



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

TRABAJO DE FIN DE GRADO

**ELABORACIÓN DE CAPAS
DELGADAS
SEMICONDUCTORAS BASADAS
EN ÓXIDOS METÁLICOS
UTILIZADAS EN CÉLULAS
FOTOVOLTAICAS**

AUTOR

Casas Jiménez, Esperanza

TUTORES

Reyes Tolosa, María Dolores
Hernández Fenollosa, María de Los Ángeles

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DEL DISEÑO

GRADO EN INGENIERÍA AEROESPACIAL
CURSO 2018 - 2019

Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a mis tutoras María Dolores Reyes Tolosa y María de Los Ángeles Hernández Fenollosa por la ayuda y el apoyo prestados, sin ellas la realización de este proyecto no habría sido posible. Gracias por todo lo que me habéis enseñado en estos meses de trabajo y por haberme guiado a lo largo de todo el proceso.

Asimismo agradezco al Departamento de Materiales que me haya facilitado el acceso a todos los laboratorios así como el material necesario para realizar este trabajo y también al equipo de técnicos de laboratorio.

Gracias a mi familia por estar siempre ahí, apoyándome en los momentos difíciles y por animarme a seguir adelante. Vuestra paciencia y comprensión me han ayudado a llegar hasta donde estoy.

Quiero agradecer también a mis amigos, en estos años que hemos pasado juntos os habéis convertido en mi familia, habéis hecho de esta etapa una de las mejores de mi vida y no podría haber elegido a personas mejores para acompañarme a lo largo del camino.

Índice general

1. Resumen	9
2. Introducción	15
2.1. Energía Fotovoltaica	15
2.2. Nanomateriales en Fotovoltaica	17
3. Objetivos del proyecto	19
4. Alcance del proyecto	21
5. Fundamentación teórica	23
5.1. Electrodeposición como técnica de obtención de Nanomateriales	23
5.1.1. Ciclovoltametría (CV)	25
5.1.2. Cronoamperometría (ED Potenciostática)	25
5.1.3. Cronopotenciometría (ED Galvanostática)	25
5.1.4. Electrodeposición por pulsos de corriente (ED pulsos)	26
5.2. ZnO. Estructura y propiedades	26
5.3. Estructura de una célula solar	27
6. Estudio experimental	29
6.1. Limpieza de muestras	29
6.2. Celda electroquímica	30
6.3. Electrodeposición química de ZnO.	32
6.3.1. Preparación de la disolución	32
6.3.2. Ciclovoltametría (CV)	33
6.3.3. Electrodeposición Potenciostática	34
6.3.4. Electrodeposición Galvanostática	35
6.3.5. Electrodeposición mediante Pulsos de corriente	36
6.4. Electrodeposición química de ZnO dopado con In.	37
6.4.1. Preparación de la disolución	37
6.4.2. Ciclovoltametría (CV)	38
6.4.3. Electrodeposición Potenciostática	39
6.4.4. Electrodeposición Galvanostática	40
6.4.5. Electrodeposición mediante Pulsos de corriente	41



7. Análisis de resultados	43
7.1. FESEM	43
7.2. Óptica	49
7.3. Band Gap Óptico	54
8. Conclusiones	59
9. Trabajo Futuro	61
10. Material utilizado	63
11. Presupuesto	65
Bibliografía	67
12. Anexos	71
12.1. Programa Nova	71
12.2. Deposición mediante Sputtering	77

Índice de figuras

2.1. Nave espacial con paneles solares	16
5.1. Esquema del sistema electroquímico [8]	24
5.2. Gráfica de la Ciclovoltametría [37]	25
5.3. Estructura tipo wurtzita [11]	26
5.4. Estructura del ZnO [12]	27
5.5. Esquema capa transportadora de cargas	28
6.1. Configuración celda electroquímica [6]	31
6.2. Estructura cristalina visualizada mediante FESEM	31
6.3. Gráfica de la Ciclovoltametría	33
6.4. Cronoamperometría ED ZnO, -0.9 V durante 600 s	34
6.5. Cronopotenciometría ED ZnO, -2.3 mA durante 600 s	35
6.6. Gráfica de la electrodeposición por pulsos	36
6.7. Gráfica de la Ciclovoltametría	38
6.8. Cronoamperometría ED ZnO dopado con In, -1 V durante 600 s	39
6.9. Cronopotenciometría ED ZnO dopado con In, -3.5 mA durante 600 s	40
6.10. Gráfica de la electrodeposición por pulsos	41
7.1. microestructuras obtenidas por ED potencioestática	44
7.2. microestructuras obtenidas por ED galvanostática	45
7.3. microestructuras obtenidas por ED por pulsos de corriente	46
7.4. Crecimiento preferente del ZnO [24]	48
7.5. Posibles efectos de una capa delgada sobre un haz de luz incidente sobre ella [26]	49
7.6. Montaje óptico	50
7.7. Espectro de transmisión de la capa electrodepositada potencioestáticamente	51
7.8. Espectro de transmisión de la capa electrodepositada galvanostáticamente	51
7.9. Espectro de transmisión de la capa electrodepositada mediante pulsos de corriente	52
7.10. Diferencias tamaño bandgap materiales	54
7.11. Band gap ED postencioestática	55
7.12. Band gap ED galvanostática	56
7.13. Band gap ED por pulsos	56



7.14. Aumento del band gap [35]	57
12.1. Programación CV	72
12.2. Propiedades CV	72
12.3. Programación Cronoamperometría	73
12.4. Programación Cronopotenciometría	74
12.5. Programación ED por pulsos	74
12.6. Programación ED por pulsos	75
12.7. Programación ED por pulsos	75
12.8. Programación ED por pulsos	75
12.9. Principio de funcionamiento Sputtering [17]	77
12.10 Equipo de Sputtering	78

1 | Resumen

El trabajo de fin de grado que se presenta se basa en la elaboración de capas finas utilizadas en células solares con alta eficiencia. Con ello se pretende obtener células solares eficientes y que sean más económicas que las que se encuentran actualmente en el mercado. Para llevar a cabo este trabajo ha sido necesario el estudio de las distintas capas que conforman un dispositivo fotovoltaico, la experimentación para obtener dichas capas y su posterior caracterización mediante parámetros optoelectrónicos y morfológicos. Además, también se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica para encontrar la composición idónea de óxidos metálicos permitiendo así su optimización. Finalmente se ha optado por la obtención mediante electrodeposición química (ED) de capas de ZnO como material transportador de cargas del dispositivo y su posterior dopaje con Indio para mejorar sus propiedades.

Tras el análisis de los resultados ópticos obtenidos se ha concluido que la adición del Indio produce un aumento considerable de la energía del bandgap. El contenido en In en películas delgadas de ZnO disminuye la resistividad a temperatura ambiente de las películas depositadas y lo mismo ocurre con las propiedades ópticas, estas mejoran tras la adición del dopante.

En cuanto a la morfología observada mediante FESEM, esta es similar a la obtenida para películas de ZnO sin dopantes, sin embargo se observa un claro aumento del tamaño de las nanoestructuras depositadas con la adición del In y una mejora de la cristalinidad.

Los resultados obtenidos permiten la fabricación de células solares más eficientes y con mejores propiedades, lo que conlleva una disminución de la superficie requerida y por tanto una reducción del coste.

Resum

El treball de fi de grau que es presenta es basa en l'elaboració de capes fines utilitzades en cèl·lules solars amb alta eficiència. Amb això es pretén obtenir cèl·lules solars eficients i que siguin més econòmiques que les que es troben actualment en el mercat. Per a dur a terme aquest treball ha sigut necessari l'estudi de les diferents capes que conformen un dispositiu fotovoltaic, l'experimentació per a obtenir aquestes capes i la seua posterior caracterització mitjançant paràmetres optoelectrics i morfològics. A més, també s'ha dut a terme una revisió bibliogràfica per a trobar la composició idònia d'òxids metàl·lics permetent així la seua optimització. Finalment s'ha optat per l'obtenció mitjançant electrodeposició química (ED) de capes de ZnO com a material transportador de càrregues del dispositiu i el seu posterior dopatge amb In per a millorar les seues propietats.

Després de l'anàlisi dels resultats òptics obtinguts s'ha conclòs que l'addició de l'In produeix un augment considerable de l'energia del bandgap. El contingut en In en pel·lícules primes de ZnO disminueix la resistivitat a temperatura ambient de les pel·lícules depositades i a l'igual ocorre amb les propietats òptiques, aquestes milloren després de l'addició del dopant.

Quant a la morfologia observada per mitjà de FESEM, esta és semblant a l'obtinguda per a pel·lícules de ZnO sense dopantes, no obstant això s'observa un clar augment de la grandària de les nanoestructuras depositades amb l'addició de l'In i una millora de la cristalinidad.

Els resultats obtinguts permeten la fabricació de cèl·lules solars més eficients i amb millors propietats, la qual cosa comporta una disminució de la superfície requerida i per tant una reducció del cost.

Abstract

This project is based on the development of thin layers used in high efficiency solar cells. The aim is to obtain efficient solar cells that are cheaper than those currently on the market. To carry out this work it has been necessary to study the different layers that make up a photovoltaic device, the experimentation to obtain these layers and their subsequent characterization by means of optoelectric and morphological parameters. In addition, a bibliographic review has also been made in order to find the ideal composition of metallic oxides allowing its optimization. Finally, it has been decided to obtain ZnO layers by means of chemical electrodeposition (ED) as a carrier material for the device and its subsequent doping with Indio to improve its properties.

After the analysis of the obtained optical results, it has been concluded that the addition of the Indium produces a considerable increase in bandgap energy. The content of In in thin films of ZnO decreases the resistivity at room temperature of the deposited films and as it happens with the optical properties, these improve after the addition of the dopant.

Regarding the morphology observed by FESEM, this is similar to that obtained for ZnO films without dopants, however a clear increase in the size of the nanostructures deposited with the addition of In and an improvement in crystallinity is observed.

The results obtained allow the manufacture of more efficient solar cells and with better properties, which leads to a reduction in the required area and therefore a reduction in cost.



2 | Introducción

2.1. Energía Fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica ha sufrido un retroceso en los últimos años debido a factores económicos y barreras burocráticas que han impedido que se aproveche plenamente el potencial de esta tecnología para la producción de electricidad. A pesar de este marco desfavorable, la energía solar fotovoltaica está en pleno proceso de evolución llegando casi a alcanzar la madurez tanto técnica como económica [1].

En el mercado de la energía solar fotovoltaica existen diferentes tecnologías con características y ventajas distintas. Por una parte se encuentra la tecnología de Silicio, también conocida como de primera generación. Es la más utilizada en la fabricación de módulos fotovoltaicos debido a la gran abundancia de silicio en el planeta y por su valor de eficiencia muy cercano al valor máximo ideal. Dicho semiconductor tiene un gap indirecto, es decir, se precisa de la formación de un fotón para que se produzca la transición. Esto provoca que el espesor de la capa absorbente necesaria sea grande y el coste de producción se encarece [2].

Por otra parte está la llamada tecnología de segunda generación o de película delgada. Este tipo de tecnología requiere cantidades mínimas de material comparado con la de primera generación, lo que permite abaratar significativamente los precios de los módulos fotovoltaicos. Este hecho ha provocado el crecimiento de dicha tecnología en los últimos años.

Estas células, pueden ser fabricadas de diferentes maneras: mediante técnicas de vacío tales como co-evaporación o sputtering, o mediante técnicas húmedas tales como electrodeposición o printing. Dentro de las tecnologías de fabricación de las células solares, la tecnología de sputtering presenta numerosas ventajas cuando se aplica a procesos industriales, ya que permite recubrir grandes superficies con procesos estables. Esta tecnología es apta para ser aplicada no sólo sobre sustratos rígidos (por ejemplo, vidrio) sino también sobre sustratos flexibles (por ejemplo, metales o polímeros) permitiendo la utilización de procesos de fabricación con altos rendimientos y bajos costes. Actualmente empresas como ARMOR se dedican al desarrollo e integración de películas fotovoltaicas orgánicas flexibles. Las células solares flexibles tienen una amplia utilización en integración arquitectónica debido a su adaptación a todo tipo de superficies.

Otra gran aplicación de las células solares se encuentra dentro del sector espacial y aeronáutico donde el peso es un factor fundamental. Esta tecnología, además de su bajo coste, también es ligera por lo que la convierte en una opción viable para su incorporación tanto en satélites y estaciones espaciales como en aviones donde es esencial disponer de un recurso energético independiente.

En la actualidad los paneles solares ya están incorporados en los satélites y las naves espaciales como se muestra en la Figura 2.1. Estos suministran energía para dos usos principales: para proporcionar propulsión a la aeronave y para ejecutar los sensores, la calefacción y refrigeración y la telemetría. El problema es que es necesaria una gran superficie de paneles solares para proporcionar la energía requerida por la aeronave. Es por ello que la utilización de células solares de segunda tecnología puede resultar muy beneficiosa para abaratar costes y poder aumentar la superficie de exposición.



Figura 2.1: Nave espacial con paneles solares

El proceso de conversión de la energía lumínica proveniente del Sol en energía eléctrica se basa en la producción de un par electrón-hueco dentro de un semiconductor al incidir un fotón. Dicho par será colectado por un campo eléctrico interno del dispositivo, consecuencia de la diferencia entre los niveles de energía de Fermi de las capas dopadas, produciendo una corriente eléctrica.



2.2. Nanomateriales en Fotovoltaica

Existe también una tecnología de tercera generación que surgió como resultado de los descubrimientos llevados a cabo en los años 90 en el campo de la nanotecnología. Estos dispositivos de tercera generación utilizan nanomateriales para convertir la energía solar en electricidad con un coste mucho menor que las células convencionales de Silicio [3].

Existen distintos métodos para utilizar las nanoestructuras para el diseño de dispositivos de conversión de energía solar, sin embargo el más prometedor es el desarrollo de células solares basadas en semiconductores nanoestructurados [4].

La conversión de la luz solar en energía útil se basa en una secuencia de eventos (absorción de la luz y transferencia de carga, separación y transporte) que ocurren en cortos periodos de tiempo y a escalas atómicas y moleculares. Es por eso que el papel de la nanotecnología es fundamental ya que los nanomateriales se pueden utilizar para construir bloques y formar sistemas con capacidades casi ilimitadas para capturar la luz solar y transportar la carga. Las células solares de tercera generación (células solares orgánicas (OSC) y células solares con tinte fotosensible (DSSCs)) son proyectos prometedores debido a un gran número de semiconductores y nuevas propiedades que se manifiestan en la nanoescala así como a la posibilidad de combinarse con sistemas moleculares para aumentar la eficiencia de la absorción de luz. A esto cabe añadir la posibilidad de obtener dispositivos flexibles e incluso desechables fabricados con materiales más baratos y procesos de fabricación más simples. Sin embargo es necesario desarrollar materiales y dispositivos con mayor eficiencia y estabilidad para que estas células puedan introducirse de forma efectiva en el mercado [3].



3 | Objetivos del proyecto

El objetivo fundamental de este proyecto se basa en la obtención de capas finas basadas en óxidos metálicos utilizadas en células solares de película delgada. Asimismo algunos de los objetivos parciales que se pretende obtener durante el desarrollo del proyecto son:

- Familiarización con distintas técnicas experimentales necesarias en la elaboración de dispositivos fotovoltaicos.
- Conocimiento de las distintas capas que conforman un dispositivo fotovoltaico.
- Utilización de distintos equipos experimentales que permiten la elaboración de dichas capas, en concreto capas finas de semiconductor ZnO con posible inclusión de dopantes.
- Familiarización con distintas técnicas de caracterización óptica, eléctrica y morfológica de las capas.



4 | Alcance del proyecto

Inicialmente se llevará a cabo un proceso de electrodeposición química de óxido de zinc por distintos métodos: potencioestático, galvanostático y por pulsos de corriente.

A continuación se procederá a dopar las muestras con Indio incorporando $InCl_3$ a la disolución y se realizarán los mismos procesos de electrodeposición que en el caso anterior, de forma que el resto de parámetros que afectan a dicho proceso se mantengan constantes y se pueda aislar el efecto de la concentración de dopante comparando las muestras.

Una vez obtenidas las muestras de ZnO dopado y sin dopar, se procederá a su caracterización mediante análisis óptico y morfológico para determinar el efecto del Indio y las mejoras obtenidas.



5 | Fundamentación teórica

5.1. Electrodeposición como técnica de obtención de Nanomateriales

La electrodeposición química (ED) es una técnica realizada a baja temperatura en una solución acuosa. Se trata de un método muy conocido de modificación de la superficie de un material para mejorar sus características, aspecto y funcionalidad. En la actualidad se está extendiendo como una técnica muy versátil para la preparación de nanomateriales [5]. Consiste en realizar el recubrimiento de una pieza con un sistema de ánodo y cátodo, sumergiendo dicha pieza en un electrolito que contiene los iones de metal que se pretende depositar M^+ y que reaccionando con el O_2 formará la capa que se depositará gracias a la aplicación de cargas eléctricas. [6]. La reacción ED estándar utiliza una celda electroquímica compuesta por tres electrodos: un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. A continuación se describen los constituyentes esenciales necesarios para producir una capa electrodepositada:

- **Electrodo de Trabajo (ET):** es el electrodo sobre el cuál se produce la reacción de interés, en este caso la electrodeposición. Por convenio se define como el cátodo de la celda electroquímica.
- **Electrodo auxiliar (EA):** es un electrodo no polarizable que se acopla al electrodo de trabajo. Es necesario para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo. Por convenio se define como el ánodo de la celda electroquímica. Normalmente se utiliza una lámina de platino.
- **Electrodo de referencia (ER):** posee un valor de potencial conocido y constante, por lo que permite conocer a qué potencial ocurre el proceso de electrodeposición. Normalmente se utiliza un electrodo de referencia de Ag/AgCl.
- **Electrolito:** es el medio líquido que contiene los iones que conforman los reactivos necesarios para formar la capa electrodepositada deseada y que se comporta como un conductor eléctrico.

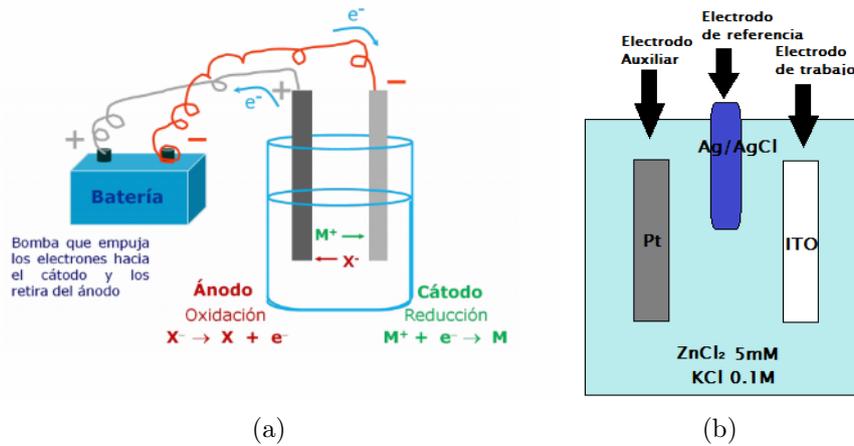


Figura 5.1: Esquema del sistema electroquímico [8]

La reacción se controla mediante un potenciostato, este introduce un potencial constante para mantener una fuerza conductora constante o una corriente constante para mantener un ratio de reacción constante. El potenciostato controla la diferencia de voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, ya que esta varía conforme se va produciendo la deposición. De esta forma, implementa el control de la reacción introduciendo corriente a la célula electroquímica a través del electrodo auxiliar.

En la solución acuosa, además de iones del metal a depositar es necesaria la presencia de una fuente de oxígeno que puede ser tanto O_2 como NO_3 [7]. El ratio de formación de ZnO depende del voltaje o corriente aplicados en la reacción.

Las características principales de los procesos electroquímicos son [6]:

- Se necesitan grandes cantidades de energía eléctrica en forma de corriente continua.
- La transferencia de materia es proporcional a la electricidad que atraviesa la celda electroquímica (Ley de Faraday $Q = I \cdot t$).
- La reacción electroquímica solamente tiene lugar en los electrodos, en la interfase electrodo-electrolito.
- Ajustando la densidad de corriente y el potencial del electrodo se puede controlar el proceso y su velocidad.

Para realizar la electrodeposición del ZnO se llevan a cabo distintos métodos que se detallarán a continuación. El sistema electroquímico desarrollado sigue el esquema que se muestra en la Figura 5.1.

5.1.1. Ciclovoltametría (CV)

Para caracterizar el sistema se realiza una Ciclovoltametría (CV). Este método consiste en medir la corriente de trabajo mientras se realiza un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Se hace pasar al sistema desde su estado reducido a su estado oxidado. Se ha tomado como especie química de interés el Zn^{+2} . Con las curvas obtenidas se registran las reacciones de transferencia de carga y de masa. Estas se muestran como una zona de pendiente nula en la corriente. En la Figura 5.2 se muestra un ejemplo de una gráfica obtenida tras la realización de una Ciclovoltametría. En ella se pueden apreciar claramente los intervalos de potencial a los cuáles se está produciendo una transferencia de masa.

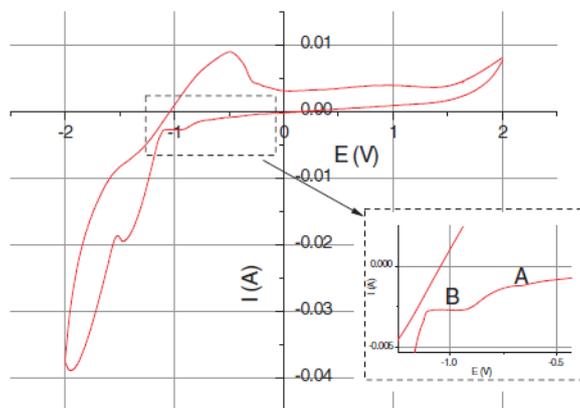


Figura 5.2: Gráfica de la Ciclovoltametría [37]

5.1.2. Cronoamperometría (ED Potenciostática)

Es una técnica comúnmente utilizada para obtener parámetros cinéticos y mecanismos de reacción química. Consiste en aplicar un pulso de potencial constante al sistema, el tiempo suficiente para que se produzca la reacción electroquímica y estudiar la variación de la corriente eléctrica con el tiempo.

5.1.3. Cronopotenciometría (ED Galvanostática)

Esta técnica consiste en aplicar una corriente constante entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. El potencial adquiere un valor para el cual el flujo de las especies electroactivas es suficiente para proporcionar la corriente aplicada. Pasado un tiempo el flujo de las especies redox a la superficie no puede mantener la corriente y el potencial cambia rápidamente a un nuevo valor al cual otra especie se reduce (u oxida) [9].

5.1.4. Electrodeposición por pulsos de corriente (ED pulsos)

La electrodeposición por pulsos ofrece ciertas ventajas sobre la potenciostática como son el control del tamaño del grano depositado, la morfología de la superficie y la orientación, obteniéndose así una estructura de wurtzita más pura [10].

Consiste en aplicar un valor constante de intensidad en forma de impulsos y medir la variación del potencial en el tiempo.

5.2. ZnO. Estructura y propiedades

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI, que en los últimos años ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas en el desarrollo de componentes para aplicaciones optoelectrónicas, en especial en dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas. El ZnO tiene una banda de energía prohibida de 3.37 eV y una alta energía de enlace excitónica de 60 meV a temperatura ambiente (debido a estas propiedades es un material prometedor como emisor de luz ultravioleta (UV) y como posible dispositivo utilizando efectos excitónicos).

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal (estructura tipo wurtzita), en la que los átomos se encuentran suficientemente alejados con el fin de compensar dichas repulsiones. Cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando una combinación de planos alternos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc como se muestra en la Figura 5.3. El ZnO, además de la wurtzita, presenta otras estructuras cristalinas como son la blenda de zinc cúbica y la sal de roca cúbica que se muestra en la Figura 5.4 [11].

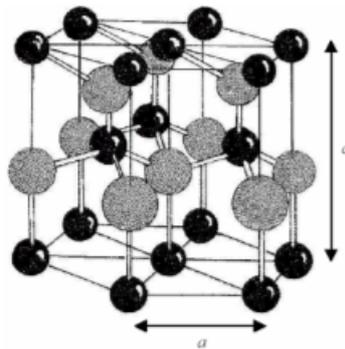


Figura 5.3: Estructura tipo wurtzita [11]

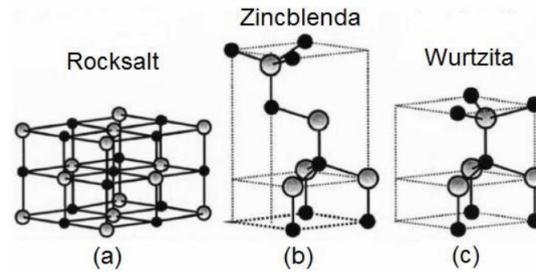


Figura 5.4: Estructura del ZnO [12]

Es un semiconductor transparente atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente. Algunas de estas propiedades (en especial su alto gap a temperatura ambiente) convierten a este óxido metálico en un excelente candidato para aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, transductores acústicos, sensores de gas, electrodos transparentes, ventanas ópticas en paneles solares, dispositivos emisores de campo y conductores transparentes.

5.3. Estructura de una célula solar

Las células solares utilizan el efecto fotovoltaico para transformar la luz solar en energía eléctrica. Así, un material semiconductor (unión p-n) absorbe fotones de luz generando pares electrón-hueco que forman la corriente eléctrica. Este material semiconductor se sitúa entre dos electrodos que conducen la corriente. Las células solares realizadas en este proyecto se componen de las siguientes capas:

- **Sustrato:** para estos dispositivos el sustrato utilizado será una lámina de vidrio.
- **Contacto trasero:** se trata de un material conductor que además presenta un buen anclaje químico con el sustrato [6]. Su nivel de energía de Fermi debe ser adecuado para la transmisión de las cargas que se generan en el material fotovoltaico y así poder almacenarlas en el circuito externo. Además no debe tener rugosidad superficial. En este caso el conductor utilizado es ITO (Óxido de indio y estaño).
- **Material transportador de cargas:** en este proyecto el material utilizado es una capa muy delgada y de alta resistividad de ZnO y posteriormente dopada con Indio. Su función principal es transportar cargas entre el material fotoactivo y el contacto trasero. Este proyecto se centra en la obtención de esta capa concreta.



- **Material fotovoltaico:** es la capa fotoactiva. En ella se produce la separación de cargas (electrón-hueco). Ejemplos de materiales fotoactivos comunmente utilizados son el P_3HT y el PCBM (son dos polímeros, uno dador y otro aceptador de electrones).
- **Capa de contacto delantero:** ha de ser un contacto eléctrico transparente ya que será la capa por la que penetre la radiación solar. Su nivel de Fermi debe ser afin para el transporte de cargas junto con el material de la capa fotoactiva.

Como se ha mencionado anteriormente, este proyecto se centrará en la obtención, caracterización y análisis de la capa transportadora de cargas cuyo esquema se muestra en la Figura 5.5.

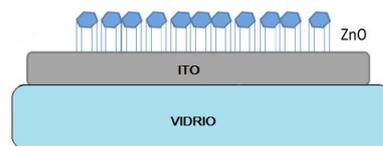


Figura 5.5: Esquema capa transportadora de cargas

6 | Estudio experimental

El proceso de elaboración de las capas delgadas nanoestructuradas que se ha estudiado requiere los siguientes pasos experimentales:

- Limpieza de muestras.
- Montaje en la celda electroquímica.
- Electrodeposición química de ZnO dopado y sin dopar.
- Electrodeposición mediante Sputtering.

A continuación se detallan cada uno de estos pasos.

6.1. Limpieza de muestras

Antes de realizar la deposición es necesario llevar a cabo una correcta limpieza de las muestras para favorecer la homogeneidad de la deposición y evitar la posible incursión de impurezas. Para ello el procedimiento realizado es el siguiente:

1. Sumergir la muestra en un vaso de precipitado con una disolución de agua y jabón.
2. Introducir el vaso en la máquina de ultrasonidos durante 10 minutos.
3. Enjuagar la muestra con agua destilada introduciéndola en un vaso de precipitado.
4. Colocar el vaso nuevamente en el ultrasonidos durante otros 10 minutos.
5. Sacar las muestras y posteriormente introducirlas en un vaso con isopropanol 10 minutos.
6. Secar la muestra con nitrógeno.

Para realizar el proceso es recomendable utilizar guantes para no contaminar la muestra. Es importante limpiar las muestras el mismo día que se vaya a realizar la electrodeposición para disminuir al máximo la posible contaminación de estas.



6.2. Celda electroquímica

Como se mencionó anteriormente, un circuito de célula electrolítica consiste en un ánodo, un cátodo, un baño electrolítico, una fuente de corriente y un amperímetro/voltímetro. La reducción y oxidación ocurre en el cátodo y ánodo respectivamente debido a los iones metálicos y electrones que cruzan la interfaz electrodo-electrolito. El cátodo es el substrato conductor en el que se realiza la electrodeposición. El ánodo puede ser soluble o inerte [5].

Para la realización de este proyecto se ha utilizado una celda electroquímica compuesta por los siguientes electrodos:

- **Electrodo de Trabajo (ET):** el electrodo de trabajo utilizado es una lámina de vidrio sobre la cual se ha depositado ITO (Indium Tin Oxide), un óxido metálico de Indio y Estaño, mediante sputtering.
- **Electrodo auxiliar (EA):** en este caso particular el electrodo auxiliar utilizado es una placa de Platino (Pt) ya que permite la circulación electrónica sin contaminar el baño.
- **Electrodo de referencia (ER):** en este caso particular el electrodo de referencia utilizado es Ag/AgCl en 3M de KCl.
- **Electrolito:** en este caso particular se emplea como electrolito una disolución de 0.1 M de KCl y $5 \cdot 10^{-3}$ M de $ZnCl_2$ a una temperatura de 70 °C.



Los electrodos están separados entre sí una distancia fija y constante para eliminar una posible variable del proceso. La celda electroquímica tiene geometría plano paralela como se muestra en la Figura 6.1 con el objetivo de conseguir una distribución de carga uniforme.

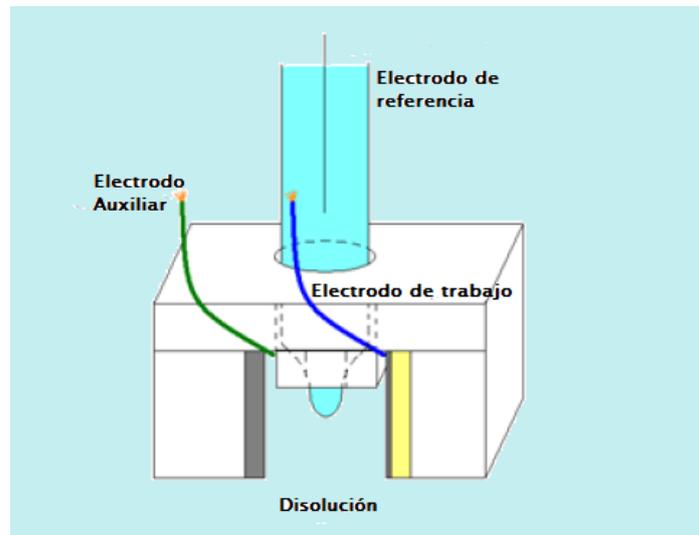


Figura 6.1: Configuración celda electroquímica [6]

Aplicando un diferencial de potencial entre los electrodos que están inmersos en el electrolito mediante un potenciostato, se genera un flujo de corriente a través del circuito externo.

Los cables que forman el circuito eléctrico están uno en contacto con el electrodo de trabajo y otro con el auxiliar. Para ello se utiliza un adhesivo de carbono que fija el cable al electrodo y que posteriormente se recubre de masilla adhesiva para evitar que tanto el cable como el carbono entren en contacto con el electrolito alterando la reacción.

El ZnO crecido mediante electrodeposición cristaliza formando nanocolumnas de base hexagonal (estructura wurtzita) como se muestra en la Figura 6.2. Esta estructura permite obtener mejores rendimientos ya que la superficie activa de intercambio electrónico es mayor.

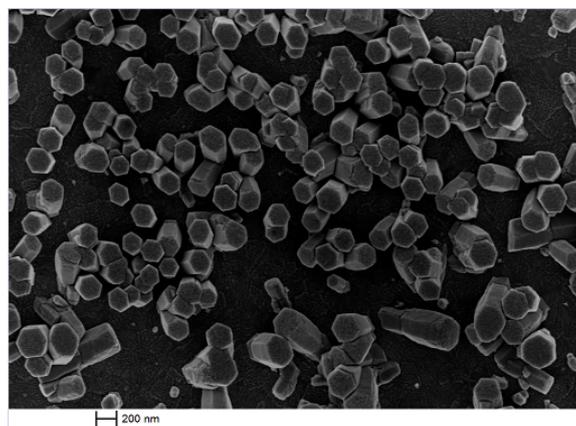


Figura 6.2: Estructura cristalina visualizada mediante FESEM



6.3. Electrodeposición química de ZnO.

Se trata un proceso de electrodeposición en una celda electroquímica con tres electrodos. Durante el proceso se mantiene la temperatura constante el igual a 70 °C (se ha fijado dicha temperatura debido a los buenos resultados obtenidos en estudios anteriores utilizando este parámetro [6]) y el electrolito se satura con oxígeno disuelto mediante un flujo constante de oxígeno puro. Para controlar los parámetros eléctricos que afectan al crecimiento se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT302N con una tarjeta de adquisición de datos ADC 10M [16]. El potenciostato se programa mediante el programa Nova, un software electroquímico avanzado creado por Metrohm Autolab. Los parámetros de programación establecidos para la realización de la ciclovoltametría, la ED potenciostática, la ED galvanostática y la ED por pulsos de corriente se especifican en el Anexo.

6.3.1. Preparación de la disolución

Para la electrodeposición de ZnO se utiliza una disolución 0.1 M de KCl y $5 \cdot 10^{-3}$ M de $ZnCl_2$ (al igual que en el caso de la temperatura, estas concentraciones se han establecido basándose en bibliografía de artículos científicos [6]). Para ello las cantidades necesarias por litro de disolución son las siguientes.

KCl:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} &\rightarrow 74.56 \text{ g} \\ 0.1 \text{ mol} &\rightarrow 7.456 \text{ g de KCl} \end{aligned}$$

$ZnCl_2$:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} &\rightarrow 136.28 \text{ g} \\ 0.005 \text{ mol} &\rightarrow 0.6814 \text{ g de } ZnCl_2 \end{aligned}$$

Una vez pesados los reactivos en la balanza, se añade agua destilada en el vaso de precipitados y se coloca en un agitador hasta que se disuelven los reactivos y la mezcla queda homogénea. A continuación se vierte la disolución en un matraz y se añade agua destilada hasta completar el litro.

6.3.2. Ciclovoltametría (CV)

La primera caracterización del proceso electroquímico pasa por identificar las reacciones químicas que tienen lugar al aplicar sobre el sistema una diferencia de potencial.

A continuación se muestra una imagen de la ciclovoltametría obtenida a una temperatura de trabajo de 70°C. El potencial se ha variado desde 0 V hasta -1.6 V a una velocidad de 0.05 V/s Figura 6.3.

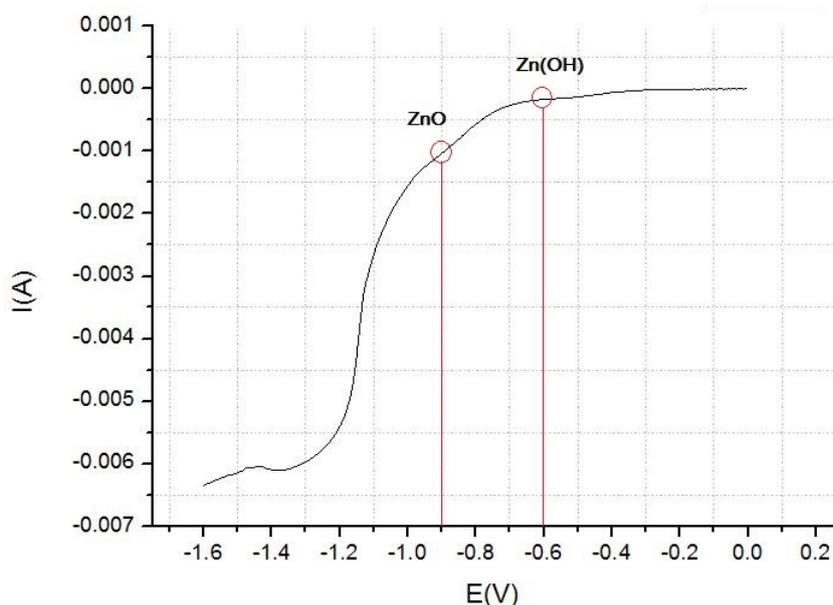
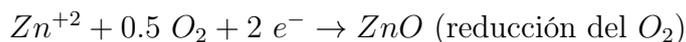


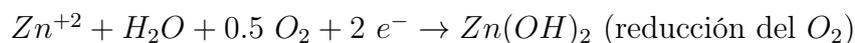
Figura 6.3: Gráfica de la Ciclovoltametría

En ella se distinguen claramente los puntos en los que se producen los procesos de oxidación y reducción. En los intervalos de potencial para los cuales la intensidad de corriente se mantiene constante se está produciendo una transferencia de masa. Analizando la gráfica se puede identificar el potencial para el cual se producen las distintas reacciones entre el electrodo de trabajo y la solución.

Para un potencial de -0.9 V se obtiene una deposición de óxido de zinc ZnO :



Mientras que para un potencial de 0.6 V se produce una formación de hidróxidos:



El objetivo de este proyecto es la obtención de una capa de ZnO dispuesta sobre la muestra, por lo que en los posteriores estudios se aplicará un potencial de -0.9 V.



6.3.3. Electrodeposición Potenciostática

Para este estudio se ha aplicado un potencial constante de -0.9 V (obtenido anteriormente en la CV para la deposición de ZnO) durante un tiempo de 600 segundos. La temperatura se ha mantenido constante e igual a 70 °C. La curva intensidad-tiempo obtenida se muestra en la Figura 6.4.

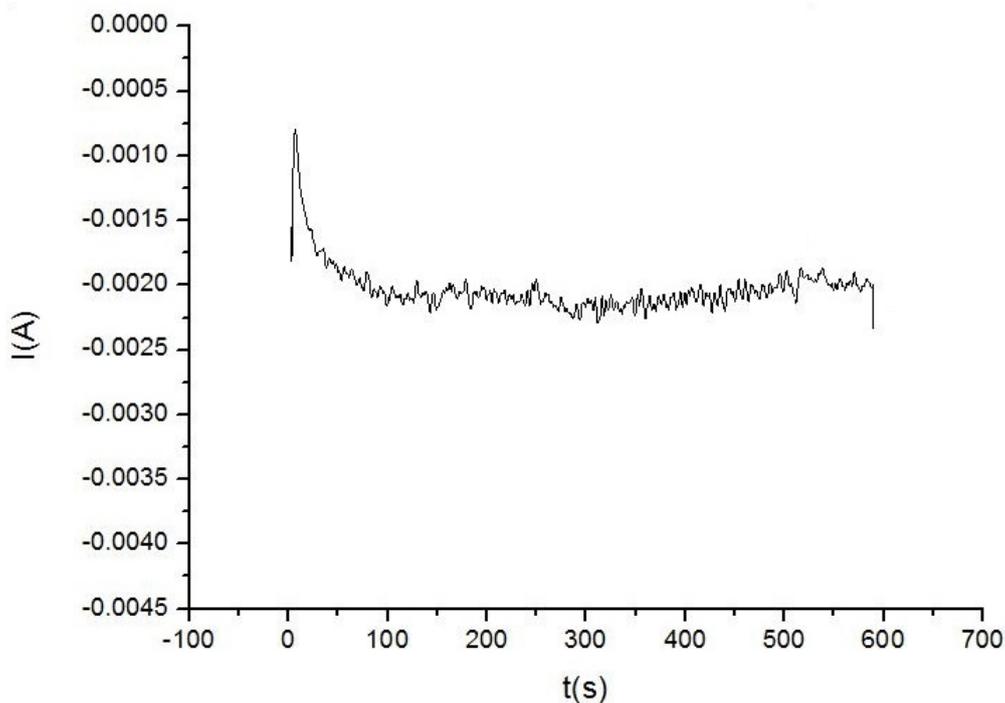


Figura 6.4: Cronoamperometría ED ZnO, -0.9 V durante 600 s

Se observa claramente cómo para un potencial constante, siguiendo la Ley de Ohm, a medida que aumenta la resistencia debido al crecimiento de la capa depositada, la intensidad disminuye. Se puede concluir que la intensidad obtenida en la cronoamperometría es de -2.3 mA. Posteriormente esta intensidad se aplicará para realizar el resto de estudios.

6.3.4. Electrodeposición Galvanostática

Para el estudio llevado a cabo se ha aplicado la intensidad de corriente obtenida en la cronoamperometría anteriormente realizada, $I = -2.3$ mA durante un tiempo de 600 segundos. En la siguiente imagen se muestra la gráfica obtenida (Figura 6.5). La temperatura se ha mantenido constante e igual a 70°C .

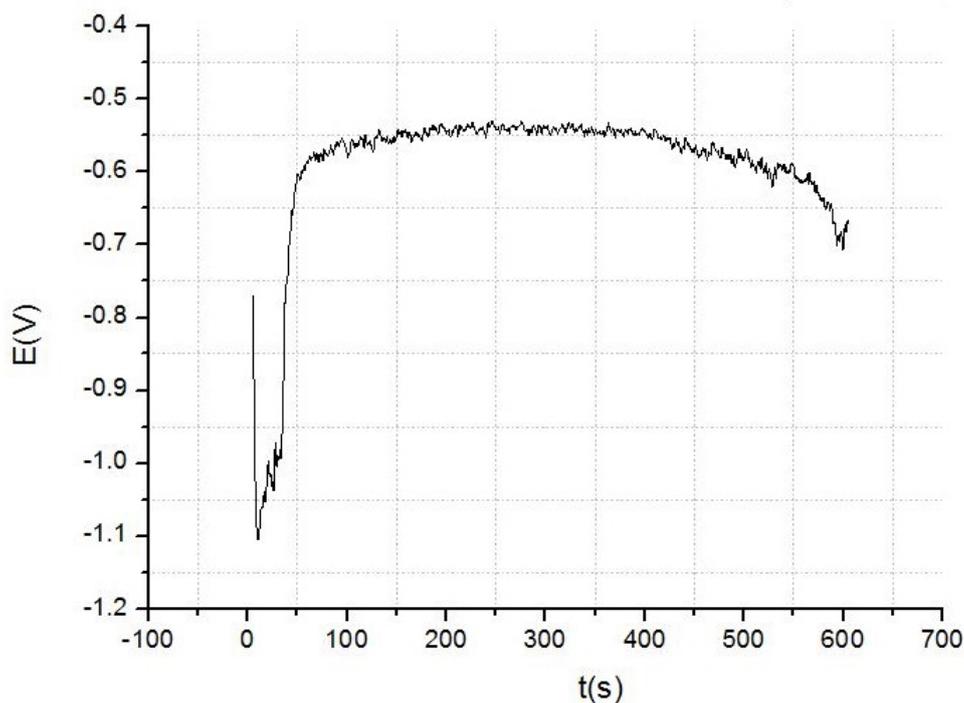


Figura 6.5: Cronopotenciometría ED ZnO, -2.3 mA durante 600 s

En la gráfica se puede observar claramente cómo, a medida que se produce la electrodeposición de ZnO y por tanto aumenta la resistividad (debido al crecimiento de la capa de ZnO en la muestra), para una intensidad de corriente constante, el potencial aumenta (en valor absoluto).

6.3.5. Electrodeposición mediante Pulsos de corriente

Tras la realización de este trabajo se ha concluido que con la electrodeposición por pulsos de corriente (galvanostática) se obtienen las mejores muestras, más homogéneas y mejor depositadas que con el resto de métodos. Para este estudio se han aplicado escalones de intensidad $I = -2.3 \text{ mA}$ de un segundo de duración seguidos de intensidades nulas de la misma duración. Esto se ha repetido 600 veces por lo que la duración de este estudio es de 1200 segundos.

La gráfica obtenida se muestra a continuación en la Figura 6.6. En el eje de la derecha se muestra el potencial frente al tiempo de deposición en un intervalo de 10 segundos y en el de la izquierda los pulsos de intensidad aplicados en el mismo intervalo.

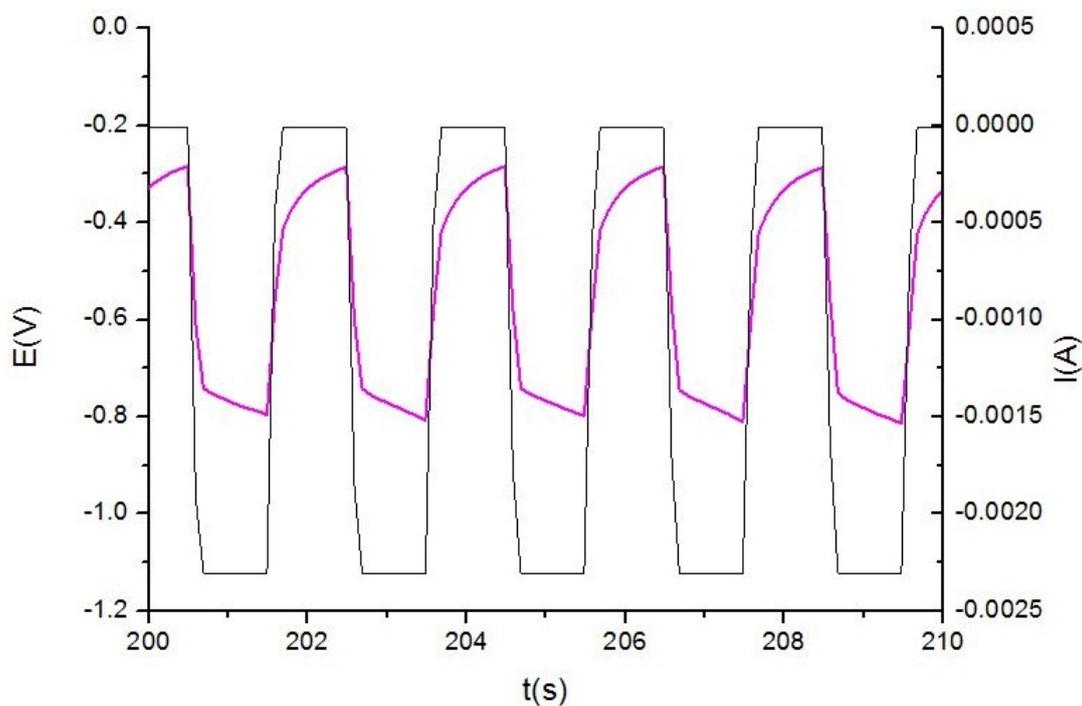


Figura 6.6: Gráfica de la electrodeposición por pulsos

Se observa cómo durante el intervalo en el que se aplica el pulso de corriente la curva de potencial obtenida aumenta, esto es debido al crecimiento de la capa de ZnO electrodepositada sobre la muestra que aumenta su resistividad.



6.4. Electrodeposición química de ZnO dopado con In.

A continuación se procede a dopar el ZnO con Indio con el objetivo de mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas y como resultado mejorar la eficiencia del dispositivo fotovoltaico resultante.

Al igual que en el apartado anterior se mantiene la temperatura constante e igual a 70 °C y el electrolito se satura con oxígeno disuelto. El equipo utilizado también es el mismo. [13].

6.4.1. Preparación de la disolución

En este caso para la electrodeposición de óxido de zinc dopado con Indio se utiliza una disolución con las misma composición de KCl y ZnO que en el caso anterior (0.1 M de KCl y $5 \cdot 10^{-3}$ M de $ZnCl_2$), pero añadiendo también óxido de Indio ($1 \cdot 10^{-6}$ M de $InCl_3$). Al tratarse de un dopante, la cantidad de óxido de Indio añadida a la disolución es muy inferior a la del resto de componentes, pero suficiente para alterar algunas de sus propiedades como se demostrará posteriormente. Para ello las cantidades necesarias por litro de disolución son las siguientes.

KCl:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} &\rightarrow 74.56 \text{ g} \\ 0.1 \text{ mol} &\rightarrow 7.456 \text{ g de KCl} \end{aligned}$$

$ZnCl_2$:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} &\rightarrow 136.28 \text{ g} \\ 0.005 \text{ mol} &\rightarrow 0.6814 \text{ g de } ZnCl_2 \end{aligned}$$

$InCl_3$:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} &\rightarrow 221.18 \text{ g} \\ 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} &\rightarrow 0.0002212 \text{ g de } InCl_3 \end{aligned}$$

Al igual que en la preparación de la disolución sin dopantes, una vez pesados los reactivos en la balanza, se añade agua destilada en el vaso de precipitados y se coloca en un agitador hasta que se disuelven los reactivos y la mezcla queda homogénea. A continuación se vierte la disolución en un matraz y se añade agua destilada hasta completar el litro.



6.4.2. Ciclovoltametría (CV)

A continuación se realiza una ciclovoltametría para identificar las reacciones químicas que ocurren al aplicar distintos potenciales desde 0 V hasta -1.6 V variando a una velocidad de 0.05 V/s. Esta se realiza a una temperatura de trabajo de 70°C. En la Figura 6.7 se muestra la gráfica obtenida.

En ella se distinguen claramente los puntos en los que se produce la transferencia de masa. Como se mencionó anteriormente, esto corresponde a los intervalos de potencial en los cuales la intensidad de corriente se mantiene constante.

Analizando la gráfica se puede identificar el potencial para el cual se producen las distintas reacciones entre el electrodo de trabajo y la solución. Para un potencial de -1 V se obtiene una deposición de óxido de zinc ZnO dopado con Indio:

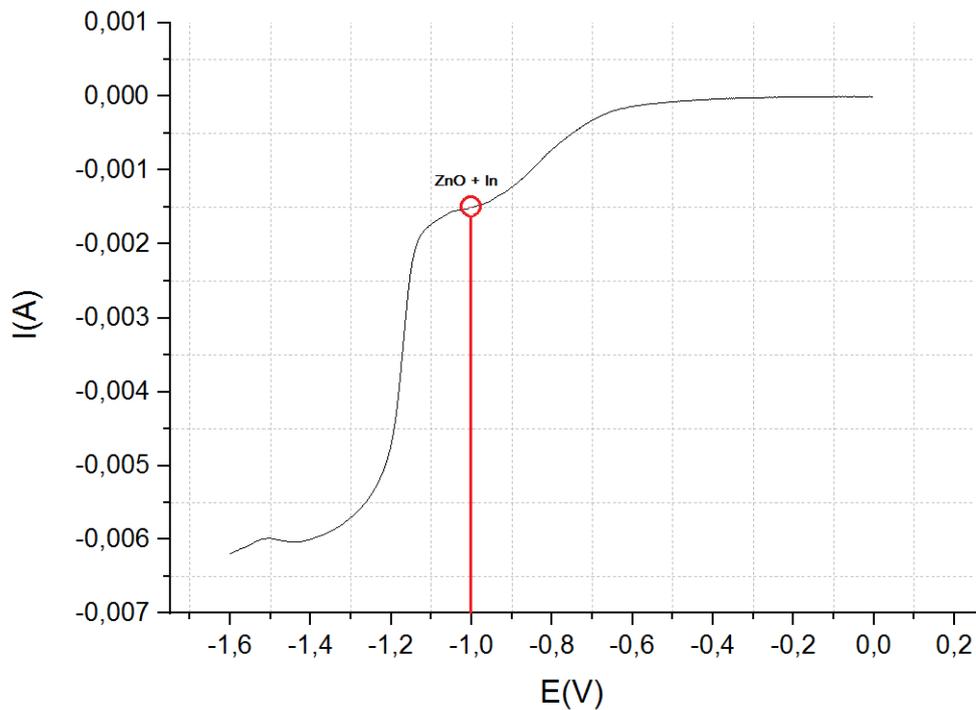


Figura 6.7: Gráfica de la Ciclovoltametría



6.4.3. Electrodeposición Potenciostática

De acuerdo con el resultado obtenido en la CV se ha aplicado un potencial constante de -1 V durante un tiempo de 600 segundos. La temperatura se ha mantenido constante e igual a 70 °C. La curva intensidad-tiempo obtenida se muestra en la Figura 6.8.

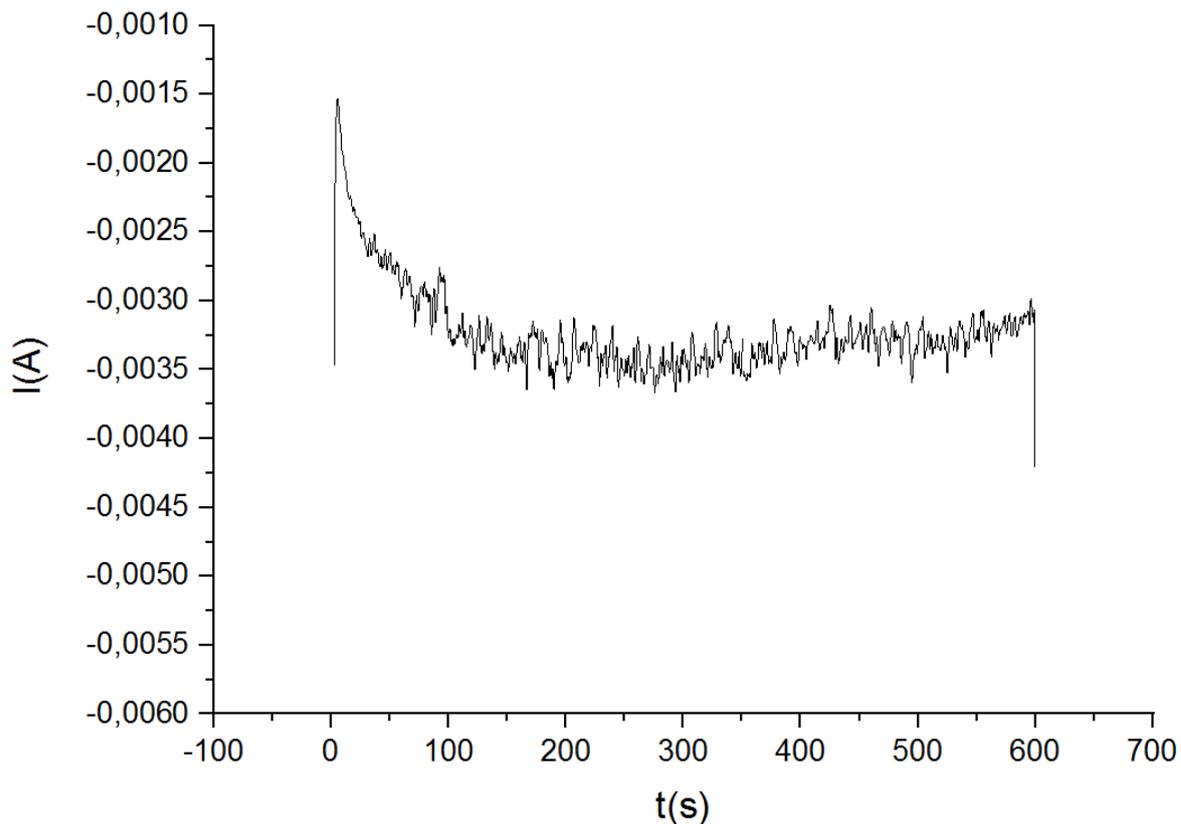


Figura 6.8: Cronoamperometría ED ZnO dopado con In, -1 V durante 600 s

Se observa que la tendencia es la misma que la obtenida para la electrodeposición potenciostática de ZnO. Para un potencial constante, a medida que aumenta la resistencia debido al crecimiento de la capa depositada, la intensidad disminuye. Se puede concluir que la intensidad obtenida en la cronoamperometría es de -3.5 mA.



6.4.4. Electrodeposición Galvanostática

La intensidad de corriente utilizada es la obtenida anteriormente en la cronopotenciometría $I = -3.5$ mA y se aplica durante un tiempo de 600 segundos. En la siguiente imagen se muestra la gráfica obtenida, Figura 6.9. La temperatura se ha mantenido constante e igual a 70°C .

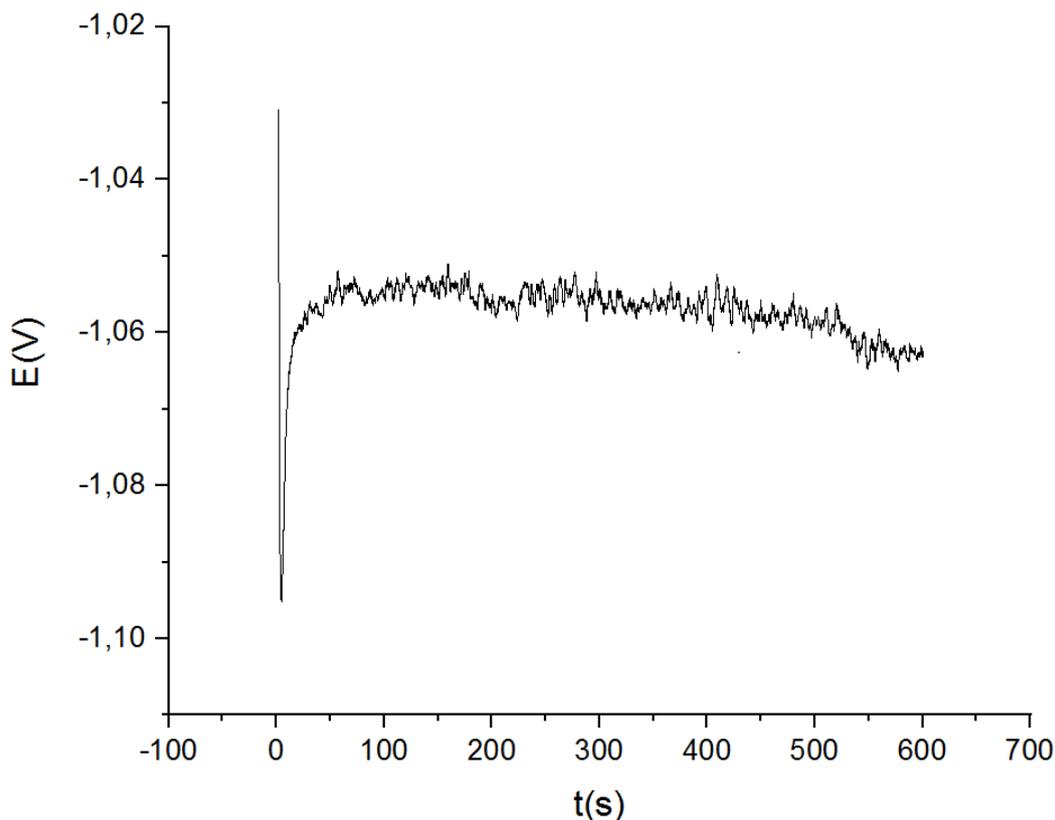


Figura 6.9: Cronopotenciometría ED ZnO dopado con In, -3.5 mA durante 600 s

En la gráfica se puede observar claramente cómo, al igual que en la ED sin dopantes, a medida que se produce la electrodeposición y por tanto aumenta la resistividad, para una intensidad de corriente constante, el potencial aumenta (en valor absoluto).

6.4.5. Electrodeposición mediante Pulsos de corriente

Para la electrodeposición por pulsos se ha utilizado también la intensidad de corriente obtenida en la cronoamperometría, $I = -3.5 \text{ mA}$ durante un periodo de 20 minutos en escalones de un segundo de duración seguidos de otro segundo de intensidad nula.

Al igual que en el caso de la ED de ZnO, las mejores muestras, más homogéneas y mejor depositadas, es decir, con mayor recubrimiento, se obtienen mediante los pulsos de corriente.

La gráfica obtenida se muestra a continuación en la Figura 6.6. En el eje de la derecha se muestra el potencial frente al tiempo de deposición en un intervalo de 10 segundos y en el de la izquierda los pulsos de intensidad aplicados en el mismo intervalo.

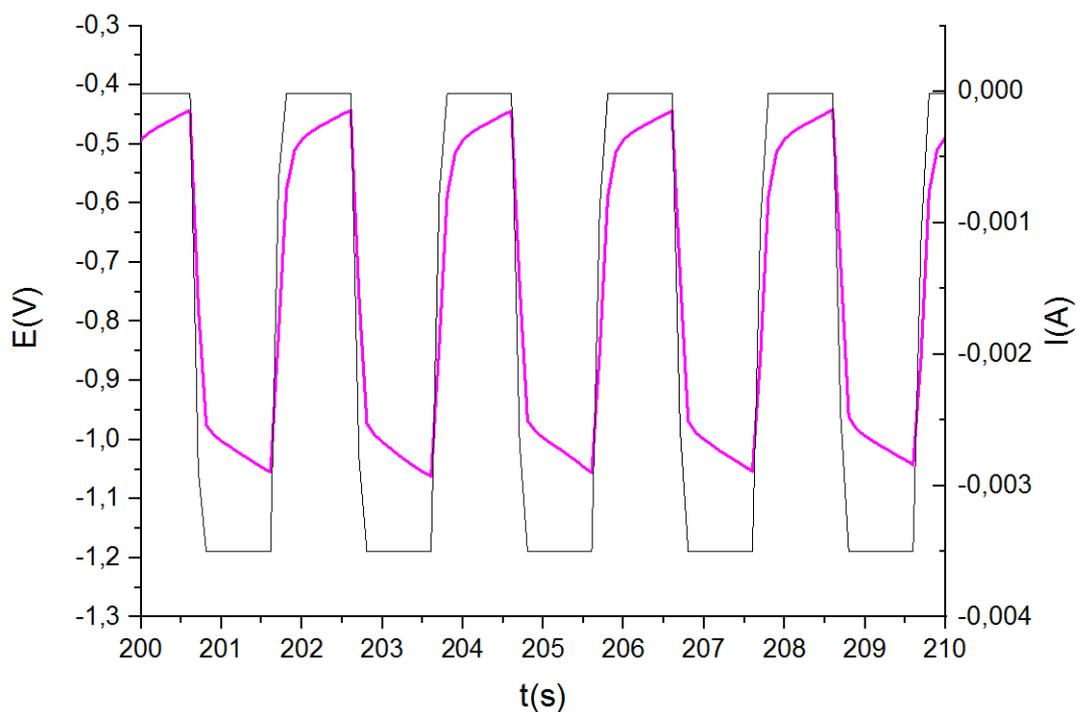


Figura 6.10: Gráfica de la electrodeposición por pulsos



7 | Análisis de resultados

7.1. FESEM

A continuación se procede a realizar el análisis de las muestras mediante FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy). Se ha utilizado el equipo disponible en el Servicio de Microscopía de la UPV, un modelo ZEISS ULTRA 55.

El principio de funcionamiento es el siguiente: los electrones se liberan de una fuente de emisión de campo y se aceleran mediante un gradiente de campo eléctrico de gran intensidad. Estos electrones son enfocados y reflejados por lentes electrónicas para producir un estrecho haz de luz que bombardea el objeto. Como resultado se liberan electrones de la muestra (electrones secundarios) y son emitidos desde cada punto de su superficie. El ángulo y la velocidad de estos electrones secundarios se relacionan con la estructura superficial del objeto. Un detector atrapa los electrones secundarios y produce una señal electrónica que posteriormente se amplifica y se transforma en una imagen de escaneo de video que se puede ver en un monitor o en una imagen digital.

El objetivo de este análisis es obtener información sobre la estructura de la capa de ZnO electrodepositada sobre la muestra. La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo proporciona información topográfica y elemental en aumentos de 10x a 300.000x, con una profundidad de campo prácticamente ilimitada [18]. Una de las principales ventajas del FESEM es que utiliza una pistola de emisión de campo que emite un haz de electrones altamente enfocado y de baja energía. Esto mejora la resolución espacial y permite realizar el trabajo a bajos potenciales, minimizando el daño producido en las muestras. Además, el FESEM utiliza detectores de inmersión de lentes (in-lens) optimizados para trabajar a gran resolución y a potenciales de aceleración bajos, lo que permite sacar el máximo partido al equipo [19].

Otras ventajas de FESEM incluyen:

- La capacidad de examinar puntos de contaminación de áreas más pequeñas a voltajes de aceleración de electrones compatibles con espectroscopia de dispersión de energía (EDS).
- Penetración reducida de las sondas de electrones de baja energía cinética más cerca de la superficie inmediata del material.

- No hay necesidad de colocar recubrimientos conductores sobre materiales aislantes.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas con el FESEM de las capas de ZnO dopadas y sin dopar electrodepositadas potenciales, galvanostáticamente y mediante pulsos de corriente.

▪ ED Potenciostática

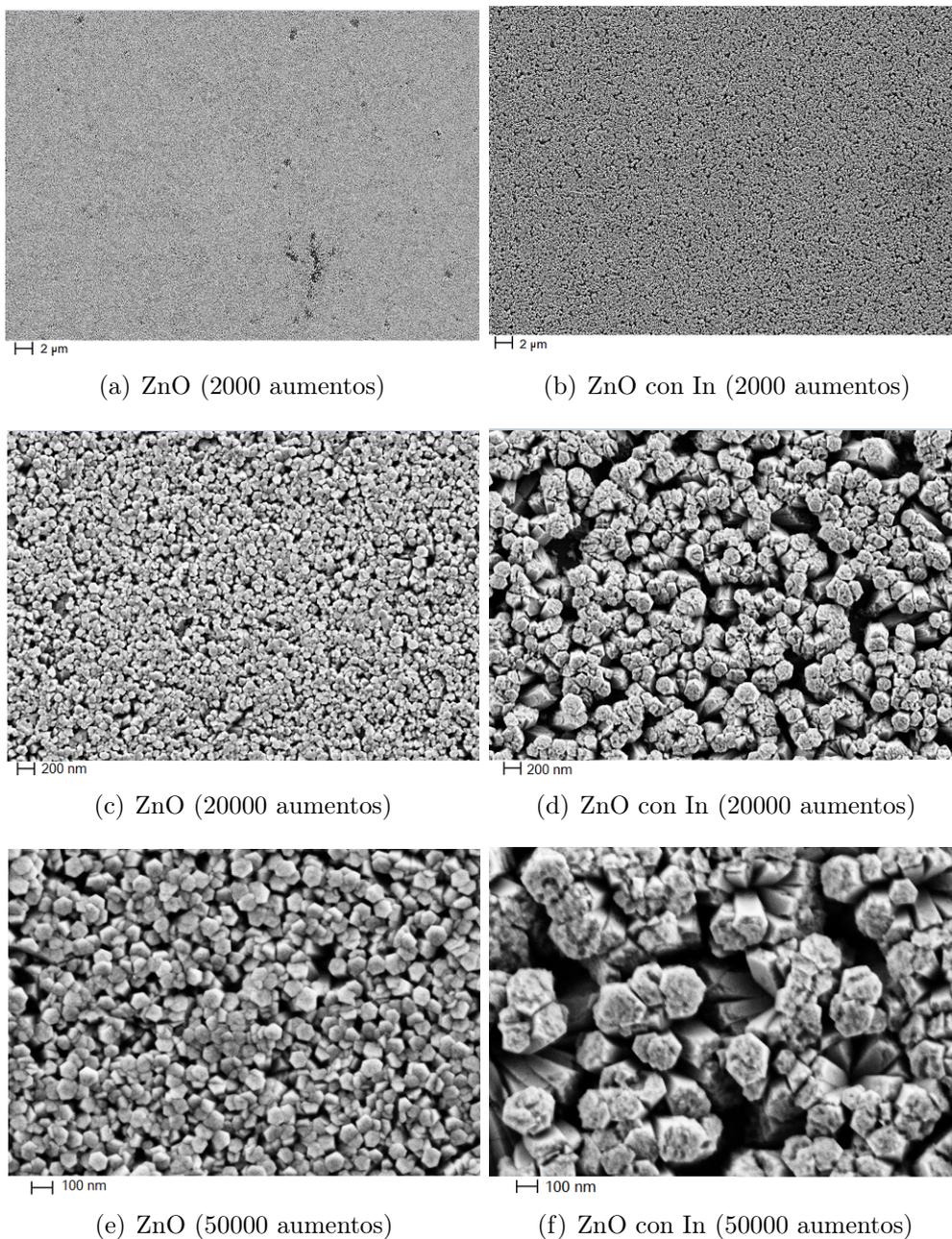


Figura 7.1: microestructuras obtenidas por ED potenciostática

■ ED Galvanostática

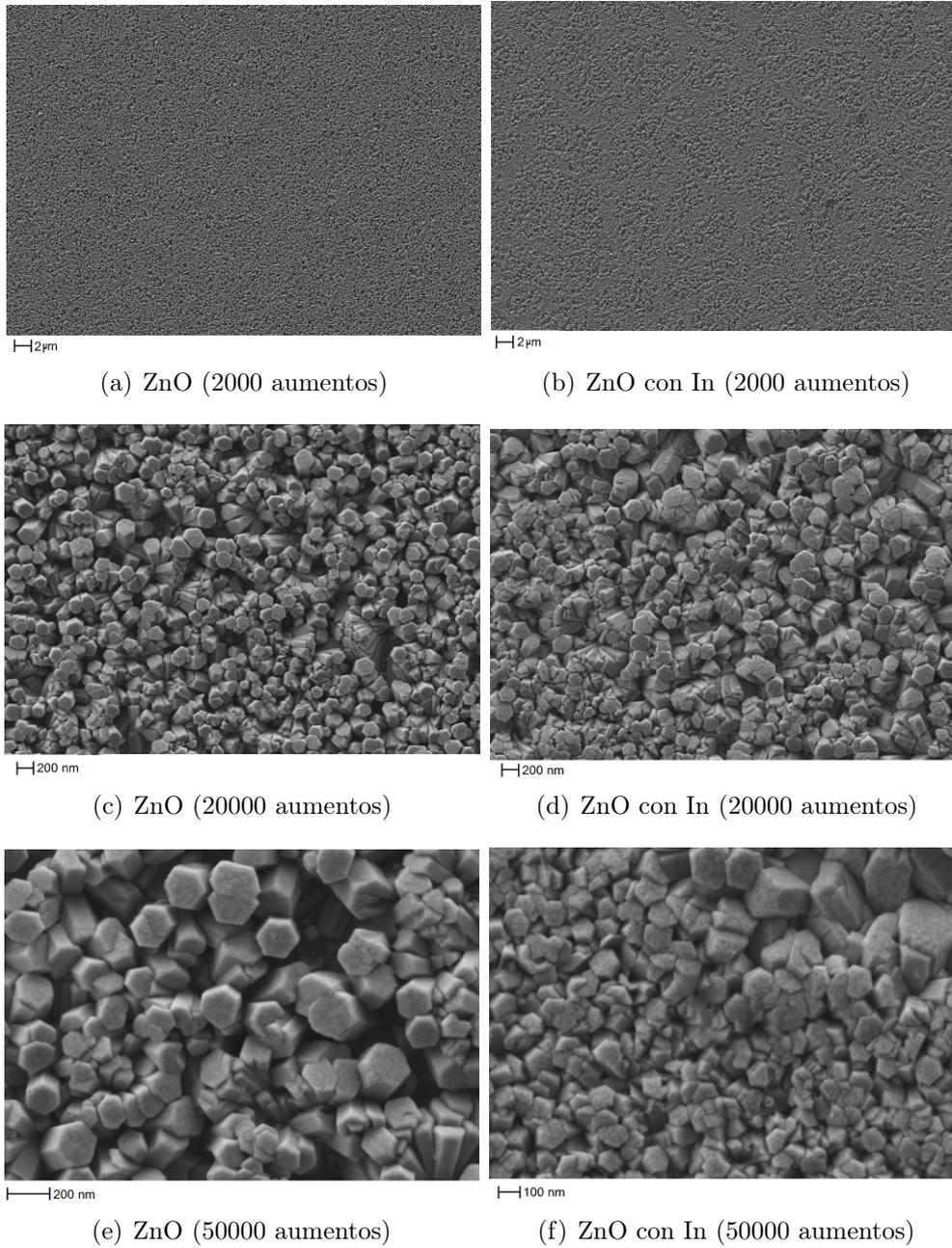


Figura 7.2: microestructuras obtenidas por ED galvanostática

■ ED por Pulsos de corriente

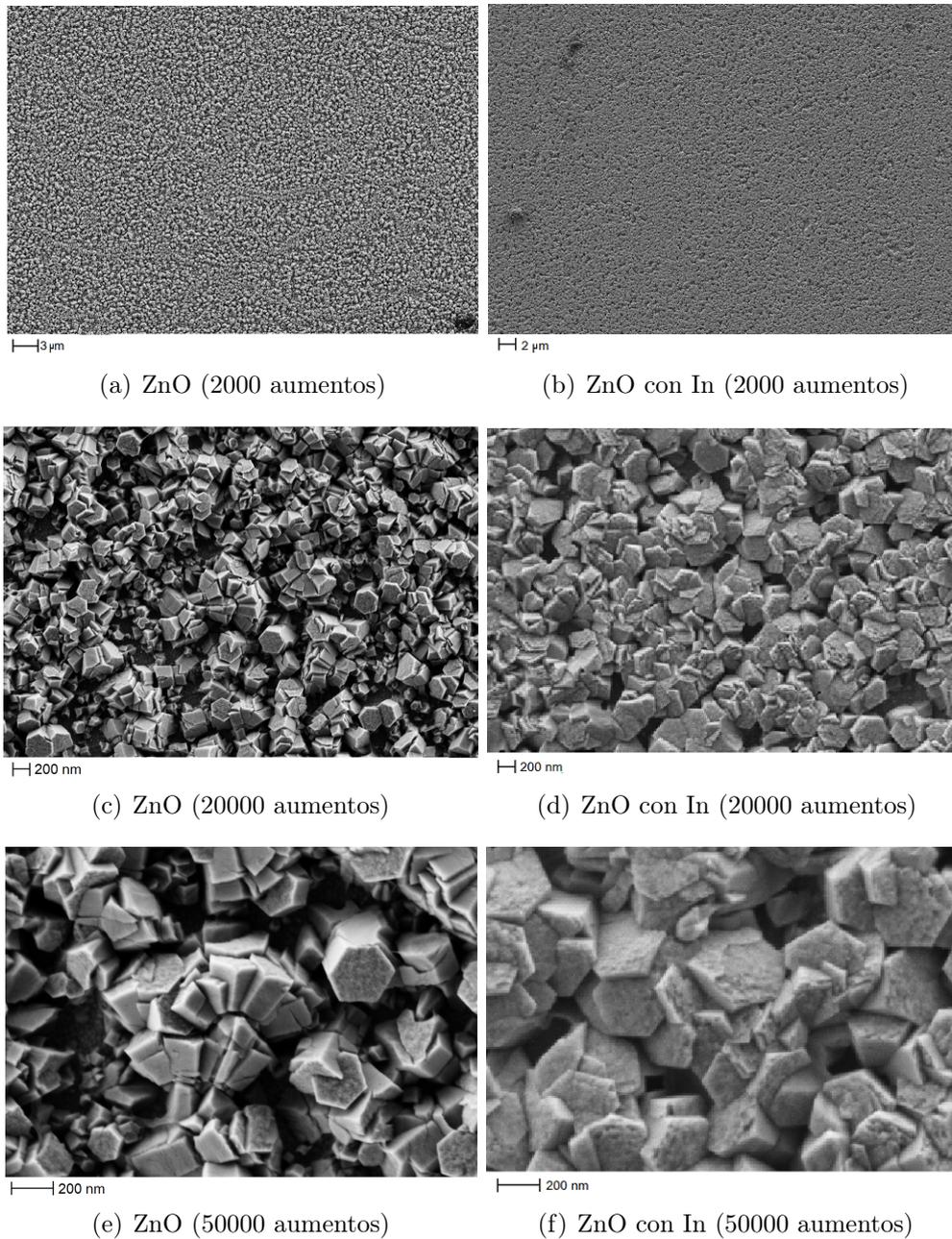


Figura 7.3: microestructuras obtenidas por ED por pulsos de corriente

Comparando las imágenes obtenidas mediante FESEM de la microestructura de las capas de ZnO dopadas y sin dopar se observa claramente que la adición del In provoca un aumento del tamaño de grano. Esto concuerda con los resultados obtenidos en estudios previos ([20], [21], [22]).

La morfología de las muestras dopadas es similar a la observada anteriormente en las muestras sin dopar. La única fase cristalina presente es la wurtzita. Las mues-



tras dopadas son compactas y tienen una estructura densa, y comparándolas con los resultados obtenidos previamente para las muestras sin dopar se aprecia un claro aumento de los granos. Además, estos están mejor empaquetados y tienen menos huecos entre ellos, posiblemente debido a la formación de una capa de In entre los granos. Esto se aprecia claramente en las imágenes de las estructuras cristalinas obtenidas mediante ED por pulsos de corriente.

Estudios previos mostraron que la adición del Indio hasta una cierta concentración aumentaba el tamaño de las estructuras cristalinas de la capa depositada y mejoraba su cristalinidad así como sus propiedades ópticas y eléctricas, pero por encima de esta concentración la adición del dopante provocaba un deterioro de estas propiedades así como del tamaño de las estructuras. Esto se debe a la formación de tensiones compresivas causadas por la ocupación de los intersticios de la matriz de ZnO por los iones de In, con el resultado de que el exceso de átomos de In tienden a agruparse en los bordes de grano. Esto causa un desorden en la estructura cristalina y la consecuente disminución del tamaño de grano. Además produce un aumento de la resistividad debido al descenso de la movilidad [21].

Un estudio realizado para diferentes concentraciones de $InCl_3$ desde 0 wt % a 3 wt % y a una temperatura de sustrato de 400 °C concluyó que para concentraciones de entre 0 wt % y 2 wt % (como es el caso del presente proyecto) se produce un aumento del tamaño de grano con respecto al obtenido con ZnO sin dopar mientras que para concentraciones del 3 wt % de $InCl_3$ el tamaño de grano disminuye. Consecuentemente, el dopado con Indio resulta en una superficie texturizada debido al crecimiento drástico de grano, lo que concuerda con las imágenes obtenidas por FESEM, y también en una mejora de la cristalinidad de las películas de ZnO ya que el Indio favorece el crecimiento en la dirección (002) del eje c (perpendiculares al sustrato) Figura 7.4 y obstruye el crecimiento en otras direcciones [22].

Esto último se puede apreciar claramente en las imágenes de las películas depositadas mediante pulsos de corriente donde se observan puntos de nucleación a partir de los cuales crece la estructura cristalina. Para las capas de ZnO sin dopar la estructura muestra una orientación aleatoria y sin embargo las dopadas con indio muestran una fuerte orientación en la dirección (002). Por tanto la adición de dopantes puede servir para modificar el proceso de crecimiento de las estructuras cristalinas y obtener películas orientadas según el eje c. Esto concuerda con los resultados obtenidos en el estudio de la influencia del Al, In, Cu, Fe y Sn en la microestructura de películas de ZnO obtenidas por spray pyrolysis [23]. Este mostraba que el crecimiento de la capa puede pasar de no orientado para películas no dopadas a fuertemente orientado en la dirección (002) añadiendo alrededor de un 1 % de dopantes (X/Zn). Además para un nivel de dopantes superior el crecimiento de las capas vuelve a ser aleatorio y con poca cristalinidad.

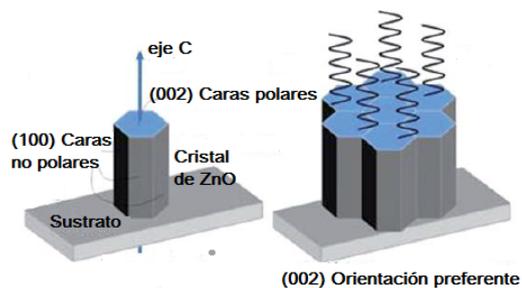


Figura 7.4: Crecimiento preferente del ZnO [24]

Como se ha mencionado anteriormente, en las imágenes también se aprecia que hay un cambio evidente en la rugosidad de las muestras dopadas con Indio en comparación con aquellas sin dopar. Se observa que la superficie de las estructuras de ZnO sin dopar son prácticamente homogéneas a diferencia de aquellas dopadas con In donde la superficie es más rugosa, texturizada y menos homogénea. Estudios anteriores demostraron que este cambio se debe a la concentración del dopante [25].

Algo que también se observa comparando las imágenes obtenidas mediante los distintos métodos de electrodeposición es que, como se había indicado anteriormente, las muestras obtenidas mediante ED por pulsos de corriente muestran una estructura más homogénea, compacta y ordenada que aquellas obtenidas mediante ED potencioestática y galvanostática.

7.2. Óptica

Las propiedades ópticas de un material son aquellas relacionadas con la interacción del material con la luz como son la absorción, la reflexión, la transmisión, la emisión de luz o los cambios de la resistencia [26].

En este análisis la propiedad óptica que nos interesa es la transmisión ya que es fundamental para un material que forma parte de una célula solar. Los materiales semiconductores son especialmente apropiados para desempeñar este papel debido a sus buenas propiedades ópticas y eléctricas. Es necesario conocer su comportamiento para cada longitud de onda con el fin de obtener la estructura óptima que permita maximizar la eficiencia de la célula.

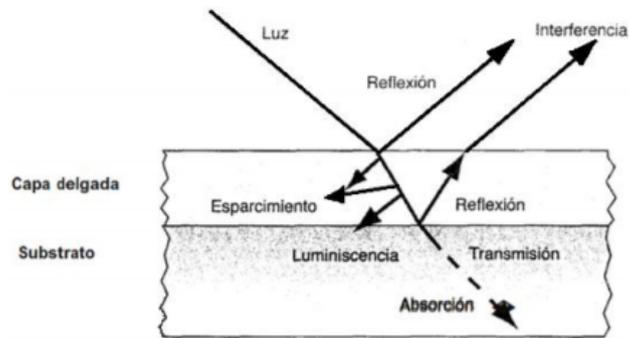


Figura 7.5: Posibles efectos de una capa delgada sobre un haz de luz incidente sobre ella [26]

La luz es una forma de radiación electromagnética. En general, la radiación electromagnética es emitida por la oscilación de cargas eléctricas y se propaga mediante un movimiento ondulatorio de campos eléctricos y magnéticos.

La transmisión consiste en el paso de una radiación a través de un medio sin cambio de frecuencia de las radiaciones monocromáticas que la componen. Este fenómeno es característico de ciertos tipos de vidrios, cristales, algunos líquidos y el aire. Al atravesar el material, se pierde parte de la luz debido a la reflexión en la superficie del medio siguiente y a que parte de esa luz es absorbida por el material. La relación entre la luz transmitida y la luz incidente se denomina transmitancia del material. [27]

Para obtener los espectros de transmisión óptica de las muestras se ha utilizado un banco óptico con una lámpara de Xenón (Hamamatsu L2175 150w) como fuente lumínica y un espectrómetro (Newport UV-vis spectrophotometer) con un rango

de longitud de onda de entre 300 y 850 nm. El banco se puede utilizar tanto para medidas de transmisión como de reflexión. El paso de la luz desde la lámpara hasta el banco óptico se realiza mediante fibra óptica y se recoge a través de una lente colimadora sobre una fibra óptica que la lleva al espectrómetro. El montaje realizado se muestra en la Figura 7.6. Para focalizar el haz de luz sobre la muestra se dispone de una lente de cuarzo fundido. Es importante colocar la muestra perfectamente perpendicular al haz de luz para que la incidencia sea normal a la superficie.

El haz de luz emitido por la lámpara de Xenón llega al banco óptico donde está colocada la muestra y la atraviesa. Parte de esa luz es reflejada por la superficie de la muestra y otra parte es absorbida por ella. La parte que se transmite es recogida por la lente colimadora y desde ahí es enviada al espectrómetro a través de la fibra óptica.

Una vez recogida se utiliza el programa OSM para procesar la señal recibida. Para poder aislar el efecto de la capa de ZnO depositada es necesario realizar una medida previa colocando en el banco una muestra que únicamente contenga el sustrato de ITO para posteriormente poder normalizarla con ella y así obtener su transmisión corregida.

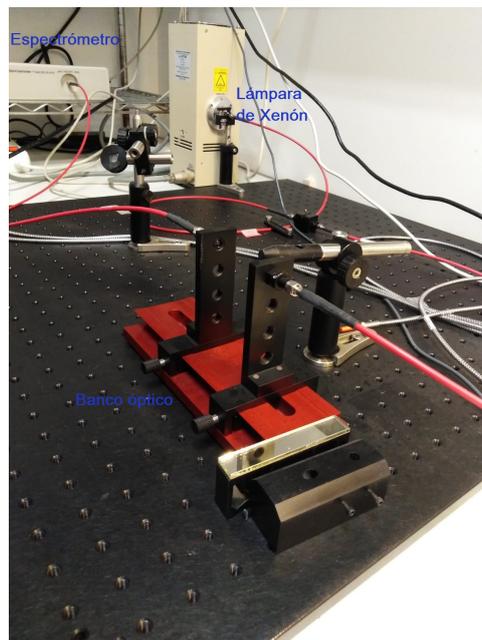


Figura 7.6: Montaje óptico

En las siguientes gráficas se muestran los espectros de transmisión de la capa de ZnO dopada y sin dopar depositada potencioestáticamente, galvanostáticamente y mediante electrodeposición por pulsos.

■ ED Potenciostática

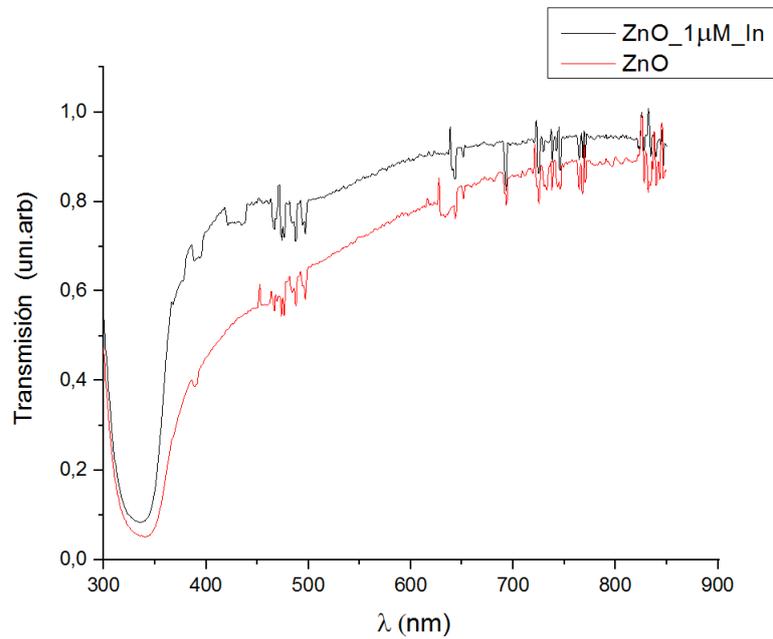


Figura 7.7: Espectro de transmisión de la capa electrodepositada potenciostáticamente

■ ED Galvanostática

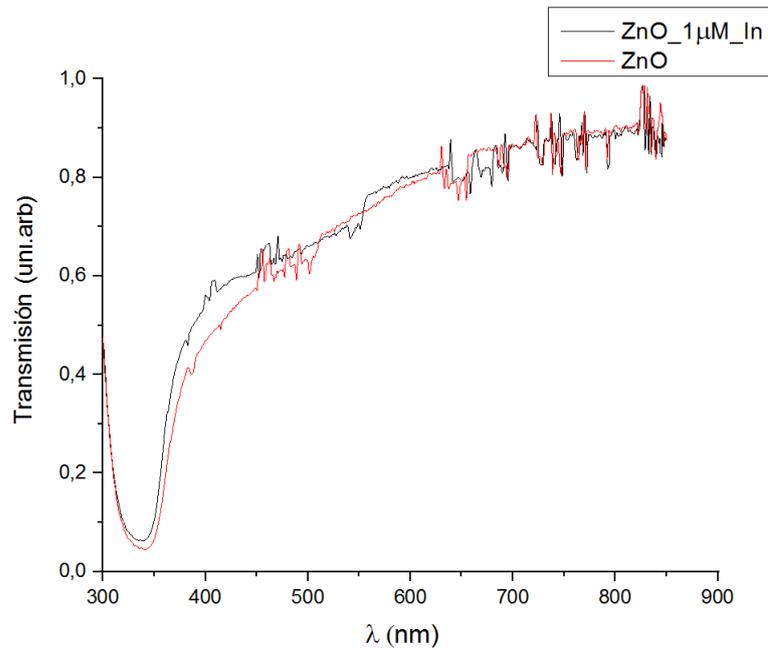


Figura 7.8: Espectro de transmisión de la capa electrodepositada galvanostáticamente

■ ED por Pulsos de corriente

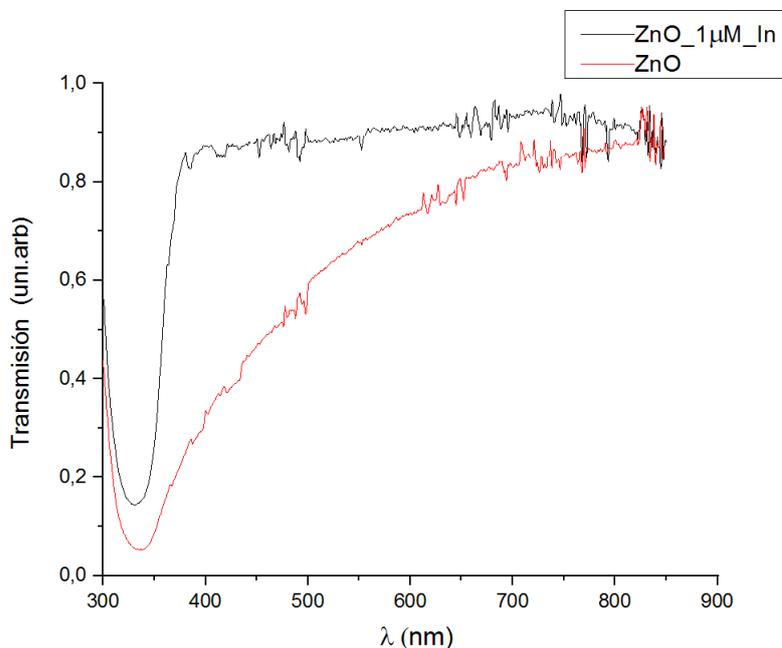


Figura 7.9: Espectro de transmisión de la capa electrodepositada mediante pulsos de corriente

En general, la transmitancia óptica de las películas delgadas puede verse influida por diferentes factores: espesor de la película, defectos estructurales, rugosidad de la superficie, etc.

La ausencia de la transmisión en el corto intervalo de longitudes de onda por debajo de los 350 nm es debido a la absorción que presenta el material en esa zona del ultravioleta del espectro electromagnético.

Los espectros de transmisión óptica de las películas de ZnO sin dopaje presentados en las gráficas muestran que las películas estudiadas tienen un alto coeficiente de transmisión en el rango visible y cercano al infrarrojo [28]. En el dominio visible, la transmitancia máxima oscila aproximadamente entre 88 y 90 %.

Se observa un aumento de la transmitancia para las películas de ZnO dopadas con Indio, en comparación con las no dopadas, ya que en el caso de películas dopadas, la transmitancia óptica oscila entre 90 y 95 %, en el dominio visible. Este aumento de la transmitancia se puede correlacionar con su mejor cristalinidad. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Ramamoorthy [29] que reveló que las películas de ZnO, depositadas por deposición de láser pulsado, con microestructura texturizada y mejor alineada tienen una transmisión superior a una orientación aleatoria y una mejor conductividad eléctrica [28]. Además al introducir el Indio se consigue un aumento del tamaño del grano, lo que también mejora la transmisión. Las muestras de ZnO



sin dopaje tienen un tamaño de grano más reducido, esto provoca la dispersión de la luz al encontrarse con los bordes de grano y por tanto una menor transmitancia [30].

Comparando las gráficas de los espectros de transmisión de las capas depositadas mediante los distintos métodos se llega a la misma conclusión obtenida anteriormente. El método de electrodeposición mediante pulsos de corriente es el que ofrece los mejores resultados. Permite obtener una estructura cristalina más ordenada que con la electrodeposición potencioestática o galvanostática y esto aparece reflejado en las gráficas de transmisión. Las muestras crecidas mediante pulsos presentan un espectro de transmisión mucho más definido que el resto. Para longitudes de onda por debajo de los 350 nm apenas hay transmisión, pero a partir de este valor, aumenta hasta alcanzar una transmisión del 90 % en el caso de las películas de ZnO sin dopaje y 95 % en el caso del dopaje con Indio.

7.3. Band Gap Óptico

El band gap o banda prohibida es la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción. Es la mínima energía requerida para excitar un electrón de la banda de valencia (nivel de energía más bajo) y hacerlo pasar a la banda de conducción (nivel de energía más alto). El tamaño y la existencia de esta banda prohibida permite diferenciar entre materiales conductores, semiconductores y aislantes [31].

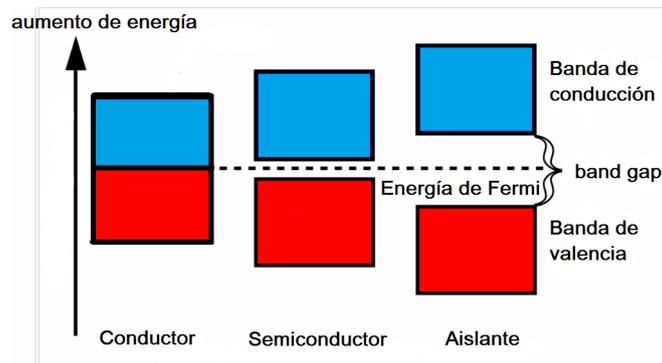


Figura 7.10: Diferencias tamaño bandgap materiales

A continuación, a partir de la información obtenida mediante el análisis óptico de las muestras depositadas, se procederá a realizar una estimación del "band gap" de la capa.

La banda prohibida óptica de un material semiconductor dispuesto en forma de película delgada se puede calcular a partir del espectro de transmisión de la capa. A partir de estos se puede obtener el coeficiente de absorción α mediante la siguiente relación:

$$T \approx (1 - R)^2 \exp(-\alpha \cdot d) \quad (7.1)$$

Donde T es la transmitancia, d es el espesor de la capa y R es la reflectancia. Para transmisiones directas como en el caso de las películas de ITO y ZnO el coeficiente de absorción sigue la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7.2)$$



Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_g es la energía del band gap y B es una constante. El band gap se puede estimar mediante los gráfico de Tauc, representando $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ y extrapolando hasta cero la parte lineal de la curva obtenida [32].

A continuación se muestran los gráficos del band gap obtenidos a partir de los espectros de transmisión del apartado anterior para los distintos métodos de electrodeposición.

■ ED Potenciostática

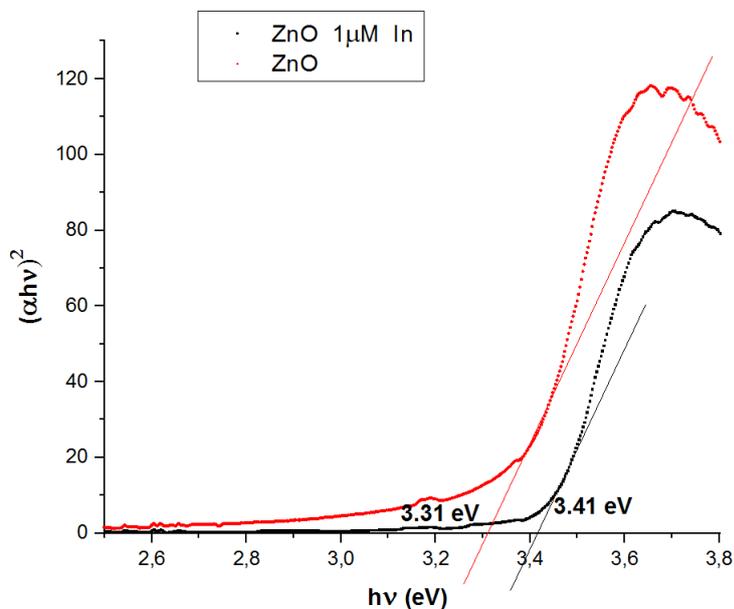


Figura 7.11: Band gap ED postenciostática



■ ED Galvanostática

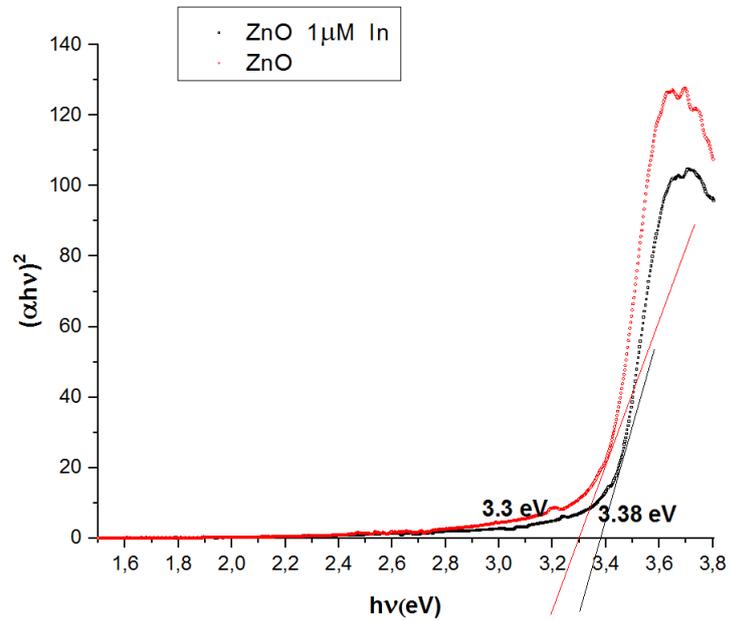


Figura 7.12: Band gap ED galvanostática

■ ED por Pulsos de corriente

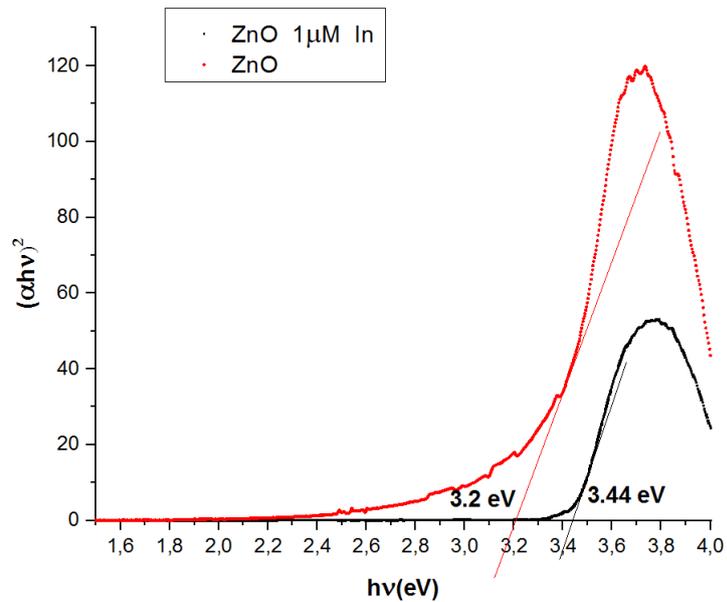


Figura 7.13: Band gap ED por pulsos

El óxido de zinc es un típico semiconductor de tipo n con una amplia banda prohibida entre 3.2 eV y 3.4 eV. Esto se corresponde con los valores del band gap obtenidos mediante los distintos métodos de electrodeposición que se muestran en las gráficas. Estos varían desde un valor de 3.2 eV obtenido para la electrodeposición por pulsos hasta un valor de 3.31 eV obtenido para la electrodeposición potencios-tática.

En las gráficas se observa claramente cómo al introducir el Indio se produce un aumento de la energía del band gap. Esto es debido al efecto Burstein-Moss [33].

Este efecto se produce cuando la concentración del portador de electrones supera la densidad del borde de la banda de conducción de los estados, lo que corresponde al dopaje degenerado (altamente dopado) en los semiconductores, los estados más bajos de la banda de conducción están llenos, entonces el nivel de Fermi se mueve dentro de la banda de conducción (en semiconductores nominalmente dopados, el nivel de Fermi se encuentra entre las bandas de conducción y de valencia), por lo que las transiciones directas solo se realizan entre estados por encima del fondo de la banda de conducción (un electrón de la parte superior de la banda de valencia solo puede ser excitado en una banda de conducción por encima del nivel de Fermi (que ahora se encuentra en la banda de conducción) ya que todos los estados por debajo del nivel de Fermi son estados ocupados). Por lo tanto, la energía que necesitan los electrones para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción es $E_g = E_{g0} + \Delta E_{gBM}$ como se muestra en la figura 7.14. Esto da lugar a un ensanchamiento de la banda prohibida óptica [34].



Figura 7.14: Aumento del band gap [35]

Sin embargo esto sólo ocurre hasta cierta concentración de portadores, a partir de la cual se produce una disminución en la E_g , es decir un corrimiento a energías más bajas, debido a la dispersión de electrón-electrón y electrón-impurezas.



Cuando se dopa a ZnO con elementos del grupo III como Al, Ga e In, se espera que los dopantes actúen como donantes cargados individualmente sustituyendo a Zn. Los portadores en exceso suministrados por las impurezas a la banda de conducción contribuyen a aumentar la conductividad eléctrica del ZnO. Además, debido a la pequeña densidad de estados de ZnO cerca del mínimo de la banda de conducción, el borde de la banda de conducción se llena con portadores excesivos donados por las impurezas, lo que produce el aumento del band gap óptico mencionado anteriormente [36].

8 | Conclusiones

El objetivo principal de este proyecto se basaba en la obtención de capas de finas de ZnO y ZnO dopado con Indio para células solares mediante distintos procesos de electrodeposición y su posterior caracterización mediante parámetros optoelectrónicos y morfológicos.

Tras su realización las conclusiones obtenidas son las siguientes:

- De entre todos los procesos de electrodeposición llevados a cabo (potenciostático, galvanostático y pulsos de corriente) el que ofrece mejores resultados es la ED por pulsos, obteniéndose capas mejor depositadas, más homogéneas y con una estructura cristalina más ordenada. Esto se ve reflejado tanto en las pruebas ópticas, donde el espectro de transmisión obtenido está mucho más definido que los obtenidos con el resto de procesos, como en el análisis morfológico donde se aprecia, como se ha mencionado anteriormente, una estructura mucho más homogénea y ordenada.
- El contenido de In en películas finas de ZnO disminuye la resistividad a temperatura ambiente de las capas depositadas. Aunque en algunos casos la resistividad tiende a aumentar para películas altamente dopadas. Se observa lo mismo para las propiedades ópticas, un aumento similar y un decremento posterior con el aumento del dopaje.
- Para concentraciones de $InCl_3$ pequeñas se produce un aumento del tamaño de grano de la estructura cristalina con respecto a la obtenida para ZnO sin dopar. Sin embargo para concentraciones más elevadas el efecto es el contrario, se produce una disminución del tamaño del grano.
- Mediante la adición del dopante es posible controlar el proceso de crecimiento de las estructuras cristalinas y obtener capas orientadas según el eje c.
- La adición del Indio provoca un aumento de la energía del band gap debido al efecto Burstein-Moss. Esta varía desde 3.2-3.31 eV para capas de ZnO sin dopar hasta 3.38-3.44 eV para muestras dopadas con In.
- El dopaje con Indio provoca también una mejora de la transmitancia debido a la mejor cristalinidad de las muestras y al aumento del tamaño de grano que reduce la dispersión de la luz al encontrarse con el borde de grano.



9 | Trabajo Futuro

En esta memoria se presentan los resultados más relevantes conseguidos durante el desarrollo del trabajo hasta la fecha.

Esta memoria está enmarcada en un estudio más amplio. Es necesario destacar que también se ha ensayado con el crecimiento de materiales mediante el método de pulverización catódica (Anexo 12.2), (necesario para establecer las capas de bloqueo en las células solares) y durante el resto del mes de julio se incorporarán las capas presentadas en esta memoria a células fotovoltaicas basadas en perovskitas.

Tras las conclusiones obtenidas sobre las mejoras aportadas por la incorporación del Indio en las muestras, en posteriores proyectos se llevará a cabo la obtención de un dispositivo fotovoltaico completo cuya capa transportadora de cargas estará dopada con In. Finalmente se llevará a cabo un análisis de su eficiencia.



10 | Material utilizado

Para la realización de este proyecto ha sido necesaria la utilización del material que se indica a continuación:

- Preparación de la disolución:

- Bote de KCl.
- Bote de $ZnCl_2$.
- Bote de $InCl_3$.
- Agua destilada.
- Matraz de 1 litro de volumen.
- Vasos de precipitados.
- Balanza analítica de 0.1 mg de resolución.

- Limpieza:

- Isopropanol.
- Solución de óxido de sodio.
- Limpiador ultrasónico.
- Botella de gas Nitrógeno comprimido (para el secado de las muestras).

- Montaje:

- Cinta adhesiva de Carbono.
- Lámina de platino (electrodo auxiliar).
- Portas de vidrio recubiertos con ITO (electrodo de trabajo).
- Electrodo de referencia.
- Cables para el circuito eléctrico.



- Electrodeposición:
 - Potenciostato Autolab PGSTAT302N con una tarjeta de adquisición de datos ADC 10 M.
 - Baño termostático.
 - Vaso de precipitado de doble capa (para calentar la disolución).
 - Agitador magnético analógico.
 - Imanes (para el agitador).
 - Conducto de oxígeno y bombona.

- SEM:
 - Microscopio FE-SEM (23 €/la hora).

- Óptica:
 - Espectrómetro Newport UV-vis.
 - Lámpara de Xe Hamamatsu L2175 150w.
 - Fibras ópticas.
 - Lentes de focalización.

- Sputtering:
 - Equipo de Sputtering.
 - Gas Argón.
 - Líquido refrigerante.
 - Polímetro.

- Otro material:
 - Multímetro digital.
 - Termómetro (medir la temperatura de la disolución).

11 | Presupuesto

Con el objetivo de llevar a cabo una valoración económica del proyecto realizado, a continuación se adjunta una tabla en la que se recoge de forma aproximada el coste asociado a los materiales más destacados utilizados para la elaboración del mismo. No se han tenido en cuenta los materiales cuyo coste sobre el total del proyecto es despreciable.

Material	Presupuesto aprox (€)
Sales ($ZnCl_2$, $InCl_3$, KCl)	30
Material de laboratorio (matraces, vasos de precipitado)	50
Balanza analítica 0.1 mg de resolución	~1.000-1.500
Limpiador ultrasónico	400
Bombonas (Ni, Ar, O_2)	250
Cinta adhesiva de carbono	30
Lámina de platino	500
Portas de ITO	250
Electrodo de referencia	300
Potenciostato	35.000
Baño termostático	400
Agitador magnético	200
Horas de microscopía FE-SEM	140
Espectrómetro Newport UV-vis	4.500
Lámpara de Xe Hamamatsu L2175 150w	2.000
Multímetro	70

Finalmente se estima que el coste de realización del presente proyecto asciende a la cantidad de 45.570 €.



Bibliografía

- [1] Fotovoltaica - Tecnología CIGS para nuevas células solares - Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias. (2012b, Mayo 29). Recuperado Junio 1, 2019, De <https://www.energias-renovables.com/fotovoltaica/tecnologia-cigs-para-nuevas-celulas-solares>.
- [2] VALLEJO LOZADA, W. A. (2013). *Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada*. ELEMENTOS,2(2).<https://doi.org/10.15765/e.v2i2.177>
- [3] DE OLIVEIRA, O., MARYSTELA, F. L. G., DE LIMA LEITE, F. y DA RÓZ, A. L. (2016). *Nanoscience and its Applications*. In L. G. Paterno (Ed.), *Solar Energy Conversion* (pp. 1–33). Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49780-0.00001-6>.
- [4] KAMAT, P. V. (2007). *Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion*. The Journal of Physical Chemistry C, 111(7), 2834–2860. <https://doi.org/10.1021/jp066952u>.
- [5] SOBHA JAYAKRISHNAN, D. (2012). *Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials*. *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, 86–125. <https://doi.org/10.1533/9780857095800.1.86>
- [6] REYES TOLOSA, M.D., (2012) *Modelo de nucleación y crecimiento de capas nanoestructuradas de ZnO sobre sustratos cerámicos con aplicación a materiales fotovoltaicos híbridos* (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Valencia.
- [7] GONZALEZ-VALLS, I. y LIRA-CANTU, M. (2009). *Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review*. Energy Environ. Sci., 2(1), 19–34. <https://doi.org/10.1039/B811536B>
- [8] CELDA ELECTROQUIMICA Y ELECTROLITICAS. (n.d.). Recuperado 9 Julio, 2019, de <http://mafermiblogs.blogspot.com/2016/01/celda-electroquimica-y-electroliticas.html>
- [9] ZOSKI, C. G. (2006). *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier Science.
- [10] SABER, K., KOCH, C. C. y FEDKIW, P. S. (2003). *Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc*. Materials Science and Engineering: A, 341(1–2), 174–181. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00198-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00198-3)



- [11] PÉREZ TABORDA, J.A. , GALLEGO, J.L. , ROMAN W.S. y RIASCOS LANDINGÁRUZI, H (2008), *Películas nanoestructuradas de óxido de zinc*, Universidad Tecnológica de Pereira.
- [12] ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, YA. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., ... MORKOÇ, H. (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 98(4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [13] TOLOSA, M. D. R., OROZCO-MESSANA, J., DAMONTE, L. C. y HERNANDEZ-FENOLLOSA, M. A. (2011). *ZnO Nanostructured Layers Processing with Morphology Control by Pulsed Electrodeposition*. Journal of The Electrochemical Society, 158(7), D452. <https://doi.org/10.1149/1.3593004>
- [14] DEPLA, D., MAHIEU, S. y GREENE, J. E. (2010). *Sputter Deposition Processes*. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 253–296. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3>
- [15] *Pulverización catódica por magnetron / Plansee*. (2016, 15 Diciembre). Recuperado 2 Junio, 2019, de <https://www.plansee.com/es/pulverizacion-catodica-por-magnetron.html>
- [16] REYES TOLOSA, M. D., ALAJAMI, M., MONTERO-REGUERA, A., DAMONTE, L.C. y HERNÁNDEZ-FENOLLOSA, M. A. ((2011), *Influence of seed layer thickness on properties of electrodeposited ZnO nanostructured films*, Universidad Politécnica de Valencia.
- [17] ALANÍS NAVARRO, J. A., LARA LARA, B. y PATHIYAMATTOM JOSEPH, S.(2013). *Depósito de películas delgadas mediante pulverización catódica (sputtering)*. Recuperado de <http://www.cie.unam.mx/lifycs/IIITaller/PresSJP-Sputtering.pdf>
- [18] Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) – PhotoMetrics. (n.d.). Recuperado el 28 de Junio, 2019, de <https://photometrics.net/field-emission-scanning-electron-microscopy-fesem/>
- [19] Field Emission Scanning Electron Microscopy: Electron Microscopy Service: UPV.(n.d.). Recuperado el 25 de Junio, 2019, de <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normali.html>
- [20] MACHADO, G., GUERRA, D. N., LEINEN, D., RAMOS-BARRADO, J. R., MAROTTI, R. E. y DALCHIELE, E. A. (2005). *Indium doped zinc oxide thin films obtained by electrodeposition*. Thin Solid Films, 490(2), 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.042>
- [21] BANG, J.-H., PARK, S.-H., CHO, S.-H. y SONG, P.-K. (2010). *Properties of Indium Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering*. Journal of the Korean Institute of Surface Engineering, 43(4), 194–198. <https://doi.org/10.5695/JKISE.2010.43.4.194>



- [22] LEE, C., LIM, K. y SONG, J. (1996). *Highly textured ZnO thin films doped with indium prepared by the pyrosol method*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 43(1), 37–45. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00159-X](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00159-X)
- [23] PARAGUAY D, F., MORALES, J., ESTRADA L, W., ANDRADE, E. y MIKI-YOSHIDA, M. (2000). *Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 366(1–2), 16–27. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00752-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00752-5)
- [24] ILLY, B. N., CRUICKSHANK, A. C., SCHUMANN, S., DA CAMPO, R., JONES, T. S., HEUTZ, S., ... RYAN, M. P. (2011). *Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic applications: controlling film thickness and orientation*. Journal of Materials Chemistry, 21(34), 12949. <https://doi.org/10.1039/c1jm11225b>
- [25] ILICAN, S., ÇAĞLAR, Y.M., CAGLAR, M. y DEMIRCI, B. (2008). *Polycrystalline indium-doped ZnO thin films : preparation and characterization*.
- [26] CARTAGENA SOTO, L. A., FLORES GAONA, C. E., GÁLVEZ SÁNCHEZ, C. X. y ROMERO, B. A. (n.d.). *Propiedades ópticas de los semiconductores*.
- [27] Reflexión transmisión absorcion refraccion. (n.d.). Recuperado el 21 de junio, 2019, de <https://es.slideshare.net/aicvigo1973/reflexin-transmisin-absorcion-refraccion>
- [28] RAMBU, A. P., SIRBU, D., SANDU, A. V., PRODAN, G. y NICA, V. (2013). *Influence of In doping on electro-optical properties of ZnO films*. Bulletin of Materials Science, 36(2), 231–237. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0471-2>
- [29] RAMAMOORTHY, K., SANJEEVIRAJA, C., JAYACHANDRAN, M., SANKARANARAYANAN, K., MISRA, P. y KUKREJA, L. M. (2006). *Development of a novel high optical quality ZnO thin films by PLD for III–V opto-electronic devices*. Current Applied Physics, 6(1), 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2004.12.010>
- [30] SILVA-LOPEZ, H. E., MARCELINO, B. S., GUILLEN-CERVANTES, A., ZELAYA-ANGEL, O. y RAMIREZ-BON, R.(2018). *Physical Properties of Sputtered Indium-doped ZnO Films Deposited on Flexible Transparent Substrates*. Materials Research, 21(6). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0224>
- [31] Band gap - Energy Education. (n.d.). Recuperado el 22 de Junio, 2019, de <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Bandgap>
- [32] PANKOVE, J. I. (1971). *Optical Processes in Semiconductors*. Dover.
- [33] SAW, K. G., AZNAN, N. M., YAM, F. K., NG, S. S. y PUNG, S. Y. (2015). *New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films*. PLOS ONE, 10(10), e0141180. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0141180>



- [34] FLORES CARRASCO, G., ALCÁNTARA INIESTA, S., SIERRA FERNÁNDEZ, A., GÓMEZ VILLALBA, L. S., RABANAL, M. E. y MILOSEVIC, O. (n.d.). *Superficies y vacío* (2014th ed.). México: Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.
- [35] “Moss–Burstein effect” on Revolvly.com. (n.d.). Recuperado el 23 de Junio 2019, de <https://www.revolvly.com/page/MossE28093Burstein-effect>
- [36] KIM, K. J. y PARK, Y. R. (2001). *Large and abrupt optical band gap variation in In-doped ZnO*. Applied Physics Letters, 78(4), 475–477. <https://doi.org/10.1063/1.1342042>
- [37] REYES TOLOSA, M. D., OROZCO-MESSANA, J., LIMA, A. N. C., CAMARATTA, R., PASCUAL, M. y HERNANDEZ-FENOLLOSA, M. A. (2011). *Electrochemical Deposition Mechanism for ZnO Nanorods: Diffusion Coefficient and Growth Models*. Journal of the Electrochemical Society, 158(11), E107–E110. <https://doi.org/10.1149/0.020111jes>
- [38] DU, Y., ZHANG, M.-S., WU, J., KANG, L., YANG, S., WU, P. y YIN, Z. (2003). *Optical properties of SrTiO₃ thin films by pulsed laser deposition*. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 76(7), 1105–1108. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1998-z>

12 | Anexos

12.1. Programa Nova

La configuración de los parámetros establecida para la realización de los distintos métodos de electrodeposición se detalla en los siguientes apartados. Se han tomado los valores utilizados en la ED de ZnO.

Ciclovoltametría

La opción seleccionada en la librería es Linear Sweep Voltametry potentiostatic y los parámetros de configuración son los siguientes:

- Autolab Control → 10 mA

- Apply 0 V

- Cell on

- Wait 5 s

- LSV staircase → Start potential 0 V & Stop potential -1.6 V → Scan rate 0.05 V/s

- Cell off

En las Figuras 12.1 y 12.2 se muestra una imagen de la configuración del programa.

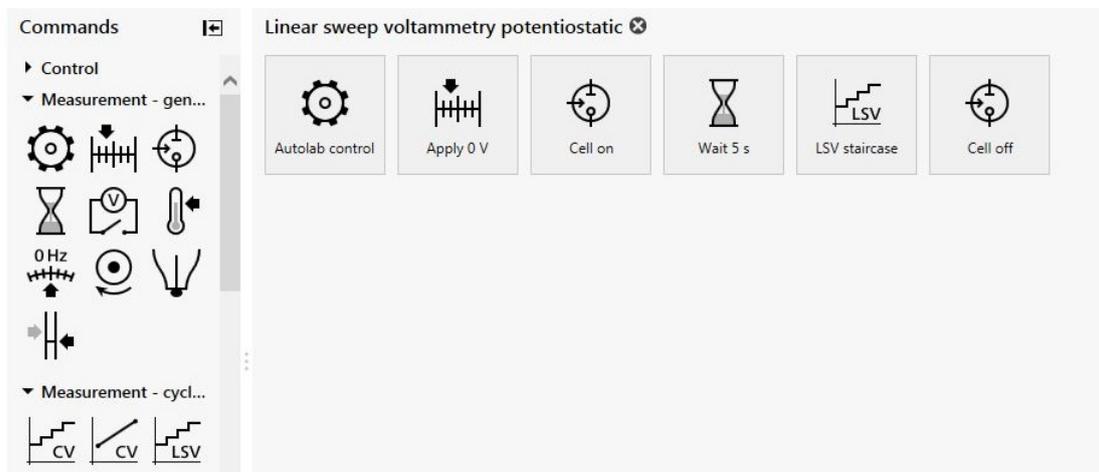


Figura 12.1: Programación CV

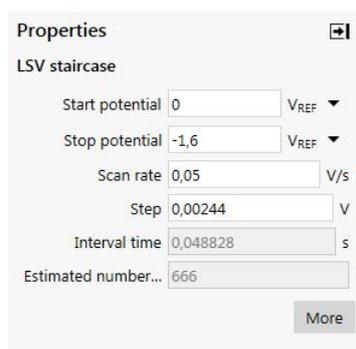


Figura 12.2: Propiedades CV

Cronoamperometría

La opción seleccionada en la librería es Chrono amperometry ($\Delta t > 1ms$) y los parámetros de configuración son los siguientes:

- Autolab Control → 10 mA
- Apply 0 V
- Cell on
- Apply -0.9 V
- Record Signals → Duration 600 s → Interval time 0.1 s
- Cell off



En la Figura 12.3 se muestra una imagen de la configuración del programa.

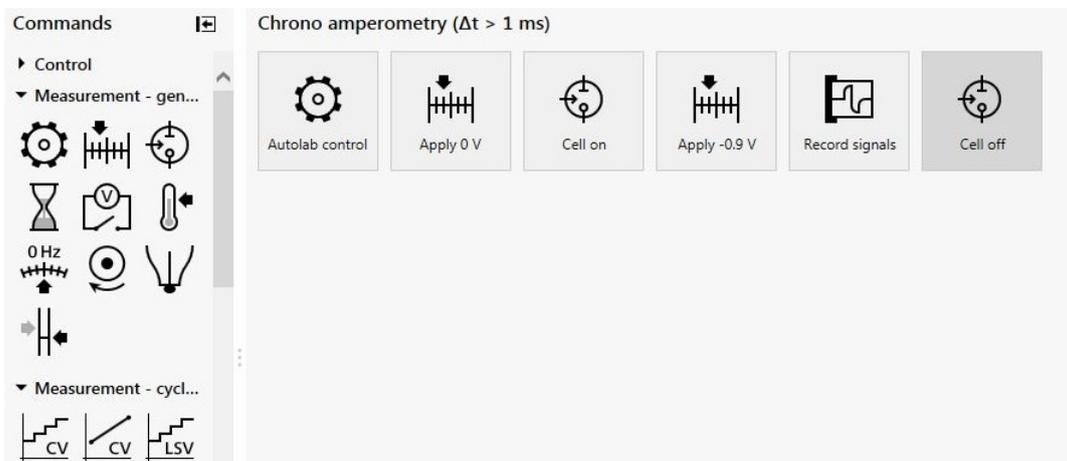


Figura 12.3: Programación Cronoamperometría

Cronopotenciometría

La opción seleccionada en la librería es Chrono potenciometry ($\Delta t > 1ms$) y los parámetros de configuración son los siguientes:

- Autolab Control → 10 mA
- Apply 0 A
- Cell on
- Apply -0.0023 A
- Record Signals → Duration 600 s → Interval time 0.1 s
- Cell off

En la Figura 12.4 se muestra una imagen de la configuración del programa.

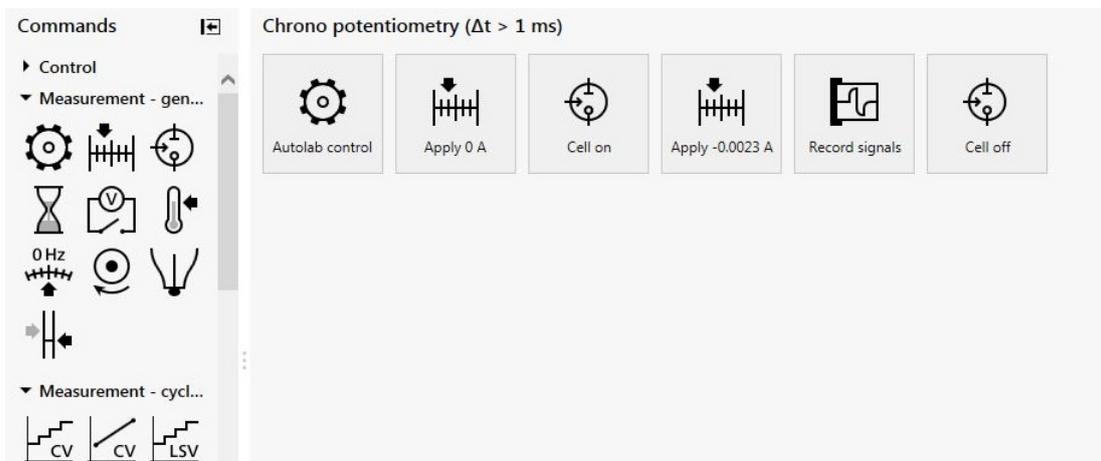


Figura 12.4: Programación Cronopotenciometría

Electrodeposición por pulsos

La opción seleccionada en la librería es Chrono potentiometry high speed y los parámetros de configuración son los siguientes:

- Autolab Control → 10 mA
- Apply 0 A
- Cell on
- Chrono methods → Interval time 0.1
 - Repeat → Repeats 600
 - ON → time=1 s → I=-0.0023 mA
 - OFF → time=1 s → I=0 mA
- Cell off

En las Figuras 12.5, 12.6, 12.7 y 12.8 se muestra una imagen de la configuración del programa.

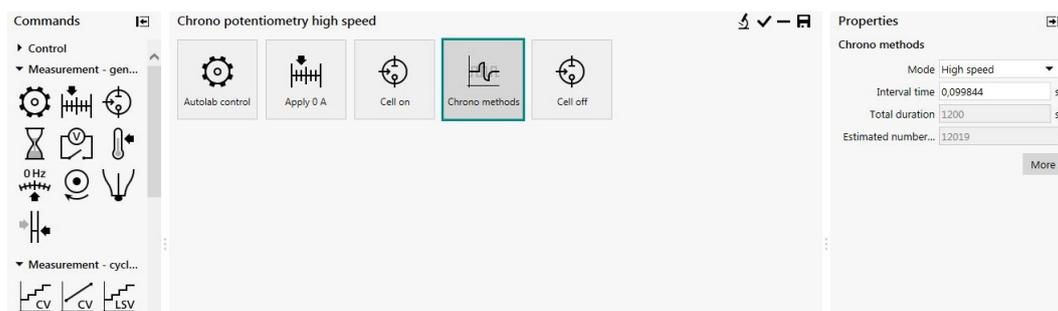


Figura 12.5: Programación ED por pulsos

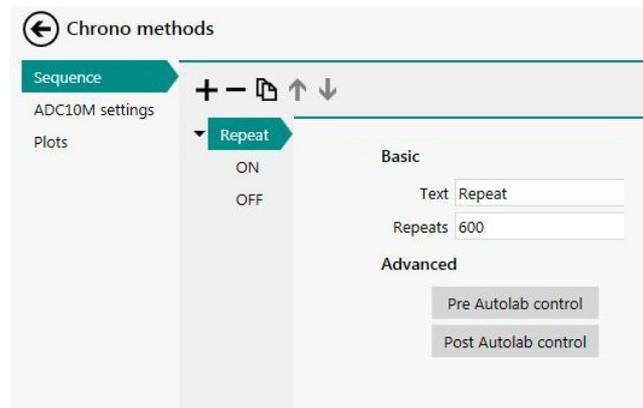


Figura 12.6: Programación ED por pulsos

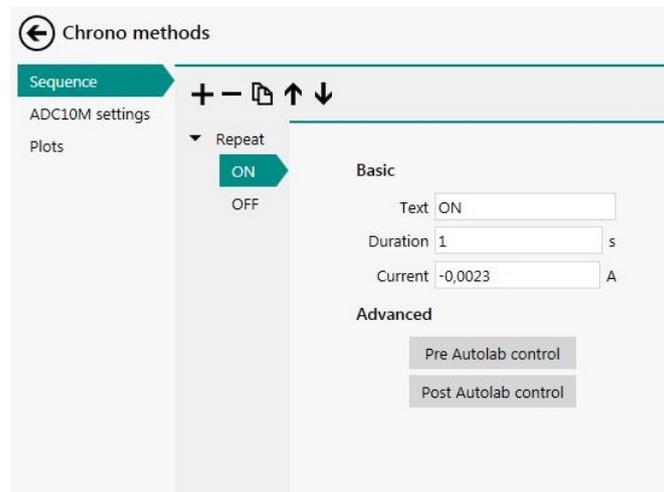


Figura 12.7: Programación ED por pulsos

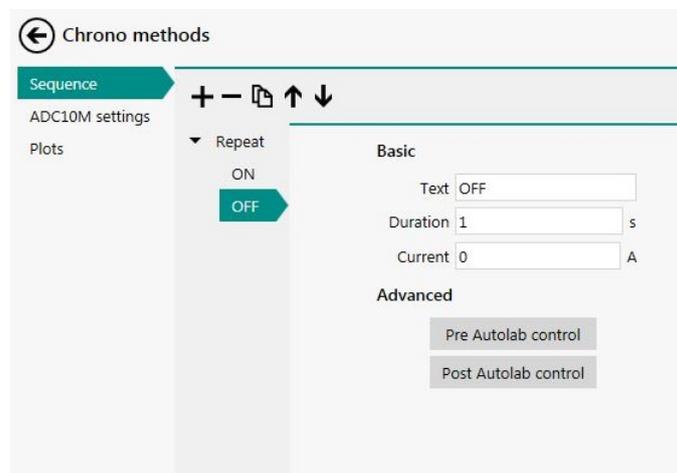


Figura 12.8: Programación ED por pulsos



12.2. Deposición mediante Sputtering

La pulverización catódica o Sputtering es proceso físico utilizado en la formación de películas delgadas sobre materiales [14]. Consiste en introducir en una cámara de vacío un plasma compuesto por gas parcialmente ionizado formado de iones, electrones, átomos neutros y fotones de luz. Dependiendo del material que se pretenda depositar se utilizará como gas inerte Ar, Ne o He. Para la realización de este trabajo se ha utilizado como gas inerte argón. Un campo eléctrico acelera los iones de argón (carga positiva) y los dirige hacia el blanco (cátodo, carga negativa) [15] compuesto del material que se pretende depositar, en este caso ZnO. Allí, las partículas de argón impactan contra la superficie liberando los átomos y erosionando lentamente el cátodo. Estos átomos liberados se van depositando lentamente hacia el sustrato colocado en el otro lado de la cámara formando una fina capa de ZnO. El sustrato utilizado es una lámina de cristal cubierta de ITO.

Para la realización de este proyecto los sustratos cubiertos de ITO se colocaron en un equipo de Sputtering casero Figura 12.10. El cátodo utilizado era de ZnO con pureza del 99.999 % y los parámetros de trabajo eran los siguientes: plasma del magnetrón a 100 W, presión de Ar de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar y temperatura del sustrato de 300 °C [13]. El tiempo de deposición era de 20 minutos.

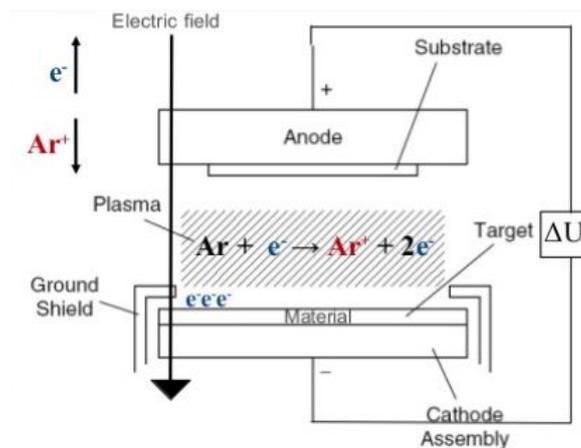


Figura 12.9: Principio de funcionamiento Sputtering [17]

Los pasos seguidos para el proceso de Sputtering son los siguientes:

- Introducir en la cámara la muestra (sustrato) y el blanco (cátodo) y asegurarse de que el sustrato está alineado con el blanco.
- Conectar los detectores de vacío y encender la bomba para hacer el vacío en la cámara.
- Comprobar que la presión comienza a disminuir hasta llegar a $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.
- Una vez alcanzado el vacío deseado comenzar a calentar la muestra utilizando la fuente de tensión.



- Subir la fuente de tensión hasta unos 14 V aproximadamente. La relación entre tensión temperatura es la siguiente:

$$12.2 \text{ mV} \rightarrow 300^{\circ}\text{C}$$

Es necesario tener en cuenta la inercia térmica de los materiales. No es conveniente subir demasiado la tensión para conseguir un calentamiento más rápido, ya que se conseguirá una temperatura superior a la deseada. La medida de la tensión se realiza mediante un polímetro.

- Cuando el polímetro marque 10 mV introducir el Ar. Primero se abre la botella y a continuación la válvula. Controlar que la presión del Ar en el interior sea de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar con la electroválvula.
- Poner en funcionamiento el circuito de refrigeración, conectar la bomba sumergida.
- Conectar el campo eléctrico y aumentar la corriente hasta alcanzar 30 mA.
- Esperar tiempo de deposición y comprobar que el arco no se ceba (no se producen rayos excesivos).
- Pasado el tiempo de deposición desconectar el campo eléctrico.
- Bajar la fuente de tensión hasta 8 V y desconectar.
- Cerrar el Ar, primero la botella y seguidamente la válvula.
- Dejar enfriar el sistema.
- Una vez enfriado el sistema, repetir todo el proceso para volver a depositar.

Para poder realizar este procedimiento es necesario que la energía cinética del electrón sea mayor que la energía de enlace del argón.

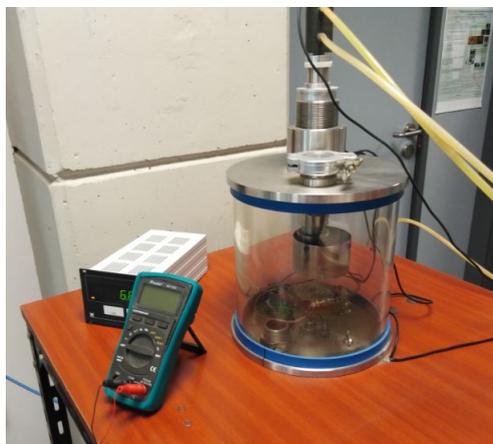


Figura 12.10: Equipo de Sputtering