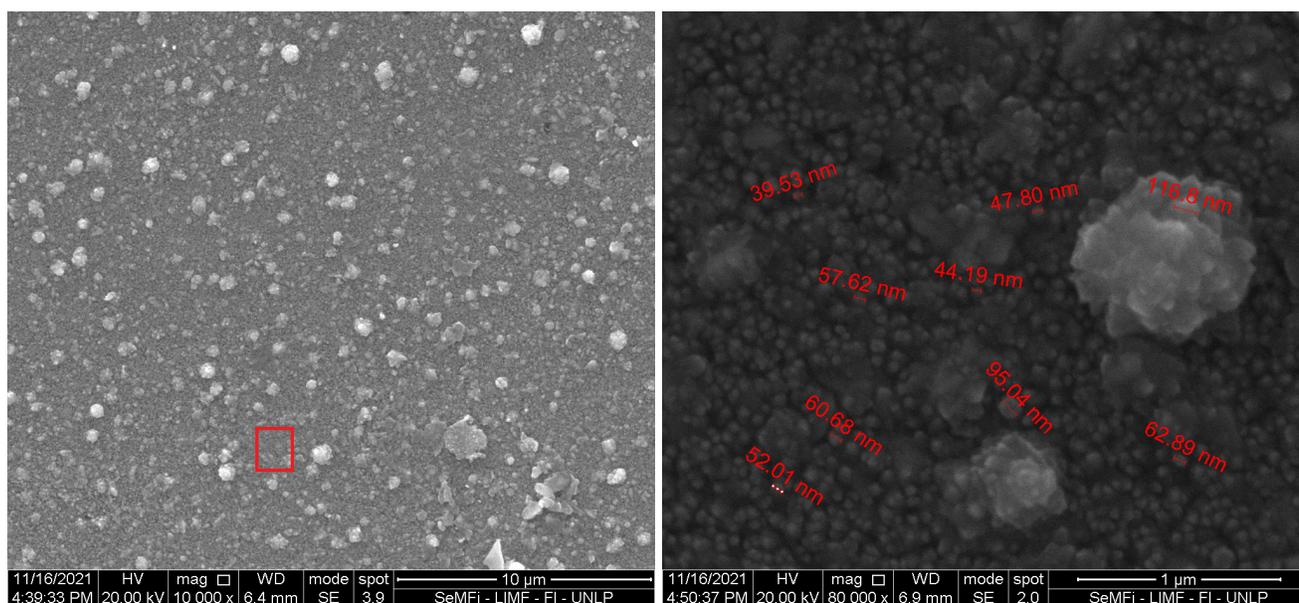


Figura 24. Imágenes SEM de la muestra Z6, con magnificaciones 10.000 (izq.) y 80.000 (der.).

Al comparar la morfología de esta muestra con la Z2, podemos observar que los tamaños de los granos son del orden de 500 nm en la muestra Z2 y de 60 nm en la Z6. Además, a partir de estas imágenes SEM se infiere que la orientación de los granos en la muestra Z6 es tal que tienen un crecimiento perpendicular a la superficie del sustrato, mientras que en Z2 no se observa una dirección de crecimiento definida. En la literatura se han reportado una diversidad de micro morfologías para el crecimiento de films delgados de ZnO (Bouزيد, 2009; Znaidi, 2010; Yan, 2011, Fanni, 2014), incluyendo las observadas en esta S1.

En la Figura 25 se presenta el análisis composicional por EDS. Se detectó el porcentaje de Zn de la muestra (Zn= 30,04 %at), las especies del sustrato (Na=16,20%at, Ca=1,46 %at y O=51,55 %at) y la deposición metálica (Ag=1,11 %at).

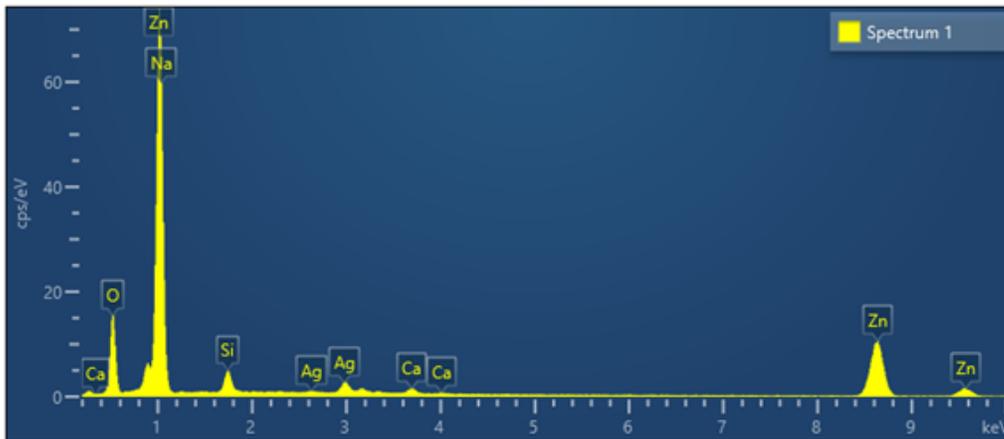


Figura 25. Composición química por EDS de la muestra Z6.

Para caracterizar los espesores de las muestras se tomaron imágenes de las secciones transversales. En la Figura 26 se muestra la sección transversal de la muestra Z2. El valor promedio del espesor en la región observada a partir de la Figura 26 (der.) es ~1,46 μm .

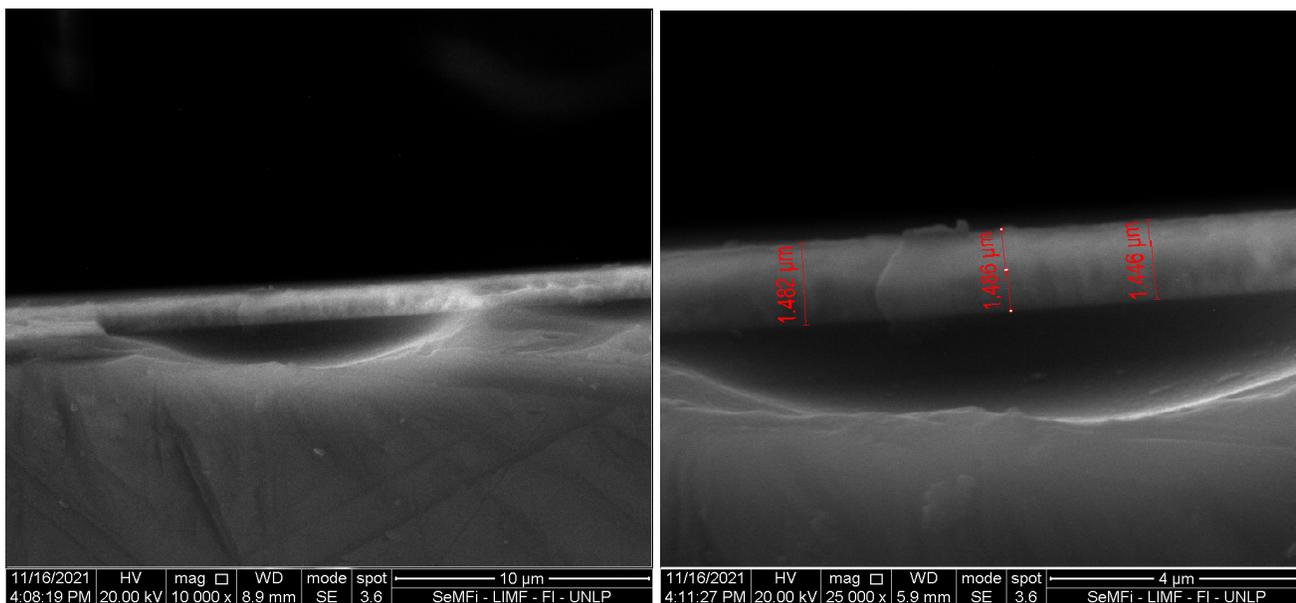


Figura 26 Imágenes SEM del canto de la muestra Z2, con magnificaciones 10.000 (izq.) y 25.000 (der.), en donde muestran las medidas tomadas sobre el espesor.

En la Figura 27 se muestra el film depositado sobre el sustrato de la muestra Z6. En este caso el espesor medio en la región observada es ~ 440 nm. Al comparar entre ambas muestras, observamos que la Z6 tiene un menor espesor y mayor irregularidad que la Z2.

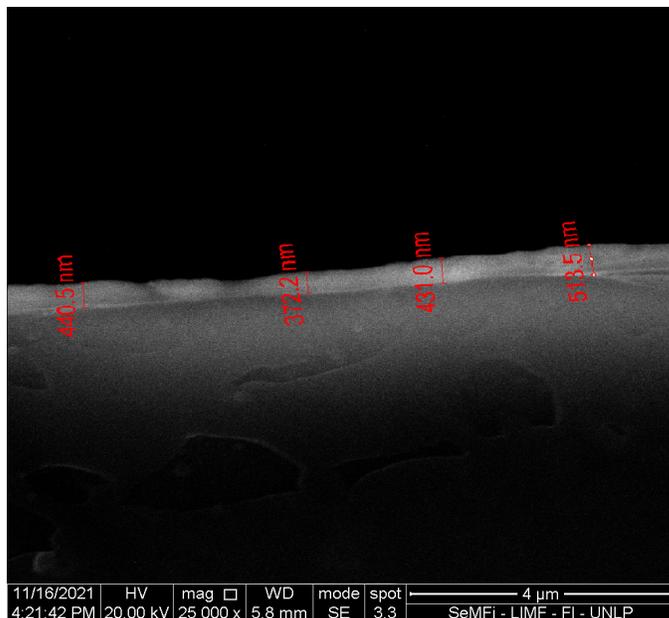


Figura 27. Imagen SEM del canto de Z6, con magnificación 25.000.

3.1.3 Análisis de transmitancia UV-Visible

En la Figura 28 presentamos los espectros de transmitancia para las muestras de la S1. Se observa una transmisión superior al 40% en el intervalo 400-1000 nm para todas las muestras. Las muestras Z1 a Z5 alcanzan valores de transmitancia de 95% en el rango infrarrojo y es superior al 50% desde los 400 nm. El espectro de la muestra Z6 presenta una menor transmitancia, con un valor aproximado a 40% alrededor de los 400 nm y del 80% en el rango infrarrojo. Esta diferencia en la transmisión de Z6 respecto al resto también fue observada a simple vista, como se reflejó en la imagen presentada en la Figura 6. Además, la morfología observada por SEM es diferente entre Z2 y Z6, presentando aglomeraciones sobre la superficie de esta última. De esta forma, podemos inferir que la morfología afecta la transmisión de la muestra.

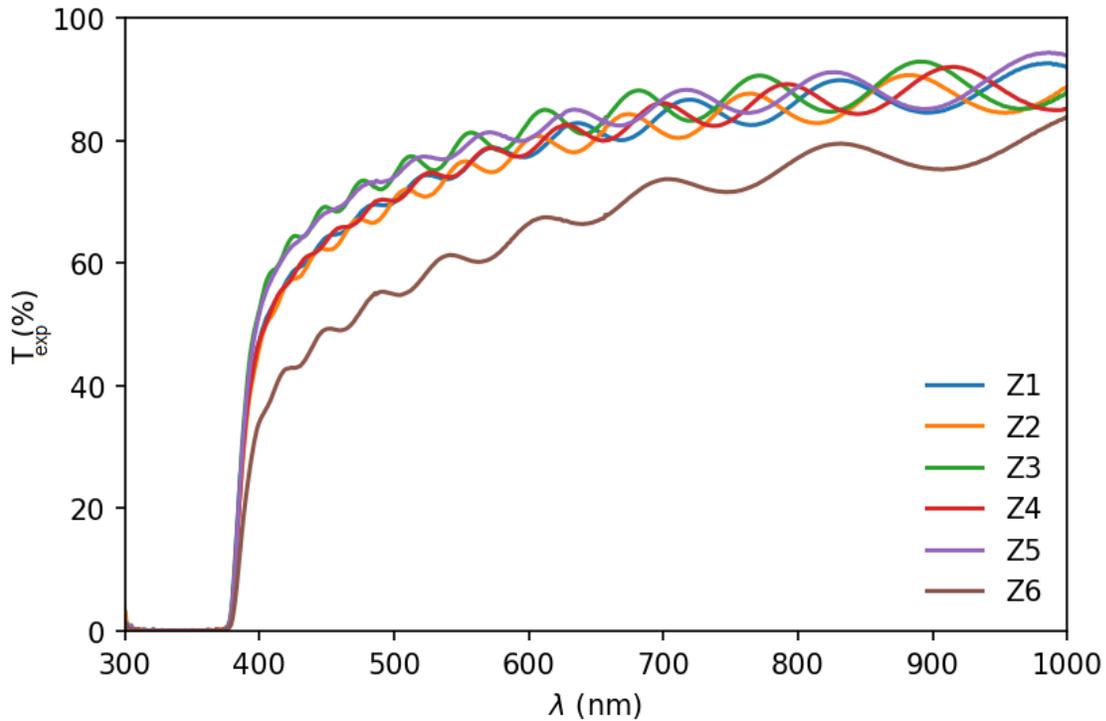


Figura 28. Espectros de transmitancia para el grupo de muestras de S1.

En la Figura 29 presentamos los plots de T_{auc} obtenidos con la ecuación 2.6, en donde el eje vertical es una función de α y el eje horizontal es la energía del fotón incidente. Utilizando las extrapolaciones lineales indicadas en la figura, determinamos la energía de bandgap para las muestras de la S1, obteniendo en general un valor cercano a 3,18 eV. En la Tabla 5 se presentan los resultados correspondientes a cada muestra. Los mismos están de acuerdo con lo reportado en la literatura (Znaidi, 2010).

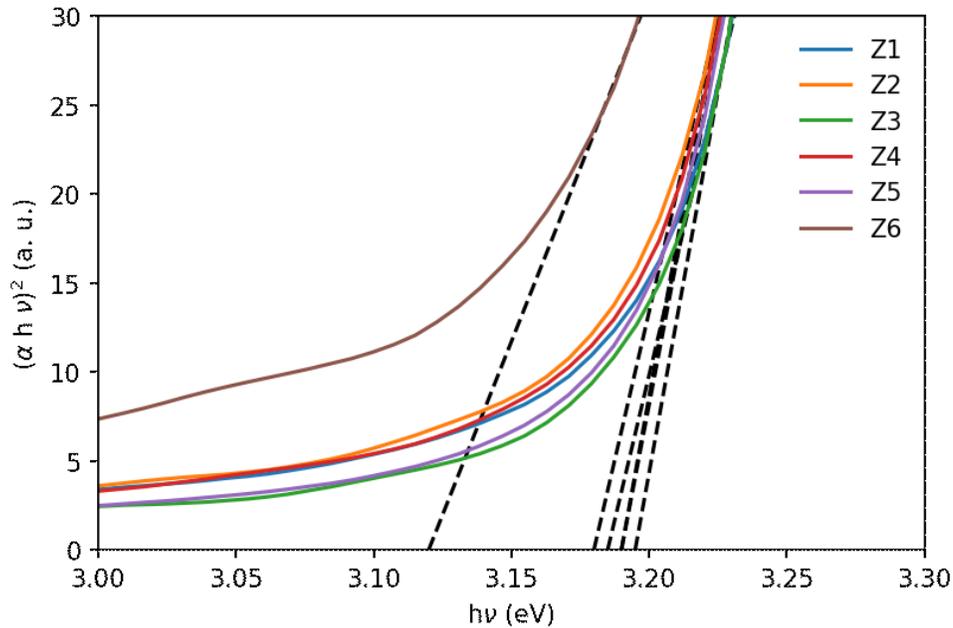


Figura 29. Gráfico del método de Tauc para obtener E_g .

Muestra	E_g (eV)
Z1	3,18
Z2	3,18
Z3	3,19
Z4	3,19
Z5	3,19
Z6	3,12

Tabla 5. Energía de band gap la S1. El error en E_g es 0,01 eV.

Como se mencionó en la sección 2.2.3, utilizamos una aproximación del método de las envolventes para estimar los espesores y los índices de refracción de los films. En la Tabla 6 presentamos los espesores e índices de refracción para las muestras de la S1. A partir de estos valores, vemos que los espesores y los índices de refracción obtenidos son coincidentes dentro del intervalo de error. Al comparar los espesores con los observados localmente mediante SEM, se puede ver que para la muestra Z2, que es de 1,4 μm , coincide con los obtenidos con este método para Z1-Z5. Sin

embargo, el espesor local medido mediante SEM para la muestra Z6, que es de 0,4 μm , no coincide con el obtenido a través de este método. Esto puede deberse a una mayor irregularidad en el espesor observada por SEM (aglomeraciones de granos sobre la superficie), lo cual no está contemplado en el modelo de las envolventes.

Muestra	Espesor d (μm)	Índice n
Z1	1,6 (1)	1,79 (2)
Z2	1,7 (2)	1,81 (2)
Z3	1,7 (2)	1,82 (2)
Z4	1,8 (2)	1,80 (2)
Z5	1,7 (2)	1,79 (2)
Z6	1,4 (3)	1,85 (2)

Tabla 6. Espesores e índices de refracción de las muestras de la S1.

Los resultados de la Tabla 6 indican que, en las condiciones particulares de fabricación, rociar una mayor cantidad de solución sobre el sustrato no resulta en un mayor espesor del film. En particular, se destaca que pulverizando una cantidad de $1,3 \text{ ml/cm}^2$ (correspondiente al caso Z1), obtuvimos un espesor igual al que se tuvo usando $19,6 \text{ ml/cm}^2$ (correspondiente a Z6).

Complementariamente se compararon los espectros experimentales con los provenientes de la simulación, utilizando la función $T(n, \alpha, d)$, presentada en la ecuación 2.13 y los parámetros estimados con el método de las envolventes. En la Figura 30 se compara para cada muestra, la transmitancia experimental con la simulación.

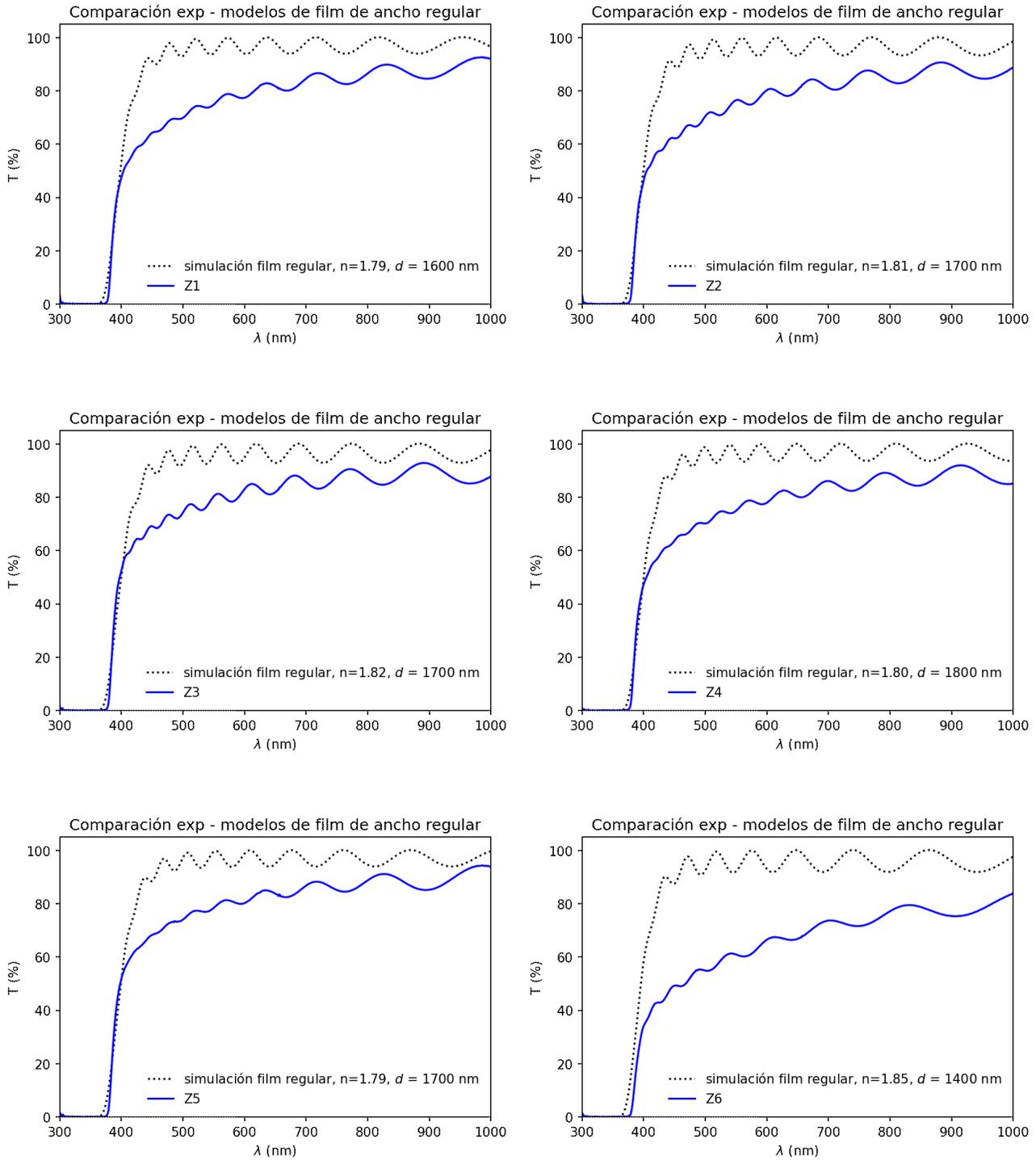


Figura 30. Espectros de las 6 muestras de la S1 junto a la simulación de la función de transmitancia $T(n, \alpha, d)$

Como primera observación, podemos apreciar un buen acuerdo de la amplitud y las longitudes de onda de las oscilaciones entre las medidas y las simulaciones. Esto es, la amplitud de las oscilaciones es de $\sim 10\%$, mientras que la longitud de onda es de $\sim 120 \text{ nm}$ para el infrarrojo en ambos casos (experimento y simulación). En general se observa un buen acuerdo para la fase, con excepción de la muestra Z5. En todas las medidas experimentales se aprecia un mejor acuerdo con las simulaciones en la zona del infrarrojo.

Adicionalmente, observamos que los espectros experimentales presentan un porcentaje menor de transmisión en comparación a las simulaciones. Esta diferencia se debe a que la simulación responde a un modelo que utilizó en todos los casos la forma de $\alpha(\lambda)$ dada por la expresión (2.9). Por esto mismo, vemos que la amplitud de la oscilación para los espectros simulados se mantiene mayormente constante, mientras que para los experimentales es más notorio que la amplitud va aumentando desde los 400 nm hasta el infrarrojo.

Finalmente, se evaluó el efecto de las incertezas en los espesores y los índices de refracción en las simulaciones. En la Figura 31 se muestra este resultado para las muestras Z4 y Z6, ya que son las muestras con mayor y menor espesor respectivamente. En estas simulaciones, para los valores máximos de n se eligieron los mínimos de d (y viceversa), dado que esta combinación maximiza el efecto en el resultado (ver ecuación 2.12). Como podemos observar, en la Figura 31 las incertezas afectan la fase de las oscilaciones, pudiendo generar un patrón de interferencia en contrafase al experimental. Por este motivo se ve, en comparación con la Figura 30, que las simulaciones realizadas tomando extremos en las incertezas no reproducen el espectro experimental con la misma calidad. Este procedimiento se podría explorar para reducir las incertezas indicadas en la Tabla 6, las cuales provienen del método de las envolventes.

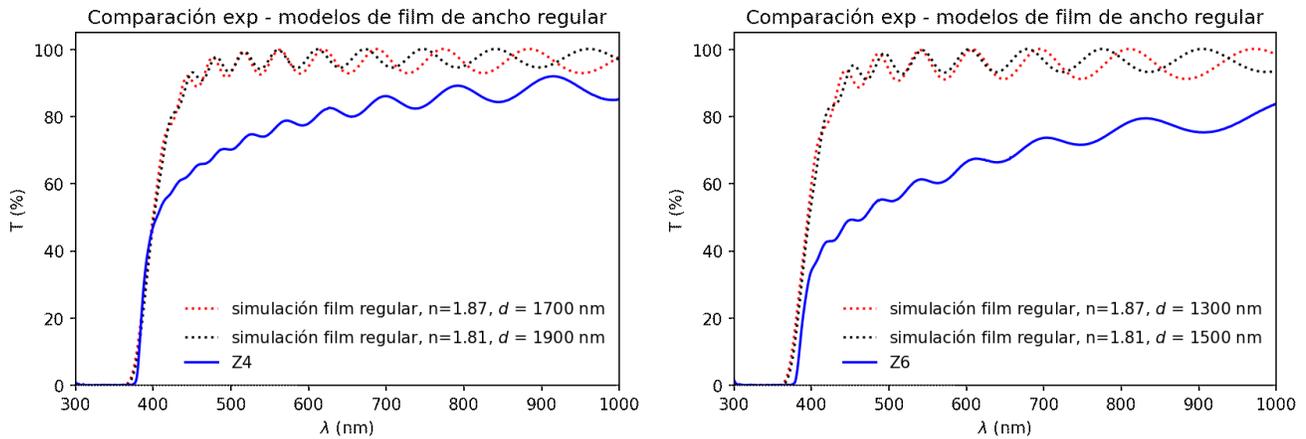


Figura 31. Espectros simulados en los márgenes de error junto a los espectros de las muestras.

3.1.4 Resistividad

A partir de medidas de la resistencia y considerando los espesores determinados con el método de las envolventes (ecuación 2.12) se estimaron los valores de resistividad según la ecuación 2.14. En el caso de la muestra Z6 también se consideró el espesor determinado por SEM, ya que el mismo resultó diferente al proveniente de medidas UV-Vis. En la Tabla 7 se presentan estos resultados.

Muestra	Resistividad (Ω cm)
Z1	0,14 (1)
Z2	0,15 (1)
Z3	0,06 (1)
Z4	0,10 (1)
Z5	0,61 (1)
Z6	31,2 (1) * / 10,0 (1) **

Tabla 7. Valores de resistividad para las 6 muestras de la S1. Para Z6 la resistividad se obtuvo mediante los espesores determinados por *UV-Vis y **SEM

A partir de los resultados podemos ver que el valor de resistividad es del orden de 10^{-1} Ωcm para las muestras Z1-Z5 y de 10 Ωcm para la muestra Z6. Independientemente del espesor utilizado, la resistividad aumenta en Z6.

Para relacionar la resistividad con la textura, presentamos la Figura 32. En la misma se observa que las muestras con crecimiento preferencial en (100) presentan una menor resistividad eléctrica, observándose un comportamiento distinto en el caso de la muestra con preferencia por el plano (002). A este respecto, en la literatura se ha señalado que la textura no es determinante de la resistividad (Lokhande, 2000; Bouzid, 2009; Fanni, 2014).

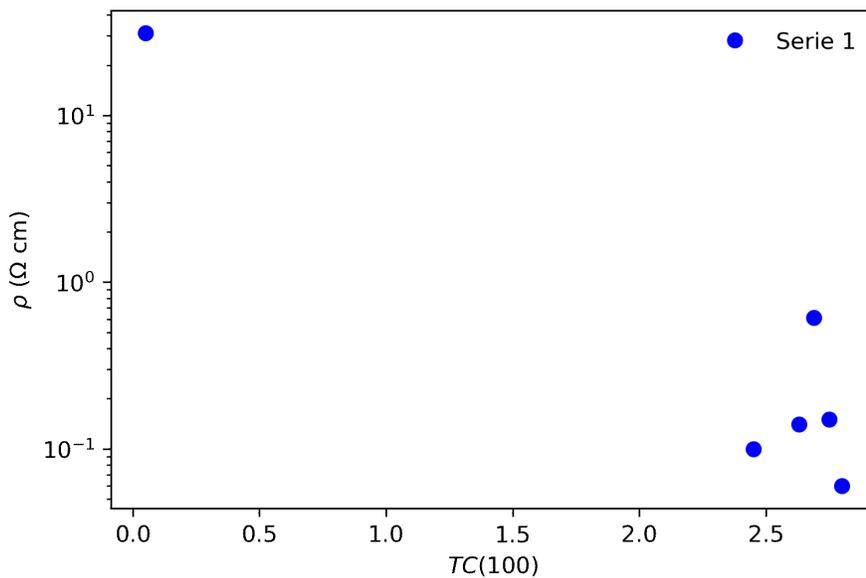


Figura 32. Resistividad en función del TC (100).

Finalmente, podemos decir sobre la S1 que, pulverizando menos de 2 ml/cm^2 , se lograron films de ZnO sin dopar, con espesores del orden del micrón. Estos presentaron una estructura wurtzita y una textura preferencial (100), siendo esto último poco habitual en la literatura. Su transparencia fue mayor al 80% en el rango 400-1000 nm y su microestructura se observó homogénea. Para estos films se estimó una baja resistividad, alcanzando valores menores a $0.1 \Omega\text{ cm}$.

3.1.5 Análisis computacional ZnO puro

A partir de los valores de convergencia de energía $E_{cut} = 80 Ry$, y la grilla de puntos k $6 \times 6 \times 6$, se realizó el cálculo para determinar la estructura de equilibrio del sistema. En este trabajo se tomó como estructura inicial la reportada por Wyckoff (1964), la cual se encuentra disponible en la base de datos COD (ID 9008877) (Grazudis, 2012). La estructura se optimizó realizando relajaciones estructurales, hasta que la fuerza sobre los átomos fue menor que el valor de tolerancia $F=0,0005 Ry/(u.a.) \sim 0,02 nN$. En la Figura 33 se muestra la celda unidad de equilibrio obtenida con la simulación DFT.

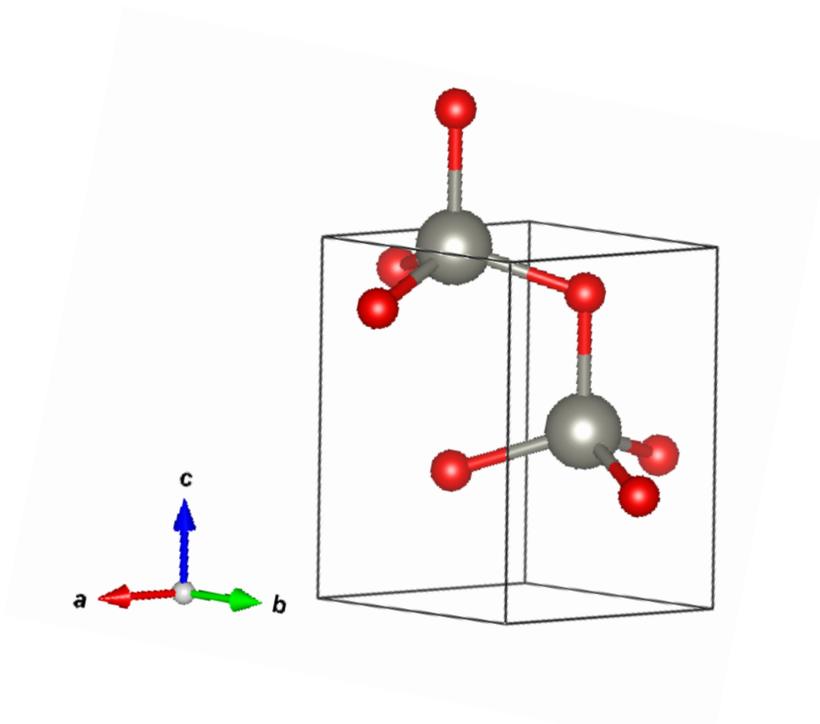


Figura 33. Celda unidad de ZnO calculada con DFT.

En la Tabla 8 se presentan los parámetros de celda obtenidos para el sistema ZnO usando DFT y DFT+U. Puede verse que los parámetros a y c disminuyen en el modelo DFT+U y, como consecuencia de esta reducción, se ve afectado el volumen de la celda unidad, el cual es aproximadamente 3% menor comparado con el del sistema calculado con DFT. Se puede observar que los valores DFT+U están en buen acuerdo con los experimentales medios obtenidos en este trabajo.

Método	a=b (Å)	c (Å)	c/a	Volumen de celda (Å ³)
DFT	3,281	5,271	1,606	49,17
DFT+U	3,250	5,206	1,601	47,61
Experimental promedio de DRX en S1	3,237(3)	5,193(5)	1,604(1)	47,1(1)

Tabla 8. Parámetros de celda calculados a partir de DFT y DFT+U.

En la Figura 34 se presentan las densidades de estados (DOS) obtenidas para ZnO con DFT y DFT+U. En estos casos el eje horizontal se tomó relativo a la energía de Fermi ($E_F = 0$), para que se pueda apreciar visualmente la diferencia entre las DOS calculadas con ambos métodos (la línea vertical punteada color gris marca también el cero de energía).

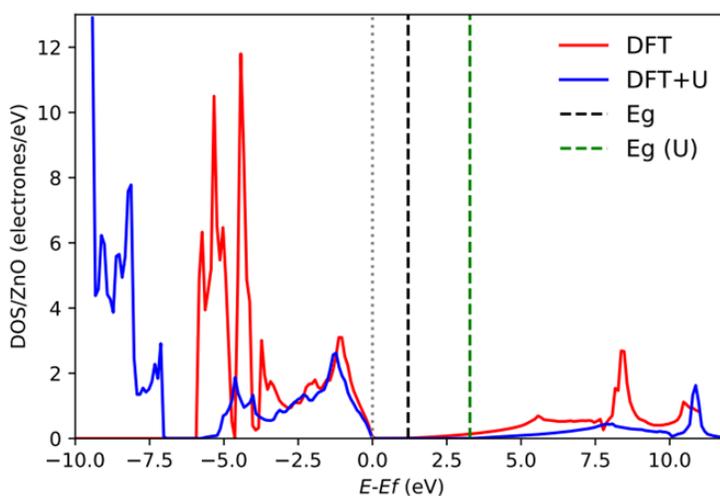


Figura 34. Densidad de estados total para el sistema ZnO.

Primeramente analizaremos la DOS del cálculo DFT, donde se aprecia que la banda de valencia se encuentra en el intervalo -6-0 eV, separada por 1,25 eV de la banda de conducción (como se señala con la línea punteada negra E_g). El sistema DFT+U presenta una DOS similar a la DFT, con las bandas más extendidas en energía, y produciéndose una energía de bandgap mayor (indicada con la línea punteada verde $E_g(U)$). En estas densidades se evidencia el comportamiento de separación de

bandas dado el potencial U que, por estar aplicado a los orbitales p de los O y d del Zn, afecta a las bandas de valencia y conducción. Como resultado, en el cálculo DFT+U la energía de gap es mayor. En la Tabla 9 se muestran los valores de E_g obtenidos y se los compara con el valor medio experimental obtenido en este trabajo para la S1. A partir de los resultados, se observa que se logró reproducir el valor de E_g experimental utilizando el método DFT+U.

Método	E_g (eV)
DFT	1,25
DFT+U	3,18
Experimental promedio de S1	3,18 (1)

Tabla 9. Valores de band gap calculados a partir de DFT.

En la Figura 35 se muestran las proyecciones de la DOS para los orbitales 2p del oxígeno; 4s y 3d del zinc. Las proyecciones de la DOS muestran la contribución electrónica de cada orbital a la DOS. Nuevamente se aprecia el efecto del potencial U, que no cambia la forma de la densidad pero corre la energía de estos niveles a la derecha en la banda de conducción y a la izquierda en la banda de valencia.

A partir de estos resultados, vemos que los orbitales que más contribuyen a la banda de valencia son el 2p de O y el 3d del Zn, siendo los del O los que contribuyen más al borde superior de la banda. En cambio, en la banda de conducción la contribución se da mayoritariamente por el orbital 4s del Zn. Esta conformación de las bandas, donde los últimos estados ocupados del sistema se deben mayoritariamente al O y los primeros estados desocupados al Zn, es reflejo del carácter iónico de los enlaces del ZnO.

Cabe destacar que este tipo de resultados observados han sido reportados en la literatura, utilizando distintas variantes de cálculo (Rouchid, 2017; Apaolaza, 2019). En particular, se observó que el método DFT+U mejora las predicciones de E_g . En el contexto de este trabajo, este tipo de mejoría nos alienta a extender este método para abordar el caso de ZnO dopado con Ni y evaluar los cambios en la DOS, lo cual se presentará en la siguiente sección.

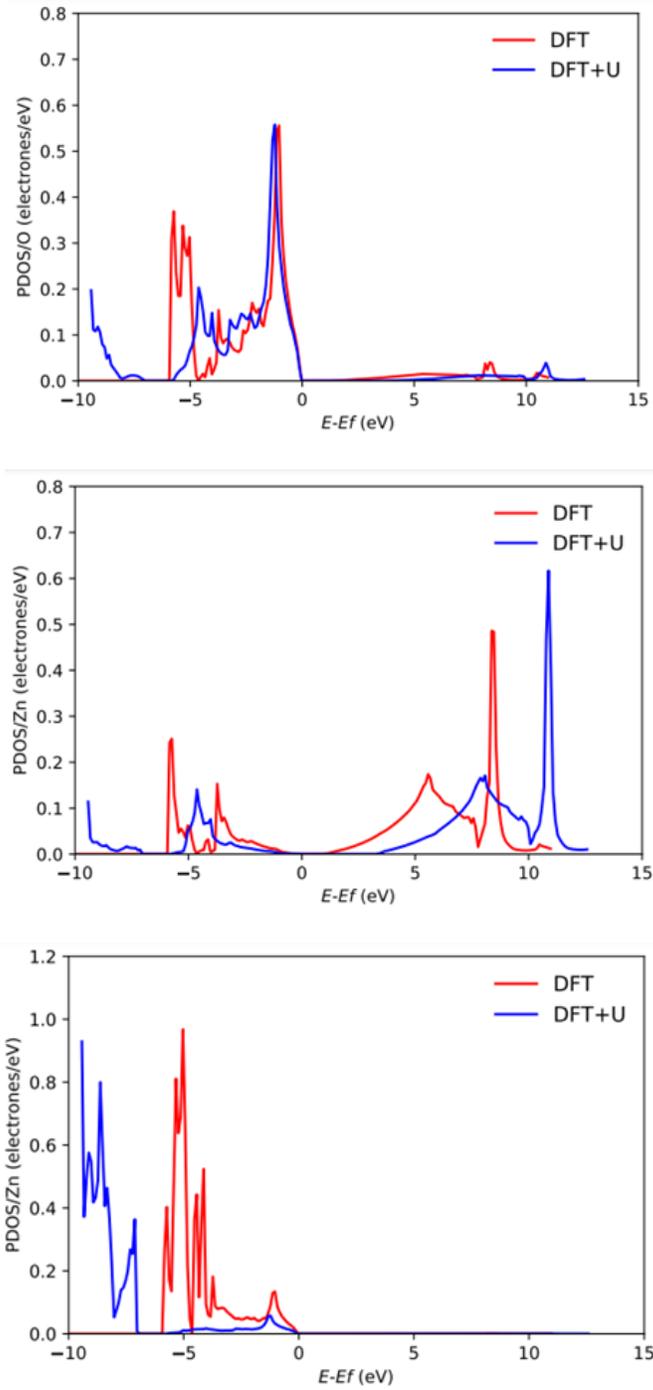


Figura 35. Proyecciones de la DOS para los orbitales (a) 2p del O, (b) 4s del Zn, (c) 3d del Zn.

3.2 Serie 2

3.2.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 36 mostramos los difractogramas para las muestras dopadas y sin dopar de la S2, en el rango $30^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Esta serie se dividió en dos grupos: grupo a (ZN0-a, ZN2-a, ZN4-a) y grupo b (ZN0-b, ZN2-b, ZN4-b). Al igual que en la S1, los patrones de difracción en S2 presentan picos bien definidos en relación al fondo, indicando la existencia de fases cristalinas.

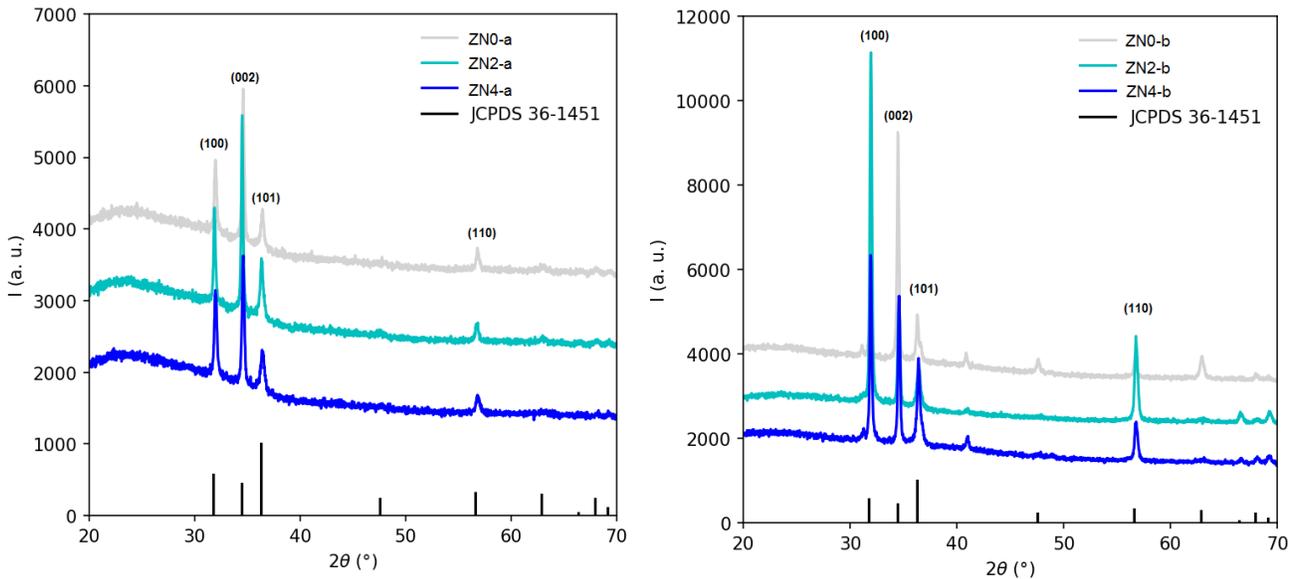


Figura 36. Difractogramas de las muestras de la S2, ZnO:Ni-a (izq.) y ZnO:Ni-b (der.).

En estos casos, y al igual que se observó en la S1, el análisis de los picos indica que los mismos corresponden a los planos de ZnO con índices de Miller (100), (002), (101) y (110). Esto sugiere que los films presentan una estructura cristalina wurtzita. Además, dentro del límite de detección, no se presentan cristalizaciones de Ni ni de NiO. Respecto a la textura, se observan diferencias entre los difractogramas de las Figuras 36 (izq.) y 36 (der.). Los patrones en ZnO:Ni-a muestran una preferencia en la orientación (002), mientras que en ZnO:Ni-b, además de la orientación (002), presentan un crecimiento de la estructura dada por los planos (100) y (101).

Como mencionamos previamente, para determinar los parámetros de celda, los coeficientes TC y el tamaño medio de cristalita, se realizaron ajustes gaussianos sobre los picos de los difractogramas. En la Tabla 10 se muestran los valores de los parámetros $a=b$ y c , y del cociente c/a . Se observa una leve variación (menor al 1%) de cada parámetro de celda de los sistemas dopados respecto al

sistema sin dopar (ver primeras dos filas de la Tabla 9). Además, respecto al sistema sin dopar, se observa que las muestras de la S2 tienen una leve diferencia (menor a 1%) con el valor promedio de los parámetros de celda de la S1. Los parámetros de ambas series están de acuerdo con los resultados presentados en el trabajo de Rajeh (2016), los cuales también se incluyen en la Tabla 9 por tratarse de films de ZnO y ZnO:Ni en condiciones similares a las de nuestro trabajo.

Muestra	a (Å)	c (Å)	c/a
ZN0-a	3,221	5,180	1,608
ZN0-b	3,242	5,196	1,603
ZnO (promedio S1)	3,237(3)	5,193(5)	1,604(1)
ZN2-a	3,237	5,180	1,600
ZN2-b	3,231	5,184	1,604
ZN4-a	3,227	5,180	1,605
ZN4-b	3,231	5,181	1,603
Valor de ref.*(0% Ni)	3,254	5,206	1,600
Valor de ref.*(2% Ni)	3,252	5,202	1,599
Valor de ref.*(4% Ni)	3,254	5,202	1,598

Tabla 10. Parámetros de celda para la S2. El error para cada parámetro de la S2 es 0,001 Å. *Se consideró en valor de referencia del trabajo de Rajeh (2016).

En la Figura 37 mostramos los gráficos de TC para las muestras de los grupos a y b. Previamente, se vió que la textura preferencial en la S1 era predominante en el plano (100). En contraste, en la S2 observamos dos comportamientos distintos para los grupos a y b: las muestras del grupo a presentan una tendencia poco variable en la textura y de crecimiento preferencial en el plano (002), y las muestras del grupo b no presentan una tendencia definida. Dentro del grupo b, la muestra ZN0-b se observa con crecimiento en el plano (002) y valor $TC_{(002)} = 2,28$, la muestra ZN2-b crece en el plano (100) con $TC_{(100)} = 2,06$, y la muestra ZN4-b crece en ambos planos con $TC_{(100)} = 1,38$ y $TC_{(002)} = 1,32$. Estas diferencias se analizarán más adelante, cuando se presenten los resultados de las técnicas UV-Visible y SEM.

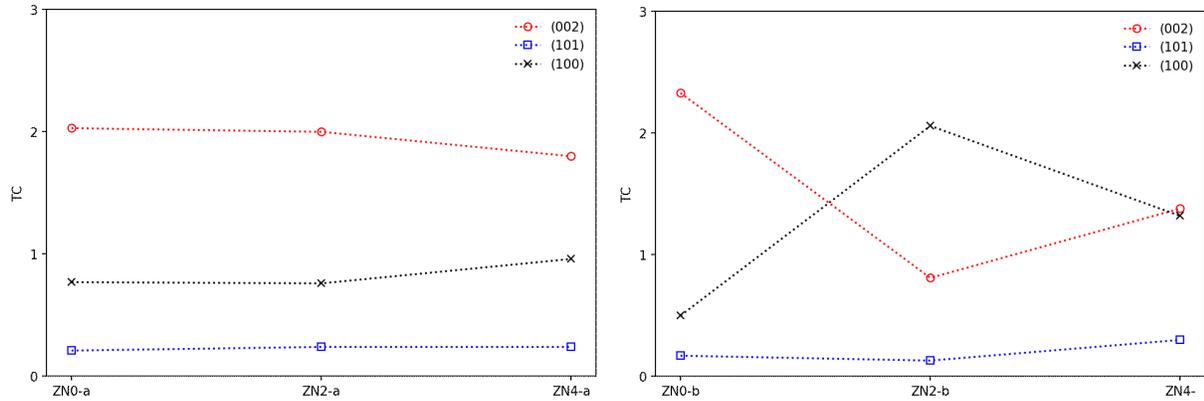


Figura 37. Coeficiente de textura para las muestras ZnO:Ni-a (izq) y ZnO:Ni-b (der).

Respecto al tamaño promedio de cristalita en la S2, el mismo se presenta en la Tabla 11, y se encuentra en el rango 26-35 nm. Podemos observar que estos tamaños son levemente menores al valor de D en la S1 (34-42 nm), si no se consideran las respectivas incertezas.

Muestra	D (nm)
ZN0-a	29 (2)
ZN2-a	35 (6)
ZN4-a	33 (5)
ZN0-b	29 (4)
ZN2-b	26 (3)
ZN4-b	31 (3)

Tabla 11. Tamaño de cristal promedio para las muestras de la S2.

Como conclusión de los resultados obtenidos con esta técnica, podemos plantear dos observaciones. Por un lado, al obtener films cristalinos y no detectarse picos de Ni ni NiO en los difractogramas, es decir, al no medir aglomeraciones de Ni en el límite de detección del difractómetro, podemos asumir que el dopaje del Ni en la red del ZnO fue efectivo. Por otro lado, dado que no se observan corrimientos significativos en la ubicación de los picos de los difractogramas y que, consecuentemente, los parámetros de celda son similares entre muestras dopadas y sin dopar, podemos suponer que eso se debe a la baja cantidad de dopante y a la cercanía entre los radios iónicos del Ni^{2+} (0,69 Å) y el Zn^{2+} (0,74 Å).

3.2.2 Análisis microestructural por SEM y EDS

En la Figura 38 se muestran las imágenes de las superficies de las muestras del grupo *b* (ZN0-b, ZN2-b y ZN4-b), con distintas magnificaciones. Las tres superficies presentan una región homogénea y sin grietas en la escala, sin embargo se observa que la morfología es notablemente diferente de una muestra a la otra.

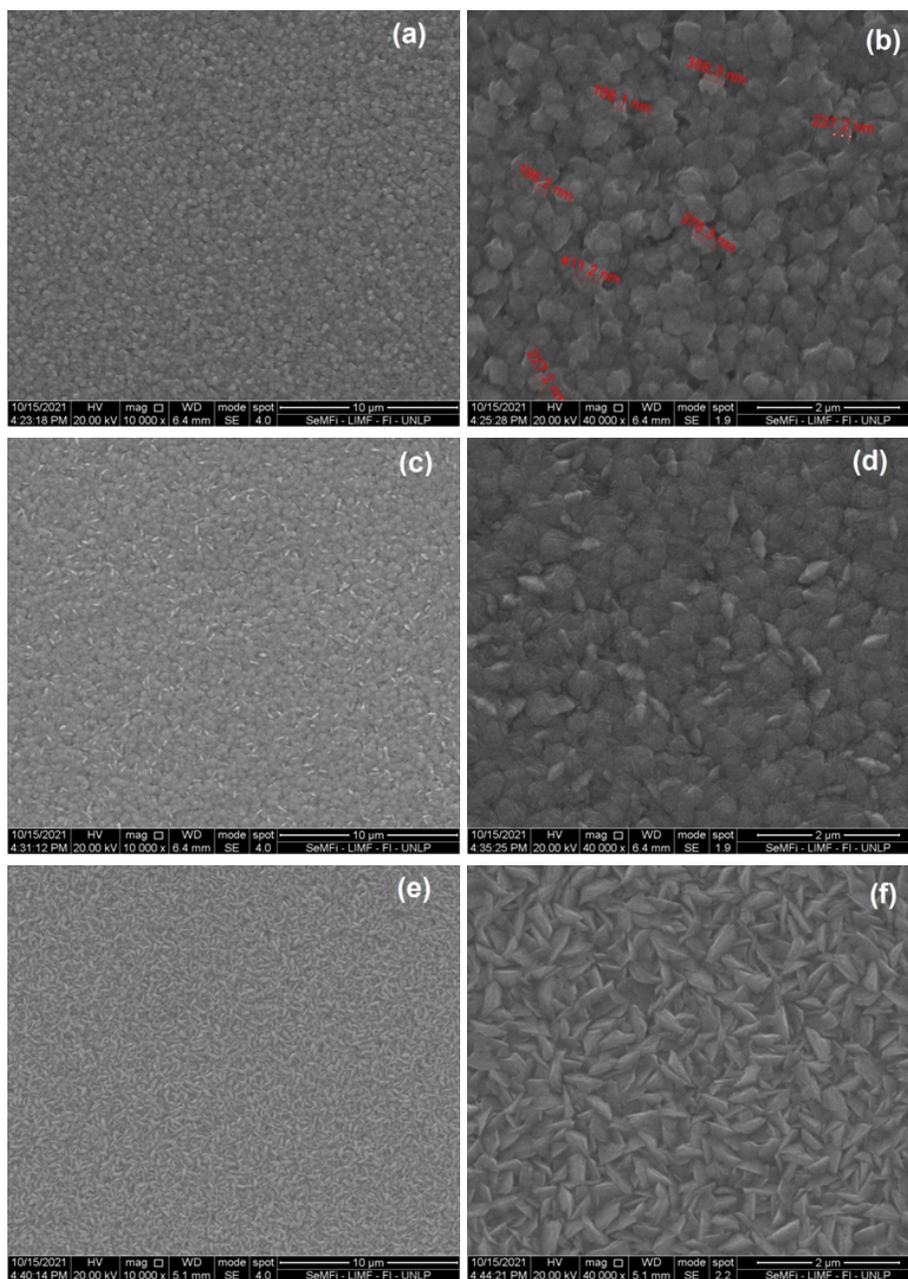


Figura 38. Imágenes SEM de las superficies de las muestras ZN0-b, ZN2-b y ZN4-b, con magnificaciones 10.000 a la izquierda ((a),(c) y (e)); y 40.000 a la derecha ((b), (d) y (f)).

A partir del análisis de las imágenes, vemos que la muestra ZN0-b (Figuras 38 (a) y (b)) presenta una morfología de granos compactados de forma homogénea y circular, dispuestos sobre el sustrato de una forma similar a la observada previamente en la muestra Z2 de la S1. En las Figuras 38 (c) y (d) se observa la superficie de la muestra ZN2-b. En este caso la morfología es diferente a la anterior. Podemos identificar un fondo homogéneo de granos compactados sobre el que se distinguen algunos granos que tienen forma lenticular, dispuestos de manera casi perpendicular y con mayor brillo respecto al fondo. Mediante la técnica EDS se corroboró que el mayor brillo de las lenticulas no se debe a una composición diferente sino que se debe a un mayor contenido de Ag. Las Figuras 38 (e) y (f) pertenecen a la muestra ZN4-b. En este caso, a comparación de los casos previos, la forma de los granos es en su mayoría lenticular y dispuestos de forma más aleatoria respecto al sustrato. Las diferentes imágenes de las muestras indicarían que el dopaje de Ni afecta la morfología, observándose una correlación entre el porcentaje de dopante y el cambio de morfología. Un resultado similar ha sido observado en el trabajo de Manni (2014), en donde se estudian films de ZnO y ZnO dopados con una concentración de 5% Ni, en condiciones similares a las de nuestro trabajo.

En la Figura 39 mostramos la composición química medida con la técnica EDS para las muestras del grupo *b*. En la Tabla 12 se muestran las composiciones de Zn y Ni de las muestras, y se destaca que el porcentaje de Zn es mucho mayor al de Ni. Además, se midieron las especies de los compuestos del sustrato (Ca=2% y O=52% en promedio) y la deposición metálica (Ag<2% en promedio).

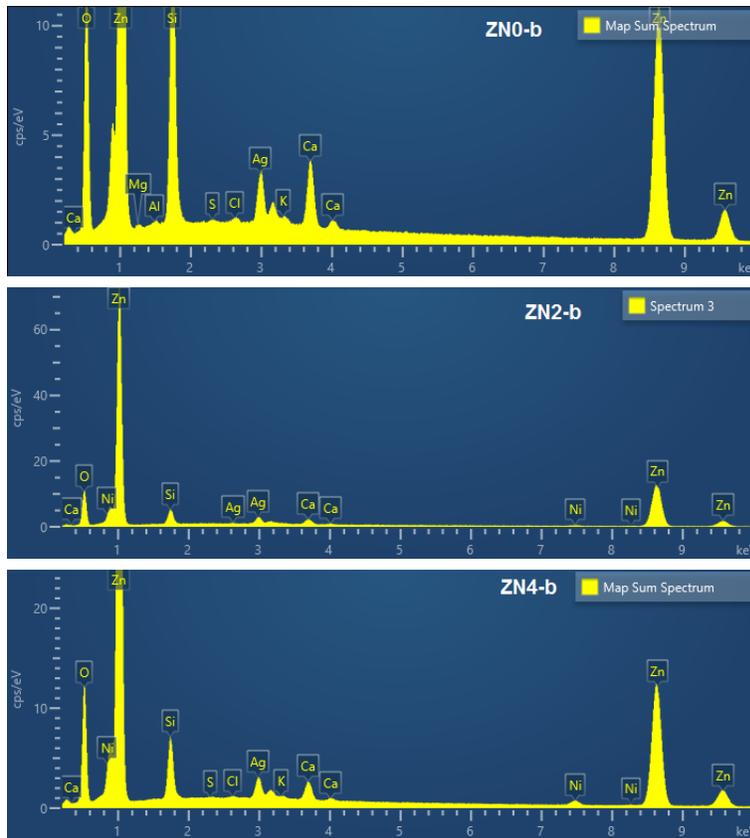


Figura 39. Espectros medidos por EDS.

Muestra	%at Zn	%at Ni
ZN0-b	31	0,0
ZN2-b	40	0,3
ZN4-b	38	0,7

Tabla 12. Composición de Zn y Ni determinada por EDS.

En la Figura 40 se muestran las imágenes SEM de las secciones transversales de las muestras sin dopar ZN0-a, ZN0-b; y las muestras con dopaje de Ni al 4 %at: ZN4-a y ZN4-b. Podemos observar una diferencia de espesores entre las muestras, indicando que aquellas a las que se les aplicó mayor cantidad de solución tuvieron un espesor mayor. En la Tabla 13 se presentan los valores de los espesores locales medidos con SEM.

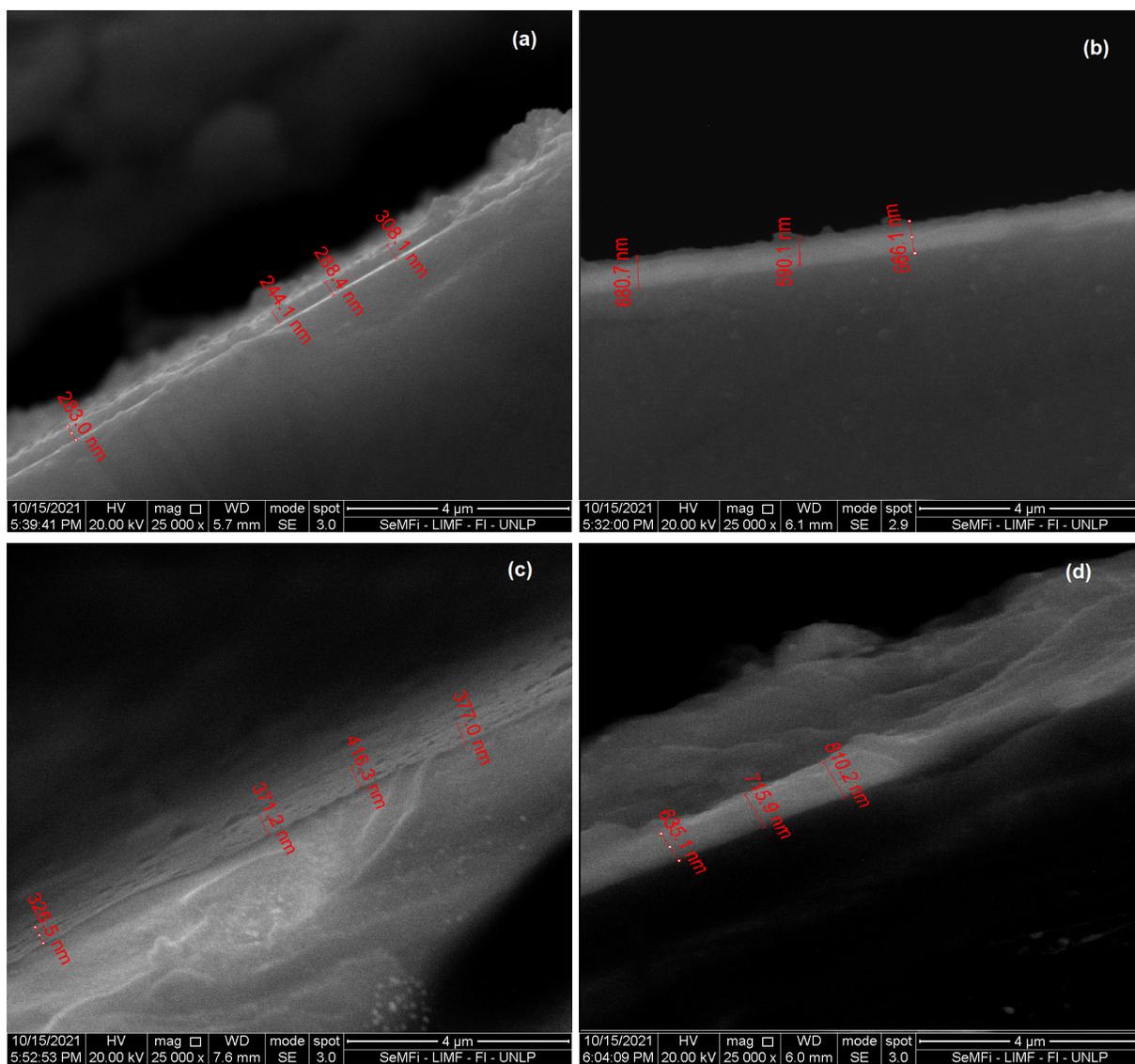


Figura 40. Espesores tomados con SEM para las muestras ZN0-a (a), ZN0-b (b), ZN4-a (c) y ZN4-b (d).

Muestra	Espesor promedio de imagen (μm)
ZN0-a	0,28 (2)
ZN0-b	0,61 (2)
ZN4-a	0,24 (2)
ZN4-b	0,72 (2)

Tabla 13. Espesores locales a partir de la técnica SEM.

3.2.3 Análisis de transmitancia UV-Visible

En la Figura 41 se muestran los espectros de transmitancia de las muestras de la S2. La transmisión óptica de los films se observa entre los 350-1000 nm, con un porcentaje superior al 40%. Para las muestras del grupo *b* se observa una menor transmisión en el salto a 400 nm (de ~45-60%), mientras que en el grupo *a* las muestras dopadas tienen un menor porcentaje de transmisión (~70-90%).

En comparación con los resultados de la S1, se observa que la longitud de onda del salto de transmisión observada es similar (en 380-400 nm). Por otra parte, para el grupo *b* en la S2, el cual se conforma de muestras con mayor espesor, podemos observar un porcentaje de transmisión similar al de la S1 a partir de los 600 nm. Por lo tanto, teniendo en cuenta que los espesores observados por SEM en la S2 fueron considerablemente menores a los medidos en la S1, esto indica que en la S2, los films tienen una transmisión por unidad de longitud considerablemente menor en el seno del material (o sea, mayor coeficiente de atenuación en los términos de la ley de Lambert-Beer (Hecht, 2016)). Esto se puede adjudicar a una mayor porosidad (observada por SEM), la cual dispersa más luz incidente.

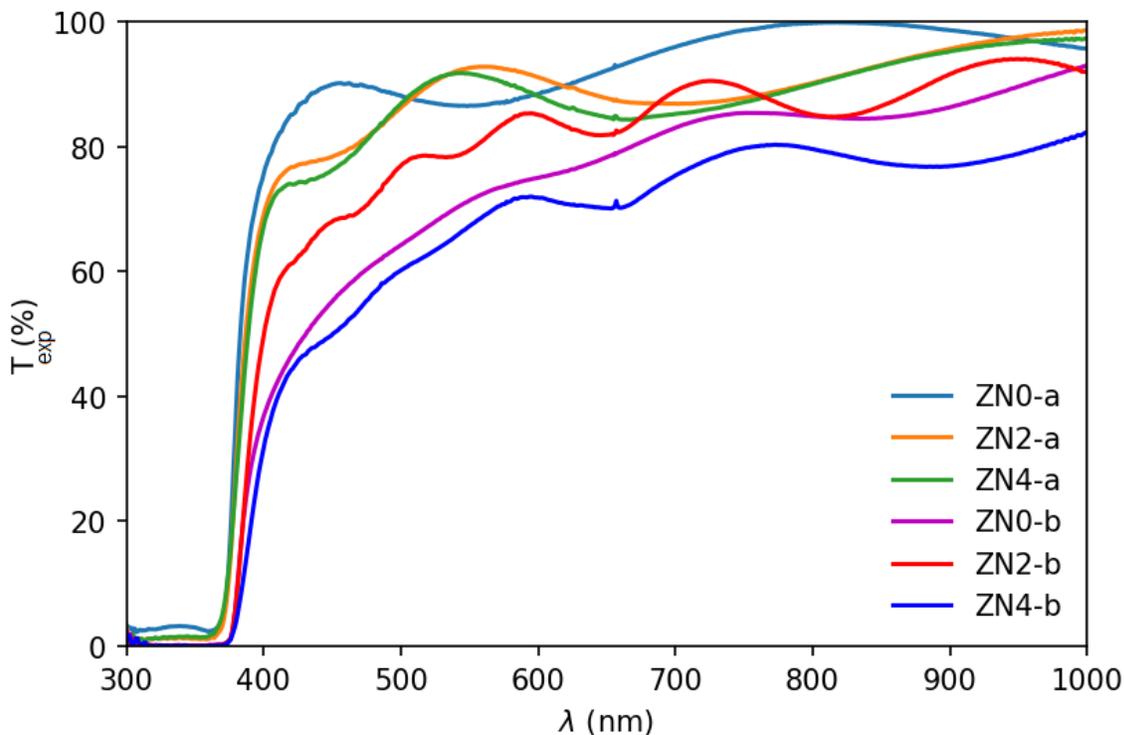


Figura 41. Espectros de transmitancia del grupo S2.

En la Tabla 14 se presentan los resultados de los espesores y los índices de refracción de las muestras determinados con el método de las envolventes. En este caso se observó una diferencia de espesores debido a la cantidad nominal de solución usada: las muestras que fabricamos con mayor cantidad de solución crecieron dando lugar a films más gruesos. Estos resultados están de acuerdo con el presentado previamente con la técnica SEM (para la muestra ZN0-a: 0,28 μm , ZN0-b: 0,61 μm).

Muestra	Espesor d (μm)	Índice n
ZN0-a	0,30 (1)	1.87 (1)
ZN2-a	0,29 (3)	1.92 (1)
ZN4-a	0,29 (3)	1.99 (1)
ZN0-b	0,68 (2)	1.78 (1)
ZN2-b	0,95 (10)	1.82 (1)
ZN4-b	0,70 (2)	1.88 (1)

Tabla 14. Espesores e índices de refracción de las muestras de la serie 2.

En la Figura 42 se muestran las extrapolaciones del plot de T_{auc} para determinar la energía de band gap (E_g). En la Tabla 15 se presentan los valores de la energía E_g obtenidos con esta técnica. Como puede observarse, la energía es mayor para las muestras sin dopar, y menor para las muestras de 4% Ni, en ambos grupos, con una diferencia máxima de 5,2%. De esta forma, podemos inferir que la incorporación de Ni al sistema ZnO afecta levemente el valor de band gap. Más adelante compararemos estos resultados con el gap predicho mediante simulaciones computacionales.

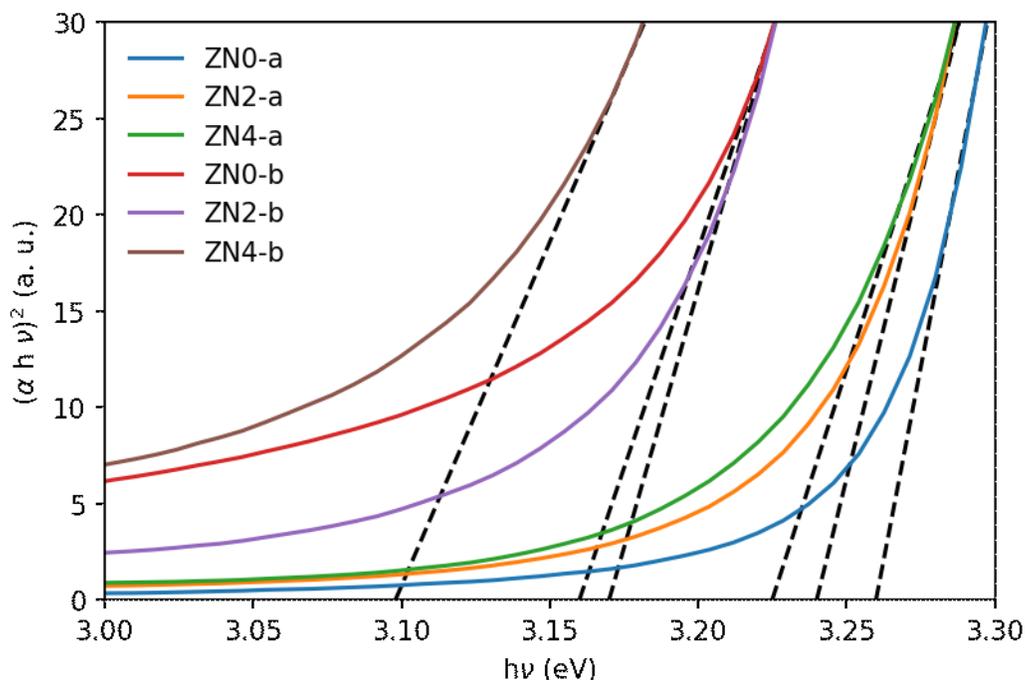


Figura 42. Gráfico del método de Tauc para obtener la energía E_g .

Muestra	E_g (eV)
ZN0-a	3,26 (1)
ZN2-a	3,24 (1)
ZN4-a	3,22 (1)
ZN0-b	3,17 (1)
ZN2-b	3,16 (1)
ZN4-b	3,09 (1)

Tabla 15. Energía de gap de las muestras de la serie 2.

En comparación con la S1, podemos ver que el valor de E_g para la muestra ZN0-b se acerca al valor de E_g medido en la S1. Por otro lado, para la muestra ZN0-a la E_g es mayor, con una diferencia menor a 3% respecto a S1. Si bien estos valores se encuentran dentro de lo reportado en la literatura (Znaidi, 2010), esta diferencia se puede deber a condiciones experimentales no controladas durante la fabricación de los films.

Respecto al cambio en la E_g debido al dopaje de Ni, en la literatura se encuentran dos tendencias. Se ha reportado que el dopaje de Ni aumenta ($< 5\%$) la energía del gap, atribuyendo este incremento a la interacción de intercambio de los espines (sp-d) entre la banda de electrones y el espín localizado de los iones de los metales de transición (Yan, 2011; Rouchdi, 2017). En contraste, se ha reportado que el gap disminuye ($< 3-13\%$) con la incorporación de Ni al sistema ZnO, atribuyéndose esta reducción a la incorporación de los estados del Ni al fondo de la banda de valencia (Alsaad, 2020; Das, 2013; Rajeh, 2016). Si bien, en nuestro trabajo encontramos una correlación entre la disminución del gap y el aumento de dopaje de Ni, como se mencionó previamente, esto no nos permite asegurar una dependencia.

En la Figura 43 se presentan los espectros simulados y se los compara con los experimentales para el grupo *a* (izq) y el grupo *b* (der.) de la S2. Podemos apreciar una buena correspondencia de la amplitud y las longitudes de onda de las oscilaciones entre las medidas y las simulaciones. Para el grupo *a*, se aprecia un buen acuerdo con la fase para las muestras ZN2-a y ZN4-a. Sin embargo, no se aprecia el mismo nivel de acuerdo con la fase para la muestra ZN0-a ni para el grupo *b*, llegando en estos casos incluso a estar en contrafase los espectros simulados y los experimentales. Por otro lado, observamos que los espectros experimentales presentan un porcentaje menor de transmisión en comparación a las simulaciones. Como se mencionó al analizar la S1, esta diferencia se debe a que la simulación responde a un modelo que utilizó la forma de $\alpha(\lambda)$ dada por la expresión 2.9.

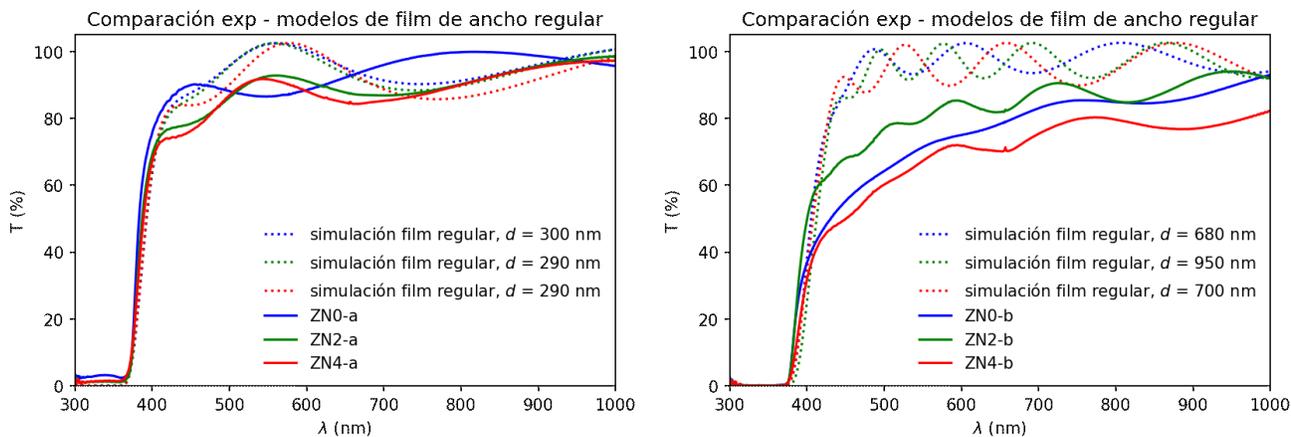


Figura 43. Espectros de la S2 junto a la simulación de la función de transmitancia $T(n, \alpha, d)$. Grupo *a* (izq.) y grupo *b* (der.).

Como último análisis en la simulación, se evaluó el efecto de la incerteza en los espesores y los índices de refracción en las simulaciones, en forma análoga a como se lo hizo con la S1. En la Figura 44 se muestra este resultado para las muestras ZN2-b y ZN4-b, ya que son muestras con mayores y menores dispersiones en el espesor respectivamente. Como podemos observar, en la Figura 44 las incertezas afectan la fase de las oscilaciones, pudiendo generar un patrón de interferencia en contrafase. En estos casos, no se aprecia un buen acuerdo para la fase en la comparación entre simulación y espectro experimental, ya que los espectros se encuentran mayoritariamente en contrafase. Como se mencionó previamente, este procedimiento de comparación entre simulación y medida se podría explorar para refinar los parámetros del modelo y reducir las incertezas en los espesores.

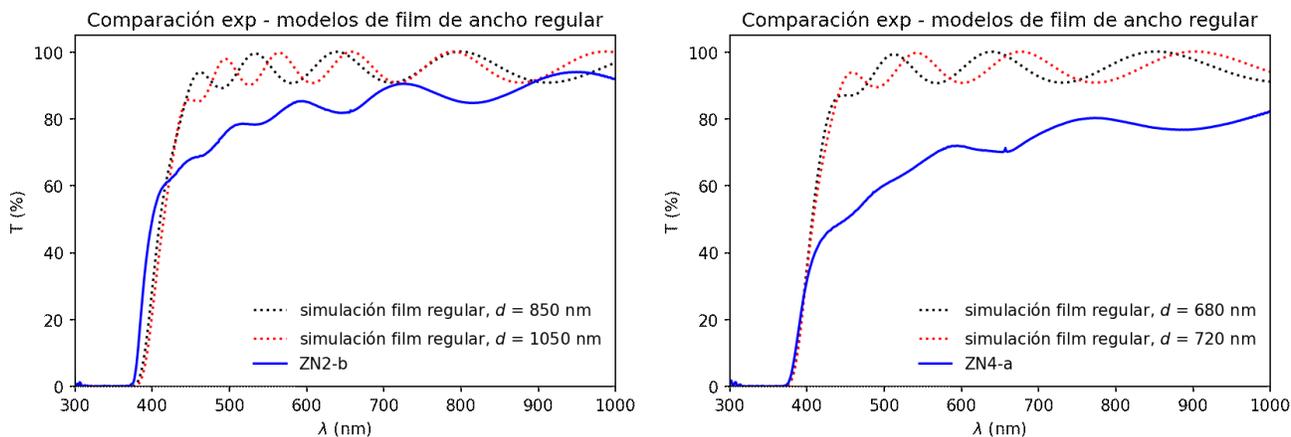


Figura 44. Espectros simulados en los márgenes de error junto a los espectros de ZN2-b y ZN4-b.

3.2.4 Resistividad

Para las determinaciones de resistividad utilizamos medidas de resistencia y los espesores determinados por el método de las envolventes ya que los espesores medidos con SEM son del mismo orden. En la Tabla 16 se presentan los resultados para los grupos a y b de la S2. En este caso observamos un comportamiento distinto al visto en la S1, en donde los valores de resistividad son mucho menores (en promedio $0,2 \Omega \text{ cm}$) y presentaban variaciones leves ($0,4 \Omega \text{ cm}$ aprox.). En la S2 podemos observar que el grupo a presenta valores de resistividad elevados (fuera de la escala, f.e.), mientras que en el grupo b la resistividad se encuentra dentro del intervalo $40\text{-}1000 (\Omega \text{ cm})$, y

aumenta con el dopaje. Los elevados valores de resistividad del grupo *a* se asocian a sus espesores delgados (Bouزيد, 2009).

En el caso del grupo *b* vemos que, aunque los espesores fueron semejantes para las muestras ZN0-b y ZN4-b, sus valores de resistividad tienen una diferencia de $\sim 10^3$ (Ωcm). Esto puede deberse a que, como vimos con el análisis SEM, la incorporación de Ni afecta la morfología de los films, pudiendo influir en el transporte de los portadores de carga.

Muestra	Resistividad (Ωcm)
ZN0-a	f.e.
ZN2-a	f.e.
ZN4-a	f.e.
ZN0-b	40 (1)
ZN2-b	210 (5)
ZN4-b	998 (10)

Tabla 16. Valores de resistividad para las 6 muestras de la serie 2.

A continuación, vamos a hacer un análisis general de la relación entre la textura, el espesor y la resistividad en las dos series. En la Figura 45 presentamos la resistividad en función del espesor y en función del TC (100) para los films de S1 y S2. Observamos que en general la resistividad es menor para la textura (100) en la S1 (a excepción de la Z6), mientras que en la S2 hay una mayor dispersión de esta relación. Aunque en términos generales en la literatura la textura no determinaría la resistividad (Bouزيد, 2009; Fanni, 2014), para nuestras condiciones experimentales se observó menor resistividad para una orientación preferencial (100).

En el caso de la relación resistividad-espesor, podemos ver que para valores menores a 300 nm, la resistividad queda fuera de escala, mientras que para espesores mayores la resistividad se mantuvo en el intervalo 0-1000 Ωcm . Además, para espesores mayores a 0,7 μm la resistividad tiene el mismo orden de magnitud, observando que a menor espesor, éste se vuelve más relevante en la resistividad.

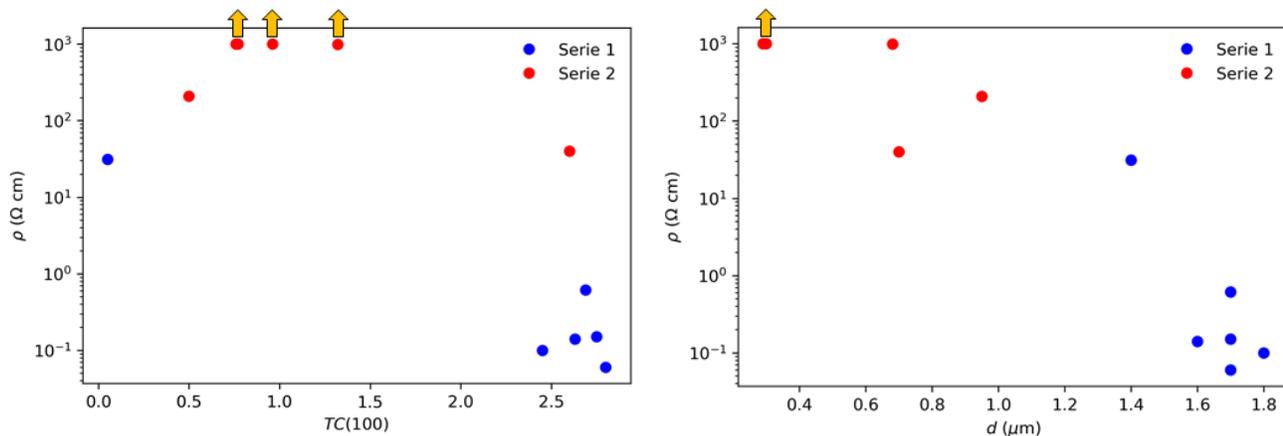


Figura 45. Resistividad en función del TC (100) (izq.) y en función del espesor (der.) para ambas series.

Finalmente, podemos decir sobre la S2 que los films de ZnO y ZnO:Ni presentaron dos tipos de espesores: “finos”, del orden de 300 nm, y “gruesos”, del orden de 700-900 nm. Estos films tuvieron una buena transparencia en el rango visible e infrarrojo. A su vez, medimos distintas texturas y se observó que el Ni afecta a la morfología.

Para sintetizar los resultados de ambas series, se pudo observar que la S1 y la S2 tienen diferencias sustanciales: los films correspondientes a la S1 tienen menor absorción, mayor conductividad eléctrica, mayor espesor y textura (100) predominante, mientras que aquellos de la S2 poseen mayor absorción, menor conductividad eléctrica, menor espesor y texturas menos definidas. Entendemos que estas diferencias se deben a condiciones de fabricación no controladas en el actual trabajo, tales como el caudal de deposición y la velocidad de flujo. Las mismas se prevén estudiar en futuros trabajos. Por otro lado, si bien para nuestras condiciones experimentales predomina la orientación (100) cuando disminuye la absorción y la resistividad, todas estas características se pueden corresponder con un crecimiento más ordenado del material, resultando en un material más denso. En este sentido, la morfología, que depende de la concentración de Ni en los casos dopados, puede ser un factor influyente, ya que una muestra menos densa (o más porosa) será más opaca por la dispersión de luz y de mayor resistividad. A su vez, un mejor ordenamiento cristalino puede facilitar la conformación de mayores espesores.

3.2.5 Análisis computacional

En la Figura 46 se muestra el esquema de las superceldas obtenidas a partir del cálculo con DFT, tanto del caso sin dopar ZnO como con el dopaje sustitucional de un átomo de Zn por uno de Ni (ZnO:Ni).

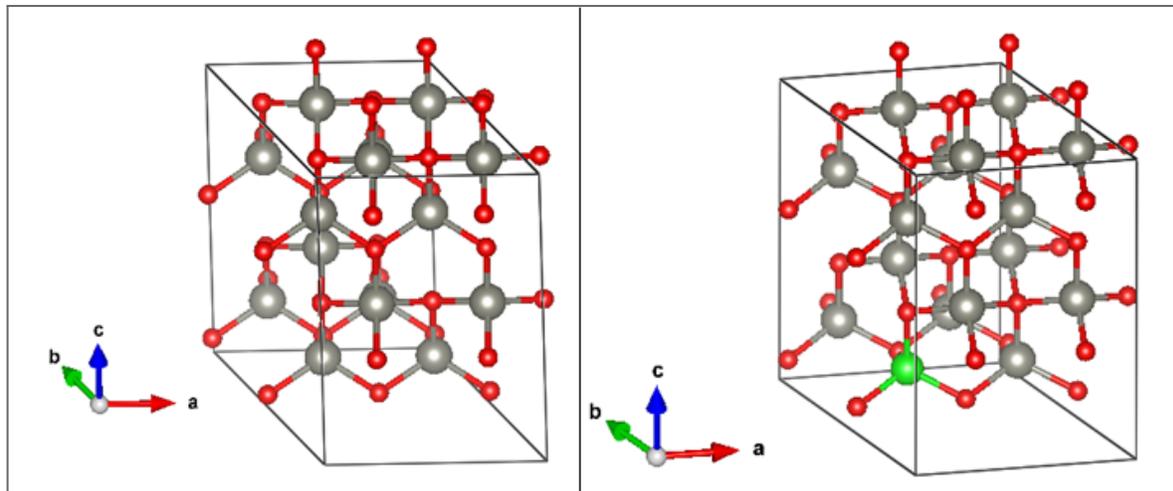


Figura 46. Estructura de la celda de ZnO (izq) y ZnO:Ni (der.).

En la Tabla 17 se comparan los valores obtenidos para las distancias entre catión-oxígeno apical y basal en los sistemas ZnO y ZnO:Ni, calculados con DFT. Se observa que la incorporación de Ni contrae levemente la estructura local tetraédrica (cambio en las longitudes de enlaces menor a 2%).

Sistema	catión-O apical (Å)	catión-O Basal (Å)
ZnO	2.001	1.997
ZnO:Ni	1.984	1.96

Tabla 17. Enlaces catión-oxígeno para los sistemas ZnO y ZnO:Ni, obtenidos con DFT.

Dado este cambio menor en los enlaces, podemos suponer que la incorporación del Ni en bajas concentraciones a la red hexagonal no producirá cambios apreciables en los parámetros de red de la

celda. En este sentido, la Tabla 18 muestra los valores de los parámetros de celda utilizados en los cálculos correspondientes al sistema ZnO:Ni con los métodos DFT y DFT+U (los cuales son los mismos que los presentados en Tabla 8), y se los compara con los valores experimentales promedio de la S2 obtenidos en este trabajo. Se puede observar que la diferencia entre modelo y medida es menor a 2% para ambos métodos.

Método	a=b (Å)	c (Å)	c/a	Volumen de celda (Å ³)
DFT	3,281	5,271	1,606	49,17
DFT+U	3,250	5,206	1,601	47,61
Experimental promedio de DRX ZnO:Ni	3,232(3)	5,181(2)	1,603	46,9(1)

Tabla 18. Parámetros de celda utilizados en los sistemas dopados ZnO:Ni, junto a los valores experimentales.

En la Figura 47 se muestran las DOS para el sistema puro y dopado obtenidas con los métodos DFT y DFT+U. Se aprecia que la impureza Ni produce la aparición de niveles en la banda prohibida, produciendo un sistema metálico. En el caso del cálculo DFT, donde el bandgap predicho es bajo (<1,25 eV), estos niveles de impureza ocupan el intervalo de energías entre las bandas de valencia y de conducción. La incorporación del potencial U distancia las bandas de valencia y conducción, produciendo un bandgap cercano al experimental (3,18 eV). Dentro de este bandgap permanecen los niveles de impureza, los cuales se deben a los orbitales *d* del Ni. Es decir, que el aumento del band gap por incorporación del U hace que los niveles de impureza queden más distinguibles, como bandas estrechas localizadas cerca del centro de lo que previo al dopaje era el band gap. En la Figura 48 mostramos la proyección de la DOS del orbital 3d del Ni para mostrar mejor este resultado.

Un comportamiento similar se encuentra en el trabajo de Rouchid (2017), en donde se analizó el sistema ZnO:Ni con porcentajes 2, 4 y 6 %at, con la teoría DFT. Al igual que en nuestro trabajo, se muestra que en la DOS del sistema la incorporación de Ni agrega niveles en la banda prohibida, obteniendo un comportamiento metálico.

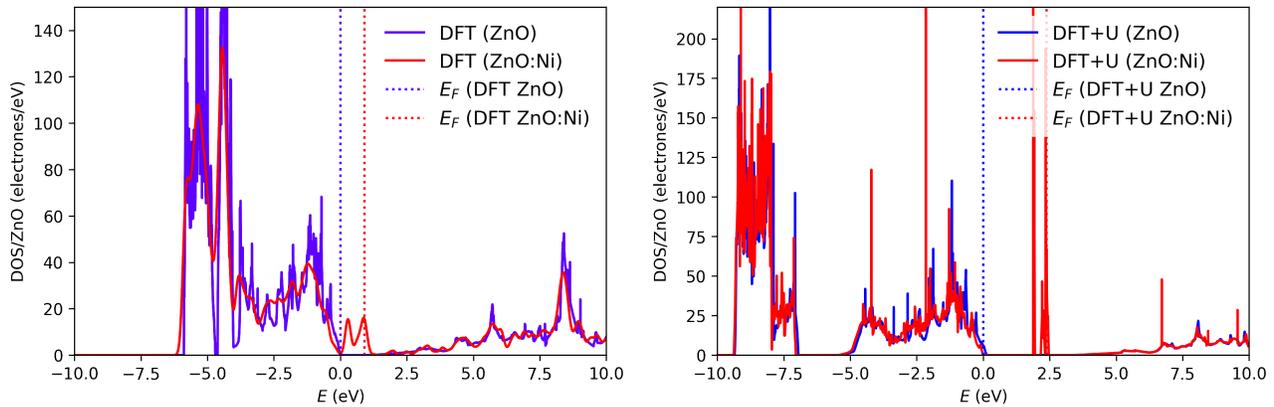


Figura 47. Densidades de estados para los sistemas ZnO y ZnO:Ni calculados con DFT (izq.) y DFT+U (der.).

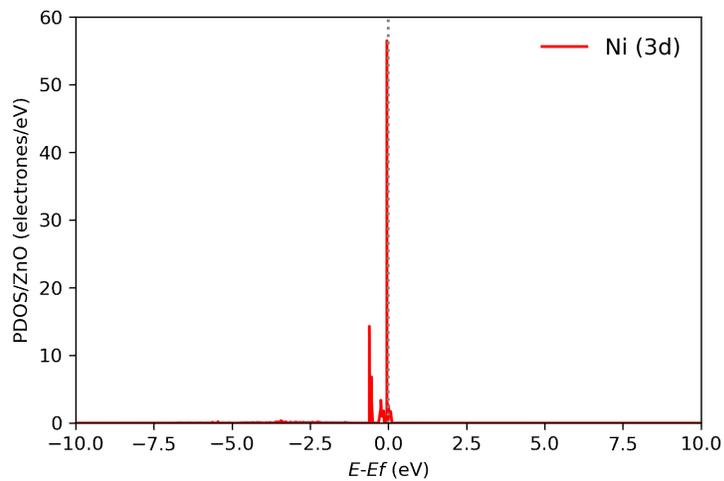


Figura 48. Proyección de estados del orbital 3d del Ni.

Por otro lado, en nuestros cálculos evaluamos la incorporación de dos electrones en la estructura, previendo que el Ni es una impureza nominalmente doble aceptora y que en la práctica el sistema puede proveer estas cargas. En la Tabla 19 se muestran los valores de la energía de gap para los sistemas dopados con los dos electrones (ZnO:Ni +2e⁻) calculados con DFT y DFT+U. Nuevamente, las correcciones dadas por el potencial de Hubbard aumentan la distancia energética entre los estados en la banda de valencia y los de la banda de conducción. En este caso, observamos que el sistema tiene un comportamiento más cercano al del ZnO, dado que el Ni con los dos electrones tiene una configuración electrónica equivalente al del Zn que sustituyó en la estructura. La energía E_g del sistema ZnO:Ni +2e⁻ presenta un aumento (menor a 7%) respecto al sistema ZnO.

Método	E_g (eV)
DFT	1,30
DFT+U	3,40
Experimental ZnO:Ni (2%at)	3,24 (a); 3,16 (b)
Experimental ZnO:Ni (4%at)	3,22 (a); 3,09 (b)

Tabla 19. Energía de gap para ZnO:Ni +2e- y los resultados experimentales.

En la Figura 49 mostramos las DOS del sistema ZnO:Ni + 2e- obtenidas con DFT y DFT+U. Observamos que la corrección dada por U aumenta el bandgap y ubica los niveles de impureza del Ni en el borde inferior de la banda de conducción. Es decir, que el sistema acepta los dos electrones con energías más cercanas a los electrones de conducción.

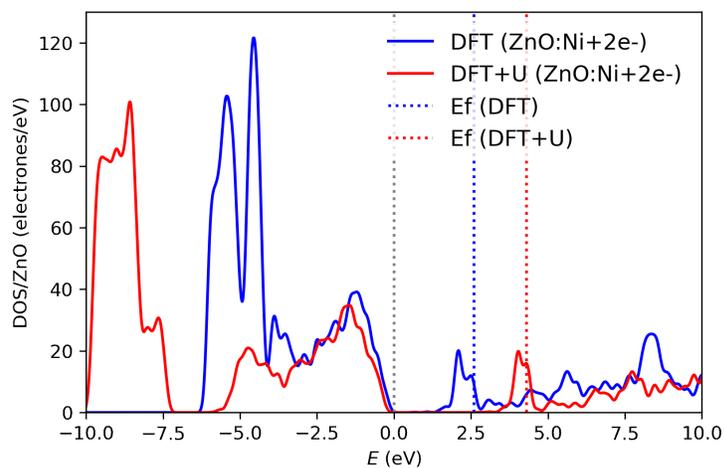


Figura 49. Densidades de estados para los sistemas ZnO:Ni+2e- calculadas con DFT y DFT+U.

Para mostrar este efecto de corrimiento de los niveles de impureza, en la Figura 50 mostramos la superposición de la DOS de los sistemas dopados obtenidas con DFT+U. Podemos observar que la DOS del sistema ZnO:Ni es más cercana a la de un semiconductor tipo p, es decir aceptor: con los niveles de impureza más cercanos al tope de la banda de valencia. En cambio, al agregar los dos electrones la DOS empieza a ser la de un semiconductor tipo n, o sea donador: con los niveles de impureza en el fondo de la banda de conducción.

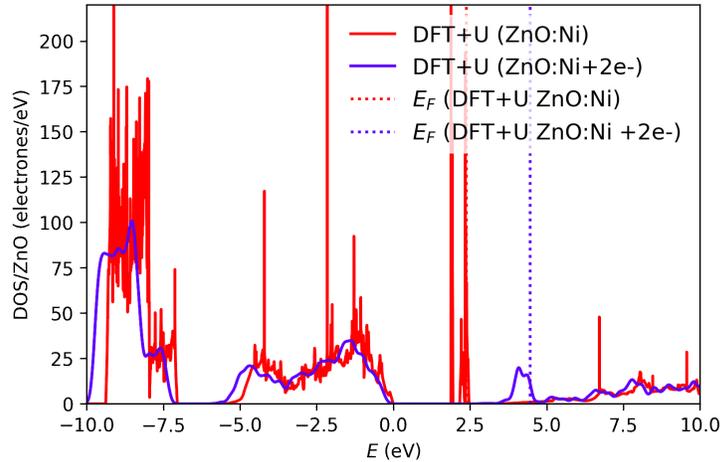


Figura 50. Superposición de la DOS del sistema ZnO:Ni y ZnO:Ni +2e-, calculadas con DFT+U.

Similar efecto se distingue a través de las DOS calculadas con DFT. En la Figura 51 mostramos la superposición de estas DOS, donde podemos observar que al agregar los 2e- el sistema presenta un aspecto semejante al sistema ZnO:Ni, pero existe un corrimiento de los niveles de impureza al fondo de la banda de conducción. Este leve cambio se debe a que la adición de los 2e- produce la ocupación de más niveles electrónicos en el sistema, o lo que es similar, un corrimiento del nivel de Fermi a energías superiores.

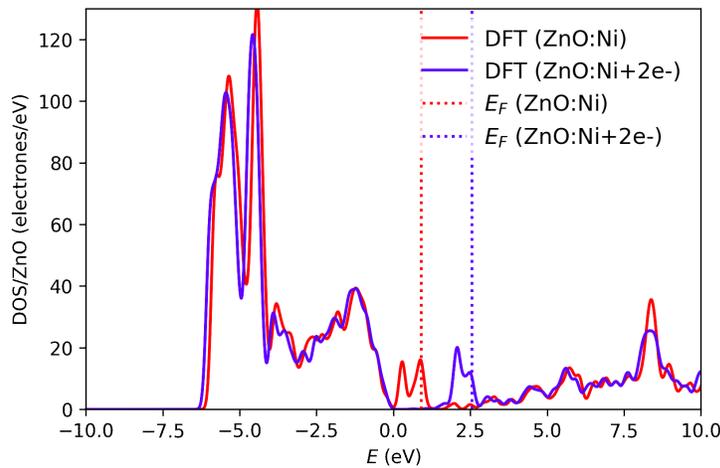


Figura 51. Superposición de la DOS del sistema ZnO:Ni y ZnO:Ni +2e-, calculadas con DFT.

Como mencionamos, los niveles que se cubren se deben mayormente a la impureza, aunque simultáneamente se observa que comienzan a integrarse estos niveles al fondo de la banda de conducción. Es decir, que suceden dos fenómenos. Por un lado, el sistema acepta los 2e-, incorporándolos al orbital *d* del Ni, el cual los necesita para asemejarse al Zn que vino a sustituir en

la estructura. Por otro lado, el sistema desplaza estos niveles hacia energías más altas, produciendo que estos $2e^-$ incorporados pasen a tener un pequeño grado de deslocalización. Esto es, los estados de impureza coinciden en energía con los de la banda de conducción (que previamente se debían al átomos Zn y O), por lo que un electrón que ocupe estos estados puede interpretarse con que está con cierta probabilidad en ambos lugares a la vez.

Finalmente, podemos decir sobre el análisis computacional de los sistemas, que la incorporación de potenciales de Hubbard acerca los valores de E_g simulados a los resultados experimentales. Además, la incorporación de Ni en la supercelda dió como resultado una disminución de los enlaces (basal y apical) menor al 2%. Este efecto en la estructura se refleja en los valores de los parámetros de celda, los cuales encontramos que tienen una diferencia menor al 3% entre sistemas puros y dopados para los métodos DFT y DFT+U. Además, existe un acuerdo con los valores experimentales de este trabajo, con una diferencia menor a 2% para ambos métodos.

Respecto a la relación entre la energía de gap y el dopaje, encontramos que en el sistema dopado la E_g aumenta respecto del sistema puro (con DFT y DFT+ U). Previamente, los resultados experimentales con la técnica UV-Visible tuvieron una tendencia diferente: las muestras dopadas mostraron una reducción (< 5,2%) de la E_g respecto a las muestras sin dopar. Dado que esta discrepancia también se encuentra en la literatura, un posible trabajo a futuro consistirá en la búsqueda de un mejor acuerdo entre los modelos computacionales y las observaciones experimentales en la descripción de la energía de gap.

4. Conclusiones

Se lograron fabricar films de ZnO y ZnO:Ni sobre sustratos de vidrio con la técnica *sol-gel spray-pyrolysis*, usando soluciones de sales de zinc y níquel disueltas en etanol. Realizamos una serie de ZnO (S1) y una de ZnO:Ni (S2), y caracterizamos las muestras con DRX, SEM, espectroscopía UV-Visible, resistividad y se analizaron simulaciones de los sistemas con DFT.

En la S1 se obtuvieron films de ZnO sin dopar, de espesores del orden del micrón pulverizando menos de 2 ml/cm^2 , de transparencia mayor al 80% en el rango 400-1000 nm, alcanzando una baja resistividad, con una textura preferencial (100) poco habitual en la literatura y de microestructura homogénea. En la S2 fabricamos films de ZnO y ZnO:Ni con dos tipos de espesores, de ~300 nm y ~800 nm. Los films tuvieron una buena transparencia en el rango visible e infrarrojo y una baja resistividad. A su vez, medimos distintas texturas y se observó una correlación entre el contenido de Ni y la morfología. Respecto al análisis con las simulaciones de los espectros de transmitancia, se encontró que en general el modelo tiene un buen acuerdo con los espectros experimentales. Como trabajo a futuro, se podría estudiar la forma funcional de la absorción que sea compatible con los espectros experimentales.

A partir de los resultados globales, se pudo observar que la S1 y la S2 tienen diferencias sustanciales que corresponden con un ordenamiento más compacto y ordenado para la S1. El origen de estas diferencias se estudiará en trabajos futuros controlando otras condiciones de fabricación como por ejemplo el caudal de deposición y la velocidad de flujo. Para el desarrollo de materiales de aplicación en opto-electrónica se apuntará a obtener las características obtenidas en la S1.

Respecto al análisis computacional de los sistemas, observamos que la incorporación de potenciales de Hubbard en el método DFT+U acerca los valores de E_g simulados a los resultados experimentales para ambas series. Además, la incorporación de Ni en el sistema ZnO no afectó la distancia de enlace entre átomos de manera significativa, por lo que puede asumirse que para bajas concentraciones de dopante Ni, los parámetros de celda resultaron semejantes a las de la estructura sin dopar, tendencia que también se observó experimentalmente. Respecto a la relación entre la energía de gap y el dopaje, encontramos que en el sistema dopado la E_g aumenta respecto del sistema puro con DFT y DFT+U. Aunque, los resultados experimentales con la técnica UV-Visible fueron diferentes (disminuye el gap con el aumento de dopaje de Ni), en la literatura se encuentran ambas tendencias. Por lo que, considerando que los acuerdos hallados entre el método DFT y los resultados experimentales en este trabajo fueron muy positivos, una tarea a futuro consistirá en mejoras a los modelos para la búsqueda de un mayor acercamiento a la energía de gap experimental.

Anexo

Teoría del funcional de la densidad

Ecuación de Schrödinger

Consideremos una estructura de N electrones, que interactúan entre sí y se encuentran bajo un potencial externo $V(r)$. El Hamiltoniano está expresado como:

$$H_{tot} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i^N V(r_i) \quad (\text{A.1})$$

El primer término pertenece a la energía cinética de los electrones, siendo r_i el conjunto de sus coordenadas. El segundo término pertenece a la interacción coulombiana, donde p_i es momento y e es la carga. El último término se refiere al potencial externo $V(r)$, que está expresado por

$$V(r_i) = - \sum_A \frac{Z_A e^2}{|R_A - r_i|} \quad (\text{A.2})$$

donde Z_A es el número atómico y R_A el radio atómico.

Luego, el problema se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger para N electrones,

$$H \psi_n(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_n \psi_n(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{A.3})$$

donde ψ es la función de onda de la estructura que depende de las coordenadas r_1, r_2, \dots, r_N de los N electrones y el autovalor de energía E_n . Una solución para determinar el estado fundamental se logra aplicando el método DFT, donde el objetivo es encontrar la densidad electrónica $\rho(r)$, la cual se define como:

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{A.4})$$

Teoremas de Hohenberg-Kohn

El método DFT se fundamenta en los teoremas de Hohenberg-Kohn, quienes demostraron que para el estado fundamental existe una relación unívoca entre el potencial externo $v(r)$ y la densidad electrónica $\rho(r)$. Es decir, que la densidad electrónica en el estado fundamental incluye toda la información de un sistema electrónico (Jimenez Meza, 2018). La densidad electrónica de prueba $\rho'(r)$ debe cumplir,

$$\int \rho'(r) dr = N \quad (\text{A.5})$$

donde N simboliza el número de electrones de un sistema. Además,

$$E[\rho'(r)] \geq E_0 \quad (\text{A.6})$$

donde $E[\rho'(r)]$ se define como,

$$E[\rho'(r)] = F[\rho'(r)] + \int \rho'(r)v(r)dr \quad (\text{A.7})$$

y $F[\rho'(r)]$ corresponde a,

$$F[\rho'(r)] = \langle \psi[r] | T + U | \psi[r] \rangle \quad (\text{A.8})$$

siendo $\psi[\rho'(r)]$ el estado fundamental con $\rho'(r)$ la densidad de prueba, T la energía cinética y U la energía de interacción electrón-electrón. Cabe destacar, que la densidad electrónica del estado

fundamental minimiza el funcional de energía $E[\rho(r)]$. Finalmente si se desea determinar la energía de una sistema en función de la densidad de electrónica del sistema $E = E[\rho(r)]$ donde,

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] \quad (A.9)$$

Siendo $T[\rho(r)]$ la energía cinética, $U[\rho(r)]$ la energía de interacción coulombiana y $E_{ext}[\rho(r)]$ la energía debido a la carga en el núcleo.

Ecuación de Kohn-Sham

Una aproximación de la energía de un conjunto de N electrones interactuantes, es la desarrollada por Kohn y Sham (KS), la cual consiste en una suma de contribuciones de la energía del sistema y un término de energía de correlación,

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (A.10)$$

donde $T[\rho(r)]$ corresponde a la energía cinética de N partículas independientes con igual densidad que los electrones. Por otro lado $E_H[\rho(r)]$ se define como la energía de Hartree,

$$E_H = \int \frac{e^2 \rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' \quad (A.11)$$

y finalmente $E_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de correlación-intercambio. La densidad $\rho(r)$ que minimiza la energía se obtiene a partir de la resolución de la ecuación de autovalores de Kohn-Sham,

$$H_{KS} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (A.12)$$

De las ecuaciones de KS se pueden obtener $N' \geq N$ autofunciones $\psi_i(r)$. Por medio de estas se puede llegar a conseguir la densidad electrónica del estado fundamental,

$$\rho(r) = \sum_i^N |\rho_i(r)|^2 \quad (\text{A.13})$$

Las soluciones de (A.12) se obtienen por medio de un proceso iterativo, iniciando con una densidad $\rho_o(r)$ que facilita los potenciales de intercambio y correlación, para luego obtener los orbitales $\psi_i(r)$ de KS y finalmente obtener un nuevo valor de la densidad electrónica.

Funcionales de intercambio y correlación

La energía de intercambio y correlación se define,

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{A.14})$$

En las últimas décadas se han desarrollado diversos métodos de aproximación de la energía $E_{xc}[\rho(r)]$, tales como la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), o aproximaciones de gradientes generalizados (GGA, por sus siglas en inglés), como el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), entre otros.

En este trabajo estudiamos los sistemas utilizando el funcional PBE, que se expresa como,

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(r)] = E_x^{PBE}[\rho(r)] + E_c^{PBE}[\rho(r)] \quad (\text{A.15})$$

Donde el funcional de intercambio es E_x^{PBE} y el funcional de correlación E_c^{PBE} se desarrollan en (Perdew, 1996). El funcional PBE se relaciona con el tipo GGA y LDA, sin embargo presenta algunas mejoras asociadas a las energías de enlace, las energías atómicas, las longitudes, los ángulos de enlace, las geometrías y las propiedades dinámicas. Desde el punto de vista computacional, PBE es un método eficiente, lo que lo convierte en uno de los funcionales más utilizados (Jimenez Meza, 2018).

Bibliografía

- Ali, M. Y., Khan, M. K. R., Karim, A. M. M. T., Rahman, M. M., & Kamruzzaman, M. (2020). *Effect of Ni doping on structure, morphology and opto-transport properties of spray pyrolysed ZnO nano-fiber*. *Heliyon*, 6(3), e03588. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03588
- Alsaad, 2020. *Optical, Structural, and Crystal Defects Characterizations of Dip Synthesized (Fe-Ni) Co-Doped ZnO Thin Films*. *Materials* 2020, 13, 1737; doi:10.3390/ma13071737
- Apaolaza, A. Tejerina, M.R., Richard D., 2020. *Experimental and ab initio study of the structural and optical properties of ZnO coatings: Performance of the DFT+U approach*. *Processing and Application of Ceramics* 14 [4] (2020) 362–371. <https://doi.org/10.2298/PAC2004362A>.
- Bashyal, K., Pyles, C. K., Afroosheh, S., Lamichhane, A., & Zayak, A. T. (2018). *Empirical optimization of DFT + U and HSE for the band structure of ZnO*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(6), 065501. doi:10.1088/1361-648x/aaa441
- Bouziid, K., Djelloul, A., Bouziid, N., & Bougdira, J. (2009). *Electrical resistivity and photoluminescence of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis*. *Physica Status Solidi (a)*, 206(1), 106–115. doi:10.1002/pssa.200824403
- C. Kittel (2005) *Introduction to Solid State Physics*, Ed. John Wiley & sons.
- Capelle, K. 2006. *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4^a, 1318-1343.
- Das, 2013. *Band Gap Tuning in ZnO Through Ni Doping via Spray Pyrolysis*. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 24, 12745–12753. <https://doi.org/10.1021/jp3126329>.
- E. Hecht, (2016) *Óptica*, Ed. Pearson.
- Falcony, C., Aguilar-Frutis, M., & García-Hipólito, M. (2018). *Spray Pyrolysis Technique; High-K Dielectric Films and Luminescent Materials: A Review*. *Micromachines*, 9(8), 414. doi:10.3390/mi9080414
- Fanni, L., Aebersold, B. A., Alexander, D. T. L., Ding, L., Morales Masis, M., Nicolay, S., & Ballif, C. (2014). *c-texture versus a-texture low pressure metalorganic chemical vapor deposition ZnO films: Lower resistivity despite smaller grain size*. *Thin Solid Films*, 565, 1–6. doi:10.1016/j.tsf.2014.06.033
- Freeman and Paul, 1979. *Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous Si*. *Phys. Rev. B* 20, 716

Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Baroni, S. (2017). *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. doi:10.1088/1361-648x/aa8f79

J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77 [18] (1996) 3865–3868.

Jimenez Meza, 2018. *Estudio teórico de Cu2O y CH3NH3PbI3: estructura electrónica y alineamiento de bandas*. Tesis de Magister. Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

Kang et al, 2013. *Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del LIMF - Facultad de Ingeniería - UNLP*. Facultad de Ingeniería, UNLP. SEDICI, UNLP.

Kirchner-Hall, N. E., Zhao, W., Xiong, Y., Timrov, I., & Dabo, I. (2021). *Extensive Benchmarking of DFT+U Calculations for Predicting Band Gaps*. *Applied Sciences*, 11(5), 2395. doi:10.3390/app11052395

Lokhande, B. ., & Uplane, M. . (2000). *Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films*. *Applied Surface Science*, 167(3-4), 243–246. doi:10.1016/s0169-4332(00)00533-x

M. Oviedo, J. F Martiarena; A, Apaolaza; F. C. Alvira, M. R. Tejerina (2020) *A low-cost mechatronic system for sol-gel spray-pyrolysis technique* 27° Congreso Argentino de Control Automático AADECA'20 Virtual. doi:10.26434/chemrxiv.13296878.v1

Mani, G. K., & Rayappan, J. B. B. (2014). *Selective detection of ammonia using spray pyrolysis deposited pure and nickel doped ZnO thin films*. *Applied Surface Science*, 311, 405–412. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.075

Marchi, M. C. (2001). *Estudio de la transición SOL-GEL y de la estructura de geles de titania con sondas fotofísicas*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3311_Marchi.pdf

Medvedev, M. G., Bushmarinov, I. S., Sun, J., Perdew, J. P., & Lyssenko, K. A. (2017). *Density functional theory is straying from the path toward the exact functional*. *Science*, 355(6320), 49–52. doi:10.1126/science.aah5975

M. J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze, G.-M. The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table *Rignanese Computer Physics Communications* 226, 39-54 (2018) 10.1016/j.cpc.2018.01.012 arxiv preprint.

Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R. C. ., & Vilarinho, P. (2004). *Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. Surface and Coatings Technology*, 180-181, 659–662. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.112

Pérez Romero A., 2019. *Modelo De Hubbard Extendido Para Fermiones Con Tres Grados De Libertad Internos*. Depto de Física de la Universidad de Colombia, Bogotá.

R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures*, second edition. Interscience Publishers, New York, 1963.

RAJEH, S., BARHOUMI, A., MHAMDI, A., LEROY, G., DUPONCHEL, B., AMLOUK, M., & GUERMAZI, S. (2016). *Structural, morphological, optical and opto-thermal properties of Ni-doped ZnO thin films using spray pyrolysis chemical technique. Bulletin of Materials Science*, 39(1), 177–186. doi:10.1007/s12034-015-1132-4

Rouchid, 2017. *SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF Ni-DOPED ZnO THIN FILMS: EXPERIMENTAL AND AB INITIO STUDY*. *Surface Review and Letters*, Vol. 24, , issue 06, 1-10.

S. Gražulis, A. Daškevic, A. Merkys, D. Chateigner, ~ L. Lutterotti, M. Quirós, N.R. Serebryanaya, P. Moeck, R.T. Downs, A. Le Bail, “Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration”, *Nucleic Acids Res.*, 40 [Database issue] (2012) D420–D427.

Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2016). *Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. Thin Solid Films*, 605, 2–19. doi:10.1016/j.tsf.2015.12.064

Swanepoel, R. (1983). *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12), 1214–1222. doi:10.1088/0022-3735/16/12/023

Tauc, 1968. *OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS Ge AND Si. Mat. Res. Bull. Vol. 3, pp. 37-46.*

Yan, X., Hu, D., Li, H., Li, L., Chong, X., & Wang, Y. (2011). *Nanostructure and optical properties of M doped ZnO (M=Ni, Mn) thin films prepared by sol-gel process. Physica B: Condensed Matter*, 406(20), 3956–3962. doi:10.1016/j.physb.2011.07.037

Yildiz, A., Kayhan, B., Yurduguzel, B., Rambu, A. P., Iacomi, F., & Simon, S. (2011). *Ni doping effect on electrical conductivity of ZnO nanocrystalline thin films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22(9), 1473–1478. doi:10.1007/s10854-011-0332-y

Znaidi, L. (2010). *Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 18–30. doi:10.1016/j.mseb.2010.07.001