

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO INGENIERIA MECÁNICA Y  
MATERIALES



Modelo de nucleación y crecimiento de capas  
nanoestructuradas de óxido de zinc sobre sustratos  
cerámicos con aplicación a materiales fotovoltaicos  
híbridos.

TESIS DOCTORAL.

AUTOR: M<sup>a</sup> Dolores Reyes Tolosa.

DIRECTORES: Dr. Javier Orozco Messana  
Dra. Laura C. Damonte

*“De algún modo, lo importante es el comienzo”*

*Henry Moore*

## AGRADECIMIENTOS

Vaya, llegó el momento de escribir agradecimientos en mi tesis doctoral. Eso significa que cierro una vez más una etapa de mi vida, y que como cada una de ellas, la he vivido al máximo, disfrutando y sintiendo cada momento. Gracias a la gente que me ha acompañado.

La realización de una tesis doctoral es un camino largo, costoso, incluso podría definirse como una montaña rusa, llena de altibajos. Por eso es muy importante tener a alguien al lado, en el ámbito profesional, que te escuche, te ayude y sobretodo que te valore. Si además esa persona es tu director de tesis, mucho mejor. Gracias Javier por haber confiado en mí, por valorar cada idea que proponía, por hacerme sentir profesional y por brindarme las múltiples oportunidades profesionales que desde tu modesta posición podías ofrecerme. Esta etapa se acaba, y aunque profesionalmente no sabemos lo que nos depara el futuro espero que sepas que aquí tienes una amiga.

El trabajo diario se realiza con mucha otra gente, con la que acabas compartiendo infinidad de momentos, primero laborales y , con el tiempo y sin darte cuenta, personales. Quería agradecer a María Ángeles, todo su apoyo y ayuda, pues aun no siendo directora de mi tesis, la he tenido ahí como si lo fuese. Sin darnos cuenta nos hemos convertido en compañeras y amigas, y eso es lo que me llevo.

A Laura, codirectora de mi tesis, con su acento Argentino y su predisposición a trabajar cada vez que venía, me alegraba la mañana en el laboratorio. Una gran profesional y una maravillosa persona.

A todos mis compañeros de laboratorio y departamento, en especial a aquellos que se han convertido en mis amigos: Motaz, Inma, Fidel y Mari Carmen. Saber que cada día iba a pasar un rato con vosotros, ha hecho que ir a trabajar deje, sin duda alguna, de ser un esfuerzo. Gracias por aguantar mis momentos de bajón y mis

momentos llorones, como dice Inma, y también por alegraros conmigo de cada una de las cosas buenas que me han pasado en este periodo.

Agradecer también a todas esas personas que he conocido realizando mi tesis: Gracias por acompañarme en algún momento de este periodo que ahora acaba. Seguro que con muchos de vosotros compartiré tiempo en mi nueva etapa: Henk, Alejandra, Ana, Álvaro, Rubens, Leticia, Merche, Manolo, Compañeros de viaje en Tallahassee, Siliken I+D ...

Y como no, aunque la tesis doctoral es de ámbito profesional, saber que tu familia está orgullosa de ti, hace que sigas adelante. Gracias mamá por apoyarme siempre, por pensar que soy la “más lista” como siempre dices. Sé que he tenido tu apoyo incondicional en cada minuto. Gracias papá por cada uno de tus consejos dejando que fuese yo misma la que tomase las decisiones, y por sentirte tan orgulloso de mí. Gracias yayos, por preguntarme cada día como iba la “tesis esa” y “que eso que hacía para qué era”, sé que estáis orgullosos de mí, y para mí eso vale muchísimo. Os quiero. A toda mi familia, GRACIAS de corazón.

A mis amigos, a esos amigos de verdad con los que tantas y tantas veces me he desahogado, reído y nunca me han fallado, Manu, Mari Carmen, Inma S., Josevi, Sara, Raúl, Juanjo, Bea...y en especial a Fede y Laura, sabéis que os quiero.

Y como no agradecer y dedicar este trabajo a Luis, mi marido, la persona que ha compartido conmigo cada momento, cada decisión, cada segundo haciéndome sentir especial, dejando que fuese yo misma, mirando por mí antes que por él, la persona con la que he hablado cada noche contándole mis inquietudes a las que siempre les ponía solución. Gracias por aguantar mis momentos de mal genio, que durante la tesis han sido...y por sentirte feliz conmigo cada vez que conseguía un logro profesional. Estando a tu lado todo ha sido más fácil. *Te quiero*. ¡Ah! Y ahora sí puedo decir que he terminado de estudiar, y “los coches todavía no vuelan” (así que me debes una).

## RESUMEN

La tesis doctoral que se presenta, se basa en la obtención de células solares híbridas sobre sustrato cerámico. Para ello ha sido necesario durante la ejecución de la misma el estudio, experimentación, caracterización y optimización de cada una de las capas que la componen. Siendo estas capas:

1. Esmalte cerámico. Dicha capa desempeña la función de capa barrera entre la cerámica y el material fotovoltaico. En la tesis se ha desarrollado la formulación, caracterización y procesado del mismo.
2. Contacto trasero. El contacto trasero de la célula ha de ser un material conductor de la corriente eléctrica y que además presente un buen anclaje físico y químico con la cerámica, además de que su nivel de energía de Fermi sea el adecuado para la transmisión de las cargas generadas en el material fotovoltaico y así poder recolectarlas en el circuito externo.
3. Material transportador de cargas. Se ha empleado ZnO nanoestructurado como transportador de cargas obtenido por vía electroquímica. El estudio realizado de esta capa ha sido el más exhaustivo, obteniendo los modelos de nucleación y crecimiento del mismo, así como el desarrollo de una novedosa técnica de electrodeposición que permite la obtención de nanoestructuras de ZnO con las propiedades óptimas para su funcionalidad. Los avances científicos obtenidos en esta capa han sido publicados en revistas internacionales [91, 92, 110].
4. Material fotovoltaico. Como material fotovoltaico se ha empleado una unión de sendos polímeros P3HT y PCBM, empleada en dispositivos poliméricos convencionales.
5. Capa de contacto delantero MoO<sub>3</sub>-Au.

## RESUM

La tesi doctoral que es presenta, es basa en l'obtenció de cèl·lules solars híbrides sobre substrat ceràmic. Per a això ha sigut necessari durant l'execució de la mateixa, l'estudi, experimentació, caracterització i optimització de cadascuna de les capes que la componen. Sent estes capes:

1. Esmalt ceràmic. La dita capa exercix la funció de capa barrera entre la ceràmica i el material fotovoltaic. En la tesi s'ha desenrotllat la formulació, caracterització i processat del mateix."
2. Contacte posterior. El contacte posterior de la cèl·lula ha de ser un material conductor de corrent elèctrica i que a més present un bon ancoratge físic i químic amb la ceràmica, a més que el seu nivell d'energia de Fermi siga l'adequat per a la transmissió de les càrregues generades en el material fotovoltaic i així poder recol·lectar-les en el circuit extern.
3. Material transportador de càrregues. S'ha empleat ZnO nanoestructurado com a transportador de càrregues obtingut per via electroquímica. L'estudi realitzat d'esta capa ha sigut el més exhaustiu, obtenint els models de nucleación i creixement del mateix, així com el desenvolupament d'una nova tècnica d'electrodeposició que permet l'obtenció de nanoestructures de ZnO amb les propietats òptimes per a la seua funcionalitat. Els avanços científics obtinguts en esta capa han sigut publicats en revistes internacionals [91, 92, 110].
4. Material fotovoltaic. Com a material fotovoltaic s'ha empleat una unió de sengles polímers P3HT i PCBM, empleada en dispositius polimèrics convencionals.
5. Capa de contacte davanter MoO<sub>3</sub>-Au.

## **SUMMARY**

The doctoral dissertation presents the development of hybrid solar cells on ceramic substrates. Over the actual implementation of the solar cell, research, characterization and optimization of the compositing layers has been performed.

Main layers are:

1. Ceramic glaze: acts as barrier layer between the ceramic components and the photovoltaic material. On the dissertation the composition, characterization and processing, have been performed.
2. Back contact: the conductive back contact layer has also to act as bonding to the ceramic. The Fermi level has also been selected for adequate transmission of generated charges and collecting them for the external use.
3. Transport layer: Electrodeposited nanostructured ZnO has been used. A special emphasis on the electrochemical processes involved is the core for the thesis as controlling means for the optimal properties. Relevant scientific results have been published [91,92,110].
4. Photovoltaics material: P<sub>3</sub>HT and PCBM have been used selected for being the most widely used.
5. Front contact layer: MoO<sub>3</sub>-Au.

# **INDICE**

## **1.-OBJETIVOS**

1.1.-Objetivos de la tesis.....	3
---------------------------------	---

## **2.-INTRODUCCIÓN**

2.1.-Fundamentos de la tesis en el entorno.....	9
---	---

2.1.1.-Demanda energética mundial y fuentes renovables de energía.....	9
--	---

2.1.1.1.-Demanda energética mundial.....	9
--	---

2.1.1.2.-Fuentes renovables de energía.....	14
---	----

2.1.1.2.1.-Bases de la energía fotovoltaica...14
--

2.1.1.2.2.-Funcionamiento de las células solares fotovoltaicas.....	19
---	----

2.1.2.-Energía fotovoltaica integrada en la edificación.23
--

2.1.3.-Materiales cerámicos polifuncionales.....	30
--	----

2.1.4.-Células solares híbridas basadas en nanoestructuras.....	36
---	----

2.2.-Bases científicas.....	43
-----------------------------	----

2.2.1.-Células híbridas basadas en ZnO nanoestructurado.....	43
--	----

2.2.1.1.-Estado del arte.....	43
-------------------------------	----

2.2.1.2.-ZnO.....	47
-------------------	----

2.2.2.-Electrodeposición química del ZnO.....	51
---	----

2.2.2.1.-Electroquímica.....	51
------------------------------	----



2.2.2.2.-Electroquímica aplicada a la formación de ZnO.....	59
2.2.3.-Niveles energéticos.....	63
2.2.3.1-Niveles de energía atómicos y teoría de bandas.....	63
2.2.3.2.- El Nivel de Fermi y la concentración intrínseca de portadores.....	69
2.2.3.3.-Uniones p-n.....	72
2.2.3.3.1.-Polarización de uniones p-n.....	77
2.2.3.3.2.- Las uniones p-n y el modelo de Shockley del diodo.....	81
2.2.3.3.3.- El fenómeno FV en uniones p-n...	83
2.2.4.-Rendimiento y durabilidad.....	87
2.3.- Diseño teórico y planificación del desarrollo.....	91
<b>3.-TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.</b>	
3.1.-Caracterización y fabricación del sustrato cerámico.....	101
3.1.1.-Fabricación de sustratos cerámicos.....	101
3.1.2.-Cerámicas solares.....	112
3.2.-Desarrollo del esmalte barrera.....	114
3.3.- Capas de contacto traseras.....	130
3.3.1.-Selección.....	130
3.3.2.-Proyección térmica de Zn.....	138
3.3.2.1.-Topografía de la proyección térmica..	139

3.3.2.2.-Anclaje físico y químico del metal a la cerámica.....	144
3.4.-Deposición electroquímica de wurtzita nanoestructurada.....	151
3.4.1.-Electrodeposición de ZnO sobre ITO.....	155
3.4.1.1.-ITO. Óxido de Indio y Estaño.....	155
3.4.1.2.-Condiciones de trabajo electroquímicas.....	156
3.4.1.3.-Ensayos electroquímicos.....	158
3.4.1.3.1.-Coeficiente de Difusión. Ecuación de Cottrell.....	168
3.4.1.3.2.-Modelos de nucleación y crecimiento.....	180
3.4.1.3.2.1.-Nucleación. Velocidad de nucleación y tipos.....	181
3.4.1.3.2.2.-Crecimiento de los núcleos.....	183
3.4.1.3.2.3.-Modelos de nucleación y crecimiento.....	187
3.4.1.3.2.4.-Ajuste de los modelos de nucleación con los datos experimentales.....	194
3.4.1.3.3.-Deposición electroquímica de ZnO mediante pulsos de corriente.....	199
3.4.1.3.4.-Influencia de la frecuencia de los pulsos en las propiedades de las nanocolumnas de ZnO obtenidas.....	223

3.4.1.3.5.-Influencia de la superficie nucleante en electrodeposición del ZnO.....	228
3.4.2.-Electrodeposición de ZnO sobre Zn proyectado en cerámica.....	242
3.5.-Capa orgánica polimérica.....	247
3.5.1.-Fabricación y deposición de la capa orgánica...	251
3.6.-Capa de contacto delantero. Ánodo.....	252
3.6.1.-Colector de corriente.....	253
3.7.-Caracterización fotovoltaica de las células solares.....	254
3.7.1.-Célula solar en sustrato de vidrio con ITO.....	254
3.7.2.-Céramica solar.....	259
<b>4.-CONCLUSIONES.</b>	
4.1.-Conclusiones y aportaciones de la tesis.....	265
<b>5.-REFERENCIAS.</b>	
5.1.-Referencias.....	275



# 1.-Objetivos





## 1.1.-OBJETIVO DE LA TESIS.

El objetivo fundamental de la presente tesis se basa en el desarrollo de células solares híbridas de bajo coste sobre sustrato cerámico comercial.

En la actualidad las energías renovables se han visto altamente potenciadas, en particular la energía solar. Este hecho, ha conllevado altas tasas de investigación y productividad de tecnologías potenciadoras de dicha tecnología. Sin embargo, dado su alto crecimiento en un corto espacio de tiempo, se han desarrollado sistemas con un alto coste. Es por ello que se hace necesaria la investigación de nuevas tecnologías que garanticen buenos rendimientos energéticos a un menor coste, es decir, menores tiempos y costes de producción.

En el trabajo que se presenta, se trata de conseguir materiales fotovoltaicos híbridos, adaptados a sustratos cerámicos comerciales. De esta forma se pueden diseñar, células solares cuya producción se basa en sistemas productivos ya explotados y optimizados, y por lo tanto de bajo coste, y que a su vez consiguen una excelente integración arquitectónica sin tener que romper la estética de las edificaciones.

El objetivo fundamental de la tesis, puede desglosarse en las siguientes partes:

- ✓ Caracterización del material cerámico seleccionado como sustrato en las células.
- ✓ Formulación, producción y optimización del esmalte cerámico, que garantice su funcionalidad en la célula solar híbrida.
- ✓ Elección del material conductor como contacto trasero en la célula solar híbrida y disposición del mismo sobre el material cerámico esmaltado.
- ✓ Diseño conceptual del material fotovoltaico híbrido.



- ✓ Optimización del proceso de electrodeposición de óxido de zinc, en estructura de wurtzita, así como el estudio de sus propiedades morfológicas, eléctricas y ópticas.
- ✓ Establecimiento de modelos cinético y electrodinámico para el proceso de crecimiento de la nanoestructura de ZnO.
- ✓ Metodología y disposición de la capa orgánica semiconductor a base de polielectrolitos.
- ✓ Encapsulado de la célula solar híbrida.
- ✓ Caracterización de la célula solar mediante curvas I-V.



# 2.-Introducción

2.1.-Fundamentos de la tesis en el entorno.....	9
2.1.1.-Demanda energética mundial y fuentes renovables de energía.....	9
2.1.1.1.-Demanda energética mundial.....	9
2.1.1.2.-Fuentes renovables de energía.....	14
2.1.1.2.1.-Bases de la energía fotovoltaica.....	14
2.1.1.2.2.-Funcionamiento de las células solares fotovoltaicas.....	19
2.1.2.-Energía fotovoltaica integrada en la edificación.....	23
2.1.3.-Materiales cerámicos polifuncionales.....	30
2.1.4.-Células solares híbridas basadas en nanoestructuras.....	36
2.2.-Bases científicas.....	43
2.2.1.-Células híbridas basadas en ZnO nanoestructurado.....	43
2.2.1.1.-Estado del arte.....	43
2.2.1.2.-ZnO.....	47
2.2.2.-Electrodeposición química del ZnO.....	51
2.2.2.1.-Electroquímica.....	51
2.2.2.2.-Electroquímica aplicada a la formación de ZnO.....	59









## 2.1.-FUNDAMENTACIÓN DE LA TESIS EN EL ENTORNO.

### 2.1.1.- *Demanda energética mundial y fuentes renovables de energía.*

#### 2.1.1.1.-**Demanda energética mundial.**

Hoy en día no supone un hecho insólito el oír hablar de la problemática energética. Se trata de una noción de rabiosa actualidad, conocida por propios y extraños, cuyos efectos dramáticos han ido ganando fuerza a medida que se manifiestan con mayor frecuencia: subida de los precios del crudo, restricciones del suministro energético, disputas por el control de los recursos que han desembocado en conflictos bélicos, emisión descontrolada de contaminantes, residuos sin tratar olvidados en el entorno, el debate nuclear, el cambio climático y sus efectos nocivos sobre la biosfera... Sin embargo, no se trata de un nuevo dilema.

La problemática energética supone un enorme reto que la humanidad ha de afrontar en pos de garantizar un porvenir alentador para las futuras generaciones. Dicha amenaza consta de tres dimensiones. Por un lado existe un consumo descontrolado de recursos basado en su mayor parte en los combustibles fósiles, cuyas escasas reservas podrían agotarse en los próximos años y para los cuales no se dispone de sustitutos razonables. Por otro lado se hace patente el gran desequilibrio entre regiones que experimentan situaciones político-económicas muy dispares. Por último, el impacto medioambiental en sus múltiples formas de manifestarse, supone un serio peligro a la existencia de la flora y la fauna terrestres [1].

Para responder a tal crisis energética nace en 1987, en un informe presentado por la Comisión de Medio Ambiente y Desarrollo de las Naciones Unidas (informe Brundtland), el concepto de “desarrollo sostenible” definido como “el desarrollo



que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades”. Dicho concepto reposa sobre la necesidad de adoptar un sistema de desarrollo soportable por el medio ambiente que perdure en el tiempo de forma ilimitada. Esta sostenibilidad tiene que abarcar tres dimensiones para ser completa: económica, social y ambiental. Se trata pues de un proyecto ambicioso que requiere de la colaboración de todas las naciones y ciudadanos para poder hacerlo realidad. Por ello en la Declaración de Río, propuesta en el seno de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo en 1992, se calificó el desarrollo sostenible como elemento indispensable y se le otorgó el rol fundamental del marco conceptual de referencia sobre el impulso de políticas y estrategias para el adecuado progreso mundial. Diez años después dicha declaración fue ratificada en la Cumbre de Johannesburgo. Por ello el desarrollo sostenible supone en la actualidad una serie de normas y limitaciones que se incorporan progresivamente en la legislación de los diferentes países de forma algo dispar.

Desde el punto de vista ingenieril, surge la necesidad de analizar el desarrollo sostenible desde la perspectiva energética. Existe una íntima relación entre la energía y las tres dimensiones del desarrollo sostenible, por ello se define la “sostenibilidad energética” como la producción y consumo energéticos capaz de soportar el desarrollo del ser humano, tanto en lo que se refiere a las dimensiones económica, social y ambiental; como la dimensión temporal del mismo.

Centrándose en la situación y modelo energético actual existen varias organizaciones de renombre encabezadas por figuras expertas en campos tan extensos como la economía, las matemáticas, la energía; que han abordado el análisis del modelo energético actual planteando una serie de estudios de prospectiva con un horizonte temporal comprendido entre veinte y treinta años. Es por ejemplo el caso del *World Energy*

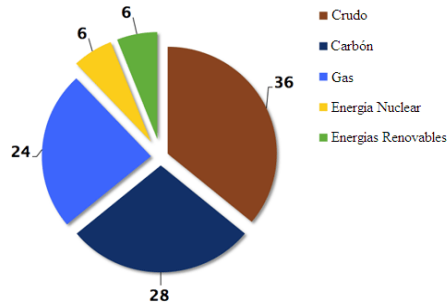
*Outlook 2010*, de la agencia internacional de la energía (IEA); el *World Energy Technology and Climate Policy Outlook 2030* de la Unión Europea; o el *International Energy Outlook* del Departamento de Energía Norteamericano (DOE). Estas publicaciones, que son textos de referencia en lo que se refiere a visión global de la energía, junto con el *Informe mundial de la energía*, publicado conjuntamente por el Consejo Mundial de la Energía, el Programa para el Desarrollo de las Naciones Unidas y el Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de las Naciones Unidas, llegan a la misma rotunda conclusión, que dice textualmente: “Aunque no parece haber límites físicos en el suministro mundial de energía durante al menos los próximos cincuenta años, el sistema energético actual es insostenible por consideraciones de equidad así como por problemas medioambientales, económicos y geopolíticos que tienen implicaciones a muy largo plazo”[2].

Dichos informes advierten sobre la insostenibilidad del modelo energético actual y los posibles riesgos que acarrearía a nivel de las tres dimensiones citadas anteriormente. Las causas que desequilibran la balanza a favor de la crisis son:

1. Falta de disponibilidad de recursos que garanticen la creciente demanda energética. Cabe destacar que ya en la actualidad, la electricidad y otras formas de energía avanzadas no son universalmente accesibles a toda la población, lo cual compromete el crecimiento económico de casi dos tercios de la población mundial.
2. La gran dependencia energética de recursos escasos que corren el riesgo de agotarse durante este siglo, sumado al hecho de no contar con sustitutos disponibles a un precio razonable, provocan un ambiente de crispación entre las diferentes naciones y amenazan la seguridad del abastecimiento energético.
3. Los enormes impactos medioambientales, tanto a nivel local como global, generados por la producción,

transformación, transporte y consumo de energía ponen en peligro el bienestar de las futuras generaciones.

Tomando una radiografía actual de la demanda mundial de energía primaria, se pone de manifiesto el consumo descontrolado de los recursos naturales que el hombre emplea para satisfacer sus necesidades básicas. Prácticamente un 90% de la demanda está cubierta por combustibles fósiles, donde el petróleo supone el 36% de la demanda global, el carbón un 28% y el gas natural el 24%, la energía nuclear supone un 6%, y el conjunto de las energías renovables un 6% [3].



*Figura 1.- Demanda mundial de la energía primaria 2009. Fuente WEO.*

El dato más preocupante es la enorme dependencia de los combustibles fósiles, además del impacto medioambiental derivado del uso de los mismos. La combustión de estos combustibles es responsable de la emisión de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a la atmósfera terrestre.

Una de los problemas energéticos enmarcados en las tres dimensiones anteriormente citadas, era la problemática medioambiental, y es aquí, en el uso extremado de los combustibles fósiles donde tiene su origen. Es por ello que en el año 1997 se firma un acuerdo entre los países industrializados, comprometiéndose estos a reducir en al menos un 5% en





promedio la emisiones contaminantes entre 2008 y 2012, tomando como referencia los niveles de 1990. Dicho acuerdo fue denominado con el nombre de *Protocolo de Kyoto*. Su objetivo fundamental es disminuir el cambio climático cuya base es el efecto invernadero. Según las cifras de la ONU, se prevé que la temperatura media de la superficie del planeta aumente entre 1,4 y 5,8°C de aquí a 2100.

La Unión Europea, como agente especialmente activo en la concreción del Protocolo, se comprometió a reducir sus emisiones totales medias en un 8%.

Es por estos hechos, por los que las Energías Renovables han experimentado en los últimos años un alto crecimiento, tanto en investigación como en desarrollo de nuevas tecnologías.



### **2.1.1.2.-Fuentes renovables de energía.**

Son numerosas las fuentes naturales que hoy en día son susceptibles de emplearse como fuentes de generación de energía, como son el viento, el sol, la biomasa, las mareas, etc.

En los últimos años, han sido la energía eólica y la energía solar, las dos tecnologías más desarrolladas, esta última en sus dos vertientes, la energía solar térmica y energía solar fotovoltaica. Siendo la tecnología de energía solar fotovoltaica una de las más investigadas en la actualidad. Ya que es una energía que puede aprovecharse durante todo el año, y más en países cálidos como España, donde el sol está presente en las cuatro estaciones del año. Además el sol supone una de las fuentes inagotables de energía, y haciendo uso de memoria histórica, puede verse como ya lo empleaban nuestros antecesores, bien para poder hacer fuego, como para secar las ropas mojadas. Hoy en día es posible gracias al estudio, investigación y desarrollo de tecnologías, emplear la energía solar de una manera más compleja, es decir pudiendo convertir la misma en energía eléctrica.

#### *2.1.1.2.1.-Bases de la Energía Fotovoltaica.*

Así pues, el efecto fotovoltaico (FV) fue descubierto en 1839 por Edmond Becquerel. Durante mucho tiempo se limitó a ser un fenómeno científico con pocas aplicaciones en dispositivos, pero después de la introducción del silicio como el primer material semiconductor a finales de 1950, diodos de silicio FV empezaron a aparecer. En 1883 Charles Fritt experimentó con la primera placa fotovoltaica fabricada con latón y una delgada superficie de oro. El rendimiento de esta primera célula era de tan solo el 0,1 %. Más tarde, en los laboratorios Bell de N. Jersey se obtuvo energía solar a partir de una célula de silicio, material abundante en la tierra dado que se calcula que más del 25% de la superficie de la tierra está compuesta por silicio susceptible de convertirse en célula fotovoltaica. Pero fue la industria aeroespacial la que impulsó

definitivamente su aplicación real en su programa espacial Vanguard 1, proporcionando energía a un radiotransmisor que transmitía datos a la tierra.

Enseguida se convirtieron en indispensables como generadores de potencia eléctrica en equipamiento de telecomunicaciones para localizaciones remotas y en los satélites. Entonces, en la década de 1970, una mayor reorientación tuvo lugar en la percepción general del problema del suministro de energía: la crisis del petróleo de 1973 dio al público en general la conciencia de las limitaciones de los combustibles fósiles. Muchos gobiernos (incluyendo los de Estados Unidos, Japón, y algunos países europeos) empezaron, pocos años después, programas muy ambiciosos en la búsqueda de fuentes de energía alternativas, incluyendo energía solar FV. Esta tendencia se vio reforzada por la controversia pública contra los reactores de fisión nuclear y por una serie de accidentes en centrales nucleares, especialmente aquellos en Three Mile Island (en 1979) y en Chernobyl (en 1986).

Desde principios de la década de los 90, consideraciones ecológicas relacionadas con el problema del calentamiento global debido al CO<sub>2</sub> han sido la fuerza principal en promover las fuentes de energía alternativas, y en particular la energía solar FV [4].

La energía fotovoltaica se basa en el aprovechamiento de la radiación proveniente del sol, el cual alcanza en su superficie temperaturas de 5.500°C, y mediante complejas reacciones químicas que producen pérdida de masa, libera energía a través de la radiación solar que es aprovechada en la superficie de la Tierra para transformarla en energía solar eléctrica, mediante los paneles solares fotovoltaicos.

Esta radiación solar, medida en vatios, es recibida en la superficie terrestre, con una intensidad equivalente a 1.000

$W/m^2$ , siempre que se den las mejores condiciones de transparencia atmosférica.

Las células fotovoltaicas son dispositivos que recogen estas radiaciones luminosas (los fotones de la luz) y las convierten en energía eléctrica. El rendimiento de una placa solar comercial, es decir, el porcentaje de la radiación solar recibido por la célula de silicio que se convierte en potencia eléctrica, es alrededor del 14%.

Algunas de las ventajas de la obtención de energía eléctrica a partir de los fotones de la luz son:

- Las radiaciones solares son gratuitas e inagotables
- Los materiales empleados en los paneles, apenas requieren mantenimiento
- No emite  $CO_2$  ni otros gases contaminantes a la atmósfera.
- 5 kWp instalados evitan 5.000 Kg de emisiones de  $CO_2$  en un año
- No genera residuos de difícil tratamiento
- Realimenta el circuito económico español al reinvertir sus beneficios dentro de España
- Crea cinco veces más empleo que la energía convencional
- Es completamente segura para las personas, animales o bienes
- Contribuye al reequilibrio territorial
- Disfruta de tecnología nacional
- Goza de un enorme potencial exportador y punto de referencia mundial
- Las instalaciones FV gozan de larga duración, superior a 30 años
- La placa FV es resistente al granizo, lluvia, nieve, y no sufre envejecimiento observable ya que las células



están protegidas al vacío por vidrios y materiales de la mejor calidad

- Es una solución inmejorable en zonas aisladas que de otra forma no tendrían acceso a la energía eléctrica
- Son instalaciones que no requieren grandes inversiones centralizadas
- En instalaciones aisladas, dado que se consume en el propio lugar todo lo que se produce, se evitan las pérdidas de energía ocasionadas por su transporte,
- Ayuda a España a independizarse de la importación de carbón, gas y petróleo al ser una energía autóctona

Las barreras que hay que superar, son:

- Estéticas, es necesaria una adecuada integración en los edificios
- Financieras, al ser una inversión que debe pagarse al inicio y de una vez, requiere de ayudas y condiciones financieras favorables, en grandes instalaciones.
- No aporta garantía de potencia suficiente para abastecer el mercado nacional en sustitución de otras energías convencionales, sin embargo complementa eficazmente los requerimientos energéticos y, en la modalidad de conexión a red, en los momentos de máxima demanda. La evolución de la tecnología FV y el empleo de materia prima adecuada para la producción de células, debe proporcionar al sector los elementos necesarios para adecuar sus precios al mercado de libre competencia, siempre que se puedan comparar los precios reales de todas las tecnologías empleadas en la producción de energía eléctrica con una adecuada internacionalización de sus costes reales.

A causa de las ventajas que conlleva el uso de la tecnología fotovoltaica para la obtención de energía a partir de la luz, las pasadas dos décadas se ha visto un constante y sustancial progreso en el campo de módulos fotovoltaicos: los



precios comerciales de los módulos (cuando se adquieren en grandes cantidades) han mostrado una constante reducción media por año del 7.5%; a su vez la producción mundial de módulos se ha visto incrementada como promedio por año un 18%. Aunque se espera que estas dos tendencias continúen en el futuro, todavía será necesario algunas décadas antes de que los módulos fotovoltaicos puedan contribuir sustancialmente a la generación de electricidad. La reducción en el coste de los módulos FV progresa con el incremento de la producción, pero se está llegando rápidamente a una etapa donde una posterior disminución en el coste de las materias primas es necesaria. Así, las tecnologías FV que engloban el uso de menos cantidad de materiales más baratos y menos refinados son favorecidas.

Actualmente el coste de la electricidad generada por instalaciones FV es generalmente (excepto en áreas remotas) sobre un orden de magnitud mayor que los precios corrientes comerciales de electricidad generada por combustibles fósiles, energía nuclear y generadores hidráulicos. Debido a razones físicas, actualmente parece ser muy difícil aumentar substancialmente la eficiencia en conversión energética, de módulos FV de bajo coste, más del 15%. Así, es necesario reservar grandes superficies para la generación de energía FV, lo cual también significa que el coste de los substratos, encapsulación, alambrado y estructuras de soporte son factores decisivos en el coste de las instalaciones solares FV. Esto requiere una integración total de las instalaciones FV dentro del hábitat y del entorno existente.

Aunque las células solares y las instalaciones FV no generan CO<sub>2</sub> durante su funcionamiento, si que consumen una considerable cantidad de energía y causan la generación de CO<sub>2</sub> y cierta cantidad de contaminantes durante su manufactura. El balance ecológico y el tiempo de amortización de los módulos solares y las instalaciones FV son, por tanto, puntos importantes que deben ser considerados cuando se elija una futura tecnología [5].



### 2.1.1.2.2.- *Funcionamiento de las células solares fotovoltaicas.*

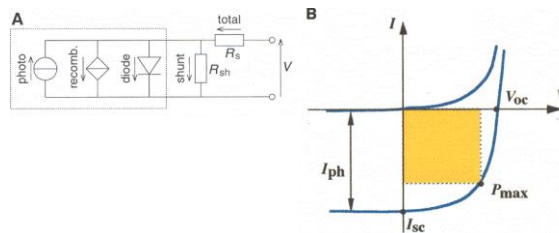
Fotovoltaico, como la palabra indica (foto = luz, voltaico = electricidad), convierte la luz del sol en electricidad. Los principios de funcionamiento de estas células se muestran a continuación [6]:

#### ✓ Fotogeneración

Una célula solar es básicamente un diodo semiconductor. El material semiconductor absorbe los fotones incidentes y los convierte en su interior en pares electrón-hueco. En este paso de la fotogeneración, el parámetro decisivo es la energía de la banda prohibida en el semiconductor ( $E_g$ ). En un caso ideal, ningún fotón con una energía  $h\nu < E_g$  contribuirá a la fotogeneración, mientras que todos los fotones con  $h\nu > E_g$  contribuirán, cada uno de ellos con una energía  $E_g$  a los pares electrón-hueco fotogenerados, con un exceso de energía ( $h\nu - E_g$ ) que será rápidamente perdida debido a la termalización.

El límite máximo para la densidad de corriente eléctrica fotogenerada  $J_f$  está dado por tanto por el flujo de fotones con una energía  $h\nu > E_g$ . Luego,  $J_f$  decrece a medida que crece la energía de la banda prohibida  $E_g$ . A su vez, la energía neta transferida a cada par electrón-hueco aumenta, ya que es igual a  $E_g$ . Existe un valor "óptimo" para la  $E_g$  (~1.1 eV) para el cual un valor máximo de energía puede ser transferida desde la luz del sol incidente a la totalidad de pares electrón-hueco fotogenerados. Aproximadamente la mitad de la energía solar incidente es transferida a esta energía de la banda prohibida. Este límite solamente será alcanzado si las pérdidas ópticas, debido a reflexiones y sombras por los patrones de las rejillas eléctricas, son minimizadas y si el semiconductor es lo suficientemente voluminoso para absorber todos los fotones incidentes útiles. La última condición es particularmente difícil de conseguir en semiconductores con una energía en la banda prohibida indirecta (como es el caso del silicio cristalino), debido al pequeño valor del coeficiente de absorción en estos

materiales, pero es más sencillo de conseguir en semiconductores amorfos o en semiconductores que presentan una energía para la banda prohibida directa. Por lo tanto, el silicio cristalino puede ser usado únicamente en células solares si es relativamente grueso ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) o bien si sofisticados esquemas de dispersión de luz son utilizados: esta es una de las razones del por qué la investigación en el campo de células solares de láminas delgadas de silicio cristalino ha empezado solo recientemente a gran escala [7].



*Figura 2.- (A) Circuito eléctrico equivalente de una célula solar FV. (B) Curva característica típica de una célula solar, con los tres parámetros característicos: corriente en cortocircuito  $I_{sc}$ , voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$ , y factor de llenado  $F = P_{max} / (V_{oc} \times I_{sc})$ ;  $P_{max}$  es la potencia eléctrica suministrada por la célula en el punto de máxima potencia PMP.*

✓ Separación de cargas.

En la segunda etapa del proceso de conversión de energía, los pares electrón-hueco fotogenerados son separados, con electrones moviéndose hacia uno de los electrodos y los huecos hacia el otro electrodo, debido al campo eléctrico interno creado en la estructura de diodo de la célula solar. La característica en la oscuridad del diodo y la corriente fotogenerada pueden, en principio, superponerse linealmente, lo cual puede demostrarse teniendo en cuenta el circuito equivalente de una célula solar mostrado en la figura 2.A y la curva corriente-voltaje (I-V) a la salida de la célula solar, mostrada en la figura 2.B. La máxima potencia para la célula



solar se conseguirá en el punto de máxima potencia PMP, el cual es equivalente al producto de la tensión en circuito abierto  $V_{oc}$  por la densidad de corriente en corto circuito  $J_{sc}$  por el factor FF (este factor da cuenta de la forma de la curva I-V).  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , y FF son los tres parámetros clave para caracterizar el funcionamiento de una célula solar. El límite máximo para  $J_{sc}$  está dado por la densidad de corriente fotogenerada  $J_{ph}$ .

Por otra parte  $V_{oc}$ , no puede exceder el valor dado por  $E_g/q$  (donde  $q$  es la carga de un electrón) y es, en general, un valor bastante bajo determinado por la recombinación. En condiciones de circuito abierto, todos los portadores fotogenerados se recombinan dentro del diodo de la célula solar. Así, si la recombinación puede ser minimizada,  $V_{oc}$  puede acercarse bastante al valor límite ( $E_g/q$ ). Sin embargo, teniendo en cuenta consideraciones termodinámicas relativas al balance entre radiación y generación, se encuentra que la recombinación no puede ser reducida por debajo de la componente radiativa, dando un límite básico para  $V_{oc}$ .

En relación al valor de FF, Green ha calculado su valor como función de  $V_{oc}$  asumiendo que la curva característica de un diodo es, en el caso ideal, una función exponencial. Los cálculos muestran que el límite para FF aumenta con  $E_g$ .

Debido a que el valor óptimo para  $E_g$  para una mayor eficiencia en la conversión total de energía es  $\sim 1.5\text{eV}$  (incluyendo la separación de cargas), con un límite en la eficiencia del orden del 30 %, los semiconductores arseniuro de galio (GaAs), fosfuro de indio (InP) y telurio de cadmio (CdTe) son materiales que presentan una energía para la banda prohibida que tiene un valor óptimo para esta conversión. Por otra parte, los dos primeros son demasiado costosos de elaborar para aplicaciones terrestres a gran escala, y el CdTe presenta problemas de toxicidad debido al Cd. Con el silicio cristalino, las células se han producido en el laboratorio con una eficiencia que está próxima al límite, del orden del 25%. Aunque hay que tener en cuenta que estas células se han fabricado utilizando



diseños muy sofisticados que no pueden ser empleados para la utilización comercial a gran escala.

Un medio para incrementar la eficiencia sobre los límites anteriores podría ser usar células multiunión (varias capas y una unión triple) uniendo dos o más células solares con bandas prohibidas distintas. Este concepto ha atraído a diferentes laboratorios experimentales, en los cuales altas eficiencias (superiores al 32.6%, con concentradores de luz solar) se pueden conseguir a través de elaboraciones complicadas que sin embargo no se muestran como posibles para su utilización en módulos comerciales. Por otra parte, uniones de tres o más láminas se utilizan en la actualidad en células solares de silicio amorfo [7].

Por último, los concentradores de luz solar también dan como resultado un elevado límite teórico para la eficiencia de conversión. El balance entre la fotogeneración y la recombinación descrita anteriormente se hace más favorable en estos casos, por tanto  $V_{oc}$  y FF se ven incrementados. La utilización de grandes intensidades de luz está asociado, por otro lado, con serios problemas prácticos: elevadas densidades de corriente y elevadas temperaturas deben ser tenidas en cuenta. Además, el mismo concentrador óptico y los guidores mecánicos de luz añaden complejidad y coste al sistema. Debido a esto, los concentradores aplicados a las células solares no se encuentran para aplicaciones prácticas a gran escala.

Las células solares más comercializadas en la actualidad presentan una eficiencia del 14% aproximadamente, ahora bien, a un alto coste. Es por ello que la investigación en tecnología solar se centra en células FV de bajo coste y sin que esto conlleve una pérdida de eficiencia representativa.

### ***2.1.2.-Energía Fotovoltaica integrada en la edificación.***

La energía FV, tal y como se comentó con anterioridad ha de superar barreras, como la de proximidad a los entornos urbanos así como las barreras estéticas y como no, la económica [8].

Hasta el momento los paneles solares se han instalado en edificios de manera:

- ✓ Independiente: es un método fácil y simple, muy utilizado en tejados planos y edificaciones ya existentes. Los paneles fotovoltaicos se montan sobre una estructura independiente del edificio. Así los paneles fotovoltaicos pueden situarse con la orientación e inclinación óptimas, pero puede presentar un impacto visual fuerte en el edificio. No hay ningún ahorro por sustitución de elementos.



*Figura 3.- Panel fotovoltaico independiente.*

- ✓ Sobrepuesto: otro buen método simple y fácil para edificios ya existentes. Los paneles fotovoltaicos se

montan con una pequeña estructura sobre la piel del edificio y en paralelo con ella. El impacto visual no es tan fuerte. No hay ningún ahorro por sustitución de elementos.



*Figura 4.-Panel fotovoltaico sobrepuesto.*

- ✓ Integrado: en los siguientes casos los paneles fotovoltaicos tienen una función arquitectónica además de generar electricidad. Entonces algunos elementos de construcción se sustituyen produciendo en cada caso el correspondiente ahorro. Es la técnica más indicada para edificios nuevos. Ofrece un aspecto limpio y bonito. Hay que señalar, que está solución no es más que un adherido en la edificación, no puede considerarse una solución totalmente integrada.



*Figura 5.-Paneles fotovoltaicos integrados.*

- ✓ Revestimiento: vale para fachadas y tejados fríos. Una capa externa hecha por paneles fotovoltaicos que hace de

impermeabilización se sitúa encima de una capa opaca que aísla térmicamente.

- ✓ Cerramiento: apto para fachadas y tejados calientes. El panel fotovoltaico hace de tejado o fachada. Se utilizan sistemas convencionales adaptados de acristalamiento (silicona estructural, "Montante-Travesaño"). También en FV una doble pared que cierra una cámara ventilada mejora las prestaciones térmicas y permite generar aire caliente para calefacción. El ahorro es máximo.
- ✓ Parasol: diferentes soluciones como toldos, etc, dan sombra al interior, protegiendo de la luz directa del sol y permitiendo el paso de luz indirecta. Permiten el uso de sistemas de seguimiento para optimizar la producción de electricidad. El ahorro es significativo.



*Figura 6.- Módulo fotovoltaico integrado como parasol.*

Como puede verse, en ninguno de los métodos de instalación de los paneles la integración en la edificación resulta completa, suponiendo un aumento considerable en los costes totales, además de generar un impacto visual importante.

La búsqueda de alternativas más baratas y con menor impacto visual se ve agilizada en nuestro país desde el 17 de Marzo de 2006, día en el que se aprueba el nuevo código de la edificación (R.D.314/2006 de 28 de Marzo). En él se establecen unos nuevos requisitos energéticos para todos los edificios de nueva construcción o de rehabilitación importante. En ese sentido el artículo 15, “Exigencias Básicas de Ahorro de Energía (HE)” establece 5 apartados que afectan al diseño eficiente de las edificaciones:

- 1.-Limitación de la demanda energética
- 2.-Rendimiento de las instalaciones térmicas
- 3.-Eficiencia energética de las instalaciones de iluminación
- 4.-Contribución solar de agua caliente
- 5.-Contribución fotovoltaica mínima de energía eléctrica

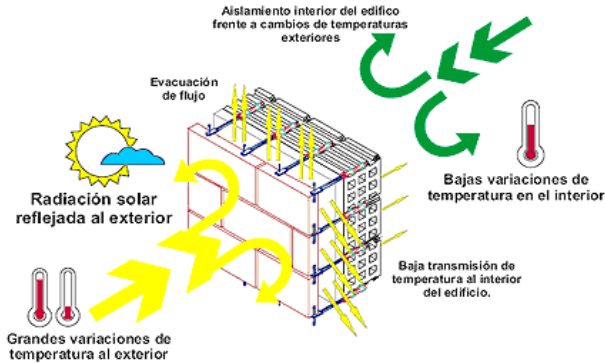
Debido a la nueva normativa se hace necesaria la presencia de sistemas que cumplan con ella y sean capaces de satisfacer las necesidades energéticas de dichas viviendas.

Es por ello por lo que aparecen nuevos productos o tecnologías en el mercado como son las fachadas ventiladas.

Una fachada ventilada se distingue por su principal característica, la de crear una cámara de aire en movimiento o colchón térmico entre la pared revestida y el paramento exterior de revestimiento [9,10].

El objetivo primordial de este tipo de cerramiento es el de crear un efecto chimenea o trombe, con lo cual se garantiza una reducción considerable en las transmisiones térmicas desde el exterior de la edificación, tanto en estaciones cálidas como frías, aminorando los consumos energéticos, ocasionados por el

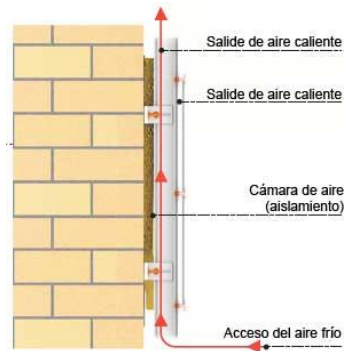
acondicionamiento de los interiores, contribuyendo así a la viabilidad estética, energética y ecológica de la edificación.



*Figura 7.-Esquema de funcionamiento de la fachada ventilada.*

El funcionamiento de las fachadas ventiladas se basa en el principio físico de la convección, según el cual la diferencia de temperaturas en el seno de un fluido genera diferencias en la densidad o de peso específico del mismo. Esto produce que el fluido más frío circule hacia abajo y el más caliente hacia arriba, produciendo una corriente ascendente. En esta consideración participa la fuerza de gravedad, pero en el caso que ésta no entre en juego por estar el sistema en el espacio exterior, la convección natural también tiene lugar, por el siguiente punto.

Las partículas líquidas o gaseosas tienen movimientos relativos continuos, que aumentan al aumentar sus estados térmicos. Este movimiento transporta la energía calórica en forma de energía cinética mientras se desplaza la partícula y va colisionando con los millones que encuentra en su camino, y a su vez éstas hacen lo mismo, verificándose una convección a nivel molecular de flujo muy turbulento. El movimiento de las partículas es conocido como movimiento browniano [11].



*Figura 8.-Convección en fachada ventilada.*

Algunas de las ventajas de las fachadas ventiladas son:

- ✓ Aportan a las edificaciones protección ante los agentes atmosféricos, produciendo en éstas efectos diferenciados según las estaciones. En verano, gracias a la corriente renovadora de aire frío que generan en su interior, evitan el recalentamiento de los paramentos exteriores de los edificios impidiendo que las temperaturas en el interior del edificio se eleven. En invierno, esta tendencia se invierte y es el edificio el que trata de calentar el aire exterior. Otros agentes como el viento o la lluvia golpean en las fachadas ventiladas impidiendo que contacten con los paramentos del edificio evitando así patologías tan habituales como humedades por filtración, envejecimiento de materiales, etc.
- ✓ Ahorro energético en acondicionamiento térmico del edificio que se estima en torno al 20% y 30% sobre otros acabados convencionales.
- ✓ Aligeramiento del sistema envolvente y la libertad de elección del material de revestimiento entre los de más calidad.

Como puede deducirse, en el sector cerámico existe un interés por aumentar la funcionalidad de las baldosas en la





edificación, y es más, integrar en ellas células fotovoltaicas [12] (Fotovoltaica integrada en los edificios o “building integrated photovoltaics” BIPV) [13]), de esta forma se combinan los efectos de la fachada ventilada con los de un panel fotovoltaico, dando lugar así a amplias superficies activas, generadoras de energía en una vivienda, permitiendo la autosuficiencia energética de las viviendas y la disminución de costes totales.

El porqué de un sustrato cerámico, además de la evidencia clara de su uso en fachadas ventiladas, radica también en su fácil y barata producción. Ahora bien, el proceso de convertir una baldosa cerámica en una célula solar híbrida, pasa por numerosas etapas de acondicionamiento de la misma.

Buscando este hecho se presenta a continuación un trabajo de investigación que pretende conseguir células fotovoltaicas de tercera generación o híbridas, integradas en sustrato cerámico.

### ***2.1.3.-Materiales cerámicos polifuncionales.***

Desde la antigüedad se han utilizado los recubrimientos cerámicos en infinidad de aplicaciones y como elemento arquitectónico. De antiguas civilizaciones como la griega, egipcia y romana conservamos restos de la utilización de baldosas esmaltadas en revestimientos exteriores principalmente con fines decorativos. En la península Ibérica aún hoy podemos disfrutar de multitud de ejemplos de utilización de cerámica en la arquitectura de épocas como el dominio árabe, barroco y el modernismo catalán, lo que demuestra las cualidades de la cerámica para soportar sin alteraciones el paso del tiempo.

La fachada es la primera barrera arquitectónica que protege la vivienda de las agresiones externas. La cerámica aplicada en fachadas constituye un cerramiento con función de protección térmica; contra el agua y la humedad; acústica; contra incendios y contra ataques mecánicos y químicos. Además, como cerramiento estético aporta luminosidad, autolimpieza, colorido, expresividad dando la posibilidad de crear “museos al aire libre” [14].

Diversos estudios han comprobado que el uso de baldosas cerámicas en fachadas proporciona mayor integridad y durabilidad en las mismas [15].

Las propiedades más destacables de la cerámica frente a otros materiales son:

- ✓ Estéticas: modularidad; tratamiento superficial (brillo, mate, relieve, etc); color; soporte gráfico; y combinabilidad gráfica.
- ✓ Técnicas: posibilidad de aplacado o anclajes mecánicos. En ambos casos hay que tener en cuenta las interacciones que se producen entre los componentes de la pared exterior para garantizar un adecuado nivel de prestaciones.



- ✓ Otras: incombustibilidad; equipotencialidad eléctrica y ausencia de generación de cargas estáticas; resistencia a productos químicos agresivos; asepsia y resistencia; elevada resistencia a la abrasión; resistencia al agua.

Hay que destacar también los importantes avances tecnológicos en materiales; piezas especiales; sistemas de instalación (adhesivos cementosos con aditivos específicos para mejorar la deformabilidad, adherencia, y resistencia a agentes externos); el paralelo desarrollo de sistemas de instalación de fachadas ligeras, con anclajes vistos y ocultos, y el desarrollo de la formación y progresiva especialización de los profesionales colocadores, ambas cosas, proporcionan elevadas garantías de adecuación y amplían las posibilidades estéticas y técnicas en el diseño de recubrimientos de fachadas.

En cuanto a la tipología del aplacado cerámico, se pueden diferenciar dos soluciones técnicas en la colocación de cerámica en fachadas:

- ✓ Adheridas directamente al cerramiento

Aplicación de baldosas mediante adhesivos cementosos, colocación directa sobre el cerramiento que actúa como soporte.

Las técnicas de colocación existentes en la actualidad son:

- Colocación directa sobre el cerramiento. Los soportes se preparan previamente mediante maestreado para eliminar las desviaciones de planitud en la superficie de colocación, se requiere un estudio para la disposición de juntas de movimiento (de dilatación) que dividan los paños, y, en todos los casos, se recomienda utilizar baldosas de formato pequeño o medio y aumentar el ancho de las juntas de colocación.

- Colocación en capa delgada por el método del doble encolado con adhesivos cementosos de alta adherencia, tipo C2 recomendándose que dispongan de las características adicionales de deformabilidad y tiempo abierto ampliado.
- ✓ Ancladas mecánicamente y separadas del cerramiento: fachadas ventiladas

Una vez que aparecieron las estructuras de acero y hormigón, las fachadas ya no realizaban su labor portante. La principal mejora del cerramiento de fachadas consiste en una cámara de aire separada por dos hojas, una interior y otra exterior, en la que se instala un aislante térmico.

Tradicionalmente los productos utilizados para estos paramentos han sido piedras naturales (mármoles, granitos, etc); planchas de metal; cementos fibrosos; materiales plásticos, etc...Sin embargo, y gracias a los grandes avances tecnológicos y los nuevos desarrollos de I+D+i, los Azulejos de España cuentan entre su oferta con baldosas de porcelánico en gran formato y con múltiples ventajas frente a materiales más tradicionales para fachadas ventiladas.

El gres porcelánico cuenta con una elevada precisión dimensional; una alta homogeneidad; no presenta expansión significativa por humedad; valores reducidos del coeficiente de dilatación; resistencia a la corrosión; alta resistencia a ácidos; a la radiación solar; heladas; y es de fácil limpieza.

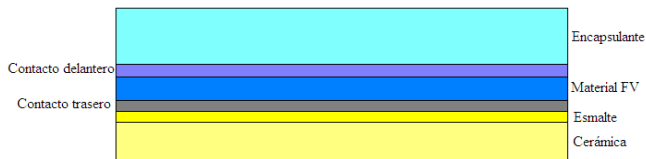
Actualmente, el número de fabricantes españoles que ofertan productos específicos para su uso en fachadas crece cada día.

Así pues, la cerámica es uno de los materiales más consolidados en la sociedad, y por tanto presenta un proceso productivo altamente explotado y optimizado lo que reduce enormemente el coste final del producto.

Y por tanto, por su reducido coste, diversidad de formatos y características técnicas y arquitectónicas la cerámica es el material óptimo para emplearlo como sustrato de células solares. De este modo, la baldosa cerámica pasaría a ser material polifuncional.

Ahora bien, la integración del material FV sobre el sustrato cerámico, es un proceso en fase de investigación y desarrollo como se puede corroborar a partir de este trabajo de investigación, pues no es un proceso sencillo, ya que no se trata de “pegar” un material sobre otro, sino de integrarlos como uno solo.

Realizando un esquema de cómo resultaría la célula solar final se podrá desglosar de manera más profunda a que se refiere el término “integración”:



*Figura 9.- Esquema básico célula solar sobre sustrato cerámico.*

Como puede verse en la figura 9, la cerámica constituye el material soporte de la célula solar híbrida, ya que sobre la cerámica es donde se van a crecer o depositar los materiales funcionales requeridos.

Así pues, el primer aspecto a evaluar es la composición química de la cerámica, ya que se va a trabajar con cerámicas comerciales, basadas en su mayoría por óxidos metálicos, arcillas, feldspatos y caolín. Ahora bien, muchos de los iones presentes en la cerámica, como el fósforo (P) o el Azufre (S), son nocivos para los materiales fotovoltaicos empleados en células solares híbridas como es en este caso en concreto el

óxido de Zinc, inhibiendo su funcionalidad. Así pues se hace necesaria una capa barrera que impida la migración por difusión de estos iones al material fotovoltaico. Esta capa barrera es el esmalte cerámico, que como se verá a continuación deberá cumplir una serie de requisitos.

Los esmaltes cerámicos que han de emplearse para la aplicación en cuestión, tal y como se ha dicho, han de cumplir la funcionalidad de actuar como capa barrera a iones nocivos presentes en la cerámica, que pueden migrar hasta el material FV. Pero además de esto, el esmalte puede emplearse para garantizar un sustrato de crecimiento con las siguientes características:

- Acabado especular o mínima rugosidad; El hecho de que el sustrato sea mínimamente rugoso es importante, ya que sobre él, tal y como se ve en la figura 9, se dispondrá el contacto trasero y sobre este el material FV. Es importante que la topografía sobre la que se va a crecer el material FV sea lo menos rugoso posible, pues se garantizan así unas condiciones de crecimiento del mismo adecuadas que no generen la presencia de cortocircuitos.
- Uniformidad; El esmalte se dispondrá de forma que se genere un lámina homogénea sobre la cerámica. Es importante también, que el proceso de esmaltado garantice la ausencia de porosidad o la formación de los mismos en el proceso curado, ya que un poro desunificaría la superficie. De forma que toda la superficie de crecimiento presente las mismas cualidades.
- Adherencia; La adherencia entre el sustrato y la capa de esmalte ha de ser total, de forma que se garantice un anclaje químico y físico entre los



materiales, es decir, que se genere una interfase entre ambos.

Así pues, la capa de esmalte actuará, a modo de resumen, como: capa barrera, capa uniforme, no porosa y anclada química y físicamente al sustrato cerámico.

Una vez se tiene el sustrato cerámico esmaltado, se está en condiciones de empezar a crecer sobre él las diversas capas que forman la célula solar híbrida.

#### **2.1.4.-Células solares híbridas basadas en nanoestructuras.**

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala [20].

En la actualidad, la nanotecnología está siendo objeto de investigación en numerosas ramas de la ciencia, consiguiéndose avances de relevada importancia, como es en el caso de la biología, medicina, materiales y biomateriales entre otros.

En el ámbito de los materiales, se pueden encontrar avances industriales y nuevos materiales con propiedades impensables, como puede ser el caso de los nanotubos de carbono, o el desarrollo de materiales más fuertes que el acero pero con solamente el diez por ciento del peso. Este hecho se debe a que los materiales no se comportan igual en sus diferentes escalas, es decir, las características ópticas, eléctricas entre otras, pueden verse modificadas dependiendo de si el material está constituido como macro, micro o nano material.

Así pues, algunos de los materiales semiconductores, como el óxido de Zinc (ZnO), Arseniuro de Indio (InAs) o Teluro de Cadmio (CdTe), producidos en escala nano, se caracterizan por presentar buenas propiedades FV. Este hecho ha supuesto en los últimos tiempos, que materiales semiconductores nanoestructurados, sean uno de los principales ámbitos de estudio en numerosos grupos de investigación, por sus aplicaciones eléctricas y optoelectrónicas [21].

Una de las aplicaciones de más relevancia es la de emplear estos materiales como conformadores de células solares híbridas o células de tercera generación.

Las células solares tradicionales emplean uniones p-n de materiales semiconductores. Así pues, cuando un fotón con una



energía mayor a la que puede absorber el band gap del material incide sobre el mismo, los electrones de la banda de valencia pasan a la banda de conducción, dejando huecos en el lugar donde estaban. Estas parejas de electrón-huecos pueden ser separadas mediante un campo eléctrico, siendo los electrones los que fluyen en el semiconductor tipo n y los huecos en el tipo p. En este proceso la corriente se genera mediante la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica, como puede verse en la figura 10 [22,23].

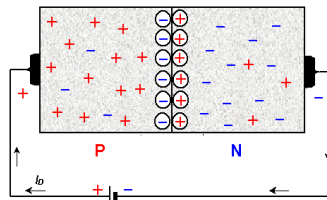


Figura 10.- Unión p-n.

Hasta la actualidad, las células solares basadas en silicio cristalino, siguen dominando el mercado pero la tecnología que requieren es muy cara. Esto ha favorecido el desarrollo de nuevas configuraciones de dispositivos fotovoltaicos que abaratan los costes. Este es el caso de la tecnología de lámina delgada entre otras configuraciones.

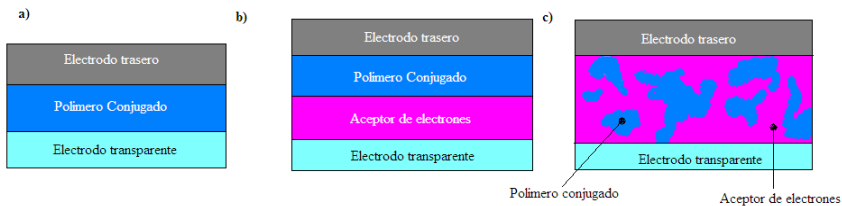
En dispositivos de lámina delgada, la lámina activa se compone de tan solo unos pocos cientos de nanómetros de espesor, por lo que la cantidad de material empleado se ve claramente reducido y por tanto también el precio comparándolo con el precio de las células de silicio cristalino [22].

Una alternativa a las células solares inorgánicas son las células basadas en materiales orgánicos fotovoltaicos. Esta tecnología ofrece células flexibles, semitransparentes, fabricadas en procesos en continuo, con elevada área activa, y más baratas que las inorgánicas [24]. Las células solares orgánicas tienen típicamente una estructura de láminas donde la capa que absorbe

la luz se sitúa entre un electrodo transparente y el electrodo metálico. El mecanismo de conversión de la energía luminosa en energía eléctrica difiere en comparación con las células inorgánicas. En los sistemas orgánicos la absorción de un fotón conlleva a la formación de un estado excitado conocido como excitón. A la formación del excitón le sigue la difusión del mismo hasta la región donde se produce la separación de cargas. Tras la disociación del excitón en las cargas, se produce el transporte de las mismas hacia los respectivos electrodos, generando la corriente.

Los materiales semiconductores orgánicos, tienen un alto coeficiente de absorción, requiriendo únicamente 100 nm de espesor de lámina. Para disociar al excitón sí que es necesario un alto campo eléctrico bien propio de la interfaz o aplicado externamente. En la interfaz se genera una región con un fuerte campo eléctrico debido a un cambio abrupto en la energía potencial. En este tipo de células es el campo eléctrico de la interfaz el que determina el máximo del potencial a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), estando el campo interno asociado a la diferencia entre el orbital molecular ocupado más alto del dador de electrones (HOMO) y el orbital molecular no ocupado más bajo del aceptor (LUMO).

Los primeros intentos en la fabricación de este tipo de células fueron interponiendo una capa de polímero conjugado entre los dos electrodos. Poliacetileno y politiofeno fueron los primeros polímeros empleados, estas células tenían un alto valor de potencial a circuito abierto y eficiencias cuánticas [25]. Gracias a las investigaciones se obtuvieron mejoras disponiendo heterouniones de dos materiales con diferentes afinidades electrónicas, en vez de un único polímero entre los electrodos. El hecho de entremezclar dos materiales con afinidades electrónicas diferentes hace que se incremente la probabilidad de que se ocasione la separación de cargas. Por lo que a mayor superficie de unión mejores eficiencias [26].



*Figura 11.- Diagramas esquemáticos de la arquitectura de una célula solar orgánica; (a) dispositivo plano, (b) dispositivo de doble capa, (c) dispositivo con heterounión en volumen.*

Numerosas estrategias han sido empleadas para preparar heterouniones de materiales semiconductores en dispositivos. Los intentos iniciales apuntaban a la preparación de soluciones en las que estaban presentes ambos componentes, dador y aceptor, separándose estos en microfases mediante técnicas como colado centrífugo (spin casting) en una lámina delgada. Idealmente, el dominio de la microfase no ha de ser mayor a la extensión del dominio de difusión para el sistema de materiales dado.

Además del hecho crítico que supone el dominio de cada una de las microfases, es importante también que la separación entre las microfases sea de forma bicontinua, de manera que los electrones y huecos, tengan un camino directo hacia los electrodos correspondientes. El método que se realiza para poder constituir estos hechos ideales, se muestra en la figura 12 (a) siendo el mecanismo de conversión de la luz el mostrado en la figura 12 (b).

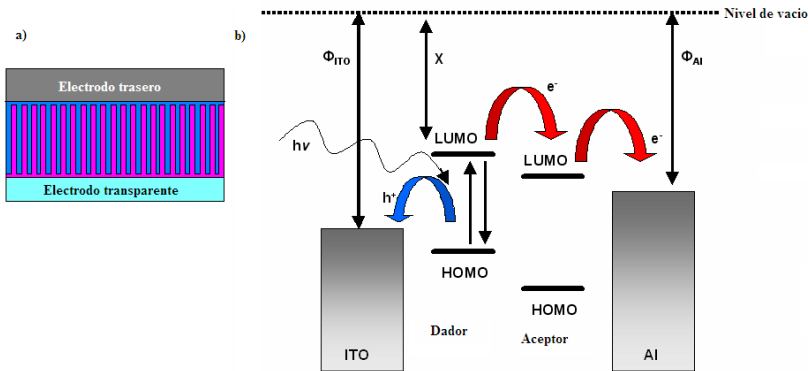


Figura 12.- (a) Diagrama esquemático de heterounión de una célula solar y (b) mecanismo de conversión de la luz en electricidad en una célula solar de BHJ.

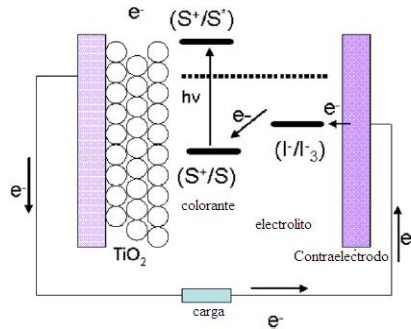
Cabe destacar que este tipo de dispositivos FV pueden llegar a ser fuentes confiables de energía únicamente trabajando con grandes superficies [26]. Además según bibliografía [26], puede corroborarse que en una superficie de  $1\text{cm}^2$  contaría como superficie activa únicamente  $1\text{mm}^2$ , y esto es trabajando a pequeña escala, adicionando el hecho de producción por colado centrífugo a gran escala se perdería todavía más eficiencia.

Una alternativa a las células solares orgánicas de heterounión son las células solares híbridas, éstas, son células solares formadas por un componente inorgánico como aceptador de electrones, semiconductor tipo n, y un componente orgánico dador de electrones, semiconductor tipo p. Esta tipología de células tiene como ventaja principal su bajo coste y el fácil procesamiento de los materiales orgánicos [26].

En 1991, Michael Gratzel publicó un artículo acerca de la fabricación de células solares sensibilizadas por colorante (DSSCs), en las que empleaba una lámina delgada ( $10\ \mu\text{m}$  de espesor) de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que fue recubierta por una monocapa de tinte de transferencia de carga [27]. La eficiencia de este tipo de células, empleando un electrolito redox líquido

como el yodato, está en el rango de 7.1-7.9%, usando un simulador de luz solar.

En las células DSSC, como se muestra en la figura 13, la luz es absorbida por la molécula sensibilizada, oxidándose y formando un excitón. Dado que estas células se basan en una monocapa de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , el excitón se forma directamente en la interfase entre el dador y receptor de electrones. Seguidamente de la formación y disociación del excitón, el electrón es transferido a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y difundido a través de la red hacia el electrodo. La molécula sensibilizada se reduce por el electrolito.



*Figura 13.- Principio de operación de una célula solar sensibilizada con colorante.*

Las células solares híbridas con heterouniones en volumen, más conocidas como “bulk heterojunction solar cells (BHJ solar cells)”, emplean polímeros conjugados como material dador, aprovechando de esta manera el coste inherente y fácil procesamiento de las películas de polímero. Entre los beneficios de los semiconductores inorgánicos se encuentra el coeficiente de absorción de los mismos y su fotoconductividad, fácil variabilidad sintética y la habilidad de variar el bandgap variando el tamaño de las nanopartículas.

Existen dos clases de materiales inorgánicos que se emplean comúnmente en células solares híbridas: óxidos

metálicos y puntos cuánticos. Ambos de ellos proveen a la célula de propiedades FV, aunque los beneficios de emplear uno u otro son diferentes.

Los óxidos metálicos como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  o el  $\text{SnO}_2$ , son óxidos baratos y no tóxicos. Estos semiconductores pueden prepararse mediante una amplia variedad de técnicas químicas y electroquímicas, las cuales permiten un elevado control en la morfología de crecimiento de las capas [26]. A pesar de las ventajas que conlleva la utilización de estos materiales, siguen resultando un desafío en términos de lograr altas eficiencias.

Las soluciones coloidales de puntos cuánticos como pueden ser de  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{PbSe}$  y  $\text{PbS}$ , son soluciones atractivas también para emplear en células BHJ. La síntesis de los coloides de puntos cuánticos se realiza mediante reacciones químicas con fáciles condiciones y empleando reactivos ampliamente desarrollados, por tanto es fácil obtener este tipo de suspensiones. Además, variar el bandgap de estas nanopartículas es relativamente fácil, pues depende únicamente del tamaño de las mismas. Una importante consideración de este tipo de células es que se hace necesario el uso de un polímero ligante que prevenga de la agregación y oxidación de las nanopartículas. Este hecho es importante, pues este ligante puede suponer una barrera al transporte de carga entre partículas, ya que puede ocasionar un corto eléctrico entre ellas [26].



## 2.2.-BASES CIENTÍFICAS.

### 2.2.1.-Células híbridas basadas en ZnO nanoestructurado

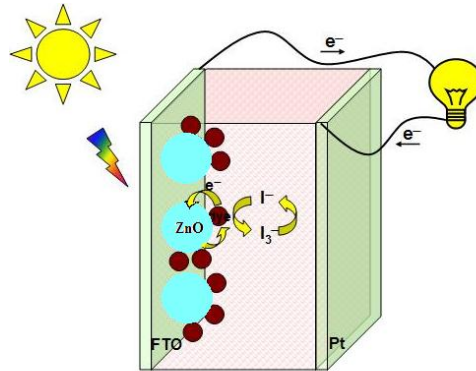
#### 2.2.1.1. Estado del arte.

Las células solares híbridas basadas en nanoestructuras de ZnO que existen en la actualidad se basan en el crecimiento de ZnO nanoestructurado, bien en forma de nanopartícula o nanocolumna, sobre un material transparente conductor como ITO (óxido de estaño e indio) o FTO (óxido de fluor y estaño). Actuando el ZnO como material transportador de la carga eléctrica.

Se pueden diferenciar tres tipos de células solares híbridas, en las que el ZnO interviene como transportador de carga:

1. DSSC (Dye Sensitized solar cell): Las células sensibilizadas por colorante son aquellas células que emplean un colorante como material capaz de excitarse con la luz solar. El principio de funcionamiento de estas células viene esquematizado en la figura 14, como puede verse se basa en una capa mesoporosa de óxido de Zinc, compuesto por partículas de tamaño nanométrico, conectadas entre ellas de forma que permite la conducción electrónica de la carga. Unido a la superficie del óxido se encuentra la película de colorante, la cual al fotoexcitarse inyecta un electrón a la capa de óxido. El estado original del colorante es restaurado por el aporte de un electrón por parte del electrolito, normalmente se emplea un solvente orgánico con un sistema redox incorporado como puede ser el sistema iodo/triiodo. La regeneración del sensibilizante por el yoduro intercepta en la banda de conducción del tinte oxidado. El yoduro se regenera a su vez por la reducción de triyoduro en el contraelectrodo. Finalmente el circuito se completa a través de la migración de electrones a través de la carga

externa. La tensión generada bajo iluminación corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi del sólido (ZnO) y el potencial redox del electrolito. En general, el dispositivo genera energía eléctrica de la luz sin sufrir ninguna transformación química permanente. El dato de eficiencia más positivo de estas células esta entorno al 10%, aunque es un buen resultado de conversión energética tienen como contraindicación la poca estabilidad y con ello baja durabilidad, 2-3 meses de vida media [28].



*Figura 14.- DSSC ZnO.*

En las más recientes investigaciones, se pueden encontrar diferentes colorantes como material fotoexcitónico empleado con el óxido de Zinc, como son los sistemas:

- Nanocolumnas de ZnO/Colorante N719/(I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup>) [29]
- ZnO/D149/(I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup>) [30]
- ZnO/Shell ZnO/N718/(I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup>) [31]
-



2. SSSC (Solid semiconductors sensitized solar cells):

Células solares basadas en semiconductores sólidos sensibilizantes. Este tipo de células apareció gracias a numerosas investigaciones que trataban de dar solución a los problemas de estabilidad que presentan los colorantes y electrolitos en fase líquida. Por lo que se centraron en la búsqueda de materiales semiconductores susceptibles de ser sensibilizados en fase sólida.

Las SSSC están formadas por una capa de material semiconductor dispuesto sobre un conductor transparente, como contacto a través del cual incidirá la luz solar. Sobre este material semiconductor se dispone una fina capa de material absorbente, y finalmente un conductor de huecos transparente o un metal reflectante se emplea como capa de contacto trasero [32].

En la figura 15 se muestra un esquema de funcionamiento de este tipo de células.

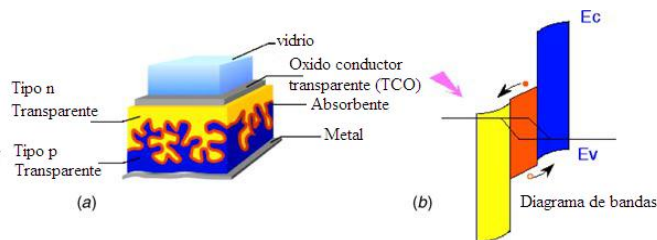
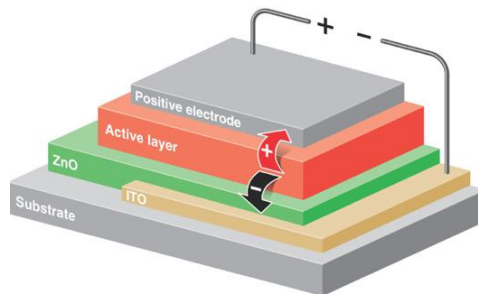


Figura 15.- a) Estructura de una célula SSSC, b) Diagrama de bandas de una célula SSSC.

El óxido de Zinc es empleado en este tipo de células como material semiconductor transparente tipo n. Además suele disponerse en forma de nanocolumnas, de forma que el área expuesta al material absorbente se maximiza, y por lo tanto la eficiencia de la célula solar. La eficiencia de estas células suele estar entorno al 2-3% [33], pero son susceptibles de mejora.

3. **BHJSC (Bulk heterojunction solar cells):** Células solares de unión en volumen. Este tipo de células se caracterizan por generar la célula solar mediante la unión en volumen de dos materiales semiconductores tipo p y tipo n, donde el semiconductor tipo p hace las funciones de absorbente así como la de transportador de huecos, mientras que el material tipo n ejerce de transportador de huecos. Normalmente suele emplearse un polímero conductor transparente como tipo p y un óxido metálico como tipo n. En este tipo de células se pretende maximizar en el volumen de unión entre ambos materiales, es por ello que el ZnO nanoestructurado en forma de nanocolumnas de ZnO cobra vital importancia en este tipo de células.

Un esquema de estas células se presenta en la figura 16:

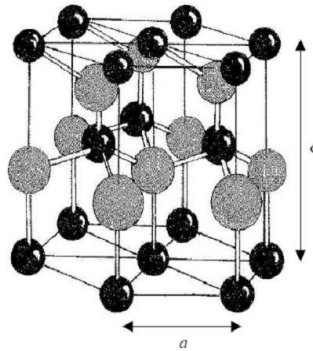


*Figura 16.-BHJ basada en ZnO (Tipo n) y una capa activa (tipo p).*

Los rendimientos de este tipo de células se encuentran entre un 3-6% [34]. En la actualidad este tipo de células es índole de la muchísimas investigaciones ya que se prevee que sea posible la obtención de mayores rendimientos, además son células de bajo coste, capaces de ser fabricadas en escala industrial por lo que ofrecen un gran atractivo a la sociedad demandante de energías renovables.

### 2.2.1.1.-ZnO

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia [35]. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurzita. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta característica se puede apreciar con claridad en la siguiente figura.



*Figura 17.-Estructura cristalina ZnO: (gris) Zn y (negro) Oxígeno.*

Dicha estructura cristalina pertenece al grupo espacial  $P6_3mc(C_{6v}^4)$  y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c$  su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son  $a = 3.253 \text{ \AA}$  y  $c = 5.213 \text{ \AA}$  [36].

En la siguiente tabla se presentan algunas de las propiedades físicas más relevantes del ZnO.

**Tabla 1.- Propiedades físicas del ZnO [37].**

PROPIEDAD	SIMBOLO (Unidades)	VALOR
Parámetros de malla	a,c (Å)	3.253,5.21313
Temperatura de fusión	T <sub>f</sub> (K)	>2250
Densidad	p (kg·m <sup>-3</sup> )	5675
Entalpia de Formación	ΔH(J·mol <sup>-1</sup> )	6.5·10 <sup>5</sup>
Entropia de Formación	ΔS (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	100
Calor específico	C <sub>p</sub> (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	41
Coeficiente de expansión térmica	α <sub>a</sub> (K <sup>-1</sup> )	6.5·10 <sup>-6</sup>
	α <sub>c</sub> (K <sup>-1</sup> )	3.0·10 <sup>-6</sup>
Conductividad térmica	λ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.6
Modulo de cizalladura	H (Gpa)	44
Constantes elásticas (300K, 10GPa)	c <sub>11</sub> (Pa)	20.7
	c <sub>12</sub> (Pa)	11.77
	c <sub>13</sub> (Pa)	10.61
	c <sub>33</sub> (Pa)	20.95
	c <sub>55</sub> (Pa)	4.48
	c <sub>66</sub> (Pa)	0.45
Constantes dieléctricas	ε <sub>0  </sub> , ε <sub>0+</sub>	8.75, 7.8
	ε <sub>inf  </sub> , ε <sub>inf+</sub>	3.75, 3.70
Gap (2K)	E <sub>g</sub> (eV)	3.42
Gap (300K)	E <sub>g</sub> (eV)	3.35
Energía de enlace excitónico	E <sub>b</sub> (meV)	60
Masa efectiva de los electrones	m <sub>n</sub> <sup>*</sup>	0.28·m <sub>0</sub>
Masa efectiva de los huecos	m <sub>p</sub> <sup>*</sup>	0.59·m <sub>0</sub>

Alguna de estas propiedades, como la energía de la banda prohibida E<sub>g</sub> y la energía de enlace excitónico E<sub>b</sub>, lo



convierten en un excelente candidato para actuar como material activo en dispositivos optoelectrónicos [37].

Por ello las aplicaciones industriales más extendidas y tradicionales del ZnO han sido su uso en la producción de goma, donde disminuye el tiempo de vulcanización, y como pigmento en la producción de pinturas, así como su uso en la industria farmacéutica, en especial en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares. Sin embargo, han sido otras aplicaciones las que han mantenido el interés y la investigación en dicho material desde principios de la década de 1970. Dentro de este grupo se incluye su uso en transductores acústicos [38,39], en varistores [40], en sensores de gas [41,42], en electrodos transparentes [43,44], como ventana óptica en células solares [45,46], etc.

Especial atención merece su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas. Por un lado, el hecho de poseer la misma estructura cristalina (con un desacuerdo del 2.0 % y del 0.5 % para los parámetros  $a$  y  $c$ , respectivamente) que el GaN, material más estudiado hasta el momento para esta aplicación, le convierte en un excelente sustrato para su crecimiento heteroepitaxial. Por otro lado, el hecho de poseer un gap directo de 3.35 eV, a temperatura ambiente, le convierte en uno de los principales candidatos para actuar como elemento activo en el desarrollo de este tipo de dispositivos optoelectrónicos. Su alta energía de enlace excitónico puede permitir la emisión estimulada a temperaturas mayores a los valores ambientales (~ 550 K). Además, su módulo de cizalladura hace que sea un material mucho más estable que los demás compuestos de la familia II-VI, incluso más que otros semiconductores con tecnología totalmente establecida como es el GaAs. Todas estas propiedades han hecho que el estudio del ZnO haya crecido exponencialmente en estos últimos años, en especial después de la obtención de emisión estimulada a temperatura ambiente en



capas de ZnO crecidas mediante epitaxia por haces moleculares (MBE2) [47,48].

Si nos centramos en esta última aplicación tecnológica, existen diferentes puntos abiertos en el estudio fundamental del proceso de crecimiento y sus propiedades físicas. Dos de los más relevantes son la obtención de sustratos de ZnO de alta calidad y el dopado tipo p [49]. El primer punto permitiría el crecimiento homoepitaxial de capas de mayor calidad, con las consiguientes ventajas en la fabricación de dispositivos. Ya en la actualidad, existen algunos estudios que demuestran la disminución en la rugosidad y la mejora en las propiedades ópticas obtenidas en capas crecidas homoepitaxialmente sobre sustratos de ZnO con respecto a capas crecidas heteroepitaxialmente sobre sustratos de zafiro [50]. Se ha observado que la calidad cristalina de capas crecidas mediante homoepitaxia está limitada por la calidad de los sustratos de ZnO comercializados actualmente [51], hecho que indica la necesidad de mejora en la calidad de los sustratos disponibles de ZnO, que además son pocos y de alto coste económico. Por otro lado, la obtención de ZnO de tipo p permitiría el desarrollo de homouniones p-n, más cercanas a la idea teórica de diodo perfecto.

### **2.2.2.-Electrodeposición química de ZnO.**

Una de las formas de crecimiento del ZnO nanoestructurado es mediante electrodeposición química, y es por ello que se presenta a continuación las bases científicas de este método.

#### **2.2.2.1.-Electroquímica.**

La electroquímica se dedica fundamentalmente al estudio de las reacciones químicas que dan origen a la producción de una corriente eléctrica o que son producidas por el paso de una corriente eléctrica [52].

La aplicación de la electroquímica a procesos industriales es antigua. Productos químicos inorgánicos como la sosa, el cloro y el clorato, han sido producidos industrialmente durante más de un siglo. Los metales se depositan por vía electroquímica a partir de disoluciones en procesos de producción o recuperación, en procesos de refinado electrolítico para su purificación, o en procesos de galvanostegia como medios de protección a la corrosión o decoración. La electroquímica orgánica, también tiene sus comienzos en el siglo pasado, y actualmente se utiliza en un gran número de procesos. Nuevos campos de aplicación de la electroquímica, son una gran variedad de nuevos procesos para el tratamiento de residuos y la recuperación de productos, así como para el crecimiento de materiales nanoestructurados.

Las principales características de los procesos electroquímicos son [53]:

1. Requiere grandes cantidades de energía eléctrica en forma de corriente continua. Se utilizan pequeños voltajes (3-6V) y grandes intensidades de corriente (1A-10<sup>5</sup>A).
2. La transferencia de materia es exactamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la celda electroquímica y viene dada por la ley de Faraday ( $Q = I \cdot t$ ).



3. La reacción electroquímica tiene lugar solamente en los electrodos y es una reacción catalítica heterogénea que tiene lugar en la interfase electrodo-electrolito.
4. El proceso y su velocidad pueden ser controlados a través del electrodo de trabajo y el electrolito, ajustando el potencial del electrodo y la densidad de corriente.

La electroquímica es por tanto una ciencia compleja, que podría dividirse en las siguientes disciplinas más básicas:

✓ **Termodinámica electroquímica:** La cual aporta las bases para describir las propiedades de la disolución electrolítica, y su dependencia de la composición, temperatura y presión. También aporta las bases para describir los equilibrios de reacción y los efectos térmicos que se manifiestan en los potenciales de equilibrio de la celda electroquímica.

✓ **Cinética electroquímica:** El alejamiento de las condiciones de equilibrio es inherente a los sistemas electroquímicos. La cinética de electrodo está relacionada con la fuerza inductora que lleva a la situación de no equilibrio, o lo que es lo mismo, con la sobretensión necesaria para hacer que la reacción heterogénea que tiene lugar en la superficie del electrodo tenga lugar a una velocidad apreciable.

✓ **Fenómenos de transferencia de materia:** El estudio de la transferencia de materia en una disolución electrolítica requiere la descripción del movimiento de las especies iónicas, balances de materia, flujo de corriente, electroneutralidad y mecánica de fluidos. En el seno de una celda electroquímica, el paso de corriente se debe a la presencia de iones positivos y negativos, y los transportes están asegurados por tres mecanismos distintos:

- **Migración:** Debida a la existencia de un gradiente de potencial eléctrico en el seno de la disolución. Este transporte es particular de los sistemas electroquímicos.
- **Difusión:** Debida a los gradientes de concentración que tienen lugar



fundamentalmente en las proximidades de los electrodos como consecuencia de la reacción electroquímica. En este caso, la densidad de carga de materia viene dada por la ley de Fick.

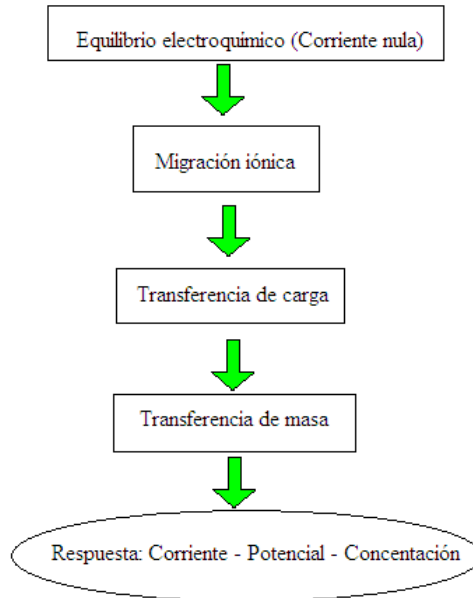
- Convección forzada o natural del electrolito. En este caso, el movimiento de especies puede ser forzado por algún medio mecánico, o natural, debido por ejemplo a gradientes de temperatura.

Puede ser que alguno de estos mecanismos predomine sobre los otros, según sean las condiciones hidrodinámicas y las propiedades del electrolito.

✓ **Distribución de Potencial y de Corriente:**  
Idealmente el diseño de una celda electroquímica debe conducir a una distribución perfectamente uniforme de potencial sobre toda la superficie del electrodo, ya que el potencial de electrodo determina la selectividad del proceso. También es importante tener controlada la distribución de densidad de corriente puesto que la velocidad de reacción depende de este parámetro, y por tanto influye en la eficiencia del proceso.

Toda celda electroquímica se compone de tres electrodos, los cuales se diseñan para operar en condiciones controladas que permitan predecir, explicar y reproducir las variables eléctricas involucradas en las reacciones electroquímicas por medio de modelos teóricos con ecuaciones matemáticas conocidas y sendas condiciones operatorias fijas.

Dependiendo del estado en que se encuentre la reacción electroquímica en estudio, se tendrá el tipo de diseño de la celda electroquímica a utilizar. En general las diferentes etapas de interés de las reacciones electroquímicas son, en orden fenomenológico, las siguientes:



*Figura 18.- Reacciones electroquímicas.*

El estudio de cada una de estas etapas se realiza en una celda electroquímica, la cual está compuesta por:

- Electrodo de referencia (ER): interfase que se mantiene compartimentalizada para garantizar que su composición sea constante y por ende su potencial.
- Electrodo de Trabajo (ET): interfase en la que se estudian los cambios de la reacción electroquímica de interés.
- Electrodo Auxiliar (EA): Electrodo necesario cuando existe una transferencia de electrones de forma que cierre el circuito con el electrodo de trabajo.
- Electrolito: Medio líquido a través del cual se hará circular la corriente eléctrica.

Así pues en una celda electroquímica, es posible perturbar eléctricamente por imposición de potencial corriente a la interfase cargada o electrodo provocando una respuesta en forma de sendos cambios de corriente o potencial por las reacciones de transferencia de carga que ocurren en la interfase. Existiendo una relación funcional entre el programa de perturbación, los cambios de concentración al electrodo y el patrón de respuesta provocado como consecuencias de estos cambios con el tiempo de imposición.

De esta forma dependiendo la reacción química que desee provocar en la interfase del electrolito, es decir, dependiendo si se pretende reducir u oxidar las especies químicas que intervienen en el proceso electroquímico se tendrá:

- A. “Perturbación negativa”: Imponiendo que el potencial del electrodo de trabajo sea más negativo, lo que hace que la energía de los electrones se eleve. De forma que pueden alcanzar un nivel lo suficientemente alto para transferir un estado de vacante electrónica a la especie del electrolito. En este caso, se produce un flujo de electrones desde el electrodo hasta el electrolito, es decir, tiene lugar un proceso de reducción de corriente [54].

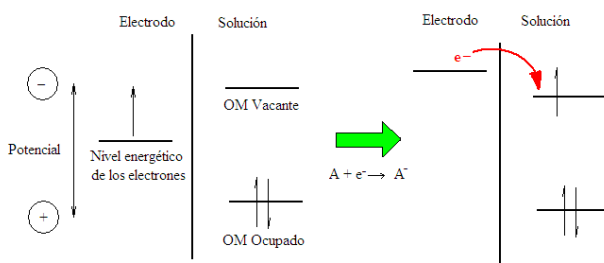
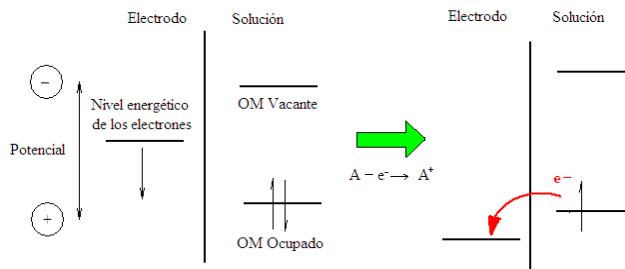


Figura 19.- Representación proceso de reducción de la especie A en una solución. Los orbitales moleculares (OM) de la especie A mostrados son, el orbital molecular más alto energéticamente ocupado y el más bajo vacante. Estos corresponden al potencial  $E_0$  del par  $A/A^-$ .

- B. “Perturbación positiva”: Al igual que en el caso anterior, puede aplicarse una perturbación positiva, lo que conlleva a hacer más positivo el potencial. De forma que los electrones tendrían una energía más baja, de forma que tanto los electrones como el electrolito encontrarían en el electrodo un estado energético más favorable por lo que se transferirían en él. Este proceso no es más que un proceso de oxidación [54].



*Figura 20.- Representación proceso de oxidación de la especie A en una solución. Los orbitales molecular (OM) de la especie A mostrados son, el orbital molecular más alto energéticamente ocupado y el más bajo vacante. Estos corresponden al potencial  $E_0$  del par  $A^+/A$ .*

Considerando una celda electroquímica convencional de tres electrodos, donde los electrodos están inmersos en un electrolito, y aplicando una diferencia de potencial entre estos, mediante una fuente de tensión externa, se genera un flujo de corriente a través del circuito externo por el hecho de que los electrones atraviesan la interfase electrolito/electrodo a la vez que se produce sobre este último la reacción química. De esta forma, el número de electrones que atraviesan el circuito son estequiométricamente conocidos y vienen dados por el término global de carga  $Q$ , que pasa por el circuito. Y lógicamente, como los electrones están relacionados estequiométricamente con el producto generado en la reacción química que tiene lugar sobre el electrodo, la cantidad de producto puede entonces calcularse mediante la ley de Faraday.



La densidad de corriente  $i$ , es entonces, el ratio de Coulombios o electrones que circulan por unidad de volumen, mientras que la corriente  $I$ , no es más que los amperios equivalentes a los electrones por segundo. Así cuando se representa la corriente en función del potencial, se obtienen las *curvas corriente-potencial*, a partir de las cuales se puede extraer información acerca de la naturaleza de la disolución, de los electrodos y de las reacciones que ocurren en las interfases [54].

En los electrodos pueden darse dos tipos de procesos:

- A. Proceso Farádico: Proceso en el cual las cargas se transfieren a través de la interfase electrodo/solución. Esta transferencia produce la oxidación o reducción en la superficie del electrodo siguiendo la ley de Faraday. Por lo que puede calcularse el producto generado mediante la aplicación de esta ley. Los electrodos que se emplean en este tipo de procesos son llamados electrodos de transferencia de carga.
- B. Proceso no farádico: Aquel proceso para el cual existe un proceso de adsorción o desorción en la interfase electrodo/solución, para un intervalo de potenciales, sin que exista una transferencia de carga. A pesar de no existir transferencia de carga en la interfase de reacción, puede existir flujo de corriente externa ya que varía el potencial, área de electrodo y composición química del electrolito o disolución.

Ambos procesos, Farádico y no Farádico ocurren cuando tiene lugar una reacción en la superficie del electrodo. Así pues cuando tiene lugar una reacción en la interfase del electrodo, esta se da mediante una serie de pasos, tanto si se estudia la reacción de oxidación como la de reducción, tal y como se muestra en la siguiente figura:

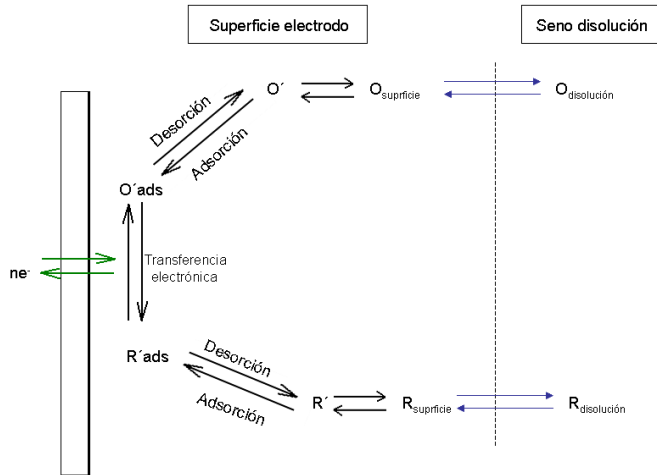


Figura 21.- Esquema general de una reacción electroquímica.

Tal y como se ve en la figura 21, la reacción electroquímica tiene lugar según los siguientes pasos [54]:

1. Transferencia de masa. (Por ejemplo: transferencia de la especie  $O$  desde el seno de la disolución hasta la superficie electrodo).
2. Transferencia electrónica en la superficie del electrodo.
3. Reacción química precedida o seguida de la transferencia electrónica. Esta reacción puede ser homogénea o heterogénea.
4. Otras reacciones en la superficie, como adsorción, desorción o cristalización.

La velocidad de todos estos procesos depende del potencial externo aplicado.

En el trabajo presentado el crecimiento de ZnO nanoestructurado se ha llevado a cabo mediante el uso de la electroquímica, estudiando y comprendiendo cada uno de sus fundamentos.



### 2.2.2.2.- Electroquímica aplicada a la formación de ZnO.

Se pretende obtener mediante baño electroquímico ZnO nanoestructurado, y para ello es necesario conocer parte de la electroquímica básica del ZnO. Así como de los parámetros de operación que se habrán de tener en cuenta para su crecimiento.

La celda electroquímica empleada para el crecimiento de ZnO nanoestructurado, es una celda electroquímica compuesta por tres electrodos, separados una distancia fija y constante durante el proceso con geometría plano paralela.

Los electrodos empleados son:

- Electrodo de Referencia Ag/AgCl en 3M de KCl.
- Electrodo Auxiliar o contra electrodo de Platino (Pt), metal noble que permite la circulación electrónica sin que se produzca contaminación química en el baño de electrólisis.
- Electrodo de Trabajo: Sustrato sobre el que tendrá lugar la deposición de ZnO. El electrodo de trabajo será a su vez el contacto trasero de la célula solar híbrida, esto significa que debe garantizar el paso de la corriente eléctrica fotogenerada, por lo que ha de ser un material conductor con niveles de bandas energéticas acordes con el material semiconductor empleado (ZnO) y mediante la imposibilidad de que aparezcan cortocircuitos. Por ende, el electrodo de trabajo se elige según:
  - Niveles de energía o niveles de Fermi: Este parámetro se tratará de manera más completa en el siguiente apartado, pero de manera breve puede definirse el nivel de Fermi como el orbital molecular de mayor energía que se encuentra ocupado

electrónicamente a 0K. Así, si se elige un semiconductor como electrodo de trabajo, este ha de tener un nivel de Fermi alcanzable por los electrones provenientes del ZnO.

- Planitud de la superficie: La planitud de la superficie garantiza que el crecimiento del material semiconductor por electrodeposición, crezca de forma homogénea en toda la superficie, recubriendo esta en su totalidad, de forma que no queden irregularidades superficiales al descubierto que pudieran entrar en contacto con el material semiconductor tipo p, generando un cortocircuito.

En el estudio que se presenta a continuación se han empleado como electrodo de trabajo dos materiales:

- ITO (Indium Tin Oxide) Oxido metálico de Indio y Estaño, dispuesto sobre un vidrio plano mediante sputtering. Oxido que tiene la particularidad de ser transparente por lo que puede emplearse como contacto trasero en una célula solar híbrida e inversa, es decir, célula solar en la que la luz penetra por el semiconductor tipo n y no al revés.
- Zinc metálico, dispuesto sobre cerámica gres comercial mediante proyección térmica, y posteriormente tratado con técnicas metalográficas consiguiendo un



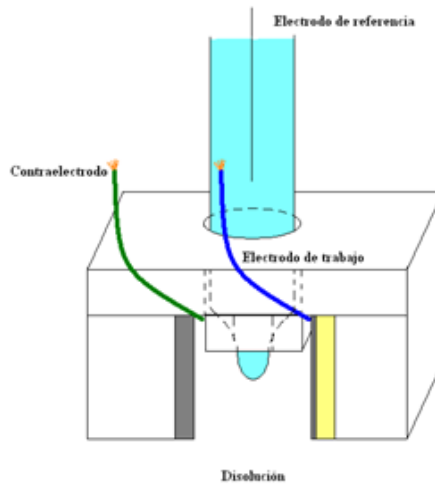


acabado espejo que garantice la planitud y la regularidad superficial.

Ambos materiales cumplen con las especificaciones indicadas para actuar después como contacto colector de electrones de la célula y son aptos para electrodeponer sobre ellos ZnO nanoestructurado. El hecho de emplear ambos radica en realizar el estudio de ensamblaje final de una célula paso a paso, es decir, comenzar con materiales ya empleados en numerosos estudios como el ITO de forma que únicamente se analiza o se compara la influencia del material nanoestructurado crecido mediante electrodeposición. Y una vez este se optimiza y se considera apto para la funcionalidad requerida, se da un paso más y se lleva este a un producto novedoso, industrial y muy funcional como es el caso de la cerámica.

- Electrolito: El electrolito es la disolución iónica que cierra el circuito eléctrico en una celda electroquímica. En el caso particular que se trata se emplea un electrolito de  $\text{ZnCl}_2$   $5 \cdot 10^{-3}$  M con KCl 0.1M [55] a  $70^\circ\text{C}$ .

La geometría de la celda electroquímica empleada, se diseñó a partir de los requisitos fundamentales como distancia entre electrodos, necesidad de burbujeo de  $\text{O}_2$ , configuración plano paralela, entre otros. Dando lugar así a una celda electroquímica de diseño propio con geometría plano paralela, en la que los tres electrodos están inmersos en el electrolito y separados una distancia constante tal y como muestra la figura siguiente:



*Figura 22.- Esquema celda electroquímica.*

Como se comentó en el apartado anterior el ZnO crecido mediante electrodeposición cristaliza con la estructura wurtzita, dando lugar a nanocolumnas de base hexagonal. Este hecho implica obtener un material con elevada superficie de contacto con el material semiconductor tipo p que se disponga sobre él, y por lo tanto una mayor superficie activa de intercambio electrónico, y con ello mejores rendimientos.



### 2.2.3.-Niveles energéticos.

Para comprender como funcionan los dispositivos solares híbridos basado en BHJ, se hace necesaria la comprensión y conocimiento de una serie de conceptos y razonamientos previos que explican cómo se da el fenómeno fotovoltaico desde el punto de vista más científico.

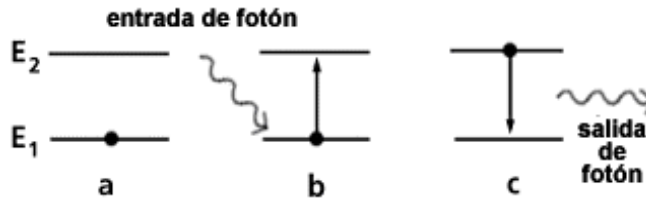
#### 2.2.3.1.-Niveles de energía atómicos y teoría de bandas.

Dentro de un elemento atómico, los electrones se disponen en niveles discretos de energía, dada por la Ecuación 1 [56, 57, 58]

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad Ec.2.1$$

Como conclusión, para que un electrón cambie de un orbital de energía  $E_1$  hacia otro orbital con energía  $E_2 > E_1$  puede absorber un fotón cuya longitud de onda corresponda a una energía  $\Delta E = E_2 - E_1$ . Cualquier fotón de mayor longitud de onda no producirá ninguna interacción.

Se dice que un electrón en su orbital de menor energía está en estado fundamental y que cuando alcanza un orbital más energético está en estado excitado. Este proceso es reversible y por ello un electrón en estado excitado puede pasar a otro estado menos energético o incluso volver a su estado fundamental. La figura 23 muestra esquemáticamente este fenómeno. En cada caso emitirá un fotón con la energía correspondiente. Este razonamiento es válido para cualquier electrón de un átomo. No obstante, el nivel energético de cada uno es distinto y por ello también la energía de los fotones que interaccionan con ellos [59].



*Figura 23.-Ejemplos de interacción luz-materia. (a) Electrón en su estado fundamental. (b) Electrón absorbiendo un fotón para pasar a estado excitado. (c) Emisión de un fotón por parte de un electrón excitado para volver a su estado fundamental.*

En este razonamiento merecen especial atención los electrones más externos del átomo, los llamados electrones de valencia, que son los que establecen los enlaces químicos con otros átomos. Al ser los electrones más externos también son los de mayor nivel de energía, y también los más expuestos a perturbaciones externas.

La determinación de los niveles de energía de los electrones de valencia se complica cuando se establecen enlaces químicos de cualquier índole (covalente, iónico o metálico). De hecho, al establecerse un enlace químico entre dos átomos, los orbitales de sus electrones de valencia (ahora llamados orbitales moleculares) se ven modificados, tanto en la forma de la función de distribución de probabilidad como en su nivel de energía. Como consecuencia, tal y como se aprecia en la figura 24, el nivel de energía de los electrones de valencia en orbitales moleculares difiere del que tendrían en orbitales atómicos [56].

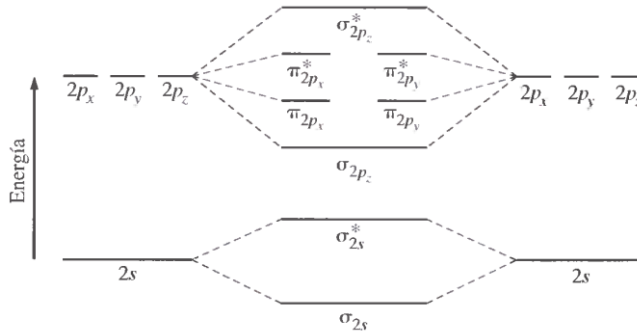
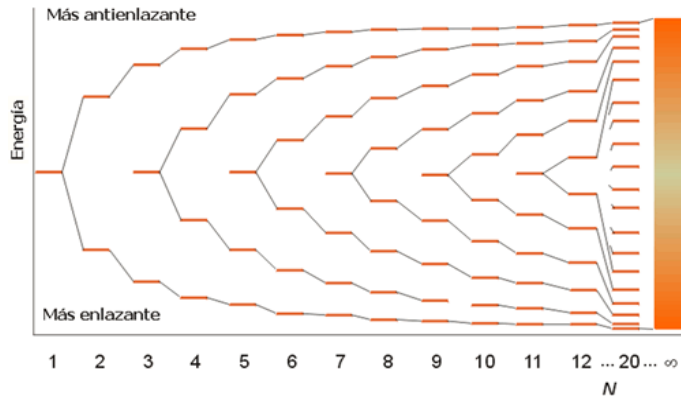


Figura 24.- Combinación de orbitales atómicos de electrones de valencia de dos átomos idénticos para dar lugar a orbitales moleculares, de distinta energía que los orbitales atómicos independientes [56].

De lo expuesto hasta ahora se deduce que cuantos más átomos establezcan enlaces entre sí, mayor será el número de orbitales de valencia involucrados y más variados serán los efectos de las interacciones entre átomos. Como consecuencia se dará una mayor variedad de niveles de energía a partir de orbitales atómicos iguales.

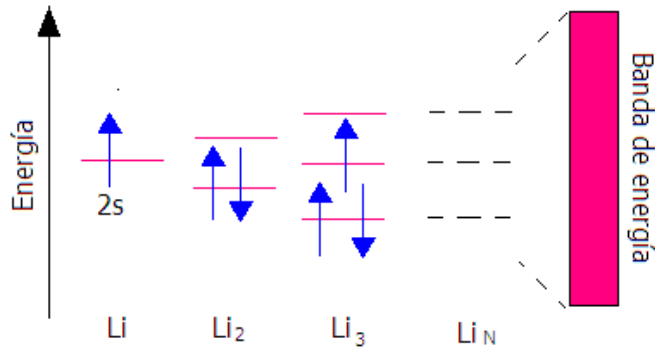
En un caso extremo, por ejemplo en un sólido cristalino en el que existen innumerables átomos enlazados, existirán también innumerables niveles de energía muy próximos entre sí. En este caso, la diferencia de energía entre los distintos niveles se hace cada vez menor (Figura 25). Es por este motivo que, a efectos prácticos, se considera que todos los orbitales de la capa de valencia se comportan como una estructura continua, a la que se llamará desde ahora banda de valencia.



*Figura 25.-Aproximación de la banda de energía a partir de múltiples niveles discretos.*

En la representación, conforme aumenta el número de átomos, y por tanto el de enlaces, aumenta el número de posibles niveles de energía para un orbital molecular. Cuando el número de átomos es suficientemente grande, la agregación de los orbitales moleculares se asemeja a una banda continua de energía [56].

De la misma forma que un átomo puede tener sus orbitales atómicos parcialmente vacíos, no todos los orbitales moleculares tienen por qué estar llenos. La figura 27 muestra un ejemplo de ello.



*Figura 26.- Evolución de los distintos niveles posibles de energía de los orbitales moleculares según se aumenta el número de átomos enlazados. Los electrones se representan como flechas azules.*

Tal y como se aprecia en la figura 26, el litio es un átomo con un único orbital en la capa de valencia, de tipo s, aunque dicho orbital admite hasta dos electrones. Como consecuencia, cuando se combinan varios orbitales atómicos de tipo s para dar lugar a orbitales moleculares, aparecen más posibles estados de energía de los que son ocupados por los electrones. También hay que indicar que los electrones tienen tendencia a ocupar los orbitales de menor energía. Esto explica por qué en la figura 27 los electrones no ocupan un nivel superior de energía hasta que no se han completado los orbitales de menor energía.

Como conclusión, la banda de valencia podrá estar más o menos llena dependiendo de la naturaleza de los átomos que creen los enlaces. Cuanto más llenos estén los orbitales atómicos de partida, más llena estará la banda de valencia.

Por ello, si la banda de valencia se forma por la agrupación de todos los estados energéticos asociados a los orbitales moleculares en estado fundamental, se podría razonar análogamente y agrupar la distribución de niveles de energía correspondientes a estados excitados. El resultado sería otra



banda de mayor energía que, sólo estará ocupada cuando algunos de los electrones sean excitados. A esta segunda banda se le llamará banda de conducción.

Se puede definir también una tercera banda de energía a partir de las anteriores. Dicha banda, a la que se llamará banda prohibida, será el intervalo de energía desde el nivel menos energético de la banda de conducción y el nivel más energético de la banda de valencia. En este rango de energía no podrá existir ningún electrón en los materiales intrínsecos.

Resumiendo, se llama banda de valencia al intervalo de energía determinado por la agregación de todos los orbitales moleculares en su estado fundamental. En el caso opuesto, se llama banda de conducción al intervalo energético formado por la agregación de todos los orbitales correspondientes a los estados excitados, de mayor energía. Para que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción es necesario un fotón de energía igual o mayor que la de la banda prohibida.





### **2.2.3.2.-El nivel de Fermi y la concentración intrínseca de portadores.**

Se llama Energía de Fermi o nivel de Fermi al mayor nivel energético que es ocupado por un electrón cuando la temperatura es de 0K [60]. En otras palabras, es el último nivel de energía que es alcanzado a 0K cuando los electrones ocupan, de menor a mayor energía, todos los posibles estados energéticos discretos que componen la aproximación de la banda de valencia.

Una analogía para la energía de Fermi podría ser un vaso largo y estrecho donde se vierte agua: Ésta tiende a ocupar el espacio inferior y la altura finalmente alcanzada en el vaso es la mínima posible. Además, debido a que un líquido no tiene forma definida, se tendrá la seguridad de que todo el espacio bajo el menisco inferior estará ocupado.

Por otro lado, se define el factor de Fermi como la función que describe la probabilidad de que un nivel de energía (infinitesimal de energía  $dE$  según la aproximación continua de la teoría de bandas) esté ocupado por un electrón. Según se ha definido, a 0K el Factor de Fermi debe ser necesariamente nulo para niveles energéticos mayores que la Energía de Fermi, ya que no existe ningún electrón que ocupe un nivel energético mayor. Del mismo modo debe valer la unidad para energías menores que la de Fermi, ya que todos los niveles energéticos inferiores están ocupados [60].

Conforme aumenta la temperatura, los electrones pueden ocupar niveles energéticos superiores a la energía de Fermi, ya que algunos absorben fotones de la radiación térmica y aumentan su nivel energético. En este caso, la analogía sería el tubo vaso anterior con una bebida gaseosa. La presencia de burbujas en el interior supone la existencia de huecos bajo el nivel del líquido. Además, por efecto de la efervescencia, una fracción pequeña del líquido alcanza mayores alturas durante un corto período de tiempo, de forma análoga a lo que ocurre con

los electrones que, al excitarse, pasan de la capa de valencia a la de conducción.

Este razonamiento implica que para temperaturas mayores que 0K la probabilidad de encontrar electrones por encima del nivel de Fermi no es nula, al igual que la probabilidad de que un electrón ocupe un nivel inferior no es del 100%. La figura 27 resume estos conceptos.

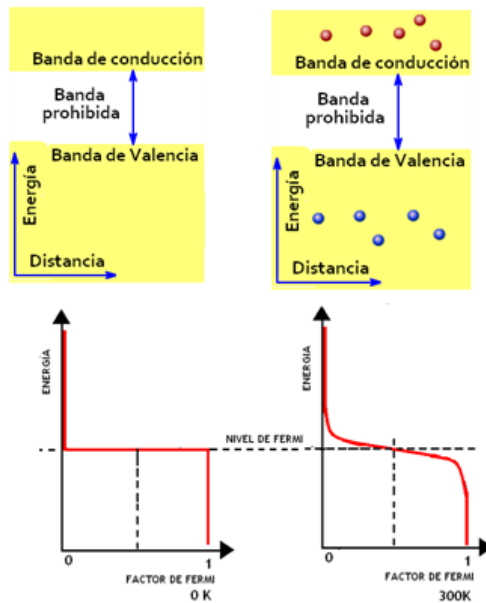


Figura 27.- Comparación cualitativa del factor de Fermi para distintas temperaturas.

Este hecho conlleva que, para temperaturas mayores que 0K, un semiconductor intrínseco presentará un determinado número de electrones en la banda de conducción ( $e^-$ ) y el mismo número de huecos en la banda de valencia ( $h^+$ ). A la concentración de estos portadores se le conoce como concentración intrínseca de portadores y se representarán como



$n_i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ). Su valor, suponiendo un comportamiento marcado por la ley de acción de masas, viene dado por:

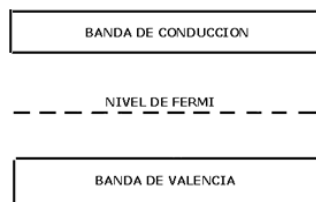
$$n_{h^+} \cdot n_{e^-} = n_i^2 \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde  $n_{h^+}$  es la concentración ( $\text{cm}^{-3}$ ) de huecos y  $n_{e^-}$  es la concentración ( $\text{cm}^{-3}$ ) de electrones en la banda de conducción. En este caso, al ser  $n_{h^+} = n_{e^-}$ , se cumplirá que  $n_{h^+} = n_{e^-} = n_i$ .

Otra posible definición del nivel de Fermi es el nivel energético que tiene una probabilidad del 50% de estar ocupado por un electrón o, equivalentemente, aquel nivel cuyo factor de Fermi sea 0.5.

Un conductor es aquel que tiene la banda de valencia medio vacía y acoge tanto a electrones excitados como en su estado fundamental. Por este motivo su nivel de Fermi estará dentro de su banda de valencia.

Del mismo modo, un semiconductor es aquel que posee su banda de valencia llena (Factor de Fermi  $\approx 1$ ) y su banda de conducción vacía (Factor de Fermi  $\approx 0$ ) a 0K. Por tanto, desde el punto de vista teórico, el nivel de Fermi debe corresponder necesariamente a una energía de la banda prohibida, aproximadamente al valor medio, como se muestra en la figura siguiente:



*Figura 28.-Esquema del nivel de Fermi de un semiconductor intrínseco con respecto a la banda de Valencia y la banda de conducción.*



### 2.2.3.3.-Uniones p-n.

Para explicar qué es una unión PN hay que empezar por explicar el origen de un semiconductor de tipo P y otro de tipo N. Imagínese que un semiconductor intrínseco como el silicio puro (con 4 electrones de valencia) dopado con impurezas. Podría ocurrir lo siguiente:

a) En el caso en que las impurezas correspondan a átomos con más electrones de valencia que el silicio, como el fósforo (con 5 electrones), el nivel de Fermi del conjunto aumentará. Para entenderlo puede pensarse en un vaso medio lleno de agua representando el nivel de Fermi. Cada uno de los átomos de dopante aporta el mismo número de orbitales atómicos, pero un electrón más que el resto. Por tanto, el resultado es que hay más electrones de lo esperado y por ello el nivel energético promedio ocupado aumenta, del mismo modo que aumentará el nivel del agua si se añade más líquido. Un semiconductor dopado de este modo se le llama semiconductor de tipo N y al exceso de electrones que tiene un semiconductor N se le denotará como  $N_e^-$ .

b) Si por el contrario el silicio se dopa con un elemento con menos electrones de valencia que el silicio, como el Boro (con 3 electrones), el nivel de Fermi del conjunto se verá reducido. El razonamiento es similar, ya que cada uno de los átomos de dopante aportará los mismos orbitales moleculares, pero un electrón menos. Por ello, el nivel de energía promedio ocupado será menor, al haber menos electrones. Siguiendo con la analogía, el vaso estará menos lleno si se le añade menos agua. A este tipo de semiconductores se les llama de tipo P. También se puede considerar que en vez de una carencia de electrones, el semiconductor P tiene un exceso de huecos, a los que se representará por  $N_h^+$ .

La figura 29 muestra la representación del nivel de Fermi ( $E_f$ ) en función del tipo de dopado utilizado.

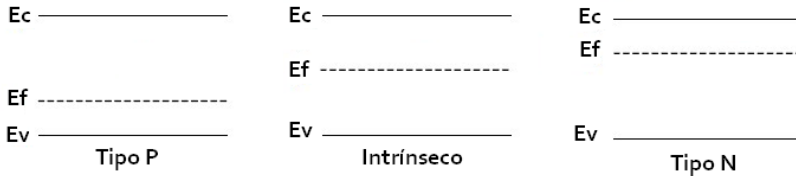


Figura 29.-Representación del nivel de Fermi en un semiconductor de tipo P y otro de tipo N.

Según se ha definido, cuando se dopa un semiconductor para hacerlo de tipo P, su concentración de huecos,  $n_{h^+}$ , aumenta. Del mismo modo, si se dopa para hacerlo de tipo N aumentará su concentración en electrones  $n_{e^-}$ . Llamando  $N_p$  a la concentración ( $\text{cm}^{-3}$ ) de átomos dopantes de tipo P y  $N_N$  a la concentración de átomos dopantes de tipo N ( $\text{cm}^{-3}$ ), se puede establecer el balance de la ecuación 2.2 como:

- a) Para un semiconductor de tipo P, el número de electrones  $N_{e^-}$  se mantiene igual que en el semiconductor intrínseco, mientras que el de huecos se ve aumentado en  $N_p \text{ cm}^{-3}$ . Por ello ahora la ecuación 2.2 quedaría:

$$(n_i + N_p) \cdot N_{e^-} = n_i^2 \xrightarrow[n_p \gg N_{e^-}]{n_i = N_{e^-}} n_{e^-} = \frac{n_i^2}{N_p} \quad \text{Ec.2.3}$$

- b) Para un semiconductor de tipo N, de forma análoga, el número de huecos se mantiene igual mientras que el de electrones se ve aumentado en  $N_N \text{ cm}^{-3}$ . Por tanto:

$$n_{h^+} \cdot (N_N + n_i) = n_i^2 \xrightarrow[n_N \gg n_{h^+}]{n_i = n_{h^+}} n_{h^+} = \frac{n_i^2}{N_N} \quad \text{Ec.2.4}$$



En la ecuación 2.3 y la ecuación 2.4,  $n_i$  sigue representando a la concentración intrínseca del semiconductor, por lo que sólo depende del tipo de semiconductor y de la temperatura.

Una unión PN, como su nombre indica, es el resultado de unir un semiconductor P y un semiconductor N. Cuando esto ocurre el gradiente de concentración de electrones/huecos crea un movimiento de portadores conocido como corriente de difusión. Por otro lado, cuantos más electrones pasan de la zona N a la zona P, más núcleos atómicos de la zona N pierden un electrón y más núcleos atómicos de la zona P lo ganan. Como consecuencia, en la zona N aparecerán iones positivos fijos y en la zona P aparecerán iones negativos fijos, todos ellos asociados a los núcleos atómicos. La figura 30 esquematiza este fenómeno.

Los iones fijos en estado sólido crean un campo eléctrico intrínseco en la zona de agotamiento de la unión PN que se opone a la corriente de difusión. Finalmente dicho campo alcanza una intensidad tal que impide la difusión de portadores y por ello, en equilibrio, la corriente interna de la unión PN es nula.

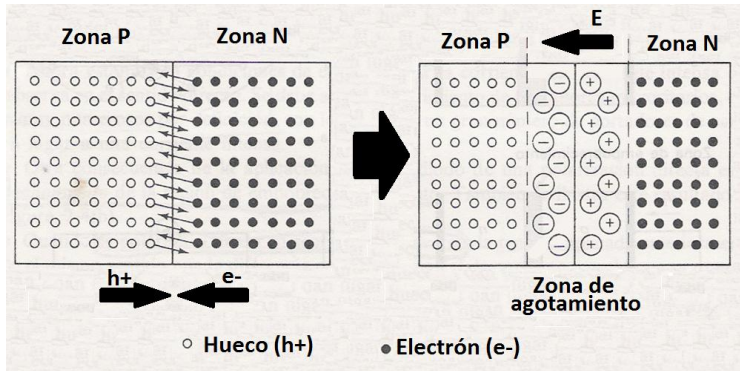


Figura 30.- Esquema de la unión p-n y del campo eléctrico generado en la zona de agotamiento [61].

Para explicar qué ocurre en una unión PN desde el punto de vista de la teoría de bandas, hay que comprender por qué en la zona de agotamiento de la unión PN existe una deformación en las bandas.

En la figura 30 se mostraba cómo el nivel de Fermi en un semiconductor dopado cambia respecto al intrínseco. Pero el nivel de Fermi es una propiedad termodinámica que debe ser única en un material [60]. Por tanto, en una unión PN el nivel de Fermi debe ser el mismo para la parte N que para la parte P. De ahí que el diagrama de bandas de una unión PN adquiera la forma mostrada en la figura 31.

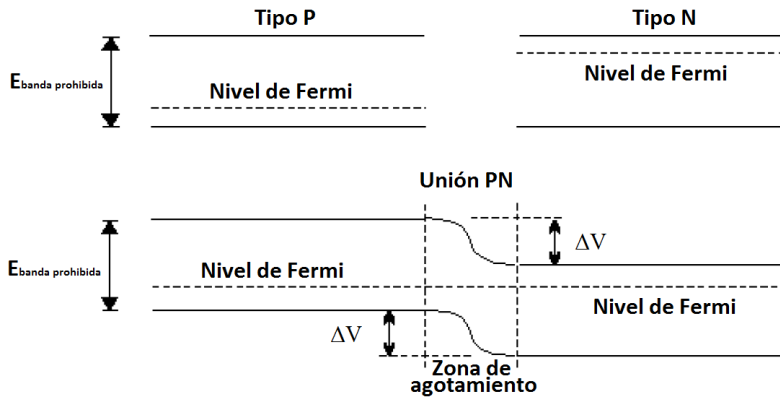


Figura 31.-Esquema de una unión PN mediante diagrama de bandas de energía.

En la figura 31 se aprecia que para igualar los niveles de Fermi de ambas partes de la unión, las bandas de energía se deforman en la zona de agotamiento. Esta deformación implica una diferencia de energía cuantificable como una diferencia de potencial ( $\Delta V$ ) entre ambos lados de dicha zona.

Según la figura 31, un electrón que alcance la banda de conducción en la zona P podrá ser impulsado por la diferencia de potencial  $\Delta V$  mientras que un electrón excitado en el semiconductor N sería repelido. Por ello, los electrones que alcanzan la banda de conducción de la zona P debido al efecto térmico son impulsados y crean una corriente de electrones (a la que se llamará corriente termal de recombinación) desde el lado P hacia el lado N [60].

Por otro lado existe una fuerza impulsora asociada al gradiente de concentraciones de portadores entre ambas partes de la unión PN. Dicha fuerza permite que algunos electrones de la capa de conducción en la zona N puedan vencer la tensión  $\Delta V$  y alcancen la zona P. La corriente asociada a este fenómeno es la corriente de difusión, que ya se había comentado anteriormente.



El razonamiento realizado con los electrones  $e^-$  sería análogo si se quiere enfocar el fenómeno desde el punto de vista de los huecos  $h^+$ .

Para una unión PN en equilibrio la corriente de difusión y la termal de recombinación se anulan. De ahí que no exista corriente neta en el dispositivo y que se afirme que el campo intrínseco de la zona de agotamiento sea tal que impida el paso (neto, cabría matizar) de portadores de carga.

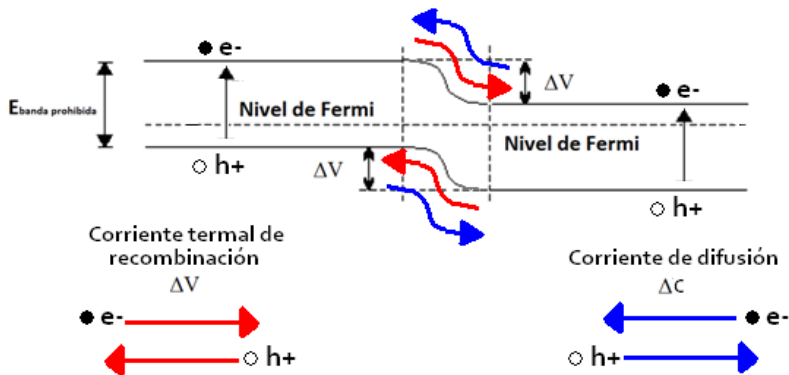


Figura 32.- Esquema de corriente de difusión y de la corriente termal de recombinación en una unión PN.

### 2.2.3.3.1.- Polarización uniones p-n.

Hasta aquí se ha expuesto qué ocurre internamente en una unión PN, cómo se establece un campo eléctrico en la zona de polarización y cómo en condiciones de equilibrio la corriente interna de la unión PN es nula. Para comprender cómo se relacionan estos conceptos con la fotovoltaica hay que ir un paso más allá y hablar de la polarización de una unión PN.

Se dice que una unión PN está polarizada cuando se aplica una diferencia de potencial externa entre la parte P y la parte N. Dependiendo de cómo sea la polaridad de esta tensión, se podrá hablar de polarización directa o inversa.



La polarización directa (figura 33) se da cuando el campo eléctrico externo  $E_{\text{ext}}$  se opone al intrínseco de la unión  $E_{\text{int}}$ . La disminución del campo eléctrico neto provoca una disminución en la diferencia de potencial en la zona de agotamiento.

Por ello, la barrera energética que deben superar los portadores que integran la corriente de difusión disminuye. Por otro lado, la corriente termal de recombinación se mantiene prácticamente constante al depender más de generación térmica de portadores (es decir, de la temperatura) que de la tensión aplicada externamente. Como consecuencia, ahora la corriente neta de la unión PN no es nula y será tanto mayor cuanto mayor sea el campo externo.

La polarización inversa se da cuando el campo eléctrico externo tiene el mismo sentido que el intrínseco del material, aumentando el valor neto del mismo (figura 34). Esto implica que la tensión externa atrae a los electrones de la zona N o, equivalentemente, a los huecos de la zona P. Por tanto, la zona de agotamiento aumenta. En este caso la corriente de difusión disminuye porque la circulación de sus portadores se dificulta al aumentar la diferencia de potencial  $\Delta V$  que éstos deben superar. La corriente de difusión se hace tanto más pequeña como mayor sea el campo externo aplicado. Como consecuencia se tiene una corriente neta a través de la unión PN que es prácticamente constante, al coincidir con la corriente termal de recombinación.

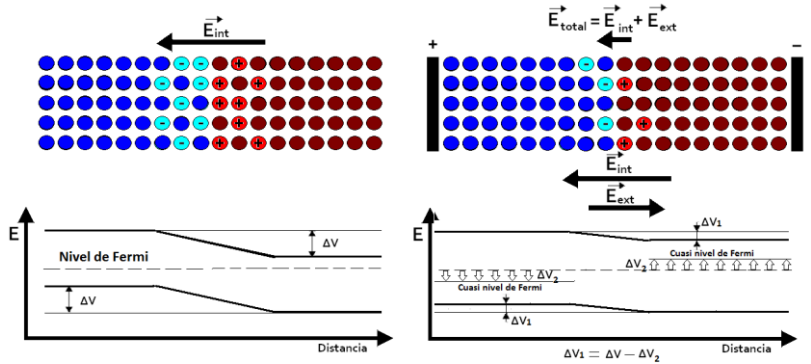


Figura 33.-Comparación de una unión p-n antes y después de sufrir polarización directa. Se aprecia que el campo externo modifica artificialmente el nivel de Fermi creando los llamados cuasi niveles de Fermi.

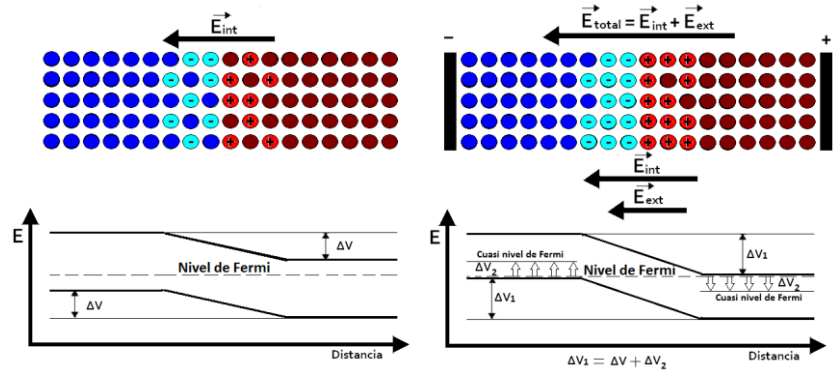


Figura 34.- Comparación de una unión p-n antes y después de sufrir polarización inversa. Se aprecia que el campo externo modifica artificialmente el nivel de Fermi creando los llamados cuasi niveles de Fermi.



Con el comportamiento planteado para una unión PN se podría obtener una curva característica I-V, tomando valores de tensión negativa (polarización inversa) y de tensión positiva (polarización directa). En la figura 35 se muestra dicha curva. Para una mejor comprensión, a partir de ahora se llamará corriente de oscuridad ( $I$ ) a la suma de la corriente de difusión y de la corriente termal de recombinación, así como corriente de saturación inversa ( $I_s$ ) a la corriente en polarización inversa (asumible como idéntica a la corriente termal de recombinación,  $I_0$ ).

En la figura 35 se aprecia el punto (a) correspondiente a una polarización nula. Tal y como se ha comentado, el punto sin polarización y así, la corriente de difusión y la termal de recombinación se igualan y no existe corriente neta. Para valores de tensión positiva o polarización directa la corriente aumenta exponencialmente, al hacerlo la corriente de difusión mientras la termal de recombinación permanece constante. Del mismo modo, para valores de tensión negativa o polarización inversa la corriente total se mantiene prácticamente constante, ya que en la práctica coincide con la corriente termal de recombinación.

En la figura 35 llama la atención el punto (b), llamado punto de ruptura. La tendencia que la curva sigue a partir de este punto no puede explicarse con lo comentado hasta el momento. Los fenómenos que tienen lugar en este punto no son relevantes desde el punto de vista del fenómeno fotovoltaico y por ello no se entrará en detalles (Para comprender más sobre este comportamiento puede consultarse información sobre los fenómenos de efecto avalancha y de ruptura de Zéner [62] )

A la corriente que se tiene en la unión PN en polarización inversa (y que, como se ha comentado, corresponde en la práctica con la corriente termal de recombinación), se le llamará en lo sucesivo como corriente de saturación inversa ( $I_0$ ).

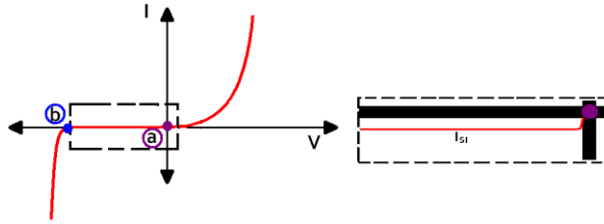


Figura 35.-Representación cualitativa de la curva I-V característica de una unión p-n real.

#### 2.2.3.3.2.- Las uniones p-n y el modelo de Shockley del diodo.

Existen ciertas similitudes entre las uniones PN y los diodos (de hecho, muchos diodos están formados por uniones de este tipo). Según se ha observado en la figura 36, una unión PN es un dispositivo electrónico muy similar a un rectificador, ya que el paso de corriente está permitido en la polarización directa, pero en la inversa la corriente puede suponerse nula en la práctica. Por ello, aunque existen varios tipos de diodo con otras aplicaciones [63], sus propiedades siguen el razonamiento expuesto para las uniones PN.

De un modo general, la característica IV de una unión PN ideal, vendría dada por [63]:

$$I = I_0 \cdot \left( e^{\frac{q}{n \cdot k \cdot T} V} - 1 \right) \quad \text{Ec.2.5}$$

Donde  $I_0$  corresponde a la corriente termal de difusión (A),  $q$  es la carga elemental del electrón ( $1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ),  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ),  $T$  es la temperatura (K) y  $n$  es un factor de idealidad que corrige la influencia del rango de temperatura y del tipo de material. Es importante decir que, aunque se ha presentado como ecuación, la ecuación 2.5 es sólo un modelo bastante aproximado del comportamiento de una unión PN.

La ecuación 2.5 puede desarrollarse y obtener dos términos de la corriente (ecuación 2.6):

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{q}{n \cdot k \cdot T} V} - I_0 = I_{\text{difusión}} - I_0 \quad \text{Ec.2.6}$$

En la ecuación 2.6 y la figura 36 se aprecia mejor el comportamiento del modelo de Shockley. Concretamente se pueden obtener las conclusiones:

- La corriente de oscuridad,  $I(A)$ , es la superposición de una corriente termal de difusión y la corriente termal de recombinación. Ambas corrientes son opuestas y se considera que la de difusión es positiva.
- Cuando la tensión ( $V$ ) es nula la corriente también lo es, porque el término de la corriente de difusión y el de la corriente termal de recombinación se anulan.
- Si se polariza inversamente la unión PN (tensión  $<0$ ), el valor de la corriente de oscuridad es negativo, como ocurre para la corriente de saturación inversa.
- Conforme la tensión se hace más negativa (mayor polarización inversa), el término exponencial disminuye y la corriente total se asemeja cada vez más a la corriente termal de difusión. En el caso extremo, para  $V \rightarrow -\infty$ , se tiene la corriente de saturación inversa coincide con la termal de difusión.

Una de las limitaciones del modelo de Shockley del diodo para representar el comportamiento de una unión PN es que no recoge los fenómenos que tienen lugar más allá del punto de ruptura. De todos modos, como se ha comentado, estos fenómenos no son de interés en aplicaciones fotovoltaicas, por lo que se toma la ecuación 6 como un modelo suficientemente aproximado para este fin.

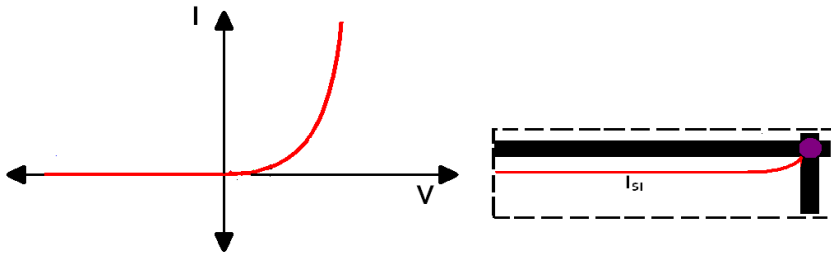


Figura 36.- Representación cualitativa de la curva I-V característica de un diodo según el modelo de Shockley.

#### 2.2.3.3.3.-El fenómeno FV en uniones p-n.

Se entiende por fenómeno fotovoltaico como un caso particular del efecto fotoeléctrico, esto es, el fenómeno según el cual los fotones de una determinada energía pueden interaccionar con los electrones de un determinado material. Como resultado, la energía de dichos electrones aumenta hasta niveles en los que es posible, mediante un campo eléctrico, obtener corriente eléctrica [6].

Pero, ¿qué ocurre en una unión PN para que el efecto fotovoltaico sea tan eficiente? En puntos anteriores, se ha realizado un análisis de las particularidades de estos dispositivos desde el punto de vista de su comportamiento eléctrico. Ahora se va a particularizar su aplicación como células fotovoltaicas.

Una unión PN no polarizada no presenta ningún tipo de corriente porque la corriente de difusión y la corriente termal de recombinación se igualan. Pero aplicando una determinada fuente luminosa, la situación cambia: Los fotones pueden crear nuevos pares electrón-hueco en ambas partes de la unión. Por ello, el campo intrínseco de la unión PN impulsará a más portadores a través de la zona de agotamiento y la corriente de recombinación aumentará.

Por otro lado, la aparición de nuevos portadores a cada lado de la unión incrementa el valor total de portadores en cada lado, pero si se supone que la generación es la misma a cada lado el gradiente de concentración permanece constante (figura 37) y con ello la corriente de difusión. Con todo, aunque la unión PN no esté polarizada aparece una corriente neta del mismo sentido que la corriente termal de recombinación (figura 38).

Se podría definir una corriente de iluminación como aquella constituida por los portadores de carga fotogenerados e impulsada por el campo intrínseco de la unión PN. Debido a su sentido de circulación, se considera que es una corriente negativa. De este modo, la corriente de una unión PN iluminada o corriente fotovoltaica  $I_{FV}$  vendría dada por la superposición de la corriente de oscuridad  $I$  y la corriente de iluminación  $I_L$  (ecuación 2.7).

$$I_{FV} = I - I_L \quad Ec.2.7$$

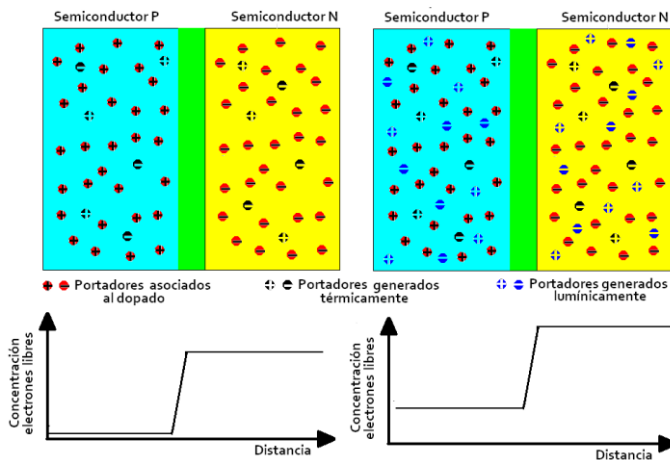


Figura 37.- Representación esquemática de los portadores existentes en una unión pn iluminada y sin iluminar y su influencia sobre el gradiente de concentración de portadores a ambos lados de la unión.



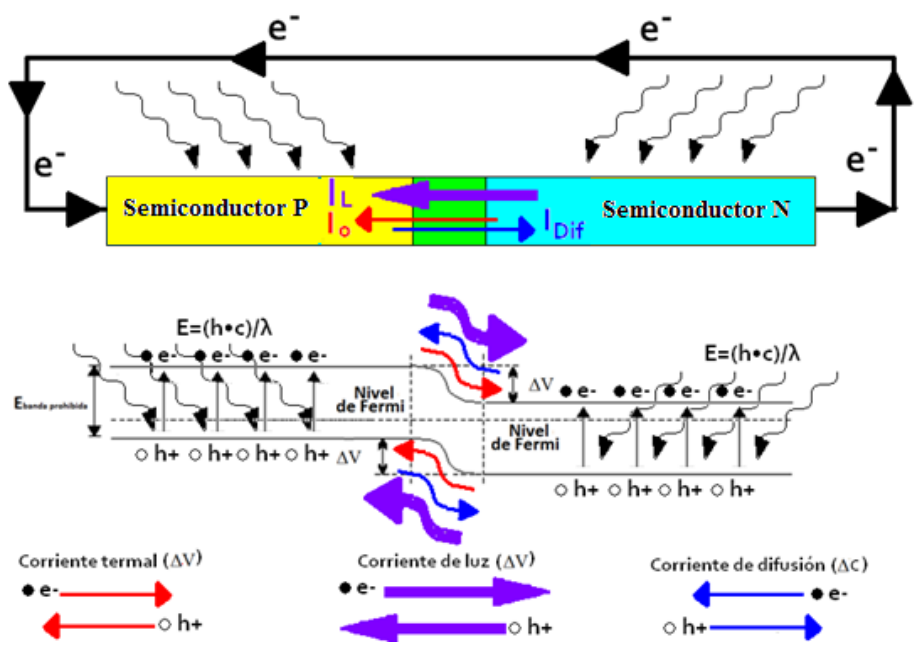


Figura 38.- Esquema de la corriente de difusión, de iluminación termal de recombinación en una unión pn iluminada.

Combinando la ecuación 2.5 y la ecuación 2.7 se obtiene la expresión general de la corriente generada por una célula fotovoltaica (ecuación 2.8):

$$I_{FV} = I_0 \cdot \left( e^{\frac{q}{n \cdot k \cdot T} V} - 1 \right) - I_L \quad Ec.2.8$$

La corriente de iluminación se mantiene constante para una iluminación fija, al igual que ocurre con la termal de recombinación a temperatura constante. La corriente de difusión es la única que varía con la tensión aplicada y se mantendrá constante a una temperatura dada, ya que el gradiente de concentración puede asumirse el mismo. Por ello, a partir de la ecuación 2.8 se puede obtener la curva la curva característica

de la corriente fotovoltaica. Dicha curva se compara en la figura 39 con la análoga en oscuridad mostrada en la figura 36.

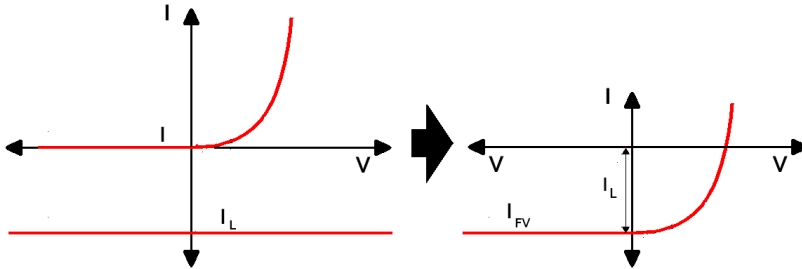


Figura 39.-Representación de la curva I-V característica de una unión pn iluminada.

En sistemas generadores de energía lo común es trabajar con partes I-V positivos. Por ello, es muy común encontrar la curva característica de la ecuación 2.8 invertida en el primer cuadrante (ecuación 2.9). La representación resultante es la mostrada en la figura 40.

$$I_{FV} = I_L - I_0 \cdot \left( e^{\frac{q}{n \cdot k \cdot T} v} - 1 \right) \quad \text{Ec.2.9}$$

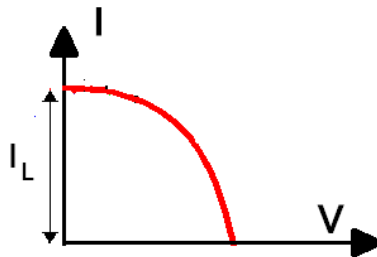


Figura 40.- Curva I-V característica de los sistemas fotovoltaicos habitualmente representada (primer cuadrante).



#### ***2.2.4.-Rendimiento y Durabilidad.***

El rendimiento es una de las características más importantes de una célula solar, pudiendo describirse como: “la proporción de luz que le llega a la célula y que es convertida a energía eléctrica”.

De hecho, la industria fotovoltaica se ha ocupado a lo largo de estos últimos años en incrementar el rendimiento así como los valores de eficiencias de las mismas, es decir, incrementar la eficiencia y disminuir costes.

En la actualidad, las células que mejores eficiencias reportan son las basadas en Silicio, pero el deseo de la industria y los institutos tecnológicos de incrementar las eficiencias ha hecho que en los últimos años la investigación en otra tipología de células solares haya aumentado, y con ello la eficiencia y rendimiento de las mismas, tal y como se ve en la tabla que sigue, publicada en el presente año, por Martin Green:

**Tabla 2.-Eficiencias de células y módulos medidas bajo condiciones de 1000W/m<sup>2</sup> a 258°C [64].**

Célula	Eficiencia(%)	Área (cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Centro de pruebas
<b>Silicio</b>						
Si (Cristalino)	25.0 ± 0.5	4.00	0.706	42.7	82.8	Sandia (3/99)
Si (Multicristalino)	20.4 ± 0.5	1.002	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04)
Si (Lámina delgada)	16.7 ± 0.4	4.017	0.645	33.0	78.2	FhG-ISE(7/01)
Si (Lámina delgada Submodulo)	10.5 ± 0.3	94.0	0.492	29.7	72.1	FhG-ISE(8/07)
<b>Células III-V</b>						
GaAs (Lámina delgada)	27.6 ± 0.8	0.9989	1.107	29.6	84.1	NREL (11/10)
GaAs (Multicristalino)	18.4 ± 0.5	4.011	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95)
InP (Cristalino)	22.1 ± 0.77	4.02	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90)
<b>Lámina delgada basada en Calcogenuros</b>						
CIGS (Ce II)	19.6 ± 0.6	0.996	0.713	34.8	79.2	NREL (4/09)
CIGS (submodulo)	16.7 ± 0.4	16.0	0.661	33.6	75.1	FhG-ISE(3/00)
CdTe (Ce II)	16.7 ± 0.5	1.032	0.845	26.1	75.5	NREL (9/01)
CdTe (submodulo)	12.5 ± 0.4	35.03	0.838	21.2	70.5	NREL (9/10)
<b>Si Amorfo/Si nanocristalino</b>						
Si Amorfo	10.1 ± 0.3	1.036	0.886	16.75	67	NREL(7/09)
Si (Nanocristalino)	10.1 ± 0.2	1.199	0.539	24.4	76.6	JOA (12/97)
<b>Fotoquímicos</b>						
Sensibilizadas por colorante	10.4 ± 0.3	1.004	0.729	22	65.2	AIST (8/05)
Sensibilizadas por colorante (submodulo)	9.9 ± 0.4	17.11	0.719	19.4	71.4	AIST (8/10)
<b>Orgánicas</b>						
Polimeros orgánicos	8.3 ± 0.3	1.031	0.816	14.46	70.02	NREL (11/10)
Organicas (Submodulo)	3.5 ± 0.3	208.4	8.62	0.847	48.3	NREL (7/09)
<b>Dispositivos multiunión</b>						
GaInP/GaAs/Ge	32.0 ± 1.5	3.989	2.622	14.37	85	NREL (1/03)
GaAs/CIS (lámina delgada)	25.8 ± 1.3	4.00	-	-	-	NREL (11/89)
a-Si/μc-Si (lámina delgada)	11.9 ± 0.8	1.227	1.346	12.92	68.5	NREL (8/10)
a-Si/μc-Si (lámina delgada submodulo)	11.7 ± 0.4	14.23	5.462	2.99	71.3	AIST (9/04)
Orgánico (tandem de 2 células)	8.3 ± 0.3	1.087	1.733	8.03	59.5	FhG-ISE (10/10)

Como puede leerse en la tabla, las células que mayores rendimientos alcanzan son las células basadas en Silicio, de ahí que el mayor mercado fotovoltaico este basado en este tipo de célula, aunque como contrapunto tiene el alto coste de la materia prima y de su proceso de obtención.

Le siguen las células basadas en compuestos químicos de calcogenuros, que aunque han alcanzado una gran difusión se



les están buscando alternativas para sustituir el Cd que utilizan en su formulación ya que esta sustancia provoca efectos nocivos en la salud.

Las células químicas sensibilizadas por colorantes, presentan unos rendimientos comparables a los de las células basadas en calcogenuros, aunque su durabilidad es mucho menor debido a la utilización de electrolitos líquidos en su composición.

Finalmente encontramos las células orgánicas, basadas en polímeros orgánicos, en las que se situarían las células híbridas con ZnO que en este estudio se presenta, las cuales han llegado a alcanzar rendimientos del 8% en laboratorio, disminuyendo este rendimiento hasta el 4% aproximadamente cuando se testea un submódulo de estas células [64].

En cuanto a la durabilidad de las células solares, las células solares basadas en Silicio son las que poseen mayor durabilidad, actualmente se fabrican paneles de Si con una garantía de vida media de 25 años. Este tiempo es casi inalcanzable hoy en día por las células basadas en químicos fotoactivos debido a la inestabilidad química de las capas activas, principal causa de degradación de este tipo de dispositivos- En particular, cuando estos materiales se exponen a condiciones ambientales no controladas de humedad y oxígeno, a menudo se oxidan, perdiendo así sus propiedades iniciales. La foto-oxidación de las capas fotoactivas de las células solares es un proceso que se experimenta frecuentemente en los laboratorios que trabajan en este campo, y que puede llegar a destruir el dispositivo en apenas unas horas. El agua por su parte, puede degradar otras capas de la célula solar, como las



del polímero metálico o materiales inorgánicos, que se emplean para la extracción de cargas de este tipo de células.

La solución más común a este problema consiste en encapsular los dispositivos con algún tipo de barrera. La barrera más común (utilizada también en los paneles de Si) consiste en encapsular los dispositivos poniendo un cristal por encima y sellándolos con epoxi. Aunque no es la solución óptima, por la adición de peso, y por su imposibilidad de implantarlo en paneles plásticos, por ello se han desarrollado en los últimos tiempos, encapsulantes poliméricos transparentes a la luz solar y estables en las condiciones climatológicas normales.

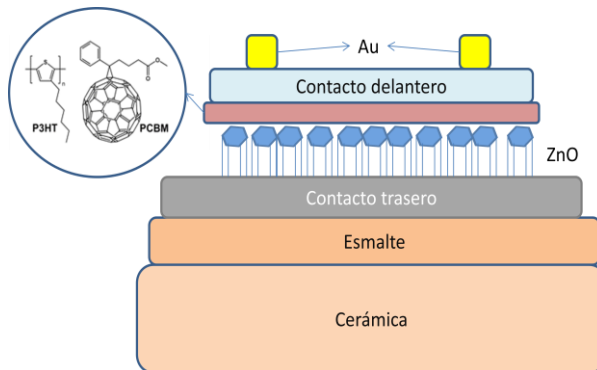
Aun así, queda todavía mucho por investigar para mejorar el tiempo de vida de las células solares orgánicas, ya que el proceso de encapsulación no garantiza en su totalidad la previsión de la corrosión de los materiales.

## 2.3.-DISEÑO TEÓRICO Y PLANIFICACIÓN DEL DESARROLLO.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es conseguir una célula solar híbrida sobre sustrato cerámico y por tanto, una célula solar de bajo coste.

Este objetivo principal lleva asociados sub-objetivos, tal y como se vio en el punto 1, Objetivos. Así, se hace necesario abordar cada uno de estos de forma teórica y experimental, optimizando cada una de las etapas de manera que se consiga el objetivo principal.

Recordemos la estructura final de la célula que se pretende conseguir una vez más, y sobre esta, veamos cada una de las capas y un breve análisis de estas:



*Figura 41.-Estructura célula solar híbrida sobre sustrato cerámico.*

Analizando cada una de estas capas:

1. Cerámica: La cerámica que ha utilizar en este tipo de dispositivos, pretende ser una cerámica de tipo gres comercial, ya que es un producto con un bajo coste de producción y susceptible de emplearse en la mayoría de edificaciones.



2. Esmalte: La capa de esmalte o vidriado, será la capa barrera entre la cerámica y la célula solar. Por lo que se convierte en una capa de elevada importancia funcional en el dispositivo, ya que ha de conseguir que la superficie de la cerámica sea la óptima para crecer sobre ella el material fotovoltaico y para ello ha de cumplir teórica y experimentalmente dos requisitos:
  - a. Actuar de capa barrera a iones nocivos presentes en la cerámica, impidiendo la migración de estos a las capas activas de la célula.
  - b. Conseguir una superficie cerámica sin porosidad abierta a la superficie, y con una mínima rugosidad superficial. Garantizando así, que no se produzcan cortes entre las finas capas que se van a depositar encima y que darían lugar a cortocircuitos eléctricos, una vez estuviese la célula en funcionamiento.
  
3. Contacto trasero: El contacto trasero será el cátodo de la célula solar híbrida y será el encargado de recolectar las cargas negativas o electrones que le lleguen desde el óxido de Zinc, por tanto, ha de cumplir también una serie de requisitos:
  - a. Anclaje físico y químico con el sustrato.
  - b. Conductor o semiconductor eléctrico con niveles de Fermi afines al del ZnO, de manera que se asegure el transporte de cargas entre ambos.
  - c. Rugosidad superficial nula, ya que sobre este tiene lugar el crecimiento de las capas delgadas de los materiales activos en la célula, y al ser capas muy finas del orden de decenas-centenas de nanómetros pueden producirse cortes entre las capas ante una irregularidad superficial.





4. ZnO: Material semiconductor, cuya función principal es la del transporte de cargas entre el material fotoactivo y el contacto trasero. La optimización de esta capa es la que se ha llevado en mayor profundidad en la presente tesis doctoral. El método de obtención del ZnO desarrollado ha sido mediante electrodeposición química, obteniendo nanoestructuras del mismo, las cuales han de optimizarse de forma que exista una elevada área superficial del material que entra en contacto con la capa fotoactiva, pero que a su vez no deja que ésta llegue al contacto trasero ya que tendrían lugar cortocircuitos eléctricos.
5. Capa fotoactiva: dicha capa se basa en una mezcla de dos polímeros, uno dador y otro aceptor de electrones como son el P<sub>3</sub>HT y el PCBM. Dicha capa se dispondrá por spin coating, siguiendo los procedimientos publicados en investigaciones de grupos centrados en la investigación de estas capas [65].
6. Contacto delantero: Dado que el contacto delantero se sitúa en la parte frontal de la célula y por tanto por la que han de penetrar las diferentes ondas lumínicas, ha de ser un contacto eléctrico transparente cuyo nivel de Fermi sea afín para el transporte de cargas junto con el polímero. Al igual que la capa fotoactiva, la capa de contacto frontal se realiza y se escoge según publicaciones científicas de grupos de investigación centrados en estas temáticas [66].
7. Oro: Capa discontinua que actúa de recolector de corriente. Su función es la de generar un contacto eléctrico con el que contactar con un circuito externo sin necesidad de tocar y por tanto dañar los contactos propios de la célula.



Así, realizando un estudio teórico de cada una de estas capas, seguido de los ensayos experimentales se llega a la configuración de una primera célula solar híbrida en sustrato cerámico.

A continuación se presenta en el capítulo experimental el estudio de cada una de estas capas de manera más exhaustiva y desarrollada con todos los experimentos realizados para su creación y posterior optimización.

# 3.-Técnicas experimentales y Análisis de resultados

3.1.-Caracterización y fabricación del sustrato cerámico.....	101
3.1.1.-Fabricación de sustratos cerámicos.....	101
3.1.2.-Cerámicas solares.....	112
3.2.-Desarrollo del esmalte barrera.....	114
3.3.- Capas de contacto traseras.....	130
3.3.1.-Selección.....	130
3.3.2.-Proyección térmica de Zn.....	138
3.3.2.1.-Topografía de la proyección térmica..	139
3.3.2.2.-Anclaje físico y químico del metal a la cerámica.....	144
3.4.-Deposición electroquímica de wurtzita nanoestructurada.....	151
3.4.1.-Electrodeposición de ZnO sobre ITO.....	155
3.4.1.1.-ITO. Óxido de Indio y Estaño.....	155



3.4.1.2.-Condiciones de trabajo electroquímicas.....	156
3.4.1.3.-Ensayos electroquímicos.....	158
3.4.1.3.1.-Coeficiente de Difusión. Ecuación de Cottrell.....	168
3.4.1.3.2.-Modelos de nucleación y crecimiento.....	180
3.4.1.3.2.1.-Nucleación. Velocidad de nucleación y tipos.....	181
3.4.1.3.2.2.-Crecimiento de los núcleos.....	184
3.4.1.3.2.3.-Modelos de nucleación y crecimiento.....	187
3.4.1.3.2.4.-Ajuste de los módulos de nucleación con los datos experimentales.....	194
3.4.1.3.3.-Deposición electroquímica de ZnO mediante pulsos de corriente.....	199
3.4.1.3.4.-Influencia de la frecuencia de los pulsos en las propiedades de las nanocolumnas de ZnO obtenidas.....	223
3.4.1.3.5.-Influencia de la superficie nucleante en electrodeposición del ZnO.....	228
3.4.2.-Electrodeposición de ZnO sobre Zn proyectado en cerámica.....	242
3.5.-Capa orgánica polimérica.....	247
3.5.1.-Fabricación y deposición de la capa orgánica.....	251



3.6.-Capa de contacto delantero. Ánodo.....	252
3.6.1.-Colector de corriente.....	253
3.7.-Caracterización fotovoltaica de las células solares.....	254
3.7.1.-Célula solar en sustrato de vidrio con ITO.....	254
3.7.2.-Cerámica solar.....	259







### **3.1.- CARACTERIZACIÓN Y FABRICACIÓN DEL SUSTRATO CERÁMICO.**

Los sustratos cerámicos tal y como se ha comentado en apartados previos, son materiales ampliamente utilizados y desarrollados a lo largo de los últimos años, por su gran versatilidad de uso y su bajo coste.

#### ***3.1.1.-Fabricación del sustrato cerámico.***

El proceso de fabricación de sustratos cerámicos es un proceso altamente industrializado con altos rendimientos de conversión de sus materias primas a producto acabado.

En la industria se parte de materias primas, normalmente de óxidos metálicos como arcillas, feldspatos, alúminas, caolín...en forma pulverulenta. Existen varias razones para partir de polvos en la obtención de piezas cerámicas. Entre las principales podemos destacar:

- ✓ Permiten fabricar piezas de formas complicadas y con unas tolerancias ajustadas de un modo sencillo. El resultado final es más perfilado y exacto que el sistema de mecanizado por arranque de viruta.
- ✓ Es un proceso altamente automatizado pero a la vez muy flexible, por lo que la productividad es potencialmente muy alta. Además, el consumo energético es bajo. Como resultado, se obtiene un producto de gran variedad y bajo costo por pieza.
- ✓ Con este proceso se puede variar la composición química, el tratamiento térmico, la microestructura, así como la distribución de las fases o la porosidad.

En la fabricación de cerámicos a partir de polvos, al igual que la pulvimetalurgia, hay que considerar toda una serie de factores, ya desde la obtención y el tratamiento de los polvos, como son la fabricación, la caracterización por su tamaño y su

forma, su manejo y su procesamiento. Como procesamiento se tienen fundamentalmente la compactación y la sinterización. Para finalizar el proceso hay que hacer un estudio de sus propiedades y de su microestructura.

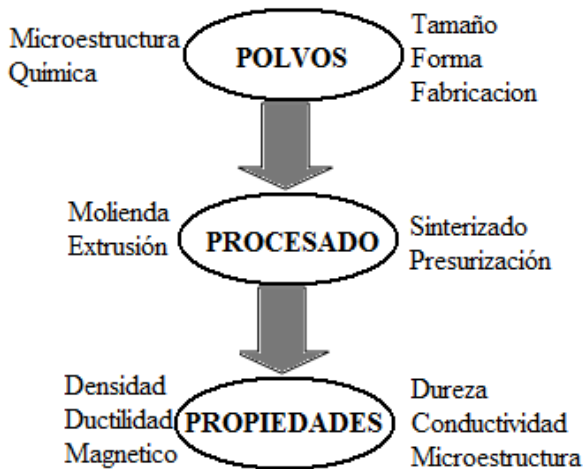


Figura 42.- Procesado de polvos.

El proceso de fabricación de materiales cerámicos consta de una serie de etapas, siendo variables dependiendo del tipo de material cerámico que se quiera conseguir. En las siguientes figuras se muestra un esquema simplificado de estos procesos:

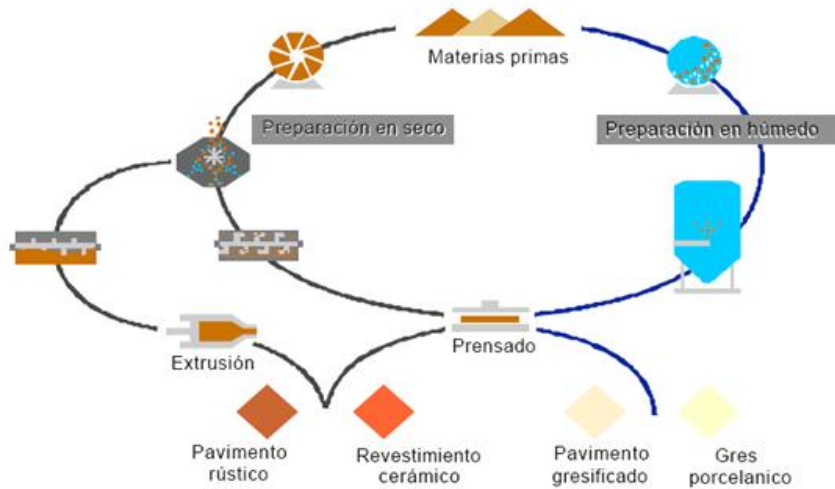


Figura 43.- Esquema procesos de fabricación de materiales cerámicos.

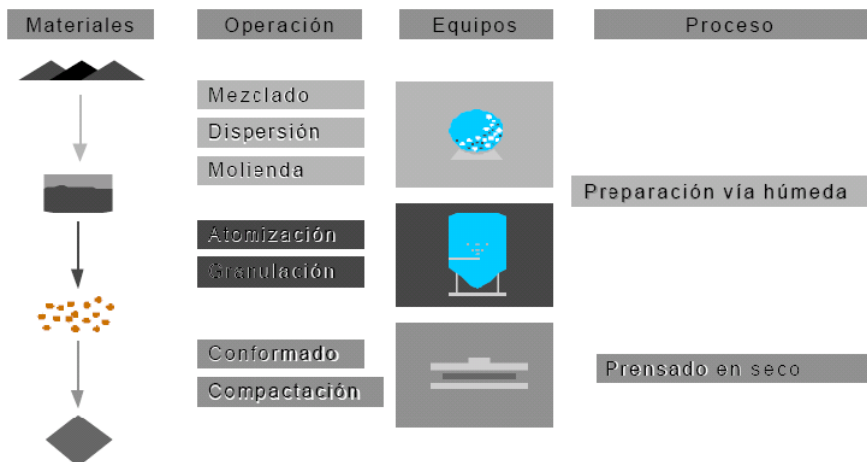


Figura 44.- Esquema proceso de fabricación de baldosas cerámicas.



Las etapas que tienen lugar en el proceso son:

1. Elección y preparación de materias primas.

Los materiales utilizados para la fabricación de materiales cerámicos suelen ser arcillas, feldespatos, arenas, carbonatos y caolines. A éstos se les puede añadir aditivos varios para obtener diferentes propiedades interesantes.

En la industria cerámica será necesaria una previa homogenización de las materias primas, ya que todas ellas llegan normalmente desde la cantera de la cual han sido extraídas.

2. Molturación por vía seca o vía húmeda.

Molturación por vía húmeda. Este procedimiento es el que se sigue en la mayoría de las industrias cerámicas puesto que supone numerosas mejoras técnicas, sobretodo en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. La molturación se realiza con molinos de bolas continuos o discontinuos, obteniéndose como resultado una suspensión denominada barbotina, siendo el tamaño de partículas de la suspensión de unas 200 micras.

Tras la molturación se realiza una atomización. La atomización es un proceso de secado por el cual una suspensión pulverizada en finas gotas entra en contacto con aire caliente para producir un producto sólido de bajo contenido en agua. Se consigue pues una eliminación de humedad. La figura siguiente representa un esquema básico del secado por atomización.

Para llevar a cabo este proceso la barbotina almacenada tras las plantas de molienda, con un contenido en agua entre el 30/40%, es bombeada al sistema de pulverización, poniéndola en contacto con una corriente de gases calientes.

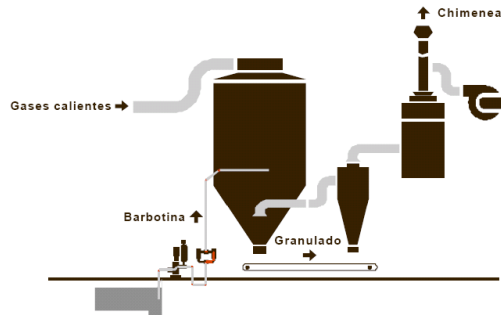


Figura 45.- Secado por atomización.

La salida inferior del atomizador es un granulado con una humedad entre el 5.5 y el 7%. Este granulado se descarga en una cinta transportadora para ser almacenado en silos hasta su posterior prensado. Por la parte superior se obtienen los gases calientes empleados y que contienen un elevado porcentaje de humedad y finas partículas en suspensión.

Como se ha comentado, el proceso húmedo conlleva unas mejoras técnicas. Una de ellas (y quizás de las más importantes) es la obtención de gránulos más o menos esféricos huecos en su interior y muy uniformes. De este modo se confiere al polvo de una gran fluidez, facilitando las posteriores operaciones de prensado. Otra ventaja es la realización de las operaciones secado y granulación en un mismo equipo del proceso, siendo las variables del proceso de fácil control.

Molturación por vía seca. Se realiza con molinos de martillos o pendulares, se produce una fragmentación, manteniéndose tanto los agregados como los aglomerados de partículas. Por esta razón se obtienen unos tamaños de partícula superiores a los obtenidos en la vía húmeda, se pueden obtener tamaños de unas 300 micras.



### 3. Amasado.

El proceso de amasado es posterior a la preparación en seco de las materias primas. Consiste en el mezclado íntimo con agua de la mezcla de polvos que definen la composición de la pasta. De este modo se consigue una masa plástica fácilmente moldeable por extrusión.

### 4. Extrusión.

Consiste en hacer pasar una columna de pasta, en estado plástico, a través de una matriz que forma una pieza de sección constante. Es un procedimiento análogo al que se realiza con los metales. Para realizar la extrusión primero debe haberse realizado un amasado.

### 5. Prensado en seco.

Este es el procedimiento por excelencia para la conformación de las piezas, mediante el uso de prensas hidráulicas. La operación se realiza con una compresión mecánica de la pasta en el molde. El sistema de prensado se basa en prensas oleodinámicas que realizan el movimiento del pistón contra la matriz por medio de la compresión de aceite.

El prensado en seco es uno de los procedimientos más económicos para la fabricación de materiales cerámicos de geometría regular.

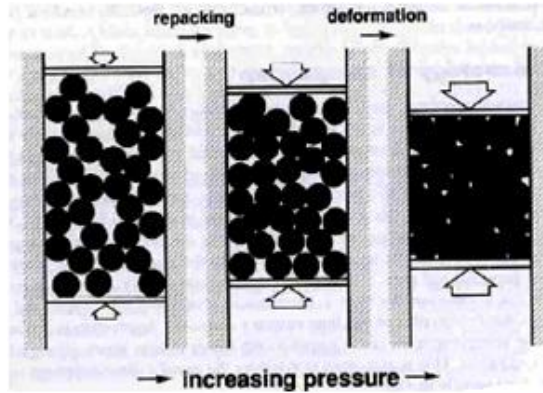


Figura 46.- Proceso de prensado.

Llegados a este punto ya se tiene el material cerámico listo para cocer y dar los acabados superficiales necesarios.

#### 6. Secado de piezas cerámicas.

Una vez se ha conformado la pieza cerámica se somete a un proceso de secado para eliminar casi en su totalidad el contenido en agua que aun llevase, llegando a niveles de humedad tras el secado de 0.2-0.5%. Esta etapa es importante para que las posteriores etapas de cocción y esmaltado se realicen adecuadamente.

Actualmente los procesos de secado se realiza de la siguiente forma: Las piezas cerámicas una vez conformadas se introducen en el secadero, donde se pondrán en contacto en contracorriente con gases calientes y secos.

Se pueden encontrar dos tipos de secaderos:

- a) Secaderos verticales: En este tipo de secadero las piezas se colocan en superficies metálicas. Dichas superficies forman entre sí unidades denominadas cestones. El conjunto de cestones se mueve por el interior del secadero verticalmente, de modo que el



conjunto cestón-pieza está en contacto con gases calientes (unos 200°C) entre 35 y 50 min.

- b) Secaderos horizontales: Se basan en un sistema un horno de rodillos como los utilizados, por ejemplo, en el secado de los fangos de una depuradora de aguas residuales. Las piezas se introducen en el interior del secadero y se mueven horizontalmente en su interior por encima de los rodillos. El aire caliente, que entra en contacto en contracorriente con las piezas, es aportado por quemadores situados en los laterales del horno. La temperatura máxima en este tipo de instalaciones suele ser mayor que en el caso de los secaderos verticales (alrededor de los 350°C) y, como consecuencia, los ciclos de secado son menores, entre 15 y 25 minutos. En general los secaderos horizontales tienen un consumo menor que los verticales, debido a la mejor disposición de las piezas dentro del secadero y a la menor masa térmica.

## 7. Cocción de las piezas.

Una vez secas las piezas se realizará una cocción. En la cocción se determinan las características mecánicas y químicas del producto, por lo que será necesario estudiar correctamente el mejor modo de cocer la pieza. Se pueden tomar como variables:

El ciclo térmico, que determina la evolución de las reacciones que se producen entre los constituyentes del material cerámico y que cambian su microestructura (la principal responsable de las propiedades del material).

Un ciclo térmico se corresponde a la tendencia de la siguiente gráfica:



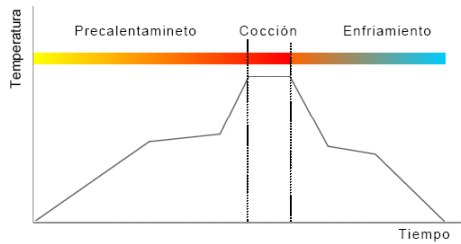


Figura 47.- Ciclo de cocción en cerámicas.

El tipo de horno y el sistema de cocción. Existen diferentes tipos de horno que determinan el tiempo de residencia de las baldosas en su interior. El más utilizado es el horno monoestrato. Esto es así puesto que se tiene un contacto directo entre las piezas y el gas. De este modo la transferencia de calor se ve favorecida en tanto que se eliminan resistencias térmicas en el flujo calorífico. La segunda consecuencia es evidente conocida la primera y es que se tiene un tiempo de residencia relativamente pequeño, llegando incluso a ser menor de 40 min.

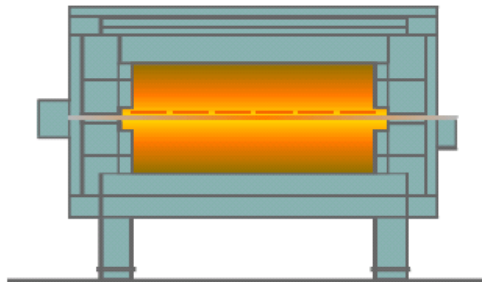


Figura 48.- Esquema horno monoestrato.



*Figura 49.- Horno monoestrato industria cerámica.  
Miura Cerámicas S.L.*

En cuanto al tipo de cocción se pueden distinguir: cocción única, monococción y bicocción. Normalmente esta elección viene determinada por la inclusión de un esmalte o no en la superficie del cerámico. Concretamente, para los productos que no deban ser esmaltados esta cocción es única. Pero si se desea incorporar algún esmalte podrá realizarse una única cocción con el esmalte (monococción) o dos cocciones distintas (bicocción).

#### 8. Esmaltado.

El esmaltado no es más que la adición de una o más capas de material vidrioso (del orden de micras) sobre la totalidad de la pieza. Con este proceso se dota al material cerámico de propiedades como impermeabilidad, facilidad de limpieza, brillo, color, textura superficial e incluso mayores resistencias químicas y mecánicas. El esmaltado puede realizarse, tal como se ha comentado, después de una primera



cocción (en el método de bicocción) o justo antes de ella (monococción).

El material vidrioso que se deposita sobre la superficie del cerámico está constituido fundamentalmente por:

- Sílice (la base del vídreo)
- Elementos fundentes (alcalino, alcalinotérreos, boro, cinc)
- Sustancias para dar opacidad o color al vídreo (circonio, titanio, hierro, cromo, cobalto...)
- Aditivos funcionales.



### 3.1.2.-Cerámicas solares.

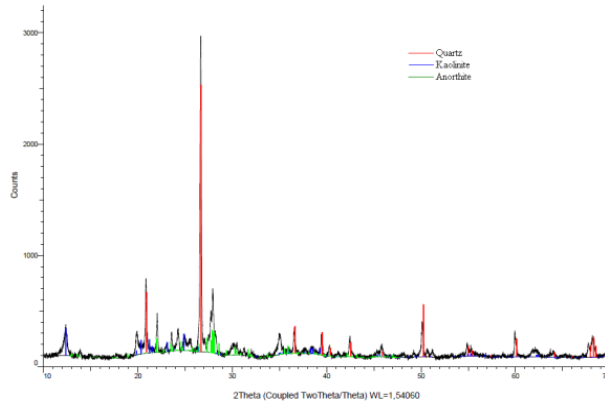
El término cerámica solar hace referencia a cerámicas comerciales que mediante tratamientos superficiales de las mismas, como esmaltado, metalizado y crecimiento de nanocapas, se convierten en cerámicas solares capaces de convertir energía solar en energía eléctrica.

A fin de conseguir nuestro objetivo se ha establecido un convenio de colaboración I+D, con la empresa Cerámicas Belcaire Roca, con la que hemos tratado para conseguir cerámica solar a partir de cerámica comercial.

Es necesario conocer la composición química de dichos sustratos, ya que existen elementos químicos como el azufre o el fósforo que pueden estar presentes en la composición química de cerámicas y que sin embargo son elementos nocivos para el material fotovoltaico, actuando estos como venenos del mismo, es decir, inhabilitando la funcionalidad del material semiconductor como material fotovoltaico.

Se realizó un difractograma de RX (figura 50), donde se puede observar que la cerámica empleada como sustrato de las células solares híbridas, es una cerámica convencional comercial basada principalmente en tres compuestos: cuarzo, kaolinita y anortita. En nuestro caso la composición de la baldosa cocida a 1200°C posee un ratio de 1.25 de materiales plásticos (kaolinita) respecto a los no plásticos (anortita y cuarzo). El porcentaje de cuarzo en masa es del 28%. El producto cerámico de partida es un producto estándar de fachadas de la firma cerámicas Belcaire, que satisface las normas ISO 13006, una absorción del agua <0.5% (ISO 10545-3) y características de dilatación térmica acorde a la norma ISO 10545-8.

Los compuestos que componen el material cerámico en uso, pueden presentar Na en su composición, el cual habrá que tenerlo en cuenta ya que es un elemento nocivo para el material fotovoltaico.



*Figura 50.-Difractograma de Rayos X, del sustrato cerámico.*

Para evitar que los elementos nocivos presentes en la cerámica difundan con el tiempo al material fotovoltaico se decide disponer una capa de esmalte entre la cerámica y los materiales que formarán la célula solar, de forma que esta actúe de capa barrera. Es por ello que mediante dilatometría se determinó la temperatura óptima de cocción (1200°C) de la cerámica comercial, la cual se empleó también para ajustar la formulación del esmalte que se colocó sobre el gres porcelánico prensado previamente a la cocción.



### **3.2.-DESARROLLO ESMALTE BARRERA.**

El esmalte cerámico se formuló de acuerdo a su posterior aplicación por Colado en cinta (*Tape Casting*), y de acuerdo a los coeficientes de dilatación térmica. De este modo se realizaron diversos ensayos hasta llegar a la formulación adecuada.

El proceso de colado en cinta es un proceso de bajo coste ampliamente utilizado en la industria electrocerámica. Se emplea para la obtención de láminas de espesor controlado que se utilizan en la fabricación de condensadores multicapa, en la obtención de empaquetamientos laminares de materiales cerámicos o en uniones metal-cerámica. También es conocido en la industria del papel, plásticos y pinturas.

El proceso de colado en cinta se ha desarrollado para un medio de suspensión no acuoso, tal como alcohol, acetona o hidrocarburos, debido a que la compactación y el secado se producen por evaporación del disolvente desde la superficie de la cinta. A consecuencia de la alta toxicidad de los disolventes orgánicos, su elevado coste y su alto impacto medioambiental, la tecnología de tape casting ha evolucionado y se tiende a la búsqueda y optimización de suspensiones acuosas.

El proceso de Tape casting consiste en la preparación de una suspensión estable (desfloculada) que se vierte sobre un sustrato plástico, o cerámico y se nivela al espesor deseado por acción de unas cuchillas con el fin de obtener el material en forma de lámina. La barbotina está compuesta por polvo cerámico disperso en un disolvente. Un aspecto importante, es la necesidad de utilizar distintos aditivos (dispersantes, aglomerantes, plastificantes, etc) para el procesamiento, aspecto que dificulta la formulación de la barbotina. Es un proceso coloidal donde se parte de una suspensión estable y homogénea, cuya preparación requiere conocer las distintas fuerzas de interacción que se originan en su seno. Además de las interacciones entre partículas, existen interacciones partícula-



disolvente y disolvente-disolvente. Las interacciones entre partículas determinan las propiedades del material, uniformidad, grado de empaquetamiento, dispersión o aglomeración, etc. Estos factores condicionan la microestructura del material y ésta determina sus propiedades finales. La barbotina de colado en cinta debe diseñarse para que las láminas resultantes estén libres de defectos, sean manipulables y flexibles, posean buena homogeneidad, permitan su laminación y la eliminación de los componentes orgánicos.

Como se ha dicho anteriormente la barbotina de colado en cinta es una suspensión formada por óxidos inorgánicos en un medio líquido, dicho medio está compuesto por agua, dispersantes, aglomerantes y plastificantes. En la formulación de la barbotina se requiere que:

- ✓ La proporción entre el polvo cerámico y los componentes orgánicos, sea lo más alta posible.
- ✓ La cantidad de disolvente para mantener la barbotina estable sea la mínima posible.
- ✓ La cantidad de dispersante para asegurar la estabilidad de la suspensión sea la mínima posible.
- ✓ La proporción entre aglomerante y plastificante sea la adecuada para obtener una cinta flexible, resistente y de fácil manipulación.
- ✓ Finalmente, el comportamiento reológico ha de ser el adecuado con el fin de obtener láminas sin defectos.

El empaquetamiento de las partículas en la lámina resultante depende de la distribución de tamaños de partícula de los óxidos. Así, un tamaño de partícula muy pequeño hace que el área superficial sea elevada lo que requiere una elevada concentración de aditivos. Además durante la etapa de secado, las partículas dispersas se unen entre sí para formar un cuerpo denso donde las partículas pequeñas ocupan los intersticios entre las grandes, por ello una distribución de tamaños bimodal



mejorará el empaquetamiento. En general, una mayor proporción de sólidos con una distribución adecuada de tamaños en la barbotina aumentará el empaquetamiento de las partículas en la lámina.

Las funciones de cada uno de los aditivos son las siguientes:

- ✓ Dispersante: Su función es la de mantener la suspensión estable porque hace que las fuerzas de repulsión sean superiores a las de atracción. La adición del dispersante produce una disminución en la viscosidad de la barbotina y permite trabajar con un mayor contenido en sólidos. Ej: Derivados de la celulosa: NaCMC, Derivados de sales amónicas de ácidos poliacrílicos:  $\text{NH}_4\text{PA}$ .
- ✓ Aglomerante: Junto con el dispersante son los aditivos más importantes del sistema. La función del aglomerante es proporcionar resistencia a la lámina en verde (siendo la lámina en verde, la capa de esmalte todavía sin cocer, dispuesto sobre la cerámica) y facilitar así su manipulación y almacenamiento debido a que permanece en la lámina en verde formando puentes orgánicos entre las partículas cerámicas que causan una fuerte adhesión después de la evaporación del disolvente. La adición de aglomerante a la barbotina produce otros efectos, como un mejor mojado, retraso de sedimentación y un aumento tolerable de la viscosidad de la barbotina. Los factores que se tienen en cuenta cuando se elige un aglomerante de colado son:
  - Que sea compatible con el sistema.
  - Que forme una película resistente al secar.
  - Que se volatilice sin dejar residuos o cenizas.





- Que no se altere por las condiciones ambientales durante el almacenamiento.
- Que sea efectivo a baja concentración.
- Que posea un alto peso molecular.
- Que tenga baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) o facilidad para modificarla.
- Que no interaccione con el sustrato de colado.

Ejemplo: Polímero de tipo acrílico: látex, de tipo vinílico y derivados de celulosa.

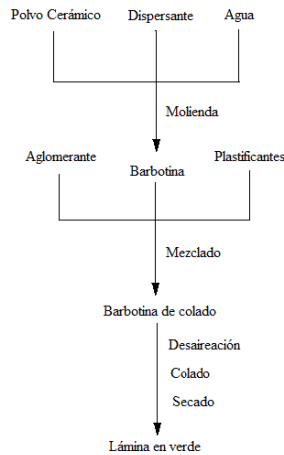
- ✓ **Plastificantes:** Los plastificantes son añadidos a la barbotina con el fin de conferir la suficiente plasticidad y flexibilidad a la cinta en verde para una fácil manipulación y almacenaje. Son sustancias de bajo peso molecular comparado con el aglomerante y son solubles en el disolvente. El efecto más importante del plastificante es disminuir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del aglomerante. Los plastificantes pueden dividirse en dos tipos:
  - Tipo I; Plastificante que debilita las cadenas poliméricas del aglomerante permitiendo un mayor estiramiento de las mismas, y que confiere plasticidad y flexibilidad. Ejemplo: bencilbutilftalato (BBF)
  - Tipo II; Plastificante que lubrica la matriz interna de la lámina en verde, imparte flexibilidad, ayuda a prevenir el agrietamiento de la lámina durante el secado y ayuda a facilitar su arrollamiento. Ejemplo: Glicoles y ftalatos.



- ✓ Otros aditivos: Generalmente se emplean otros aditivos en cantidades muy pequeñas y con distinto fin, tales como:
  - Surfactantes. Debido a la alta tensión superficial de los sistemas acuosos, es necesario la adición de surfactantes. Su función es promover el mojado entre partículas. Ayudan en la formación de suspensiones dispersas, reduciendo el tiempo de molienda y dando una superficie lisa a la lámina colada. Ejemplo: polietilenglicol (PEG), alquileter, etc.
  - Homogeneizantes. Se añaden para mejorar la homogeneidad de la barbotina, aunque aparentemente actúan como dispersante, previenen defectos superficiales en la lámina. Ejemplo: ciclohexanona.
  - Antiespumantes. Previenen la formación de espumas durante la molienda. Esto es muy importante cuando se usan emulsiones de látex como aglomerante. Ejemplo: Emulsiones de silicona.

Una vez conocidos cada una de las materias primas que se emplean en el proceso de colado en cinta, se explica a continuación como es el procesamiento de esta técnica.

El siguiente diagrama, muestra de forma esquemática el diagrama de flujo de preparación de una lámina cerámica.



*Figura 51.-Diagrama de flujo del proceso de colado en cinta.*

En el proceso de colado en cinta, una de las etapas más importantes es la preparación de una suspensión desfloculada. Para ello mediante dispersión por molienda en medio acuoso u orgánico se añade el polvo cerámico y el agente dispersante. El objeto de dispersión por molienda es: romper los aglomerados débiles que se han formado como resultado de la elevada área superficial de las partículas cerámicas; Homogeneizar la suspensión y adecuar la distribución de tamaño de partícula.

Las características de esta barbotina son críticas para las etapas posteriores del proceso de colado en cinta porque influyen en la viscosidad de la suspensión y en el empaquetamiento de la lámina. En este punto se requieren suspensiones de alto contenido en sólidos con viscosidad baja para facilitar el mezclado y la dispersión.

En la segunda etapa, se lleva a cabo la mezcla y la homogeneización del aglomerante y el plastificante en la barbotina cerámica. Las características técnicas de algunos



aglomerantes indican que es necesario evitar la mezcla por molienda o por medios muy energéticos, denominados de alta cizalla, debido a la rotura de las cadenas poliméricas. Esta etapa se realiza por agitación mecánica en palas. La adición de aditivos de colado provoca un aumento de la viscosidad de la barbotina.

El orden de adición de los aditivos (dispersante, aglomerante, plastificante, etc) a la barbotina de colado es crítico, debido a que en la superficie se produce adsorción competitiva de los aditivos, de acuerdo con los estudios realizados para sistemas no acuosos. De tal manera que, cuando el dispersante se añade el último la viscosidad aumenta con respecto a cuándo se añade en primer lugar debido a que si los otros componentes orgánicos se añaden primero deben desorberse antes de que el dispersante se adsorba sobre la superficie. La desorción es un proceso muy lento y por lo tanto impide la adsorción del dispersante sobre la superficie del polvo lo que disminuye su efectividad.

Después de la etapa de molienda y mezclado sigue una etapa de desaireación con el objeto de eliminar las posibles burbujas ocluidas en el interior de la barbotina ya que las burbujas de aire causan defectos en la lámina. Los “pinchados” superficiales son los defectos más comunes que dan lugar a agrietamiento después del secado. La técnica más común es la desaireación a vacío. El burbujeo es muy vigoroso durante la etapa inicial, y decrece a medida que el aire ocluido desaparece. Las barbotinas muy viscosas son mucho más difíciles de desairear que las barbotinas de baja viscosidad por lo que se requiere un tiempo mayor.

Una vez desaireada la barbotina, se encuentra preparada para su colado.

La etapa de colado consiste en hacer pasar la barbotina a través de la abertura situada entre las cuchillas de colado y un soporte. Existen dos tipos de mecanismos:



- ✓ Discontinuo: Cuando las cuchillas se mueven sobre un soporte fijo. Usado en escala de laboratorio.
- ✓ Continuo: El soporte se mueve bajo unas cuchillas fijas. Usado a nivel industrial.

Sea con un mecanismo o con otro, las principales variables a tener en cuenta son las relacionadas con las tensión de cizalla a la que se somete la suspensión bajo la acción de las cuchillas, por lo que están relacionadas con la viscosidad de la suspensión.

Esta etapa influye directamente sobre el espesor de la lámina. Investigadores como Chou y Col han demostrado que el espesor de una lámina depende de una serie de parámetros físicos tales como:

- ✓ Viscosidad de la barbotina.
- ✓ Velocidad de colado.
- ✓ Geometría de la cuchilla de colado.
- ✓ Fuerzas de cizalla generadas cuando la barbotina pasa a través de las cuchillas.
- ✓ Apertura de las cuchillas.
- ✓ Sustrato de colado.

La velocidad de colado determina la velocidad de producción de una lámina, pero elevadas velocidades de colado implican una disminución del espesor de la lámina. La apertura de las cuchillas es el parámetro más importante en la determinación del espesor de la lámina. Así, cambios en la altura provocan cambios en la velocidad de la barbotina cuando pasa por debajo de las cuchillas y, por lo tanto, influye en el espesor de la lámina. Para proporcionar un mayor control del espesor de la lámina se utiliza un sistema de cuchillas dobles. El intervalo de velocidad de colado en cinta se encuentra entre 30-120cm/min y la apertura de las cuchillas hasta aproximadamente 1mm.



En la selección del sustrato es fundamental conocer las posibles interacciones de los componentes de la barbotina con el mismo.

Una vez se ha realizado el colado, la etapa siguiente es el secado. Durante la etapa de secado, se elimina totalmente el disolvente y la suspensión se convierte en una lámina flexible lo que requiere un minucioso control de la operación con el fin de evitar la aparición de defectos superficiales tales como grietas o “pinchados”.

La etapa de secado en medio acuoso es mucho más lenta que en medios orgánicos y se puede realizar desde temperaturas ambiente hasta temperaturas de 80°C aproximadamente.

El proceso de secado se divide en dos etapas:

1. La fuerza conductora es principalmente una acción capilar bajo la superficie de la lámina.
2. Una vez el líquido ha desaparecido del interior de la lámina, la fuerza conductora es la evaporación desde la superficie.

En este proceso se pueden producir los defectos de “pinchado” superficial o grietas si los “pinchados” son generalizados, causados por una velocidad de evaporación rápida que conlleva un aumento en el flujo del líquido hacia el exterior, y por tanto, un aumento de la presión. Cuanto menor sea el diámetro de poro, mayor es el agrietamiento de la lámina.

Una posible solución para eliminar los defectos durante el secado es trabajar a velocidades de secado lentas, pero esto es inviable a nivel industrial. Por ello, la velocidad de evaporación se ajusta cambiando la composición y otros parámetros físicos, tales como: concentración de aglomerante, tamaño de partícula, temperatura de la barbotina, etc.

Durante la etapa de secado la concentración en la dirección de colado es menor que en la dirección perpendicular debido a

que las tensiones de cizalla que se producen durante la etapa de colado hacen que las partículas se alineen cuando pasan por la cuchilla de colado. Además, si el contenido en sólidos es elevado, éste efecto es todavía más acusado. Por lo tanto, existe un espesor de la lámina crítico a partir del cual la lámina se agrieta durante la etapa de secado. Además, la dispersión de la suspensión es uno de los parámetros que más influyen en la determinación del espesor crítico. Si la suspensión se encuentra floculada, el espesor de la lámina es menor.

En general, el proceso de colado en cinta requiere una barbotina libre de defectos como burbujas ocluidas, o impurezas ya que los defectos presentes en la barbotina generan agrietamientos en la lámina durante la etapa de secado.

Finalmente, una vez se tiene la lámina en verde colado sobre el sustrato deseado, es conveniente realizar una pirolisis para eliminar los aditivos orgánicos al completo.

A modo de esquema se presenta a continuación un esquema donde se puede ver como se realizaría el proceso de colado en cinta de forma industrial.

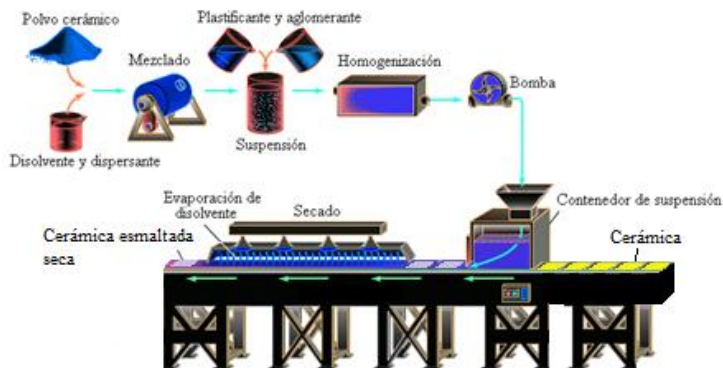


Figura 52.- Esquema gráfico proceso de colado en cinta.



El esmalte que se consigue mediante el uso de la técnica de colado en cinta, resulta ser una capa de esmalte de formulación conocida, y en la cual se pueden agregar compuestos que resulten favorecedores para el posterior anclaje del metal, o bien eliminar otros que desfavorezcan este hecho o que aporten iones nocivos a la célula fotovoltaica disminuyendo o inhibiendo al completo su funcionalidad.

Así pues, se consigue con el esmalte una capa continua y adherente a la cerámica, que actúa de capa barrera a iones no favorables a la célula y que además facilita el anclaje con la capa metálica que se dispondrá sobre ella.

Uno de los parámetros importantes de estudio de los esmaltes es el coeficiente de dilatación térmica, pues este debe ser tal que sea compatible con el mismo sustrato cerámico y con el metal que se dispondrá sobre él. De esta forma, se asegura que no se produzcan grietas, poros, o incluso descascarillamientos durante el proceso.

Este parámetro es estudiado mediante la técnica de Microscopía de Calefacción. Dicha técnica estudia el comportamiento térmico de los materiales cerámicos durante el ciclo de cocción. En intervalos de tiempo o de temperatura se puede analizar la imagen de la muestra, pudiendo obtener datos de variaciones de viscosidad, dimensionales, ángulo de contacto y temperaturas de reblandecimiento, esfera y media esfera. Los materiales polifásicos o no homogéneos no presentan un punto de fusión claramente definido, sin embargo, funden y reblandecen a medida que son calentados en un intervalo de temperaturas más o menos amplio dependiendo de su composición química, antes de alcanzar finalmente el estado líquido. Esta técnica permite establecer el comportamiento de sinterización y fusión típicos de estos materiales.

El equipo consta de tres unidades montadas mediante soportes en un banco óptico: la fuente de luz, el horno eléctrico





con el substrato donde se coloca la muestra, lente de observación y cámara fotográfica.

El microscopio de calefacción utilizado fue de la casa Leica modelo Leitz, en la Universidad de Florida (EEUU). Las muestras ensayadas tenían un tamaño de  $25 \cdot 25 \text{ mm}^2$ .

El esmalte se formuló en base a lotes de 200 gramos de suspensión. El objetivo de diseño se centró en conseguir un esmalte fundente con ausencia de sodio y cuyo porcentaje en zinc (en forma de ZnO) y dióxido de titanio (en forma de anatasa) suficientes para actuar de forma efectiva como capa barrera. Paralelamente, hay que conseguir una temperatura de sinterización superior a  $900^\circ\text{C}$ , de reblandecimiento superior a los  $1.100^\circ\text{C}$  y fusión en el rango  $1.270\text{-}1.300^\circ\text{C}$  para compatibilidad con el tiesto.

Con el fin de obtener la formulación óptima se realizaron diversos ensayos en laboratorio con distintas formulaciones. Preparando en cada una de ellas 200gramos de suspensión. Una vez preparados cada uno de los esmaltes se analizaron por la técnica de microscopia de calefacción. Así pues de todos los resultados obtenidos, se presenta a continuación los parámetros obtenidos para el esmalte elegido de formulación y elaboración propia [16].

La formulación del esmalte elegido corresponde a:

- 120 gr de esmalte en polvo.
- 1'6 gr de dispersante (fish oil).
- 64 gr de disolvente (etanol con acetona al 50% en vol.).
- 10'4 gr de aglomerante (butiral de polivinilo ó PVB).

- 4 gr de plastificante (ftalato de butil bencilo BBP).

El polvo de esmalte se compuso a partir de polvo de ZnO (99% puro) anatasa (99% de pureza) cuarzo, feldespato y alúmina. La suspensión se molturo en un molino de bolas durante una hora para homogeneización respetando las granulometrías de los proveedores. Posteriormente se aplicó el esmalte sobre el sustrato prensado mediante la técnica de “tape-casting” con un espesor en crudo de 2 mm.

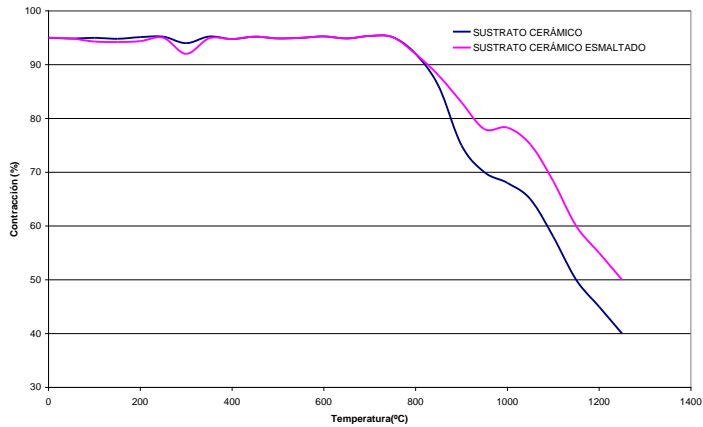
Se muestra a continuación una imagen de las cerámicas esmaltadas con cada formulación de esmalte preparada:



*Figura 53.-Cerámicas esmaltadas con diferentes formulaciones de esmalte.*

La caracterización de los esmaltes cerámicos se realizó mediante microscopia de calefacción y mediante AFM.

Los resultados del ensayo de microscopia de calefacción realizados tal y como se explicó anteriormente:



*Figura 54.-Curvas de contracción calculadas a partir de microscopia de calefacción en función de la temperatura.*

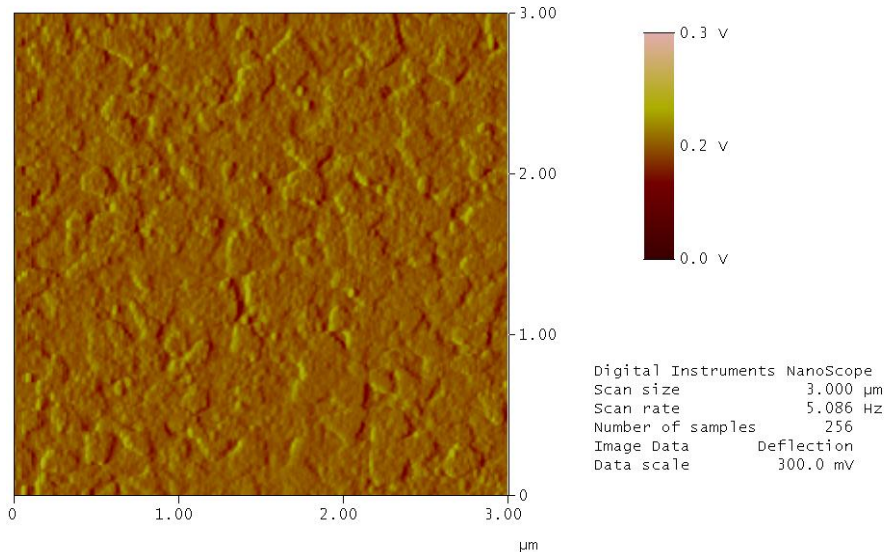
Los parámetros de interés de esta técnica son los cambios de dimensión y de morfología de las muestras (como se dijo anteriormente). Los puntos característicos se definen por:

- a) A: Punto de inicio de la sinterización que corresponde a la temperatura a la cual la muestra comienza a contraer.
- b) B: Punto de contracción máxima que corresponde a la contracción máxima de la muestra antes de que comience a reblandecer.
- c) C: Punto de Reblandecimiento, es la temperatura a la cual la muestra comienza a reblandecer.
- d) D: Punto de esfera, se alcanza cuando el ángulo de contacto entre el esmalte y la superficie es de  $45^\circ$ .
- e) E: Punto de semiesfera, se alcanza cuando la altura de la muestra es la mitad del ancho de la base y el ángulo de contacto es de  $90^\circ$ .
- f) F: Punto de flujo, se alcanza cuando las muestras comienzan a fluir.



Así pues, en el gráfico puede verse como el sustrato cerámico comparado con el sustrato cerámico esmaltado son similares, por lo que presentan un coeficiente de dilatación térmica muy parecido, esto hace que sean compatibles en cuanto a cambios dimensionales, no produciéndose grietas ni descascarillado entre ambos por un cambio de temperatura. Además, se puede extraer la siguiente información del análisis por microscopia de calefacción: El esmalte cristalino en lámina, presenta el intervalo de temperaturas entre 150-350°C una contracción transitoria debida a la eliminación de los aditivos de la lámina de esmalte. A partir de 800°C se inicia la contracción del esmalte, siendo esta similar a la observada previamente para el sustrato cerámico. Sin embargo, a la temperatura en la que se observa el proceso de disminución de la velocidad  $\approx 990^{\circ}\text{C}$ , solo se ha alcanzado una contracción  $\approx 25\%$  para el esmalte frente al  $\approx 35\%$  para el sustrato cerámico. En el intervalo de temperaturas entre 990-1040°C la densificación se ralentiza pero al final de dicho tramo se observa una ligera dilatación debido a que la eliminación de orgánicos genera gran cantidad de porosidad por lo que esta dilatación puede tratarse de un proceso de coalescencia de poros. Tras la pequeña dilatación, la fusión del esmalte favorece nuevamente el proceso de densificación. La lámina de esmalte necesita mayores temperaturas para comenzar a sinterizar, siendo menor su grado de densificación.

También se realizó la caracterización de la capa de esmalte mediante la técnica AFM, mediante la cual se pueden obtener datos de la rugosidad superficial y lo más importante en esta aplicación: la ausencia o no de poros. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:



*Figura 55.-Imagen AFM, esmalte cerámico.*

Como se ve, la capa de esmalte es una capa continua, bien adherida al sustrato cerámico, y no porosa, además no presenta una rugosidad elevada, sino más bien la planitud deseada. Por lo tanto puede decirse que la técnica de Tape Casting, o Colado en cinta se realizó correctamente obteniendo la capa de esmalte que se pretendía.



### **3.3.-CAPAS DE CONTACTO TRASERO.**

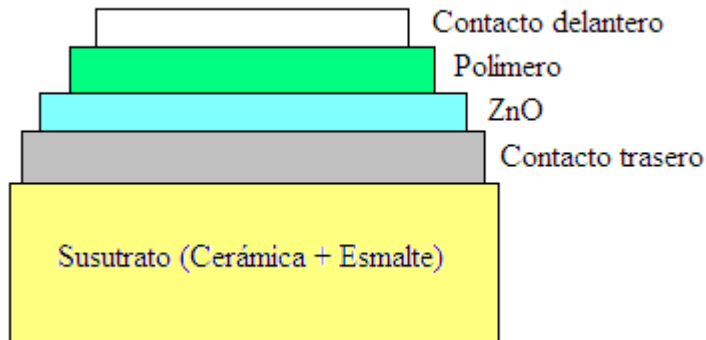
#### ***3.3.1.-Selección***

Toda célula solar consta de dos contactos, como se ha visto en apartados previos, encargados de cerrar el circuito. El que el contacto frontal es el que estará expuesto a la luz solar, lo que le hace tener unos requerimientos especiales, como su transparencia, y que se hablará de él en apartados posteriores, y el contacto trasero o posterior que en este caso, se dispondrá sobre la cerámica, y que por tanto los requerimientos que ha de cumplir son:

- 1) Material conductor con niveles energéticos aptos para el sistema ZnO/Orgánico.
- 2) Ausencia de rugosidad superficial, evitando así que se produzcan cortocircuitos al disponer sobre el contacto las capas delgadas del semiconductor.
- 3) Anclaje químico y físico con el sustrato cerámico (cerámica más esmalte).
- 4) Potencial electrodo apto para crecer sobre él ZnO mediante vía electroquímica.

Se analiza a continuación cada uno de estos requerimientos en profundidad:

- 1) Niveles energéticos.  
La célula que se desea construir está estructurada según muestra la figura:



*Figura 56.- Esquema célula solar híbrida en sustrato cerámico.*

Así pues el contacto trasero debe de ser capaz de transportar las cargas generadas durante el efecto fotovoltaico.

En la mayoría de trabajos publicados hasta el momento referidos a “BHJ solar cells” con ZnO como semiconductor tipo n, o transportador de cargas, se ha empleado ITO o FTO como óxidos conductores transparentes, aprovechando esta cualidad además para hacer células solares inversas. En el estudio que se presenta, dado que el contacto trasero está dispuesto sobre la cerámica y esta ya es opaca, no es necesario que el contacto trasero sea transparente, por lo que se puede abrir el abanico a todos los metales.

Entre estos, habrá que elegir aquel que no transmita iones nocivos metálicos al material semiconductor, además del que posea un nivel energético apto para el transporte e electrones entre el ZnO y el metal. Para esto se comprueban los niveles de Fermi del ZnO (3.5eV) y se compara con el de los metales, que lógicamente son mucho más altos debido a su propiedad metálica, por ello se elige en Zn como

contacto trasero, ya que aunque su nivel de Fermi se sitúe en 9eV, sabemos que el Zn se oxida naturalmente a ZnO, por lo que el nivel de Fermi que verá el material transportador de cargas de la célula ZnO, no será de 9eV si no de un intermedio entre el nivel del Fermi del Zn y del ZnO, en la figura se muestra gráficamente este concepto:

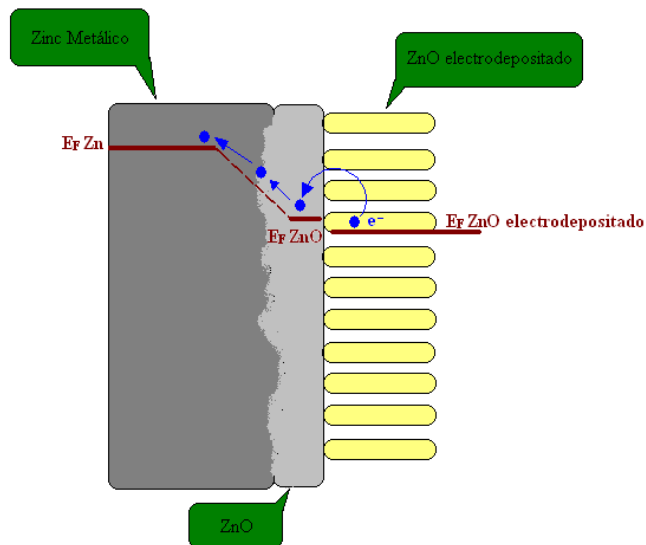


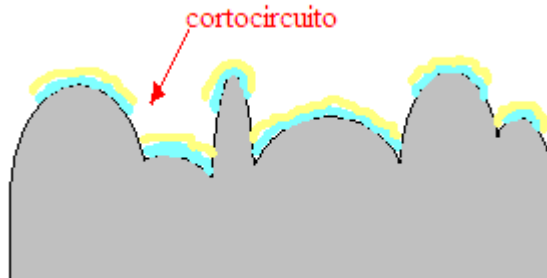
Figura 57.- Esquematzación transporte de cargas hasta el material conductor.

2) Ausencia de rugosidad superficial.

La rugosidad superficial del contacto trasero es uno de los aspectos más importantes, debido a que estas células se fabrican mediante la tecnología de lámina delgada y que por tanto, se basan en la heterounión de capas delgadas, de tan solo unas decenas de nanómetros. Las cuales habrán de disponerse sobre el contacto trasero y lógicamente revelaran las irregularidades superficiales



del mismo debido a sus bajos espesores. Este hecho conlleva a la posible aparición de corto circuitos, los cuales inhabilitan la producción de energía. De manera gráfica:



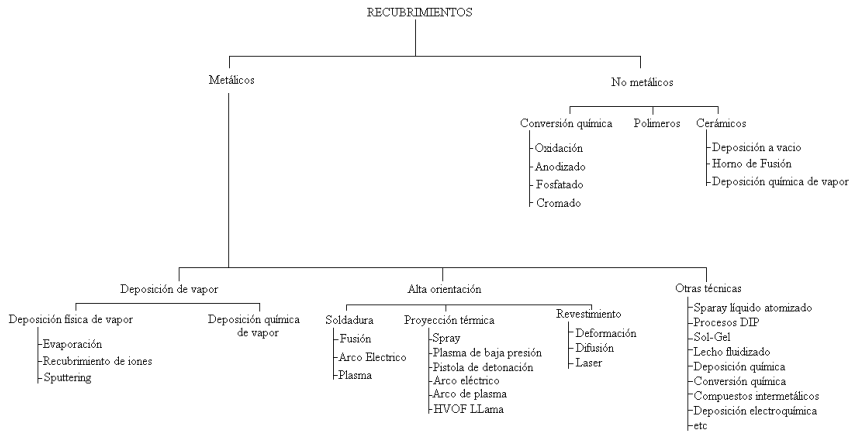
*Figura 58.- Cortocircuito debido a la rugosidad superficial.*

Por esta razón, el contacto trasero debe de ser una superficie totalmente plana con ausencia de irregularidades y poros. Siendo también homogénea a lo largo de toda la superficie.

3) Anclaje físico y químico con la superficie cerámica.

El contacto trasero debe también de garantizar el anclaje de la célula sobre la cerámica, haciendo que la unión de ambas se comporte como un único material. De esta forma la durabilidad del dispositivo se deberá únicamente al tiempo de vida útil de la célula y no a posibles desgarros o roturas en el sustrato.

Actualmente son conocidas numerosas técnicas para la formación de recubrimientos metálicos y no metálicos, como se muestra a modo esquemático en la figura 59.



*Figura 59.- Técnicas para recubrimientos.*

Como puede verse existen numerosas técnicas, teniendo que seleccionar cada una de ellas en función de los requisitos que se planteen en el proceso que se vaya a realizar, desde el punto de vista operativo, funcional y económico.

Actualmente la unión cerámica-metal se emplea principalmente en biomateriales [67], principalmente en implantes dentales. También se encuentra en la industria azulejera donde la búsqueda de nuevos diseños les ha llevado a crear azulejos decorativos con franjas o dibujos metálicos, aportando así una nueva estética del azulejo en el mercado. La industria electrónica también hace uso de estos materiales [68].

Ahora bien, en estas aplicaciones la unión metal-cerámica, se crea (en la mayoría de ocasiones) interponiendo una tercera capa entre ellas. Sirviendo esta, de anclaje entre ambas capas [69].

Debido a la mejora continua que se pretende realizar en cada una de las aplicaciones son numerosos los estudios centrados en la investigación de la interfase metal-cerámica, así como de las posibles formas de



generarla. Es en la rama de biomateriales y más concretamente en odontología donde se encuentran la mayoría de los estudios realizados [67].

Ahora bien, en el presente caso de estudio se presenta una situación un tanto diferenciada del resto. La cerámica empleada en las células híbridas como soporte ha de ser un gres convencional pero esmaltado, lo que crea una superficie vidriada de elevada resistencia química, por lo que se hace casi imposible la migración de iones metálicos a su través.

La capa de esmalte, es necesaria ya que actúa de capa barrera a la migración de iones en ambos sentidos, lo que imposibilita el paso de iones nocivos (desde el punto de vista fotovoltaico) desde la cerámica al material fotovoltaico.

Además, el esmalte proporciona a la cerámica una superficie uniforme, no porosa y de una rugosidad aceptable para la aplicación en cuestión [70].

Es por la presencia de esmalte por lo que las técnicas estudiadas en otras aplicaciones no son útiles para ésta, ya que no aseguran el anclaje perfecto entre la capa metálica y la cerámica, produciéndose capas metálicas quebradizas y sin adherencia al soporte cerámico. Por otro lado las técnicas estudiadas que emplean una tercera capa de anclaje, no resulta viable pues podría ser portadora de iones perjudiciales al material fotovoltaico.

De esta forma se ha procedido al estudio de un nuevo método de disponer el metal sobre la cerámica esmaltada, que garantice un anclaje físico y químico entre ambas capas. Este método ha sido la proyección térmica.

Empleando la proyección térmica como método de recubrimiento se consigue un anclaje físico y químico entre el zinc y el esmalte cerámico ya que tienen lugar durante el proceso de proyección los mecanismos [67] que posibilitan el anclaje como son:

1. Difusión de los átomos del metal a la cerámica.



2. Reacciones químicas que se producen en la interfase.
3. Enclavamiento mecánico de las dos partes.

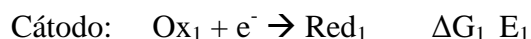
Del mismo modo, cabe destacar que la rugosidad superficial obtenida por proyección térmica no es la idónea, ya que presenta numerosas irregularidades superficiales provocadas por el rápido enfriamiento del polvo metálico en la superficie. Es por ello, que empleando este método es necesario realizar un tratamiento metalográfico de la superficie metálica a posteriori, desbastando y puliendo la misma, de modo que se consiga un acabado espejo, y con ello la ausencia de irregularidades y poros.

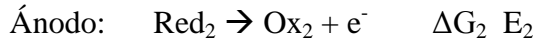
- 4) Potencial electrodo apto para crecer sobre él ZnO vía electroquímica.

Como se ha venido diciendo, sobre la capa metálica de contacto trasero, tendrá lugar el crecimiento nanoestructurado del semiconductor tipo n, el cual actuará de transportador de cargas. En el presente estudio, dicho material es el ZnO y la vía de crecimiento del mismo es la vía electroquímica.

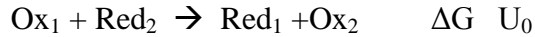
Así pues, dado que se ha determinado el Zn metálico como material más adecuado por el cumplimiento de las especificaciones 1,2 y 3, se procede a continuación a ver que dicho metal posee un potencial electrodo adecuado para el crecimiento de ZnO sobre él.

Dado un sistema electroquímico, en el que se tiene una disolución acuosa como electrolito, cualquier reacción global que tenga lugar en él, puede descomponerse en dos semireacciones, representativas de la oxidación que tiene lugar en el ánodo y la reducción que tiene lugar en el cátodo:





Siendo la reacción global:



En las reacciones electroquímicas con formación de producto electroquímico, como es el caso, el  $\Delta G$  de la reacción global es positivo, necesitando por tanto un aporte de energía externa para la formación de dicho producto. Este aporte de energía externa no es más que la diferencia de potencial a la que tenemos que someter a los electrodos para que circulen por ellos la cantidad de carga necesaria.

Así pues la formación del ZnO tiene lugar aplicando un potencial negativo de  $-0.8\text{V}$  referido a un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl), por lo que cualquier metal con un potencial electrodo más negativo será válido para crecer sobre él el ZnO. Ya que si el potencial electrodo fuese más positivo conllevaría a la reacción del propio electrodo, descomponiéndose el mismo.

En el caso del Zn su potencial electrodo referido al electrodo estándar de hidrógeno es de  $-0,76\text{V}$ , y referido al electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) es de  $-0,91\text{V}$  por lo que puede emplearse como electrodo de trabajo.

A modo de resumen, se concluye que dadas las especificaciones que ha de cumplir el contacto trasero de la célula solar híbrida, se ha elegido en base estas el Zn metálico como el mejor material, ya que posee niveles energéticos óptimos para transportar las cargas generadas en el sistema ZnO/POLÍMERO, es susceptible de disponerse mediante proyección térmica, proceso que garantiza un buen anclaje físico y químico sobre la cerámica además de ser económico, garantiza también una superficie de una planitud óptima mediante

tratamientos metalográficos y por último, puede crearse sobre él ZnO por vía electroquímica.

### 3.3.2.-Proyección Térmica de Zn.

La proyección térmica es un proceso en el cual un material es alimentado a una zona de calor en la cual se produce la fusión del mismo, siendo en este momento cuando es propulsado, en forma de finas partículas de metal fundido, hacia el material base a recubrir.

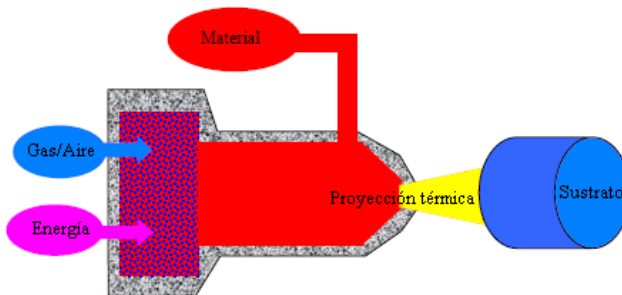


Figura 60.- Esquema de la proyección térmica.

En función de la energía que se emplea para fundir el metal se distinguen dos categorías:

- ✓ Proyección térmica eléctrica.
  - Proceso de arco eléctrico.
  - Proceso de plasma por arco.
  - Proceso de proyección de plasma a baja presión.
  
- ✓ Proyección térmica de llama.
  - Proceso de proyección por llama.
  - Proceso de proyección y fusión.
  - Proceso de proyección HVOF (Proyección térmica de alta velocidad).



En el presente estudio de investigación se empleó la técnica de proyección térmica HVOF. Esta técnica se diferencia del resto de técnicas de proyección por llama, por utilizar únicamente el material a fundir en forma de polvo en lugar de varilla o alambre. Existen dos categorías de este proceso, la pistola de detonación (pulso) y el sistema HVOF de combustión continua. La diferencia entre cada uno de ellos es la utilización de diferentes gases combustibles, sistemas de enfriamiento y el hecho de que en la detonación de la combustión del sistema de pistola es gestionada por una chispa cronometrada, la cual hace detonar la partícula con la mezcla de gases. Ahora bien, el principio subyacente de ambos es el mismo [71].

### **3.3.2.1.-Topografía de la proyección térmica.**

La proyección térmica ha servido como técnica de recubrimiento metálico sobre la cerámica consiguiendo un anclaje físico y químico entre las capas. Ahora bien, el segundo de los requisitos que debía cumplir la capa metálica a disponer era que debía presentar un topografía con una rugosidad mínima, garantizando así una superficie lo más plana posible, permitiendo de esta forma, la disposición del material fotovoltaico de manera ordenada y continua. Además se garantizaba así la ausencia de posibles cortocircuitos.

Sin embargo, son numerosos los estudios y simulaciones acerca de las partículas y por lo tanto de las superficies por proyección térmica donde se ve que hay diversas variables de proceso que afectan a la superficie que se genera, como son:

- ✓ Tamaño de partícula, que en la técnica de HVOF suele estar dentro del intervalo entre 5-65 $\mu\text{m}$ .
- ✓ Velocidad con la que las partículas de metal fundido salen proyectadas.
- ✓ Temperatura, que dependerá fundamentalmente del metal a fundir y de la compactación que se quiera obtener.



El recubrimiento metálico se genera gracias al choque de miles de partículas fundidas sobre el sustrato, así pues para poder llegar a entender la topografía de la superficie final es necesario comprender el mecanismo que se produce en una sola partícula de metal.

Así pues, la partícula comienza a deformarse inmediatamente después del impacto con la superficie, causando la formación de un cráter en la superficie del sustrato. En la etapa inicial la deformación de la superficie de contacto es evidente aumentando el tamaño del cráter en anchura y altura para acomodar a la partícula ya deformada. Así es como la partícula penetra más profundamente en el sustrato [72].

Una vez la energía cinética de las partículas se ha reducido a cero, la partícula se aplana en forma de lente, siendo esta deformación como máximo el límite de la deformación plástica que permite el material [72].

En cuanto a la temperatura, se ve como esta no se distribuye de forma uniforme sobre toda la superficie debido a las diferentes tasas de deformación plástica. Las temperaturas más altas se observan en las zonas de mayor deformación [72].

En la figura 61 se muestra de forma gráfica el estudio para partículas de  $40\mu\text{m}$ , fundidas a  $800\text{K}$ , y con una densidad del material de  $14000\text{kg/m}^3$ .



TAMAÑO PARTICULA : 40 $\mu$ m

TEMPERATURA : 800K

VELOCIDAD DE IMPACTO : 300m/s

VELOCIDAD DE IMPACTO : 500m/s

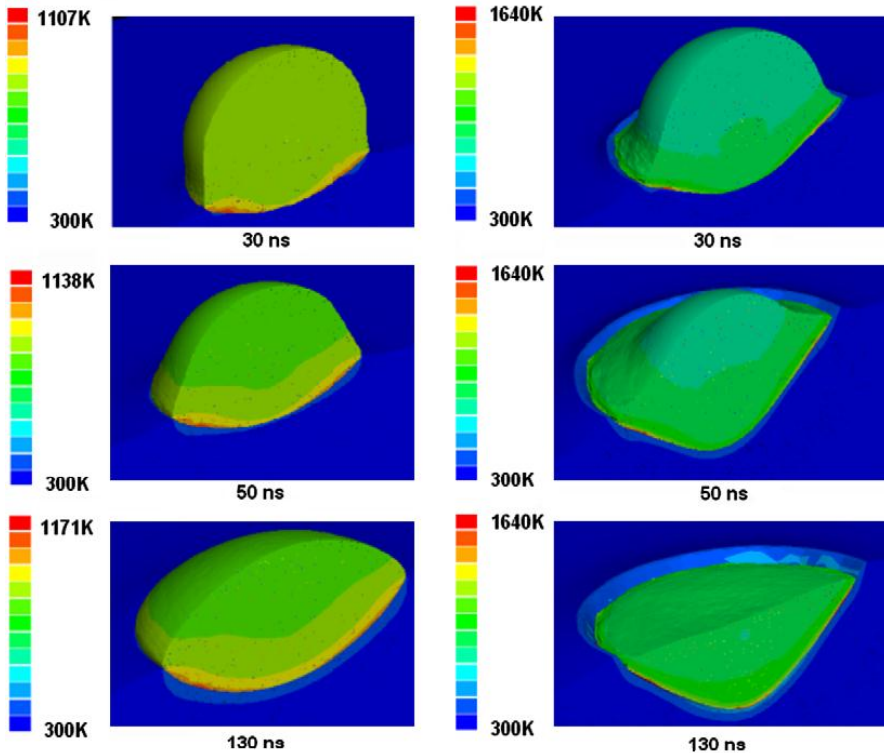


Figura 61.-Simulación en la deformación de una partícula de 40  $\mu$ m [72].

Como se puede predecir tras estudiar la deformación que sufre una sola partícula de metal, al hacer incidir sobre el sustrato miles de partículas, las cuales sufrirán una deformación de forma independiente. Se genera una superficie metálica característica por su topografía irregular llena de intersticios o valles y picos.

Esta topografía como se ha visto en el estudio para una sola partícula dependerá de la temperatura, velocidad de impacto, tamaño de partícula y plasticidad del material. Es importante destacar que la temperatura será una de las variables

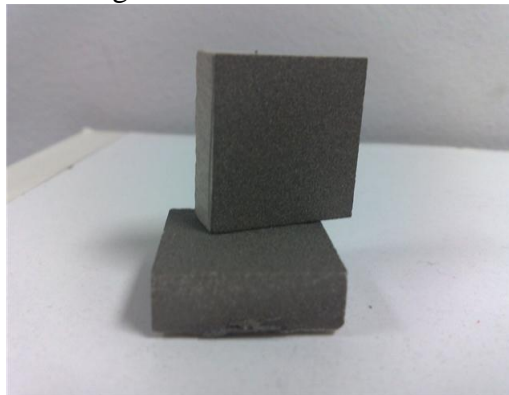
más importantes, pues a mayor temperatura el sustrato tendrá una mayor dilatación térmica que más tarde al enfriar se traducirá como una mayor contracción y por tanto un posible desancle de la capa proyectada.

Teniendo en cuenta todos estos factores, se procedió a realizar la proyección térmica de Zn sobre sustratos cerámicos con los siguientes parámetros de proceso:

- Tamaño de partícula de polvo: 30 $\mu$ m
- Temperatura del sustrato: 200°C
- Temperatura de llama: 3200°C
- Velocidad de proyección de las partículas: 160-170 m/s
- Distancia entre llama y sustrato: 20cm

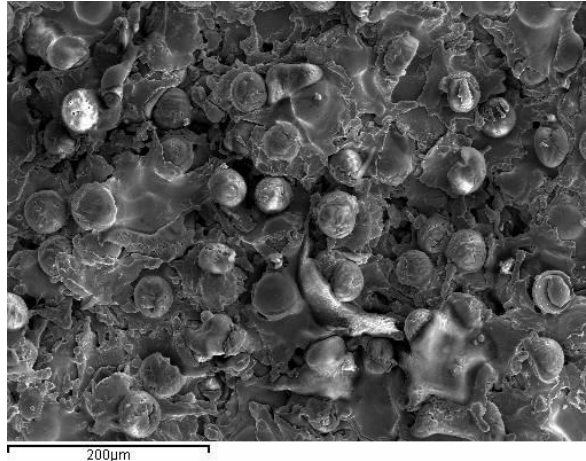
Dichos parámetros fueron optimizados, tras la consecución de diversos ensayos experimentales.

Obteniendo así piezas cerámicas proyectadas tal y como muestra la siguiente fotografía:



*Figura 62.- Cerámicas proyectadas con Zn metálico.*

La morfología superficial de estas capas se estudio mediante Microscopia electrónica de barrido (MEB), donde puede verse la elevada rugosidad superficial de las capas obtenidas y la morfología característica de la técnica de metalización empleada.



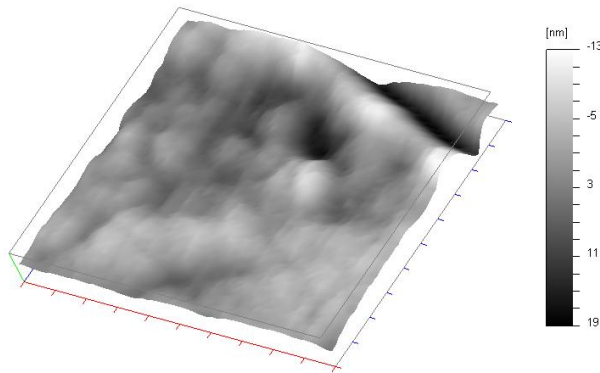
*Figura 63.-Morfología superficial de proyección térmica de Zn sobre sustrato cerámico.*

Así pues, la rugosidad superficial obtenida no es apta para la funcionalidad que se le pretende dar a la capa, es por ello que se hace necesario el post-tratamiento metalográfico de la misma consiguiendo un acabado pulido espejo, y por tanto ausencia de irregularidades en la superficie que provocarían la aparición de cortos en el dispositivo final.

Los tratamientos metalográficos de la superficie requeridos son los procesos de lijado y pulido, mediante los cuales se eliminan las irregularidades superficiales. Más concretamente el proceso de lijado consiste en ir erosionando la superficie eliminando las partes más altas de la misma, de esta forma se aplatana la superficie. Las lijas están fabricadas con materiales abrasivos de distinto tamaño de grano, así se comienza a lijar con grano más grande y se finaliza con lijas de grano fino. Las probetas cerámicas proyectadas se lijaron con lijas de 200 hasta 4000. El proceso de pulido, aunque también es un método abrasivo, no lo es tanto como el proceso de lijado, ya que se emplean materiales abrasivos de menor tamaño, y con ello se facilita la obtención de acabados superficiales

especulares. En el caso de las probetas cerámicas proyectadas se empleó un pulido con pasta de diamante de  $1\mu\text{m}$  y  $0,25\mu\text{m}$ .

Mediante estos tratamientos se obtuvieron probetas cerámicas metalizadas con superficie especular aptas para la funcionalidad requerida en el dispositivo final. Tal y como muestra la caracterización realizada de las mismas por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM):



*Figura 64.-AFM superficie metálica proyectada pulida.*

### **3.3.2.2.-Anclaje físico y químico del metal a la cerámica.**

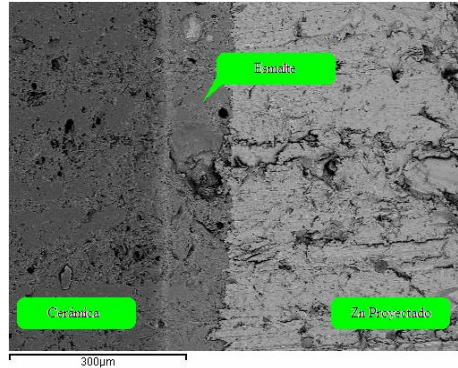
Uno de los aspectos más importantes de la capa de Zn proyectada sobre la cerámica radica en el hecho de que esta genere una unión física y química con el sustrato, de forma que la unión entre ambos materiales sea duradera.

Para comprobar la existencia o no de esta unión, se han realizado dos estudios, uno de ellos mediante SEM y EDS, el cual comprueba si existe migración de iones entre las capas, unión química y mediante ensayos de tracción, comprobando si la unión es lo suficientemente resistente o no, unión física.

#### ➤ SEM y EDS

En la imagen siguiente se muestra un corte transversal del material cerámico proyectado, se pueden distinguir

en la imagen las tres capas que forman el sustrato y contacto trasero del dispositivo final:



*Figura 65.-Micrografía SEM, cerámica esmaltada y proyectada.*

En la imagen puede apreciarse como la capa de Zn es continua a lo largo de toda la superficie esmaltada, llegando incluso a erosionar a esta en puntos concretos de esta, ya que recordemos que el esmalte presentaba una topografía totalmente plana gracias a la formulación y método de disposición del mismo. El hecho de erosiones puntuales, se debe al alto impacto que sufre el esmalte cuando el metal se proyecta sobre él, y al contrario de lo que podría intuirse a primera vista, este hecho no es perjudicial, puesto que facilita la unión química entre ambos materiales como puede verse en el estudio por EDS.

La caracterización por EDS es una caracterización semicuantitativa a través de la cual, se puede comprobar si ha existido a o no la migración de iones entre capas. Cabe recordar que el hecho de la migración de estos si bien genera una unión química entre ambos materiales, únicamente será beneficiosa si se produce en dirección de proyección a cerámica y no de cerámica a proyección, ya que es muy importante que especies presentes en la cerámica no puedan difundir hasta el material activo

fotovoltaico, ya que son venenos de este, tal y como se explicó con anterioridad.

El estudio por EDS se realizó mediante el estudio semicuantitativo de cada una de las capas que conforman el sustrato del dispositivo, obteniendo:

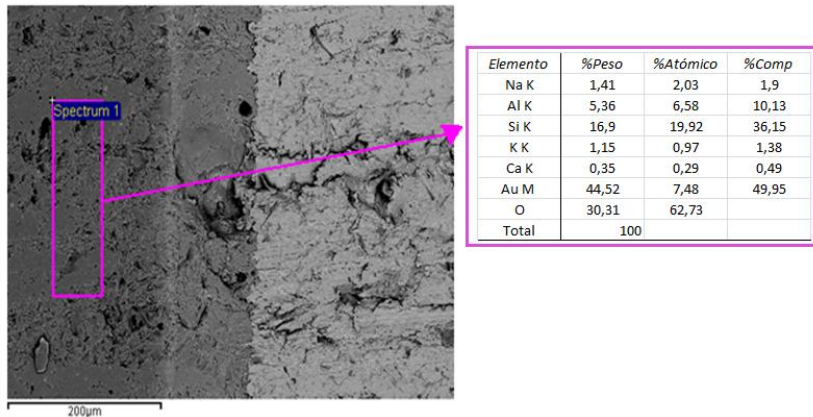


Figura 66.-EDS Cerámica.

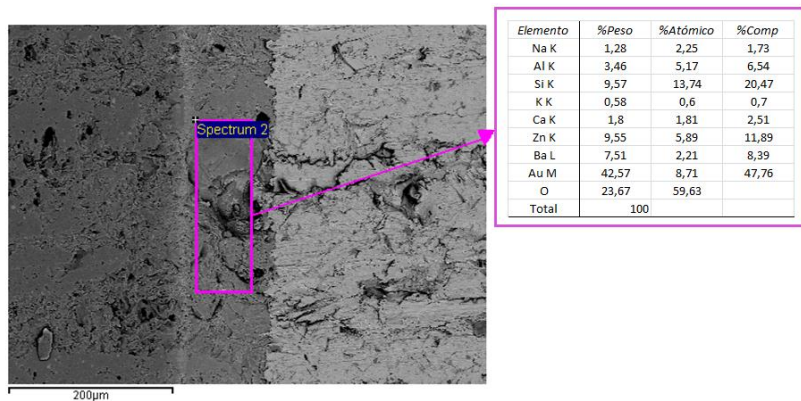


Figura 67.-EDS Esmalte

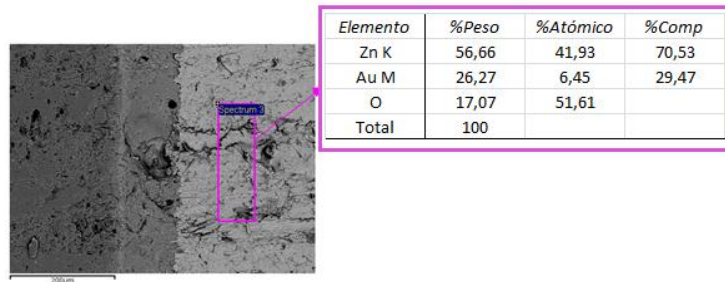


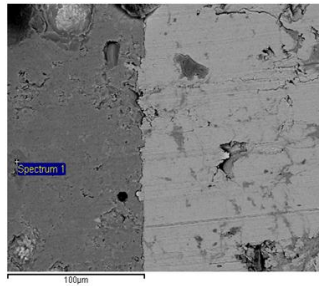
Figura 68.-EDS Zn proyectado

El análisis como puede comprobarse se ha realizado tomando tres áreas iguales para cada uno de los materiales, de forma que la relación porcentual de cada uno de los elementos en cada una de las capas puede ser comparada. Cabe mencionar, que la presencia de Au en las tres, se debe al pre-recubrimiento por sputtering del material con Au, de forma que se hace superficialmente conductor (la cerámica y el esmalte son aislantes) y así susceptible de estudiarse mediante esta técnica.

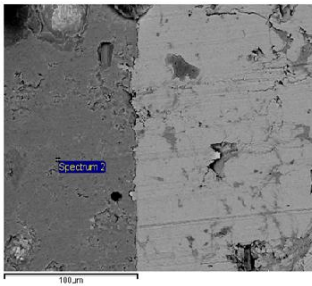
Puede comprobarse que no existe presencia de iones nocivos en la capa metálica del Zn como pudieran ser el Na, K o Ca, elementos que si que están presentes en el sustrato cerámico, por lo que la capa de esmalte está realizando su función de capa barrera.

Sin embargo si estudiamos más en detalle como varían las concentraciones de los elementos en la capa del esmalte y del Zn vemos que a medida que nos acercamos a la capa de Zn proyectado la concentración de iones de Zn aumenta. Lo que significa que existe una difusión de iones de Zn desde la capa metálica de proyección y el esmalte, hecho que garantiza la unión química entre ambos materiales. Además esta migración se da únicamente en la dirección capa metálica-esmalte y no a la inversa, lo que garantiza también la no presencia de iones nocivos en la capa de metálica.

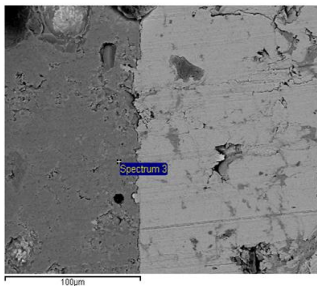




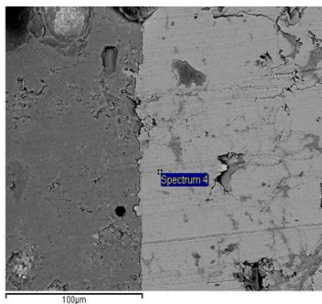
Elemento	%Peso	%Atómico	%Comp
Al K	7,06	9,97	13,33
Si K	9,15	12,42	19,58
Ca K	5,67	5,39	7,93
Zn K	1,77	1,03	2,21
Ba L	5,14	1,43	5,74
Au M	45,66	8,84	51,22
O	25,56	60,91	
Total	100		



Elemento	%Peso	%Atómico	%Comp
Na K	1,29	2,29	1,73
Al K	2,52	3,83	4,77
Si K	9,88	14,42	21,14
K K	0,64	0,67	0,78
Ca K	2,06	2,1	2,88
Ti K	0,67	0,57	1,11
Zn K	7,18	4,5	8,94
Tc L	0,49	0,2	0,77
Ba L	4,46	1,33	4,98
Au M	44,31	9,22	49,71
Pb M	2,96	0,59	3,19
O	23,53	60,27	
Total	100		



Elemento	%Peso	%Atómico	%Comp
Na K	1,07	1,86	1,44
Al K	2,19	3,23	4,13
Si K	10,95	15,56	23,42
K K	0,69	0,7	0,83
Ca K	2,25	2,24	3,15
Zn K	9,56	5,84	11,9
Ba L	6,39	1,86	7,13
Au M	43,05	8,73	48,3
O	24,08	60,1	
Total	100		



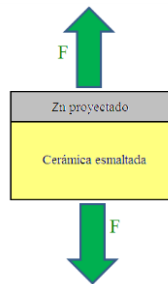
Elemento	%Peso	%Atómico	%Comp
Zn K	52,48	40,18	65,33
Au M	30,91	7,85	34,67
O	16,61	51,96	
Total	100		

Figura 69.- Evolución de la concentración de iones de Zn entre la capa proyectada y la capa de esmalte.



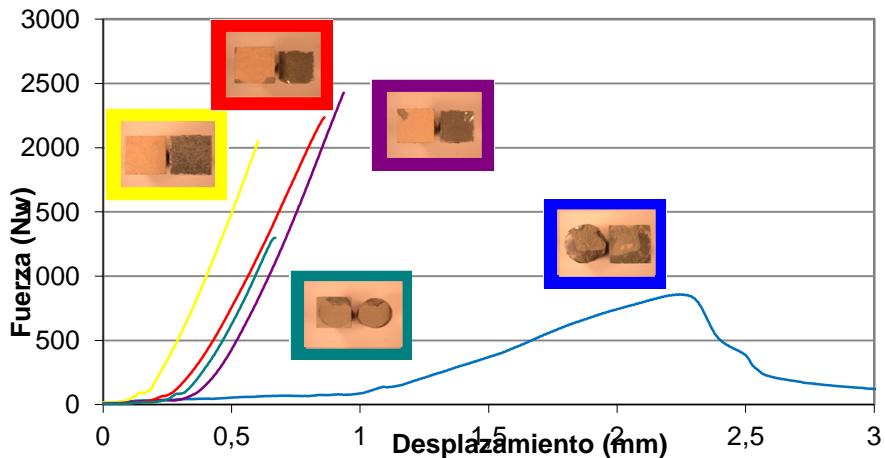
➤ Ensayos de tracción.

Los ensayos de tracción se realizan con la finalidad de comprobar si existe o no un anclaje físico entre las capas. Para ello se realizan ensayos de tracción siguiendo la norma UNE-EN 10002-1, con la configuración mostrada en la figura:



*Figura 70.- Configuración ensayo de tracción.*

Los ensayos se realizaron con el equipo INSTRON modelo 4204 y los resultados obtenidos se muestran en el gráfico que sigue:



*Figura 71.- Resultados ensayos de tracción cerámicas proyectadas.*



Analizando el gráfico con las curvas de tensión-deformación, se comprueba que:

- Las probetas que superan la carga de rotura de 500 N poseen unas fracturas fragmentadas entre metal y esmalte con anclaje mecánico real entre la capa proyectada y el esmalte. Separándose estas capas si se aplica sobre ellas una fuerza de tracción entre 2000 y 2500N.
- Sin embargo, cuando la capa proyectada de Zinc es lo suficientemente gruesa, no aparecen roturas frágiles, sino blandas, debido a que la rotura tiene lugar en el seno de la capa proyectada, dando lugar a deformaciones plásticas del material y por lo tanto a tensiones de rotura inferiores a 500N, para el caso particular.

### 3.4.-DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE WURTZITA NANOESTRUCTURADA.

Se denomina Wurtzita a la estructura cristalina del ZnO con estequiometría del tipo MX, con empaquetamiento hexagonal compacto, (tal y como se vio en el apartado 2.2.1.2). El índice de coordinación es de 4:4 de manera tal que tanto el  $O^{-2}$  como el  $Zn^{+2}$  ocupan sitios tetraédricos, basta verificar esto comprobando la 2º ley de Pauling.

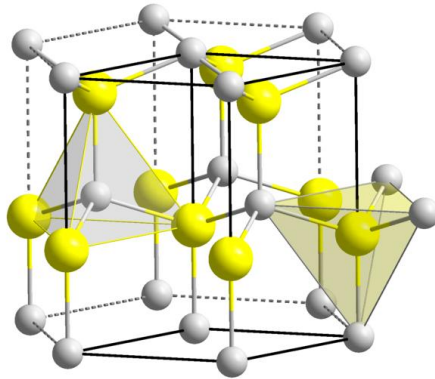


Figura 72.-Estructura Wurtzita ZnO.  Zinc,  Oxígeno.

La estructura Wurtzita es la más estable para el ZnO. Además le garantiza propiedades que hacen del ZnO un material atractivo para un amplio rango de aplicaciones tecnológicas.

Este compuesto es un semiconductor con banda de energía prohibida directa y anchura de 3'3eV. En estudios sobre la estructura electrónica para el ZnO (ver figura 73 y 74) puede verse una banda de Valencia entre -6 eV y el nivel de Fermi, constituida básicamente por los electrones 3d-Zn, 2p-O y una

contribución más pequeña de 4s-Zn. La región entre -6eV y -4eV está dominada por los electrones 3d-Zn según se deduce del número de picos asociado a una mayor densidad de estados. La región anteriormente descrita se presenta en la estructura de bandas como intervalos aproximadamente planos indicativos de estados localizados. La región por encima del nivel de Fermi tendría la misma composición de orbitales que la región anterior pero con una menor contribución de cada tipo individual. Así pues de este análisis se infiere que los electrones s-Zn, d-Zn y p-O son los responsables de la conducción eléctrica en el compuesto ZnO en estructura wurtzita [73].

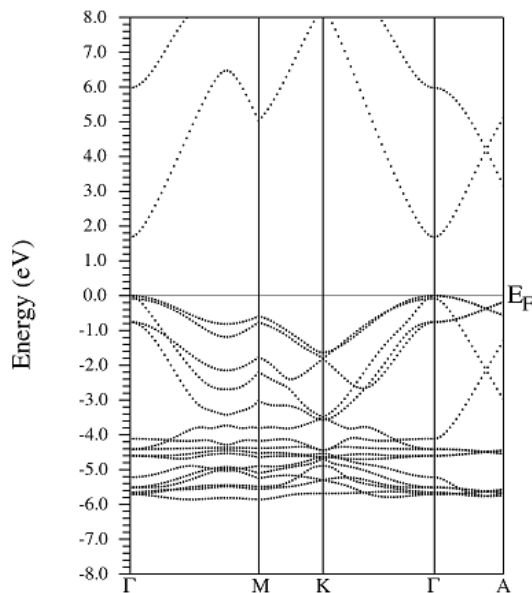


Figura 73.-Estructura de bandas del ZnO en la fase Wurtzita en el volumen de equilibrio [73].

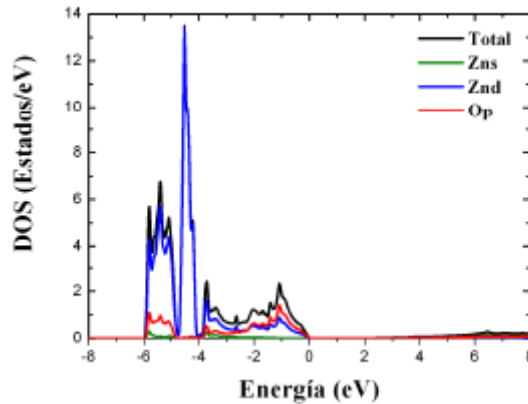


Figura 74.- Densidad de estados total y parcial del ZnO en la estructura wurtzita en el volumen de equilibrio [73].

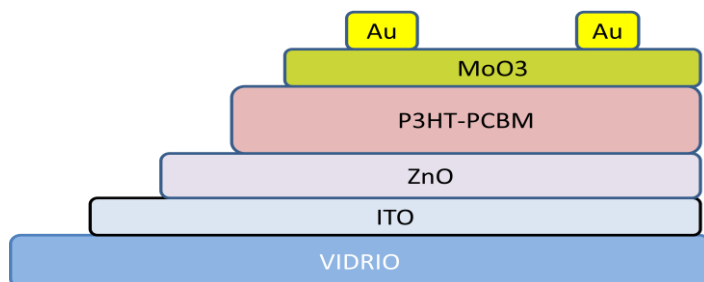
Estas propiedades electrónicas hacen que el ZnO sea un material susceptible de convertirse en un buen transportador de cargas para dispositivos optoelectrónicos.

Uno de los métodos más difundidos para el crecimiento de ZnO con estructura de wurtzita es la electrodeposición química. Como se explicó en el apartado 2.2.2, la electrodeposición química se basa en la generación de reacciones químicas a partir de energía eléctrica externa.

A continuación se detalla el estudio exhaustivo, realizado a lo largo de la investigación, con el fin de comprender la cinética y mecanismos de crecimiento electroquímicos del ZnO. En una primera instancia hemos realizado el estudio de crecimiento de ZnO sobre sustratos de ITO (Indium Tin Oxide) óxido conductor transparente, empleado como contacto delantero en la mayoría de dispositivos optoelectrónicos que se investigan y desarrollan en la actualidad, y base de las

conclusiones generales que luego se verificarán para el sustrato objeto de esta tesis.

En una primera aproximación, se pretende llegar a configurar una primera célula solar con la siguiente geometría:



*Figura 75.- Célula solar híbrida sobre sustrato de vidrio.*

De esta forma, dado que el vidrio y el ITO, no presentan irregularidades superficiales, puede realizarse un estudio completo de la electrodeposición del ZnO sin que existan variables externas al mismo que condicionen alguno de los factores del estudio electroquímico.

Así, una vez se haya optimizado el crecimiento del ZnO por vía electroquímica y habiendo dispuesto sobre el mismo el resto de capas que configuran la célula, asegurándonos que cumple con su funcionalidad, es decir que la célula presenta generación de fotocorriente, se extrapolará el estudio al sustrato cerámico.



### **3.4.1.-Electrodeposición de ZnO sobre ITO.**

#### **3.4.1.1.-ITO. Óxido de Indio y Estaño.**

El ITO es una solución sólida de Óxido de Indio (III) ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y Óxido de Estaño (IV) ( $\text{SnO}_2$ ), normalmente 90% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y 10% de  $\text{SnO}_2$  en peso. Es un óxido conductor y transparente en capas finas del mismo (10-100nm), y para mayores espesores tiene un color que pasa desde amarillo a gris cuando se aumenta el espesor de la capa de óxido.

Debido a sus dos principales características: la transparencia y la conductividad eléctrica se ha convertido en los últimos años en uno de los óxidos conductores más utilizado en las nuevas aplicaciones tecnológicas. Debiendo de encontrar un equilibrio entre ambas propiedades según la aplicación a la que vaya a ser dedicado. Ya que lógicamente al aumentar el espesor se mejoraran las propiedades de conductividad eléctrica pero se perderá transparencia óptica, y viceversa.

Las técnicas más comunes de deposición de ITO son aquellas que permiten generar láminas delgadas, como evaporación por haz de electrones, deposición física de vapor o deposición por sputtering [74].

En el caso que se presenta, el ITO será empleado como óxido conductor transparente actuando como contacto trasero de una célula solar híbrida, así pues cabe destacar algunas de las propiedades espectrales del material. Así, el ITO es un material semiconductor tipo n altamente dopado, con un alto valor energético de banda prohibida o bandgap. Debido al alto bandgap es casi transparente en la parte visible del espectro. En el ultravioleta, es opaco a causa de la absorción de banda a



banda. En el infrarrojo cercano, es también opaco debido a la absorción libre de las cargas [74].

### 3.4.1.2.-Condiciones de trabajo electroquímicas.

En apartados anteriores se profundizó en cómo se producen las reacciones electroquímicas, y en los sistemas de trabajo de tres electrodos, que se emplean para ellas.

Particularizando para la electrodeposición de ZnO sobre ITO, el sistema de trabajo puede describirse como:

- ✓ Fuente de iones  $Zn^{+2}$ : Electrolito rico en iones  $Zn^{+2}$ . Se empleó una disolución de  $ZnCl_2$   $5 \cdot 10^{-3}M$  con  $KCl$   $0,1M$ , esta última especie química mejora la conductividad eléctrica del electrolito, favoreciendo la movilidad de cargas en el seno de la disolución.
- ✓ Fuente de  $O_2$ : El exceso de  $O_2$  en el electrolito garantiza que tenga lugar la oxidación total del  $Zn^{+2}$  dando lugar a  $ZnO$  y no a  $Zn(OH)_n$ . Por ello es muy importante que el  $O_2$  disuelto en el electrolito se mantenga en exceso durante todo el proceso de deposición del  $ZnO$ . Así el  $O_2$  se suministra vía gaseosa, haciéndolo borbotear en el seno de la disolución.
- ✓ Electrodo de trabajo: Vidrio con ITO cuya resistividad a temperatura ambiente es de  $10\Omega/cm^2$ , para los sustratos utilizados en la experimentación.
- ✓ Electrodo auxiliar o contra electrodo: Chapa de Platino, material noble que no entra en juego en la reacción de transferencia de masa pero sí en las reacciones de transferencia de carga.
- ✓ Electrodo de referencia: Electrodo de  $Ag/AgCl$  en  $3M$  de  $KCl$ .





- ✓ Agitación continua del electrolito de forma que la capa límite en el electrodo de trabajo sea renovada de manera continua durante la deposición y por ende se agilice la transferencia de masa desde el seno de la disolución a la superficie electrodo.
- ✓ Temperatura de trabajo: La temperatura de trabajo óptima es de 70°C tal y como se justificará en apartados posteriores.

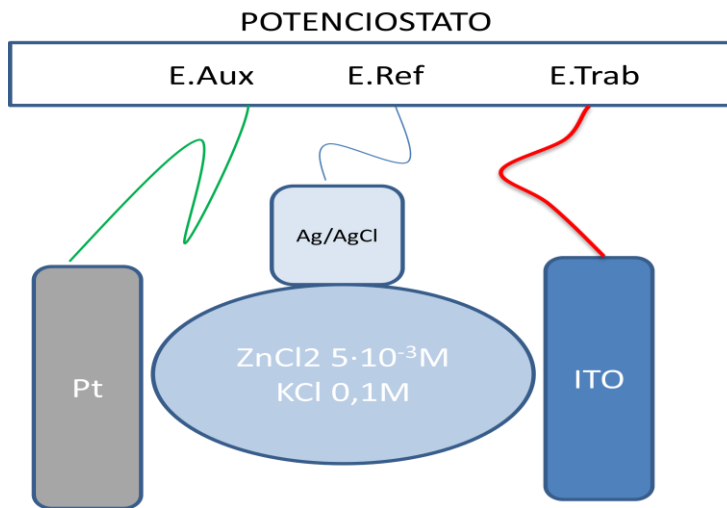
Todos los ensayos electroquímicos que han tenido lugar durante la investigación se han ejecutado en el potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N, con tarjeta integradora ADC10M, con la que se han podido registrar datos cada nanosegundo.

Las muestras comerciales de vidrio con sputtering de ITO empleadas como electrodo de trabajo y por ende sobre las que se crece el ZnO, han de limpiarse previamente a la generación de depósito sobre ellas, asegurando la ausencia de grasa y polvo en su superficie. Para ello se sigue el siguiente protocolo de limpieza de sustratos:

- 1.-Limpieza con agua y jabón neutro en ultrasonidos durante 10 minutos.
- 2.-Eliminación de restos de jabón y grasa con agua destilada en ultrasonidos durante 10 minutos.
- 3.-Limpieza con Isopropanol durante 10 minutos en ultrasonidos.
- 4.-Secado con N<sub>2</sub>.

### 3.4.1.3.-Ensayos electroquímicos.

Teniendo claras las condiciones de trabajo parece lógico comenzar a identificar el sistema electroquímico que se ha desarrollado y que sigue el siguiente esquema.

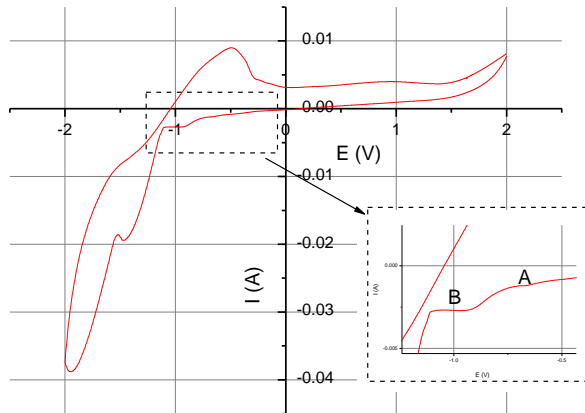


*Figura 76.-Sistema de trabajo electroquímico.*

Así, la primera caracterización del sistema electroquímico pasa por la identificación de las reacciones químicas que en él tienen lugar, es decir, que ocurre en nuestro sistema químico al aplicar sobre él una diferencia de potencial.

Dicha caracterización puede realizarse aplicando un barrido de potencial sobre el sistema de forma que se hace pasar el sistema desde su estado reducido a su estado oxidado, tomando como especie química de interés el ión  $Zn^{+2}$ , de esta manera mediante la lectura de la corriente neta que circula por el sistema se podrán identificar los procesos farádicos y no farádicos que tienen lugar en él. A estas curvas E-I se las conoce

con el nombre de voltametría cíclica (CV). Se presenta a continuación la CV a temperatura de trabajo de  $70 \pm 1^\circ\text{C}$ , realizada con un paso de  $0,1\text{V/s}$ .



*Figura 77.-Ciclovoltametría  $\text{ZnCl}_2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{KCl } 0,1\text{M}$ , a  $0,1\text{V/s}$  y  $70^\circ\text{C}$ . Siendo A y B procesos no farádicos.*

Como puede verse en la figura, al hacer una CV, se identifican claramente los procesos de reducción y oxidación, viendo en este último como existen diferentes procesos no farádicos en los que para un determinado intervalo de potencial la corriente se mantiene constante, por ende, una transferencia de masa.

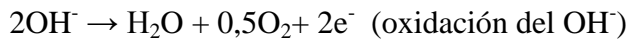
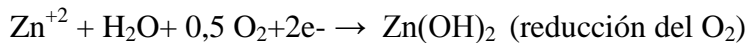
Intentemos entender esto mejor. Nuestro sistema se compone por diferentes iones y especies químicas como son:  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+1}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{O}_2$ . Si analizamos cada una de ellas en profundidad vemos que:

- ✓ Los iones  $\text{K}^{+1}$  y los iones  $\text{Cl}^{-1}$ , son iones que principalmente afectan a la conductividad del electrolito, son iones que proceden de bases y o ácidos fuertes y que por tanto tienden a mantenerse de forma disociada en



presencia de un medio acuoso como es el caso. Por lo tanto, no entraran a formar parte de manera activa en las reacciones químicas que se produzcan.

- ✓ Los iones  $Zn^{+2}$  son aquellos que tendrán que reaccionar con el  $O_2$  procedente de la disolución para formar el ZnO deseado. Si lo analizamos en detalle vemos que el  $Zn^{+2}$  reacciona con los productos o reactivos procedentes de las reacciones redox que tienen lugar en el sistema electroquímico.
- ✓ El  $H_2O$ , y el  $O_2$  son los reactivos de las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en el sistema electroquímico, en medio básico. Siendo las reacciones de reducción y de oxidación:



Por qué se tiene la certeza de que son estas reacciones redox las que tienen lugar radica en el hecho de verificar los estados de oxidación de cada una de las especies que intervienen en el proceso. Así:

- El ión  $Zn^{+2}$ , mantiene su estado de oxidación +2, antes y después de que tenga lugar el proceso de transferencia de carga. Por lo que no es la especie que se oxida o se reduce y por ende no forma parte del par redox. Sin embargo, es una especie de vital importancia en el sistema pues es el ión encargado de reaccionar con los productos de la



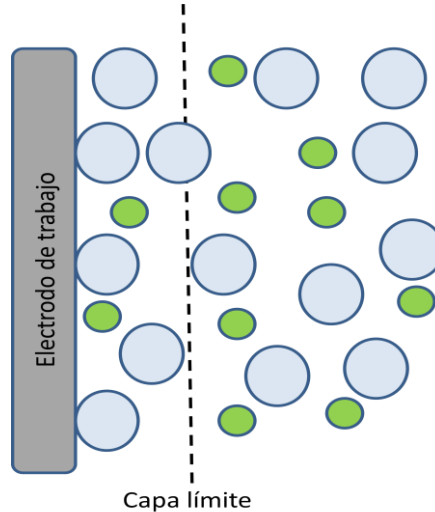
semirreacción de reducción redox para formar el depósito deseado.

- El  $O_2$ , pasa de estar en estado de oxidación fundamental o cero a estar formando parte del ZnO generado y por tanto a su estado de oxidación +2, y por ende la ganancia de electrones hace que sea esta la especie que se reduce.
- Si el  $O_2$  se reduce, ha de existir otra especie en el medio que se oxide, y al trabajar en medio acuoso y a pH básico (6,6) no puede ser otra que los iones hidroxilos u  $OH^-$ , de esta manera el oxígeno pasa de su estado de oxidación -1 a su estado fundamental o cero, y por ende pierde un electrón, o lo que es lo mismo se oxida.

Del análisis, se puede extraer, que si analizamos la rama de la CV perteneciente a la reducción de la especie electroquímicamente activa, se deberían de poder distinguir dos procesos no farádicos, correspondientes a cada una de las semireacciones de reducción que se pueden producir. Y el hecho de que sean no farádicos se debe a que el proceso, según hemos analizado, se dará según el siguiente mecanismo:

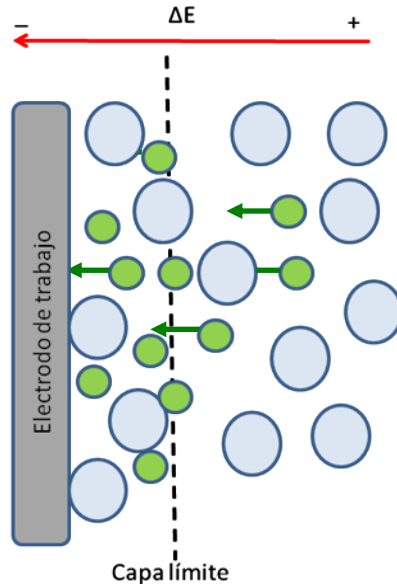
- A. Etapa de transporte: En un primer momento, incluso antes de tener cerrado el circuito, los iones de todas las especies químicas se dispondrán según sean termodinámicamente estables. Fijándonos solo en las especies de interés (oxígeno y zinc) y suponiendo gráficamente la ausencia de las demás, se tendría

un sistema como el mostrado en la figura siguiente:



*Figura 78.- Equilibrio termodinámico de las especies activas en el sistema electroquímico estudiado (●  $Zn^{+2}$ , ○  $O_2$ )*

Ahora bien, una vez se cierra el circuito y se aplica una diferencia de potencial tal que en el electrodo de trabajo tiene lugar la semirreacción de reducción, en primera instancia ha de producirse el movimiento de las especies iónicas que se verán atraídas por la carga negativa del electrodo en este caso, así, tal y como muestra la siguiente figura, las moléculas de  $O_2$  se consumirían en el electrodo de trabajo dando lugar a una especie activa que reaccionaría con los iones  $Zn^{+2}$  que se verían atraídos por la carga negativa del electrodo:



*Figura 79.-Representación de etapa de transporte de iones desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo (●  $Zn^{+2}$ , ○  $O_2$ ).*

- B. Etapa de Adsorción y transferencia de carga: En esta etapa los iones electroquímicamente activos, es decir los que forman parte de las semirreacciones redox del sistema, se adhieren a la superficie del electrodo y se produce entonces la transferencia de carga, y con ella la semirreacción en cuestión. En el caso de estudio, la semirreacción de reducción es la del  $O_2$ , el cual se adhiere a la superficie del electrodo y forma un intermedio de reacción.

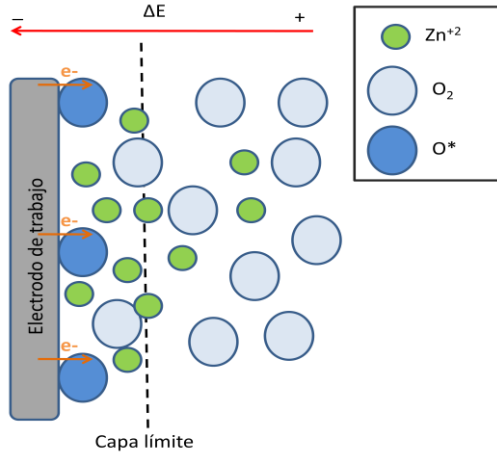


Figura 80.-Representación de proceso de adhesión y transferencia de carga.

- C. Reacción de transferencia de masa: La reacción de transferencia de masa, es la que tiene lugar entre el intermedio de reacción generado en la reacción de transferencia de carga,  $O^*$ , con los iones  $Zn^{+2}$  que se ven atraídos por la carga superficial negativa del electrodo del trabajo. Esta reacción de transferencia de masa, constituye lo que se conoce como un proceso electroquímico no farádico pues se produce para un intervalo de diferencia de potencial en el que no existe una variación de la corriente, manteniéndose esta constante. Cabe destacar, el hecho del significado de esta afirmación, que la corriente del circuito no varíe para un intervalo de potencial no significa que la corriente neta que pase por el circuito sea nula.

En la siguiente figura se ha esquematizado esta etapa, para cada uno de los procesos de



transferencia que pueden tener lugar dependiendo el potencial de trabajo:

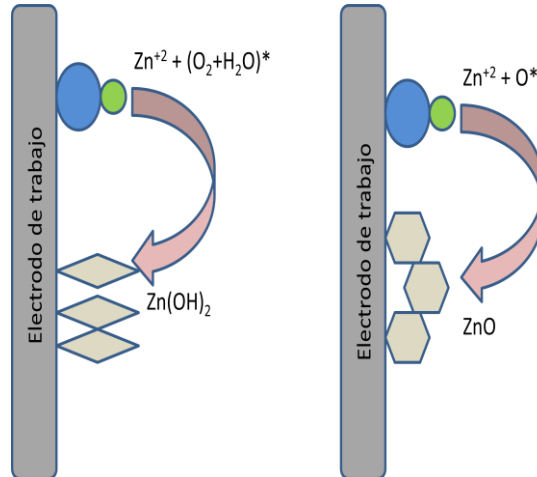


Figura 81.- Esquema de la etapa de transferencia de masa.

Realizando ahora un análisis de CV realizadas en el sistema electroquímico presentado, a diferentes temperaturas, se puede verificar si las hipótesis formuladas de los mecanismos de reacción y especies activas están en lo cierto. Por ello se realizaron CV a 30, 40, 50, 60, 70 y 80° C a un paso de 0,1V/s. Se presenta a continuación una gráfica donde se puede ver únicamente la rama correspondiente a la semirreacción de reducción de cada uno de los ensayos.

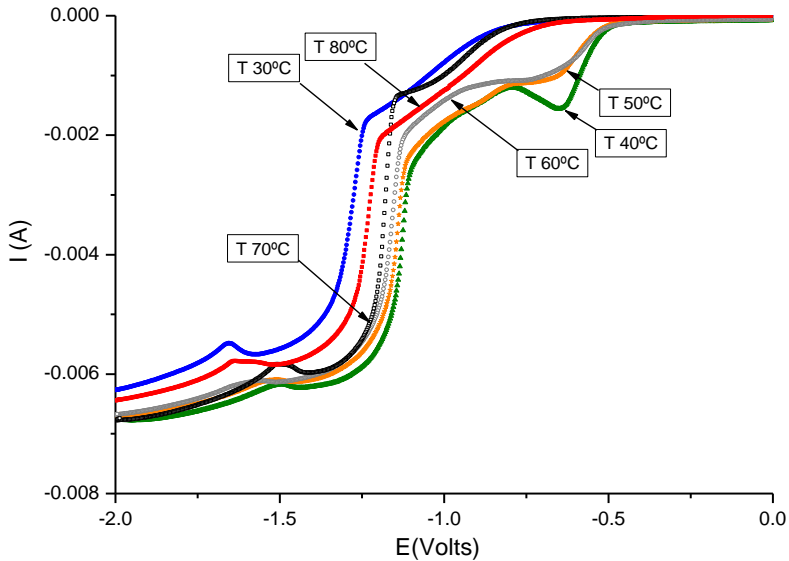
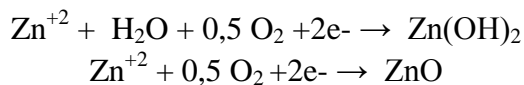


Figura 82.-Rama de reducción de las CV realizadas a diferentes  $T$ , para el sistema  $ZnCl_2 5 \cdot 10^{-3} M$ ,  $KCl 0,1 M$

Las hipótesis formuladas serían ciertas si en cada una de estas curvas pudieran distinguirse claramente los dos procesos no farádicos correspondientes a las reacciones:



Es decir, deben existir en cada una de las curvas dos intervalos de Potencial para los cuales el incremento de corriente sea nulo, o bien, la corriente se mantenga constante. Este hecho implicará que se está dando el paso de "C" descrito en el mecanismo de reacción.



Como puede verse en el gráfico anterior, sí que existen dos procesos no farádicos para cada una de las temperaturas estudiadas, se muestran los potenciales a los que tienen lugar en la siguiente tabla:

**Tabla 3.- Potenciales de reacción para las reacciones de formación de Zn(OH)<sub>2</sub> y ZnO**

T(°C)	E(Zn(OH) <sub>2</sub> ) (V)	E(ZnO)(V)
30	-0.8	-1.2
40	-0.55	-1.2
50	-0.55	-1.1
60	-0.8	-1.1
70	-0.7	-1
80	-0.8	-1.05

Como puede extraerse de la tabla, los potenciales de reacción no son iguales para las diferentes temperaturas de trabajo, esto es debido a que la temperatura es una de las variables de trabajo más importante, como se puede extraer de la ecuación de Arrhenius [54]:

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad Ec .3.1$$

Siendo:

-k(T): Constante cinética (dependiente de la temperatura)

-A: Factor de frecuencia.

-E<sub>a</sub>: Energía de activación, expresada en J/mol.

-R: Constante universal de los gases, siendo su valor 8,3143 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

-T: Temperatura absoluta (K)



Como verifica esta ecuación, la velocidad de reacción depende directamente de la temperatura a la que se encuentre el sistema de trabajo. Ahora bien, la ecuación de Arrhenius se emplea en sistemas gobernados por las leyes de la termodinámica y en el caso de estudio no se tiene un sistema termodinámico, sino un sistema electroquímico en el cual las reacciones que tienen lugar se dan gracias a una diferencia de potencial aplicado desde un campo externo al sistema de trabajo.

Para este tipo de sistemas, han de emplearse otras leyes y teorías científicas que tengan en cuenta la diferencia de potencial aplicado o bien la corriente o densidad de corriente que se está haciendo circular a través del sistema de trabajo.

#### *3.4.1.3.1.-Coeficiente de Difusión. Ecuación de Cottrell.*

En el presente estudio, dado que para cada temperatura de trabajo pueden darse dos sistemas de reacción diferentes que conllevan a productos de reacción diferentes, es de interés conocer para cada una de las temperaturas de trabajo cual de cada una de estas reacciones se dará con mayor facilidad, y lógicamente ello dependerá de las especies que estén más próximas a la superficie del electrodo de trabajo en el momento en el que se aplique la diferencia de potencial adecuada para cada una de las reacciones y temperatura. Así pues, la concentración de especies presentes en la superficie del electrodo depende de cuán rápido pueden los iones traspasar la capa límite, o lo que es lo mismo del coeficiente de difusión de cada una de estas especies.

El coeficiente de difusión de iones en un sistema electroquímico puede calcularse mediante la aplicación de la ley



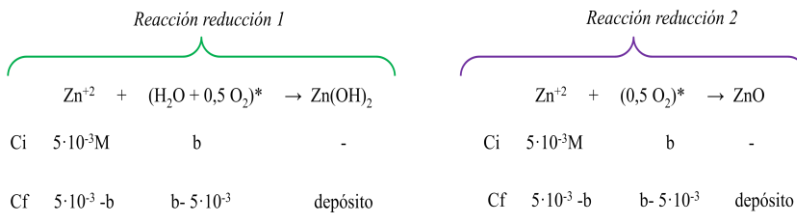
de Cottrell, la cual relaciona la densidad de corriente que circula por el electrodo de trabajo, cuando se aplica sobre este una diferencia de potencial constante, con el tiempo y el coeficiente de difusión de la especie que se va a reducir u oxidar en la superficie de electrodo. Así, para una reacción de reducción y una densidad de corriente inferior a la corriente límite del sistema, puede escribirse la ecuación de Cottrell como:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0^*}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde  $i$  es la densidad de corriente catódica,  $n$  representa el número de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday,  $D_0$  es el coeficiente de difusión de la especie que se va a reducir, y  $C_0^*$  es la concentración en el seno de la disolución de la especie que se va a reducir.

Cabe destacar que para el sistema estudiado, y tal y como se ha explicado y deducido con anterioridad, la especie química que se va a reducir es el  $O_2$ , y por lo tanto la  $C_0^*$  debería de ser la concentración en el seno de la disolución de dicha especie. Pero analizando el sistema con mayor rigurosidad, planteemos lo siguiente. La concentración de  $O_2$  es la concentración máxima de saturación que permite la termodinámica del sistema, además es un invariante con el tiempo puesto que durante el experimento el aporte de  $O_2$  a la disolución es continuo, por lo tanto, la concentración del mismo en la superficie del electrodo será siempre la misma y estará en consonancia con las leyes de la transferencia de masa entre el seno de la disolución y el interior de la capa límite. Sin embargo, para obtener el producto deseado, un proceso no farádico ha de tener lugar, y esto tal y

como se ha expuesto con anterioridad no es más que una reacción química entre el intermedio de reacción producido en la semireacción de reducción y los iones  $Zn^{+2}$ , los cuales están en el seno de la disolución en menor proporción que el oxígeno, pero estudiemos esto de manera más concreta. Las reacciones químicas y equilibrios de reacción que tienen lugar son los siguientes:



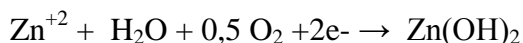
Donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones inicial y final de cada una de las especies respectivamente, y  $b$  indica la concentración de la especie que se va a reducir en cada una de las reacciones, pudiendo calcular esta como la suma de  $OH^-$  procedentes de la disolución más el aporte de  $O_2$  a la misma hasta su saturación. Del hecho de que la disolución este saturada deviene el motivo por el cual la  $[O_2] > [Zn^{+2}]$  y por tanto  $b > 5 \cdot 10^{-3} M$ . Este hecho implica que aunque las semirreacciones de reducción se den en la superficie del electrodo, las reacciones químicas de formación de  $Zn(OH)_2$  y  $ZnO$  únicamente se darán si el  $Zn^{+2}$  está presente en suficiente estequiometría química para que la reacción tenga lugar. Es por ello que la especie limitante del proceso es el  $Zn^{+2}$ , y dado que la estequiometría de las reacciones de transferencia de masa es de 1:1, la concentración  $C_0^*$  que se tendrá en cuenta en los cálculos del coeficiente de difusión será la concentración del  $Zn^{+2}$ , que equivale a la concentración de  $O_2$  que entra en juego en los procesos no farádicos que tienen lugar.



Así, si para cada una de las temperaturas se realiza un ensayo potencioestático a los potenciales de reacción extraídos para cada una de los procesos no farádicos que tienen lugar en el sistema, y que fueron mostrados con anterioridad en la tabla 3. Extrayendo los datos de densidad de corriente frente al tiempo, se podrá graficar  $i = f(t^{-1/2})$ , el cual deberá ser una recta, según la ecuación de Cottrell, en el momento en el que la capa de difusión obtiene su máxima dimensión.

Se presentan a continuación los datos obtenidos mediante la aplicación de diferencias de potencial durante 20s, y sus ajustes lineales según la ecuación de Cottrell para cada temperatura estudiada. Las diferencias de potencial aplicadas son las mostradas en la tabla 3 para cada una de las reacciones.

a) Reacción de formación de hidróxidos:



Si aplicamos para cada temperatura de trabajo  $E(\text{Zn}(\text{OH})_2)$  durante 20 segundos, obtenemos las curvas  $i$  vs  $t$  características del sistema a partir de las cuales se realizan los ajustes matemáticos para obtener la correlación de Cottrell de cada una de ellas.

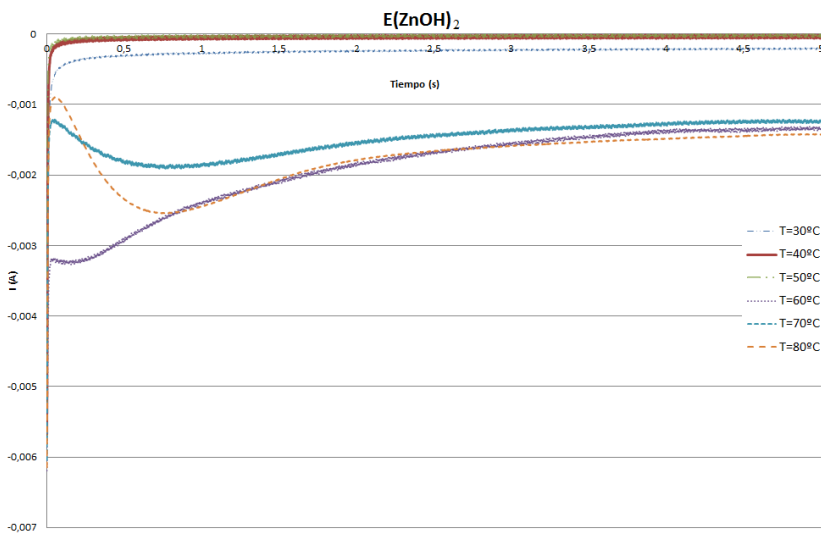


Figura 83.-Pulsos de potencial aplicados a  $E(\text{Zn(OH)}_2)$  a las diferentes  $T$  de trabajo.

Representando ahora, la densidad de corriente frente a la inversa de la raíz cuadrada del tiempo, para cada una de las temperaturas de trabajo, obtendremos un recta de pendiente en el origen cero y cuya pendiente vendrá dada por la ecuación de Cottrell siendo:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C_0^*}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \xrightarrow{\text{graficando}} i \text{ vs } t^{1/2} \xrightarrow{\text{pendiente}} \frac{n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C_0^*}{\pi^{1/2}} \quad \text{Ec.3.3}$$

Dónde:

- $n = 2$
- $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$





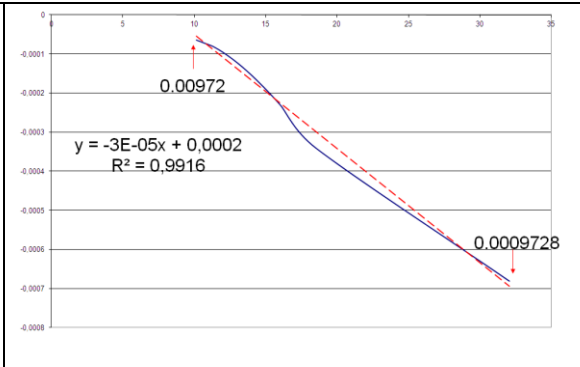
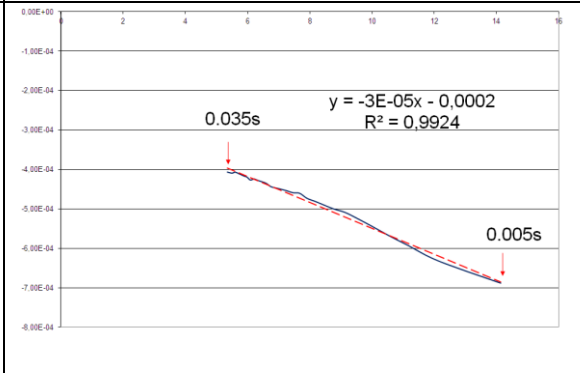
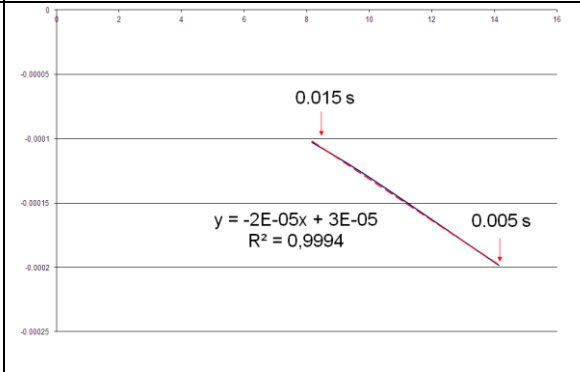
Así, de la pendiente de cada uno de los ajustes lineales, se podrá extraer el coeficiente de Difusión en ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) para cada una de las temperaturas de trabajo.

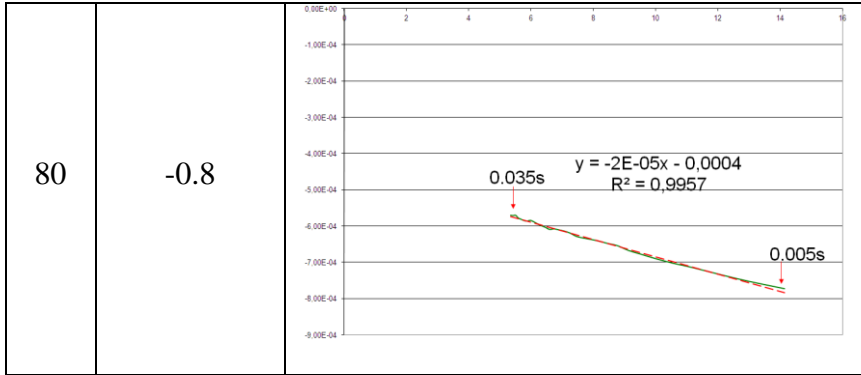
A continuación se muestran gráficamente dichos ajustes en los que se representa en el eje de ordenadas la densidad de corriente  $i$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) y en el eje de abcisas  $1/t^{1/2}$  ( $\text{s}^{-1/2}$ )

**Tabla 4.- Correlación gráfica de Cottrell para el pulso de potencial aplicado a  $\text{E}(\text{Zn}(\text{OH})_2)$  para cada T estudiada.**

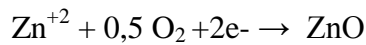
T (°C)	E(Zn(OH) <sub>2</sub> )	Correlación Cottrell
30	-0.8	
40	-0.55	



50	-0.55	 <p><math>y = -3E-05x + 0,0002</math> <math>R^2 = 0,9916</math></p> <p>0.00972</p> <p>0.0009728</p>
60	-0.8	 <p><math>y = -3E-05x - 0,0002</math> <math>R^2 = 0,9924</math></p> <p>0.035s</p> <p>0.005s</p>
70	-0.7	 <p><math>y = -2E-05x + 3E-05</math> <math>R^2 = 0,9994</math></p> <p>0.015 s</p> <p>0.005 s</p>



Reacción de formación de óxido:



Si aplicamos para cada temperatura de trabajo E(ZnO) durante 20 segundos, obtenemos las curvas  $i$  vs  $t$  características del sistema

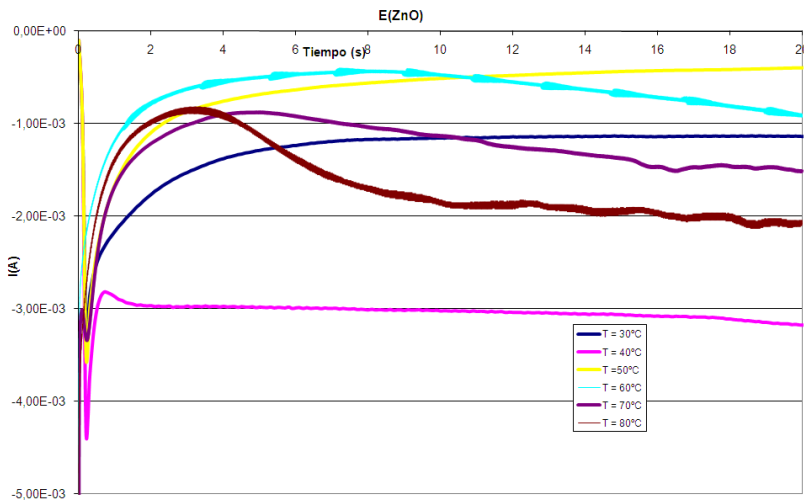


Figura 90.-Pulsos de potencial aplicados a E(ZnO) a las diferentes T de trabajo.



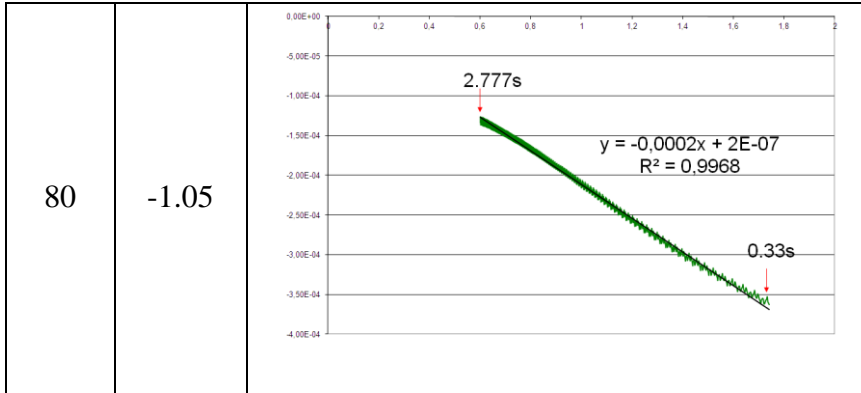
A partir de estas curvas se realizan los ajustes matemáticos para obtener la correlación de Cottrell de cada una de ellas, llegando a los ajustes lineales que se muestran a continuación, se representa en el eje de ordenadas la densidad de corriente  $i$  (A/cm<sup>2</sup>) y en el eje de abcisas  $1/t^{1/2}$  (s<sup>-1/2</sup>):

**Tabla 5.-Correlación gráfica de Cottrell para el pulso de potencial aplicado a E(ZnO) para cada T estudiada**

T (°C)	E(ZnO)	Correlación Cottrell
30	-1.2	<p>0.0068s</p> <p><math>y = -1E-05x - 0,0006</math> <math>R^2 = 0,9853</math></p> <p>0.0029s</p>
40	-1.2	<p>0.039s</p> <p><math>y = -6E-06x - 0,0007</math> <math>R^2 = 0,9856</math></p> <p>0.00097s</p>



50	-1.1	<p><math>y = -7E-06x - 0,0006</math> <math>R^2 = 0,9655</math></p> <p>0,027s</p> <p>0,00097s</p>
60	-1.1	<p><math>y = -0,0002x + 1E-05</math> <math>R^2 = 0,9951</math></p> <p>4 s</p> <p>0,33 s</p>
70	-1	<p><math>y = -2E-05x - 0,0003</math> <math>R^2 = 0,9901</math></p> <p>0,035 s</p> <p>0,005 s</p>



Al igual que para la reacción de hidróxidos, de la pendiente de cada uno de estos ajustes puede obtenerse el coeficiente de difusión:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C_0^*}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \xrightarrow{\text{representando}} i \text{ vs } t^{1/2} \xrightarrow{\text{pendiente}} \frac{n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C_0^*}{\pi^{1/2}}$$

Ec. 3.4

Dónde:

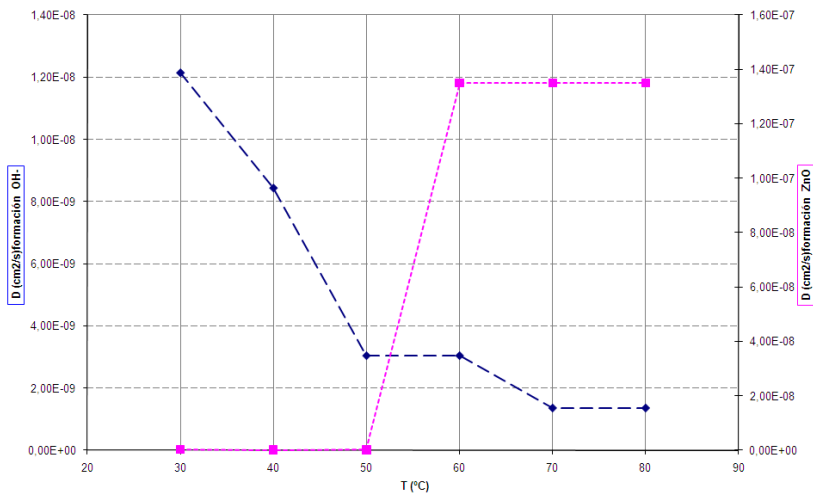
- $n = 2$
- $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Así, aplicando los ajustes a cada uno de los ensayos se obtiene:

**Tabla 6.- Coeficientes de Difusión calculados experimentalmente mediante la ecuación de Cottrell.**

T (°C)	D (cm <sup>2</sup> /s)	
	Zn <sup>+2</sup> + (H <sub>2</sub> O + 0,5O <sub>2</sub> )* → Zn(OH) <sub>2</sub>	Zn <sup>+2</sup> + (0,5O <sub>2</sub> )* → ZnO
30	1,214E-08	3,374E-10
40	8,434E-09	1,214E-10
50	3,036E-09	1,653E-10
60	3,036E-09	1,349E-07
70	1,349E-09	1,349E-07
80	1,349E-09	1,349E-07

Gráficamente:



*Figura 91.- Coeficientes de Difusión calculados experimentalmente mediante la ecuación de Cottrell.*

De los coeficientes de Difusión calculados de forma experimental puede extraerse el siguiente análisis. Se comprueba que a temperaturas por debajo de 60°C, la reacción



de formación de hidróxidos predomina sobre la reacción de formación de ZnO, consumiendo los hidroxilos los iones  $Zn^{+2}$  presentes impidiendo que estos formen ZnO, este hecho corrobora trabajos científicos previos en los que se determinaba que por debajo de los  $50^{\circ}C$  no tenía lugar la electrodeposición de ZnO ([75],[76]). Sin embargo, por encima de los  $60^{\circ}C$  la cinética de las reacciones es a la inversa, predominando al formación de ZnO sobre los hidróxidos. Es por este motivo por el que las electrodeposiciones de ZnO se realizan a temperatura de  $70^{\circ}C$ .

#### *3.4.1.3.2.-Modelos de nucleación y crecimiento.*

Además del coeficiente de difusión, existen mecanismos de reacción de nucleación y crecimiento para el caso de nanomateriales que deben aportar información de la cinética o formación de estas reacciones y por tanto de la generación de las nanocolumnas. Todavía existe cierta controversia sobre los principios básicos implicados en el modelado de estos sistemas cuando los primeros estudios experimentales en este campo se realizaron a principios del siglo XIX. En cualquier caso, existe consenso en que el electrodeposito ocurre mediante un proceso de nucleación y crecimiento, esto es, los núcleos aparecen en sitios activos del sustrato mediante algún tipo de ley de velocidad de nucleación, y después crecen mediante la incorporación de otros iones desde la disolución. Los conceptos termodinámicos básicos de la nucleación y crecimiento de cristales fueron formulados en 1878 por Gibbs. En el principio del siglo XX, estos conceptos fueron desarrollados por diferentes autores como Volmer, Kossel, Stranski, Kaischew, Becker y Döring introduciendo las aproximaciones estadística y cinética molecular [77].





El estudio de estos procesos mediante métodos electroquímicos presenta la ventaja frente a otros métodos de que se puede modificar la fuerza impulsora variando el potencial aplicado. A grandes rasgos la nucleación y crecimiento pueden clasificarse en dos tipos, según el fenómeno que los controla.

- Control por difusión: En el que el crecimiento del núcleo está limitado por la velocidad a la que el material es transportado a través de la disolución a la superficie del electrodo.
- Control interfacial o de carga pasada: En este caso la velocidad de crecimiento del núcleo está limitada a la transferencia electrónica.

El primer tipo está favorecido por bajas concentraciones y altos sobrepotenciales, mientras que el segundo ocurre trabajando con altas concentraciones y bajos sobrepotenciales. Las concentraciones utilizadas en este estudio indican que en nuestro caso tendremos control por difusión, por lo que nos centramos en este aspecto y los diferentes modelos que podemos encontrar en bibliografía, para extraer información sobre el proceso de nucleación de los datos electroquímicos.

#### 3.4.1.3.2.1.-Nucleación. Velocidad de nucleación y tipos.

Cualquiera que sea el tipo de crecimiento, siempre hay un paso previo que es la nucleación o formación de núcleos superficiales. Ya en 1955, Fleischman y Thirsk [78] presentaron la ley de velocidad de nucleación que luego ha sido ampliamente utilizada en modelos más complejos. Para obtenerla introdujeron el método de trabajar a sobrepotencial constante, en el que se aplica un potencial constante mediante un salto desde un potencial inicial en el que no se produce el proceso a estudiar, registrando la corriente que circula a lo largo



del tiempo. Estrategia que sigue utilizándose en la actualidad para obtener información sobre el proceso de nucleación.

Los transitorios de corriente y tiempo obtenidos muestran un máximo, seguido aproximadamente por un decaimiento exponencial, lo que sugiere que los núcleos se forman de acuerdo a la siguiente expresión en la que se asume una probabilidad homogénea para los sitios superficiales, en su forma diferencial o integrada [78]:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \cdot e^{-At} \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$N = N_0 \cdot (1 - e^{-At}) \quad \text{Ec. 3.6}$$

En la que  $t$  es el tiempo tomado como  $t=0$  desde que se aplicó el potencial donde se produce la nucleación,  $N$  es el número de núcleos,  $N_0$  es el número de sitios superficiales activos, esto es, el mayor número posible de núcleos que se pueden formar en la superficie y  $A$  es la constante de velocidad de nucleación, que es dependiente del potencial con unidades de  $\text{núcleo} \cdot \text{s}^{-1}$ . Observando la ley de velocidad de nucleación existen dos casos límite para tiempos cortos.

El primero, para valores grandes de la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ) es la llamada *nucleación instantánea* y supondría que todos los núcleos se formarían a la vez y de forma instantánea una vez realizado el salto de potencial. Sobre la ecuación de la ley de velocidad supone:

$$N \cong N_0 \quad \text{Ec. 3.7}$$

El segundo, la llamada *nucleación progresiva*, ocurre para valores pequeños de la constante de velocidad de nucleación, y supone que el número de núcleos ( $N$ ) varía con el



tiempo, formándose nuevos núcleos a lo largo del tiempo y teniendo núcleos de diferente tamaño. Sobre la ecuación de la ley de velocidad y realizando aproximación lineal del término exponencial ( $-e^{-At} \cong (1 - At)$ ) se obtiene:

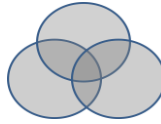
$$N = A \cdot N_0 \cdot t \quad \text{Ec. 3.8}$$

A partir de la definición de estos dos tipos de nucleación, se puede observar que puesto que la constante de velocidad de nucleación es dependiente del potencial aplicado podemos utilizando las condiciones adecuadas preparar depósitos con núcleos de un mismo tamaño (nucleación instantánea) o distintos tamaños (nucleación progresiva) según las características deseadas o necesarias para la aplicación a la que posteriormente queramos destinar el depósito.

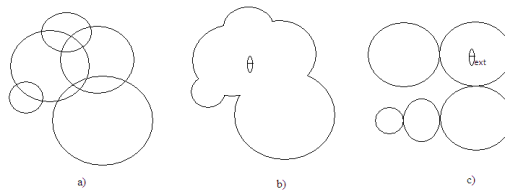
En bibliografía se puede encontrar algún trabajo como el de S. Fletcher et all, [79] que critica el uso de la ley de nucleación expuesta anteriormente puesto que desde su punto de vista no es realista. En un electrodo real puede existir un intervalo amplio de energías interfaciales de Gibbs y por lo tanto la velocidad de nucleación podría variar incluso en varios órdenes de magnitud en diferentes lugares del electrodo y además no se están considerando los efectos transitorios producidos por un cambio rápido de potencial. El autor recomienda un método basado en experimentos en microelectrodos para determinar la corriente debida a un único núcleo, y luego a partir de la corriente general de un grupo de núcleos obtener por deconvolución el número de núcleos como función del tiempo. Esta ley es la utilizada en los modelos de tratamiento de datos que luego se describirán.

### 3.4.1.3.2.2.-Crecimiento de los núcleos.

Se pueden distinguir durante el crecimiento de los núcleos dos regímenes [80]. A tiempos bajos podemos asumir que cada núcleo crece independientemente de los demás, pero conforme transcurre el tiempo hay que tener en cuenta el efecto de solapamiento de las zonas de difusión de iones alrededor de los núcleos en crecimiento. El resultado de este solapamiento es el desarrollo de distribuciones de concentración y sobrepotencial en los alrededores de los núcleos en crecimiento. Las zonas de solapamiento son zonas tanto de concentración reducida de iones como de velocidad de nucleación, como se puede ver en la siguiente figura. Los núcleos no pueden crecer libremente en todas las direcciones puesto que llega un momento en el que colisionan.



*Figura 92.-Solapamiento de zonas de difusión de núcleos cilíndricos creciendo en superficie. Las zonas grises indican solapamiento doble y la más oscura solapamiento triple.*



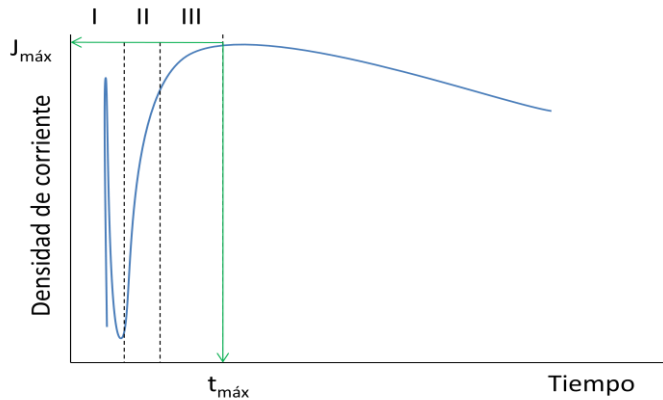
*Figura 93.- Representación de la solución aportada por el Teorema de Avrami. La figura muestra como es el solapamiento de alimentación de núcleos (a), con un área real (b) y la corrección con el área extendida (c).*



Aunque el proceso de nucleación ocurre en el plano de la superficie, el crecimiento del núcleo y difusión de los iones que se incorporan al núcleo ocurren en/hacia el seno del electrolito (excepto en el caso de depósitos bidimensionales). Lo anterior es un problema intermedio entre dos y tres dimensiones, que resulta difícil de analizar matemáticamente. La forma de resolver este problema ha sido considerar la difusión tridimensional a núcleos tridimensionales, cualquiera que sea su geometría, y expresarla como un área equivalente plana y con difusión lineal. El problema de solapamiento de zonas de alimentación de los núcleos se reduce así a un problema bidimensional, que se puede abordar mediante el teorema de Avrami [81], el cual expresa:

$$\theta = 1 - e^{-\theta_{ext}} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Donde  $\theta$  es el área en el que el núcleo puede aparecer y  $\theta_{ext}$  es el “área extendida”, teóricamente la fracción de área  $\theta$  si se ignora el solapamiento. En la siguiente figura se ilustra de manera gráfica lo que implica este teorema, donde se puede observar como es el comportamiento de la densidad de corriente en cada uno de los instantes  $t$  del experimento, siendo el área  $\theta$  y  $\theta_{ext}$  diferentes en cada uno de estos instantes, así pues, puede relacionarse de forma gráfica el área de nucleación con la densidad de corriente, tal y como muestra el gráfico a continuación.



*Figura 94.- Respuesta transitoria tras un salto potencioestático de la densidad de corriente vs. Tiempo incluyendo el efecto de solapamiento de los núcleos.*

En la figura 94, se muestra la respuesta de la densidad de corriente con el tiempo tras un salto potencioestático. Esta respuesta puede ser dividida en cuatro zonas. Al principio, en la zona I, la corriente decae durante el proceso de nucleación y crecimiento. Esta es la corriente de carga de la doble capa. En la zona II la corriente aumenta. Este aumento puede ser debido al crecimiento de núcleos independientes únicamente o crecimiento de núcleos independientes y aumento simultáneo en el número de núcleos. Esta es la corriente de depósito sin efecto de solapamiento. Si la nucleación es instantánea, esta corriente aumenta linealmente con el tiempo. Si la nucleación es progresiva, la corriente aumenta con el cuadrado del tiempo. En la zona III, ocurren dos efectos contrapuestos, estos son, crecimiento de núcleos independientes y solapamiento. El resultado de estos dos efectos es un aumento inicial de la corriente alcanzando un máximo. La corriente aumenta hasta que en su crecimiento los núcleos comienzan a solaparse, llegándose a la zona IV en la que se produce un descenso de la



corriente cuando las zonas de difusión alrededor de los núcleos se solapan entre sí y los núcleos se unen, deteniéndose el crecimiento en el punto de contacto. Por ello, la corriente disminuye debido a la disminución del área efectiva del electrodo y al cambio de transferencia de masa en geometría hemisférica (en el caso de que los núcleos crezcan de forma tridimensional) a lineal.

#### 3.4.1.3.2.3.-Modelos de nucleación y crecimiento.

En bibliografía podemos encontrar varios modelos asumiendo diferentes formas geométricas para los núcleos, entre ellos los más utilizados, están los núcleos cilíndricos bidimensionales (planos), semiesféricos tridimensionales, tronco cónico y con forma piramidal truncada de cuatro caras. A partir de los datos experimentales y aplicando las expresiones de estos modelos es posible determinar la forma de los núcleos y el coeficiente de difusión de los iones, entre otros parámetros. A continuación se describen alguno de estos modelos:

##### I. MODELOS BEWICK-FLEISCHMAN-THIRSK (BFT)

Este modelo fue desarrollado en los años 60, y describe el crecimiento bidimensional de los núcleos con incorporación de átomos a la periferia de estos, teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos [82].

Este modelo considera los dos tipos de nucleación, instantánea y progresiva, antes comentados, que se describen con las siguientes ecuaciones:

$$j_{ins} = \left( \frac{2\pi n F M h N_0 k_g^2}{\rho} \right) \cdot t \cdot \exp \left( - \frac{\pi N_0 M^2 k_g^2 t^2}{\rho^2} \right) \text{ Ec. 3.10}$$



$$j_{prog} = \left( \frac{\pi n F M h A N_0 k_g^2}{\rho} \right) \cdot t^2 \cdot \exp \left( - \frac{\pi A N_0 M^2 k_g^2 t^3}{3 \rho^2} \right) \quad Ec. 3.11$$

Donde,  $N_0$  es el número de sitios superficiales activos,  $k_g$  es la constante de la velocidad de crecimiento de un núcleo,  $A$  corresponde a la constante de velocidad de nucleación ( $s^{-1}$ ),  $M$  es la masa molar y  $\rho$  la densidad del elemento que se está depositando,  $n$  es el número de electrones transferidos durante el electrodeposito,  $F$  es la constante de Faraday y  $h$  es la altura de la monocapa.

El valor de la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ( $k_g$ ) depende del potencial, y se puede modelizar mediante una expresión del tipo Butler-Volmer [83]. Para el crecimiento se tiene:

$$k_g = k_g^0 \cdot \exp \left[ - (1 - \beta) \frac{n F E}{R T} \right] \quad Ec. 3.12$$

Donde  $\beta$  es el coeficiente de transferencia.

Para determinar si el modelo BFT es aplicable para unos datos experimentales, debe de haber una dependencia lineal del logaritmo de la densidad de corriente y el tiempo a los que aparece el máximo con el potencial [84], de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\frac{\partial(\log j_{max})}{\partial E} = \frac{\partial(\log t_{max})}{\partial E} \quad Ec. 3.13$$

Utilizando los valores  $j_{max}$  y  $t_{max}$  es posible obtener expresiones teóricas adimensionales para la nucleación instantánea y progresiva [85], de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo,





para ello se representa  $j/j_{max}$  vs  $t/t_{max}$  y se compara con las curvas teóricas cuyas expresiones matemáticas son:

$$\frac{j_{ins}}{j_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t^2-t_{max}^2}{t_{max}^2}\right)\right) \quad Ec.3.14$$

$$\frac{j_{prog}}{j_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{2}{3}\left(\frac{t^3-t_{max}^3}{t_{max}^3}\right)\right) \quad Ec. 3.15$$

## II. MODELO DE ARMSTRONG-FLEISCHMANN-THIRSK (AFT)

Algo posterior al anterior, este modelo describe una nucleación tridimensional instantánea o progresiva, limitada por la incorporación de átomos al núcleo y teniendo en cuenta el solapamiento de los núcleos con forma de tronco de cono [86]. El modelo tiene en cuenta los dos tipos de crecimiento que se pueden producir (y su diferente velocidad), esto es, crecimiento paralelo a la superficie (kg) y el crecimiento perpendicular a la superficie (k'g). Las expresiones para la nucleación instantánea y progresiva son las siguientes:

$$j_{ins} = nFk'_g \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_g^2 N_0 t^2}{\rho^2}\right)\right] \quad Ec. 3.16$$

$$j_{prog} = nFk'_g \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_g^2 A N_0 t^3}{3\rho^2}\right)\right] \quad Ec. 3.17$$

Donde los parámetros fueron definidos con anterioridad.

En este modelo tras una etapa inicial en la que la corriente aumenta rápidamente, se alcanza un valor estacionario



de corriente para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva, se realiza la representación de los valores de corriente antes del valor estacionario frente a  $t^2$  y  $t^3$ , de forma, que si obtenemos dependencia lineal con  $t^2$  la nucleación es instantánea y si es con  $t^3$ , la nucleación es progresiva.

En el caso de nucleación progresiva, a partir del valor de corriente estacionario se puede obtener  $k'g$  a partir de la siguiente expresión:

$$j_{max} = \frac{nFk'g}{4} \quad Ec. 3.18$$

### III. MODELO DE SCHARIFKER-HILLS (SH)

Este modelo de los años 80, describe el crecimiento tridimensional de núcleos semiesféricos controlado por difusión esférica y teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos [87]. Este junto al modelo BFT es de los modelos más utilizados en bibliografía para el ajuste de datos experimentales. Las expresiones para la nucleación instantánea y progresiva son las siguientes:

$$j_{ins} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad Ec. 3.19$$

$$j_{prog} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{AN\pi k'Dt^2}{2}\right)\right] \quad Ec. 3.20$$

Donde  $z$  es la carga de la especie que se deposita,  $F$  es la constante e Faraday ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $c$  es la concentración de la especie en la disolución ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $N$  la densidad de núcleos ( $\text{cm}^{-2}$ )



y  $k$  y  $k'$  son constantes adimensionales del material depositado, con las siguientes expresiones:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad \text{Ec. 3.21}$$

$$k = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad \text{Ec. 3.22}$$

Donde  $M$  es la masa molecular y  $\rho$  la densidad del material depositado.

A partir de las ecuaciones anteriores es posible obtener expresiones que nos proporcionan el valor de  $j_{max}$  y  $t_{max}$ , que corresponden como antes, al valor de corriente y tiempo en los que se observa un máximo. El producto ( $j_{max}^2 \cdot t_{max}$ ), nos permite conocer el valor del coeficiente de difusión. Siendo las expresiones para la nucleación instantánea de:

$$t_{max} = \frac{1.2564}{N\pi kD} \quad \text{Ec. 3.23}$$

$$j_{max} = 0.6382zFDc\sqrt{kN} \quad \text{Ec. 3.24}$$

$$j_{max}^2 \cdot t_{max} = 0.1629(zFc)^2D \quad \text{Ec.3.25}$$

En este modelo también se han obtenido expresiones en variables adimensionales en este caso ( $j/j_{max}$ )<sup>2</sup> y ( $t/t_{max}$ ), de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo, comparando los datos experimentales a las curvas cuyas expresiones son las siguientes:

$$\left(\frac{j_{ins}}{j_{prog}}\right)^2 = \frac{1.9542}{(t/t_{max})} \cdot \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad \text{Ec. 3.26}$$

$$\left(\frac{j_{prog}}{j_{prog}}\right)^2 = \frac{1.2254}{(t/t_{max})} \cdot \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \quad Ec.3.27$$

En la práctica, es difícil obtener valores exactos de los parámetros debido a utilizar una pareja de valores determinados ( $j_{max}$  y  $t_{max}$ ) en los cálculos y la necesidad de tratar por separado los dos tipos de nucleación.

#### IV. MODELO DE SCHARIFKER-MOSTANY(SM)

Este modelo [87] es una evolución del modelo SH. En este modelo no es necesario separar los casos de nucleación instantánea y progresiva y la expresión que proporciona la evolución de la corriente con el tiempo es la siguiente:

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \left[1 - \exp\left(-N_0\pi kD \left(t - \frac{(1-\exp(-At))}{A}\right)\right)\right] \quad Ec.3.28$$

Dónde:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad Ec. 3.29$$

Y los demás parámetros han sido definidos anteriormente.

También es posible, en este modelo, obtener una ecuación adimensional:

$$\frac{j^2}{j_{max}^2} = \frac{1}{t/t_{max}} \cdot \frac{\left(1 - \exp\left[-x \frac{t}{t_{max}} + \alpha \left(1 - \exp\left(\frac{-x}{\alpha} \frac{t}{t_{max}}\right)\right)\right]\right)^2}{\left(1 - \exp\left[-x + \alpha \left(1 - \exp\left(\frac{-x}{\alpha}\right)\right)\right]\right)^2} \quad Ec. 3.30$$

Donde  $x$  y  $\alpha$  son parámetros adimensionales definidos como:



$$x = N_0 \pi D k t_{max} \quad Ec. 3.31$$

$$\alpha = \frac{N_0 \pi D k}{A} \quad Ec. 3.32$$

A partir de las ecuaciones anteriores, puede obtenerse el valor de  $D$ ,  $N_0$  y  $A$ , para ambos tipos de nucleación, mediante un ajuste por mínimos cuadrados aunque es difícil obtener valores exactos debido a que existe un intervalo de valores de  $N_0$  y  $A$  que proporcionan curvas de forma similar.

## V. MODELO DE MIRKIN-NILIV-HEERMAN-TARALLO (MNHT)

Es el modelo más reciente y exacto de los que se pueden encontrar en bibliografía ([88], [89]). En el modelo SM se calcula la fracción de superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión y se obtiene la expresión para la densidad de corriente como la difusión plana a esta fracción superficial, así que el espesor de la capa de difusión en el caso de ocurrir el solapamiento es sólo función del tiempo. Heerman y Tarallo defienden que esto es físicamente incorrecto porque ese procedimiento permite a la capa de difusión expandirse a la misma velocidad, independientemente de que se hayan generado núcleos o no. Así que el espesor de la capa de difusión debe ser función del tiempo pero también de la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ). Teniendo en cuenta todo esto las expresiones de este modelo son:

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \frac{\phi}{\theta} [1 - \exp(-N_0 \pi k D \theta t)] \quad Ec. 3.33$$

Con:



$$\theta = \left(1 - \frac{(1 - \exp(-At))}{A}\right) \quad \text{Ec. 3.34}$$

$$\emptyset = 1 - \frac{\exp(-At)}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp(\gamma^2) d\gamma \quad \text{Ec. 3.35}$$

Como se puede observar las expresiones son más complicadas que las de los otros modelos. Afortunadamente la integral de  $\emptyset$  es posible aproximarla a un polinomio [90], lo que permite calcular el término  $\theta/\emptyset$  como:

$$\frac{\theta}{\emptyset} = \frac{0.520893At - 1.206814A^{3/2}t^{3/2} + 1.185724A^2t^2 - 0.051314A^{1/2}t^{1/2}}{[At - 1 + \exp(At)] \cdot (1 - 1.206814A^{1/2}t^{1/2} + 1.185724At)}$$

Ec.3.36

Esto permite realizar el ajuste de los datos experimentales ( $N_0$ ,  $A$ ,  $D$ ) mediante mínimos cuadrados para obtener los parámetros del proceso que se está estudiando.

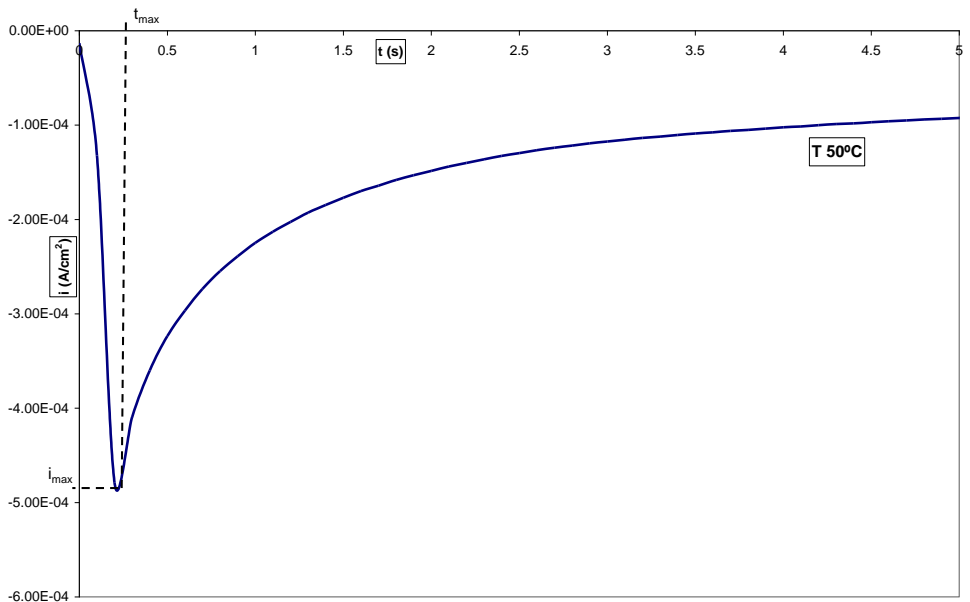
#### 3.4.1.3.2.4.-Ajuste de los modelos de nucleación con los datos experimentales.

La electrodeposición de ZnO, tal y como se comentó con anterioridad se rige fundamentalmente por la etapa de difusión de iones, además durante el proceso de nucleación se generan núcleos de crecimiento 3D, es por ello por lo que el modelo teórico que más se aproxima al comportamiento experimental de nucleación es el modelo de Scharifker and Hills.

El modelo de Scharifker & Hills (Modelo III), tal y como se expuso en el apartado anterior se basa en el hecho de transporte de iones hacia la superficie activa con geométrica semiesférica y no unidimensional.

Además si estudiamos la curva  $I$  vs  $t$  para un incremento de potencial aplicado en el sistema de trabajo (ver figura 102), se ve como la corriente catódica aumenta rápidamente a medida que aumenta la superficie de los núcleos. Este incremento también puede ser debido al efecto de borde entre los núcleos responsables de la disminución de la zona de difusión observada durante el paso de nucleación. Este comportamiento es típico en microelectrodos, para los cuales el modelo de Sacharifker & Hills es el apropiado.

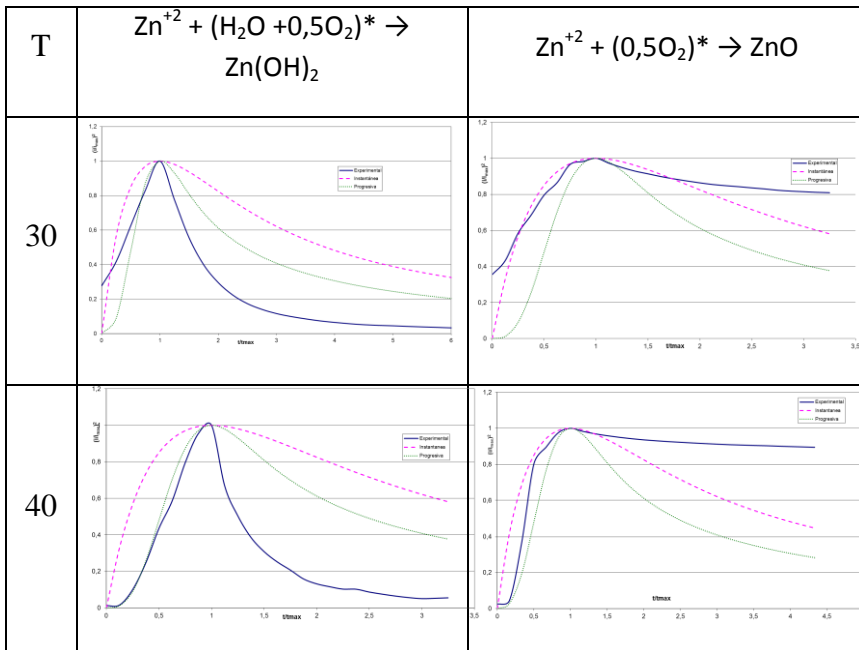
La electrodeposición de ZnO como Wurtzita genera un depósito de nanocolumnas de ZnO, las cuales se comportan como microelectrodos repartidos a lo largo de toda la superficie.



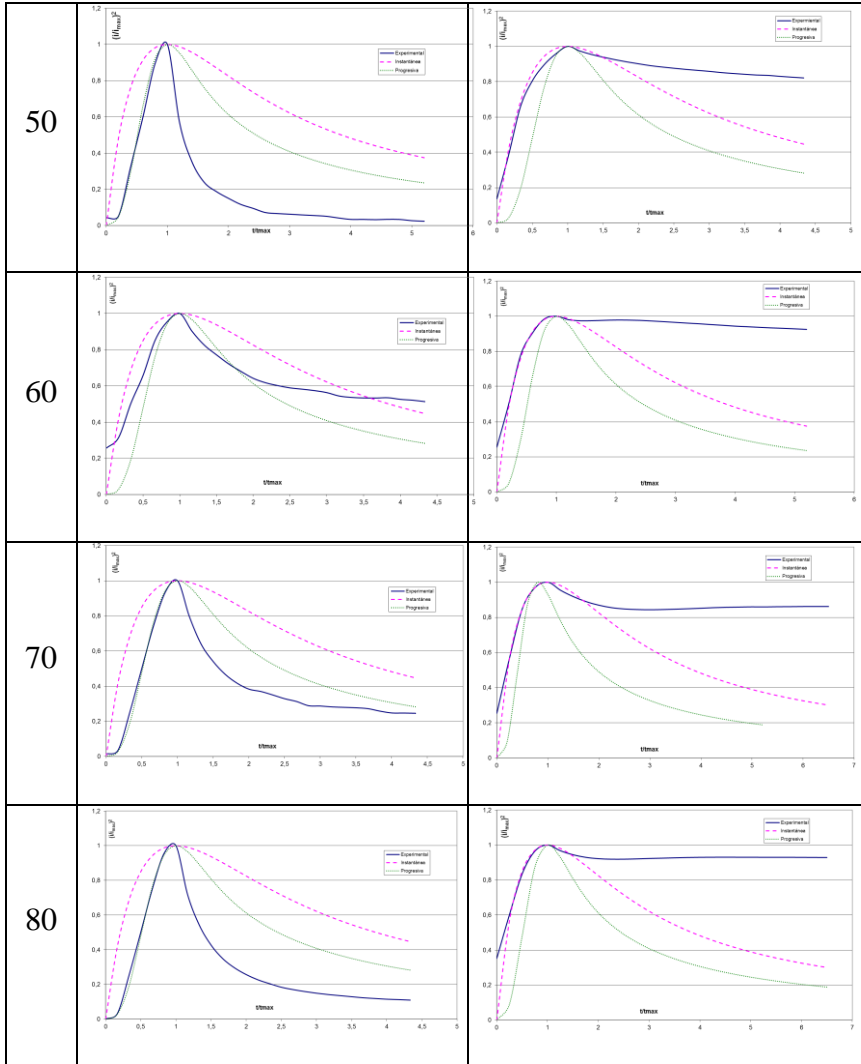
*Figura 95.-Transitorio de corriente cuando una diferencia de potencial  $E(\text{ZnO})$  para  $T 50^\circ\text{C}$  se aplica en el sistema de trabajo.*

Así, tomando los valores de  $i_{max}$  y  $t_{max}$  de los transitorios de corriente de cada uno de los ensayos realizados, y los coeficientes de difusión obtenidos a partir de la ley de Cottrell, ajustando los datos experimentales al modelo de nucleación y crecimiento de Scharifker & Hills, se obtienen las curvas que se muestran a continuación. En cada uno de los gráficos pueden verse tres curvas, las cuales representan el comportamiento de nucleación y crecimiento experimental (azul), el modelo de nucleación instantáneo (rosa) y el modelo de nucleación progresivo (verde). Quedando:

**Tabla 7.-Ajuste datos experimentales al modelo de Scharifker&Hills, para las dos reacciones estudiadas en el sistema a cada una de las temperaturas ensayadas.**







Se resume así, que el comportamiento del sistema para el intervalo de temperaturas ensayadas (30-80 °C) es para cada una de las reacciones estudiadas de:



- ✓ PROGRESIVO para el caso de la reacción de formación de hidróxidos de Zinc ( $\text{Zn}^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ ).
- ✓ INSTANTÁNEA para el caso de la reacción de formación de ZnO ( $\text{Zn}^{+2} + 0,5 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnO}$ ).

Del estudio de nucleación y crecimiento puede extraerse que la reacción de formación de hidróxidos sigue un comportamiento de nucleación progresivo, es decir, los núcleos se generan y crecen a lo largo del tiempo en el que se está aplicando la diferencia de potencial que garantiza la formación de hidróxidos. Sin embargo, la reacción de formación de ZnO sigue un comportamiento de nucleación instantánea, esto es, los núcleos se generan una vez se alcanza el máximo de corriente en el transitorio de la misma, una vez comienza el descenso en la densidad de corriente tiene lugar el proceso de crecimiento del material sobre los núcleos generados [91].

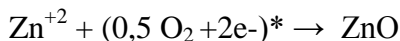
Esta conclusión es de gran importancia, ya que conociendo los mecanismos de formación de ZnO, podrán variarse los parámetros de control del sistema para obtener la morfología del depósito tal y como se desee para la aplicación, tal y como se verá en el próximo apartado.



### 3.4.1.3.3.-Deposición electroquímica de ZnO mediante pulsos de corriente.

Una vez conocido el sistema electroquímico, su cinética, sus parámetros de control y el modelo de nucleación y crecimiento que controla el sistema, se ha de dar un paso más y proceder a generar electrodepositos de ZnO nanoestructurado, caracterizarlo y entender cada una de las propiedades de estos depósitos, relacionando las mismas con los fundamentos electroquímicos expuestos anteriormente.

Así, del estudio anterior, se concluía del estudio del coeficiente de Difusión a partir de la ecuación de Cottrell que la temperatura óptima de trabajo es la de 70°C, temperatura para la cual, la difusión de los átomos O<sub>2</sub> es óptima para la generación de ZnO, mediante la reacción de transferencia de masa:



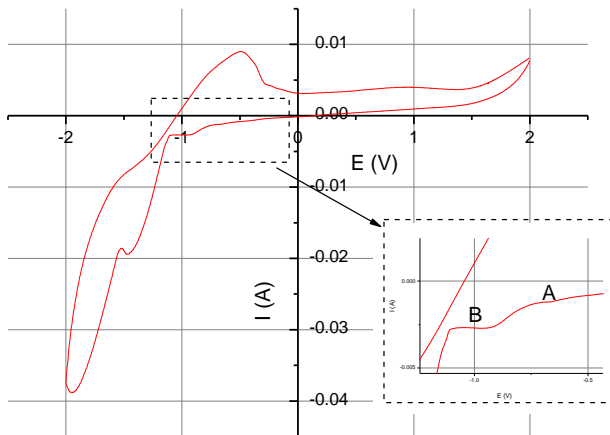
Además se veía también como la temperatura no influía en los modelos de comportamiento cuando se analiza la nucleación y crecimiento de estas capas, teniendo esta reacción una nucleación instantánea para todas las temperaturas estudiadas y por ende para 70°C.

Por estas razones, los electrodepositos generados de ZnO que se presentarán a continuación se han realizado todos ellos a 70°C, temperatura que además es la más empleada en trabajos bibliográficos previos [55].

El primer paso para generar depósito electroquímico, como se comentó con anterioridad, es conocer para que rango de diferencia de potencial se genera el mismo, y para ello, es necesario realizar un barrido de potencial en el sistema, leyendo del mismo la corriente que circula a través de él en cada

instante. A esta curva de  $E(V)$  vs  $I(A)$ , se le conoce con el nombre de ciclo voltametría (CV). Se presenta a continuación la CV realizada para el sistema estudiado, la cual se realizó con los siguientes parámetros de trabajo:

- Contra electrodo : Platino
- Electrodo de trabajo: ITO (Óxido de Indio y Estaño)
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl (3M KCl)
- Disolución de  $ZnCl_2$   $5 \cdot 10^{-3}M$  con KCl 0,1M
- Agitación durante la ejecución del ensayo
- Aporte constante de  $O_2$
- Temperatura de trabajo de  $70^\circ C$



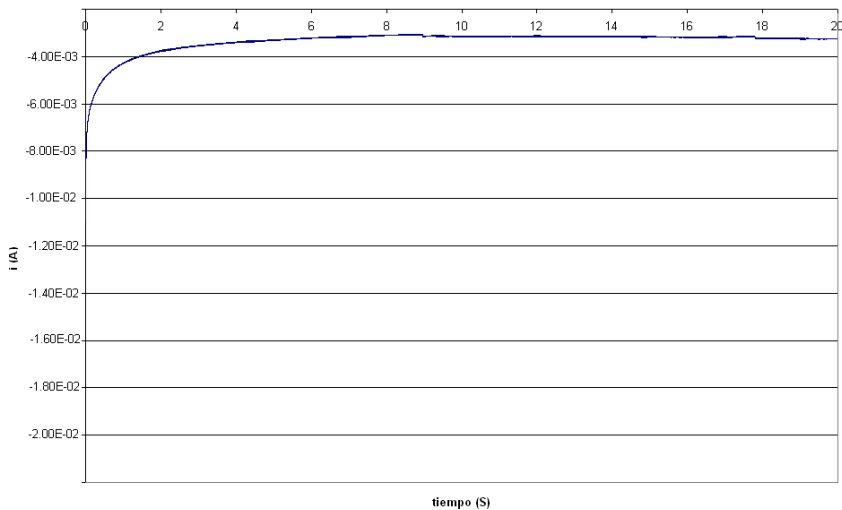
*Figura 96.-CV realizada a  $0,1V/s$ , en el sistema descrito. En la ampliación: A) Reacción de formación de hidróxidos. B) Reacción de formación de  $ZnO$ .*

En la CV se ve como aparecen dos transitorios de potencial para los cuales la diferencia de corriente es nula, o lo



que es lo mismo se mantiene constante. Como ya se explicó en apartados previos, es en estos intervalos de potencial donde se produce la transferencia de masa y no de carga y por tanto las reacciones de formación de los depósitos deseados. En este caso, la zona A del gráfico se corresponde con el E ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) y por lo tanto con la reacción de formación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , y la zona B, se corresponde con el E( $\text{ZnO}$ ), es decir con la reacción de formación de  $\text{ZnO}$ .

Así, si leemos en el gráfico el potencial de formación de  $\text{ZnO}$ , y aplicamos este sobre un sustrato durante 10 minutos, estaremos generando el electrodeposición de  $\text{ZnO}$  de forma potencioestática. Obteniendo:



*Figura 97.-Curva  $i$  (A) vs  $t$  para um potencia  $E$ (V) aplicado en el sistema de trabajo.*

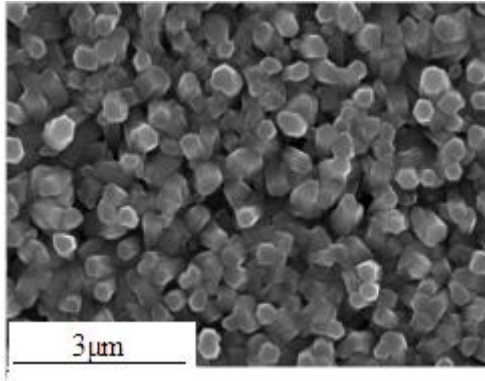


Figura 98.-Imágen SEM, nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición potenciostática.

Ahora bien, al igual que podemos generar el depósito aplicando el potencial para el cual tiene lugar la reacción de transferencia de masa. Podemos leer del ensayo potenciostático la corriente que circula por el sistema durante la electrodeposición y aplicar esta en un sustrato durante 10 min. De esta forma, estamos realizando un ensayo galvanostático.

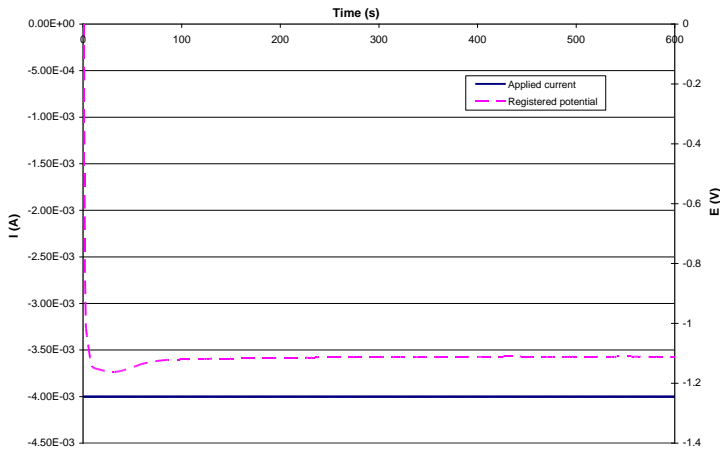
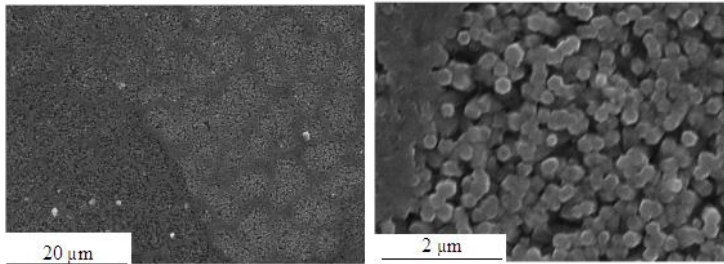


Figura 99.-Curva E(v) vs t, para una I(A) aplicada en el sistema de trabajo.



*Figura 100.-Imágenes SEM, nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición galvánica.*

Si pensamos en la diferencia básica entre estos dos tipos de deposición, la principal de ellas radica en la resistencia del depósito generado, es decir, cuando estamos aplicando una diferencia de potencial o hacemos circular una corriente por el sistema, en ambos casos se genera un depósito, pero ahora bien, dicho depósito, desde que se nuclea y crece está aumentando su espesor de capa, y por tanto su resistencia. Entonces, ¿que pasa cuando aplicamos una diferencia de potencial?, pues tal y como se ha visto en la curva potencioestática, la corriente decae con el tiempo, ya que aumenta la resistencia. El hecho de que la corriente decaiga, puede originar que no exista la suficiente transferencia de carga para que tenga lugar la transferencia de masa, y es por esto, por lo que en el método potencioestático, las nanocolumnas aparecen de forma más aislada, desordenada y más gruesas, pues no se pueden originar tantos núcleos como los que se esperarían teóricamente debido a la resistencia de la capa.

Sin embargo, en el método galvanostático, se aporta una corriente neta igual durante todo el proceso de deposición, garantizando así, que sea el que sea el espesor del depósito generado, la corriente que se hace circular es la necesaria para que se dé el fenómeno de transferencia de carga, y por consiguiente el de transferencia de masa. Es por ello, que las



nanocolumnas, son en este caso, más densas y ordenadas, como se ve en las imágenes SEM.

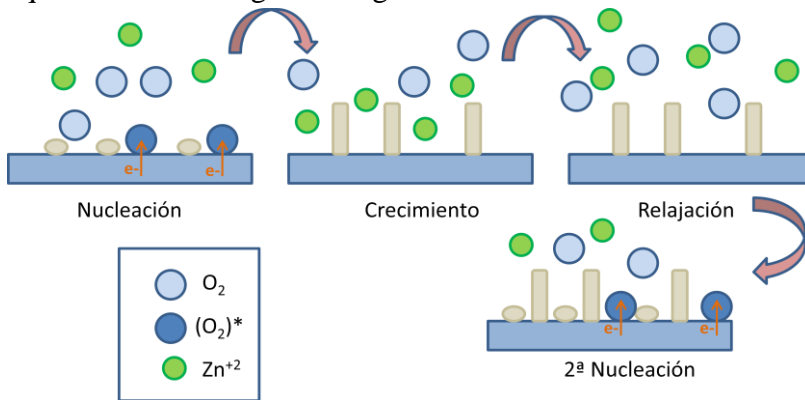
Si vamos más allá, organizando y resumiendo las conclusiones extraídas hasta ahora, vemos que: La electrodeposición galvanostática genera un depósito más ordenado y denso que el potenciostático, debido a que la resistencia de la capa que se genera no altera las condiciones electroquímicas de dicho proceso. Y además, sabemos que el proceso de formación de nanocolumnas de ZnO sigue una nucleación instantánea, es decir, los núcleos se generan una vez se aporta la energía exterior alcanzando el sistema un estado en el que los núcleos son generados. Seguidamente, cuando el sistema alcanza su estado estacionario, está teniendo lugar el crecimiento de dichos núcleos.

Ahora bien, para la aplicación en la que se pretende emplear el ZnO nanoestructurados, tal y como se vio en apartados anteriores, conviene que la capa de nanocolumnas sea lo más homogénea, densa y ordenada posible, para que así se evite la posible penetración del polímero dador a la capa conductora (ITO) y tenga lugar un cortocircuito. Entonces, es lógico pensar que sería mejor poder tener una capa de núcleos continúa a lo largo de toda la superficie del contacto y que así crecieran las nanocolumnas por igual en toda la superficie.

Una de las formas de generar una capa de núcleos a lo largo de toda la superficie y dado que la nucleación es instantánea, pasa por generar un electrodepósito de manera pulsada, es decir, en vez de aportar una corriente constante durante todo el ensayo, es posible hacer pasar la misma corriente neta, pero de manera pulsada, de forma que al inicio de cada pulso, se lleva el sistema al nivel de máxima energía donde tiene lugar la generación de núcleos, manteniendo dicha corriente durante el tiempo necesario para el crecimiento posterior de los



núcleos. Una vez estos han crecido, el sistema se lleva a un nivel de energía nulo, donde los iones se ordenaran siguiendo las leyes de la termodinámica, así una vez transcurrido un tiempo de estabilización se volverá a aportar al sistema la corriente de deposición, de forma que se generan nuevos núcleos y al igual que antes estos crecerán...y así se genera un ciclo de: “nucleación-crecimiento-relajación” [92]. Dicho ciclo se esquematiza en la siguiente figura:



*Figura 101.-Esquema del proceso de electrodeposición por pulsos de corriente.*

Así, según las hipótesis formuladas, la obtención de nanocolumnas de ZnO mediante pulsos de corriente ha de garantizar la obtención de una capa homogénea, densa y con buena alineación de las nanocolumnas que la haría óptima para su aplicación como transportador de cargas en una célula solar híbrida.

Para comprobar si estas hipótesis son válidas, se realizaron una secuencia de muestras a diferentes corrientes de deposición, desde  $-2\text{mA}$  hasta  $-5\text{mA}$ , manteniendo los demás parámetros del control del proceso iguales a los enumerados anteriormente, y se compararon los depósitos obtenidos de manera galvanostática y mediante pulsos de corriente. El tiempo

de deposición en ambos sistemas de deposición fue de 10 minutos. En el caso de la deposición por pulsos de corriente se tomó como tiempo de crecimiento 1 segundo y como tiempo de relajación 1s en cada uno de los pulsos, es decir se implementaron 600 pulsos de corriente, de  $t_{ON}=1s$  y  $t_{OFF}=1s$ .

Las capas obtenidas fueron caracterizadas mediante SEM, transmisión óptica y difracción de Rayos X en ángulo rasante.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

1. Electrodeposición a -2mA.

a. Galvanostática:

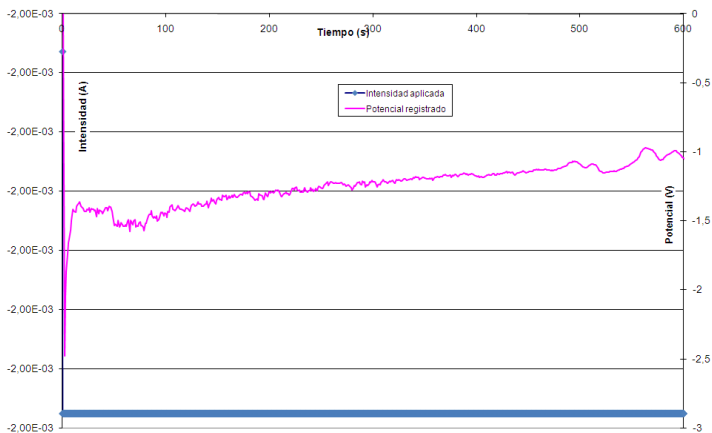
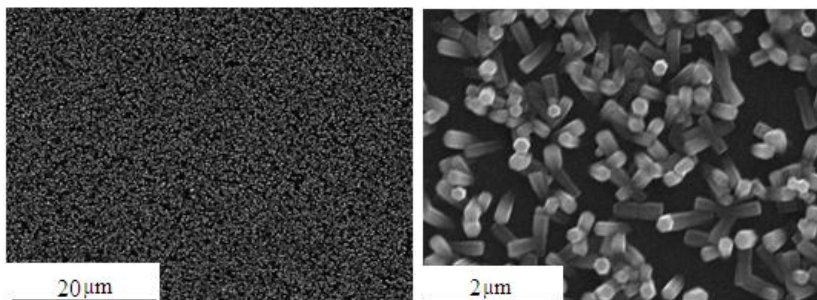


Figura 102.-Curva  $E$  vs  $t$  para una corriente de deposición de -2mA.

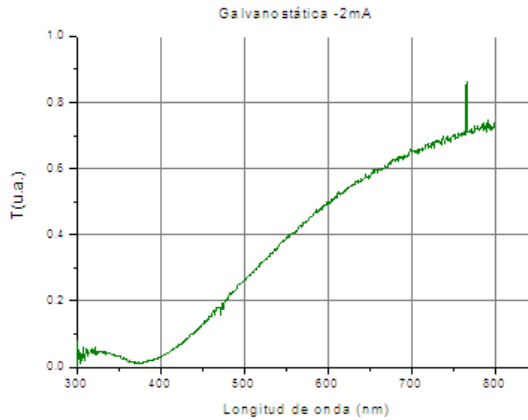


*Figura 103.- Nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición galvanostática a -2mA.*

Se realizó también una caracterización óptica de la muestra, de forma que se obtiene el espectro de transmisión de la capa electrodepositada y crecida sobre el sustrato de manera que se pudiera determinar la homogeneidad de la capa, analizando el comportamiento óptico de la misma en diferentes puntos de la muestra y su comportamiento ante las diferentes longitudes de onda ante las que va a estar expuesta.

Para la obtención de los espectros de transmisión se dispuso un banco óptico con una fuente de luz y un espectrómetro. El banco permite la medida de espectros de transmisión y reflexión. Como fuente de luz se ha utilizado una lámpara de Xenón de 150w. La fuente pasa la luz a la cabeza del banco óptico mediante una fibra óptica. Posteriormente, se dispone de una lente de cuarzo fundido que nos sirve para focalizar sobre la muestra. A continuación se coloca la muestra de forma que la incidencia sea normal a la superficie. Finalmente, la luz se recoge a través de una lente colimadora sobre una fibra óptica que nos lleva al espectrómetro.

Así se consigue obtener la respuesta de transmisión óptica de la muestra, obteniendo:



*Figura 104.- Transmisión óptica nanocolumnas de ZnO crecidas por electrodeposición galvanostática a -2mA.*

En la figura 104, se muestra el espectro de transmisión para la capa de ZnO electrodepositada galvanostáticamente a -2mA, como puede verse, el frente de transmisión no está definido, no presentando una determinada longitud de onda a partir de la cual pueda decirse que la capa es totalmente transparente, si no que a medida que la longitud de onda se incrementa la transmisión de la muestra se hace mayor. Este comportamiento no es el óptimo para un material que va a formar parte de una célula solar, en la cual los frentes de transmisión de cada uno de sus componentes han de estar bien definidos, sabiendo así prever para cada longitud de onda de incidencia el comportamiento de la misma. Este hecho es debido a que existen en el material electrodepositado centros de recombinación en la banda prohibida del mismo que dan lugar al frente de transmisión no definido.

b. Pulsos de corriente:

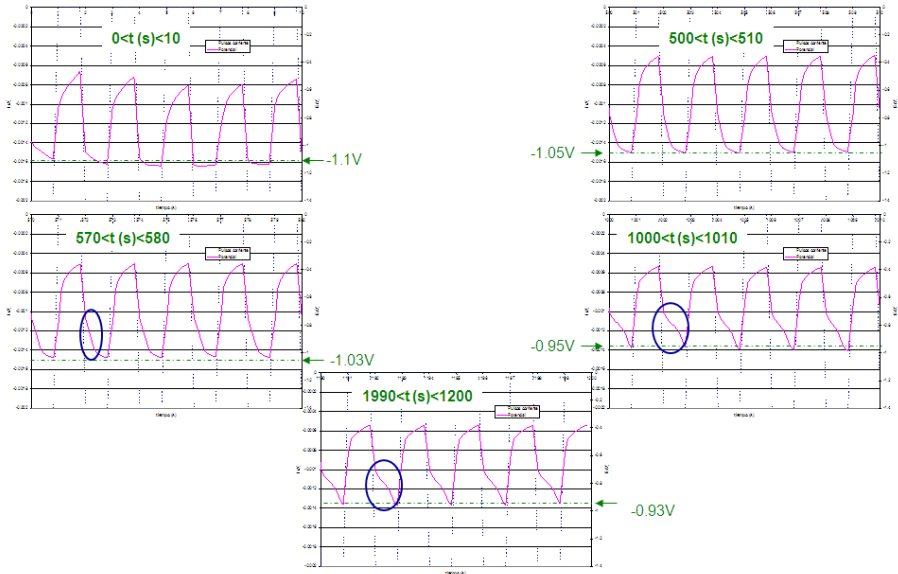


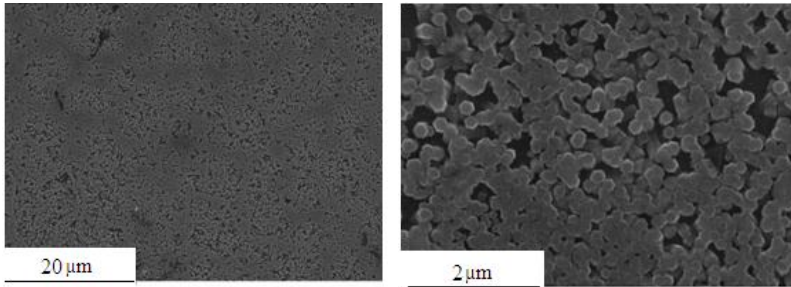
Figura 105.-Curvas  $E$  vs  $t$  para una corriente de deposición de  $-2\text{mA}$  en forma de pulsos con  $t_{ON}=1\text{s}$  y  $t_{OFF}=1\text{s}$ .

En la figura anterior se muestran las curvas de respuesta de potencial del sistema ante los pulsos de corriente aplicados, se han detallado diferentes intervalos de tiempo en cada uno de los gráficos, viendo como diferencia entre todos ellos, como varia la curva de respuesta de potencial frente a la misma perturbación de entrada, este hecho se debe a que conforme el aumenta el número de pulsos a los que ha estado sometido el sistema, la curva de potencial presenta una zona con una mayor pendiente plana. Lo que significa que al cabo de un determinado número de pulsos las zonas activas de generación de núcleos se van agotando, haciendo que la etapa predominante sea entonces la del crecimiento. Etapa para la cual, aumenta la resistencia de la capa, por lo que aproximando el sistema a la ley básica de electricidad, la ley de Ohm, el voltaje se mantendrá constante

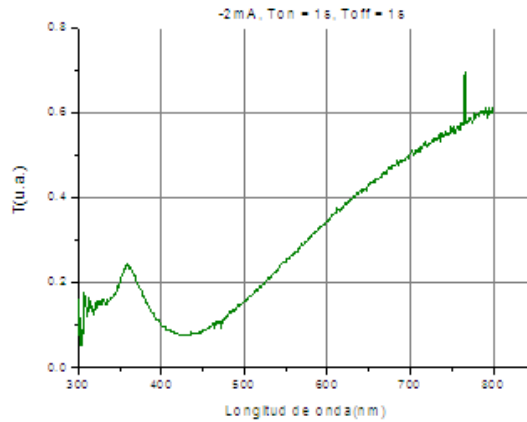
para compensar esta subida de resistencia, Es decir, predomina la transferencia de masa y no de carga.

Este hecho es debido a que posiblemente,  $-2\text{mA}$  no sea corriente suficiente para compensar la resistencia generada por la capa de núcleos en crecimiento y por ello se llegue a un punto en el que no se de transferencia de carga pero si de masa.

Si el significado de estas curvas fuera este, en las imágenes SEM de la capa debería de verse un depósito homogéneo pero que no cubriese toda la superficie, tal y como muestran las siguientes imágenes:



*Figura 106.- Nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición por pulsos de corriente a  $-2\text{mA}$  y  $t_{ON}=1\text{s}$  y  $t_{OFF}=1\text{s}$*



*Figura 107.- Transmisión óptica de nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición por pulsos de corriente a - 2mA y  $t_{ON}=1s$  y  $t_{OFF}=1s$ .*

Como puede observarse en el frente de transmisión de la figura 119, el depósito generado no presenta un comportamiento óptico definido, no presentando al igual que en el caso anterior una longitud de onda a partir de la cual, el material se convierte en transparente, transmitiendo casi la totalidad de la luz que le incide.

## 2. Electrodeposición a -3mA

### a. Galvanostático:

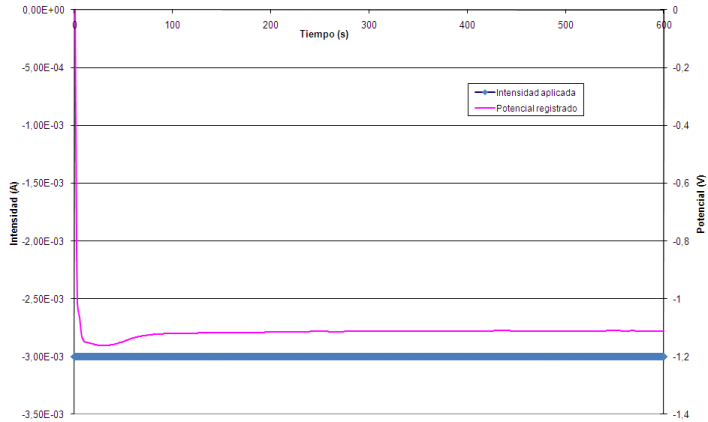


Figura 108.-Curva  $E$  vs  $t$  para una corriente de deposición de -3mA

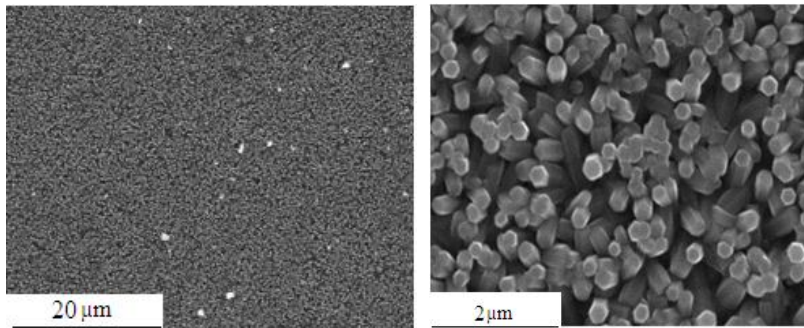


Figura 109.- Nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición galvanostática a -3mA.



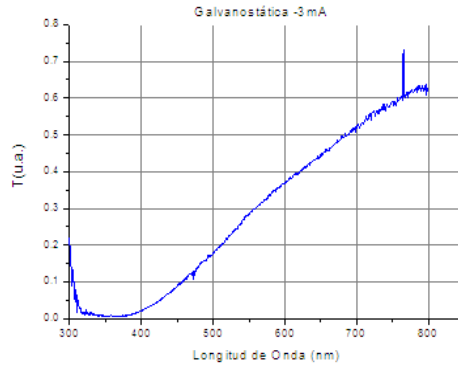


Figura 110.- Transmisión óptica nanocolumnas de ZnO crecidas por electrodeposición galvanostática a  $-3\text{mA}$ .

b. Pulsos de corriente:

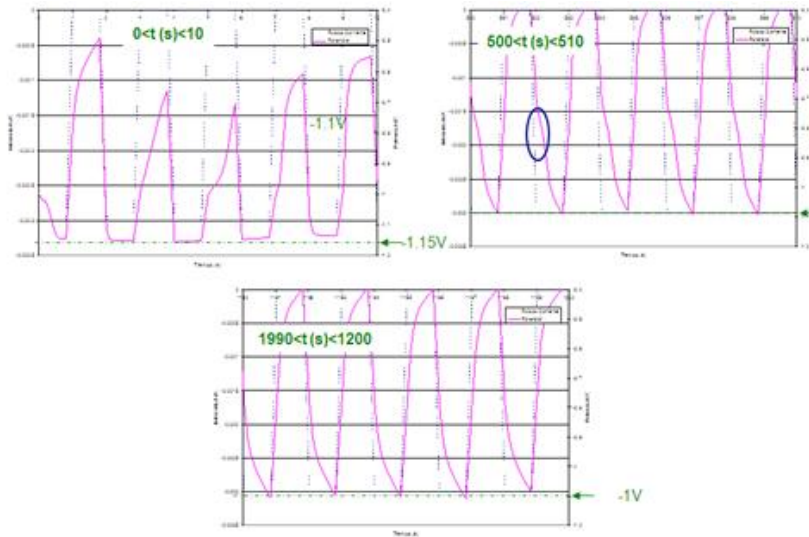
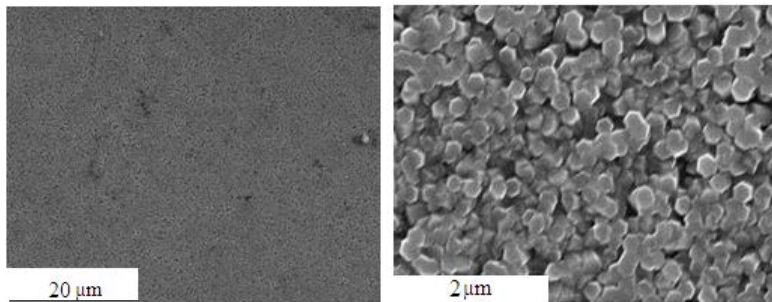


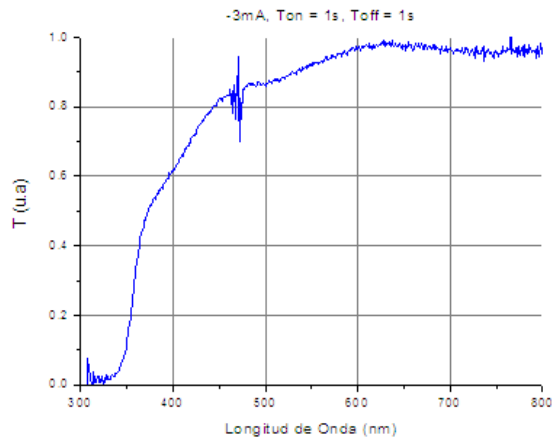
Figura 111.-Curvas  $E$  vs  $t$  para una corriente de deposición de  $-3\text{mA}$  en forma de pulsos con  $t_{ON}=1\text{s}$  y  $t_{OFF}=1\text{s}$ .

En el caso de la electrodeposición por pulsos para  $-2\text{mA}$  veíamos como había un número de pulsos a partir del cual el crecimiento predominaba sobre la nucleación, lo que imposibilitaba la generación de núcleos cubriendo toda la superficie activa. Aquí sin embargo vemos que la zona plana en la respuesta de potencial no está tan acusada como en el caso anterior, lógicamente la corriente aplicada es mayor, lo que facilita el vencimiento de la resistencia de la capa que se va generando, pero aun así siguen apareciendo curvas en las que predomina la transferencia de masa y no de carga.

En las imágenes SEM vemos como la superficie cubierta por las nanocolumnas es mayor, comparándolas con la deposición de  $-2\text{mA}$ , pero todavía existen zonas en las que no han podido crecer núcleos.



*Figura 112.- Nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición por pulsos de corriente a  $-3\text{mA}$  y  $t_{ON}=1\text{s}$  y  $t_{OFF}=1\text{s}$*



*Figura 113.- Transmisión óptica de nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición por pulsos de corriente a  $-3\text{mA}$  y  $t_{ON}=1\text{s}$  y  $t_{OFF}=1\text{s}$ .*

Una evidencia clara que atesora lo que se está comentando como hipótesis de estudio, es el espectro de transmisión, pues como se puede ver claramente para el caso de la electrodeposición a  $-3\text{mA}$ , si se comparan los espectros de las muestras realizadas galvanostáticamente y por pulsos de corriente, se ve claramente como las muestras crecidas por pulsos presentan un espectro de transmisión definido, con un claro comportamiento óptico definido por la no transmisión de luz para longitudes menores a  $350\text{nm}$  y una buena transmisión casi del 100% para longitudes de onda superiores a  $350\text{nm}$ , comportándose por tanto como un material transparente en estas longitudes de onda.

Este hecho se debe a la estructura cristalina ordenada y no aleatoria del material y con ausencia de defectos, cuando se realiza su deposición mediante pulsos de corriente.

### 3. Electrodeposición a -4mA

#### a. Galvanostática:

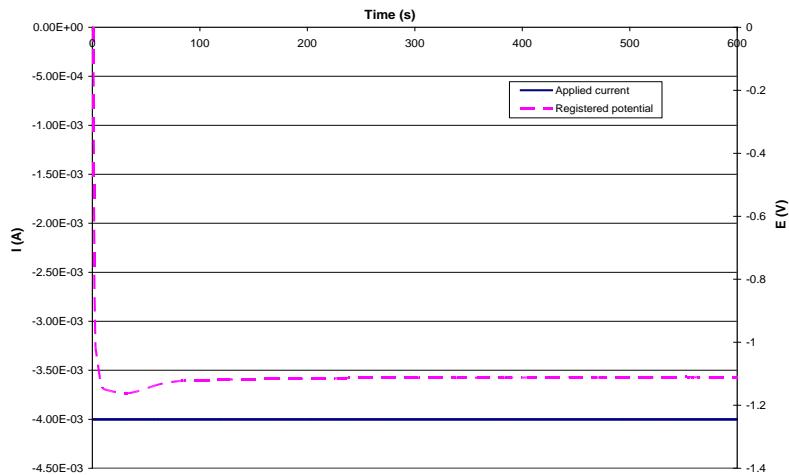
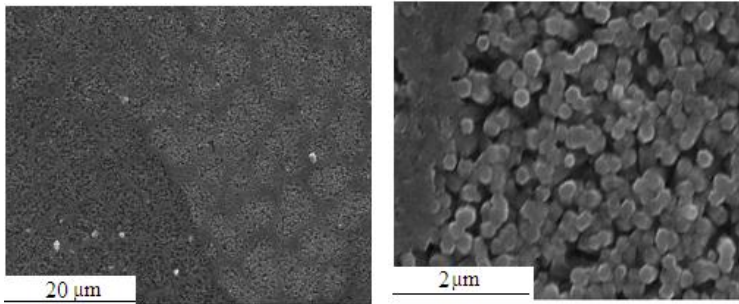


Figura 114.-Curva  $E$  vs  $t$  para una corriente de deposición de -4mA



. Figura 115.- Nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición galvanostática a -4mA.

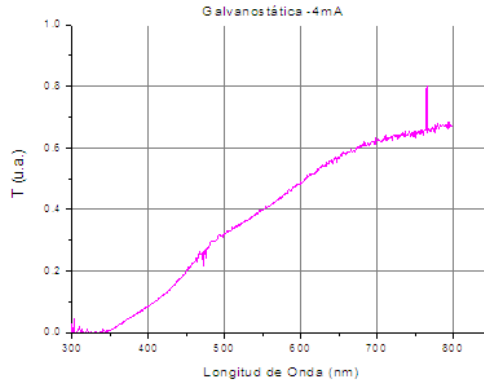


Figura 116.- Transmisión óptica nanocolumnas de ZnO crecidas por electrodeposición galvanostática a  $-4mA$ .

b. Pulsos de Corriente:

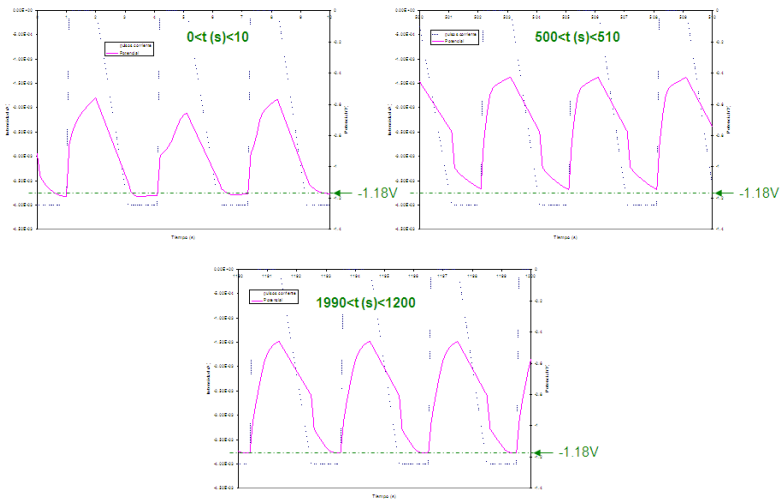
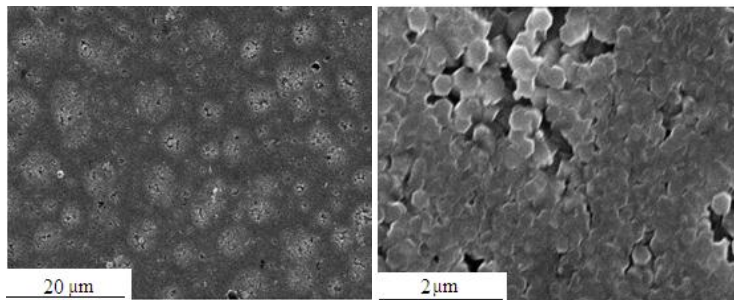


Figura 117.-Curvas  $E$  vs  $t$  para una corriente de deposición de  $-4mA$  en forma de pulsos con  $t_{ON}=1s$  y  $t_{OFF}=1s$ .

Para el caso de aplicación de pulsos de  $-4\text{mA}$ , vemos como en las curvas de respuesta del potencial no se dan pendientes planas, por lo que durante el periodo de aplicación del pulso de corriente, se estaría dando únicamente un proceso de transferencia de carga y por lo tanto de nucleación, de esta forma deberíamos de obtener una capa de nanocolumnas de ZnO totalmente homogénea y densa, tal y como se ve en las imágenes SEM:



*Figura 118.- Nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición por pulsos de corriente a  $-4\text{mA}$  y  $t_{ON}=1\text{s}$  y  $t_{OFF}=1\text{s}$*

Y si tal y como hemos supuesto, esta corriente parece la óptima para obtener la capa con las propiedades morfológicas adecuadas, debe de presentar también un espectro de transmisión óptica definido, pues el crecimiento del material se habría generado de forma ordenada sin formación de defectos, y así se muestra en la caracterización óptica realizada:

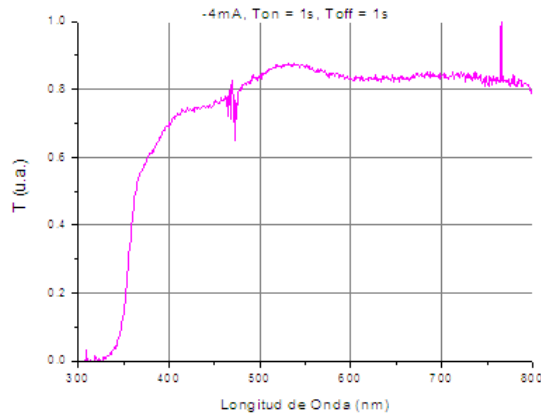


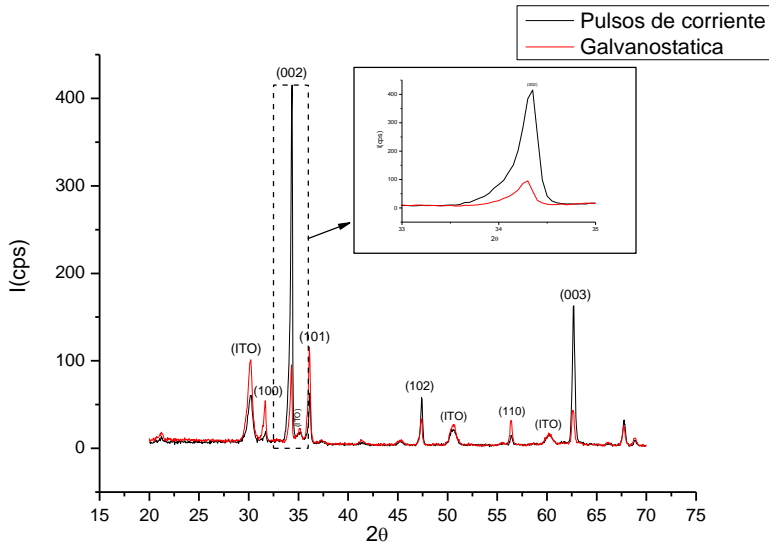
Figura 119.- Transmisión óptica de nanocolumnas de ZnO crecidas mediante electrodeposición por pulsos de corriente a  $-4\text{mA}$  y  $t_{ON}=1\text{s}$  y  $t_{OFF}=1\text{s}$ .

Puede verse como el espectro de transmisión está definido, comportándose el material como un material transparente para longitudes de onda superiores 350nm.

Dado, que al caracterizar mediante SEM y transmisión óptica, las muestras electrodepositadas a  $-4\text{mA}$ , parecen tener las mejores propiedades para su uso como transportador de cargas en una célula solar híbrida, se realizó una tercera caracterización por difracción de rayos x en ángulo rasante (GIRXD), siendo las condiciones del ensayo:

- Ángulo  $2\theta$  inicial:  $20^\circ$
- Ángulo  $2\theta$  final:  $70^\circ$
- Ángulo de incidencia  $\theta$ :  $1.5^\circ$
- Paso: 0.02
- Tiempo por paso: 1s
- Fuente de  $\text{Cu K}\alpha = 0.154056\text{nm}$

Obteniendo:



*Figura 120.-GIRXD de las muestras electrodepositadas a -4mA galvanicamente y pulsos de corriente.*

Como se ve en el espectro de difracción, la principal diferencia entre ambas muestras radica en la orientación preferencial de las muestra, estando la electrodepositada mediante pulsos de corriente mucho más orientada en el plano cristalino (002), por lo que tal y como se había deducido a partir de las técnicas de caracterización realizadas, dicha muestra posee las columnas totalmente orientadas en el plano vertical, por lo que presentan una óptima alineación, lo que hace que sea el sustrato óptimo para transportar las cargas sin que se produzcan pérdidas.

Dado que todas la caracterizaciones realizadas de la capa de ZnO obtenida mediante electrodeposición pulsada a -4mA de





corriente indican que es la capa óptima para su uso como transportador de cargas, se realiza la estimación de la banda prohibida (*band gap*) óptica de la capa, teniendo así toda la información necesaria para el uso de esta capa en un dispositivo fotovoltaico.

La banda prohibida óptica de un material semiconductor dispuesto en lámina delgada, puede calcularse empleando entre otras técnicas: elipsometría y mediante el espectro de transmisión de la capa [93].

Dado que ya se tienen los espectros de transmisión del ZnO obtenido, parece lógico obtener la banda prohibida óptica empleando estos, a partir de los cuales se puede calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$ , siguiendo la relación:

$$T = W \exp(-\alpha \cdot d) \quad \text{Ec. 3.37}$$

$$\alpha = \frac{B_a}{h\nu} (h\nu - E_g)^\gamma \quad \text{Ec. 3.38}$$

Donde W toma el valor de la unidad cerca del frente de absorción [94],  $E_g$  es el band gap óptico,  $B_a$ ,  $d$  y  $\gamma$  son constantes. Siendo  $\gamma = 2$  para transmisiones directas [95], quedando la ecuación:

$$\left(\frac{-h\nu \cdot \ln T}{d}\right)^{\frac{1}{2}} \propto (h\nu - E_g) \quad \text{Ec.3.39}$$

Extrapolando la parte lineal de la representación de la ecuación anterior, tal y como aparece en la figura 134, se obtiene la energía de la banda prohibida del material ( $E_g$ ).

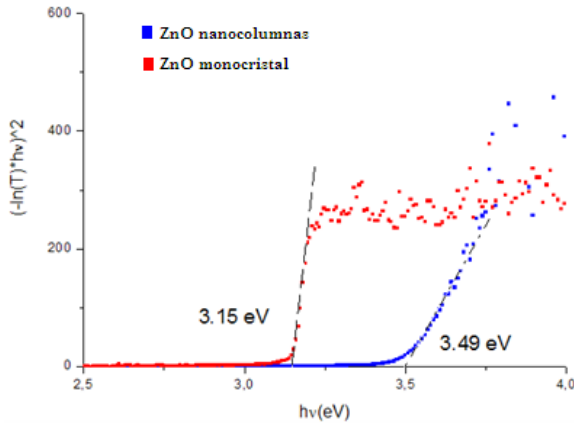


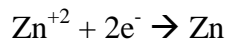
Figura 121.-Band gap óptico calculado a partir de los espectros de transmisión para el ZnO.

Estos gráficos se conocen como los gráficos de Tauc [96]. Los cuales, tal y como se ha explicado, calculan el band gap óptico del material a partir del frente de transmisión del mismo.

#### 4. Electrodeposición a -5mA

##### a. Galvánica:

Si se realiza una electrodeposición galvánica a -5mA, la semirreacción de reducción que tiene lugar en el electrodo de trabajo pasa a ser la reacción de formación de zinc metálico, pasando este de su estado de oxidación +2 a 0.



Esto se debe a que la diferencia de potencial que se alcanza es la adecuada para que dicha reacción tenga lugar, de hecho, en la curva CV, se veía como aparecían dos tramos que en la figura 109 se nombraban como A y B, donde se producían



reacciones de transferencia de materia de formación de hidróxidos y óxido de Zn respectivamente, pero además aparece a mayores potenciales y corriente una tercera pendiente plana que se interpreta como una tercera reacción de transferencia de masa, y que hasta ahora no se ha nombrado. Esta reacción es la reacción de formación de Zn metálico.

Así pues, puede decirse que la corriente de  $-5\text{mA}$  es excesiva, si se desea electrodepositar ZnO.

#### *3.4.1.3.4.-Influencia de la frecuencia de los pulsos en las propiedades de las nanocolumnas de ZnO obtenidas.*

Una vez elegida la corriente óptima de deposición ( $-4\text{mA}$ ), y comprobado que las propiedades del material crecido mediante pulsos son mejores que las propiedades del mismo crecido mediante deposición galvánica y potenciostática, queda optimizar la frecuencia de los pulsos.

Analizando lo que hemos realizado hasta ahora, vemos que han de producirse dos reacciones, durante el  $t_{\text{ON}}$  del proceso, la reacción de nucleación y la reacción de crecimiento, y de las curvas del transitorio de  $i$  vs  $t$ , al aplicar una diferencia de potencial, se ve como el proceso alcanza su corriente estacionaria pasado el  $0.5\text{s}$ , por lo que no tendría sentido aplicar un pulso con un  $t_{\text{ON}}$  inferior a este tiempo.

A fin de que puedan obtenerse resultados comparativos con las muestras crecidas galvanostáticamente, se toma  $n =$  número de ciclos, para que el tiempo total de deposición sea  $600\text{s}$ .

$$n = x \Rightarrow \sum t_{ON} = 600$$

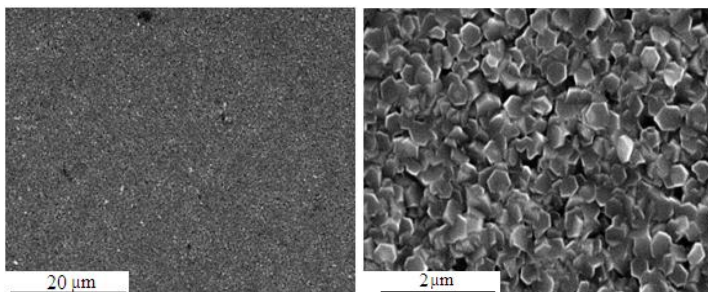
Por ello, tomamos como frecuencias o lo que es lo mismo pero a la inversa, tiempos de depósito y de relajación 1 y 2 segundos, realizando los siguientes experimentos:

**Tabla 8.-Cuadro de experimentos para la influencia de la frecuencia de los pulsos en el depósito de ZnO**

I = -4mA			
Experimento	ton (s)	toff(s)	n
A	1	1	600
B	1	2	600
C	2	2	300
D	2	1	300

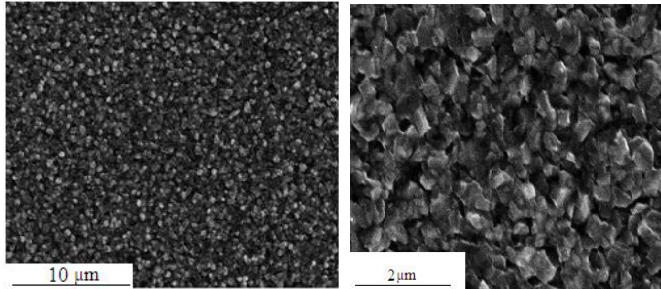
Se muestran a continuación las imágenes SEM de las nanocolumnas depositadas según las diferentes condiciones de trabajo expuestas:

Experimento A: I = -4mA;  $t_{ON} = 1s$ ;  $t_{OFF} = 1s$ ; n = 600



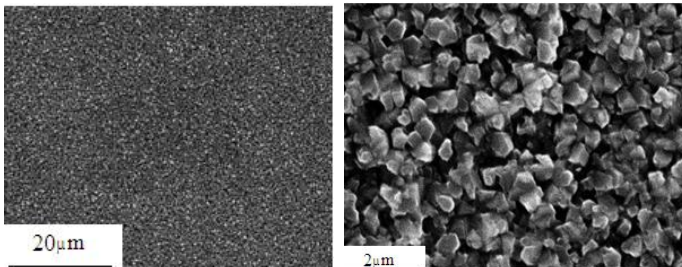
*Figura122.-SEM de las nanocolumnas de ZnO depositadas según experimento A.*

Experimento B:  $I = -4\text{mA}$ ;  $t_{\text{ON}} = 1\text{s}$ ;  $t_{\text{OFF}} = 2\text{s}$ ;  $n = 600$



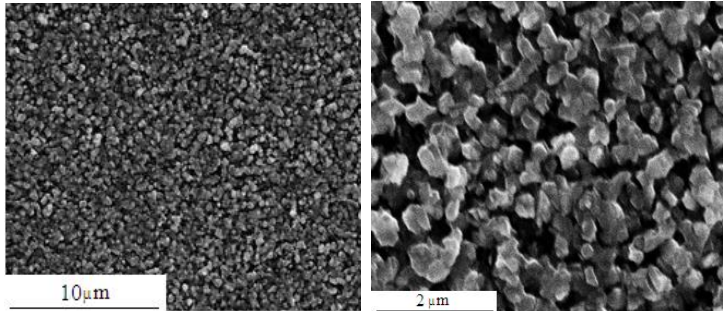
*Figura 123.- SEM de las nanocolumnas de ZnO depositadas según experimento B*

Experimento C:  $I = -4\text{mA}$ ;  $t_{\text{ON}} = 2\text{s}$ ;  $t_{\text{OFF}} = 2\text{s}$ ;  $n = 300$



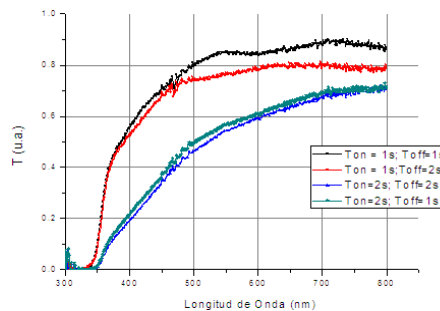
*Figura 124.-SEM de las nanocolumnas de ZnO depositadas según experimento C*

Experimento D:  $I = -4\text{mA}$ ;  $t_{\text{ON}} = 2\text{s}$ ;  $t_{\text{OFF}} = 1\text{s}$ ;  $n = 300$



*Figura 125.-SEM de las nanocolumnas de ZnO depositadas según experimento D*

De las imágenes SEM puede extraerse que la morfología de las columnas varía si se modifican las frecuencias de electrodeposición. Pero para ver más claramente cómo afecta la variación de la frecuencia de los pulsos de corriente sobre el depósito generado, se realiza una caracterización óptica por transmisión [92] obteniendo:



*Figura 126.-Frente de transmisión de las nanocolumnas de ZnO crecidas mediante pulsos de corriente.*

Como se observa en los frentes de transmisión, cuando aumenta el  $t_{\text{ON}}$  el frente de transmisión empeora, no presentando



una pendiente pronunciada y por lo tanto no se puede considerar un frente de transmisión definido. Para analizar este hecho, es necesario entender bien que significa el hecho de incrementar el tiempo  $t_{ON}$ . Este tiempo es el tiempo durante el cual se hace circular la corriente de deposición por el electrodo de trabajo, y por tanto, marca los periodos de electrodeposición durante los cuales se van a generar los núcleos y seguidamente el crecimiento de los mismos. Si este tiempo es muy prolongado, puede ocasionar el crecimiento excesivo de los núcleos, de forma que se generen impedimentos esteéricos a la hora de crecer nuevos núcleos que se generaran en ciclos posteriores. Lo que da lugar a un material nanoestructurado y denso pero desordenado o enmarañado, y que además es lo que se evidencia en las imágenes SEM.

Sin embargo, si controlamos el tiempo de crecimiento de los núcleos, hasta el punto justo de no generarse impedimentos esteéricos en la capa, para la generación de nuevos núcleos, estos podrán crecer de manera normal y ordenada, tal y como ocurre cuando se aplica un tiempo de nucleación y crecimiento de 1s.

Si se analiza el  $t_{OFF}$  vemos que no es un tiempo tan crítico, y esto era de esperar, pues, no es más que el tiempo de relajación que se le da a la disolución para que vuelva a estar en equilibrio termodinámico. Y tanto si se aplica un tiempo de 1 ó 2s, se obtiene un buen frente de transmisión, por lo que en ambos casos se ha alcanzado dicho equilibrio.

Así pues, se toman como condiciones óptimas de electrodeposición por pulsos de corriente  $I = -4\text{mA}$ ;  $t_{ON} = 1\text{s}$ ;  $t_{OFF} = 1\text{s}$ ;  $n = 600$ .



### *3.4.1.3.5.-Influencia de la superficie nucleante en la electrodeposición de ZnO.*

Se ha comprobado que la reacción electroquímica de ZnO sigue un mecanismo de reacción, en el que se ven envueltos dos procesos, el proceso de nucleación y el proceso de crecimiento. Y además se han formulado hipótesis que mediante comprobaciones experimentales se han visto que estaban en lo cierto, como es el caso de que el crecimiento mediante pulsos de corriente incrementa la formación de diferentes núcleos en la superficie, generando así una película uniforme de nanocolumnas de ZnO.

Del mismo modo, sabemos que en electroquímica la superficie en la que se realiza el depósito es de vital importancia, tanto por su topografía como en por actividad electroquímica generada por las diferentes polaridades a nivel molecular que se pueden encontrar en la misma [54]. Este hecho nos lleva a pensar que la superficie participa de modo activo en la forma en la que se generan los núcleos, y que por tanto, modificando la superficie, variará la etapa de nucleación y con ella la de crecimiento.

Pero modificar la superficie del electrodo de trabajo no es algo trivial, pues recordemos que el electrodo de trabajo es en sí, el futuro cátodo de una célula solar híbrida, y el ZnO es el transportador de cargas de la misma, y entre ambas capas ha de existir un buen acoplamiento entre sus niveles energéticos de forma que los electrones sean capaces de pasar desde el ZnO hasta el cátodo, en nuestro caso ITO y posteriormente Zn, cerrando este el circuito con un colector externo.

Así, interponer una capa intermedia de un tercer material entre ambos, dificultaría en exceso el transporte de cargas, ya que sería como ponerle a los electrones un tercer escalón a vencer, además de un camino más largo el cual aumentaría la probabilidad de recombinación de las cargas.

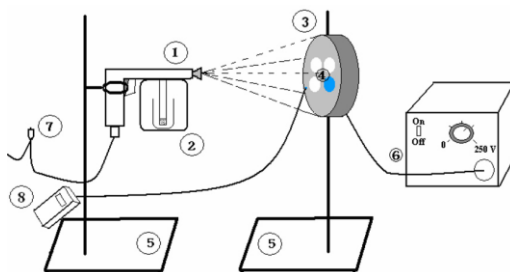


Es por ello por lo que únicamente se plantea en este estudio la opción de emplear una capa nucleante de ZnO depositada sobre el ITO mediante técnicas diferentes a la electrodeposición, así las condiciones energéticas no se ven alteradas pero sí que a la hora de electrodepositar ya se tiene una capa de ZnO, lo que varía no únicamente los potenciales de reacción si no también la manera en la que los núcleos van a incorporarse al sustrato.

Las capas nucleantes que se estudiaron fueron 2 [97]:

### 1.-Spray pirólisis de ZnO.

La técnica de Spray pirólisis se basa en la proyección de una solución química sobre un sustrato caliente donde tiene lugar la reacción química de formación del producto deseado. En la figura siguiente se muestra un esquema del proceso:



*Figura 127.- Equipo experimental de spray: 1, pistola de proyección, 2, contenedor de gas, 3, portamuestra colocado en un calefactor, 4, sustratos, 5, soportes para el calefactor y la pistola, 6, fuente de tensión, 7, interruptor, 8, termopar [98].*

En el caso que atañe, la reacción de formación que tiene lugar es la de formación de ZnO, el cual se genera al hacer incidir una disolución de acetato de zinc dihidratado 0.2M en agua destilada, en un vidrio con ITO a una temperatura de 300°C.

De esta forma se consigue una película homogénea y continua de ZnO a lo largo de toda la superficie. Y es sobre ella, donde se realiza la electrodeposición de ZnO nanoestructurado.

En primer lugar, dado que la superficie de contacto con el electrolito se ha modificado, es necesario realizar una CV, de manera que obtengamos los potenciales de reacción. Se muestra en la figura 129 la rama de reducción de la CV realizada según el siguiente esquema de trabajo:

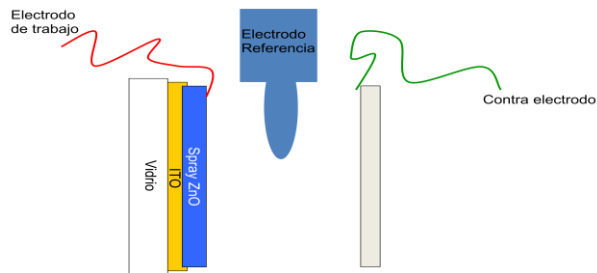


Figura 128.-Esquema de trabajo para el sistema de electrodeposición en sustratos con Spray.

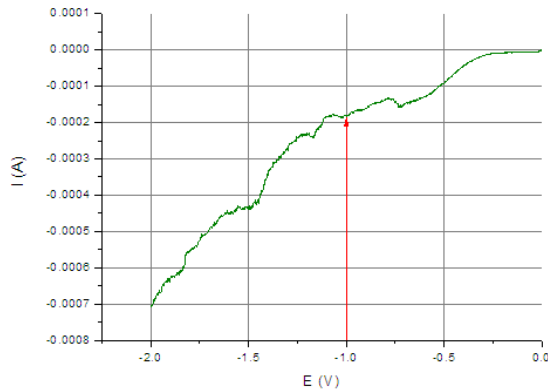
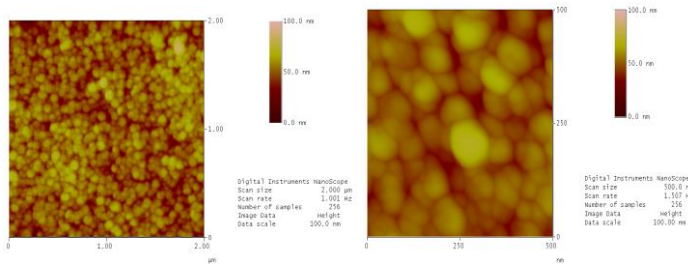


Figura 129.-Rama de reducción de la CV realizada a 0,1V/s en el sistema indicado.

Se marca con una flecha roja, el potencial de reducción correspondiente a la semirreacción de formación de ( $O^*$ ) el cual dará lugar a la reacción de formación de ZnO.

Así pues, para el potencial indicado, se realiza la electrodeposición potenciostática durante 600s, obteniendo:

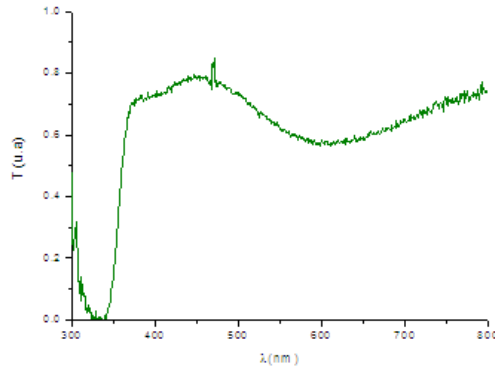


*Figura 130.-AFM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas potenciostáticamente sobre spray. En la imagen de la izquierda se analiza un área de  $2\mu\text{m}^2$  y en la de la derecha  $500\text{nm}^2$ .*

Como puede observarse en las imágenes, las nanocolumnas obtenidas empleando la capa de spray como capa nucleante, poseen un diámetro de unas pocas decenas de nanómetros (60-80nm), siendo estas de un orden de magnitud menor que las obtenidas sobre ITO (200-300nm).

El hecho de que el diámetro de las columnas descienda, se debe precisamente a la etapa de generación de núcleos en la superficie de trabajo, ya que dependiendo de la polaridad molecular de esta, los núcleos que se formarán serán de mayor o menor tamaño y por tanto al crecer estos generaran columnas de mayor o menor diámetro. Así puede decirse que la capa de spray de ZnO, genera una superficie que incrementa la formación de núcleos, y con ello la densidad de nanocolumnas, es decir, el uso de la capa de spray como nucleante hace que el diámetro de las nanocolumnas descienda.

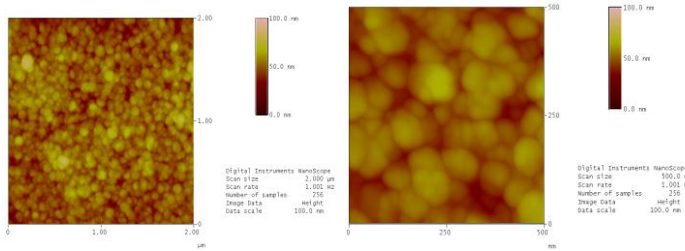
Realizando ensayos de transmisión óptica, vemos que la capa presenta un comportamiento óptico bueno, ya que presenta un frente de transmisión definido. Esto no ocurría con las muestras crecidas potencioestáticamente sin la capa nucleante de spray.



*Figura 131.-Transmisión óptica de la capa de ZnO obtenida potencioestáticamente sobre la capa nucleante de spray.*

Ahora bien, si nos fijamos en las imágenes AFM, vemos que aunque la densidad de columnas es mayor, y con diámetros menores, la forma de las mismas no es hexagonal, si no que aparecen como deformadas, quizá esto tenga que ver con la forma de crecimiento, por ello veamos que ocurre cuando se realiza el ensayo de manera galvanostática y por pulsos de corriente:

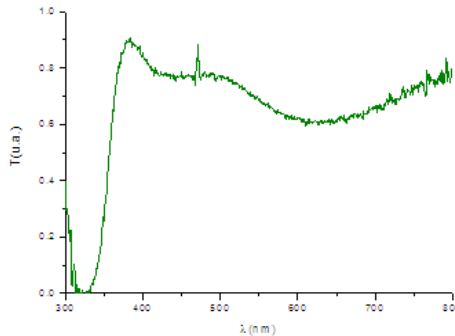
El ensayo galvanostático se realiza a la corriente de crecimiento extraída de la curva  $i$  vs  $t$  que se obtiene en el ensayo potencioestático, siendo de  $-1,75\text{mA}$ . Aplicando dicha corriente durante  $600\text{s}$ , se obtiene:



*Figura 132.-AFM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas galvanostáticamente sobre spray. En la imagen de la izquierda se analiza un área de  $2\mu\text{m}^2$  y en la de la derecha  $500\text{nm}^2$ .*

Al igual que en el caso potencioestático, el diámetro de las columnas ha disminuido en comparación a las columnas crecidas con ausencia de capa nucleante, pero su forma sigue estando deformada.

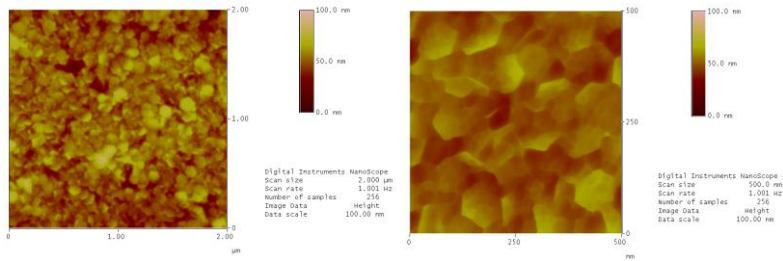
Y su comportamiento óptico:



*Figura 133.-Transmisión óptica de la capa de ZnO obtenida galvanostáticamente sobre la capa nucleante de spray.*

El frente de transmisión revela un comportamiento óptico adecuado, ya que al igual que en el caso potencioestático, el frente de transmisión está definido.

Y por último, si aplicamos sobre la capa nucleante un sistema de pulsos a la frecuencia que se determinó como óptima en el aparatado anterior ( $t_{on}=1s$ ,  $t_{off}=1s$ ,  $n=600$ ) y corriente - 1.75mA, se obtiene:

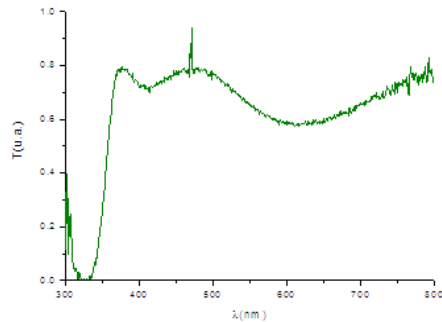


*Figura 134.-AFM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas mediante pulsos de corriente sobre spray. En la imagen de la izquierda se analiza un área de  $2\mu\text{m}^2$  y en la de la derecha  $500\text{nm}^2$ .*

Puede verse en las imágenes de AFM como la geometría de las nanocolumnas en este caso es perfectamente hexagonal, además analizando la señal extraída en la caracterización por AFM se comprueba que la rugosidad media del depósito obtenido es de 4nm.

El hecho de que varíe la geometría, se debe a la forma de crecimiento en cada uno de los casos estudiados, y se reafirma así que los pulsos optimizan la capa de ZnO obtenida con y sin capa intermedia nucleante.

Si analizamos el frente de transmisión óptico, vemos que al igual que antes la capa depositada presenta un comportamiento óptico adecuado:



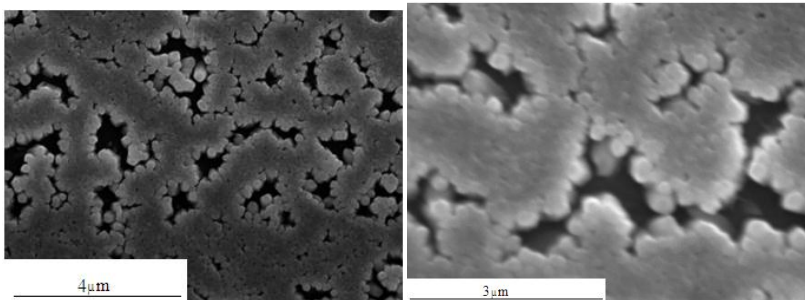
*Figura 135.-Transmisión óptica de la capa de ZnO obtenida mediante pulsos de corriente sobre la capa nucleante de spray.*

## 2.-Sputtering de ZnO.

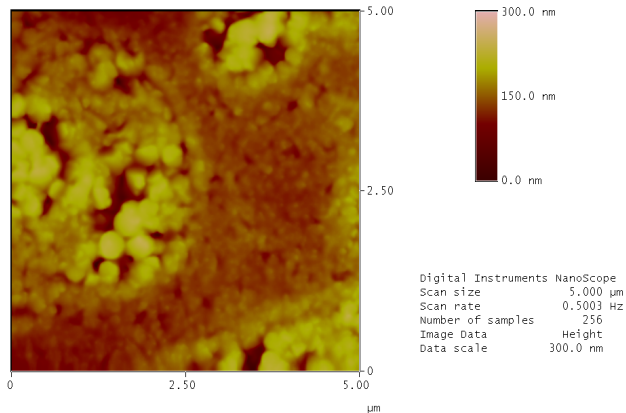
El proceso de pulverización catódica es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase vapor, sobre un sustrato, del material bombardeado. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante aplicación de un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento, reaccionando estos con los iones reactivos del plasma y depositándose sobre el sustrato [99].

En nuestro caso se depositó sobre sustrato de vidrio con ITO, ZnO. Para ello, se empleó un target de ZnO y como gas de proceso Ar. El proceso de pulverización catódica se realizó durante una hora, obteniendo películas continuas y homogéneas de ZnO sobre el ITO.

Dicha capa se empleó como capa nucleante para el proceso de electrodeposición, al igual que antes, se realizó una CV a 0,1V/s en la que se identificó el potencial de reducción del  $O_2$  a  $O^*$ , siendo de -1.1V para este caso. Así pues, se aplica este potencial durante 600s a una muestra con la capa nucleante de Sputtering de ZnO, obteniendo así el depósito potencioestático:



*Figura 136.-SEM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas potencioestáticamente sobre sputtering.*



*Figura 137.-AFM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas potencioestáticamente sobre sputtering.*

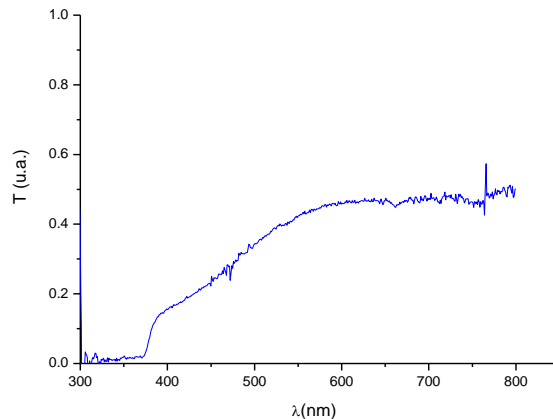
Como se ve en las imágenes, el diámetro medio de las columnas es menor que el que se obtiene en el caso de no emplear capa de óxido nucleante, sin embargo es mayor si lo comparamos con el obtenido cuando se emplea spray. Este



hecho puede ser debido a que la capa que se genera por sputtering no es igual de homogénea que la generada por spray, por la simple metódica de técnica. Ya que el spray genera una capa totalmente homogénea ya que el óxido se genera por reacción en la superficie, mientras que en el sputtering el óxido es depositado en fase vapor, y sigue patrones de interferencia radial típicos en estos sistemas.

Al igual que en los casos anteriores, el proceso de crecimiento potencioestático no genera una superficie totalmente homogénea, si no que aparecen numerosas islas superficiales con ausencia de nanocolumnas.

Si analizamos la transmisión óptica del depósito generado:

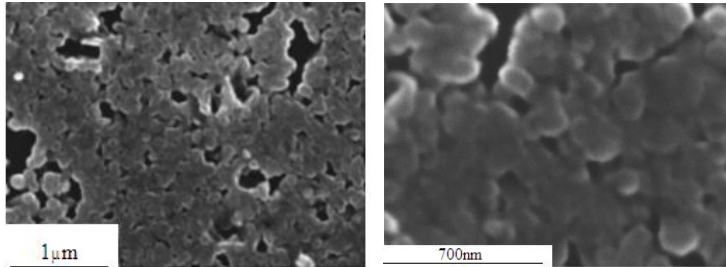


ζ

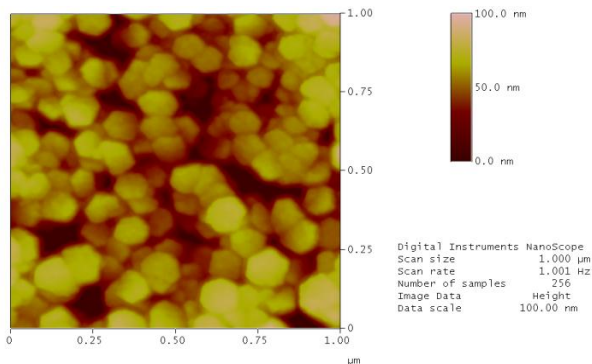
*Figura 138.-Espectro de transmisión óptica para el depósito de electrodeposición de ZnO potencioestático sobre sputtering de ZnO.*

Puede verse en el espectro que el frente de transmisión está definido, pero la muestra debido a sus propiedades morfológicas no transmite lo suficiente para altas longitudes de onda.

Si se realiza una electrodeposición galvanostática a la corriente leída de la deposición potenciostática, se obtiene:



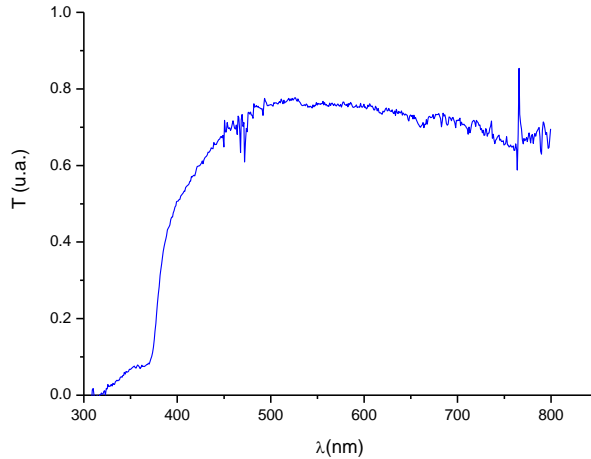
*Figura 139.-SEM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas galvanostáticamente sobre sputtering.*



*Figura 140.-AFM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas galvanostáticamente sobre sputtering.*

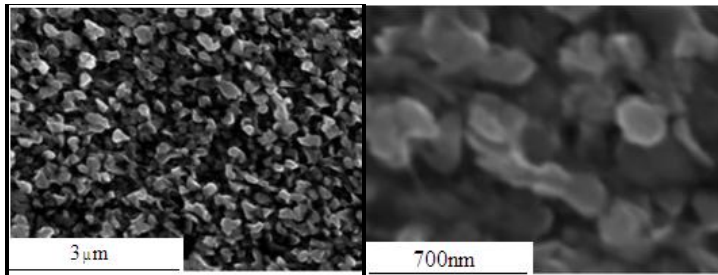
Se comprueba en las imágenes, tal y como era predecible, que el depósito galvanostático, es un depósito más homogéneo y compacto que el potenciostático. Siguiendo el proceso de nucleación y crecimiento el mismo mecanismo que se explicó con antelación. El diámetro de las columnas es aproximadamente igual que en el caso potenciostático.

Sin embargo, debido a la mayor compactación y homogeneidad de la capa, el frente de transmisión óptico está mucho mejor definido en este caso:

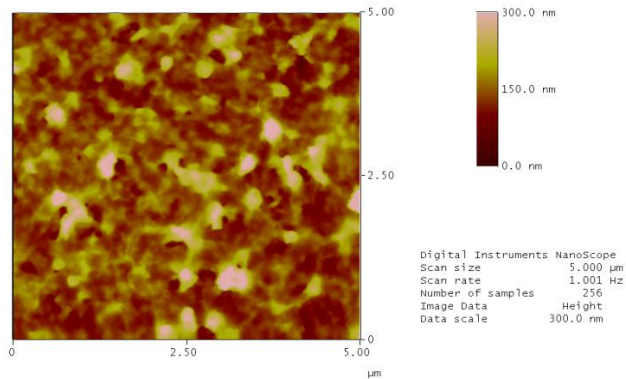


*Figura 141.-Espectro de transmisión óptica para el depósito de electrodeposición de ZnO galvanostático sobre sputtering de ZnO.*

Y por último, si realizamos la deposición mediante pulsos de corriente, manteniendo las mismas condiciones de frecuencia de pulso y número de ciclos, obtenemos:



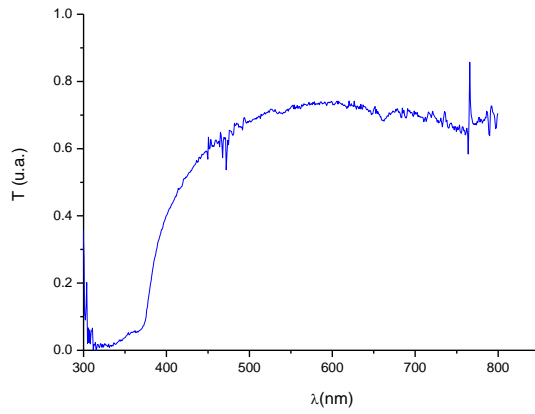
*Figura 142.-SEM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas mediante pulsos de corriente sobre sputtering.*



*Figura 143.-AFM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas mediante pulsos de corriente sobre sputtering.*

Como puede verse en las imágenes, la electrodeposición por pulsos de corriente, garantiza una mayor homogeneidad en el capa depositada a lo largo de toda las superficie, como se había visto en los casos anteriores. Sin embargo, cuando se emplea sputtering de ZnO como capa nucleante y se realiza la deposición por pulsos de corriente el depósito generado aparece como deformado, este hecho se debe a la mala dispersión de las líneas de corriente en la capa nucleante, debido a los patrones de interferencia de la misma, y por lo tanto a diferentes espesores. Lo que conlleva a que las líneas de campo no sigan el mismo patrón en toda la superficie, impidiendo que el crecimiento de los núcleos sea homogéneo en todos ellos.

Aun así, el frente de transmisión óptico de estos depósitos está definido, tal y como se ve en la siguiente imagen:



*Figura 144.-Espectro de transmisión óptica para el depósito de electrodeposición de ZnO por pulsos de corriente sobre sputtering de ZnO.*



### ***3.4.2.- Electrodeposición de ZnO sobre Zn proyectado en cerámica.***

Una vez se han realizados los estudios presentados referentes a electrodeposición del ZnO sobre ITO como contacto trasero, puede decirse que se está en disposición de extrapolar los resultados al crecimiento de estas capas sobre sustrato cerámico metalizado, empleando para ello las condiciones óptimas de deposición, que son:

- 1.-Temperatura de trabajo = 70°C.
- 2.-Electrodeposición por pulsos de corriente con  $t_{ON}= 1s$ ,  $t_{OFF}= 1s$  y  $n=600$ .
- 3.-Preesencia de capa de ZnO inicial como capa nucleante.

De esta forma se parte de sustratos cerámicos metalizados con Zn, los cuales tal y como se describió en apartados anteriores, fueron preparados metalográficamente de forma que presentasen una superficie especular.

El siguiente paso es generar la capa de óxido de zinc en la superficie como capa nucleante en la electrodeposición de ZnO nanoestructurado. Pero, el Zn, es un material metálico del cual se sabe que se oxida fácilmente para formar óxido de zinc, de hecho, en atmósfera oxidante como pueda ser el aire, el zinc metálico posee una capa de óxido superficial continua y adherente. Es así como este metal se protege frente a la corrosión.

Este hecho, para el caso que estamos estudiando es importante, puesto que habíamos visto que la existencia de una capa de óxido de zinc como nucleante, mejoraba las propiedades de las nanocolumnas electrodepositadas sobre él, eso sí, dicha



capa debía de ser una capa homogénea y regular a lo largo de toda la superficie.

Así, cuando se emplean sustratos cerámicos metalizados con Zn, no es necesario generar la capa de óxido nucleante, puesto que el propio sustrato ya la posee.

Partiendo del sustrato cerámico proyectado con Zn, lijado y pulido, y por tanto con superficie especular, comenzamos el proceso de electrodeposición de ZnO sobre el mismo. Para ello, es necesario realizar una CV de modo que puedan reconocerse aquellas zonas en las que existe una transferencia de masa. El sistema de trabajo electroquímico se describe:

- ✓ Disolución:  $5 \cdot 10^{-3} \text{M ZnCl}_2$ , 0.1M KCl
- ✓ Electrodo de trabajo: Cerámica metalizada con Zn.
- ✓ Electrodo auxiliar: Platino.
- ✓ Electrodo de referencia: Ag/AgCl (3M ClK)
- ✓ Saturación de  $\text{O}_2$
- ✓  $T=70^\circ\text{C}$

Obteniendo:

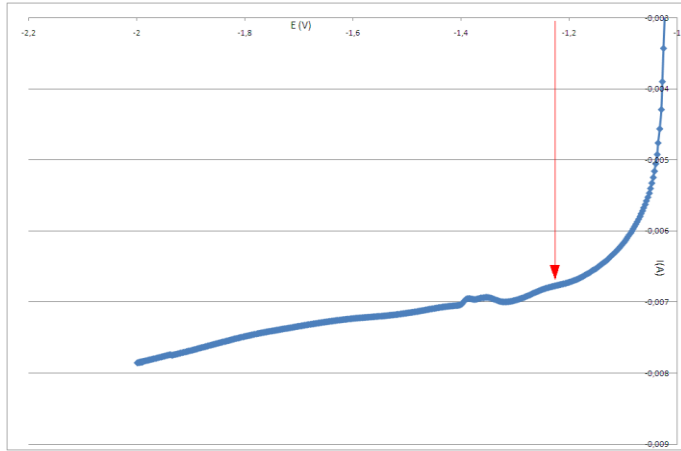


Figura 145.-CV realizada a  $0,1V/s$  en  $5 \cdot 10^{-3} M ZnCl_2$ ,  $0,1M KCl$  a  $70^\circ C$

Así, se realiza una deposición potenciostática al potencial leído en la CV, con el fin de obtener la curva  $i$  vs  $t$  y con esta la corriente a la cual tiene lugar la electrodeposición de las nanoestructuras de ZnO.

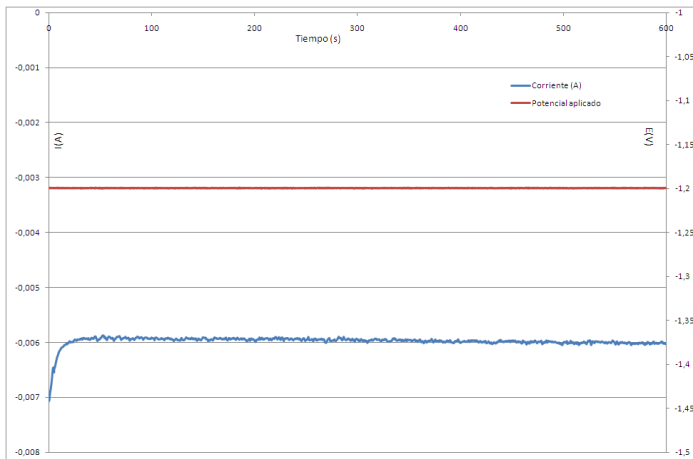


Figura 146.-Curva  $i$  vs  $t$  obtenida para un pulso de potencial aplicado.



Aplicando ahora, los pulsos de corriente a la corriente de  $-6\text{mA}$  tal y como se lee en la figura anterior, y con la frecuencia determinada como óptima, se obtiene:

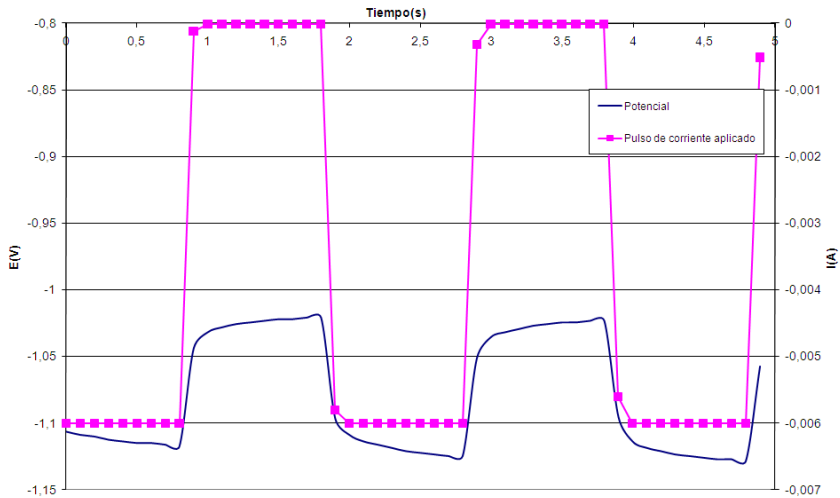
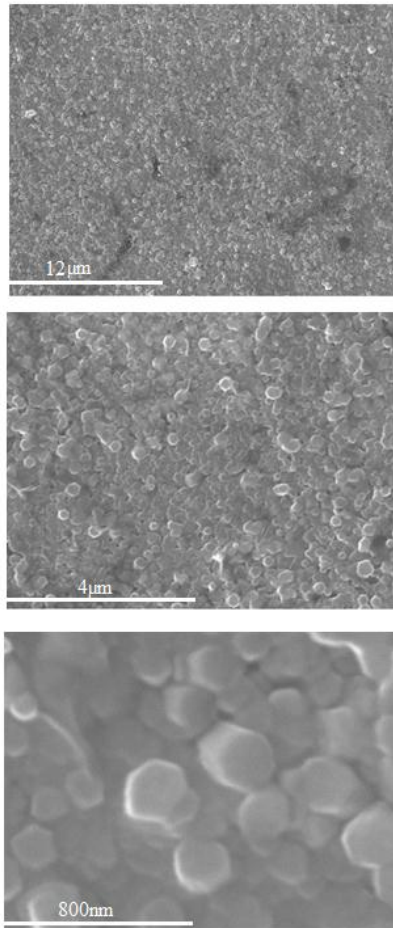


Figura 147.- Curvas  $E$  vs  $t$  para una corriente de deposición de  $-6\text{mA}$  en forma de pulsos con  $t_{ON}=1\text{s}$  y  $t_{OFF}=1\text{s}$ , sobre sustrato cerámico.

Obteniendo las nanocolumnas que se muestran a continuación:



*Figura 148.- SEM de las nanocolumnas de ZnO obtenidas por electrodeposición pulsada sobre sustrato cerámico.*

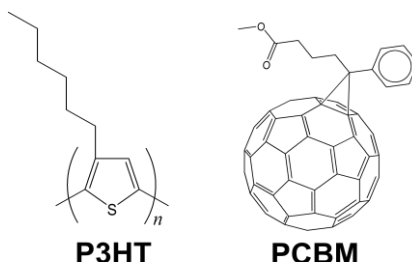
Como se ve en las imágenes, la capa nanoestructurada de ZnO obtenida es homogénea a lo largo de toda la superficie, no presentando huecos o intersticios entre las columnas, si no que forma una capa continua, densa y con una buen alineamiento de las columnas, tal y como cabía esperar.

### 3.5.-CAPA ORGÁNICA POLIMÉRICA

En las células solares híbridas de heterounión en volumen, las cuales se pretenden construir en el presente trabajo, se basan tal y como se explicó en apartados anteriores en un material semiconductor transportador de cargas como el ZnO y en un material fotoactivo (el cual absorbe la luz) de naturaleza orgánica.

Generalmente, dicho material fotoactivo se compone por una mezcla bicontinua de dos materiales orgánicos semiconductores, un polímero conjugado mezclado con un derivado soluble del fullereno C<sub>60</sub>. Las diferencias (offsets) entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) de los dos materiales dan lugar a la formación de una heterounión en la que el polímero actúa como donador de electrones y el C<sub>60</sub> como aceptor. La excitación óptica de la mezcla da lugar a una separación de cargas fotoinducida a través de la heterounión, y el posterior transporte de carga a través de las dos fases permite la salida de corriente a un circuito externo.

Los materiales más utilizados en este tipo de células hoy en día son el poli(3-hexiltiofeno) (P<sub>3</sub>HT) y el derivado del C<sub>60</sub> conocido como PCBM ([6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil ester).



*Figura 149.-Estructura química de P<sub>3</sub>HT Y PCBM.*



Varios grupos de investigación han llegado a obtener dispositivos de área pequeñas con eficiencias superiores al 4% utilizando la mezcla P3HT/PCBM ([100], [101], [102]). Este éxito puede atribuirse a varias propiedades de esta combinación de materiales:

- a) El bandgap óptico del P3HT (de aproximadamente 1.9eV) y un coeficiente de absorción alta permiten una absorción de luz eficiente para longitudes de onda de hasta 650 nm empleando películas de tan sólo 200nm de espesor.
- b) El nivel LUMO del PCBM está aproximadamente en un 1eV por debajo del LUMO del P3HT, lo que proporciona una fuerza de arrastre suficiente para la separación de las cargas de la interfaz.
- c) La energía libre del estado de cargas separadas, (aproximadamente la diferencia de energías entre el nivel LUMO del PCBM y el HOMO del P3HT), es suficiente para generar un voltaje de salida razonable por encima de 600mV.
- d) Las movilidades de los huecos en el P3HT y de los electrones en el PCBM están en el orden de magnitud de  $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  o más, lo que evita pérdidas resistivas significativas durante el transporte de carga hacia los electrodos del dispositivo.

De crucial importancia es el hecho de que tanto el P3HT como el PCBM son aptos para la sistemática optimización de la morfología de la mezcla. Son razonablemente miscibles pero muestran fuerte tendencia a cristalizar en dominios separados en la escala nanométrica ([100], [101]) y a formar gradientes de concentración perpendiculares a los electrodos del dispositivo [103].



Varias estrategias distintas han sido utilizadas para optimizar la morfología de las películas y la cristalinidad, incluyendo el control regioregularidad de los polímeros, las condiciones de deposición de la película y las condiciones de procesado posteriores a la deposición ([100], [101], [102]). Estas estrategias parecen haber sido exitosas a la hora de conseguir morfologías de película compatibles con una separación y recolección de carga eficientes a la vez que se minimizan las pérdidas de recombinación en la interfaz, que es por lo que se logran eficiencias de dispositivo por encima del 4% ([100], [101], [102]).

Análisis teóricos del rendimiento de dispositivo óptimo alcanzable en función de las propiedades específicas de los materiales han dado lugar a estrategias para mejorar aún más el rendimiento de los dispositivos, por encima de los de P3HT/PCBM [104].

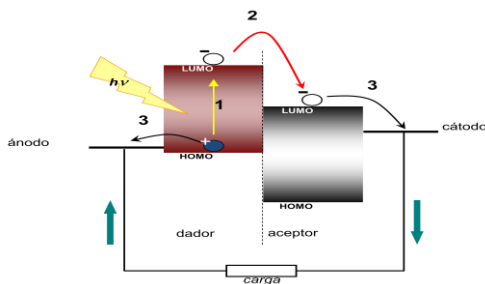
Tales análisis han identificado dos recursos clave para lograr aún más avances. Uno de los recursos aspira a mejorar la salida de voltaje de la célula solar. Este voltaje se ve limitado por la energía libre del estado de carga separada fotoinducido y por tanto, por la diferencia de energías entre el nivel HOMO del polímero y el nivel LUMO del PCBM. La estrategia para hacer frente a esta limitación suele ser utilizar polímeros con potenciales de ionización más altos.

El recurso alternativo es mejorar la fotocorriente mejorando la absorción de luz en la capa fotoactiva. Este objetivo se ha conseguido, tradicionalmente, reduciendo el band gap óptico del polímero para mejorar la absorción a longitudes de onda más largas.

Aunque, a lo largo de los últimos años, se ha producido un importante esfuerzo investigador en el diseño, síntesis y evaluación de polímeros basados en estos dos recursos [105], en la práctica, ha resultado ser verdaderamente complicado mejorar

la eficiencia por encima de la los dispositivos de P3HT/PCBM. Se ha sugerido que el lograr una disociación eficiente de cargas fotogeneradas puede ser un reto considerablemente mayor de lo que se supuso inicialmente, puesto que la disociación normalmente requiere una energía libre relativamente grande para que la separación de cargas genere polarones con suficiente energía térmica como para vencer la atracción de Coulomb [106].

La metodología de funcionamiento de estos sistemas se describe gráficamente en la siguiente figura:



*Figura 150.-Generación de fotocorriente en un sistema orgánico.*

En la figura se ve la unión de los dos materiales poliméricos representados cada uno de ellos por sus bandas energéticas. El mecanismo de la célula se puede describir de forma:

1.-La luz incidente en el material, llega a la heterounión de ambos materiales, donde se sitúan los pares electrón-hueco. Este haz, ha de poseer la suficiente energía para separar el excitón. De forma que se pasa a tener un electrón y un hueco.

2.-Tanto el electrón con carga negativa, como el hueco con carga positiva, se verán atraídos por el cátodo y el ánodo respectivamente, tendiendo a dirigirse a ellos. El electrón,



deberá pasar a través del material aceptor de electrones, facilitándose los niveles energéticos del mismo, los cuales deberán de ser inferiores a la energía del electrón proveniente del excitón.

3.-Una vez el electrón alcanza el cátodo, se genera un movimiento de corriente externa a la célula, o lo que es lo mismo, generación de corriente eléctrica.

### ***3.5.1.-Fabricación y deposición de la capa orgánica.***

El primer paso en la fabricación de la capa polimérica consiste en la preparación de la mezcla polimérica. Dicha mezcla se realiza en disolución siguiendo la siguiente proporción (1 P3HT: 0.8PCBM) en clorobenceno siendo las proporciones indicadas en peso. La mezcla se mantiene en agitación durante 48 horas en una atmósfera de nitrógeno, consiguiendo así una miscibilidad total entre ambos polímeros.

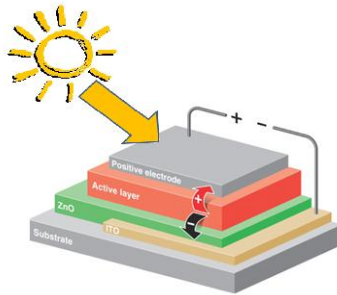
La disolución polimérica obtenida se dispone sobre la capa inorgánica de ZnO nanoestructurada mediante spin coating a 1000 rpm durante 20 segundos, obteniendo una capa de 200nm de espesor aproximadamente.

Posteriormente se procede a la etapa de calentamiento de la célula, con el fin de evaporar el disolvente sobrante de la capa fotoactiva, así se realiza un calentamiento a 200°C durante 10 minutos. Siguiendo así el proceso típico de deposición de la capa orgánica en una célula solar híbrida [107].

Cabe destacar que todo el proceso de fabricación y deposición de la capa orgánica se realiza en sala limpia clase 10.000 con el fin de evitar cualquier suciedad o impureza en la célula que conlleve a la inutilidad de la misma.

### 3.6.-CAPA DE CONTACTO DELANTERO. ÁNODO.

La capa de contacto delantera será el ánodo de la célula solar híbrida que se pretende constituir. Además, si recordamos la estructura de la célula:



*Figura 151.-Estructura de una célula solar híbrida.*

Como se ve en la figura, la luz incide en la célula por el ánodo, por lo que este ha de permitir el paso de la misma con el fin de que todas las longitudes de onda irradiadas por el sol alcancen el material fotoactivo. Además, el ánodo debe facilitar el transporte de cargas, para evitar así la rápida recombinación de los pares electrón-hueco. Y para ello se ha de emplear un material que sus niveles energéticos sean los adecuados para el transporte de los huecos en el sistema P3HT/PCBM.

De estudios recientes en grupos de investigación punteros en el sector de células solares orgánicas, se extrae que un buen conductor que cumple con las propiedades de transparencia y niveles energéticos es el óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) [108] El cual se dispone mediante evaporación de Molibdeno en medio oxidante. Obteniendo un depósito en toda la superficie de la célula de 10 nm de espesor.





### *3.6.1.-Colector de corriente.*

El  $\text{MoO}_3$  actúa como contacto delantero, pero ¿Cómo se recoge al corriente de esta superficie? Con el fin de no dañar la célula, y poder realizar después sobre ella las medidas necesarias para su caracterización, se implanta una última capa conductora en unas áreas determinadas de la célula, cuya función será la de recoger las cargas del sistema hacia un circuito externo.

Por tanto, su principal función ha de ser la de buen conductor de la corriente eléctrica, y que sea un material noble, el cual no introduzca impurezas en el sistema. Por ello se emplea Oro como material colector de la corriente eléctrica.

El oro se dispone únicamente en áreas específicas de la célula, las cuales servirán para conectar en ellas los equipos de medida externos.

Hay que tener en cuenta también, que todas las capas que configuran la célula son de espesores muy finos, únicamente de una cuantas decenas de nanómetros, lo que implica que a cualquier mínimo impacto que se produzca en la célula, hasta un mínimo roce del contacto del equipo de medida en las capas, puede originar la ruptura de las mismas, o cortocircuitar el sistema. Es por ello, que el colector que se disponga, ha de tener el suficiente espesor para que a la hora de conectar un circuito externo de caracterización de célula no sea capaz de penetrar en las capas intermedias.

Así, el Au, se dispondrá mediante evaporación obteniendo un espesor del mismo de 80-100nm, tal y como se ha realizado en estudios previos [108].



### **3.7.-CARACTERIZACIÓN FOTOVOLTAICA DE LAS CÉLULAS SOLARES.**

Tal y como se ha venido comentando, el objetivo final de la tesis es verificar si las nanoestructuras crecidas mediante electrodeposición pulsada son aptas para constituir la capa de transporte de carga en una célula solar híbrida.

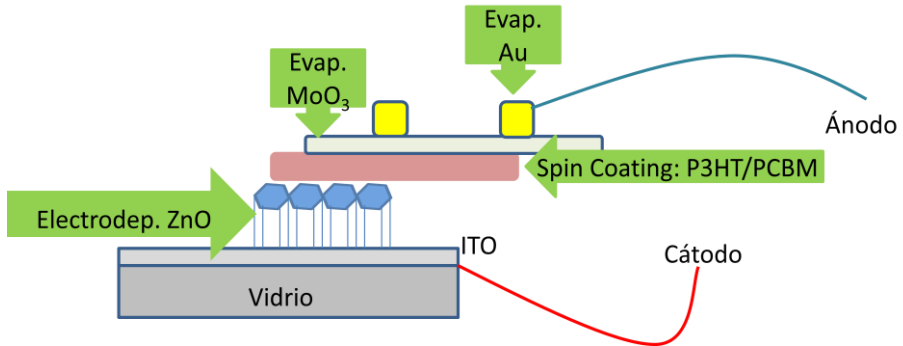
Así pues, primeramente se configura la célula en sustrato de vidrio con ITO, de forma que se disminuye la variabilidad que aporta el sustrato cerámico, y una vez verificado si el ZnO actúa funcionalmente como se espera, se procede a la fabricación de las células sobre cerámica.

#### ***3.7.1.-Célula solar en sustrato de vidrio con ITO.***

Las células solares híbridas que se presentan a continuación se han realizado bajo la supervisión del Dr. H.J.Bolink del Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia.

Las células se fabrican y se caracterizan en una sala limpia clase 10.000, y bajo una cámara seca donde se controla la concentración de humedad y partículas en el interior de la misma, con el fin de asegurar la limpieza de las células.

Así, las células se fabrican según el siguiente esquema de trabajo, que sirve también como resumen del proceso de trabajo de la tesis presentada:

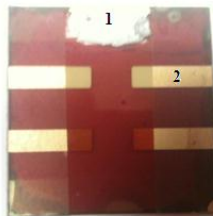


*Figura 152.-Estructura y proceso de trabajo.*

Como se ve en el esquema, el proceso consta de los siguientes pasos:

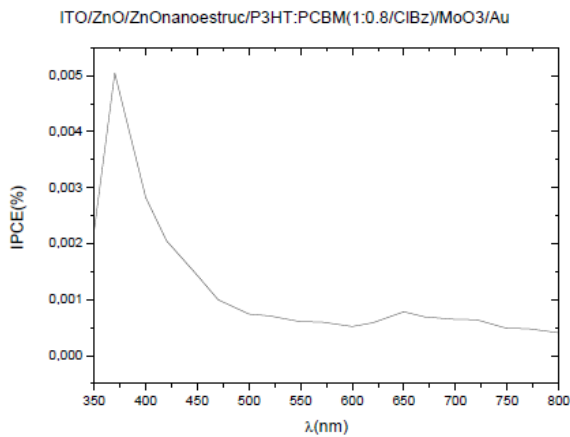
1. Limpieza del sustrato de ITO.
2. Electrodeposición de ZnO mediante el proceso optimizado en la presente tesis.
3. Spin coating sobre la nanoestructuras de ZnO, de la mezcla polimérica fotoactiva, P3HT/PCBM.
4. Evaporación del contacto delantero  $\text{MoO}_3$ .
5. Evaporación del colector de corriente Au.

A continuación se muestra una fotografía de la célula real fabricada:



*Figura 153.-Célula solar híbrida con sustrato de vidrio, 1: Zona de contacto con el cátodo ITO, 2: Zona de contacto con el ánodo, Au.*

La caracterización de este tipo de célula se realizó mediante un simulador solar, concretamente el quipo empleado fue *Sunsim Solar V5V*. Dicho equipo, no es más que un simulador solar, el cual hace incidir sobre la muestra un barrido de las diferentes longitudes de onda desde el infrarrojo al UV, registrando la fotocorriente que se genera en la célula, y con ella se calcula la eficiencia cuántica de la célula, la cual se presenta a continuación:



*Figura 154.-Eficiencia cuántica de la célula híbrida sobre sustrato de vidrio.*

El simulador nos permite realizar las medidas también de la curva IV que caracteriza a las células solares:

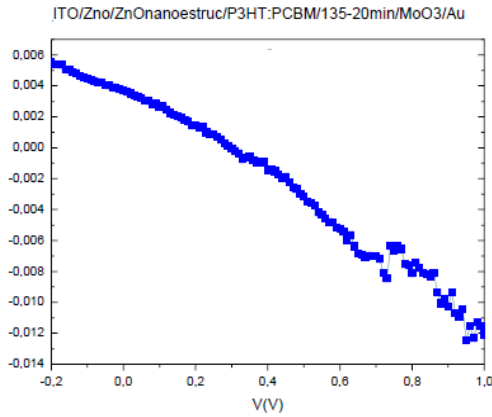


Figura 155.-Curva IV Célula solar híbrida de sustrato de vidrio.

De dicha curva pueden extraerse los valores característicos de una célula solar:

$V_{OC}$ (mV)	518.53
$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.0293
FF (%)	28.22
Eficiencia de conversión (%)	0.006

Tabla 9.-Parámetros de caracterización de la célula solar híbrida en sustrato de vidrio.

Siendo:

- Voc: Voltaje a circuito abierto, es el voltaje máximo que genera una célula solar. Su unidad de medición es el voltio.
- Jsc: Densidad de corriente en cortocircuito, es la máxima corriente generada por una célula solar. Su unidad de medición son mA/cm<sup>2</sup>.
- FF: Factor de llenado, se define como la relación entre el máximo punto de potencia dividido entre el voltaje en



circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y la corriente en cortocircuito ( $I_{sc}$ ).

- Eficiencia de conversión: es el porcentaje de potencia convertida en energía eléctrica de la luz solar total absorbida por una célula solar. Se define en %.

Si analizamos los valores obtenidos, vemos que los valores de  $V_{oc}$  y FF, son del mismo orden de magnitud al compararlos con los valores obtenidos en células solares orgánicas comerciales [109]. Sin embargo, vemos que la corriente  $I_{sc}$  es muy baja, o lo que es lo mismo, existe una alta resistencia en la célula.

Pero este hecho no es malo, pues es algo que cabía esperarse, pues el ZnO es un material semiconductor, y por lo tanto no muy buen conductor, de ahí el hecho de que las últimas investigaciones realizadas del ZnO en células solares se basan en el dopado de este con materiales como el In que le mejoran la conductividad.

Aun así, puede decirse que el dispositivo, se comporta como una célula solar.

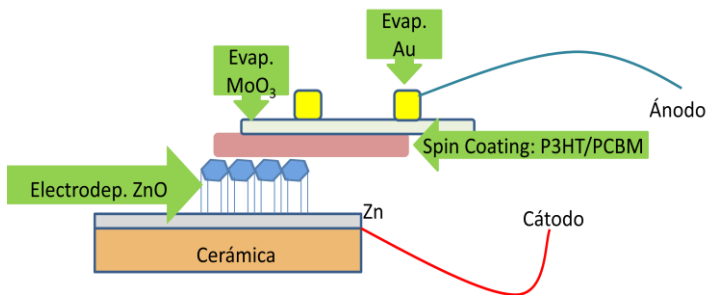
Lo que nosotros queríamos hacer constar, es que es posible generar una célula solar con nanocolumnas de ZnO sin que existiesen cortocircuitos en la misma, trabajando con áreas considerables como son  $7\text{cm}^2$ .

Lógicamente, queda ahora mucho trabajo de investigación, con el cual se pueden conseguir mejores eficiencias.

### 3.7.2.- Cerámica solar.

Una vez implementada la célula solar en el vidrio y viendo que las nanoestructuras de ZnO actúan como transportadores de carga, solo queda verificar si en la cerámica el comportamiento es el mismo. Ya que si así fuera, se habría conseguido una cerámica solar, que aunque seguro habrá que mejorarla es un paso tecnológico muy importante, ya que recordemos que todas las técnicas empleadas son susceptibles de realizarse industrialmente.

Al igual que en el apartado anterior, primeramente recordemos cómo es la estructura final de la célula y cuáles han sido las etapas de procesado de la misma:



*Figura 156.- Estructura y proceso de trabajo de la cerámica solar.*

Las etapas de procesado son:

1. Esmaltado de la cerámica, mediante tape casting con una formulación de esmalte adecuada que permita su actuación como capa barrera.
2. Proyección térmica de Zn, desbastado y pulido de la capa metálica.

3. Electrodeposición de ZnO siguiendo el proceso optimizado en la presente tesis.
4. Spin coating de la capa polimérica fotoactiva.
5. Evaporación del contacto delantero o ánodo.
6. Evaporación de Au como colector de corriente.

En la fotografía siguiente se muestra una cerámica solar:



*Figura 157.-Cerámica solar.*

Una vez fabricada la célula en sala limpia, y cámara seca, se procede a la caracterización de la misma. Dado que la corriente que circulará por la célula será baja tal y como ha ocurrido con el sustrato de vidrio, la caracterización de esta célula se realizó haciendo incidir sobre la misma una luz blanca de 13V, de forma que se barre todo el espectro de longitudes de onda en un mismo instante, y se registra si al hacer incidir dicha luz existe o no fotocorriente generada en el célula. Si así fuese, si bajamos el potencial de la lámpara, la fotocorriente debería disminuir y al contrario, y eso es lo que se presenta en el siguiente gráfico [110]:



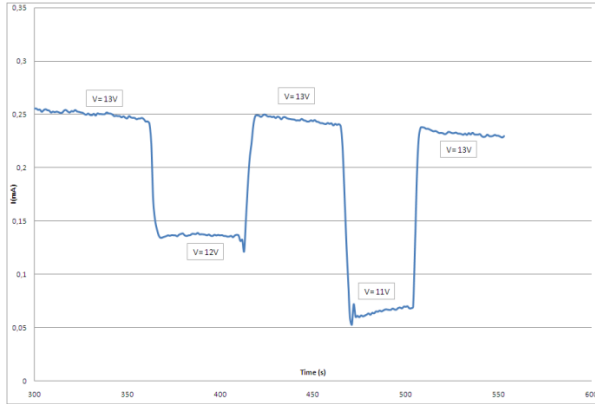


Figura 158.-Fotocorriente en cerámica solar.

En el gráfico puede verse como al hacer incidir luz blanca sobre la cerámica solar esta presenta un valor de corriente de  $0,25\text{mA/cm}^2$ , si bajamos el potencial de la luz, vemos como la fotocorriente decae, aumentando de nuevo si aumentamos el potencial de la luz. Este hecho indica que la cerámica solar es fotoactiva y que por tanto se comporta como una célula solar.

Se obtuvo también con el simulador *SunSim Solar V5V*, la curva IV correspondiente a la célula, siendo:

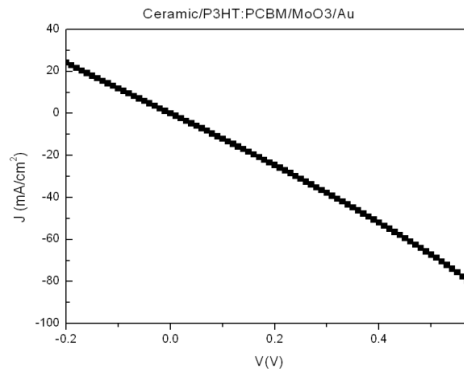


Figura 159.-Curva IV Célula solar híbrida de sustrato cerámico.



Como puede verse la curva IV muestra valores muy bajos de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ , por lo que aunque existe fotoactividad y por tanto comportamiento como célula solar, pero queda todavía mucha investigación que realizar para conseguir buenas eficiencias con este tipo de células.

Lo positivo es que a pesar de la mala eficiencia inicial que presentan las células, la cual puede mejorarse con investigaciones futuras, es posible obtener células solares integradas en cerámicas comerciales, y este trabajo así lo demuestra.

## 4.-Conclusiones



#### **4.1.-CONCLUSIONES Y APORTACIONES DE LA TESIS.**

El objetivo principal de la tesis se basaba en estudiar la viabilidad de elaboración de un dispositivo fotovoltaico sobre un sustrato cerámico. La última parte del trabajo expuesto en esta tesis muestra que este objetivo ha sido alcanzado en su totalidad con la elaboración de un primer prototipo.

El trabajo se inició a partir de cerámicas comerciales del tipo gres convencional, las cuales fueron suministradas por la empresa Cerámicas Belcaire Roca S.A., con la que se estableció un convenio de colaboración en el marco de I+D.

Dichas cerámicas, se analizaron y estudiaron con el fin de verificar si eran o no válidas directamente para su uso como parte de una célula solar. De este modo, se estableció que era necesario disponer sobre estas cerámicas una capa barrera, de manera que iones metálicos presente en su composición no migrasen por difusión a las capas fotoactivas que se dispondrían a posteriori.

Además de la funcionalidad como capa barrera, se nos planteó el reto de la planitud superficial, pues, la cerámica como ya se sabe, es un material rugoso y poroso, hecho que imposibilitaba el trabajar con lámina delgada directamente sobre ella, pues ¿Qué ocurre si se dispone una capa de unos pocos nanómetros sobre otra que tiene una rugosidad superficial del orden de micras? Lógicamente, la respuesta es clara, que no se obtendrían, láminas delgadas continuas. Por lo que si se trataba de láminas delgadas conductoras, las discontinuidades provocarían cortocircuitos.

La formulación, fabricación, disposición y análisis de dicha capa barrera se ha llevado a cabo en el presente trabajo. Para ello tal y como se expuso en el capítulo 3.2, fue necesaria la experimentación con diversas formulaciones y la elección de los materiales a emplear como capa barrera y que fuesen



susceptibles también de poder disponerlos mediante la técnica de fabricación de colado en cinta.

La caracterización de la capa barrera a través del empleo de técnicas como microscopia diferencial térmica y EDS, confirman que el esmalte cerámico formulado cumple con los requisitos necesarios para la funcionalidad de la capa, y que por tanto, se ha solucionado el primer problema que se nos planteó en el uso de la cerámica como sustrato de material fotovoltaico. Además, el empleo de la técnica de colado en cinta para su producción, ha garantizado la planitud superficial de la cerámica y por lo tanto la posibilidad de emplear esta como superficie de láminas finas conductoras.

Una vez se consiguió un sustrato cerámico válido para crecer sobre él una célula solar, se planteaba el siguiente reto, el cual debíamos solucionar para poder cumplir paso a paso el objetivo final. Dicho reto era elegir y disponer el contacto trasero de la célula. El contacto trasero además de actuar como tal, y por tanto tratarse de un material conductor o semiconductor cuya energía de banda prohibida fuese compatible con la del material semiconductor que se iba a emplear como transportador de cargas negativas, en nuestro caso ZnO, debía también tener una buena adherencia con el esmalte cerámico formulado, de forma que generase una interfase y por tanto una heterounión química y física.

Tal y como se pudo leer en el apartado 3.3, en el trabajo se ha desarrollado una selección de dicho material, y la elección de la técnica de procesado del mismo. Siendo el material elegido el Zn metálico y la técnica de disposición la proyección térmica de alta velocidad. Con esto se obtuvieron capas metálicas con una buena adherencia al sustrato cerámico, pero con una elevada rugosidad. Y claro, al igual que se explicó anteriormente dicha capa tenía que ser por necesidad de una planitud considerable, ya que sobre ella tendría lugar el crecimiento del material transportador de cargas (ZnO) en forma de lámina fina (menos de  $0.5\mu\text{m}$ ).

Mediante el uso de técnicas metalográficas, de lijado y pulido, se llegaron a obtener capas metálicas de Zn sobre sustrato cerámico con acabado superficial pulido espejo, tal y como se reflejó en técnicas de análisis de imagen, y de AFM de las probetas proyectadas, y posteriormente lijadas y pulidas.

Así pues, la obtención de estas capas se ha desarrollado durante el trabajo de investigación y dio lugar a un trabajo novedoso presentado en un congreso nacional [112], y el proceso de elección del material y la técnica nos llevó por un camino de aprendizaje de otras técnicas y materiales que posteriormente se descartaron por alguna razón, pero que nos dejaron un conocimiento de las mismas, como puede verse en trabajos propios publicados [16, 18, 111].

Concluido el estudio del sustrato, la formulación y fabricación del esmalte y capa barrera, y habiendo producido y optimizado el contacto trasero, comenzó el desafío de la fabricación de capas nanoestructuradas de ZnO, el cual actuaría como transportador de cargas y por lo tanto como semiconductor tipo n, del dispositivo final. Hasta ahora, las capas estudiadas, eran capas gruesas, pero llegaba la hora de procesar capas finas, y además nanoestructuradas, y aquí es donde se centró en mayor proporción el trabajo realizado.

En el presente trabajo se ha mostrado como fabricar de manera optimizada capas nanoestructuradas de ZnO, hasta el momento la bibliografía que se podía encontrar, se basaba en la formulación de recetas cuya aplicación daba lugar a la obtención de ZnO, empleando para ello diferentes técnicas, como síntesis química o electrodeposición entre otras. Sin embargo con la presente tesis doctoral, hemos querido dar un paso más, centrándonos eso sí, en una única técnica de obtención del ZnO.

La técnica elegida ha sido la electrodeposición de ZnO, y ese paso de más que se muestra en el trabajo se ha basado en el entendimiento y razonamiento de los mecanismos de nucleación y crecimiento del mismo, dándonos pie así a investigar la

influencia que tienen agentes externos en la electrodeposición. De forma que se ha conseguido unificar y ampliar los datos existentes hasta la fecha en la bibliografía.

Para el estudio cinético electroquímico del ZnO, se emplearon sustratos de ITO (óxido de indio y estaño) de forma que se eliminaban así los posibles acondicionantes externos que pudiera introducir la cerámica en dicho proceso, ya que lo que se buscó aquí fue el entendimiento de la base fundamental de la electrodeposición del ZnO.

Se han realizado estudios electroquímicos en los que quedan demostrados los mecanismos de reacción del ZnO. Concluyendo que en el mecanismo electroquímico del ZnO, se da en primer lugar la formación de núcleos  $\text{Zn(OH)}_2$  y a partir de estos tiene lugar el crecimiento del material ZnO, haciéndolo este de forma nanoestructurada. Dicha conclusión, la hemos extraído de las investigaciones realizadas durante la ejecución del presente trabajo y que ha sido publicada en una revista internacional [91], donde se muestra el estudio realizado de los modelos de nucleación y crecimiento, , y que en el presente trabajo se ha expuesto de manera más extensa, a partir del cálculo del coeficiente de difusión a partir de las correlaciones de Cottrell.

Una vez conocido el mecanismo cinético de crecimiento de nanocolumnas de ZnO, nos fue fácil plantearnos el reto de optimizar dichas capas, aplicando los conocimientos que habíamos adquirido gracias a nuestras investigaciones, fue entonces cuando aplicamos el estudio de la electrodeposición pulsada, algo que podemos decir que ha concluido en la optimización de estas capas, y que también lo hemos publicado a nivel internacional [92].

Fruto de la investigación concluimos que la electrodeposición pulsada favorecía el crecimiento de capas densas, estructuradas y homogéneas, tal y como nos revelaban las técnicas de caracterización que empleamos (SEM,





Transmisión óptica, GIRXD, AFM). Y hemos concluido que esto se debía, a que el suministro de corrientes pulsantes en el electrodo de trabajo daba lugar al crecimiento de un mayor número de núcleos, y posterior crecimiento de los mismos. Así pues, dedujimos que si empleábamos una capa nucleante externa a nuestro sistema electroquímico y además crecíamos nuestro material a partir de pulsos de corriente, podríamos incrementar todavía más el número de núcleos.

Este estudio que se ha presentado en el apartado 3.4.1.3.5, dio lugar al trabajo de investigación [97] presentado en un congreso internacional. En el que se concluía que el uso de superficies nucleantes en el electrodo de trabajo daban lugar a nanoestructuras de ZnO más densas, homogéneas, de menor tamaño, y con una estructura cristalina con menos defectos tal y como se pudo observar en la caracterización óptica.

Así pues, puede concluirse que en la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo una investigación exhaustiva acerca de la electrodeposición del ZnO, de la que a modo de resumen puede decirse que a partir de las investigaciones realizadas para el desarrollo de esta tesis doctoral se han obtenido los siguientes avances científicos:

- ✓ El mecanismo de crecimiento electroquímico del ZnO se da en dos pasos, el primero de ellos la formación de núcleos, compuestos por  $\text{Zn(OH)}_2$ , y el segundo el crecimiento de los núcleos dando lugar a nanoestructuras de ZnO.
- ✓ La temperatura óptima de crecimiento de ZnO electroquímico es de  $70^\circ\text{C}$  tal y como se extrajo del estudio de los coeficientes de difusión para cada una de las especies y para el rango de temperatura estudiado ( $30\text{-}80^\circ\text{C}$ ).
- ✓ El mecanismo de nucleación sigue el comportamiento de una reacción química progresiva, mientras que el mecanismo de crecimiento de la capa lo hace de manera instantánea, tal y como se dedujo a partir de la aplicación



del modelo de nucleación y crecimiento de Scharifker y Hills, a los datos experimentales obtenidos en laboratorio.

- ✓ La electrodeposición por corriente pulsada garantiza la obtención de sustratos homogéneos, nanoestructurados, ordenados con unas óptimas propiedades optoelectrónicas, para el caso de la electrodeposición del ZnO.
- ✓ La frecuencia y densidad de corriente de los pulsos se optimizó, de forma que el sustrato con mejores propiedades optoelectrónicas se obtuvo para una corriente de  $-4\text{mA}$  y una secuenciación de 600 pulsos con  $t_{\text{ON}} = 1\text{s}$  y  $t_{\text{OFF}} = 1\text{s}$ .
- ✓ El uso de una capa nucleante en el electrodo de trabajo, mejora las propiedades optoelectrónicas del ZnO obtenido, ya que se consiguen nanocolumnas de menor diámetro, más densas y de una estructura cristalina con menor número de defectos. Las capas nucleantes empleadas fueron de ZnO, dispuestas por dos técnicas sputtering y spray, consiguiendo con la segunda de ellas unas mejores propiedades.

Optimizado el crecimiento del material transportador de cargas ZnO, en el ITO como electrodo de trabajo, se procedió a electrodepositar dicho material sobre las probetas cerámicas metalizadas. La electrodeposición se realizó según los parámetros electroquímicos óptimos obtenidos en la investigación, es decir: Temperatura de trabajo de  $70^{\circ}\text{C}$ , electrodeposición por corrientes pulsadas con 600 ciclos y con  $t_{\text{ON}} = 1\text{s}$  y  $t_{\text{OFF}} = 1\text{s}$ , y con presencia de capa nucleante.

Cabe destacar que en el caso de los sustratos cerámicos metalizados con Zn metálico, la capa nucleante es inherente a la capa conductora, ya que como se dijo y se comprobó durante la presentación de resultados, la capa metálica de Zn naturalmente



posee una capa superficial de ZnO, siempre que esté en atmósfera oxidante como pueda ser el aire.

De esta forma, se obtuvieron nanocolumnas de ZnO, sobre los sustratos cerámicos, cuyas propiedades eran las deseadas para disponer sobre ellas, la unión de los materiales fotoactivos.

Desarrollado el grueso del trabajo, pasamos a comprobar la viabilidad del estudio realizado para su integración en una célula fotovoltaica híbrida. Para lo cual, se acabo de completar la estructura de la célula depositando los materiales fotoactivos y el contacto delantero mediante técnicas de lámina delgada.

Se empleó P<sub>3</sub>HT:PCBM como unión fotoactiva, con lo que la célula solar sería una célula solar híbrida, ya que emplea una unión orgánica (P<sub>3</sub>HT:PCBM) con una inorgánica (ZnO) para su funcionamiento. Como contacto delantero se empleó MoO<sub>3</sub> y Au como colector de corriente, tal y como se explicó con mayor detalle en el apartado 3.6.

De esta forma se ha obtenido una célula solar sobre sustrato cerámico que tal y como se vio en la caracterización de la misma, puede decirse que presenta una curva I-V en la que los valores de Voc y Jsc son muy bajos como para poder extraer un rendimiento susceptible de presentar. Pero tal y como se pudo ver en la caracterización cuando iluminamos la célula con luz blanca, si que presenta fotoactividad, es decir, genera corriente eléctrica cuando incide la luz sobre ella [110].

Después de los objetivos analizados anteriormente queda demostrado que esta tesis doctoral representa el inicio de un largo camino de estudios conducentes a la optimización de dispositivos fotovoltaicos híbridos basados en capa delgada sobre sustrato cerámico. Para ello, las conclusiones de esta memoria de tesis doctoral van a servir de base a estudios posteriores de mejora de los problemas estructurales, morfológicos y de formulación de la cerámica planteados, así como de cada una de las capas que se han estudiado.



Además, gracias al conocimiento adquirido en la electrodeposición del ZnO, nos proponemos como principal línea futura la disminución de la resistencia de esta capa, y para ello, abrimos un camino en:

- Nuevas formulaciones y disposición del contacto trasero, que respeten la planitud del esmalte y adecuación de los niveles electrónicos de la célula.
- Disminución del espesor de la capa nanoestructurada.
- Dopaje del ZnO, con dopantes metálicos, como pueden ser el In, Ga, Al.

## 5.-Referencias





## 5.1.-REFERENCIAS.

- [1] José Ignacio Pérez Arriaga, *Energía y Desarrollo Sostenible*. Elección como Académico de la Real Academia de Ingeniería (2003).
- [2] *La Energía y el reto de la sostenibilidad*. Informe Mundial de la Energía. Consejo Mundial de la Energía (2001).
- [3] World Energy Outlook 2009.
- [4] Martin Green, José Francisco Beltrán Juberías. *Energía Fotovoltaica: de la luz solar a la electricidad usando células solares* (2002).
- [5] Cayetano Gutiérrez Pérez, Cayetano Gutiérrez Cánovas. *La actuación frente al cambio climático*. Consejería de Educación, Formación y Empleo, Servicio de Publicaciones y Estadística: Universidad de Murcia (2009).
- [6] <http://www.solarpedia.es>
- [7] M. Ibáñez Plana, J. R. Rosell Polo, J. I. Rosell Urrutia. *Tecnología Solar*. Mundi-Prensa Libros S.A.
- [8] Fundación Entorno. *Por activa y por pasiva: Impulsar la edificación de alto rendimiento energético*. Consejo empresarial español para el desarrollo sostenible (2010).
- [9] Ignacio Paricio Ansuategui. *La fachada ventilada con ladrillo caravista* (2006).
- [10] Ursa Glasswool. *Aislamiento por el exterior en fachadas ventiladas con cámara de aire ventilada*. Grupo Uralita (2011)
- [11] [http://www .petrecal.com/fachadas-ventiladas](http://www.petrecal.com/fachadas-ventiladas)
- [12] Orozco Messana, J; Donderis, V; Cembrero, J; Hernandez-Fenollosa, MA; “*Desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de*



*bajo coste sobre sustratos cerámicos comerciales*". Qualicer 2008, 95-102.

[13] Iencinella, D; Centurioni, E; Busana, M.G; "*Thin film solar cells on commercial ceramic tiles*". Solar energy mater. solar cells **93** (2009) 206-210.

[14] Guía de la baldosa cerámica. Instituto Valenciano de la Edificación (2010).

[15] Todagres. Datos News nº12. 2006.

[16] María Dolores Reyes Tolosa "*Desarrollo de superficies conductoras de Ni por método "libre de electrodos", y su aplicación a sustratos cerámicos planos para electrodeposición de ZnO en células híbridas*". Tesina de Máster, Dpto Ingeniería Mecánica y Materiales, UPV (2009).

[17] M<sup>a</sup> Dolores Reyes Tolosa. "*Desarrollo de alternativas comerciales para paneles solares integrados en revestimientos cerámicos*" Proyecto Final de Carrera Ingeniería Química, ETSII, UPV (2008).

[18] Reyes Tolosa, M.D; Al Ajami M; Orozco Messana J; Donderis V; Pascual M; Hernández Fenollosa M.A. "*Desarrollo de sustratos conductores sin corrosión para aplicaciones fotovoltaicas sobre gres porcelánico mediante el proceso libre de electrodos*" Bol. Soc. Esp. Ceram. V. **49**, 5, 351-356, (2010)

[19] Elena Solena Carlavilla. "*Proceso de colado en cinta para decoración de materiales cerámicos*". Instituto de cerámica y vidrio (C.S.I.C) Madrid, (2004).

[20] <http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia>

[21] David Sales Lérica. "*Diseño de la nanoestructura de materiales semiconductores autoensamblados de InAs crecidos mediante epitaxia de haces moleculares*". Tesis Doctoral.





Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica (2008).

[22] Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 152111, (2007).

[23] Liao, H. H.; Chen, L. M.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 173303, (2008).

[24] Gary P. Kushto, Woohong Kim, Zakya H. Kafafi. *Applied Physics letters* **86**, 093502 (2005).

[25] M. Aldissi. “*Intrinsacally conducting polymers: An emerging technology*”. Nato ASI Series, Vol 246.

[26] Meredith June Hampton. “*Nano-Patterning of inorganic materials for photovoltaic applications*”. Thesis doctoral. University of north Carolina at Chapel Hill. Department of Chemistry (2010).

[27] K.Kalyanasundaram and M.Grätzel. “*Catalysis by Metal Complexes. Photosensitization and Photocatalysis using inorganic and organometallic compounds*”. Kluwer Academic Publishers (1993).

[28] Michael Grätzel. *Journal of Photochemistry C: Photochemistry Reviews* **4**, 145-153, (2003).

[29] M.Law et al, *Nat Materials* **4**, 455, (2005)

[30] E.Guillen et al. *Energy Env. Sci.* **4**, 3400-3407, (2011).

[31] M.Law et al. *J. Phys.Chem B* **110**, 45, 22652-63, (2006).

[32] K. Ernst, A.Belaidi, R. Könenkamp, *Semiconductors Science and Technology*, **18**, 475-479, (2003).



- [33] Claude Levy-Clement et al, *Advanced Materials* **17**, 1512-1515, (2005).
- [34] Sung Heum Park et al, *Nature Photonics*, **3,5**, 297, (2009).
- [35] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, *Phys. Rev. B* **59**, 8026, (1999).
- [36] O. Madelung, “*Semiconductors-Basic Data*”, Springer (1996).
- [37] Ramón Tena Zaera. “*El óxido de Zinc: crecimiento cristino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas*” Tesis doctoral. Departamento de física aplicada y electromagnetismo. Universidad de Valencia (2004).
- [38] G.S. Kino, R.S. Wagner, *J. Appl. Phys.* **44**, 1480, (1973).
- [39] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, *J. Appl. Phys.* **85**, 2595, (1999).
- [40] M.S. Ramachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J.P. Shaffer, T.K. Gupta, *J. Electron. Mater.* **24**, 413, (1995).
- [41] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* **102**, 1, (1983).
- [42] K.S. Weissenrieder, J. Muller, *Thin Solid Films* **300**, 30, (1997).
- [43] J.B. Webb, D.F. Williams, M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 640, (1981).
- [44] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, *Thin Solid Films* **246**, 86, (1994).
- [45] J.A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* **51**, 4260, (1980).



- [46] L. Stolt, J. Hedström, M.Ruc, J. Kessler, K.O. Velthaus, H.W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 597, (1993).
- [47] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2230, (1997).
- [48] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P.Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270, (1998).
- [49] Mesa redonda en “*First SOXESS Workshop*”, Autrans (Francia), (2003).
- [50] K.Ogata, K.Maejima, Sz.Fujita, Sg.Fujita, *J. Crystal Growth* **248**, 25, (2003).
- [51] A. Zeuner, H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, M. Heuken, J. Bläsing, A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2078, (2002).
- [52] Loren G. Hepler. *Principios de Química*. Editorial Reverte, 1965.
- [53] V. Pérez, J.L.Guiñón, J.García Antón. *Ingeniería Electroquímica*, Ed. Universidad Politécnica de Valencia 2006.
- [54] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, INC. 2001.
- [55] Chandal Badre, Thierry Pauporté, Mireille Turmine, Daniel Lincot. *Nanotechnology* **18**, 365705 (4pp), (2007).
- [56] Dickerson Gray Darensbourg Darensbourg. *Principios de Química*. Editorial Reverté S.A. 1992.
- [57] [http://es.wikipedia.org/wiki/Orbital\\_atómico](http://es.wikipedia.org/wiki/Orbital_atómico)
- [58] Bohm, D. *Quantum Theory*. London: Constable (1954).



- [59] Einstein, A. “*Strahlungs-emission und -absorption nach der Quantentheorie*” (1916)
- [60] John C.Kotz, Paul M. Treichel, Gabriela C. Weaver. *Química y reactividad química*. Cengage Learning Editores, 2005.
- [61] [www.e-renovables.es](http://www.e-renovables.es)
- [62] Heinz Häberle. *Electrónica industrial, radio y televisión*. Editorial Reverte 1997.
- [63] Schuler Ch. A., Charles A. Schuler. *Electrónica, principios y aplicaciones*. Editorial Reverte 1994.
- [64] IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global. Prog Photovolt: Res. Appl. **19**, 84, 92 (2011).
- [65] L.J.A.Koster, V.D.Mihailetchi, P.W.M.Blom, Applied Physics letters, **88**, 093511, (2006).
- [66] Tao Chen, Ruan Shengping, Zhang Xindong, Xie Guohua, Shen Liang, Kong Xiangzi, Dong Wei, Liu Caixia, Chen Weiyou, Applied Physics Letters, **93**, 19, 192207, (2009).
- [67] T. Boyraz, A. Kılıç, B. Ertuğ, T. Tavşanoğlu, Y. Karakaş, and O. Addemir. Key engineering materials vol **264-268**, pp 683-686, (2004).
- [68] P. Ochoa, M. Villegas, J.L. Pons, M.A. Bengochea, J.F. Fernandez. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. **41**, 1, (2002).
- [69] N. B. García-Custodio, Ma. T. Santoyo-Arreguin, J. Zarate-Medina, José Lemus-Ruiz. “*Caracterización interfacial de uniones disimiles Alúmina/acero inoxidable AISI 304 usando cobre como elemento de unión*” IX Congreso Nacional de Microscopía, Guanajuato, Gto. P. 1-3 (2008)



[70] Inmaculada Salavert Borja. “*Desarrollo de esmaltes compatibles para aplicaciones optoelectrónicas sobre sustratos cerámicos tradicionales*” Proyecto Final de Carrera, UPV, 2010.

[71] Joseph Stokes, L. Looney. *Surface and coatings technology* **148**, 18-24, (2001).

[72] S. Kamnis a, S. Gua, , T.J. Lu b, C. Chen. *Computational materials science* **46**, 1038-1043, (2009).

[73] W.López Perez, P.Castro Diago, J.Molina Coronell, J.Arbej Rodriguez. *Revista Colombiana de Fisica*, **43**, N°1, (2011).

[74] David S. Ginley. *Handbook of transparent conductors*, 2010.

[75] Pauporte,T.; Lincot, D.; *Electrochimica Acta* **45**, 3345–3353(2000).

[76] R. Könenkamp, R.C. Word, M. Godinez; *Nano Letters*, **5**, 2005 (2005).

[77] E.Budevski, G.Saikov,W.J.Lorenz, *Electrochem. Acta*, **45**, 2559, (2000).

[78] M.E.Hyde, R.G. Compton, *J.Electroanal. Chem.* **549**, 1, (2003).

[79] S.Fletcher, *J.Electroanal. Chem*, **530**, 105, (2002)

[80]M.Paunovic, M.Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley, New York, 1998

[81] M.Avrami, *J.Chem.Phys*, **7**, 1103 (1939).



- [82] A.Bewick, M.Fleischmann, H.R.Thirsk, *Faraday Soc.*, **58**, 2200 (1962).
- [83] M.Noël, K.Vasu, *Cyclic Voltammetry and Frontiers of Electrochemistry*, Aspect, London 1990.
- [84] D.D.MacDonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, New York, 1977.
- [85] H.R.Thirsk, J.A.Harrison, *A Guide to study of electrode kinetics*. Academia press, London, 1972.
- [86] R.D.Armstrong, M.Fleischmann, H.R.Thirsk, *J.Electroanal.Chem*, **11**, 208, (1966).
- [87] B.Scharifker, G.Hills, *Electrochim.Acta*, **28**, 879 (1983).
- [88] M.V.Mirkin, A.P. Nilov, *J.Electroanal.Chem*, **177**,13, (1984).
- [89] L.Heerman, A.Tarallo, *J.Electroanal.Chem*, **470**, 70, (1999).
- [90] L.Heerman, A.Tarallo, *J.Electroanal. Chem*, **451**, 101 (1998).
- [91] M.D.Reyes Tolosa, J.Orozco-Messana, A.N.C.Lima, R.Camaratta, M.Pascual, M.A.Hernandez-Fenollosa. *Journal of Electrochemical Society* **158**, 11, A1-A4, (2011).
- [92] M.D.Reyes Tolosa, J.Orozco-Messana, L.C.Damonte, M.A.Hernandez-Fenollosa, *Journal of The Electrochemical Society*, **158**,7, D452-D455, 2011.
- [93] Zhao Zhanxia, Zhen Yan, Yu Huacong, Ma Zhongquan, *IEEE*(2008).



- [94] Y. Du, M.S. Zhang, J.Wu, L.Kang, S.Yang P. Wu.Z Yin, Appl Phys A, **76**, 1105 (2003).
- [95] A.Nakajima, Y Sugita, K, Kawamura, H. Tomita, N.Yokoyama. Jap.J.Appl.Phys, 2, **35**,L189 (1996).
- [96] S. Kugler. J.Phys.:Conf. Ser. 253 012013, (2010).
- [97] CIIEM 2011. *Effect of the conductive substrate on the properties of nanostructured electrodeposited Zinc Oxide.*
- [98] Lazhar Hadjeris et all, Semiconductors Science and technology, **24**, 035006, (2009).
- [99] J.M.Sánchez Barricarte, “*Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente*”, Universidad de Zaragoza.
- [100] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, Nat. Mater. **4**, 864 (2005).
- [101] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, Nat. Mater. **5**, 197 (2006).
- [102] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger, Adv. Mater. **18**, 572 (2006).
- [103] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P.G. Etchegoin, Y. Kim, T.D. Anthopoulos, P.N. Stravinoiu, D.D.C Bradley, J. Nelson, Nat. Mat. **7**, 158 (2008).
- [104] M.C.Scharber, D. Muehlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Adv. Mater. **18**, 789 (2006).
- [105] E. Bundgaard, F.C Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91**, 954 (2007).



- [106] H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (10), 3030 (2008).
- [107] B.C. Thompson, J.M. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 58, (2008).
- [108] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, A. Munar, M. Sessolo, A. Soriano, H.J. Bolink, *Chem. Phys. Let.* **465**, 57 – 62 (2008).
- [109] Organic solar cells: An overview, Harald Hoppe, Niyazi Serdar Sariftci, *J. Mater. Res*, Vol **19**, 7, 2004.
- [110] M.D.Reyes Tolosa, J.Orozco-Messana, M.A. Hernández-Fenollosa, R.Camaratta, A.Niedersberg, H.J. Bolink, A.Soriano, H.Brine. ECS Transactions Boston Fall Meeting (2011).
- [111] M.D. Reyes-Tolosa, E.E. Kalu, J. Orozco-Messana, A. Erb, P. N. Kalu, M.A. Hernández-Fenollosa, H.J. Bolink, *ECS Transactions* **25**, 81-88, (2010).
- [112] M.D.Reyes Tolosa, M, Pascual, J. Orozco-Messana, M,Pascual-Martinez, C. Ferrer. *Investigación de la adherencia de capas metálicas de Zn sobre sustratos cerámicos obtenidos por proyección térmica*. 50º Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 2010.