

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

Electrodeposición de materiales semiconductores con aplicaciones termoelectricas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Cristina Vicente Manzano

Directora

Marisol Martín González

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

**ELECTRODEPOSICIÓN DE MATERIALES
SEMICONDUCTORES CON APLICACIONES
TERMOELÉCTRICAS**

Memoria presentada por

M^a Cristina Vicente Manzano

Para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas por la
Universidad Complutense de Madrid

Directora

Dra. Marisol Martín González

INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS



INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID
CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRÓNICA

Este trabajo doctoral ha sido realizado en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Ha sido dirigido por la Dra. Marisol Martín González.

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la financiación del proyecto europeo ERC StG NanoTEC 240497 y a la concesión de una beca JAE predoc del CSIC.

A mis padres

Agradecimientos

Esta tesis doctoral no habría sido posible sin la ayuda de todas las personas que han estado a mi lado durante estos cuatro años y medio. En primer lugar me gustaría agradecer a mi directora de tesis, Marisol, que sin ninguna duda sin ella esta tesis no hubiera sido posible. Quiero agradecerle el haberme iniciado en el campo de la investigación, por guiarme en el trabajo realizado y por estar siempre ahí para todo lo que he necesitado.

En segundo lugar, quiero agradecer los momentos vividos a todas las personas que formaron y forman parte del grupo al que pertenezco, dispositivos termoelectricos: Marta, Miguel, Jon, Marina, David, Pablo, Jaime Andrés, Juanjo. En especial quiero agradecer a Bego por su infinita ayuda en estos últimos momentos de la tesis y por todas las risas, las conversaciones y muchas más cosas innumerables que hemos vivido juntas, en definitiva por ser mi amiga. A Jaime por enseñarme y la complicidad que hemos compartido durante todo este tiempo. A Olga por su ayuda y apoyo en estos últimos días.

Me gustaría agradecer a Angelica Stacy y Peter Hillman por acogerme en su laboratorio e introducirme en el mundo de la alúmina porosa y los nanohilos durante la estancia que realicé en la Universidad de Berkeley (California). También quisiera agradecer a M^a Luisa Foresti, Massimo Innocenti e Ilaria Bencistà darme la oportunidad de conocer su laboratorio y enseñarme “EC-ALE” durante la estancia que realicé en la Universidad de Florencia (Florencia). Y en último lugar, me gustaría dar las gracias a las personas que forman parte del la línea BM25-Spline, en el ESRF (Grenoble).

En tercer lugar me gustaría agradecer a todos mis compañeros del 105 que casi son como mis compañeros de piso. A etor por estar siempre ahí para animarme y por compartir todo lo vivido haciendo que el 2013 iba a ser nuestro año, a Bego por subir al despacho y convertirnos en las dos primeras chicas en estar ahí, a Edu por hacerme reír todas las mañanas, a PG por todos los mimos recibidos, a Alan por ser uno más y a Maki por todos los cafés compartidos.

Me gustaría agradecer a todas las personas que forman parte del IMM y que han hecho que mí día a día en el Instituto fuese más agradable. A Mariana y a Sonia por hacer que formarse parte de sus vidas al principio de este camino. A Patri y Raquel por ayudar a integrarme en el Instituto. A Marcos por los abrazos y lo que me enseñó al principio. No quisiera olvidarme de: Malvar, Carmen, Estela, Elena, Iván, Fuster, Merce, Lorena, Benito, Silvia, Blanca, Dani, Fran, Manuel, Chris,.....Muchas gracias a todos por los momentos vividos.

Quiero agradecer especialmente e infinitamente su ayuda y apoyo a mis amiguitas Aída y Esther por estar conmigo en estos duros momentos y compartir todo lo vivido durante todos los años que nos conocemos tanto en la carrera como en la tesis. ¡Sois geniales!

A mis chicas guerreras: Sara, Eva, Cris, Tamara, Kali e Irene. A mis chicos del cole: Nacho, Gerar, Cesar, Álvaro, Fernando, Jorge y Miguel. Y a mis chicas del pueblo: Ana, Yure, Sara, Elena, Amelia, Belén. Muchas gracias a todos por los momentos de desconexión vividos y por ser mis amigos. A Baytir por seguir dándome ánimos.

En último lugar y de manera muy especial, me gustaría agradecer a mis padres, Martina y Manuel, por la confianza en mí, por estar siempre a mi lado para todo lo que necesito, y apoyarme en todas las decisiones tomadas y no tomadas.

ÍNDICE GENERAL

Summary	I
1 Introducción	1
1.1 Motivación	2
1.2 Introducción a los materiales termoelectricos	2
1.2.1 Nanoestructuración de materiales termoelectricos	9
1.2.2 Materiales seleccionados en esta tesis doctoral	15
1.3 Objetivos	16
1.4 Estructura	17
2 Metodología experimental	25
2.1 Técnicas de fabricación	26
2.1.1 Obtención de películas y nanohilos	26
2.1.1.1 Electrodeposición	26
2.1.1.2 Ciclo voltametría	29
2.1.1.3 Cronoamperometría y potenciometría	30
2.1.2 Obtención de membranas porosas de alúmina anódica	30

2.1.2.1	Proceso de anodización	31
2.1.3	Evaporación por haz de electrones	39
2.1.4	Tratamientos térmicos en atmósfera reductora	40
2.2	Técnicas de caracterización	41
2.2.1	Difracción de rayos X	41
2.2.2	Espectroscopía de absorción de rayos X	42
2.2.3	Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo	44
2.2.4	Energía dispersiva de rayos X	45
2.2.5	Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado	45
2.2.6	Microscopía de fuerzas atómicas	46
2.2.7	Microscopía de fuerza de sonda Kelvin	47
2.2.8	Litografía por haz de electrones	48
2.2.9	Fotoluminiscencia	49
2.2.10	Espectroscopía Raman	50
2.2.11	Perfilometría	51
2.2.12	Propiedades termoelectricas	51
3	Optimización de ZnO	57
3.1	Introducción	58
3.2	Electrodeposición de ZnO	59
3.3	Electrodeposición de ZnO a potencial constante	60
3.3.1	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	65

3.3.2	Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido	68
3.3.3	Estudio de los defectos de las películas de ZnO mediante fotoluminiscencia	72
3.3.4	Espectroscopía de absorción de rayos X	82
3.4	Electrodeposición de ZnO a potencial pulsado	87
3.4.1	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	89
3.4.2	Caracterización mediante microscopía Raman	90
3.4.3	Caracterización morfológica	94
3.4.4	Estudio de los defectos de las películas de ZnO mediante fotoluminiscencia	100
3.4.5	Modelo de pH	103
3.4.6	Espectroscopía de absorción de rayos X	107
3.4.7	Microscopía de fuerza de sonda Kelvin	118
3.5	Medidas termoeléctricas	122
3.6	Conclusiones parciales	126
3.7	Trabajo futuro	127
4	Optimización de telururo de bismuto	133
4.1	Introducción	134
4.2	Electrodeposición de películas de Bi ₂ Te ₃	136
4.3	Electrodeposición de películas de Bi ₂ Te ₃ mediante potencial constante	140

4.3.1	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	141
4.3.2	Caracterización morfológica y composicional	144
4.3.3	Propiedades termoelectricas	145
4.4	Películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada	150
4.4.1	Electrodeposición pulsada con igual tiempo de encendido y apagado	152
4.4.1.1	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	154
4.4.1.2	Caracterización morfológica y composicional ...	156
4.4.1.3	Propiedades termoelectricas	157
4.4.2	Electrodeposición pulsada con distinto tiempo de encendido y apagado	161
4.4.2.1	Tiempo de encendido total= 3600 s con distinto tiempo de apagado	162
4.4.2.1.1	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	163
4.4.2.1.2	Caracterización morfológica y composicional	165
4.4.2.1.3	Caracterización mediante espectroscopía Raman	169
4.4.2.2	Optimización del tiempo de apagado para igual carga durante la electrodeposición	173
4.4.2.2.1	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	173
4.4.2.2.2	Caracterización morfológica y composicional	176
4.4.2.2.3	Caracterización mediante espectroscopía Raman	178

4.4.2.2.4	Propiedades termoeléctricas de películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con distinto tiempo de apagado e igual carga	180
4.4.3	Tratamientos térmicos en películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada	190
4.4.3.1	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	191
4.4.3.2	Caracterización morfológica y composicional	195
4.4.3.3	Propiedades termoeléctricas de películas de Bi_2Te_3 a las que se les ha sometido a distintos tratamientos térmicos	198
4.5	Conclusiones parciales	201

5 Nanoingeniería de nanohilos termoeléctricos 209

5.1	Introducción	210
5.2	Reducción del diámetro de poro de membranas porosas de alúmina anódica	211
5.2.1	Introducción	211
5.2.2	Membranas porosas de alúmina anódica de 25-20 nm de diámetro de poro	214
5.2.3	Reducción del diámetro de poro por debajo de 20 nm.....	216
5.2.3.1	Estudio de la densidad de corriente	218

5.2.3.2 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido	221
5.2.3.3 Efecto del tiempo de primera anodización en el orden	230
5.2.3.4 Velocidad de crecimiento	232
5.2.3.5 Caracterización estructural y espectroscopía Raman	234
5.2.4 Reducción del diámetro de poro por debajo de 15 nm	237
5.2.4.1 Estudio de la densidad de corriente	238
5.2.4.2 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido	241
5.2.4.3 Efecto del tiempo de primera anodización en el orden	245
5.2.4.4 Viscosidad en función de la temperatura	248
5.2.4.5 Nucleación de los poros	250
5.2.4.6 Velocidad de crecimiento	251
5.3 Obtención de nanohilos de Bi_2Te_3 mediante electrodeposición	253
5.3.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	253
5.3.2 Caracterización mediante espectroscopía Raman	255

5.3.3 Caracterización composicional y morfológica	256
5.4 Conclusiones parciales	255
5.5 Trabajo futuro	259
6 Conclusiones	265
Lista de publicaciones	269
Apéndice	273

Summary

Thermoelectric materials convert thermal energy in electric energy and vice versa. The advantages of thermoelectric materials are having no moving parts, being long lasting device, silent, and with applications in heating and cooling. Moreover, they can also be used harvest energy from waste heat. In the recent years, these materials have gained much attention because they can be used in recovering part of the heat lost in vehicles to electrically power the car, obtaining an approximately a 10% reduction of petrol consumption along with less CO₂ emissions¹.

The principal objective of this work is to optimize the growth of semiconductor materials with thermoelectric applications by electrodeposition.

For this aim, ZnO films have been studied in order to obtain high crystallographic quality films by electrodeposition from two different solutions: peroxide and nitrate. A comparative study between these solutions was performed to determine the best option for our purposes. It is the first time that films from these two different OH⁻ sources². Moreover, in the literature there was a great controversy about the origin of the defects found in ZnO films and in this work we have proposed a photoluminescence model that explain and determine the origin of these defects.

Secondly, the quality of ZnO films was improved by pulsed electrodeposition in order to oxidize the OH⁻ trapped in the ZnO structure. Different morphologies were observed in these films by only changing the reduction potential in 0.2 V. This work is the first study in which the morphology is changed only by changing the reduction potential and pulsing³ without, introducing any additives in the electrochemical cell. A growth mechanism model was proposed to explain those morphology

changes. This mechanism is based on the OH^- concentration at the surface of the working electrode (pH) and the determination of the stable species by thermodynamic calculations using Medusa software. By Kelvin probe force microscopy it was determined that electrical conductivity is much more affected by the drop of the voltage in the grain boundaries than by the voltage drop within the grains. Finally, the thermoelectric properties of the films were measured for those that present the highest crystallographic quality.

Thirdly, we have optimized the Bi_2Te_3 electrodeposition process in order to obtain a higher thermoelectric power factor than what was previously found in literature. Bi_2Te_3 films were fabricated by constant and pulsed electrodeposition to determinate the best conditions. It is the first time that the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 films have been measured between 40 and 100 °C⁴. For that, a lift-off process was developed.

Fourthly, anodic aluminum oxide (AAO) with pore diameter smaller than 20 nm and high aspect ratio were obtained by a two-step anodization process. Previous to this work, the smallest pore diameter obtained by this process was 20 nm. In this work we have been able to achieve 15 and 12 nm^{5,6} by using mixtures of ethylene glycol, sulfuric acid with water, along with reducing the anodization temperature at -15°C.

Finally, Bi_2Te_3 nanowires with 15 nm diameter were obtained by electrodeposition. These are the smallest Bi_2Te_3 nanowires in diameter fabricated into anodic aluminum oxide by electrodeposition⁵ found to date in the literature.

The final conclusions of this PhD work can be summarized in:

- High quality films of ZnO were obtained by electrodeposition at constant potentials from two different solutions: nitrate and peroxide. The origin of the defects found in these films was determined by photoluminescence and the conclusions extracted from the model which explain these defects are: the green and yellow emissions are due to a transition from the donor OH^- to the acceptor zinc vacancies (V_{Zn}^-) and to interstitial oxygen (O_i^0), respectively. The orange-red emission is due to transitions from the conducting band to O_i^- and O_{Zn}^0 defects and the infrared emission to transitions from these $\text{O}_i^{-/2-}$ and $\text{O}_{\text{Zn}}^{0/-}$ defects to the valence band.
- A growth mechanism model was determined from ZnO films grown at pulsed electrodeposition. This model is based on the OH^- concentration at the surface of the electrode (pH). From this model the stable species depending on the pH and then the stable species depending on the reduction potential were determined. The electrical conductivity in ZnO films grown by electrodeposition is very different inside the individual grains and in the boundary between grains. Grain boundary presents a resistive behaviour and a voltage drop occurs. Thermoelectric properties of ZnO films have been also measured. It can be concluded that the Seebeck coefficient increases with temperature. The highest resistivity is found in films grown by pulsed potential. The measurements have been carried out in a bi-layer ZnO / Au, so the comparison between different ZnO films is qualitative.

- Bi_2Te_3 films were obtained by constant and pulsed potential. These films are preferentially orientated along the [1 1 0] direction. In this work, the highest power factor ($610 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$)⁴ of bismuth telluride films was obtained by electrodeposition at constant potential. The pulsed electrodeposition was performed between a constant potential (on) and zero current density (off). We found that the bismuth concentration in the films decreased when the off time increased, and the orientation of the films changes with the off time. Moreover, the thermoelectric properties, in particular the electrical resistivity, depend strongly on the Tellurium power source used in the electrolyte.
- Ordered anodic aluminum oxide (AAO) templates with less than 15 nm pore diameter and an aspect ratio (length-to-diameter ratio) above 3000 have been fabricated using a non-lithographic approach. Specifically, the aluminum anodization is performed in an ethylene-glycol-water mixture containing sulfuric acid as electrolyte. The effect of the ethylene glycol addition on both the pore diameter and the ordering is evaluated and discussed. Moreover, ordered anodic aluminum oxide templates with pores of 12 nm in diameter and aspect-ratios (length-to-diameter) of > 1000 can also be obtained by lowering the temperature during anodization. Such low diameter pores are consequences of the reduction of the dielectric constant of the electrolyte together with the effect of increasing the electrolyte viscosity. We show that the temperature has a strong impact on reducing the pore diameter, as causes the increase of viscosity of the medium and thus the hindering of the diffusion of species involved in the widening of pores. Also, we manage to stop the AAO growth process at the pore nucleation stage and we show that 8 nm in diameter pores are originally formed under these conditions.

- Bi_2Te_3 nanowires with 15 nm diameter and uniform growth were obtained by pulsed electrodeposition inside anodic alumina oxide templates. These nanowires are preferentially orientated along the [0 1 5] direction.

References

1. Martín-González, M.; Caballero-Calero, O.; Díaz-Chao, P., Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: energy harvesting and other trends in the field. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. **2013**, Accepted for publication.
2. Manzano, C. V.; Alegre, D.; Caballero-Calero, O.; Alen, B.; Martín-González, M. S., Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films. *Journal of Applied Physics* **2011**, 110, (4), 043538.
3. Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Hormeño, S.; Penedo, M.; Luna, M.; Martín-González, M. S., ZnO Morphology Control by Pulsed Electrodeposition. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 117, (3), 1502-1508.
4. Manzano, C. V.; Rojas, A. A.; Decepeida, M.; Abad, B.; Feliz, Y.; Caballero-Calero, O.; Borca-Tasciuc, D. A.; Martín-González, M., Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films by constant and pulsed electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**, 17, (7), 2071-2078.
5. Martín, J.; Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Martín-González, M., High-Aspect-Ratio and Highly Ordered 15-nm Porous Alumina Templates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, (1), 72-79.
6. Manzano, C. V.; Martín, J.; Martín-González, M. S., Ultra-narrow 12 nm pore diameter self-ordered anodic alumina templates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 184, (0), 177-183.

Resumen

Los materiales termoelectricos convierten energía térmica en energía eléctrica y viceversa. Las ventajas de los materiales termoelectricos son que no poseen partes móviles, son dispositivos de larga duración, son silenciosos, pueden utilizarse en aplicaciones para enfriar y calentar, y también pueden emplearse para la recuperación de energía proveniente del calor residual. En los últimos años, estos materiales han recibido mucha atención debido a que pueden ser utilizados para recuperar las pérdidas de calor en los automóviles y generar potencia a partir de ello. Esto representaría un ahorro aproximadamente del 10 % en el consumo de petróleo y la misma cantidad a reducción de las emisiones de CO₂¹.

El principal objetivo de este trabajo es la optimización del crecimiento de materiales semiconductores con aplicaciones termoelectricas mediante electrodeposición.

Para este propósito en primer lugar se han obtenido películas de ZnO con alta calidad cristalina mediante electrodeposición en dos disoluciones distintas: nitrato y peróxido. Se ha realizado un estudio comparativo entre las dos disoluciones con el fin de encontrar cuál de las dos es la mejor. Es la primera vez que se obtiene un estudio comparando películas de ZnO obtenidas a partir de estas dos disoluciones². En la literatura existe gran controversia sobre el origen de los defectos observado en películas de ZnO y en este trabajo se ha propuesto un modelo de fotoluminiscencia que explica estos defectos.

El Segundo objetivo, es mejorar la calidad de las películas de ZnO mediante electrodeposición pulsada, oxidando los OH atrapados en la estructura de ZnO. Se han observado diferentes morfologías variando sólo el potencial de reducción en 0.2 V.

Este trabajo es el primero en el que se observa un cambio en la morfología sólo cambiando el potencial de reducción y pulsando ³, sin introducir aditivos en el baño electroquímico. Se ha propuesto un mecanismo de crecimiento para explicar el cambio de morfología observado. Este mecanismo se basa en la concentración de iones OH⁻ en la superficie del electrodo de trabajo (pH) y la determinación de las especies estables obtenidas a partir de los cálculos termodinámicos utilizando el programa Medusa. La conductividad eléctrica se ha determinado mediante microscopía de fuerza de sonda Kelvin. Se ha observado que el voltaje cae en las fronteras de grano y no dentro de ellos. Por último, se han medido las propiedades termoeléctricas de las películas que tenían la mayor calidad cristalina.

El tercer objetivo es la optimización del proceso de electrodeposición de Bi₂Te₃ con el fin de obtener un factor de potencia termoeléctrico mayor que el encontrado en la literatura. Se han fabricado películas de telururo de bismuto mediante electrodeposición constante y pulsada para determinar las mejores condiciones. Es la primera vez que las propiedades termoeléctricas han sido medidas en películas de Bi₂Te₃ entre 40 y 100 °C ⁴. Para ello se ha desarrollado un proceso de despegado de la película del sustrato.

El cuarto objetivo es la obtención de membranas porosas de alúmina anódica con diámetro de poro menor de 20 nm y con una alta relación de aspecto mediante un proceso de anodización en dos pasos. Previamente a este trabajo el menor diámetro de poro publicado bajo estas condiciones era de 20 nm. En esta tesis doctoral se han obtenido membranas de 15 y 12 nm ^{5,6} de diámetro mediante una disolución acuosa de etilenglicol con ácido sulfúrico y reduciendo la temperatura de anodización a - 15 °C.

El último objetivo es la obtención de nanohilos de Bi₂Te₃ con un diámetro de 15 nm mediante electrodeposición. Estos son los nanohilos de Bi₂Te₃ con menor diámetro de poro

embebidos en matrices de alúmina porosa obtenidos mediante electrodeposición⁵ encontrados en la literatura.

Las conclusiones finales de este trabajo de tesis se pueden resumir en:

- Se han obtenido películas de ZnO de alta calidad cristalina mediante electrodeposición a potencial constante a partir de dos disoluciones diferentes, una de nitrato y otra de peróxido. El origen de los defectos encontrados en estas películas se ha determinado mediante fotoluminiscencia y del modelo propuesto que explica estos defectos se puede decir: las emisiones verde y amarilla son debidas a transiciones desde OH^- a vacantes de zinc (V_{Zn}^-) y a oxígeno intersticial (O_i^0), respectivamente. La emisión naranja roja se atribuye a transiciones desde la banda de conducción a O_i^- y O_{Zn}^0 , y la emisión infrarroja a transiciones desde O_i^{-2-} y $\text{O}_{\text{Zn}}^{0/-}$ a la banda de valencia.
- Para las películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición pulsada se ha propuesto un mecanismo de crecimiento. Este mecanismo se basa en la concentración de OH^- en la superficie del electrodo (pH). Mediante este modelo se han obtenido las especies estables dependiendo del pH y, por tanto, las especies estables dependiendo del potencial de reducción aplicado. Se ha obtenido que la conductividad eléctrica en películas obtenidas mediante electrodeposición es muy diferente dentro de los granos que en las fronteras de grano. Las fronteras de grano presentan un comportamiento resistivo y el voltaje cae entre ellas. Se han medido las propiedades termoeléctricas de estas películas. Se puede concluir que el coeficiente Seebeck aumenta con la temperatura. La mayor resistividad eléctrica es la obtenida para la película electrodepositada a potencial pulsado a partir de la disolución de nitrato. Estas medidas son cualitativas ya que han sido realizadas sobre el sustrato de Au.

- Se han obtenido películas de Bi_2Te_3 mediante electrodeposición pulsada y constante. Estas películas están orientadas preferentemente a lo largo de la dirección [1 1 0]. En este trabajo, se ha obtenido el mayor factor de potencia termoeléctrica ($610 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$)⁴ para películas de telururo de bismuto obtenidas a potencial constante medido hasta el momento.
- La electrodeposición pulsada se ha realizado entre un potencial constante durante un cierto tiempo de encendido y densidad de corriente cero durante un tiempo de apagado. Se ha observado que la concentración de bismuto en las películas disminuye al aumentar el tiempo de apagado, cambiando la orientación cristalina de las películas. Además, las propiedades termoeléctricas de las películas, en concreto la resistividad eléctrica, dependen del polvo de Te utilizado para realizar la disolución en la cual se lleva a cabo la electrodeposición.
- Se han fabricado membranas porosas de alúmina anódica con diámetros de poro menores de 15 nm y con una alta relación de aspecto, mayor de 3000. Estas membranas han sido obtenidas mediante un método de anodización en dos pasos. Los procesos de anodización han sido realizados en una disolución acuosa de ácido sulfúrico con etilenglicol. Se ha evaluado el efecto de la adición del etilenglicol en el diámetro de los poros y en el orden de las nanoestructuras. Además, se han obtenido membranas con 12 nm de diámetro de poro y con relaciones de aspecto mayores de 1000. Estas membranas han sido obtenidas a consecuencia de la reducción de la constante dieléctrica junto con el incremento de la viscosidad. La temperatura de anodización afecta a la reducción del diámetro de poro, provocando un aumento en la viscosidad del medio y evitando que los poros se ensanchen protegiéndolos de la disolución del ácido sulfúrico. Se han observado los

primeros estadios del crecimiento de las membranas porosas de alúmina anódica, obteniéndose 8 nm de diámetro de poro.

- Se han obtenido nanohilos de Bi_2Te_3 con diámetro de 15 nm embebidos en matrices porosas de alúmina anódica mediante electrodeposición pulsada. Estos nanohilos están preferentemente orientados a lo largo de la dirección [0 1 5].

Bibliografía

1. Martín-González, M.; Caballero-Calero, O.; Díaz-Chao, P., Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: energy harvesting and other trends in the field. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. **2013**, Accepted for publication.
2. Manzano, C. V.; Alegre, D.; Caballero-Calero, O.; Alen, B.; Martín-González, M. S., Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films. *Journal of Applied Physics* **2011**, 110, (4), 043538-8.
3. Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Hormeño, S.; Penedo, M.; Luna, M.; Martín-González, M. S., ZnO Morphology Control by Pulsed Electrodeposition. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 117, (3), 1502-1508.
4. Manzano, C. V.; Rojas, A. A.; Decepeida, M.; Abad, B.; Feliz, Y.; Caballero-Calero, O.; Borca-Tasciuc, D. A.; Martín-González, M., Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films by constant and pulsed electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**, 17, (7), 2071-2078.
5. Martín, J.; Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Martín-González, M., High-Aspect-Ratio and Highly Ordered 15-nm Porous Alumina Templates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, (1), 72-79.
6. Manzano, C. V.; Martín, J.; Martín-González, M. S., Ultra-narrow 12 nm pore diameter self-ordered anodic alumina templates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 184, (0), 177-183.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se plantean las principales motivaciones de esta tesis doctoral e introducen los conceptos en los que se basa la tesis. Además se exponen los objetivos y la estructura de la misma.

1.1 Motivación

Este trabajo de investigación se centra en la optimización de la electrodeposición de dos materiales semiconductores con aplicaciones termoeléctricas, siendo estos materiales el óxido de zinc y el telururo de bismuto. Además se estudia la fabricación de membranas porosas de alúmina anódica consiguiéndose diámetros de poro realmente pequeños.

Se ha encontrado que el primero de ellos (ZnO) posee una alta figura termoeléctrica en volumen a altas temperaturas de trabajo (1000-1200 K) y una alta estabilidad química a estas temperaturas.

El segundo de ellos (Bi_2Te_3) es el material termoeléctrico más eficiente a temperaturas cercanas a la ambiente. La familia de materiales basados en Bi_2Te_3 son los que se utilizan en los dispositivos comerciales. Se sabe que al reducir en la nanoescala las dimensiones de estos materiales, su figura de mérito aumenta. Por esta razón se ha trabajado en obtener membranas porosas de alúmina anódica de diámetro de poro pequeño.

1.2 Introducción a los materiales termoeléctricos

En las últimas décadas se ha producido un aumento del consumo energético en el mundo. Esto, junto con el agotamiento de las fuentes de energía convencionales como el petróleo, gas natural o carbón, unido a la creciente preocupación por preservar el medio ambiente, ha hecho surgir la necesidad de investigar fuentes de energía alternativas. Una de estas alternativas es el uso de energías renovables como la energía solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, mareomotriz, biomasa, biocombustible y termoeléctrica.

Los dispositivos termoelectricos transforman el calor en energía eléctrica y viceversa. Las principales ventajas de los materiales termoelectricos son:

- a) La conversión termoelectrica es segura y silenciosa comparada con otras tecnologías. Además, los dispositivos termoelectricos son simples, compactos y se pueden miniaturizar integrándose en dispositivos a escala nanométrica y se pueden tanto enfriar como calentar.
- b) Son respetables con el medio ambiente por no generar residuos de calor, residuos gaseosos o químicos durante su proceso de operación.
- c) Tienen un amplio rango de aplicación, siendo eficientes en donde otras tecnologías no son posibles¹.

En los últimos años se ha observado un aumento exponencial en el número de publicaciones en este campo de investigación, como se puede observar en la figura 1.1. El número de publicaciones es creciente con los años, lo que indica que este campo de investigación está en alza.

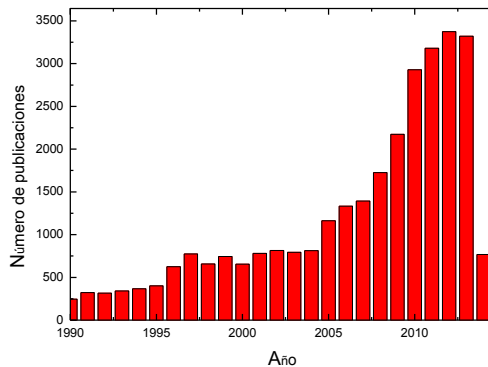


Figura 1.1. Histograma del número de publicaciones en el campo de la termoelectricidad desde 1990 hasta la actualidad proporcionada por la base de datos Scopus.

La fenomenología termoeléctrica se basa en tres efectos: el efecto Seebeck, Peltier y Thomson. El efecto Seebeck consiste en la generación de un gradiente de potencial en un conductor o semiconductor cuando es sometido a un gradiente de temperatura. El efecto Peltier es el inverso del efecto Seebeck, es decir, se produce una diferencia de temperatura cuando el dispositivo es sometido a un gradiente de potencial. El efecto Thomson relaciona el gradiente térmico y el campo eléctrico de un conductor homogéneo. Según cuál de estos efectos se utilice, el dispositivo puede tener un tipo de aplicación u otra. En la figura 1.2 se muestra un ejemplo de los dos modos básicos de trabajo.

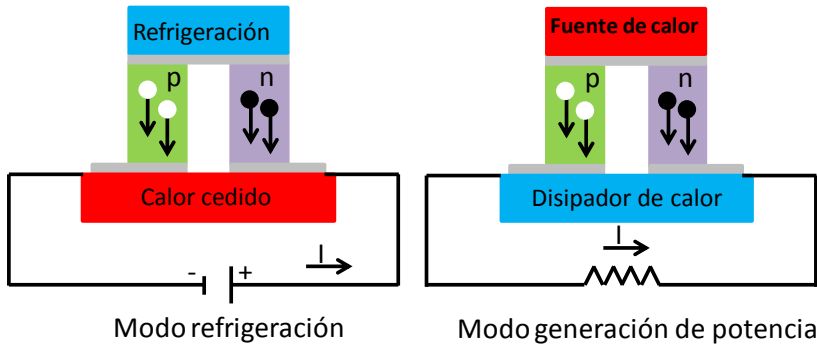


Figura 1.2. Dispositivo termoeléctrico: modo refrigeración y modo generación de potencia.

Para que el dispositivo actúe en modo refrigerador es necesario aplicar una corriente eléctrica a través del dispositivo, mientras que cuando actúa en modo de generación de potencia se aplica una diferencia de temperatura consiguiéndose un voltaje eléctrico.

Un buen material termoeléctrico es aquel que posee una alta figura de mérito. La figura de mérito viene dada por la siguiente expresión:

$$zT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} T \quad (1.1)$$

donde S es el coeficiente Seebeck, σ es la conductividad eléctrica y κ es la conductividad térmica. El coeficiente Seebeck es la constante de proporcionalidad que cuantifica la conversión termoeléctrica de una diferencia de temperatura aplicada en un potencial eléctrico ². La conductividad eléctrica es la capacidad de un material de ser conductor eléctrico y la conductividad térmica es la capacidad de un material de conducir la energía térmica. Esta conducción tiene una aportación electrónica (κ_e) y otra fonónica (κ_{ph}), de modo que $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$. Y T es la temperatura absoluta. Es frecuente que la conductividad térmica no sea fácilmente cuantificable por lo que se recurre al factor de potencia termoeléctrico (PF), determinado por la expresión:

$$PF = S^2 \cdot \sigma \quad (1.2)$$

La eficiencia de los materiales termoeléctricos está relacionada directamente con la figura de mérito según la ecuación:

$$\eta (\%) = 100 \left(\frac{T_H - T_C}{T_H} \right) \frac{\sqrt{1+zT} - 1}{\sqrt{1+zT} + (T_H/T_C)} \quad (1.3)$$

donde η es la eficiencia, T_H es la temperatura del foco caliente y T_C es la temperatura del foco frío.

Por ejemplo, en el mundo automovilístico se han realizado prototipos para aprovechar el calor residual del tubo de escape de un coche y convertirlo en electricidad. Si el sistema termoeléctrico es suficientemente eficiente, puede reducir en un 10 % el consumo de gasolina, llegando a eliminar el alternador para cargar la batería. Y, por tanto, también se reducen en un 10 % la emisión de gases de efecto invernadero (CO_2) ³.

La mayoría de los materiales pueden clasificarse en metales, semiconductores y aislantes. Esta clasificación se basa en el tipo de banda prohibida de energía, según sea inexistente, pequeña o grande, dando lugar a metales, semiconductores o aislantes, respectivamente. En la tabla 1.I se observan las propiedades termoeléctricas de los metales, semiconductores y aislantes a 300 K.

Tabla 1.I. Propiedades termoeléctricas de metales, semiconductores y aislantes ⁴.

	Metales	Semiconductores	Aislantes
S ($\mu\text{V/K}$)	~ 5	~ 200	~ 1000
σ ($\Omega \cdot \text{m}$) ⁻¹	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
κ ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	$\sim 10^1$	$\sim 2 \cdot 10^{-2}$	$\sim 2 \cdot 10^{-2}$
z (K^{-1})	$\sim 3 \cdot 10^{-6}$	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{-17}$

En la tabla anterior se puede observar que los metales tienen una alta conductividad eléctrica ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), pero un bajo coeficiente Seebeck ($\sim 5 \mu\text{V/K}$) y una alta conductividad térmica por lo que no son buenos materiales para aplicaciones termoeléctricas. Los aislantes presentan un alto coeficiente Seebeck ($\sim 1000 \mu\text{V/K}$) pero muy baja conductividad eléctrica ($\sim 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) por lo que el factor de potencial es muy bajo y la figura de mérito de estos materiales es mucho menor que la de los metales. Los óptimos materiales termoeléctricos son aquellos que tienen un factor de potencia alto y son los que se encuentran entre semiconductores y metales con una concentración de portadores de 10^{19} - 10^{20}cm^{-3} como se puede observar en la figura 1.3.

Para obtener una figura de mérito alta ⁵ hay que aumentar el coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica, y disminuir la conductividad térmica. El aumento de la conductividad eléctrica está relacionado con el número de portadores (nivel de dopaje). Una mejora en la conducción eléctrica del material implica un aumento de la movilidad de los portadores y una reducción de la banda prohibida de energía. El aumento del coeficiente Seebeck está relacionado con la estequiometría del material. La disminución de la conductividad térmica implica

aumentar el número de centros de dispersión de los fonones, como por ejemplo, tener una mayor cantidad de interfases. Estas magnitudes dependen, por tanto, de la concentración de portadores, de la estequiometría y de la dimensionalidad del mismo. Por tanto, es importante obtener un compromiso entre las distintas propiedades termoeléctricas como se puede observar en la figura 1.3.

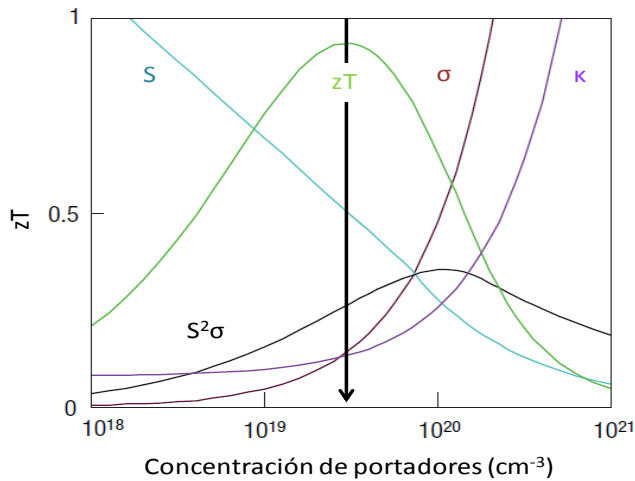


Figura 1.3. Figura de mérito termoeléctrica en función de la concentración de portadores. Gráfica tomada de la referencia ⁵.

Sin embargo, estos tres parámetros están interrelacionados. Un incremento del coeficiente Seebeck, implica una disminución de la conductividad eléctrica debido a la disminución de la densidad de portadores. Un aumento en la conductividad eléctrica, implica un aumento en la contribución electrónica de la conductividad térmica como indica la ley de Wiedemann-Franz ⁵. Al introducir defectos en las estructuras tridimensionales, disminuye la contribución fonónica de la conductividad térmica, pero también la movilidad de los electrones y por tanto la conductividad eléctrica. Por lo que es muy difícil aumentar la figura de mérito de los materiales tridimensionales ⁶.

Los diferentes materiales termoelectricos tienen temperaturas de trabajo óptimas, por lo que distintos materiales tienen aplicaciones a determinados rangos de temperaturas, como se puede observar en la figura 1.4.

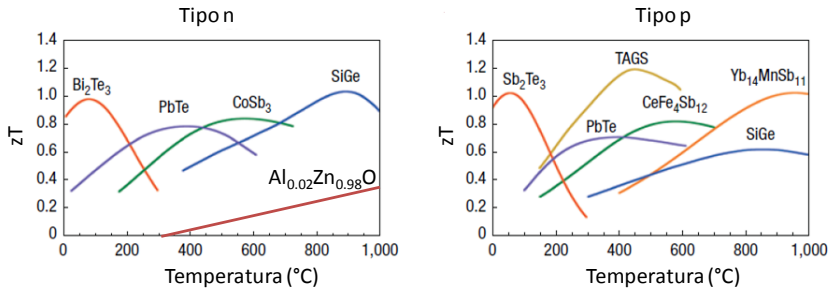


Figura 1.4. Figura de mérito termoelectrica en función de la temperatura para materiales termoelectricos tipo n y p. Gráficas tomada de la referencia ⁵.

Los materiales termoelectricos más utilizados a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (< 500 K) son aleaciones de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 con figuras de mérito tanto tipo n como p, respectivamente. Las aleaciones más comunes de estos materiales son $(\text{Sb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_2\text{Te}_3$ como tipo p y $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_3$ como tipo n, estos materiales tienen una zT de 0.8 a 1.1, respectivamente. Para aplicaciones a temperaturas intermedias (500-900 K) los materiales utilizados son los del grupo IV con telurio como PbTe, GeTe o SnTe, con una zT de 0.8 para tipo n. Aleaciones de AgSbTe_2 presentan una zT mayor de 1 para tipo n y p. Y los denominados TAGS ($(\text{GeTe})_{0.85}(\text{AgSbTe}_2)_{0.15}$) alcanzan una zT mayor de 1.2. Para aplicaciones a altas temperaturas (> 900 K) el termoelectrico comúnmente utilizado son aleaciones de SiGe tanto para tipo n como p, la zT de estos materiales no es tan alta debido a que poseen una alta conductividad térmica ⁵ y también el ZnO.

Existen tres estrategias para aumentar la figura de mérito termoelectrica ³:

- La primera de ellas consiste en buscar nuevos materiales con estructuras de bandas complejas, de modo que el coeficiente Seebeck aumente, manteniendo la conductividad eléctrica y la conductividad térmica electrónica.
- La segunda se basa en controlar el desorden dentro del material mediante cristales electrónicos y fonónicos. En este sentido las skutteruditas o clatratos juegan un papel fundamental, ya que presentan un aumento de la conductividad eléctrica y una disminución de la conductividad térmica fonónica ⁷.
- La tercera estrategia consiste en la nanoestructuración del material, debido principalmente a una disminución de la conductividad térmica fonónica por la dispersión de los fonones en las intercaras.

Para entender que ocurre en la nanoescala es muy importante conseguir nuevas estructuras controladas tanto en diámetro como en composición y orientación cristalográfica, y este es el trabajo que se ha desarrollado en esta tesis doctoral.

1.2.1 Nanoestructuración de materiales termoelectricos

Los estudios teóricos de Dresselhaus y Hick en 1993 proponen que mediante la nanoestructuración del material se observa un aumento en la figura de mérito termoelectrica ⁶. En la figura 1.5, se muestra la zT del telururo de bismuto (Bi_2Te_3) para 3D, 2D y 1D observándose un aumento de la figura de mérito al reducir la dimensionalidad.

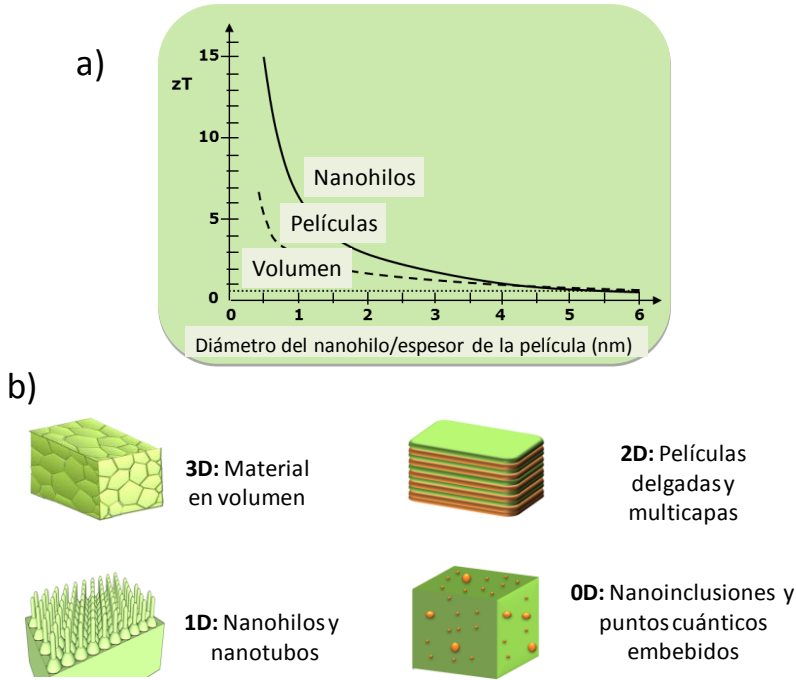


Figura 1.5. (a) Cálculos teóricos de la figura de mérito en función del tamaño de las nanoestructuras ⁸, (b) ejemplos de las distintas nanoestructuras. Gráfica adaptada de la referencia ⁹.

Según el citado estudio teórico, al reducir la dimensionalidad, la figura de mérito se ve incrementada por efectos cuánticos y de tamaño. En este trabajo se postulaba que reducir la dimensionalidad es un método para aumentar la densidad de estados cerca del nivel de Fermi, permitiendo un incremento de coeficiente Seebeck. Al aumentar la dispersión de los fonones en la interfase de algunos materiales, se observaría una reducción de la conductividad térmica. Y cuando se entra en condiciones de confinamiento cuántico, aumenta la movilidad de los portadores, por lo que se observa un incremento en la conductividad eléctrica ⁶. Sin embargo, experimentalmente hasta la fecha las mayores mejoras en la figura de mérito han sido obtenidas en la reducción de la conductividad térmica fonónica mediante la reducción del tamaño de los materiales en estudio debido a la dispersión de los fonones en la intercara.

En los últimos años se ha estado revisando el modelo teórico planteado por Hick y Dressehaus llegándose a la conclusión que los fenómenos cuánticos en el coeficiente Seebeck se deberían observar incluso a menores dimensiones que las que se postulaban anteriormente ³ y además existen efectos en la conductividad eléctrica según la orientación cristalográfica. A partir de las predicciones teóricas se puede concluir que para responder al hecho de si existen efectos de confinamiento cuántico en estos materiales hay que obtener nanoestructuras de dimensiones menores a las existentes y controlar la orientación cristalográfica.

Como se muestra en la figura 1.5 (b) existen varias maneras de nanoestructurar un material:

a) Nanoestructuración de materiales tridimensionales

Los materiales tridimensionales nanoestructurados son aquellos materiales en volumen que tienen inclusiones nanométricas, por lo que el número de interfases aumenta en comparación con el material en volumen normal. A consecuencia de esto la conductividad térmica fonónica disminuye drásticamente debido al aumento de la dispersión de los fonones, sin que esto afecte al transporte de carga eléctrica.

Las técnicas utilizadas para la obtención de estos materiales parten de la compactación de nanopartículas obtenidas previamente mediante métodos químicos, métodos hidrotermales, moliendas, etc. La compactación se consigue mediante técnicas tales como el prensado en caliente (HP), o la síntesis por descarga de plasma (SPS), etc. De esta forma se obtienen materiales con muchas fronteras de grano donde se pueden dispersar los fonones y con alta compactación para que las propiedades eléctricas no se vean afectadas. Distintos materiales tridimensionales nanoestructurados han sido fabricados recientemente, tales como: $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, Bi_2Te_3 , PbTe , AgSbTe_2 , CoAs_3 , CoSb_3 ³, etc...

b) Películas delgadas o superredes (2D)

Con el propósito de observar posibles efectos cuánticos las dimensiones del material han sido reducidas de tres dimensiones a dos, es decir, películas. El espesor de las películas es del orden de los nanómetros dependiendo del material.

Las nanoestructuras más estudiadas en este sentido han sido las superredes que consisten en alternar capas de distintos compuestos con un espesor nanométrico. En general, las capas actúan de bloque para los fonones de la red reduciendo el flujo de calor en el material sin reducir el flujo de electrones. En definitiva se trata de reducir la conductividad térmica añadiendo centros de dispersión de fonones. Es la forma clásica de aumentar la figura de mérito, reduciendo la conductividad térmica. Para poder observar efectos cuánticos, el espesor de las capas debe ser reducido de modo que la estructura de bandas electrónica se vea afectada por el tamaño de la película y se formen pozos cuánticos.

Estas superredes han sido obtenidas mediante deposición química de vapor metal orgánica (MOCVD) ¹⁰ y epitaxia de haces moleculares (MBE) ¹¹. Los materiales estudiados han sido del tipo $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ¹⁰, $\text{PbTe}/\text{PbSeTe}$ ¹¹, Si/SiGe ¹²,...

c) Nanohilos y nanotubos (1D)

Según las predicciones teóricas ⁸ el mayor aumento en la figura de mérito se debería observar en estructuras unidimensionales (nanohilos y nanotubos). La ventaja de estas nanoestructuras es que al disminuir el diámetro, la densidad de estados electrónica presenta singularidades, las cuales aumentan la densidad de estados a ciertas energías.

El propósito es reducir el tamaño del nanohilo suficientemente como para estar en estados cuánticos y que la energía de bandas pase de ser continua a ser discreta. De esta forma el semiconductor se comporta como un semimetal. Los

primeros estudios enfocados en este propósito fueron en bismuto. Ya que el bismuto es un semimetal y se observan efectos de tamaño cuánticos al disminuir el diámetro de los nanohilos por debajo de 50 nm. En el caso del telururo de bismuto, se ha predicho este comportamiento para diámetros menores de 20 nm.

Para la obtención de un dispositivo termoelectrico final basado en nanohilos, éstos deben estar embebidos en una matriz con estabilidad mecánica y que permita la obtención de alta densidad de nanohilos. Las matrices porosas de alúmina anódica (AAO) tienen una densidad mayor de 10^{10} nanohilos/cm². Además es importante que estas matrices puedan fabricarse con distintos diámetros de poro y que la distribución de poro en una misma matriz sea pequeña, se pueden encontrar AAO desde 400 ¹³ a 12 nm ¹⁴⁻¹⁵ de diámetro de poro (lo que se ha conseguido en esta tesis doctoral).

Una de las principales técnicas para la fabricación de nanohilos en membranas porosas de alúmina anódica es la electrodeposición. Las ventajas de esta técnica son que tiene altas velocidad de deposición a bajo coste, es fácilmente transferible a aplicaciones de tipo industrial, los procesos de electrodeposición se llevan a cabo a temperatura ambiente por lo que se evitan posibles problemas debidos al estrés. Por todo ello, esta técnica es ideal para obtener un futuro dispositivo termoelectrico basado en nanohilos de forma económica. Para la fabricación de los nanohilos mediante electrodeposición se deben encontrar los parámetros óptimos para obtener la composición óptima, alta homogeneidad y buena calidad ¹⁶.

En la literatura se han obtenido distintos materiales termoelectricos mediante electrodeposición como Bi, Bi_{1-x}Sb_x ¹⁷, (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ ¹⁸, Sb₂Te₃ ¹⁹, Bi₂Te₃ ^{14, 20-24}, PbTe ²⁵, CoSb₃ ²⁶⁻²⁷... Los diámetros más pequeños alcanzados en estos materiales hasta el inicio de esta tesis en Bi₂Te₃ son de 25 nm y longitudes de 60 µm.

En la tabla 1.II se muestran algunas de las matrices de nanohilos de materiales termoeléctricos obtenidos mediante electrodeposición.

Tabla 1.II. Resumen de algunas de las matrices de nanohilos de materiales termoeléctricos obtenidos mediante electrodeposición ³. ϕ es el diámetro del nanohilo.

Material	Predicción teórica	Membrana	Observaciones experimentales
Bi	-Transición de semimetal a semiconductor con $\phi \sim 50$ nm dependiendo de la orientación cristalográfica ²⁸⁻³⁰ .	Policarbonato	Sintetizados por primera vez y medidas sus propiedades eléctricas ³¹⁻³³
	-Para nanohilos de 5 nm orientados según el eje trigonal a 77 K, una zT máxima de 6 con una densidad de portadores de 10^{18} cm ⁻³ ²⁹	Alúmina	Monocristalinos ³⁴⁻³⁵
Bi _{1-x} Sb _x	zT de 1.25-1.5 para nanohilos de ϕ de 35-45 nm con 10-15 % atómico de Sb ³⁶	Alúmina	$\phi \sim 200$ nm utilizando por primera vez como disolvente DMSO ¹⁷
		Alúmina	$\phi \sim 40$ nm ³⁷
		Alúmina	Multicapas Bi/Sb ³⁸
		Policarbonato	$\phi \sim 20-100$ nm ³⁹
Bi ₂ Te ₃	Incremento en la zT para ϕ menores de 10 nm mediante el aumento de la movilidad de portadores por efectos de confinamiento cuántico ⁸	Alúmina	$\phi \sim 200$ nm ⁴⁰
		Alúmina	$\phi \sim 40$ nm ²¹
		Alúmina	$\phi \sim 25$ nm ²²⁻²³
		Alúmina	$\phi \sim 15$ nm ¹⁴ (esta tesis)
		Policarbonato	$\phi \sim 15$ nm ⁴¹
(Bi _{1-x} Sb _x) ₂ Te ₃		Alúmina	Electrodeposición pulsada ²⁴
		Alúmina	$\phi \sim 40$ nm ¹⁸
		Alúmina	Multicapas Bi ₂ Te ₃ /(Bi _{0.3} Sb _{0.7}) ₃ Te ₃ ⁴²

Sb_2Te_3		Alúmina	$\phi \sim 50 \text{ nm}^{19}$
$Bi_2Te_{3-y}Se_y$		Alúmina	$\phi \sim 40 \text{ nm}^{43}$
$CoSb_3$		Alúmina	$\phi \sim 200 \text{ nm}^{26}$
		Alúmina	$\phi \sim 60 \text{ nm}^{27}$
PbTe		Alúmina	Alta velocidad de llenado y gran área ²⁵
$PbSe_{1-x}Te_x$		Fotore-sina	$\phi \sim 20\text{-}100 \text{ nm}^{44}$
		Policar-bonato	$\phi \sim 100 \text{ nm}^{45}$
InSb	Valores de zT mayores de 1 para nanohilos de $\phi \sim 10 \text{ nm}$, y de zT mayor de 3 para $\phi \sim 5 \text{ nm}^{46}$	Alúmina	$\phi \sim 50 \text{ nm}^{47}$

En cuando a medidas de las propiedades termoelectricas de los nanohilos obtenidos se han realizado principalmente en nanohilos aislados. El problema de estas medidas es la oxidación de los nanohilos. Por lo que en la actualidad se están desarrollando métodos de medida para obtener S , σ y κ de los nanohilos embebidos dentro de las matrices de alúmina porosa o de policarbonato.

1.2.2 Materiales seleccionados en esta tesis doctoral

Los óxidos cerámicos se encuentran entre los materiales más prometedores para ser utilizados como termoelectricos a altas temperaturas debido en gran medida a su gran estabilidad térmica a temperaturas mayores de 800 °C. Uno de estos óxidos prometedores es el ZnO dopado con Al. En cerámicas de ZnO dopadas con Al se ha alcanzado una zT de 0.3 a 1273K, y al dopar el ZnO con Ga y Al se ha obtenido un valor de 0.65 a 1247 K con una composición: $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$. Por tanto, se hace interesante para el futuro el desarrollo de materiales termoelectricos basados en ZnO para entender los procesos electroquímicos que llevan a su obtención. Así como entender

en qué afecta la metodología empleada en su crecimiento en las propiedades del mismo.

Los calcogenuros metálicos son los mejores candidatos para aplicaciones termoeléctricas por ser los que presentan mejores eficiencias termoeléctricas para aplicaciones a temperatura ambiente. Los módulos termoeléctricos comercializados están compuestos de estos materiales y poseen una zT de 1. Entre estos materiales está el Bi_2Te_3 y sus aleaciones con Sb y Se, obteniéndose zT de 0.6 a 300 K y comercializándose como refrigeradores termoeléctricos. En el año 2000 se llegó a alcanzar una zT de 2.4 a 300 K en superredes de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 ¹⁰. Si bien esta familia de materiales es muy interesante y presentan la mejor eficiencia para trabajar a temperaturas cercanas a la ambiente. Cuando este material se sintetiza mediante técnicas electroquímicas presenta propiedades termoeléctricas algo peores. Por tanto, se hace necesario entender cómo la síntesis de material afecta a las propiedades del mismo y qué factores hay que tener en cuenta para mejorarlo.

1.3 Objetivos

El objetivo de esta tesis es optimizar y controlar el crecimiento de materiales semiconductores con aplicaciones termoeléctricas mediante electrodeposición.

El primer objetivo que se plantea es optimizar la fabricación del ZnO por vía electroquímica. Para ello hay que conocer cuáles de las dos disoluciones (nitrato y peróxido) existentes en la literatura es la que permite obtener películas de mayor calidad cristalina. Una vez obtenida la mejor disolución, con el propósito de mejorar la calidad cristalina de las películas, se van a obtener mediante electrodeposición pulsada. Para conocer cuáles son las condiciones de crecimiento que proporcionan mejores propiedades termoeléctricas se van a

estudiar las mejores películas obtenidas de cada modo de trabajo.

El segundo objetivo es conocer las mejores condiciones de electrodeposición que proporcionan las mejores propiedades termoeléctricas en películas de Bi_2Te_3 . Para optimizar estas condiciones de crecimiento se van a obtener películas en primer lugar a potencial constante, a electrodeposición pulsada entre un potencial constante y densidad de corriente cero con mismo tiempo en ambos casos y variando el tiempo que se aplica la densidad de corriente cero. También se van a realizar tratamientos térmicos para mejorar las propiedades termoeléctricas.

El tercer objetivo es obtener nanohilos de Bi_2Te_3 con el menor diámetro posible. Para ello se van a desarrollar membranas porosas de alúmina anódica con diámetros menores de 20 nm que son los menores diámetros que se encontraban en la literatura al inicio de esta tesis doctoral. Por último, estas membranas se van a rellenar con Bi_2Te_3 .

1.4 Estructura

Esta tesis doctoral está dividida en seis capítulos, pero hay claramente tres temas principales; el primero de ellos la optimización de la electrodeposición de ZnO , el segundo es la optimización de la electrodeposición de Bi_2Te_3 y el tercer tema es la fabricación de matrices porosas de alúmina anódica con diámetro de poro menor de 20 nm y obtención de nanohilos de 15 nm de diámetro de Bi_2Te_3 .

En el capítulo 1 se exponen las principales motivaciones del trabajo y se introduce el concepto de termoelectricidad y los principales conceptos en los que se basa la tesis.

El capítulo 2 está dividido en dos partes. En la primera parte se explican las técnicas de fabricación llevadas a cabo en el desarrollo de esta tesis doctoral. Y en la segunda parte se presentan las técnicas de caracterización con las que se han estudiado los materiales fabricados.

En el capítulo 3 se exponen diversos aspectos sobre la electrodeposición del óxido de zinc. En primer lugar la optimización y caracterización de películas depositadas a potencial constante utilizando dos de las tres disoluciones encontradas en la literatura (nitrato y peróxido). En segundo lugar se optimizan las películas mediante electrodeposición pulsada. Y en tercer lugar se estudian las propiedades termoelectricas de las mejores películas.

En el capítulo 4 se optimizan diferentes parámetros de la electrodeposición de telururo de bismuto (Bi_2Te_3). Se estudia la fabricación y caracterización a nivel estructural, composicional, morfológico y propiedades termoelectricas de películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante y electrodeposición pulsada.

El capítulo 5 se centra en la fabricación de membranas porosas de alúmina anódica de diámetro de poro por debajo de 20 nm (15 nm y 12 nm) mediante la utilización de un disolvente orgánico y la reducción de la temperatura de anodización. Las membranas obtenidas de 15 nm de diámetro de poro se han electrodepositado con el material termoelectrico (Bi_2Te_3), y se ha realizado la caracterización estructural y morfológica de las matrices de los nanohilos obtenidos.

En el capítulo 6 se recogen las principales conclusiones derivadas de esta tesis doctoral.

Bibliografía

1. Han, C.; Li, Z.; Dou, S., Recent progress in thermoelectric materials. *Chin. Sci. Bull.* **2014**, 1-19.
2. Martin, J., Protocols for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient in thermoelectric materials. *Measurement Science and Technology* **2013**, 24, (8), 085601.
3. Martín-González, M.; Caballero-Calero, O.; Díaz-Chao, P., Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: energy harvesting and other trends in the field. *Renewable & Sustainable Energy Reviews.* **2013**, Accepted for publication.
4. Wood, C., Materials for thermoelectric energy conversion. *Reports on Progress in Physics* **1988**, 51, (4), 459.
5. Snyder, G. J.; Toberer, E. S., Complex thermoelectric materials. *Nat Mater* **2008**, 7, (2), 105-114.
6. Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Sun, X.; Zhang, Z.; Cronin, S.; Koga, T., Low-dimensional thermoelectric materials. *Physics of the Solid State* **1999**, 41, (5), 679-682.
7. Eilertsen, J.; Li, J.; Rouvimov, S.; Subramanian, M. A., Thermoelectric properties of indium-filled $\text{In}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509, (21), 6289-6295.
8. Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S., Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B* **1993**, 47, (19), 12727-12731.
9. Martín-González, M.; Caballero-Calero, O.; Díaz-Chao, P., Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 24, 288-305.
10. Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O'Quinn, B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* **2001**, 413, (6856), 597-602.
11. Beyer, H.; Nurnus, J.; Böttner, H.; Lambrecht, A.; Wagner, E.; Bauer, G., High thermoelectric figure of merit ZT in PbTe and Bi₂Te₃-based superlattices by a reduction of the thermal conductivity. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **2002**, 13, (2-4), 965-968.
12. Ezzahri, Y.; Zeng, G.; Fukutani, K.; Bian, Z.; Shakouri, A., A comparison of thin film microrefrigerators based on Si/SiGe

superlattice and bulk SiGe. *Microelectronics Journal* **2008**, 39, (7), 981-991.

13. Martín, J.; Manzano, C. V.; Martín-González, M., In-depth study of self-ordered porous alumina in the 140–400 nm pore diameter range. *Microporous and Mesoporous Materials*, (0).

14. Martín, J.; Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Martín-González, M., High-Aspect-Ratio and Highly Ordered 15-nm Porous Alumina Templates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, (1), 72-79.

15. Manzano, C. V.; Martín, J.; Martín-González, M. S., Ultra-narrow 12 nm pore diameter self-ordered anodic alumina templates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 184, (0), 177-183.

16. Boulanger, C., Thermoelectric material electroplating: A historical review. *Journal of Electronic Materials* **2010**, 39, (9), 1818-1827.

17. Martín-González, M.; Prieto, A. L.; Knox, M. S.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Electrodeposition of Bi_{1-x}Sb_x films and 200 nm wire arrays from a nonaqueous solvent. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (8), 1676-1681.

18. Martín-González, M.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., High-Density 40 nm Diameter Sb-Rich Bi_{2-x}Sb_xTe₃ Nanowire Arrays. *Advanced Materials* **2003**, 15, (12), 1003-1006.

19. Jin, C.; Zhang, G.; Qian, T.; Li, X.; Yao, Z., Large-area Sb₂Te₃ nanowire arrays. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (4), 1430-1432.

20. Sapp, S. A.; Lakshmi, B. B.; Martin, C. R., ChemInform Abstract: Template Synthesis of Bismuth Telluride Nanowires. In Wiley-Vch Verlag: 1999; Vol. 30, pp no-no.

21. Prieto, A. L.; Sander, M. S.; Martín-González, M. S.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Electrodeposition of Ordered Bi₂Te₃ Nanowire Arrays. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (29), 7160-7161.

22. Sander, M. S.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Structure of Bismuth Telluride Nanowire Arrays Fabricated by Electrodeposition into Porous Anodic Alumina Templates. *Chemistry of Materials* **2002**, 15, (1), 335-339.

23. Sander, M. S.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Fabrication of high-density, high aspect ratio, large-area bismuth telluride nanowire arrays by electrodeposition into porous anodic alumina templates. *Advanced Materials* **2002**, 14, (9), 665-667.

24. Liang, L.; Youwen, Y.; Xiaohu, H.; Guanghai, L.; Lide, Z., Pulsed electrodeposition of single-crystalline Bi₂Te₃ nanowire arrays. *Nanotechnology* **2006**, *17*, (6), 1706.
25. Liu, W.; Cai, W.; Yao, L., Electrochemical deposition of well-ordered single-crystal PbTe nanowire arrays. *Chemistry Letters* **2007**, *36*, (11), 1362-1363.
26. Behnke, J. F.; Prieto, A. L.; Stacy, A. M.; Sands, T. In *Electrodeposition of CoSb₃ nanowires*, 1999; 1999; pp 451-453.
27. Chen, L.; Hu, H.; Li, Y.; Chen, G.; Yu, S.; Wu, G., Ordered CoSb₃ nanowire arrays synthesized by electrodeposition. *Chemistry Letters* **2006**, *35*, (2), 170-171.
28. Boukai, A.; Xu, K.; Heath, J. R., Size-dependent transport and thermoelectric properties of individual polycrystalline bismuth nanowires. *Advanced Materials* **2006**, *18*, (7), 864-869.
29. Lin, Y. M.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S., Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *62*, (7), 4610-4623.
30. Sun, X.; Zhang, Z.; Dresselhaus, M. S., Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, (26), 4005-4007.
31. Hong, K.; Yang, F. Y.; Liu, K.; Reich, D. H.; Searson, P. C.; Chien, C. L.; Balakirev, F. F.; Boebinger, G. S., Giant positive magnetoresistance of Bi nanowire arrays in high magnetic fields. *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, (8 II B), 6184-6186.
32. Liu, K.; Chien, C. L.; Searson, P. C., Finite-size effects in bismuth nanowires. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, *58*, (22), R14681-R14684.
33. Liu, K.; Chien, C. L.; Searson, P. C.; Yu-Zhang, K., Structural and magneto-transport properties of electrodeposited bismuth nanowires. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, (10), 1436-1438.
34. Li, L.; Zhang, Y.; Li, G. H.; Song, W. H.; Zhang, L. D., A new routine to fabricate Bi single crystalline tapering junction nanowire arrays. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2005**, *80*, (5), 1053-1055.
35. Li, L.; Zhang, Y.; Li, G.; Zhang, L., A route to fabricate single crystalline bismuth nanowire arrays with different diameters. *Chemical Physics Letters* **2003**, *378*, (3-4), 244-249.
36. Lin, Y. M.; Rabin, O.; Cronin, S. B.; Ying, J. Y.; Dresselhaus, M. S., Semimetal-semiconductor transition in Bi_{1-x}Sb_x alloy nanowires and

their thermoelectric properties. *Applied Physics Letters* **2002**, 81, (13), 2403-2405.

37. Prieto, A. L.; Martín-González, M.; Keyani, J.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., The Electrodeposition of High-Density, Ordered Arrays of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (9), 2388-2389.

38. Xue, F. H.; Fei, G. T.; Wu, B.; Gui, P.; Zhang, L. D., Direct electrodeposition of highly dense Bi/Sb superlattice nanowire arrays. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (44), 15348-15349.

39. Müller, S.; Schötz, C.; Picht, O.; Sigle, W.; Kopold, P.; Rauber, M.; Alber, I.; Neumann, R.; Toimil-Molares, M. E., Electrochemical Synthesis of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanowires with Simultaneous Control on Size, Composition, and Surface Roughness. *Crystal Growth & Design* **2011**, 12, (2), 615-621.

40. Sapp, S. A.; Lakshmi, B. B.; Martin, C. R., Template synthesis of bismuth telluride nano wires. *Advanced Materials* **1999**, 11, (5), 402-404.

41. Picht, O.; Müller, S.; Alber, I.; Rauber, M.; Lensch-Falk, J.; Medlin, D. L.; Neumann, R.; Toimil-Molares, M. E., Tuning the Geometrical and Crystallographic Characteristics of Bi_2Te_3 Nanowires by Electrodeposition in Ion-Track Membranes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, (9), 5367-5375.

42. Yoo, B.; Xiao, F.; Bozhilov, K. N.; Herman, J.; Ryan, M. A.; Myung, N. V., Electrodeposition of thermoelectric superlattice nanowires. *Advanced Materials* **2007**, 19, (2), 296-299.

43. Martín-González, M.; Snyder, G. J.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Direct Electrodeposition of Highly Dense 50 nm Bi_2Te_3 - γSe_y Nanowire Arrays. *Nano Letters* **2003**, 3, (7), 973-977.

44. Yang, Y.; Kung, S. C.; Taggart, D. K.; Xiang, C.; Yang, F.; Brown, M. A.; Güell, A. G.; Kruse, T. J.; Hemminger, J. C.; Penner, R. M., Synthesis of PbTe nanowire arrays using lithographically patterned nanowire electrodeposition. *Nano Letters* **2008**, 8, (8), 2447-2451.

45. Sima, M.; Enculescu, I.; Visan, T.; Spohr, R.; Trautmann, C., Electrochemical deposition of $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ nanorod arrays using ion track etched membranes as template. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2004**, 418, 21-27.

46. Mingo, N., Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III-V semiconductor nanowires. *Applied Physics Letters* **2004**, 84, (14), 2652-2654.

47. Zhang, X.; Hao, Y.; Meng, G.; Zhang, L., Fabrication of Highly Ordered InSb Nanowire Arrays by Electrodeposition in Porous Anodic Alumina Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152, (10), C664-C668.

Capítulo 2

Metodología experimental

Este capítulo está dividido en dos partes. En la primera de ellas se explican las técnicas de fabricación llevadas a cabo en el desarrollo de esta tesis doctoral y en la segunda parte se describen las técnicas de caracterización con las que se han estudiado los materiales obtenidos.

2.1 Técnicas de fabricación

2.1.1 Obtención de películas y nanohilos

2.1.1.1 Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso electroquímico mediante el cual se reducen los iones presentes en una disolución (electrolito) depositándose mediante transferencia de electrones en un sustrato conductor (metal) de acuerdo con la reacción:



Cuando la reacción es reversible, está determinada por el potencial de equilibrio o de reducción, que depende de las actividades de la especie oxidada y de la reducida según la ley de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_M^{n+}}{a_M} \quad (2.2)$$

donde E^0 es el potencial normal de electrodo, R es la constante de los gases ideales (8.314 J / K·mol), T es la temperatura absoluta en Kelvin y F es la constante de Faraday (96485.339 C/mol).

En los procesos de electrodeposición se producen dos procesos: la transferencia de electrones y el transporte de masas. Existen tres tipos de transporte de masas: migración, convección y difusión. En los tres procesos se produce un movimiento de iones, la diferencia entre ellos es la causa que las se originan. En la migración el movimiento de iones se debe a un gradiente eléctrico. En la convección se debe a una fuerza mecánica. En nuestro caso no se produce el proceso de convección, debido a que no se ha utilizado agitación en el sistema experimental. La difusión se debe a un gradiente de concentración. Según va

creciendo el depósito la cantidad iones cerca de la superficie del electrodo va siendo menor, produciéndose un gradiente de concentración.

La cantidad de depósito obtenido viene determinada por la ley de Faraday según la siguiente ecuación:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \int_0^t I(t) dt \quad (2.3)$$

donde m es la masa del depósito, M es el peso molecular, n es el número de electrones que intervienen en la reacción química y $I(t)$ es la intensidad de corriente eléctrica.

En el esquema del proceso de electrodeposición de la figura 2.1 se muestran las distintas regiones en las que se puede dividir el proceso de depósito electroquímico, así como el área de influencia de cada una de estas zonas: el electrodo de trabajo (que debe ser conductor), la zona de la doble capa, la capa de difusión y la disolución en sí.

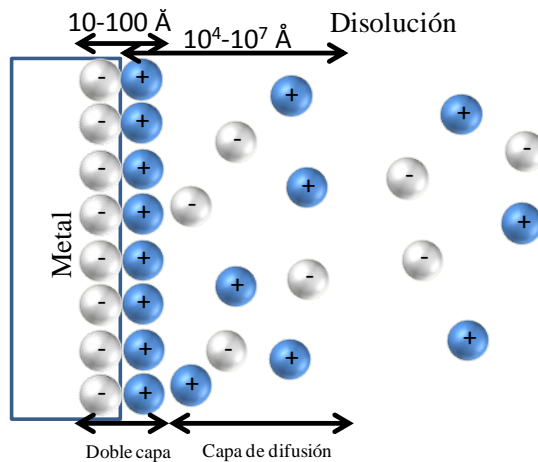


Figura 2.1. Diferentes regiones que se observan en el proceso de electrodeposición.

En el desarrollo de esta tesis doctoral se ha utilizado una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo (ET), contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (ER). El electrodo de trabajo es el sustrato conductor y actúa de cátodo, en nuestro caso Pt ó Au (la obtención de estos sustratos será explicada más adelante), el contraelectrodo es un material inerte (Pt) y actúa de ánodo, y el electrodo de referencia es utilizado para controlar adecuadamente el potencial aplicado, el cual en nuestro caso es Ag/AgCl. En la figura 2.2 se muestra un esquema de una celda electroquímica en la que se han realizado los distintos procesos de electrodeposición.

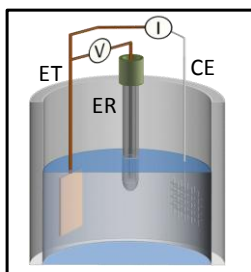


Figura 2.2. Celda electroquímica en la que se han realizado los distintos procesos de electrodeposición.

Existen dos modos de electrodeposición: modo potencioestático controlando el potencial aplicado y modo galvanostático controlando la intensidad de corriente aplicada.

Todas las películas y nanohilos electrodepositados en esta tesis doctoral se han llevado a cabo mediante un potencioestado/galvanostato de Autolab (Eco chemie, model AUT 302.0). Las películas de ZnO han sido obtenidas tanto a potencial constante como a potencial pulsado entre dos valores de potencial distintos, es decir, mediante modo potencioestático. Las películas y nanohilos de Bi₂Te₃ han sido obtenidos a potencial constante y mediante electrodeposición pulsada entre un valor de potencial y densidad de corriente cero, es decir alternando entre el modo potencioestático y el galvanostático. Las técnicas electroquímicas utilizadas han sido ciclo voltametría, cronoamperometría y potenciometría.

2.1.1.2 Ciclovoltametría

La técnica de la ciclovoltametría se ha realizado con el fin de observar los procesos de oxidación y de reducción que tienen lugar. Estas curvas se obtienen mediante un barrido en potencial midiendo la intensidad de corriente eléctrica, en nuestro caso la velocidad de barrido utilizada ha sido de 10 mV/s en todos los casos. La intensidad de los picos de reducción (catódico) y de oxidación (anódico) depende de la velocidad de barrido. El potencial se establece entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y la intensidad se mide entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. En todos los casos se ha seleccionado que la ciclovoltametría empiece en el potencial en circuito abierto (OCP, del inglés "Open Circuit Potential") que es la diferencia de potencial establecido cuando el potencióstato todavía no se está aplicando voltaje entre los electrodos. Después, la ciclovoltametría se ha realizado hacia potenciales más negativos respecto al OCP (reducción), y después en el otro sentido (oxidación) terminando de nuevo en el OCP. Mediante esta técnica se determina el potencial de reducción o la densidad de corriente que hay que aplicar para obtener el material que se quiere depositar.

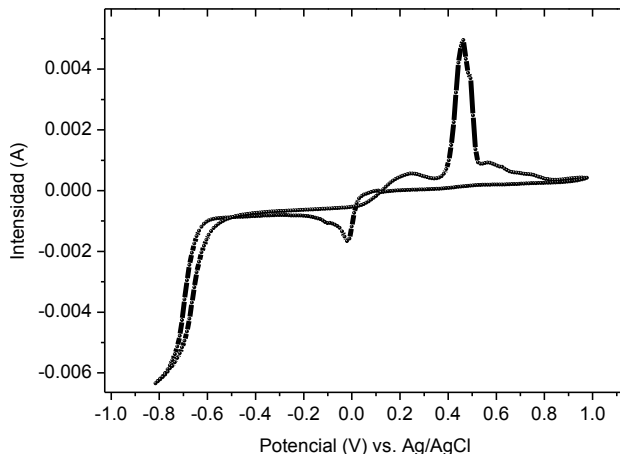


Figura 2.3. Ciclovoltametría de Bi_2Te_3 sobre un sustrato de Pt.

2.1.1.3 Cronoamperometría y potencioetría

La cronoamperometría es la respuesta obtenida al realizar una electrodeposición potenciostática. Al aplicar un potencial constante se mide la intensidad de corriente frente al tiempo. La potencioetría es la respuesta originada al aplicar una corriente eléctrica, es decir, modo galvanostático. Como resultado se obtiene el potencial eléctrico frente al tiempo.

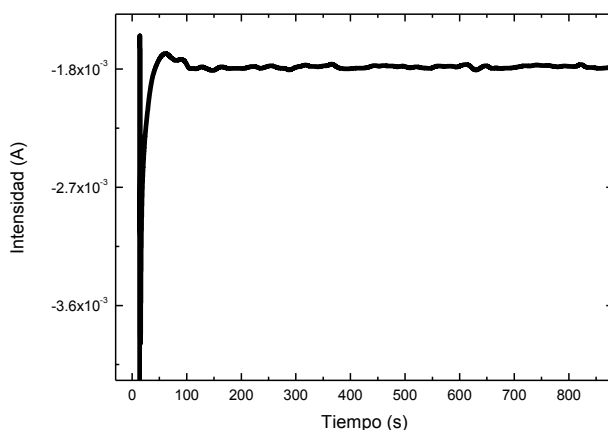


Figura 2.4. Cronoamperometría de un depósito de Bi_2Te_3 a potencial constante.

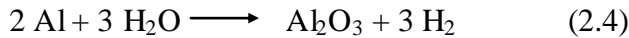
2.1.2 Obtención de membranas porosas de alúmina anódica

En la literatura existen principalmente dos métodos para la fabricación de membranas ordenadas porosas de alúmina anódica (AAO, del inglés “Anodic Aluminum Oxide”). Un método es mediante litografía por haz de electrones ¹ realizando un molde que sirve de patrón o mediante anodización en dos pasos ². Este último método es el que se va a utilizar en el desarrollo de esta tesis doctoral, debido a su simplicidad y bajo coste en comparación con el método anterior.

2.1.2.1 Proceso de anodización

Las membranas porosas de alúmina anódica son membranas de óxido de aluminio crecido sobre aluminio metálico después de un proceso de anodización. El proceso de anodización consiste en la formación de óxido de aluminio sobre la superficie de aluminio mediante un proceso electroquímico.

La reacción global ³ que tiene lugar en los procesos de anodización de aluminio es la siguiente:



Dependiendo del electrolito utilizado, la capa de óxido formada sobre la superficie del aluminio metal de partida es distinta. Se pueden dar tres casos:

- Si la alúmina es altamente soluble en el electrolito, después de su formación se disuelve completamente. Este comportamiento es observado cuando el electrolito utilizado es ácido nítrico, acético, etc...
- Si la alúmina no es soluble en el electrolito se obtiene una capa no porosa, que es lo que se denomina capa barrera. Esta capa barrera es un aislante eléctrico y detiene su crecimiento a partir de un espesor dado. El espesor de la capa barrera es directamente proporcional al voltaje de anodización aplicado según la ecuación:

$$e_{BL} = \alpha \cdot V_{an} \quad (2.5)$$

donde e_{BL} es el espesor de la capa barrera, α es un parámetro que toma valores entre 1.2 y 1.4 nm/V, y V_{an} es el voltaje de anodización.

- Si la alúmina es ligeramente soluble en el electrolito, se obtiene una capa porosa además de la capa barrera. Este comportamiento es observado cuando el electrolito

utilizado es ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, entre otros. Éste es el proceso observado en las membranas porosas de alúmina anódica que se han obtenido en esta tesis doctoral.

El proceso de anodización se lleva a cabo en una celda electroquímica, en la cual el ánodo es el sustrato de Al y el cátodo es un material inerte en nuestro caso una malla de Pt. En la figura 2.5 se muestran un esquema de la celda de anodización utilizada.

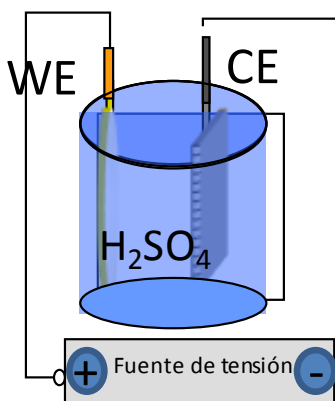


Figura 2.5. Celda electroquímica en la que se han realizado los distintos procesos de anodización.

La fabricación de las membranas porosas de alúmina anódica obtenidas en esta tesis doctoral se ha realizado mediante lo que se denomina anodización en dos pasos. Este proceso fue desarrollado por Masuda y Fukuda ².

El elemento de partida es aluminio de alta pureza (99.999 %) de Advent Research Materials (England), cuyo espesor es de 0.5 mm. En este proceso podemos observar cinco pasos: limpieza del aluminio, electropulido, primera anodización, ataque químico y segunda anodización. Los diferentes pasos se muestran en la figura 2.6.

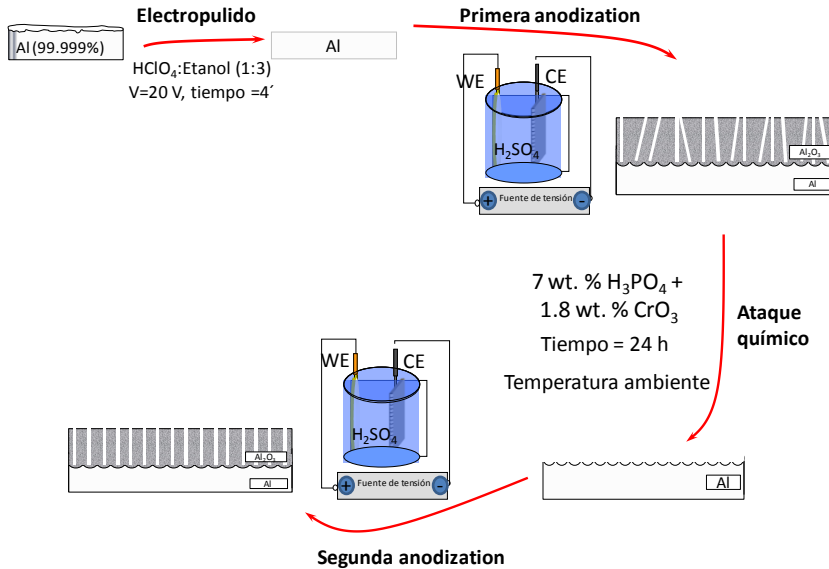


Figura 2.6. Esquema del proceso de anodización en dos pasos.

El primer paso del proceso es la limpieza del aluminio, que consiste en limpiar por ultrasonidos el aluminio utilizando disolventes de distinta polaridad: acetona, agua, isopropanol y etanol. Este paso es indispensable para eliminar impurezas del aluminio metal y asegurar que el crecimiento de los poros sea uniforme en la superficie.

El segundo paso es el electropulido. El proceso del electropulido consiste en reducir la rugosidad del aluminio mediante la formación y posterior disolución del óxido en los puntos más elevados de la superficie aplicando una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. Para el electropulido se ha utilizado una disolución de ácido perclórico (HCl₄) más etanol, cuya relación es 25:75 a una temperatura alrededor de 4 °C. Se ha utilizado como cátodo una malla de Pt, siendo el ánodo el sustrato de aluminio. La disolución es agitada magnéticamente a 400 r.p.m. y el potencial aplicado es de 20 V durante 4 minutos. Para el proceso de electropulido se utilizó una fuente de "Delta elektronika E030-3" que permite intensidades de corriente de 0-3 A y voltajes de 0-30 V.

El tercer paso es la primera anodización. La anodización es llevada a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos (figura 2.5). La celda electroquímica tiene una doble camisa que permite la recirculación de líquido con el fin de variar de manera controlada y precisa la temperatura del electrolito en el interior de la celda mediante un sistema de recirculación. En este caso, el recirculador utilizado es de “Polyscience, modelo 9106”. Para el proceso de anodización se utilizó una fuente de “Delta elektronika SM120-13” que permite intensidades de corriente de 0-13 A y voltajes de 0-120 V. La intensidad de corriente es registrada mediante un multímetro “Velleman DVM1200”. En la figura 2.7 se muestra una imagen de la celda electroquímica en la que se llevan a cabo los procesos de anodización.

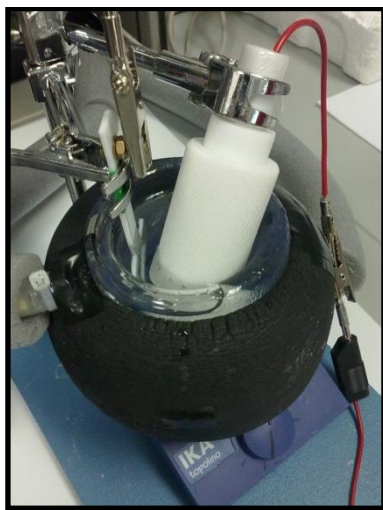


Figura 2.7. Celda electroquímica en el que se llevan a cabo los procesos de anodización.

Para la obtención de todas las membranas porosas de alúmina anódica presentadas en esta memoria de tesis se ha aplicado un potencial de anodización de 19 V. El electrolito utilizado ha sido 10 % en peso de H_2SO_4 y la temperatura de anodización ha variado desde 5 °C a - 15 °C. En la curva de la densidad de corriente frente al tiempo obtenida a partir de la aplicación de un voltaje de anodización constante, se pueden observar los distintos comportamientos que se producen en la

formación de las membranas porosas de alúmina anódica. Una curva típica de densidad de corriente frente al tiempo de primera anodización es la mostrada en la figura 2.8.

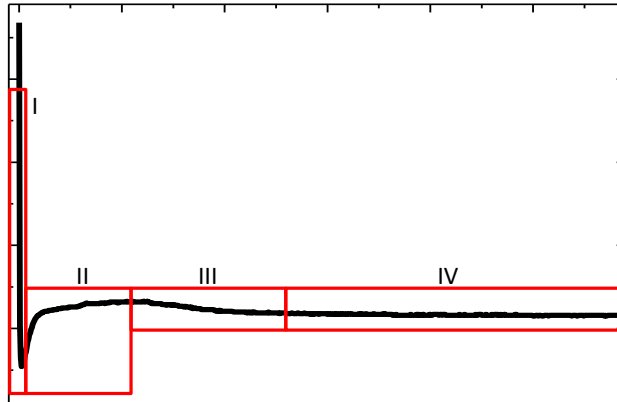


Figura 2.8. Curva típica de la densidad de corriente frente al tiempo para la primera anodización. Región I: crecimiento de la capa barrera. Región II: los poros están empezándose a formar. Región III: homogeneización de los poros. Región IV: estado estacionario.

En la figura 2.8 se pueden observar cuatro regiones bien diferenciadas que corresponden a distintos procesos en la formación de las membranas porosas de alúmina anódica. En la región I se puede observar una disminución de la densidad de corriente debido al crecimiento de la capa barrera. En la región II se observa un aumento de la densidad de corriente, ya que los poros están empezándose a formar. En la región III se observa que la densidad de corriente disminuye de nuevo, debido se está produciendo la homogeneización y colapso de los poros. Y en la región IV se observa que la densidad de corriente es constante, ya que se ha alcanzado el estado estacionario y los poros están creciendo longitudinalmente de forma homogénea.

Tras la primera anodización se observa que los poros no están ordenados y la distribución de tamaños de éstos es grande (ver figura 2.6). A medida que avanza el proceso, los poros tienden a ordenarse, de modo que en la intercara entre la capa barrera y la alúmina están ordenados. El tiempo de primera anodización determina el orden de las membranas obtenidas.

El cuarto paso es el ataque químico de la primera capa anódica. Este ataque químico tiene lugar en una disolución acuosa de óxido crómico (1.8 % en peso de CrO_3) y de ácido fosfórico (7 % en peso de H_3PO_4) a temperatura ambiente durante 24 horas. Tras este proceso se obtiene un patrón de poros ordenados en el aluminio.

El quinto paso es la segunda anodización. Este paso se ha llevado a cabo en las mismas condiciones que el proceso de primera anodización. Una curva típica de densidad de corriente frente al tiempo para la segunda anodización es la mostrada en la figura 2.9.

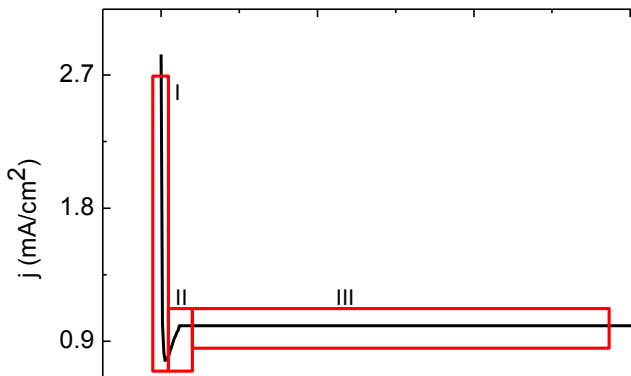


Figura 2.9. Curva típica de la densidad de corriente frente al tiempo para la segunda anodización. Región I: crecimiento de la capa barrera. Región II: los poros están empezándose a formar. Región III: estado estacionario.

Se pueden distinguir sólo tres regiones en la figura 2.9. En la región I se observa, al igual que en el caso de la primera anodización, la formación de la capa barrera. La región II corresponde a la nucleación de los poros. Y en la región III se observa el estado estacionario y por tanto, el crecimiento en longitud de los poros. La diferencia entre la primera y segunda anodización es que en la segunda se anodiza un patrón de aluminio ordenado, por lo que la zona de homogeneización desaparece. Además, las membranas obtenidas están más ordenadas (ver figura 2.6). El tiempo de segunda anodización determina el espesor de las membranas porosas de alúmina anódica.

Para la fabricación de los nanohilos obtenidos en esta tesis doctoral se ha tenido que eliminar el aluminio, abrir la capa barrera y depositar un contacto metálico para la electrodeposición de los nanohilos. La eliminación de la capa de aluminio se ha realizado en una disolución de $3.6 \text{ g CuCl}_2 + 50 \text{ ml de HCl} + 100 \text{ ml de agua}$ a una temperatura cercana a $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Y la capa barrera se ha quitado en una disolución acuosa 10 % en peso de H_3PO_4 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min.

La estructura ideal de una matriz porosa de alúmina anódica se muestra en la figura 2.10.

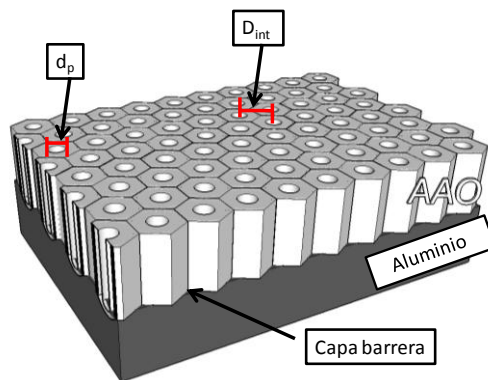


Figura 2.10. Esquema de la estructura ideal de una matriz porosa de alúmina anódica.

La porosidad ⁵ de la membrana viene determinada únicamente por el diámetro del poro y la distancia entre poros según la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (2.6)$$

donde d_p es el diámetro del poro y D_{int} es la distancia entre poros.

La dispersión de poros se calculó mediante el software comercial “Image J”. Además, mediante este software se obtuvo también la porosidad. Se toma una imagen de microscopía electrónica de barrido y que contenga varios dominios de orden para ser representativa de la muestra en estudio. Se convierte en formato tiff, se realiza un threshold en la herramienta ajuste del programa, y mediante la herramienta análisis de partículas se obtiene el área de los poros y la fracción de área. A partir del área de los poros se obtiene el diámetro de poro y el número de poros con un determinado tamaño, y a partir de la fracción de poros se obtiene la porosidad. De estos valores podemos obtener un histograma con la distribución de diámetro de los poros.

La densidad de poros ⁶ viene determinada por la ecuación:

$$D = \frac{1.155 \cdot 10^{14}}{D_{int}^2} \quad (2.7)$$

donde d_p es el diámetro del poro y D_{int} es la distancia entre poros.

El orden de las membranas porosas de alúmina anódica se ha determinado mediante el parámetro de regularidad de las nanoestructuras. El cálculo de este parámetro se ha realizado a partir de la transformada rápida de Fourier obtenida a partir de una imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de la alúmina y tratada con un software de la empresa Nanotec “WSxM 3.1” ⁷. En la imagen bidimensional de la transformada rápida de Fourier, si las membranas tienen un

orden hexagonal como el esperado, se han de observar seis puntos de máxima intensidad posicionadas en los bordes de un hexágono. A partir de los perfiles se obtiene la relación entre la altura y la anchura a mitad de altura (FWHM, del inglés ‘Full Width Half Maximun’), esta relación se conoce como parámetro de regularidad. La media de los seis parámetros de regularidad nos proporcionará el valor tomado como parámetro de regularidad de la nanoestructura.

2.1.3 Evaporación por haz de electrones

Como se ha mencionado con anterioridad, los cátodos o electrodos de trabajo se obtienen depositando metales mediante evaporación por haz de electrones en una oblea de silicio.

Este sistema consiste en la aplicación de un potencial a un filamento (en nuestro caso de tungsteno) dentro de una cámara de vacío. Éste potencial produce un desprendimiento de electrones de este filamento que, mediante imanes, es dirigido hacia un blanco, material a depositar. Mediante este bombardeo de electrones el material se calienta, evaporándose por toda la cámara de vacío y depositándose sobre el sustrato deseado.

Los sustratos utilizados en esta tesis doctoral han sido todos depositados mediante evaporación por haz de electrones en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (CSIC). En la tabla 2.I se muestran los sustratos utilizados en función del material que se quería depositar.

Tabla 2.I. Sustratos utilizados en función del material a electrodepositar.

Material	Sustrato
Películas de ZnO	Si /5 nm de Cr/ 150 nm de Au
Películas de Bi ₂ Te ₃	Si /5 nm de Cr/ 150 nm de Pt y Au
Nanohilos de Bi ₂ Te ₃	AAO /5 nm de Cr/ 150 nm de Au

2.1.4 Tratamientos térmicos en atmósfera reductora

Los tratamientos térmicos realizados se han llevado a cabo mediante dos sistemas: un horno y en un sistema para tratamientos térmicos rápidos (RTA, del inglés “*Rapid Thermal Annealing*”).

El horno consiste en una ampolla en la que se introduce como gas reductor N_2 , y que tiene una resistencia térmica que controla la temperatura del horno y sobre la cual se coloca la muestra. El tratamiento por RTA consiste en calentar la muestra en estudio mediante el uso de una lámpara de infrarrojos que calienta la muestra de forma rápida y uniforme. La muestra es colocada en un vidrio de cuarzo y se introduce un gas reductor en el interior del horno.

En esta tesis doctoral el horno ha sido empleado para los tratamientos térmicos realizados en las películas de ZnO y el RTA ha sido utilizado para distintos tipos de tratamientos térmicos en las películas de Bi_2Te_3 obtenidas. El equipo utilizado ha sido el ULVAC-RIKO, Inc. modelo MILA5000-P-N con una lámpara en el infrarrojo lejano. Y se ha utilizado como gas reductor formingas® (95 % N_2 y 5 % H_2).

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X

Las propiedades estructurales de los materiales fabricados en esta tesis doctoral han sido analizadas mediante difracción de rayos X (XRD, del inglés “*X-Ray Diffraction*”).

El equipo utilizado para este fin ha sido un difractómetro de rayos X de alta resolución de Philips (X’Pert Pro). Como emisor de rayos X posee un ánodo de cobre que opera en la configuración de Bragg-Brentano (θ - 2θ) con una longitud de onda de 1.5418 Å. En la figura 2.11 se muestra un esquema de la difracción de Bragg.

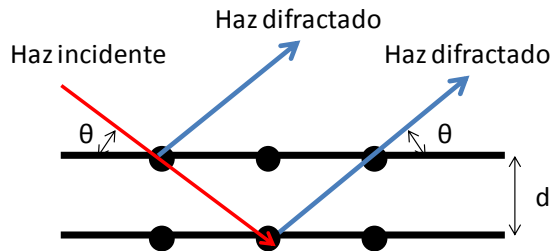


Figura 2.11. Esquema de la difracción de Bragg.

La configuración de Bragg-Brentano viene gobernada por la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta \quad (2.8)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En todas las películas fabricadas en esta tesis, el paso de escaneo es de 0.02° y el tiempo de escaneo en cada paso es de 1 s. Para los nanohilos obtenidos, el paso de escaneo es la misma que en el caso anterior, pero el tiempo de escaneo es de 16 s para aumentar la relación señal ruido. Este sistema está disponible en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (CSIC).

2.2.2 Espectroscopía de absorción de rayos X

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, del inglés “X-Ray absorption”) proporciona información específica sobre la configuración electrónica y estructural de un material. El desarrollo de estos experimentos se ha llevado a cabo utilizando fuentes de radiación sincrotrón.

Cuando los rayos X inciden sobre una muestra, el campo de la radiación electromagnética se dispersa en distintos procesos: dispersión de rayos X, fotoelectrones, fluorescencia de rayos X y rayos X transmitidos. Los rayos X inciden con una energía I_0 atravesando la muestra de espesor x y son transmitidos con una intensidad I según la ecuación:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \mu \cdot x \quad (2.9)$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal y depende del tipo de átomos y de la densidad del material, I_0 es la intensidad de rayos X incidentes, I es la intensidad de rayos X transmitidos y x el espesor de la muestra. A ciertas energías la absorción aumenta y origina el borde de absorción. Estos bordes tienen lugar cuando la energía de los fotones cuando la energía de los fotones incidentes es suficiente como para excitar un electrón del núcleo a un estado continuo por ejemplo produciendo un fotoelectrón. La energía de radiación corresponde a la energía de enlace de los electrones en las capas K, L, M,...

En la espectroscopía XAS podemos diferenciar cuatro regiones:

- a) pre pico ($E < E_0$).
- b) borde de absorción, que da información del estado de oxidación del material y se utiliza para calibrar el espectro de XAS.
- c) región XANES (del inglés “X-Ray Near-Edge Structure”, estructura en el borde de absorción de absorción de rayos X) que abarca desde unos 10 eV antes hasta unos 50 eV después de la energía correspondiente al borde de absorción.
- d) región EXAFS (del inglés “Exten X-Ray Absorption Fine Structure”, estructura fina por absorción de rayos X extendida) desde 50 eV por encima del borde de absorción hasta unos 1000 eV pasado el borde, la cual permite determinar el orden local alrededor de una especie atómica absorbida mediante la distancia interatómica, el número de coordinación y la distribución de los vecinos del átomo absorbente ⁸.

Estos experimentos se han llevado a cabo en la línea BM25-Spline Beamline European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble (Francia) ⁹ en colaboración con la Dra. Aída Serrano del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) y con el grupo de la línea BM25-Spline. Los datos de absorción de rayos X se han analizado con el software ATHENA ¹⁰. Los ajustes EXAFS se han llevado a cabo con el software Viper ¹¹. Los ajustes se han realizado tanto en el espacio recíproco como en el real.

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo

La caracterización morfológica de las películas, nanohilos y de las membranas porosas de alúmina anódica ha sido obtenida mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (SEM-FE, del inglés “*Scanning Electron Microscopy Field Emission*”).

El microscopio electrónico de barrido, como su nombre indica, es un tipo de microscopía electrónica. Mediante la aplicación de un campo a un filamento, se genera un haz de electrones que choca con los átomos de la muestra en estudio. El haz de electrones es colimado y enfocado mediante un sistema de lentes electromagnéticas. A partir de este proceso se generan electrones secundarios o electrones retrodispersados que proporcionan diferentes tipos de información sobre la muestra. Los electrones secundarios dan información exclusivamente de la morfología de la muestra y los electrones retrodispersados dan información de zonas con distinto número atómico.

Las películas de ZnO han sido caracterizadas con un equipo Hitachi S-800 operando con un voltaje de aceleración de 25 KV, las películas de Bi₂Te₃ en los apartados 4.3.2 y 4.4.1.2 del capítulo 4 con Zeiss SUPRA 55, y en el resto del capítulo con un Philips XL305-FEG operando con un voltaje de aceleración de 10 KV. Para el análisis morfológico de las membranas porosas de alúmina anódica se ha utilizado un Hitachi SU8000 con un voltaje de aceleración de 0.5 KV. Estos equipos están en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (Hitachi S-800), en el Rensselaer Polytechnic Institute (RPI) de Troy (NY) (Zeiss SUPRA 55), en el SidI (Servicio interdepartamental de Investigación) de la Universidad Autónoma de Madrid (Philips XL305-FEG) y en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) (Hitachi SU8000).

2.2.3 Energía dispersiva de rayos X

La composición química de las películas y de los nanohilos obtenidos ha sido analizada mediante energía dispersiva de rayos X (EDX, del inglés "*Energy Dispersive X-Ray*").

Este sistema no es más que un microscopio electrónico de barrido el cual tiene un detector que recoge los rayos X generados por los electrones que se originan en el filamento al chocar con la muestra en estudio.

El equipo utilizado para este fin en los apartados 4.3.2 y 4.4.1.2 del capítulo 4 ha sido JEOL JSM-6355 y para el resto de la tesis doctoral S-3000N. Estos equipos están en el Rensselaer Polytechnic Institute (RPI) de Troy (NY) (JEOL JSM-6355) y en el SidI (Servicio interdepartamental de Investigación) de la Universidad Autónoma de Madrid (S-3000N), respectivamente.

2.2.4 Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado

El análisis elemental de algunos de los compuestos utilizados en esta tesis doctoral ha sido realizado mediante espectrometría de masas (ICP-MS, del inglés "*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*").

Esta técnica consiste en una técnica de análisis elemental orgánico con unos límites de detección de p.p.m a p.p.b de los elementos que forman los compuestos en estudio. El estudio se ha desarrollado en un plasma de Ar ionizado a 10000 K. Esta técnica proporciona un análisis tanto cuantitativo como cualitativo de los elementos inorgánicos.

Los compuestos que se han analizado mediante esta técnica en esta tesis doctoral han sido telurio y bismuto, y han tenido que ser disueltos para llevar a cabo el análisis debido a

que es la forma habitual de proceder con esta técnica en sólidos. Las medidas han sido realizadas en el SidI (Servicio interdepartamental de Investigación) en la Universidad Autónoma de Madrid.

2.2.5 Microscopía de fuerzas atómicas

La topografía de las muestras ha sido determinada mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM, del inglés “*Atomic Force Microscopy*”).

El microscopio de fuerzas atómicas consiste en un microscopio con resolución atómica hasta el orden de micras. Este microscopio forma una imagen de topografía de la superficie de la muestra a estudio a partir de la interacción entre una punta y la muestra y de la distancia entre ambas. Dependiendo de cómo es la esa interacción entre punta y muestra. Existen tres modos de trabajo diferentes en el AFM: contacto, no contacto y contacto intermitente. El modo contacto, está regido por la ley de Hooke ($F = - K \cdot x$). En nuestro caso el modo utilizado ha sido el modo no contacto. En este modo, la punta se hace vibrar y se posiciona cerca de la muestra. La interacción entre punta y muestra cambia la frecuencia de resonancia de la punta, afectando a la fase y a la amplitud de la fuerza de oscilación. La comparación entre ambas magnitudes antes y después de la interacción proporciona información de la muestra en estudio. Se puede trabajar en amplitud o frecuencia modulada.

En esta tesis doctoral, el microscopio de fuerzas atómicas ha sido utilizado para la obtención de la topografía de películas de ZnO y de membranas porosas de alúmina anódica. Para ambos casos se ha utilizado un microscopio de la empresa Nanotec Electrónica, y se ha empleado el modo no contacto con una punta de Nanosensors PPP-NCH-10 (con una fuerza nominal constante ~ 10 -130 N/m y una frecuencia de resonancia 300 \sim kHz) que mide alrededor de 20 nm en su parte final.

2.2.6 Microscopía de fuerza de sonda Kelvin

La función del potencial de trabajo de las muestras se ha estudiado mediante microscopía de fuerza de sonda Kelvin (KPFM, del inglés “*Kelvin Probe Force Microscopy*”).

Este microscopio es una variedad del microscopio de fuerza atómica utilizando el modo no contacto. El KPFM mide la función de trabajo en materiales conductores o el potencial superficial en materiales semiconductores a escala nanométrica. El mapa de la función de trabajo producido proporciona información de la composición y los estados electrónicos de la estructura local en la superficie de la muestra en estudio. A la imagen de topografía proporcionada por el AFM hay que sumarle el mapa del potencial superficial. Para ello, se aplica un potencial eléctrico AC, lo que causa una fuerza electrostática entre punta y muestra. La fuerza del primer armónico se puede hacer cero mediante la aplicación de un voltaje DC externo que es equivalente al de la función de trabajo o del potencial superficial de la muestra.

Se ha estudiado mediante esta técnica una película de ZnO. Para el estudio se ha empleado el mismo microscopio que en el caso anterior, pero en este caso se ha utilizado una punta de Next-Tip (<http://www.next-tip.com>). Esa punta es de silicio (Nanosensors, PPP, con una fuerza nominal constante ~ 2.8 N/m y una frecuencia de resonancia ~ 75 kHz) y ha sido cubierta con nanopartículas de Au (con un diámetro de 2-3 nm)¹² haciéndola conductora y permitiendo una mayor resolución espacial en la diferencia del potencial de contacto y en la topografía. Además este tipo de punta permite la regeneración de las nanopartículas de Au cuando la punta sufre algún fuerte contacto con la superficie de la muestra. Para la realización de esta medida ha sido necesario realizar dos contactos de Au mediante litografía por haz de electrones. Las medidas han sido realizadas en colaboración con el grupo de la Dra. Mónica Luna del Instituto de Microelectrónica de Madrid (CSIC).

2.2.7 Litografía por haz de electrones

Mediante la litografía por haz de electrones se han realizado los contactos de Au necesarios para llevar a cabo la medida de microscopía de fuerza de sonda Kelvin. El proceso de litografía por haz de electrones requiere los siguientes pasos (ver figura 2.12):

- a) Se procede a la limpieza del sustrato mediante acetona, metanol y agua destilada.
- b) El sustrato, Si (100), se recubre con una resina sensible al haz de electrones, polimetilmetacrilato (PMMA).
- c) Para llevar a cabo la escritura del motivo deseado se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (SEM) de Leo 1455. A fin de mantener la correcta focalización del haz de electrones, no se pueden exponer áreas mayores de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$.
- d) En este paso se introduce la muestra en un revelador, para que se disuelvan las regiones que han sido previamente expuestas al haz de electrones. En estas regiones, el sustrato ya no está cubierto con la resina sensible al haz de electrones (PMMA).
- e) Para la deposición de la película de Au sobre la resina revelada se utiliza la evaporadora por haz de electrones explicada en el apartado 2.1.3 de este capítulo.
- f) Para el levantamiento de la resina se pone en contacto la muestra con acetona, y si fuera necesario se tendría que introducir en ultrasonidos. La acetona ataca la resina y la levanta del sustrato de silicio, por lo que se retira el Au previamente depositando encima. Debido a este proceso, sobre la muestra solamente quedan los dos contactos de Au. Una vez retirada la resina, se comprueba el resultado mediante el microscopio electrónico de barrido.

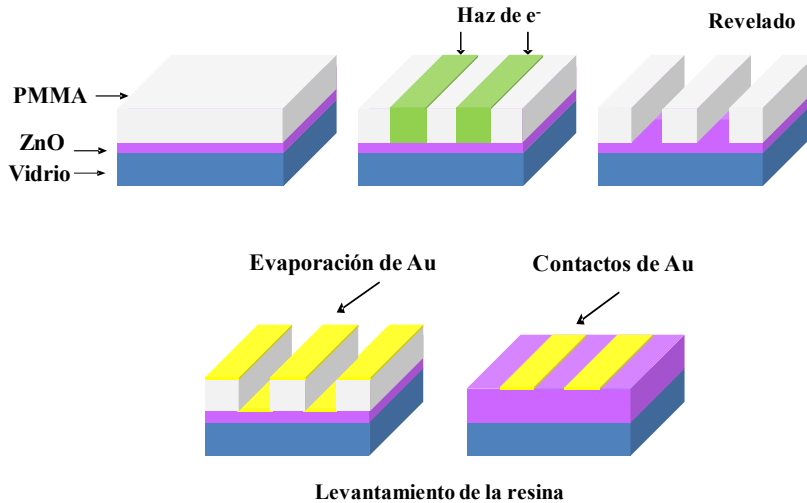


Figura 2.12. Pasos del proceso de litografía por haz de electrones para la definición de dos contactos de Au en la película de ZnO.

Todos estos procesos se llevaron a cabo en la sala blanca del Instituto de Microelectrónica de Madrid en el Servicio de Micro y Nanofabricación (MINA).

2.2.8 Fotoluminiscencia

El ancho de banda prohibido de energía y los defectos de las películas se han analizado mediante un sistema de fotoluminiscencia.

El fenómeno de la fotoluminiscencia (PL, del inglés “photoluminescence”) consiste básicamente en iluminar la muestra en estudio con una fuente de excitación, un láser en nuestro caso, cuya energía es aproximadamente la del ancho de banda prohibido de energía, y recoger la energía emitida durante los diferentes procesos que pueden tener lugar. Uno de los procesos que pueden ocurrir consiste en la absorción de un fotón por parte de un electrón de la muestra de forma que éste alcanza la banda de conducción dejando un hueco en la banda de

valencia. El otro proceso es que un electrón (hueco) pierde rápidamente parte de esa energía al emitir un fonón y alcanzar la banda de conducción (valencia), durante este paso los portadores pueden ser atrapados por la nanoestructura perdiendo energía y normalmente alcanzan menores niveles de energía. El último paso, tiene lugar cuando se cumplen las reglas de selección los electrones y huecos se recombinan emitiendo un fotón con una energía igual a la diferencia de los niveles de energía de la transición.

Las películas estudiadas mediante fotoluminiscencia han sido las películas de ZnO obtenidas y para su estudio se excitaron con un triple láser pulsado Nd:YAG con una longitud de onda de 355 nm (3.49 eV), un pulso de 15 ns y una velocidad de repetición de 20 kHz modulado en intensidad con un modulador óptico de 177 Hz. La luz emitida en el rango ultravioleta o visible fue filtrada con un filtro de banda pasa alta y dispersada con un monocromador con una longitud focal de 300 nm (rejilla de difracción: 1200 líneas/mm) y detectado con un fotomultiplicador refrigerado conectado a un amplificador de tipo Lock-in. Este sistema pertenece al grupo de MBE (Molecular Beam Epitaxy) del Instituto de Microelectrónica de Madrid (CSIC) y estas medidas se han realizado en colaboración con el Dr. Benito Alén.

2.2.9 Espectroscopía Raman

Con el fin de conocer información sobre las propiedades vibracionales de los materiales obtenidos en esta tesis doctoral (ZnO, Bi₂Te₃ y AAO) se han realizado medidas de espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman consiste en detectar la dispersión inelástica en el material originada por los fotones que llegan a la misma, normalmente desde una fuente monocromática (en nuestro caso, un láser). Estos fotones chocan con la muestra en estudio originando un desplazamiento de éstos en energía. Este desplazamiento en energía proporciona

información sobre los modos de vibración del material. Ésta es una técnica no destructiva que se utiliza tanto en materiales orgánicos como inorgánicos. Dependiendo de si los fotones dispersados tienen mayor o menor longitud de onda que los incidentes se originan dos tipos de dispersiones Raman inelásticas: Stokes (menor longitud de onda) y anti-Stokes (mayor longitud de onda).

Las medidas de espectroscopía Raman se realizaron con un espectrómetro Raman de alta resolución (Horiba Jobin Yvon) acoplado a un microscopio óptico con un láser Nd:YAG en aire a temperatura ambiente. En todas las muestras analizadas se trabajó con una potencia de 8.5 mW. Para el caso de las películas de ZnO se midió en el rango de 90 a 600 cm^{-1} . Para las películas y nanohilos de Bi_2Te_3 en el rango de 50 a 175 cm^{-1} . Y para las membranas porosas de alúmina anódica se midió en el rango de 350-1250 cm^{-1} .

2.2.10 Perfilometría

El espesor de las muestras fue determinado mediante un perfilómetro de la casa comercial Veeco Dektak Stylus. Mediante este equipo se ha determinado el espesor de todas las películas de ZnO y de Bi_2Te_3 obtenidas en esta tesis doctoral. El espesor ha sido determinado en las películas sobre el sustrato en el que se han electrodepositado. Este sistema está disponible en la sala blanca del Instituto de Microelectrónica de Madrid.

2.2.11 Propiedades termoeléctricas

Las tres propiedades termoeléctricas a estudiar son la resistividad eléctrica (ρ), el coeficiente Seebeck (S) y la conductividad térmica (κ).

La resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck han sido medidos mediante un sistema comercial: LSR-3 Linseis simultáneamente en una atmósfera de helio.

Con el propósito de evitar la influencia del sustrato conductor (oro o platino) necesario para la electrodeposición, en las medidas en este sistema es necesario transferir las películas a un sustrato no conductor. Para ello se ha realizado el siguiente protocolo:

- Se pega un sustrato de vidrio (no conductor) sobre la película con un epoxy de adhesivo de alta temperatura (Araldit® de alta temperatura de Ceys®).
- Se deja curar alrededor de 60 h.
- Después se sumerge la película en nitrógeno líquido y, debido a la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre la película y el epoxy, y se desprende la película del sustrato conductor y queda transferida al sustrato de vidrio.

En el sistema (LSR-3 Linseis) la muestra es posicionada entre dos bloques de Pt como se muestra en la figura 2.13.

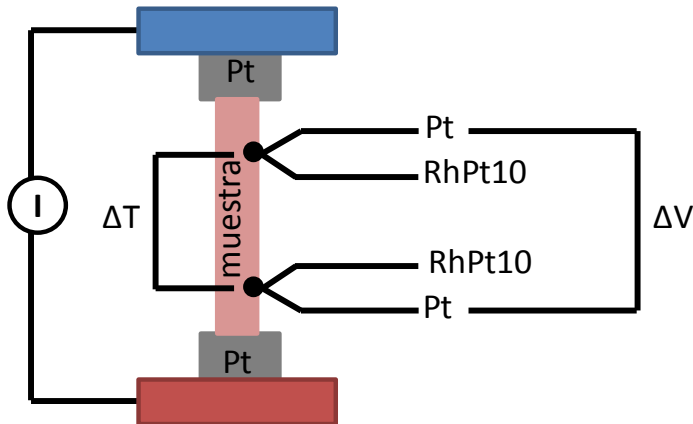


Figura 2.13. Esquema del sistema para medir la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck.

A lo largo de la muestra se ponen en contacto dos termopares tipo S con un hilo de Pt y otro hilo de PtRh10.

Una corriente es aplicada entre ambos bloques obteniéndose una diferencia de voltaje. La resistencia es obtenida de la intensidad y diferencia de potencial, mediante la ley de Ohm. A partir de la resistencia R y las dimensiones del material se obtiene la resistividad eléctrica mediante esta ecuación:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.10)$$

donde l es la distancia entre los termopares y S es la sección, es decir la anchura de la muestra por el espesor de ésta.

En el bloque inferior de Pt se aplica una potencia calefactora (rojo) generando una diferencia de temperatura entre el bloque inferior y superior. Esta diferencia de temperatura es medida con las puntas de los termopares en contacto con la muestra. El coeficiente Seebeck es obtenido de la diferencia de potencial y diferencia de temperatura, como se indica en la figura.

El valor obtenido es el coeficiente Seebeck relativo (S_{AB}) y como se conoce el coeficiente Seebeck de los termopares de Pt (S_B), a partir de ambos valores se obtiene el coeficiente Seebeck de la muestra en estudio (S_A) según la ecuación:

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (2.11)$$

La medida de la conductividad térmica se ha llevado a cabo mediante dos sistemas distintos, uno de ellos basado en el efecto fotoacústico y el otro sistema es conocido como termorelectancia en el dominio de tiempo (TDTR, del inglés "*Time Domain Thermorelectance*").

La técnica basada en el efecto fotoacústico consiste en el calentamiento periódico de la superficie de un material por medio de un haz láser pulsado de forma que el aire en contacto con la superficie es calentado y enfriado periódicamente. De este modo, el aire se expande y se contrae dando lugar a ondas

de presión, es decir, ondas acústicas que se detectan por medio de un micrófono. El láser fibrado pulsado utilizado ha sido el modelo YLR-10-AC IPG Photonics con una longitud de onda de 1064 nm modulado a frecuencias desde 300 Hz hasta 10000 Hz. Tanto el micrófono (modelo 4938), como el preamplificador (modelo 2670) al cual va conectado, así como el acondicionador de señal que depura la señal (Nexus 2690—0S1), fueron adquiridos a la compañía Brüel & Kjaer. El amplificador lock-in es Stanford Research System modelo SR830 DSP. El generador de ondas que permite la modulación del chopper interno del láser es Stanford Research System modelo DS360.

Del análisis del desfase entre la señal del láser pulsado y la señal recogida por el micrófono gracias a un amplificador Lock-in, se puede extraer información de las propiedades ópticas y térmicas de la muestra a analizar. Entre otros parámetros, se puede extraer la conductividad térmica aplicando un modelo que tiene en cuenta la estructura multicapa que presentan este tipo de muestras ¹³. Estas medidas han sido realizadas en Mechanical Engineering Building de la Universidad de Purdue (West Lafayette, Indiana).

El sistema de termorefectancia en el dominio de tiempo (TDTR) consiste en calentar la superficie de la muestra con un haz láser pulsado. Sobre la muestra en estudio se ha depositado una película 70 nm de Al mediante evaporación por haz de electrones. En este método, al calentar la muestra, la reflectividad del Al varía con la temperatura. De esta variación de la reflectividad con la temperatura se obtienen las propiedades térmicas de la muestra, en concreto, la conductividad térmica. Se ha utilizado un láser de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ con un pulso de alrededor de 12.5 ns, siendo el radio del haz de 5.5-6 μm . Las medidas han sido realizadas en Birck Nanotechnology Building de la Universidad de Purdue (West Lafayette, Indiana).

Las medidas de resistividad eléctrica, coeficiente Seebeck y conductividad térmica han sido realizadas por la doctoranda Begoña Abad que realiza la tesis doctoral en nuestro grupo de investigación.

Bibliografía

1. Asoh, H.; Nishio, K.; Nakao, M.; Tamamura, T.; Masuda, H., Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, (4), B152-B156.
2. Masuda, H.; Fukuda, K., Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268, (5216), 1466-1468.
3. Thompson, G. E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* **1997**, 297, (1-2), 192-201.
4. Hass, G., On the Preparation of Hard Oxide Films with Precisely Controlled Thickness on Evaporated Aluminum Mirrors. *J. Opt. Soc. Am.* **1949**, 39, (7), 532-539.
5. Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U., Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Letters* **2002**, 2, (7), 677-680.
6. Lee, W.; Ji, R.; Gosele, U.; Nielsch, K., Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat Mater* **2006**, 5, (9), 741-747.
7. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M., WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **2007**, 78, (1), 013705-8.
8. www.chem.ucalgary.ca/research/groups/faridehj/xas
9. Castro, G., Optical design of the general-purpose Spanish X-ray beamline for absorption and diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, 5, (3), 657-660.
10. Ravel, B.; Newville, M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, 12, (4), 537-541.
11. Klementev, K. V., Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2001**, 34, (2), 209.
12. Díaz, M.; García García, R.; Huttel, Y.; Martínez, L.; Román, E. H.; Tello Ruiz, M., Aspect-ratio and lateral-resolution enhancement in

force microscopy by attaching nanodusters generated by an ion cluster source at the end of a silicon tip. **2011**.

13. Hu, H.; Wang, X.; Xu, X., Generalized theory of the photoacoustic effect in a multilayer material. *Journal of Applied Physics* **1999**, 86, (7), 3953-3958.

Capítulo 3

Optimización ZnO

En este capítulo se muestran diversos aspectos sobre la electrodeposición del óxido de zinc. En primer lugar la optimización y caracterización de películas depositadas a potencial constante utilizando dos disoluciones previamente descritas en la literatura (nitrato y peróxido) con el objetivo de encontrar aquella que permita obtener películas de ZnO de mayor calidad cristalina. En segundo lugar se optimizan las películas mediante electrodeposición a potencial pulsado. Y en tercer lugar se estudian las propiedades termoeléctricas de las mejores películas.

3.1 Introducción

En los últimos años el óxido de zinc (ZnO) se ha convertido en uno de los semiconductores de mayor interés debido a la variedad de propiedades que presenta, y por tanto, a su amplio campo de aplicación. Entre sus propiedades más relevantes cabe destacar que posee una banda prohibida de energía ancha (3.36 eV), es transparente en todo el rango visible, y tiene una alta energía de unión excitónica (60 meV), lo que implica que la acción láser excitónica del ZnO puede ser observada a temperatura ambiente.

El ZnO tiene una estructura hexagonal tipo wurtzita en la cual cada ión Zn^{2+} está enlazado tetraédricamente a 4 iones O^{2-} . En esta estructura hay dos caras polares, la $[0\ 0\ 0\ 1]$ terminada en Zn^{2+} y la $[0\ 0\ 0\ \bar{1}]$ terminada en O^{2-} . Las caras no polares son la $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ y la $[1\ 0\ \bar{1}\ 0]$, que tienen igual número de átomos Zn^{2+} que O^{2-} . En la figura 3.1 se muestra un esquema de la estructura del ZnO y de las caras polares y no polares de un cristal hexagonal de ZnO.

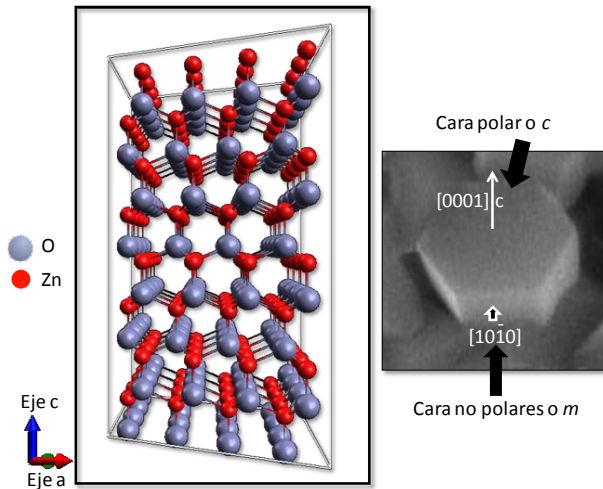
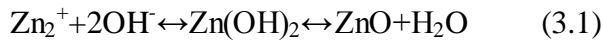


Figura 3.1. Esquema de la estructura hexagonal del ZnO y de las caras polares y no polares de un cristal hexagonal de ZnO.

3.2 Electrodeposición de ZnO

La obtención de películas de óxido de zinc se ha realizado mediante deposición electroquímica en disolución acuosa. La electrodeposición de este semiconductor se suele llevar a cabo en disoluciones con pH ácido.

Este proceso implica la formación electroquímica de iones hidroxilo (OH^-) en la superficie del electrodo de trabajo. Estos iones hidroxilo reaccionan con los iones zinc (Zn^{2+}) presentes en la disolución formando hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Cuando la temperatura de electrodeposición es mayor de $50\text{ }^\circ\text{C}$ ¹, se produce la formación de ZnO. La reacción general que tiene lugar es la que se muestra a continuación:



En la figura 3.2 se muestra un esquema del mecanismo de reacción que tiene lugar en la superficie del electrodo:

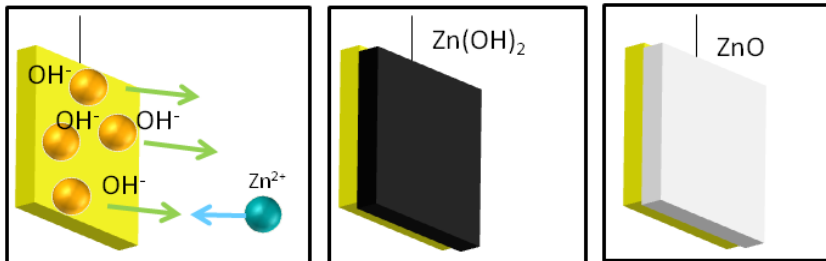
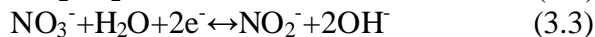


Figura 3.2. Esquema del mecanismo de reacción para la obtención de ZnO mediante deposición electroquímica.

Los iones hidroxilo actúan como precursores para la formación de hidróxido de zinc. Estos iones se pueden obtener electroquímicamente a partir de tres disoluciones distintas: oxígeno², nitrato³ y peróxido⁴. A continuación se muestran las reacciones presentes en la obtención de ZnO dependiendo de la fuente de iones hidroxilo utilizada:



En 1996 se publicaron los primeros estudios sobre la electrodeposición de ZnO por dos grupos distintos: Peulon y Lincot ², los cuales emplearon la disolución de oxígeno, e Izaki y Omi ³, que utilizaron la disolución de nitrato. Años después, Pauporté y Lincot estudiaron también la disolución de peróxido ⁴⁻⁵.

Cuando se comparan las tres posibles fuentes a partir de las cuales se generan OH⁻ para obtener ZnO se puede decir que las disoluciones de peróxido y nitrato presentan mayor velocidad de deposición. La disolución de peróxido no presenta ningún subproducto de la reacción, mientras que la de nitrato presenta NO₂⁻ y NH₄.

3.3 Electrodeposición de ZnO a potencial constante

Se ha realizado un estudio comparativo de dos de las disoluciones a partir de las cuales se puede obtener ZnO, una de nitrato y otra de peróxido, con el objetivo de determinar cuál de las dos genera mejores películas de ZnO.

Con el fin de obtener películas de ZnO de alta calidad cristalina se utilizaron sales de zinc (Zn(NO₃)₂ y ZnCl₂) de alta pureza (99.999%) de Sigma-Aldrich Co. Los otros reactivos utilizados como el cloruro potásico (KCl) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) fueron adquiridos en Panreac Química, S.A.U. La disolución de nitrato contiene 0.1 M de Zn(NO₃)₂ en agua desionizada (< 14 mS) y la disolución de peróxido fue preparada con 5mM ZnCl₂ + 0.04 M H₂O₂ + 0.1 M KCl en agua desionizada (< 14 mS). Las películas de óxido de zinc fueron electrodepositadas en un baño termostático a 80 °C con una

estabilidad térmica de ± 1 °C. El electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo son Au sobre Si, Ag/AgCl, y un hilo de Pt, respectivamente.

En el caso de la disolución de nitrato, el proceso de deposición de hidróxido de zinc a partir de la disolución de nitrato de zinc se basa en la reducción del nitrato. La ciclovoltametría ha sido obtenida partiendo desde el potencial de circuito abierto (OCP) de la forma (OCP \rightarrow - 1.6 V \rightarrow + 0.9 V \rightarrow OCP). Esta ciclovoltametría se muestra en la figura 3.3. En ella se observa un pico de reducción en torno a - 0.85 V vs. Ag/AgCl, que está relacionado con la reducción de iones nitrato (NO_3^-). En la figura 3.3 se han marcado con cruces rojos los potenciales a los que se han llevado a cabo los procesos de electrodeposición que estudiaremos más adelante.

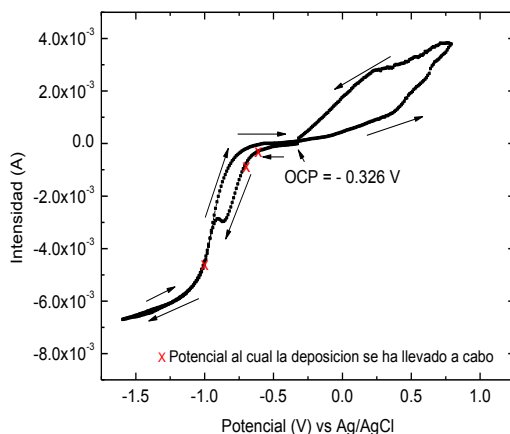
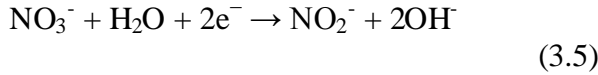


Figura 3.3. Ciclovoltametría de un electrodo de trabajo de Au en una disolución acuosa 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Velocidad de barrido: 10 mV/s, electrodo de referencia: Ag/AgCl, y potencial en circuito abierto (OCP = - 0.326 V). Las flechas indican la dirección del barrido del voltaje en cada momento y las x rojas marcan los potenciales a los que se han obtenido las películas mediante potencial constante⁶.

En la disolución de nitrato la especie termodinámicamente estable es el ión amonio (NH_4^+)⁷ a un pH de 4.5. Sin embargo, la presencia de iones nitrito (NO_2^-) es la especie que normalmente se describe en la literatura⁸⁻¹³ para esta reacción, según la siguiente ecuación:



$$E^\circ = 0.835 - 0.0591 \text{ pH vs. NHE}$$

En la figura 3.4 se presenta el diagrama de Pourbaix para el zinc a 25 °C para una concentración de Zn en una disolución acuosa de 10^{-6} molal.

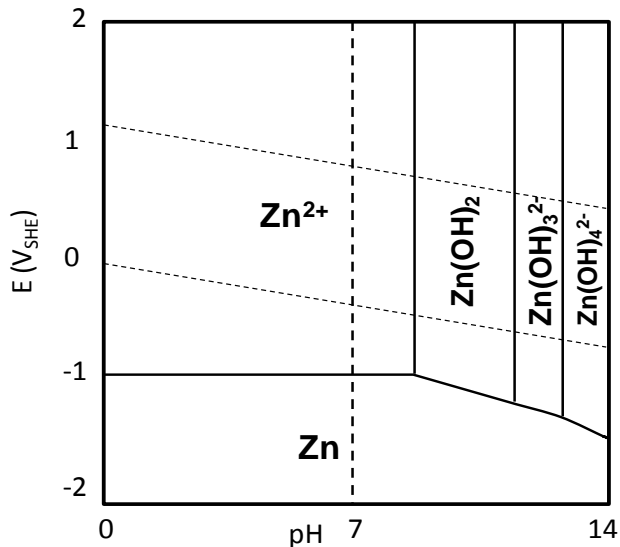
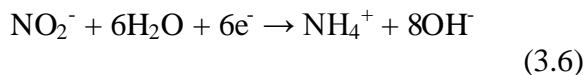


Figura 3.4. Diagrama de Pourbaix para el Zn a 25 °C. Adaptado de la referencia¹⁴.

Aunque el ión nitrito (NO_2^-) no es termodinámicamente el más estable bajo las condiciones presentes, la cinética de su reducción a ión amonio (NH_4^+) es más lenta. Por tanto, con posterioridad se produce la reacción (3.6) que produce más iones hidróxido, cambiando los contraiones obtenidos al final del proceso:



$$E^\circ = 0.897 - 0.0788\text{pH vs. NHE}$$

Por lo que el mecanismo de reducción del nitrato sigue la siguiente secuencia: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ para tiempos de depósito suficientemente largos. En muchas ocasiones sólo la conversión $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ es la que se formula en la literatura. En este caso, la reducción posterior a iones amonio debe ser tomada en cuenta para tiempos de deposición largos como en nuestro caso. De hecho, en Yu *et al.*¹⁵ se estudió la reducción de iones nitrato a temperatura ambiente y se concluyó que la formación de nitrito es más favorable a potenciales menos negativos y tiempos de deposición más cortos, mientras que la formación de amonio es más favorable a potenciales más negativos y tiempos de deposición más largos. La cinética de desaparición del nitrito en nuestro caso debe ser más rápida que en el trabajo mencionado debido a que los experimentos se realizan a 80 °C para obtener directamente ZnO. Por todo ello, en el caso de la deposición de ZnO utilizando nitrato se debe considerar el doble mecanismo.

Se electrodepositaron películas a - 1.0 V, - 0.7 V y - 0.6 V vs. Ag/AgCl a 80 °C, durante un tiempo de 1 hora. En todas ellas se observó mediante XRD (ver figura 3.6) la presencia de ZnO puro orientado a lo largo del *eje c* de la estructura de este semiconductor. Para potenciales menos negativos de - 0.6 V no se observó depósito.

En el caso de la disolución de peróxido, el proceso de deposición del hidróxido de zinc se basa en la reducción de peróxido (H_2O_2). La figura 3.5 muestra la ciclovoltametría en este caso (OCP \rightarrow - 1.1 V \rightarrow + 0.9 V \rightarrow OCP) y podemos observar con cruces rojas los potenciales a los que se han llevado a cabo los procesos de electrodeposición que luego se discutirán.

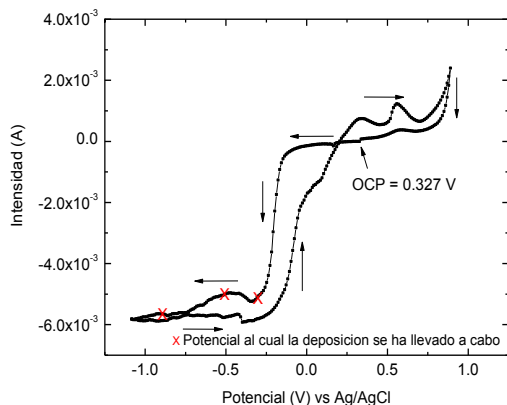
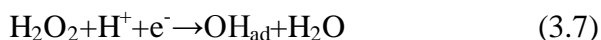
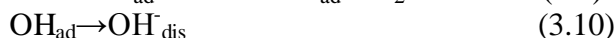
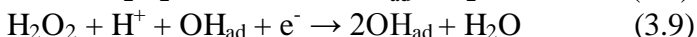


Figura 3.5. Ciclovoltametría de un sustrato de Au en una disolución acuosa de 5mM ZnCl₂ + 0.04 M H₂O₂ + 0.1 M KCl. Velocidad de barrido: 10 mV/s, electrodo de referencia: Ag/AgCl y el OCP = 0.327 V. Las flechas indican la dirección del barrido de voltaje en cada momento ⁶ y las x rojas marcan los potenciales a los que se han obtenido las películas ⁶.

Esta reducción tiene lugar inicialmente a un pH de 5.8. Una posible reacción general de esta reducción podría ser:



donde (ad) es la especie adsorbida. Esta reacción se presenta en la literatura como un paso del siguiente mecanismo de desorción final ⁴:



donde (dis) es la especie en disolución.

En este caso, las películas se electrodepositaron a - 0.9 V, - 0.5 V y - 0.3 V vs. Ag/AgCl a 80 °C y con un tiempo de electrodeposición de 1 hora. En estas películas también se observó la presencia de ZnO puro mediante XRD (figura 3.7). Para potenciales menos negativos de - 0.3 V no se observó ningún depósito.

3.3.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

Las propiedades estructurales de las películas electrodepositadas se han obtenido mediante difracción de rayos X. Los difractogramas de las películas de ZnO depositadas en la disolución de nitrato se muestran en la figura 3.6. La intensidad ha sido representada en escala logarítmica con el fin de poder observar mejor los picos de difracción que presentan poca intensidad.

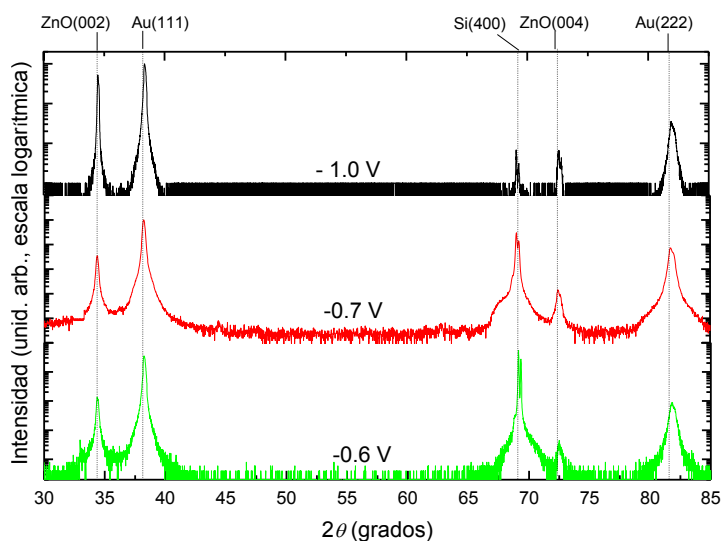


Figura 3.6. Difractogramas de rayos X de las películas de ZnO electrodepositadas en la disolución de nitrato a diferentes potenciales: -1.0 V, -0.7 V y -0.6 V vs. Ag/AgCl durante 1 hora⁶.

Las películas fabricadas son de ZnO (JCPDS 76-0704) ya que sólo se observan los máximos debidos al sustrato (silicio (JCPDS 27-1402) y oro (JCPDS 04-0784)) y dos máximos debidos al ZnO, (0 0 2) y (0 0 4), indicando además que sólo hay una dirección cristalográfica presente. Las películas crecen según el *eje c* de la estructura de ZnO (ver figura 3.1). La

anchura a mitad de altura (FWHM) del máximo de difracción (0 0 2) se presenta en la tabla 3.I. El menor valor es el obtenido para la película electrodepositada al potencial más negativo (- 1.0 V). Esto indica que a potenciales más negativos el tamaño de cristalito es mayor. En cuanto a la relación de intensidades de los máximos de difracción (0 0 4) y (0 0 2), las películas obtenidas a potenciales menos negativos (- 0.7 V y - 0.6 V) presentan prácticamente la misma relación de intensidades. Estas intensidades son mayores que las registradas en la película obtenida a potencial más negativo (- 1.0 V), lo que indica mayor calidad cristalina de las dos primeras.

La figura 3.7 muestra los difractogramas de rayos X de las películas de ZnO crecidas en la disolución de peróxido.

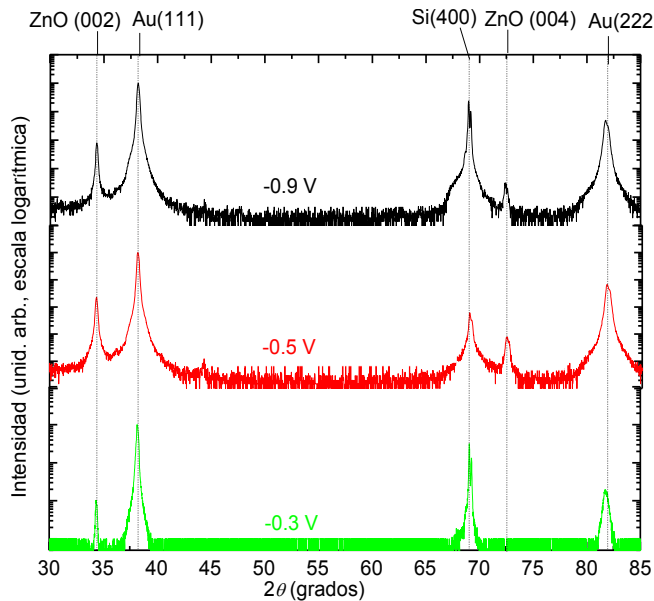


Figura 3.7. Difractogramas de rayos X de las películas de ZnO electrodepositadas en la disolución de peróxido a diferentes potenciales: - 0.9 V, - 0.5 V y - 0.3 V vs. Ag/AgCl durante 1 hora⁶.

Como en el caso de la disolución de nitrato, sólo se observan los máximos de difracción debidos a la dirección de cristalización según el *eje c* del ZnO para las películas electrodepositadas a - 0.9 V, - 0.5 V y - 0.3 V. Así que estas películas están orientadas preferentemente a lo largo de esta dirección. Sin embargo, para la película crecida a - 0.3 V sólo se observa el máximo de difracción (0 0 2), y no el máximo de difracción (0 0 4). Los valores de la anchura a mitad de altura correspondientes a estos difractogramas se muestran en la tabla 3.I.

Tabla 3.I. Valores de la anchura a mitad de altura extraída a partir de los difractogramas de rayos X para las dos disoluciones sometidas a estudio.

Disolución	Nitrato	Nitrato	Nitrato	Peróxido	Peróxido	Peróxido
E (V)	- 1.0	- 0.7	- 0.6	- 0.9	- 0.5	- 0.3
FWHM (002)	0.115	0.158	0.170	0.158	0.170	0.172
I(004)/I(002)	0.013	0.041	0.040	0.034	0.035	-

Como en el caso de la disolución de nitrato, la película electrodepositada al potencial más negativo (- 0.9 V) es la que presenta una menor anchura a mitad de altura en el máximo de difracción (0 0 2), por lo que el tamaño de cristalito es mayor. La relación de intensidades de los máximos de difracción (0 0 4) y (0 0 2) es prácticamente la misma para las películas obtenidas a potenciales más negativos por lo que estas películas presentan mayor calidad cristalina.

3.3.2 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido

La morfología de las películas ha sido observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes obtenidas para las películas electrodepositadas en la disolución de nitrato se muestran en la figura 3.8. En ellas, se puede observar que la morfología depende del potencial aplicado durante la electrodeposición. La rugosidad de las películas es mayor en el caso de potenciales más negativos (- 1.0 V, figura 3.8 (a)), por lo que el crecimiento es más rápido y da lugar a un crecimiento columnar desordenado como se puede observar en la sección transversal de las microfotografías (figura 3.8 (b)).

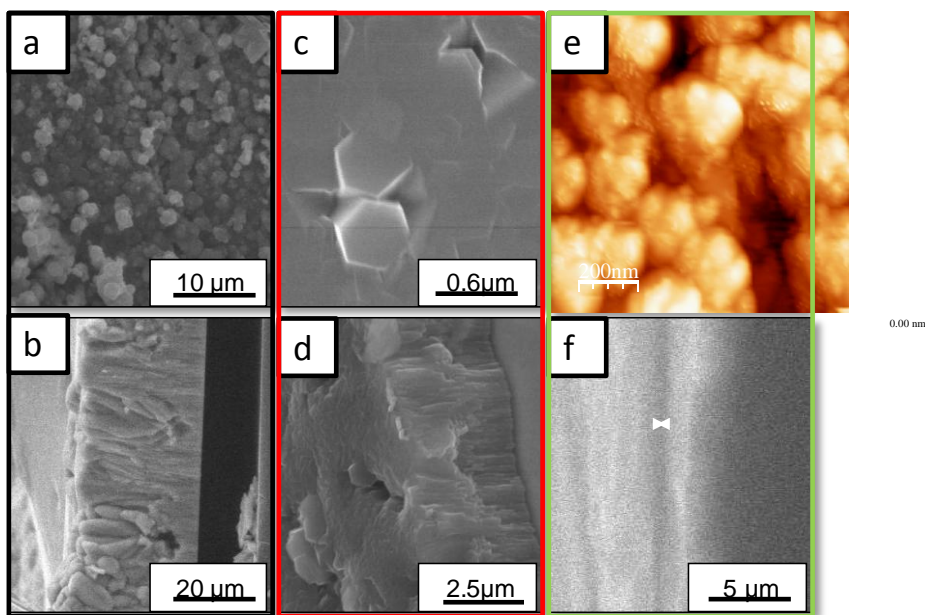


Figura 3.8. Micrografías de SEM de las películas electrodepositadas en la disolución de nitrato durante 1 hora; (a) - 1.0 V vista de la superficie; (b) - 1.0 V sección transversal; (c) - 0.7 V vista de la superficie; (d) - 0.7 V sección transversal; (e) - 0.6 V imagen de AFM; (f) - 0.6 V sección transversal, las dos flechas marcan el espesor de la película ⁶.

Sin embargo, cuando el potencial es menos negativo (- 0.7 V, figura 3.8 (c) y (d)), las películas son más delgadas y compactas. A este potencial la morfología de la película presenta un crecimiento columnar más ordenado. Mientras que al potencial menos negativo al cual se ha podido crecer (- 0.6 V, figura 3.8 (e) y (f)), la superficie de la película es la más plana observada para las películas obtenidas en la disolución de nitrato, pudiéndose estudiar incluso mediante microscopía de fuerzas atómicas. El tamaño de grano en este caso es de alrededor de 200 nm. El espesor de los depósitos (figura 3.8 (b), (d) y (f)) es de 30 μm , 4 μm y 0.4 μm para las películas crecidas a - 1.0 V, - 0.7 V y - 0.6 V, respectivamente.

En la figura 3.9 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido para las películas electrodepositadas en la disolución de peróxido a diferentes potenciales.

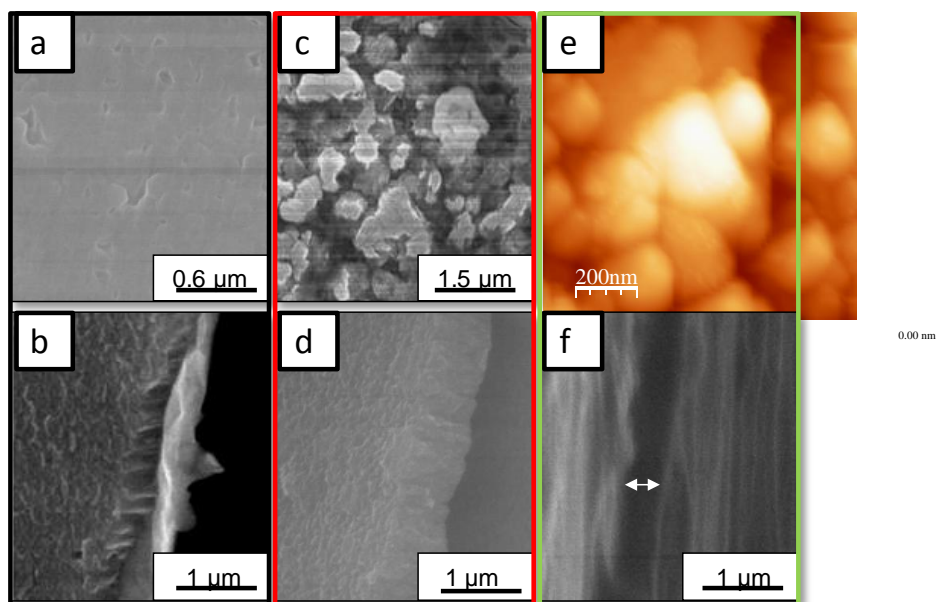


Figura 3.9. Micrografías de SEM de las películas electrodepositadas en la disolución de peróxido durante 1 hora; (a) - 0.9 V vista de la superficie; (b) - 0.9 V sección transversal; (c) - 0.5 V vista de la superficie; (d) - 0.5 V sección transversal; (e) - 0.3 V imagen de AFM; (f) - 0.3 V sección transversal, las dos flechas marcan el espesor de la película ⁶.

La película obtenida a potenciales más negativos (- 0.9 V, figura 3.9 (a)) presenta columnas hexagonales. Esta morfología observada es debida a la coalescencia de granos hexagonales individuales. Estas columnas están alineadas perpendicularmente a la superficie del sustrato, como se puede observar en la sección transversal de la micrografía (figura 3.9 (b)), donde se observa un crecimiento de tipo columnar. En la figura 3.9 (c) y (d), se muestran las imágenes de SEM correspondientes a la película electrodepositada a - 0.5 V. En la sección transversal se observa un crecimiento columnar, pero no de granos hexagonales como en el caso de la disolución de nitrato. Las micrografías de la película electrodepositada a potenciales menos negativos (- 0.3 V, figura 3.9 (e) y (f)) presenta la superficie más plana observada en las muestras crecidas en esta disolución. Se ha observado la superficie mediante microscopía de fuerza atómica, el tamaño de grano es de alrededor de 200-250 nm. A potenciales menos negativos que - 0.3 V, no se observó ningún depósito.

Hay que resaltar que las películas obtenidas a potenciales más negativos tienen menor espesor con el mismo área de trabajo (0.196 cm^2) (figura 3.9 (b), (d) y (f)). El espesor de las películas es de alrededor de $0.3 \text{ }\mu\text{m}$, $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ y $0.6 \text{ }\mu\text{m}$ para potenciales de deposición de - 0.9 V, - 0.5 V y - 0.3 V, respectivamente.

En la figura 3.10 se muestra la velocidad de crecimiento en función del potencial aplicado tanto para la disolución de nitrato como para la de peróxido.

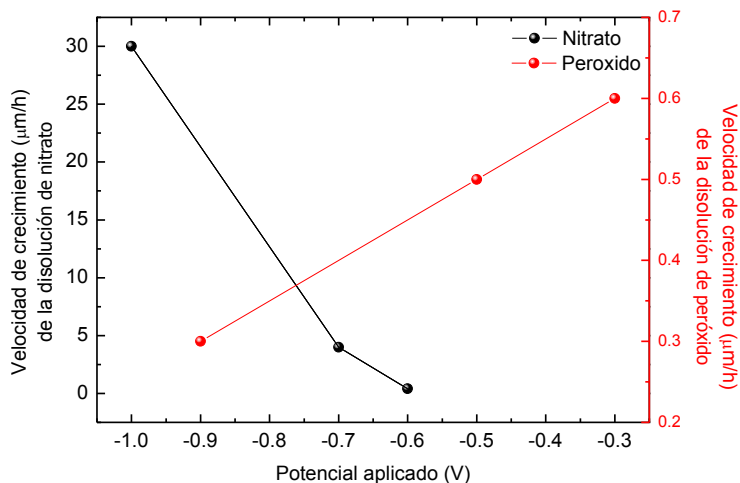


Figura. 3.10. Velocidad de crecimiento en función del potencial aplicado para las películas electrodepositadas a potencial constante en la disolución de nitrato (en negro) y en la disolución de peróxido (en rojo).

En la figura 3.10 se puede observar que la velocidad de crecimiento en la disolución de nitrato es mayor a potenciales más negativos, mientras que en el caso del peróxido esta velocidad es menor a potenciales más negativos. En el primer caso es un comportamiento habitual, puesto que cuanto más negativo es el potencial más OH^- se generan en la superficie del electrodo y más iones Zn^{2+} se depositan. Sin embargo, el comportamiento observado para la disolución de peróxido es menos habitual. Una posible explicación es que en el caso de que la deposición electroquímica se lleve a cabo a potenciales muy negativos y/o grandes concentraciones de peróxido de hidrógeno, la reacción electroquímica dominante es la (3.9). En este caso los iones hidróxido (OH^-) formados en la superficie del electrodo son desorbidos del electrodo y salen hacia la disolución. Éstos reaccionan con los iones zinc (Zn^{2+}) de la disolución formando hidróxido de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$, el cual a temperaturas mayores de $50\text{ }^\circ\text{C}$ permite la formación de ZnO , no en la superficie del electrodo sino en la propia disolución. Esto se ha podido comprobar puesto que desde el electrodo y hacia

la disolución se observan a simple vista unos hilos de color blanquecino durante la electrodeposición. Este comportamiento no se observa ni en las muestras obtenidas con la disolución de nitrato ni a potenciales mucho menos negativos. Además, al terminar la deposición observamos un depósito de color blanco en el fondo de la celda electroquímica. Este precipitado se ha recogido y se han identificado los máximos de difracción del ZnO. Todo esto da lugar a un crecimiento lento sobre la superficie del electrodo cuando se compara con la disolución de nitrato puesto que muchos de los OH^- generados reaccionan con el Zn^{2+} fuera del electrodo. El precipitado blanco no aparece a potenciales menos negativos. Esto indica que la reacción 3.12, de producirse, se da en mucha menor medida y que todos (o su mayor parte) los iones OH^- producidos en el electrodo reaccionan con los iones Zn^{2+} para formar el depósito sobre la superficie del electrodo.

3.3.3 Estudio de los defectos de las películas de ZnO mediante fotoluminiscencia

Con el fin de conocer el ancho de banda prohibido de energía para estas películas así como los defectos que presentan se han realizado medidas de fotoluminiscencia.

La emisión de la banda prohibida de energía del ZnO se encuentra cerca del ultravioleta, alrededor de 370 nm (3.36 eV). Para todas las películas medidas se ha observado la banda prohibida de energía en la misma posición, en 369 nm (3.36 eV). Debido a la gran cantidad de defectos observados, la señal de la emisión de la banda prohibida de energía es muy pequeña (no se muestra en los espectros de fotoluminiscencia). La figura 3.11 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZnO electrodepositadas a los dos potenciales más extremos para cada disolución en la región correspondiente al visible, entre 400 y 900 nm.

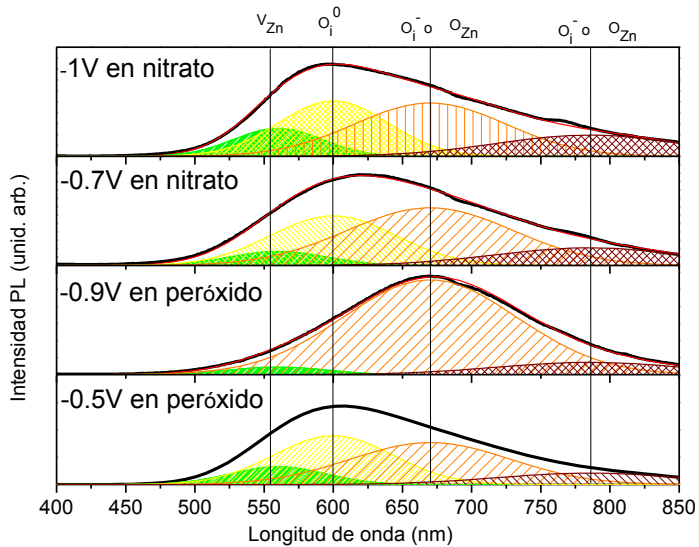


Figura 3.11. Deconvolución de la emisión en el visible de las películas de ZnO crecidas mediante electrodeposición bajo distintas condiciones ⁶.

La señal de fotoluminiscencia muestra una banda ancha que puede estar relacionada con la presencia de diferentes defectos y/o impurezas. La presencia de estos defectos y/o impurezas es diferente en cada película. Con el propósito de observar a qué tipo de defectos se deben las distintas emisiones que observamos en las películas electrodepositadas se ha realizado una deconvolución de esta banda ancha. Se ha deconvolucionado en cuatro gaussianas para describir las posibles emisiones en el visible del ZnO. En nuestro caso, existen cuatro componentes: verde, amarilla, naranja-roja e infrarroja. La componente verde está centrada en 555 nm (2.23 eV), la amarilla en 598 nm (2.07 eV), la naranja-roja en 670 nm (1.85 eV) y la infrarroja en 785 nm (1.58 eV). Los valores para ajustar esta deconvolución se han tomado de la literatura ¹⁶. El peso relativo de la emisión en el visible para cada una de las componentes se presenta en la figura 3.12 para las diferentes películas estudiadas.

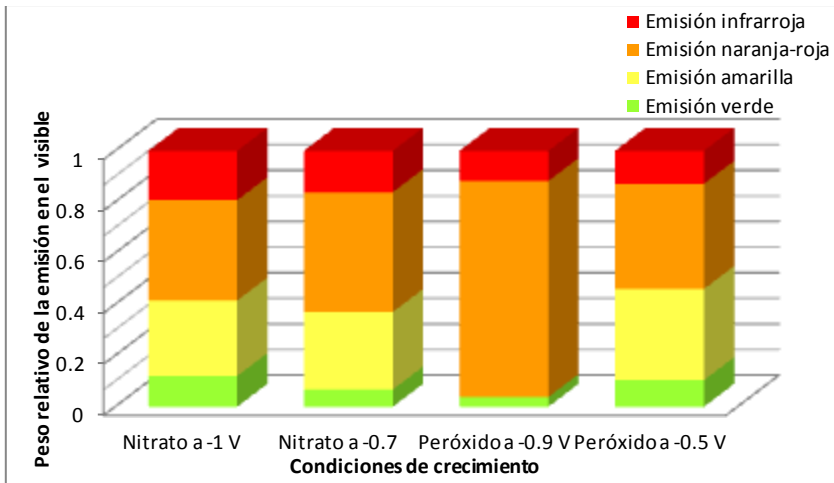


Figura 3.12. Peso relativo de las diferentes emisiones mediante deconvolución Gaussiana en la región visible de las películas de ZnO electrodepositadas. El área total está normalizada a la unidad ⁶.

En la literatura existe una gran controversia en cuanto a la asignación de los defectos responsables de las distintos componentes de emisión ¹⁶. Esta discrepancia se debe principalmente a tres razones:

- a) El carácter ancho y desestructurado de la emisión entre 400 – 900 nm.
- b) La gran cantidad de defectos que se pueden encontrar en una misma muestra al mismo tiempo ¹⁷⁻¹⁸.
- c) Falta de un modelo claro para su asignación.

Existen multitud de estudios teóricos que ahondan en el origen de los distintos niveles de transición de los defectos en el ZnO ¹⁹⁻²². Entre todo ellos, se ha elegido el estudio teórico presentado por Van de Walle ¹⁸ por ser el más reciente y exhaustivo, con el fin de encontrar una explicación a nuestros resultados experimentales. Según este estudio, el tipo de defectos que se observan en películas de ZnO crecidas bajo condiciones ricas de oxígeno, como es nuestro caso, son defectos intrínsecos como vacantes de zinc (V_{Zn}), oxígeno intersticial (O_i), y oxígeno en posición de zinc (O_{Zn}). Además,

teniendo en cuenta que las películas crecidas mediante electrodeposición son generadas según la reacción (3.1), debemos considerar los defectos extrínsecos como los iones hidroxilo (OH^-) atrapados en la estructura del ZnO²²⁻²³.

Para explicar el tipo de defectos que se observan en las películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición, se ha propuesto un modelo de emisión de fotoluminiscencia que se presenta en la figura 3.13. Se ha añadido a este diagrama la energía resultante de los defectos extrínsecos OH^- ²²⁻²³. Las transiciones propuestas han sido marcadas con flechas e identificadas con el color de sus emisiones.

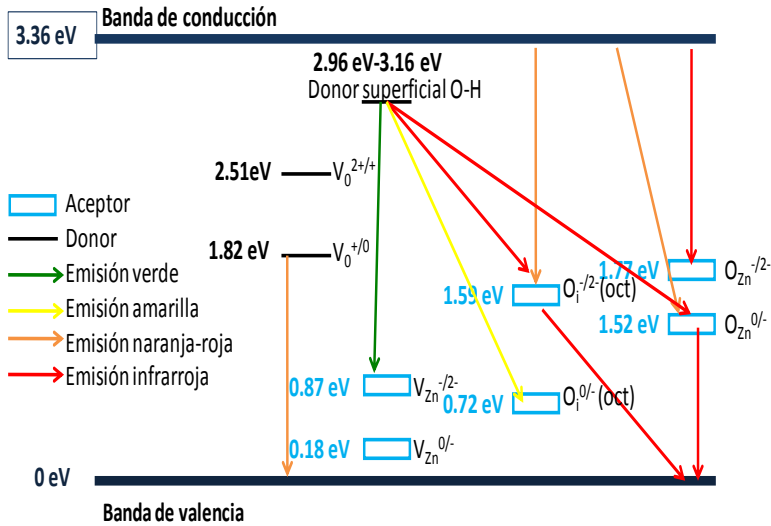


Figura 3.13. Transiciones propuestas relacionadas con la emisión de defectos en el rango visible^{6, 18, 22}.

La *emisión verde* se asigna a una transición desde los OH^- (donores) a las vacantes de zinc (aceptores)²⁴⁻²⁶ y la *emisión amarilla* se debe a una transición desde los mismos donores (OH^-) a oxígenos intersticiales (aceptores). Ambas emisiones son observadas con frecuencia en películas de ZnO obtenidas a partir de una disolución en base acuosa²⁷.

Habitualmente en la literatura se ha descrito que los donores superficiales en este material están relacionados con vacantes de oxígeno (V_o)²⁷⁻²⁸. Sin embargo, los cálculos teóricos de Van de Walle¹⁸ indican que las V_o se encuentran a niveles de energía más profundos que los donores superficiales (figura 3.13). En el esquema de niveles de energía los defectos intrínsecos no aparecen en posiciones superficiales, por lo que estas posiciones superficiales son atribuidas a defectos extrínsecos. Y los únicos defectos extrínsecos que se espera observar en nuestras películas son los defectos relacionados con el hidrógeno. La energía propuesta en la literatura para este defecto es de 2.91 eV²²⁻²³, lo cual significa que puede considerarse un donador superficial.

La mejor evidencia de que son donores superficiales es la ausencia de la emisión amarilla y el incremento de la emisión verde en la película electrodepositada a potencial más negativo (-0.9 V en la disolución de peróxido). Debido a la desorción bajo estas condiciones (ver reacción 3.9) se espera que esta película tenga menor cantidad de iones hidróxido atrapados. Es importante resaltar que mientras la emisión amarilla desaparece completamente, la emisión verde no está totalmente atenuada en el espectro de fotoluminiscencia. En la literatura se ha estudiado mediante espectroscopía de aniquilación de positrones²⁹⁻³⁰ la presencia de vacantes de zinc (V_{Zn}^-) rodeadas de un número variable de enlaces OH en este tipo de películas. Esto justifica la elección de V_{Zn}^- como aceptores en la emisión verde porque los OH estabilizan este tipo de vacantes.

Con el fin de verificar la atribución de las emisiones verde y amarilla a transiciones desde los defectos OH atrapados a V_{Zn} y O_i^0 , respectivamente, se han realizado tratamientos térmicos a distintas temperaturas en atmósfera de N_2 durante una hora a la película de ZnO crecida a - 0.5 V en la disolución de peróxido. Se han elegido estas condiciones de deposición para realizar los tratamientos térmicos debido a que esta película presenta mayor contribución de las emisiones verde y amarilla que el resto de películas estudiadas y, por tanto, mayor cantidad de iones hidroxilo (OH) en la estructura.

En la figura 3.14 se muestran los espectros de fotoluminiscencia medidos a temperatura ambiente para la película crecida a - 0.5 V en la disolución de peróxido sin ningún tipo de tratamiento térmico y para tratamientos térmicos llevados a cabo a cuatro temperaturas distintas: 110 °C, 150 °C, 250 °C y 350 °C.

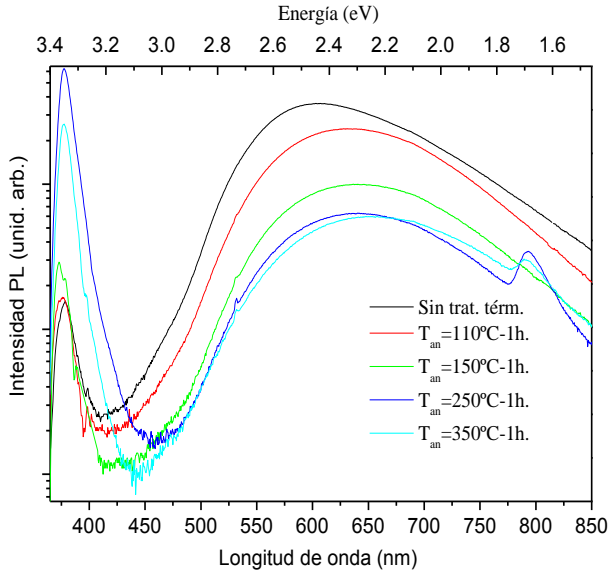


Figura 3.14. Espectro de fotoluminiscencia (en escala logarítmica) a temperatura ambiente para la muestra electrodepositada a - 0.5 V en la disolución de peróxido, sin y con tratamiento térmico a distintas temperaturas ⁶.

En la figura anterior se observa que en las películas sin tratamiento térmico y con distintos tratamientos térmicos aparece un desplazamiento hacia menores longitudes de onda del ancho de la banda de energía prohibida. Sin embargo, el ancho de la banda de energía prohibida está situado prácticamente en la misma longitud de onda para las películas sometidas a distintos tratamientos térmicos. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, se observa que la intensidad del ancho de la banda de energía prohibida es mayor debido a que la cantidad de defectos en las películas es menor

excepto para la película sometida a un tratamiento térmico de 350 °C la explicación de esta disminución en el ancho de banda de energía prohibida será explicada a continuación. Los espectros siguen presentando una banda ancha entre 400 y 900 nm, observándose cambios en la misma con el tratamiento térmico. Por último, alrededor de 800 nm se observa un pequeño pico en las películas sometidas a tratamientos térmicos a 150 °C y 250 °C, este pico es debido a la respuesta del láser.

Como en el caso anterior, la banda de 400-900 nm se ha deconvolucionado utilizando cuatro gaussianas en las mismas posiciones que las utilizadas con anterioridad. Los pesos relativos para cada una de las componentes se presentan en la figura 3.15 para la película de ZnO sin tratamiento térmico y con los distintos tratamientos térmicos llevados a cabo.

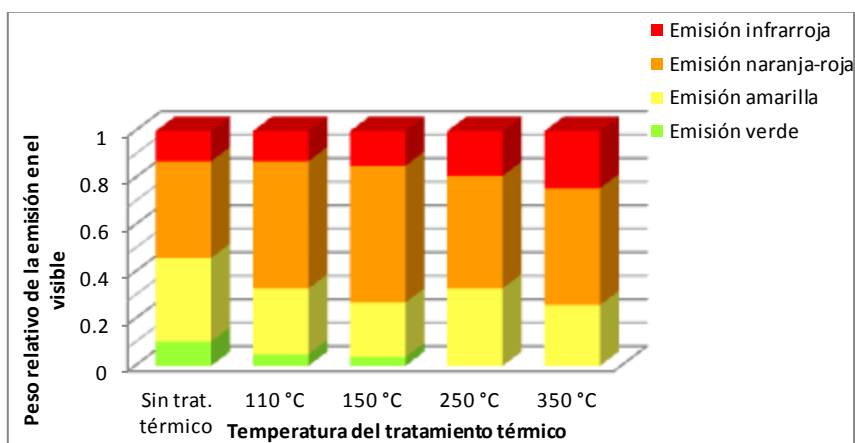


Figura 3.15. Peso relativo de las diferentes emisiones deconvolucionadas gaussianamente en la región visible de las películas de ZnO electrodepositadas a - 0.5 V en la disolución de peróxido, sin y con tratamiento térmico a distintas temperaturas. El área total está normalizada a la unidad ⁶.

Como se dijo anteriormente, la emisión verde se ha asignado a una transición desde los defectos OH⁻ a V_{Zn} en este trabajo de doctorado. En la figura 3.15 se puede observar que a 110 °C la emisión verde comienza a desaparecer lentamente. Esta disminución de la emisión en verde se debe al comienzo de

la desaparición de los defectos OH^- ²³. A 150 °C, sigue observándose la disminución de los defectos citados anteriormente y ya a 250 °C no se observa emisión en verde porque estos defectos han desaparecido totalmente. En cuanto a la emisión amarilla se observa una disminución entre temperatura ambiente y 150 °C, y se debe a la reducción de los defectos OH^- . Sin embargo, aumenta a una temperatura de 250 °C debido posiblemente a la aparición de otros defectos O_{Zn} ³¹. Podemos concluir, que ambas emisiones, verde y amarilla, se deben a transiciones desde los defectos OH^- a O_i^0 y V_{Zn} , respectivamente. Y cuando los OH^- desaparecen estas emisiones disminuyen.

La emisión *naranja-roja* es observada a una energía de 1.85 eV (670 nm) y ha sido asignada a un exceso de oxígeno ³². En nuestro caso, es lógico pensar que las películas obtenidas poseen un exceso de oxígeno debido a la técnica de crecimiento empleada, pero en la literatura no se especifica cuáles de los múltiples defectos de oxígeno están implicados en las películas de ZnO, sólo que el electrón es des-excitado desde la banda de conducción ³³. Teniendo en cuenta los valores de las transiciones teóricas mostradas en la figura 3.13 ¹⁸, se observa una transición de una energía de 1.85 eV desde la banda de conducción hacia defectos O_i^{-2-} y $\text{O}_{\text{Zn}}^{0/-}$ (esta transición es presentada en línea naranja en la figura 3.13). En las películas electrodepositadas se espera que ambos defectos estén presentes y, dado que sus niveles energéticos son muy similares, podemos concluir que ambos pueden ser responsables de esta emisión. Las películas electrodepositadas a menores velocidades de crecimiento (a - 0.9 V para la disolución de peróxido y - 0.7 V para la de nitrato) presentan un importante componente naranja-rojo (ver figura 3.11 y 3.12). Esto podría explicarse si uno o ambos defectos, O_{Zn} y O_i , son favorecidos a velocidades de crecimiento menores, puesto que la velocidad de crecimiento de la película es menor y da más tiempo a que se reorganice la estructura.

La emisión *infrarroja* correspondiente a la energía de 785 nm (1.58 eV) podría ser debida a la transición de defectos O_i^{-2-} y $O_{Zn}^{0/-}$ hacia la banda de valencia o a una transición desde la banda de conducción a O_{Zn}^{-2-} , o incluso a una transición desde defectos OH^- a O_i^{-2-} y $O_{Zn}^{0/-}$. Todos ellos tienen una energía alrededor de los valores obtenidos en el infrarrojo, los cuales son representados con flechas rojas en la figura 3.13. Como se puede observar, algunas de estas posibles transiciones infrarrojas (en concreto O_i^{-2-} y $O_{Zn}^{0/-}$ hacia la banda de valencia) se deben a la desexcitación de electrones que en primer lugar emitían luz naranja-roja.

La emisión infrarroja aumenta al incrementar la temperatura de tratamiento térmico por encima de 350°C (ver figura 3.14). Esto puede ser explicado mediante la siguiente reacción³¹:



Este nuevo defecto O_{Zn} es generado como una consecuencia del tratamiento térmico realizado.

La emisión de la banda prohibida de energía se ha observado en el espectro de fotoluminiscencia en la película con y sin tratamiento térmico exactamente a la misma energía (3.36 eV) (ver figura 3.14). Esta contribución aumenta en la película sometida a tratamientos térmicos. A 250 °C, se puede observar que esta emisión se ve incrementada 40 veces respecto a la muestra sometida a un tratamiento térmico de 150 °C. Para altas temperaturas la emisión de la banda prohibida de energía comienza a disminuir, probablemente debido a la creación de nuevos defectos, posiblemente V_o ³⁴.

Con el fin de observar sólo la contribución radiativa en los espectros de fotoluminiscencia, se han realizado estas medidas a baja temperatura, en concreto a 37 K. En la figura 3.16, se pueden observar los espectros de fotoluminiscencia medidos a 37 K para la película crecida a - 0.5 V en la disolución de peróxido con y sin tratamiento térmico.

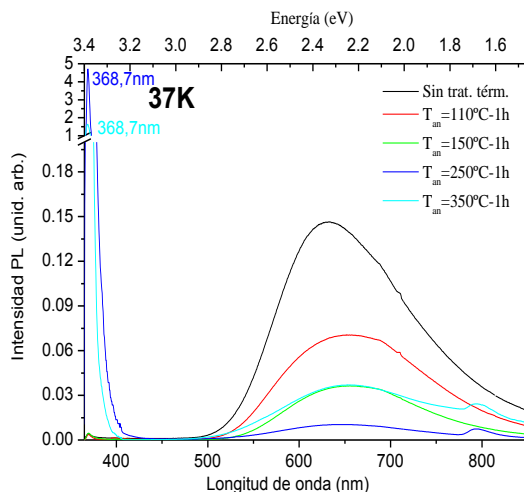


Figura 3.16. Espectro de fotoluminiscencia a 37 K (en escala logarítmica) para la muestra electrodepositada a - 0.5 V en la disolución de peróxido, con y sin tratamiento térmico a distintas temperaturas.

Se puede observar que a 250 °C, la emisión de fotoluminiscencia de la banda prohibida de energía se ve incrementada 1000 veces respecto a la muestra sometida a un tratamiento térmico a menores temperaturas. Esto es debido a que a esta temperatura no se observan muchos de los defectos que se observaban anteriormente, y un mayor número de portadores saltan directamente de una banda a otra.

En conclusión, a partir de las medidas de fotoluminiscencia hemos asociamos la *emisión verde* y *amarilla* a transiciones desde OH⁻ a vacantes de zinc (V_{Zn}^-) y oxígeno intersticial (O_i^0), respectivamente. La *emisión naranja-roja* se debe probablemente a transiciones desde la banda de conducción a $O_i^{-/2-}$ y $O_{Zn}^{0/-}$ y la *emisión infrarroja* se debe a una transición desde $O_i^{-/2-}$ and $O_{Zn}^{0/-}$ a la banda de valencia.

Este modelo de fotoluminiscencia ha sido desarrollado para películas obtenidas mediante electrodeposición, pero se podría aplicar a otros entornos en los que la presencia de OH⁻ inicie la formación de ZnO.

3.3.4 Espectroscopía de absorción de rayos X

Para entender en detalle la estructura interna de las películas se han caracterizado mediante espectroscopía de absorción de rayos X. Estas medidas han sido realizadas en el borde de absorción K del Zn en el modo de fluorescencia. Se han estudiado las regiones XANES y EXAFS en las películas obtenidas en la disolución de nitrato y peróxido a un potencial constante de - 0.6 V y - 0.3 V, respectivamente. En la figura 3.17 se muestra el espectro de absorción de rayos X en el borde de absorción (XANES). En este espectro se observan tres picos A, B y C que dan información sobre la intensidad de las transiciones de los electrones desde el estado 1 s al 4 p del Zn a lo largo del eje c, a y b en la celda unidad, respectivamente. Los picos más relevantes para este estudio son el A y el B. El pico A indica si las películas están más o menos oxidadas. Cuanto más desplazado esté hacia la derecha, más oxidadas están las películas. En nuestro caso, la película obtenida en la disolución de peróxido está más oxidada que la película obtenida en la disolución de nitrato. El pico B está relacionado con la concentración de vacantes de zinc, cuanto mayor es la intensidad de este pico mayor es la concentración de vacantes de zinc ³⁵. Por lo que la película obtenida en la disolución de peróxido presenta ligeramente una mayor concentración de vacantes de zinc que la de nitrato.

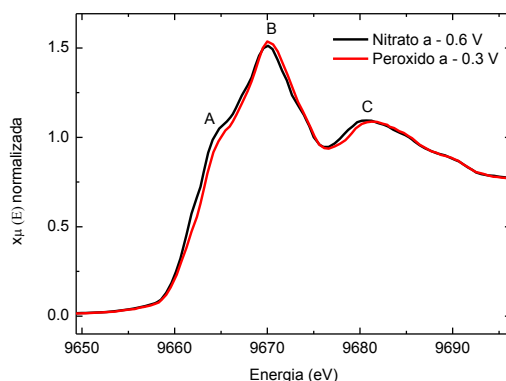


Figura 3.17. Espectro XANES de dos películas de ZnO obtenidas en las dos disoluciones utilizadas: (negro) nitrato y (rojo) peróxido.

Los ajustes de los espectros de la estructura fina por absorción de rayos X extendida (EXAFS) se han llevado a cabo utilizando el software Viper³⁶ y han sido realizado por el Dr. Álvaro Muñoz Noval de la línea BM25-Spline del ESRF (Grenoble). Los ajustes se presentan en el espacio real (R) y en el espacio recíproco (k). Para obtener los espectros en el espacio recíproco se ha realizado la transformada de Fourier de la función $\chi(k)$ pesada en k^2 . Dicha transformada de Fourier se ha aplicado en el rango de 2.5 a 12.5 \AA^{-1} . Para el análisis de los espectros se ha utilizado un modelo de cuatro capas, dos capas de Zn-O (Zn-O(1) y Zn-O(2)) y otras dos capas de Zn-Zn (Zn-Zn(1) y Zn-Zn(2)), en la región comprendida entre 1 y 3.6 \AA . Los parámetros de dispersión se han calculado con el software FEFF³⁷ a partir de una referencia de ZnO monocristalina³⁸. En la figura 3.18 se muestran los ajustes de EXAFS en el espacio k.

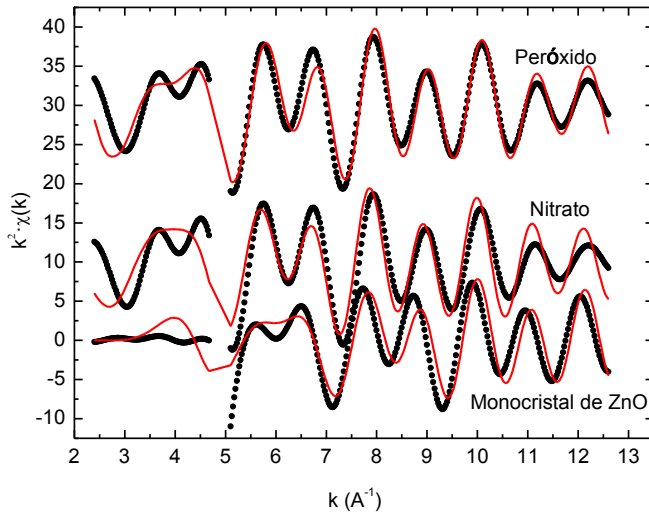


Figura 3.18. Ajustes EXAFS en el espacio k. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente.

En la gráfica anterior se puede observar que los ajustes de EXAFS experimentales de las películas de ZnO obtenidas a potencial constante a partir de ambas disoluciones, nitrato y peróxido, se ajustan bastante bien a los datos calculados. Siendo

la que mejor se ajusta la película obtenida a partir de la disolución de peróxido.

En la figura 3.19 se muestran los ajustes de EXAFS en el espacio R.

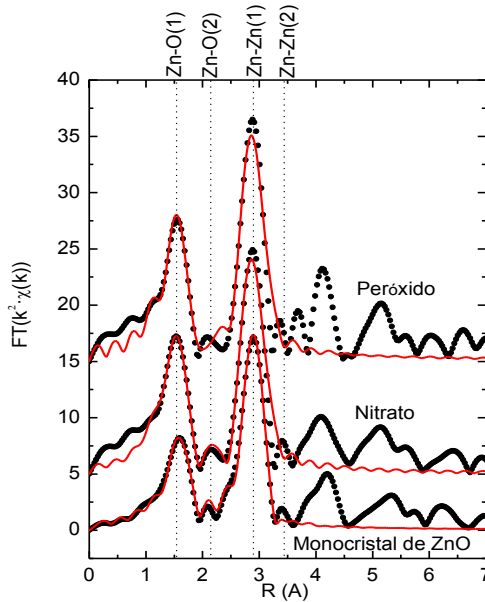


Figura 3.19. Ajustes EXAFS en el espacio R. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente.

De la gráfica anterior se puede deducir que la población relativa de la capa de Zn-O respecto a la capa de Zn-Zn es mayor para las películas obtenidas en ambas disoluciones, nitrato y peróxido, que para el monocristal de ZnO. Indicando que las películas obtenidas tienen mayor oxidación relativa que la muestra de referencia.

En la tabla 3.II se muestran los parámetros de dispersión obtenidos con el software FEFF. Los números entre paréntesis son los errores.

Tabla 3.II. Parámetros de ajuste de los espectros de EXAFS (distancia de enlace R, número medio de vecinos N, factor Debye-Waller DW, factor de corrección de energía ΔE_0 , factor de corrección de R corR.

	Enlaces	Distancia de enlace, R (Å)	Número medio de vecinos, N	Factor de Debye-Waller, DW	Factor de corrección de energía, ΔE_0	Factor de corrección de R, corR
ZnO monocristal referencia	Zn-O(1)	1.961 ± 0.010	6.59 ± 0.06	1.786 · 10 ⁻³ ± 0.011 · 10 ⁻³	4.972	0.092
	Zn-O(2)	2.028 ± 0.009				
	Zn-Zn(1)	3.142 ± 0.004	24.15 ± 0.18	2.721 · 10 ⁻³ ± 0.010 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.227 ± 0.009				
ZnO película Disolución Nitrato	Zn-O(1)	1.952 ± 0.005	8.58 ± 0.10	0.701 · 10 ⁻³ ± 0.006 · 10 ⁻³	1.263	0.119
	Zn-O(2)	2.031 ± 0.007				
	Zn-Zn(1)	3.148 ± 0.006	24.85 ± 0.11	1.737 · 10 ⁻³ ± 0.009 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.229 ± 0.010				
ZnO película Disolución Peróxido	Zn-O(1)	1.965 ± 0.009	7.91 ± 0.17	1.066 · 10 ⁻³ ± 0.013 · 10 ⁻³	2.401	0.123
	Zn-O(2)	1.999 ± 0.011				
	Zn-Zn(1)	3.139 ± 0.007	25.65 ± 0.21	1.680 · 10 ⁻³ ± 0.012 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.219 ± 0.010				

En la tabla anterior se puede observar que el factor de Debye-Waller (DW) tanto para las capas de Zn-O como para las de Zn-Zn es menor para las películas obtenidas en las disoluciones de nitrato y peróxido que para el monocristal de

ZnO, indicando que las películas tienen mayor grado de cristalinidad u orden cristalino. Comparando las películas obtenidas en ambas disoluciones, se puede decir que el factor de Debye-Waller es menor en la disolución de nitrato por lo que esta película posee mayor orden cristalino que la película de peróxido. La relación entre el número medio de primeros vecinos de oxígeno y zinc para las películas obtenidas es menor en el caso de la disolución de peróxido por lo que esta película presenta una deficiencia de oxígeno respecto a la de nitrato. Por tanto, la película obtenida en la disolución de peróxido tiene mayor concentración de vacantes de oxígeno.

En la tabla 3.III se muestran los parámetros de red para la muestra de referencia y las películas obtenidas en las disoluciones de nitrato y peróxido. Los números entre paréntesis son los errores.

Tabla 3.III Parámetros de red (a , c , u y c/a) obtenidos a partir de los ajuste de los espectros de EXAFS.

	a (Å)	c (Å)	u	c/a
ZnO monocristal referencia	3.227 ± 0.009	5.060 ± 0.012	0.388 ± 0.018	1.568
ZnO película Disolución Nitrato	3.219 ± 0.010	5.059 ± 0.014	0.388 ± 0.020	1.572
ZnO película Disolución Peróxido	3.229 ± 0.010	5.073 ± 0.014	0.385 ± 0.017	1.571

Los parámetros de red obtenidos por el modelo³⁵ son del mismo orden que los obtenidos en sistemas similares³⁶. Además no parecen variar significativamente entre los distintos métodos y respecto al monocristal de ZnO. Comparando las películas

obtenidas a partir de las dos disoluciones utilizadas se puede destacar un ligero decrecimiento de los parámetros de red (tanto a como c) para el caso de la muestra de ZnO obtenida a partir de peróxido. La película obtenida en nitrato tiene un parámetro c más parecido a la muestra de referencia. Sin embargo, el parámetro a es más parecido al monocristal para la película obtenida en peróxido. La relación entre ambos parámetros (c/a) es más parecida a la muestra de referencia para la película obtenida en la disolución de nitrato.

El parámetro u está relacionado con las distancias Zn-O₁ y Zn-O₂. Cuando se observa un incremento del parámetro u se debe a un incremento de la primera distancia y una disminución de la segunda distancia. La película de peróxido presenta prácticamente el mismo valor en el parámetro u que la muestra de referencia. La película de nitrato presenta menor parámetro u que la película de peróxido y que la muestra de referencia observándose una disminución en la distancia Zn-O₁ y un incremento Zn-O₂ en la distancia para la muestra obtenida en la disolución de nitrato.

En conclusión, la disolución que proporciona películas de ZnO con mayor orden cristalino es la película obtenida en la disolución de nitrato. Esta película presenta menor concentración de vacantes de zinc y vacantes de oxígeno que la película obtenida en la disolución de peróxido.

3.4 Electrodeposición de ZnO a potencial pulsado

Existen varias vías para mejorar la calidad de las películas de ZnO electrodepositadas como son el uso de aditivos, contraiones, electrolito soporte o pulsar el potencial. En nuestro caso, se ha seleccionado la opción de pulsar el potencial porque, en principio, es el que menos afecta al mecanismo de deposición que se ha descrito anteriormente. En esta segunda parte del capítulo se han obtenido películas de ZnO

mediante electrodeposición pulsada entre dos potenciales, uno de reducción y otro de oxidación.

Los objetivos buscados al pulsar son dos. Primero mejorar la calidad de los depósitos, puesto que los iones mal adsorbidos se desorberán fácilmente en estas condiciones. Y el segundo pulsar a un potencial de oxidación que sea capaz de oxidar los posibles iones OH^- que se ha visto que quedan atrapados en la estructura. Para ello se ha fijado el potencial de oxidación a $+0.9\text{ V}$ y se ha ido cambiando el potencial de reducción. Entre las dos disoluciones utilizadas a potencial constante, se ha elegido para este estudio la que proporcionaba películas con mayor calidad cristalina y menos defectos (V_{zn} y V_{o}), es decir la de nitrato.

La electrodeposición se llevó a cabo pulsando entre el mismo potencial de oxidación, $+0.9\text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 1 segundo, y diferentes potenciales de reducción durante 2 segundos. Los potenciales de reducción utilizados fueron: -1.5 V , -1.3 V , -1.1 V , -0.9 V , -0.7 V y $-0.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$. El número de ciclos llevados a cabo fue de 1800, por lo que el tiempo de deposición total fue de 5400 s y el tiempo de deposición efectivo es de 3600 s . En la figura 3.18 se muestra un esquema del proceso de crecimiento llevado a cabo.

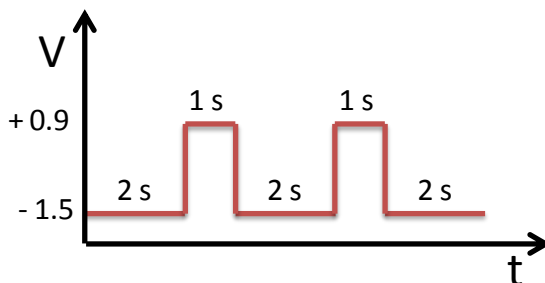


Figura 3.20. Esquema de la electrodeposición de ZnO llevada a cabo a potencial pulsado.

Estas condiciones de crecimiento fueron determinadas a partir de la ciclovoltimetría obtenida en la disolución acuosa de $0.1\text{M Zn(NO}_3)_2$ (ver figura 3.3).

3.4.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

La estructura cristalina de las películas electrodepositadas a potencial pulsado se ha obtenido mediante difracción de rayos X (figura 3.21). La intensidad se ha representado en escala logarítmica para poder observar máximos de difracción de poca intensidad. Todas las películas exhiben máximos de difracción debidos al ZnO correspondientes con la ficha de datos: JCPDS 76-0704 y otros máximos atribuidos al sustrato de: Au (JCPDS 04-0784) y Si (JCPDS 27-1402). La intensidad de difracción observada debida al silicio está relacionada con el espesor de la película en estudio. Las orientaciones cristalográficas del sustrato son: el máximo de difracción (1 1 1) y (2 2 2) para el Au y el (1 0 0) y (4 0 0) para el Si.

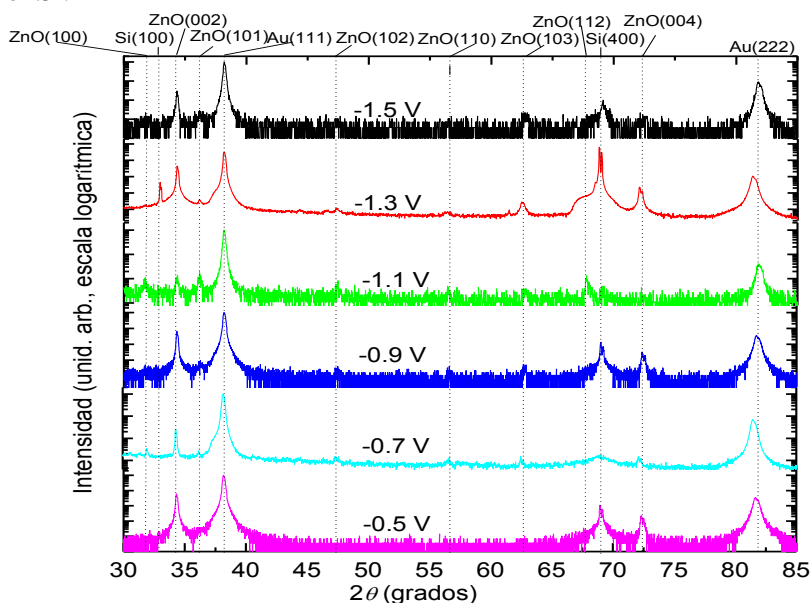


Figura 3.21. Patrón de difracción de rayos X (en escala logarítmica) vs. 2θ de las películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición pulsada sobre un sustrato de Au sobre Si al mismo potencial de oxidación (+ 0.9 V) y diferentes potenciales de reducción desde - 1.5 V a - 0.5 V durante 1800 s a 80 °C³⁹.

A partir de la figura anterior, se puede concluir que tenemos ZnO debido a que todos los máximos de difracción corresponden con la ficha JCPDS 76-0704. El máximo de difracción más intenso, como se ha mencionado anteriormente, es el (0 0 2). Esto indica que las películas tienen una dirección preferencial a lo largo del máximo de difracción (0 0 2), es decir a lo largo del *eje c* de la estructura de ZnO, perpendicular a la superficie del sustrato, como se observaba en las películas electrodepositadas a potencial constante. Cuando la intensidad se representa en escala logarítmica, algunas reflexiones tales como (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) y (1 1 2) se observan para todas las películas, excepto para la electrodepositada a un potencial de reducción de - 0.5 V. Esta película sólo presenta los máximos de difracción (0 0 2) y (0 0 4) del ZnO, por lo que está fuertemente orientada a lo largo del *eje c* de la estructura de ZnO.

3.4.2 Caracterización mediante microscopía Raman

Se ha realizado microscopía Raman de las películas de ZnO con el fin de estudiar las propiedades vibracionales del material. El ZnO tiene una estructura tipo wurtzita y pertenece al grupo espacial $P6_3mc$, con dos unidades de fórmula por celda primitiva. En esta estructura hay seis modos de vibración activos en Raman: E_2^{low} , E_2^{high} , $A_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E_1(TO)$ y $E_1(LO)$. En la figura 3.22, se muestra un esquema de los modos de vibración activos que se observan en la estructura del ZnO.

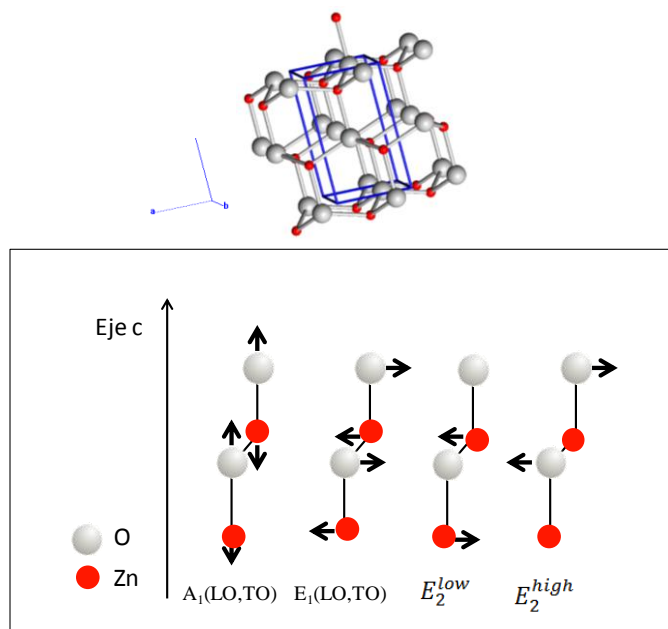


Figura 3.22. Esquema de los modos de vibración activos de la estructura wurtzita del ZnO³⁹.

Los valores teóricos de estos modos son⁴⁰: 101 cm^{-1} para E_2^{low} , 437 cm^{-1} para E_2^{high} , 380 cm^{-1} para $A_1(\text{TO})$, 408 cm^{-1} para $E_1(\text{TO})$, 574 cm^{-1} para $A_1(\text{LO})$ y 584 cm^{-1} para $E_1(\text{LO})$. Los espectros Raman de las películas de ZnO electrodepositadas a diferentes potenciales de reducción se muestran en la figura 3.23.

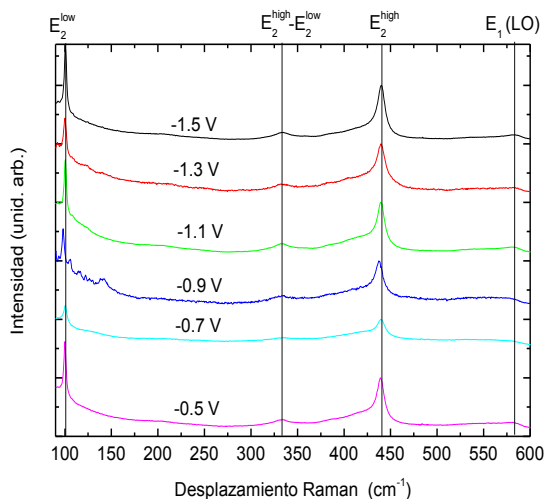


Figura 3.23. Espectros Raman de las películas de ZnO electrodepositadas en una disolución acuosa 0.1 M $Zn(NO_3)_2$ con el mismo potencial de oxidación (+ 0.9 V) y diferentes potenciales de reducción desde - 1.5 V a - 0.5 V para 1800 ciclos a 80 °C³⁹.

La asignación y desplazamiento de los picos presentes en los espectros con respecto a los valores teóricos están recogidos en la tabla 3.IV.

Tabla 3.IV. Valores de los modos de vibración obtenidos para las películas de ZnO electrodepositadas.

	Valores teóricos	Potencial (V)					
		-0.5	-0.7	-0.9	-1.1	-1.3	-1.5
$E_2^{low} (cm^{-1})$	101	100.1	100.6	98.1	100.6	100.1	100.6
$E_2^{high} - E_2^{low} (cm^{-1})$	333	333.6	335.1	333.2	331.7	332.7	334.6
$E_2^{high} (cm^{-1})$	437	438.9	439.5	437.4	439.5	439.9	440.3
$E_1(LO)(cm^{-1})$	584	581.6	-	-	581.6	581.6	583

Como se puede observar en el espectro Raman (figura 3.23), el modo de vibración más intenso aparece alrededor de 101 cm^{-1} y corresponde al modo E_2^{low} . Este modo es atribuido a vibraciones de la subred de Zn⁴¹ y un desplazamiento en este

modo ha sido relacionando con la presencia de defectos en las películas de ZnO ⁴². El segundo modo más intenso es el correspondiente al E_2^{high} localizado alrededor de 437 cm^{-1} . Todas las películas presentan un desplazamiento hacia el rojo en este modo y es asignado a vibraciones de oxígeno en el ZnO ⁴³. Un desplazamiento hacia el rojo en este modo significa que todas las películas sufren cierto estrés compresivo ⁴⁴ y está en el rango de los valores encontrados en la literatura ⁴⁵. La película obtenida a un potencial de reducción de -0.9 V presenta el menor desplazamiento en el modo E_2^{high} y el mayor desplazamiento en el modo E_2^{low} , el cual está relacionado con un alto número de defectos estructurales. Por lo que el incremento de defectos podría disminuir el estrés de la película. El último modo observado es el $E_1(\text{LO})$, presente en todas las películas excepto en las crecidas a -0.9 V and -0.7 V . La posición de este modo se encuentra muy próximo al $A_1(\text{LO})$, ambos son polares y son atribuidos a defectos y/o impurezas. Siendo el modo $E_1(\text{LO})$ el que se encuentra más afectado por la presencia de estos defectos y/o impurezas ⁴⁶. En las películas estudiadas este modo se encuentra a $\sim 582\text{ cm}^{-1}$ lo que significa un desplazamiento hacia el rojo respecto a su valor teórico y relacionado con una deficiencia de oxígeno en la estructura de ZnO ⁴⁷. En todas las películas obtenidas se observa un modo Raman adicional localizado a 333 cm^{-1} . Este modo es debido a un segundo orden de dispersión ⁴⁰, y es atribuido a la diferencia entre los modos E_2^{high} y E_2^{low} ⁴⁸. En conclusión, las películas de ZnO electrodepositadas presentan un espectro Raman acorde con el encontrado en la literatura para estructuras similares. Todas ellas sufren un estrés compresivo el cual ha sido observado anteriormente en películas crecidas mediante electrodeposición ⁴⁵ y mediante pulverización catódica sobre sustratos de silicio ⁴⁹. Este estrés es menor en la película crecida a un potencial de reducción de -0.9 V , la cual presenta también más defectos estructurales que podrían relajar la estructura.

3.4.3 Caracterización morfológica

La morfología de las películas electrodepositadas a potencial pulsado se ha observado mediante microscopía electrónica de barrido (figura 3.24). A partir de los espesores obtenidos de las micrografías, se ha estimado la velocidad de crecimiento de éstas.

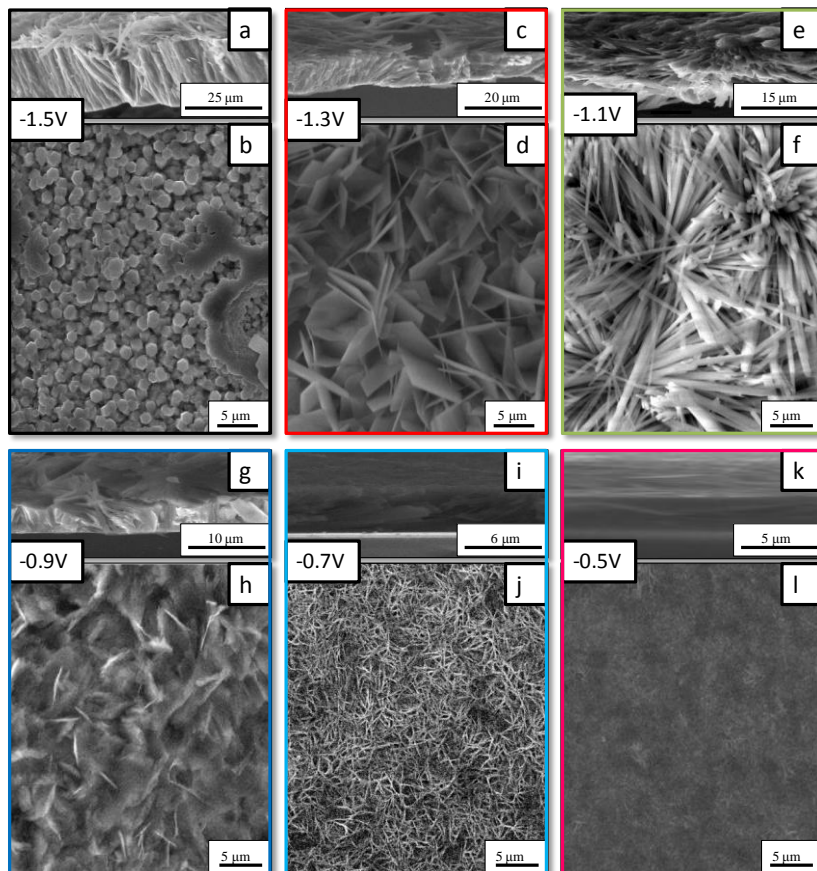


Figura 3.24. Imágenes de SEM de las películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición pulsada en 0.1 M $Zn(NO_3)_2$ durante 1800 ciclos a 80 °C al mismo potencial de oxidación (+ 0.9 V) y diferentes potenciales de reducción desde - 1.5 V a - 0.5 V, sección transversal y superficie: (a) y (b) - 1.5 V, (c) y (d) - 1.3 V, (e) y (f) - 1.1 V, (g) y (h) - 0.9 V, (i) y (j) - 0.7 V, (k) y (l) - 0.5 V, respectivamente ³⁹.

En las micrografías anteriormente mostradas se puede observar que se produce un cambio en la morfología de las películas según el potencial de reducción aplicado.

La película crecida al potencial de reducción más negativo, - 1.5 V (Figura 3.24 (a) y (b)), presenta columnas hexagonales perpendiculares a la superficie del sustrato. La sección transversal muestra que las columnas hexagonales obtenidas son casi paralelas entre sí. El espesor de la película está en torno a 22 μm , y el diámetro de las columnas hexagonales se encuentra alrededor de 1.5 μm . La velocidad de crecimiento para estas condiciones de electrodeposición es de 15.7 $\mu\text{m}/\text{h}$. En la figura 3.25 se muestra la superficie de una de estas columnas hexagonales observadas mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

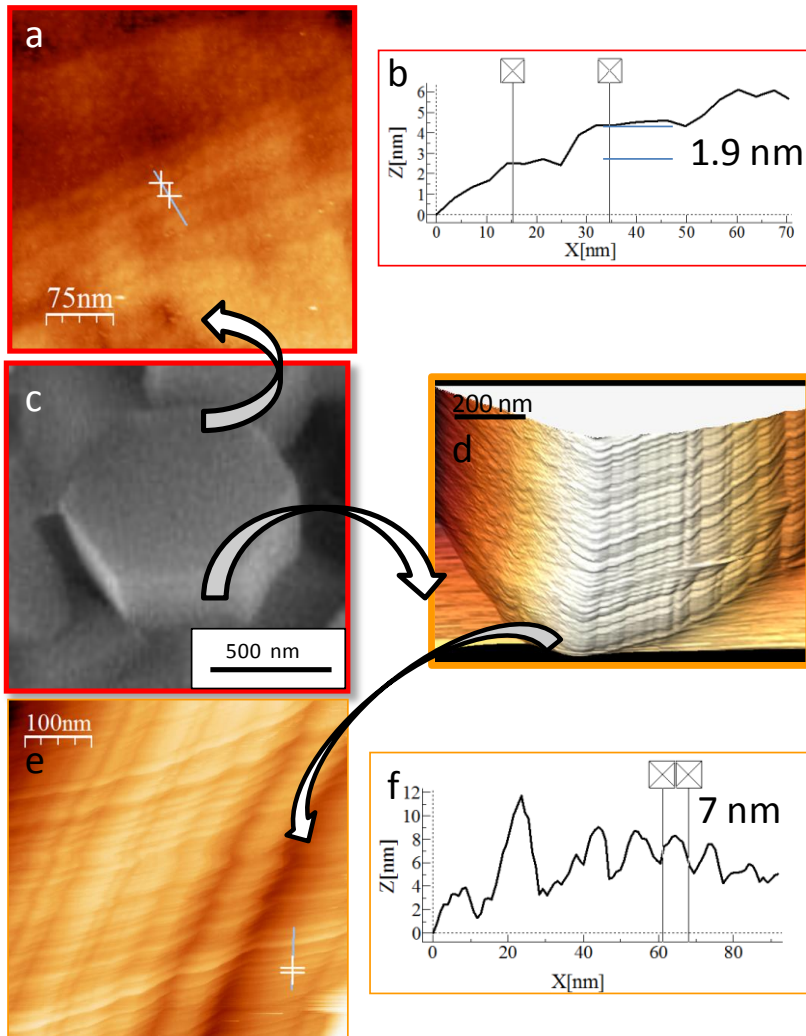


Figura 3.25. Imagen de AFM de las columnas hexagonales de la película electrodepositada a - 1.5 V: (a) Imagen de AFM de la parte superior de las columnas donde los diferentes escalones de crecimiento son observados y corresponden con el plano polar “c”, (b) perfil entre los diferentes escalones a lo largo de la línea marcada, (c) imagen de SEM ampliada de una columna hexagonal, (d) imagen de AFM de los laterales de la columna hexagonal que corresponde con el plano no-polar o plano *m*, (e) imagen de AFM con mayor resolución de un lado de la columna hexagonal, y (f) perfil lateral³⁹.

La superficie de las columnas (superficie perpendicular al máximo de difracción (0 0 2) o plano polar c) presenta escalones de 1.9 nm de altura, como puede observarse en la figura 3.25 (a) y (b). Si consideramos que la longitud del enlace Zn-O es de aproximadamente 0.198 nm⁵⁰ en el espacio real, el valor obtenido de 1.9 nm indica que cada escalón observado presenta aproximadamente 10 enlaces Zn-O. La sección transversal de las columnas, las cuales corresponden a un plano no polar o plano m de la estructura, presentan una rugosidad de aproximadamente 7 nm a lo largo de la dirección de crecimiento, como se puede observar en las figuras 3.25 (d), (e) y (f).

En la figura 3.24 (d) se observan plaquetas hexagonales obtenidas para la película de ZnO crecida a un potencial de reducción de - 1.3 V. El diámetro de estas plaquetas está en torno a 8 μm . La película muestra un tipo de cristalización “*rosa del desierto*”. Como se puede observar en la sección transversal de la micrografía de SEM (ver figura 3.24 (c)), el espesor de la película es de alrededor de 20 μm , por lo que la velocidad de crecimiento se reduce a 13.3 $\mu\text{m/h}$. Es importante señalar que con un pequeño cambio en el potencial de reducción (de 0.2 V), pasamos de observar columnas hexagonales paralelas entre sí a observar plaquetas hexagonales sin ningún otro tipo de variación en las condiciones de fabricación, incluso sin la incorporación de aditivos en el baño electroquímico. La relación de aspecto de las estructuras formadas está en torno a 15 para - 1.5 V y a 2.5 para - 1.3 V.

En la figura 3.24 (f) se puede observar que la película crecida a un potencial de reducción de - 1.1 V presenta una morfología de tipo flor (formada por agujas). Cada aguja tiene una longitud de alrededor de 20 μm y una anchura de entorno a 1 μm , lo que significa que la relación de aspecto está en torno a 20. La sección transversal de la micrografía (ver figura 3.24 (e)), muestra que estas agujas no crecen perpendiculares al sustrato, sino que lo hacen con un cierto ángulo. El espesor de esta película es de \approx 11 μm , dando una velocidad de crecimiento de 7.3 $\mu\text{m/h}$.

La morfología de la película electrodepositada a un potencial de reducción de -0.9 V se muestra en la figura 3.24 (h). La sección transversal (ver 3.24 (g)) de esta película muestra una película densa y compacta con un espesor de $\approx 6\ \mu\text{m}$, con lo que la velocidad de crecimiento es de $4\ \mu\text{m/h}$. La película crecida a un potencial de reducción de -0.7 V (figura 3.24 (j)) muestra mayor compactación que la anterior y tiene una morfología tipo espagueti. La anchura de cada una de estas estructuras es de $\approx 0.20\ \mu\text{m}$ y su espesor de $\approx 5\ \mu\text{m}$, como puede observarse en la sección transversal ((figura 3.24 (i)), dando una velocidad de crecimiento de $3.3\ \mu\text{m/h}$; mientras que la velocidad de crecimiento a potencial constante para el mismo potencial aplicado es de $4\ \mu\text{m/h}$. En último lugar la película electrodepositada a un potencial de reducción de -0.5 V (ver figura 3.24 (l)) muestra la superficie más plana de todas las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada. La película crecida en estas condiciones es extremadamente compacta, con un espesor de $\approx 2.2\ \mu\text{m}$, lo cual significa que tiene la menor velocidad de crecimiento de entre todas las estudiadas, de alrededor de $1.5\ \mu\text{m/h}$. Para potenciales de reducción menos negativos que -0.5 V no se observó depósito alguno sobre el sustrato.

En la figura 3.26 se muestra la velocidad de crecimiento en función del potencial aplicado.

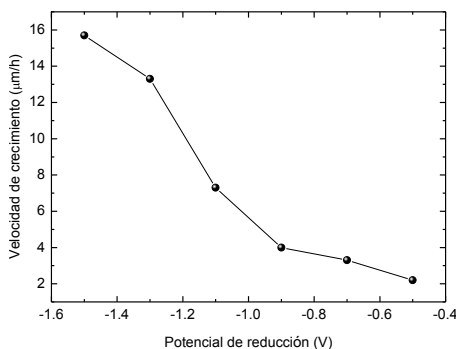


Figura 3.26. Velocidad de crecimiento en función del potencial aplicado para las películas electrodepositadas a potencial pulsado en la disolución de nitrato.

En la figura anterior se puede observar que la velocidad de crecimiento es mayor a potenciales más negativos tendiendo a estabilizarse cuanto menor es el potencial aplicado.

Con el fin de observar la nucleación de las películas obtenidas a diferentes potenciales de reducción, se ha electrodepositado en las mismas condiciones pero en vez de hacer 1800 ciclos, se han realizado sólo 40 ciclos, que corresponden a un tiempo total de 2 minutos. En las imágenes de microscopía electrónica de barrido (figura 3.27) de estas películas en sus primeros estadios de crecimiento, se puede observar que el proceso previo de nucleación varía mucho en cada caso. Para el crecimiento de películas el primer paso es la creación de sitios de nucleación preferentes y el segundo paso es el crecimiento en sí a partir de esos sitios de nucleación.

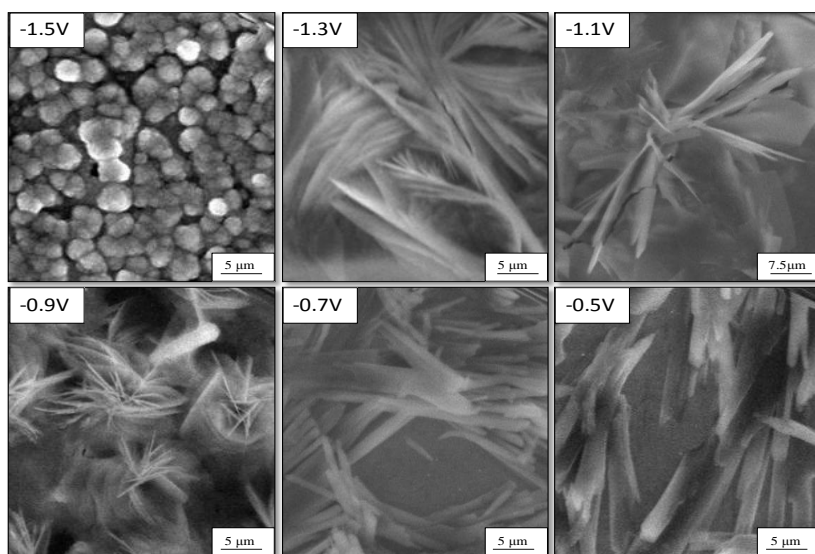


Figura 3.27. Imágenes de SEM de las películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición pulsada en 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ durante 120 s a 80 °C al mismo potencial de oxidación (+ 0.9 V) y diferentes potenciales de reducción desde -1.5 V a -0.5 V, vista lateral y superficie: (a) y (b) -1.5 V, (c) y (d) -1.3 V, (e) y (f) -1.1 V, (g) y (h) -0.9 V, (i) y (j) -0.7 V, (k) y (l) -0.5 V, respectivamente.

La película electrodepositada a un potencial de reducción de - 1.5 V presenta formas circulares de 3 μm de diámetro (figura 3.27 (a)), los cuales son los sitios de nucleación de las columnas hexagonales que se obtienen para tiempos de electrodeposición mayores. En la obtenida a - 1.3 V se pueden observar unas incipientes plaquetas hexagonales. A - 1.1 V y - 0.9 V se puede ver pequeños centros con agujas pequeñas, siendo estos centros más grandes a - 1.1 V que a - 0.9 V. Las películas obtenidas a - 0.7 V y - 0.5 V muestran agujas casi paralelas al sustrato. Estas agujas tienen un diámetro mayor a - 0.5 V, pero hay una mayor densidad de agujas a - 0.7 V. Por tanto, en el proceso de nucleación se ve claramente un cambio en la forma en la que crecen estas estructuras debido a los distintos potenciales de reducción aplicados. Las películas a - 1.5 V, - 0.7 V y - 0.5 V presentan una morfología en la nucleación más homogénea que en el caso de los depósitos intermedios.

3.4.4 Estudio de los defectos de las películas de ZnO mediante fotoluminiscencia

Como se expuso en el apartado 3.3.3 de este capítulo, mediante fotoluminiscencia se puede conocer el ancho de banda prohibido de energía así como los defectos que presentan las películas de ZnO electrodepositadas. Por ello, se han realizado las mismas medidas en las películas obtenidas a potencial pulsado.

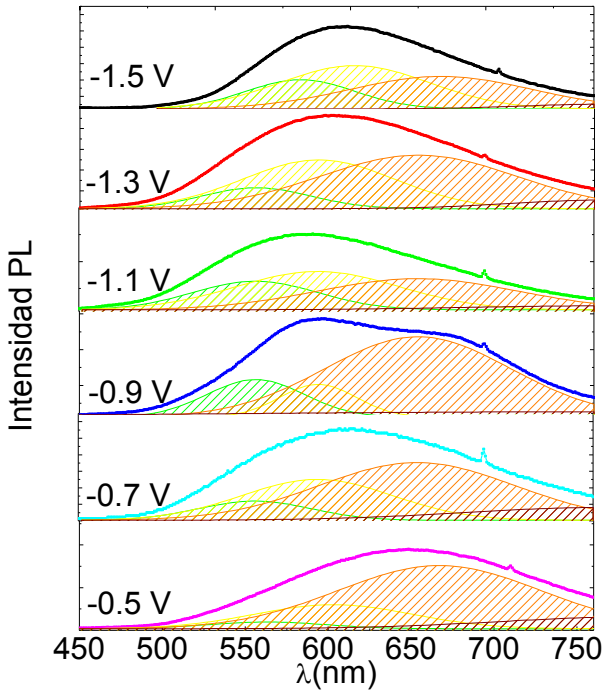


Figura 3.28. Deconvolución gaussiana de la emisión en el visible de las películas de ZnO crecidas mediante electrodeposición a potencial pulsado.

Se puede observar en todas las películas que el ancho de banda prohibido de energía está situado en torno a 369 nm, es decir 3.36 eV. Sin embargo, debido a la gran cantidad de defectos presentes la emisión de la banda prohibida de energía es muy pequeña y es difícil determinar su posición con exactitud.

Al igual que en el apartado 3.3.3 de este capítulo, se ha deconvolucionado la emisión relativa a los defectos en cuatro gaussianas para describir las posibles emisiones en el visible del ZnO, emisión verde, amarilla, naranja-roja e infrarroja utilizando los mismos parámetros utilizados anteriormente. Con el fin de observar mejor las distintas emisiones, se han representado en la figura 3.29 los pesos relativos para cada una de las componentes en función del potencial de reducción aplicado, ya que el potencial de oxidación era el mismo en todos los casos.

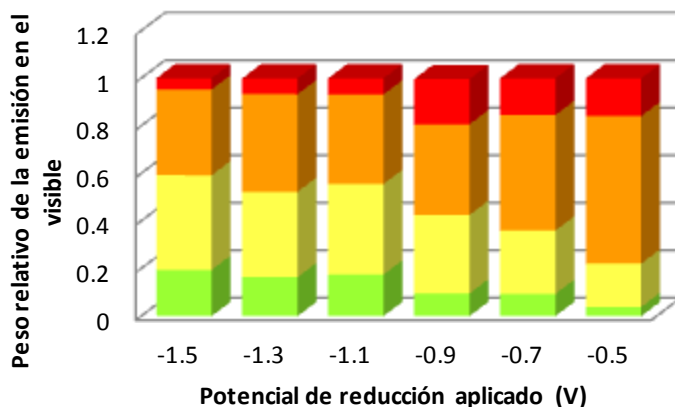


Figura 3.29. Peso relativo de las diferentes emisiones mediante deconvolución Gaussiana en la región visible de las películas de ZnO electrodepositadas. El área total está normalizada a la unidad.

En la figura 3.29 se puede observar que a medida que se aplican potenciales menos negativos, es decir de - 1.5 V a - 0.5V, la contribución de la emisión verde y amarilla va disminuyendo. Como se dedujo a partir del modelo de fotoluminiscencia (ver figura 3.13), ambas emisiones se han asignado a transiciones desde iones OH^- a vacantes de zinc en el caso de la emisión verde, y a oxígenos intersticiales en el caso de la emisión amarilla. Por lo que a medida que se aplican potenciales menos negativos, la cantidad de iones hidroxilo atrapados en la estructura del ZnO es menor.

Si comparamos una película obtenida al mismo potencial mediante electrodeposición a potencial constante y a potencial pulsado, en concreto la obtenida a - 0.7 V, se puede observar que al pulsar el potencial la emisión en verde es ligeramente mayor que a potencial constante y la emisión amarilla es bastante parecida, siendo la contribución de ambas emisiones igual en ambas películas. Sin embargo, la emisión naranja roja e infrarroja es la misma para ambas películas.

3.4.5 Modelo de pH

Se ha desarrollado un modelo para explicar las diferentes morfologías observadas en las películas crecidas. El modelo se basa en la variación de la concentración de iones hidroxilo (OH^-) durante el crecimiento de ZnO. Mediante un cambio en el potencial de reducción se puede modificar la concentración de OH^- en la superficie del electrodo, es decir, el pH local. A potenciales más negativos más concentración de OH^- es producida y el pH aumenta. Esto está de acuerdo con lo que se observó en la emisión de fotoluminiscencia, esto es, que a potenciales más negativos las películas tienen mayor cantidad de iones hidroxilo atrapados en la estructura.

La película crecida al potencial más negativo, - 1.5 V, presenta un crecimiento columnar de base hexagonal. A este potencial, la eficiencia de Faraday es muy pequeña (definiendo la eficiencia de Faraday como la relación entre los OH^- que reaccionan con los iones zinc (Zn^{2+}) dividido por el número total de OH^- producidos ⁵¹). Esto significa que se producen gran cantidad de OH^- en la superficie del electrodo, y hay muchos más de los que van a reaccionar con los Zn^{2+} disponibles en la disolución. A consecuencia de esto, la relación entre $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ es muy alta ($\gg 1$) y todos los OH^- que no reaccionan hacen que el pH en la superficie del electrodo se vea incrementado. En este aspecto el sistema es comparable con una disolución altamente alcalina ⁵². Para comprobar este fenómeno el pH local se ha medido en la superficie del electrodo mientras se aplicaba un potencial de - 1.5 V mediante un pH-metro, y se observó un valor de 14. Para altos valores de pH, se ha postulado que la unidad básica de crecimiento está cargada negativamente y es $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ⁵³. Con el fin de verificar esta afirmación se ha estudiado el diagrama de equilibrio de la especie Zn termodinámicamente estable que tiene lugar en nuestra disolución bajo diferentes concentraciones de OH^- . Utilizando el diagrama de Pourbaix para el zinc a una temperatura de 25 °C ¹⁴ (ver también figura 3.3) y utilizando el programa de cálculos termodinámicos Hydra y Medusa ⁵⁴, hemos obtenido el

diagrama de equilibrio para nuestro sistema a 25 °C (ver figura 3.30). Al no encontrar los datos termodinámicos a 80 °C no se ha podido calcular este diagrama en las condiciones reales.

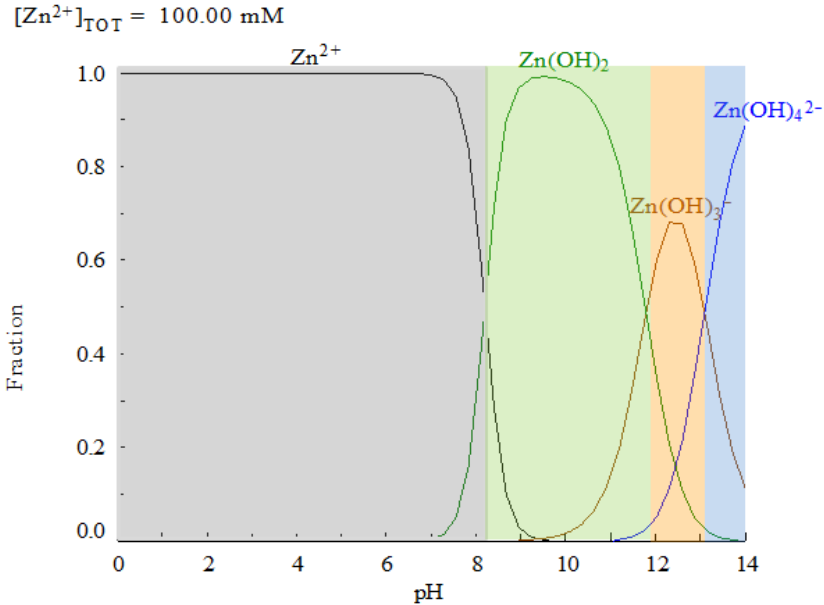
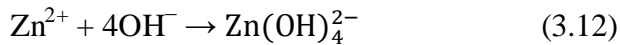


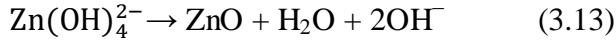
Figura 3.30. Cálculo del logaritmo de la concentración de iones Zn^{2+} y la distribución de las especies de hidrólisis Zn en función del pH a 25 °C ³⁹.

A partir de la distribución de especies de hidrólisis de zinc en función del pH a 25 °C, y sabiendo que el pH local es de 14 para un potencial de reducción de - 1.5 V, la especie estable es $Zn(OH)_4^{2-}$. La cual se obtiene de la siguiente reacción química:



Por lo que se asume que es más favorable que las especies cargadas negativamente en el ZnO sean adsorbidas en la superficie perpendicular al máximo de difracción (0 0 2) del ZnO, es decir en el plano c.

La especie estable $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ se deshidrata rápidamente por la transferencia del protón, formando enlaces $\text{Zn}^{2+}\cdots\text{O}^{2-}\cdots\text{Zn}^{2+}$ ⁵⁵ según la reacción química:



Es importante resaltar que a potenciales de - 1.5 V el gradiente de potencial es muy grande. Además, se ha observado que bajo estas condiciones se produce una nucleación homogénea (figura 3.27). A un pH de 14 la única especie estable según los cálculos termodinámicos realizados es $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

El proceso de electrodeposición va siendo más y más eficiente según se aplican potenciales menos negativos. Esto implica que menos iones hidroxilo (OH^-) son producidos, es decir, que quedan menos OH^- sin reaccionar con los iones zinc (Zn^{2+}), dando un pH local menos básico. Al final para los potenciales menos negativos, la especie termodinámicamente estable es Zn^{2+} . Por tanto, entre un potencial de reducción y el otro la especie estable cambia porque disminuye el pH en la superficie del electrodo y pasa por $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ y por especies neutras como $\text{Zn}(\text{OH})_2$, hasta llegar a especies cargadas positivamente, tal y como se ha identificado usando el programa Medusa (ver figura 3.30).

Para la película crecida a - 1.3 V, la morfología que se observa es de plaquetas de ZnO. Estas estructuras han sido observadas cuando los iones zinc son preferencialmente adsorbidos en las caras no polares o cara *m*. Normalmente esto ocurre en disoluciones relativamente básicas ⁵³. En este caso, la especie estable es probablemente $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, ó $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Hay influencia de ambas como se puede observar en la figura 3.30. El hecho de que haya varias especies posibles al mismo tiempo con distintas cargas puede hacer que la nucleación pase de ser homogénea a heterogénea generando diversas morfologías.

La película electrodepositada a potencial menos negativo que el anterior, - 1.1 V, presenta un crecimiento de flor. Este tipo de crecimiento en diferentes direcciones puede estar relacionado con que existen numerosas especies estables de diferente carga al mismo tiempo, como por ejemplo lo que se observa a pHs entre 10 y 12, en la figura 3.30 se observa que las especies estables son la neutra y la cargada negativamente. En este caso, la nucleación sigue siendo heterogénea. Diversas investigaciones han sugerido que la calidad de esta capa de semillas influye en la alineación de ZnO y también en su densidad⁵⁵. En la literatura este crecimiento de tipo flor ha sido observado cuando el pH de la disolución es de 11⁵⁶, que está justo en la zona de pHs donde se produce la presencia de Zn(OH)_3^- y Zn(OH)_2 según los cálculos realizados a 25 °C.

En último lugar cuando el potencial es de - 0.5 V la eficiencia Faradaica del proceso de electrodeposición es máxima. Es decir, todos los OH producidos en la superficie del electrodo son utilizados para la formación de ZnO. Por ello, esta película posee menor cantidad de iones hidroxilo atrapados en la estructura, como se observó a partir de los espectros de fotoluminiscencia (figura 3.28). De este modo, el pH local es cercano al pH de la disolución (pH= 3.7). A este pH la única especie estable es Zn^{2+} . El Zn^{2+} tenderá a colocarse en las caras del cristal que están cargadas negativamente. Y en principio al haber sólo una especie estable, la nucleación volverá a ser homogénea. Además, el crecimiento es bidimensional y se obtienen películas con alta calidad cristalográfica (ver figura 3.21) con la superficie orientada perpendicularmente al *eje c* del ZnO, como en el caso de la película crecida a - 1.5 V y muy parecidas.

3.4.6 Espectroscopía de absorción de rayos X

En la figura 3.31 se muestran los espectros de XANES para las películas de ZnO obtenidas mediante potencial pulsado en la disolución de nitrato.

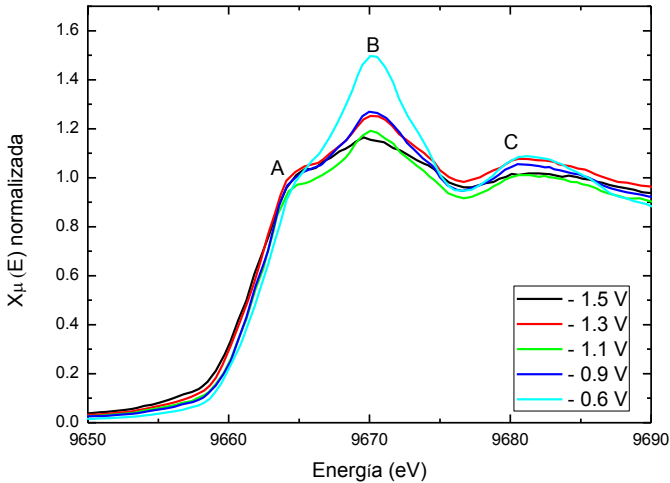


Figura 3.31. Espectro XANES de las películas de ZnO obtenidas mediante potencial pulsado en la disolución de nitrato.

En los espectros de XANES se puede observar que la película menos oxidada es la obtenida a - 1.5 V y la más oxidada es la depositada a - 0.6 V. Según se aplican potenciales menos negativos las películas obtenidas están más oxidadas y por tanto tienen menor concentración de iones hidróxido como se dedujo del modelo de pH planteado en el apartado anterior de este capítulo. El pico B es menos intenso para la película obtenida al potencial de reducción más negativo (-1.5 V), por lo que esta película tiene menor concentración de vacantes, la película con mayor concentración de vacantes de zinc es la obtenida al potencial menos negativo (- 0.6 V). La concentración de vacantes de zinc es mayor según se aplican potenciales menos negativos.

En la figura 3.32 se muestran los ajustes de EXAFS en el espacio k para las películas de ZnO obtenidas a potencial pulsado.

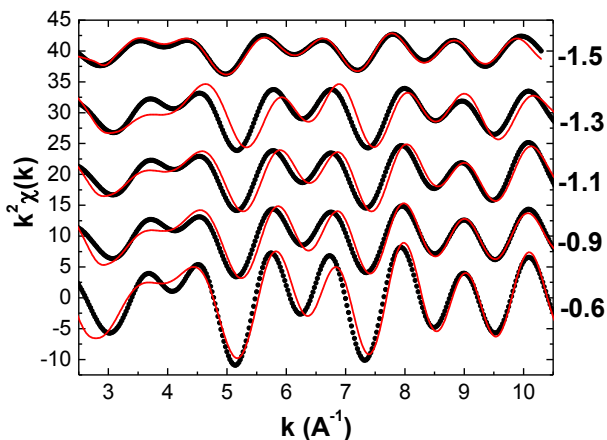


Figura 3.32. Ajustes EXAFS en el espacio k . Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente.

Se puede observar que los ajustes de EXAFS experimentales de las películas de ZnO obtenidas a potencial pulsado se ajustan más o menos a los datos calculados, en la película obtenida a -1.5 se ajustan perfectamente los datos experimentales y los calculados.

En la figura 3.33 se muestran los ajustes de EXAFS en el espacio R para todas las películas obtenidas a potencial pulsado.

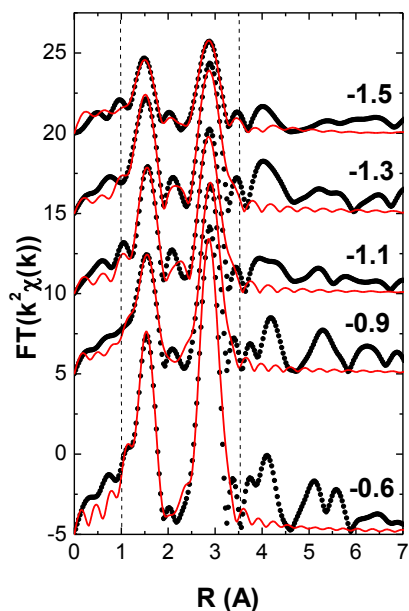


Figura 3.33. Ajustes EXAFS en el espacio R. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente.

Los espectros presentan bastante más ruido que las películas realizadas a potencial constante, por lo que la señal EXAFS tiene bastante menos calidad. Por ello los ajustes tienen una menor resolución.

De la gráfica anterior se puede deducir que la población relativa de la capa de Zn-O respecto a la capa de Zn-Zn va aumentando según se van aplicando potenciales más negativos. Por lo que las películas obtenidas al potencial de reducción más negativo tienen mayor cantidad de oxígenos enlazados al zinc.

En la tabla 3.V se muestran los parámetros de dispersión obtenidos con el software FEFF. Los números entre paréntesis son los errores.

Tabla 3.V. Parámetros de ajuste de los espectros de EXAFS (distancia de enlace R, número medio de vecinos N, factor Debye-Waller DW, factor de corrección de energía ΔE_0 , factor de corrección de R corR.

	Enlaces	Distancia de enlace, R (Å)	Número medio de vecinos, N	Factor de Debye-Waller, DW	Factor de corrección de energía, ΔE_0	Factor de corrección de R, corR
ZnO mono-cristal referencia	Zn-O(1)	1.961 ± 0.010	6.59 ± 0.06	1.786 · 10 ⁻³ ± 0.011 · 10 ⁻³	4.972	0.0921
	Zn-O(2)	2.028 ± 0.009				
	Zn-Zn(1)	3.142 ± 0.004	24.15 ± 0.18	2.721 · 10 ⁻³ ± 0.010 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.227 ± 0.009				
- 0.6 V	Zn-O(1)	1.953 ± 0.010	7.57 ± 0.28	1.004 · 10 ⁻³ ± 0.012 · 10 ⁻³	3.376	0.0901
	Zn-O(2)	1.992 ± 0.015				
	Zn-Zn(1)	3.123 ± 0.025	26.82 ± 0.31	2.411 · 10 ⁻³ ± 0.013 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.221 ± 0.021				
-0.9 V	Zn-O(1)	1.967 ± 0.019	5.63 ± 0.25	3.659 · 10 ⁻³ ± 0.023 · 10 ⁻³	6.897	0.115
	Zn-O(2)	2.016 ± 0.011				
	Zn-Zn(1)	3.155 ± 0.015	24.25 ± 0.34	5.535 · 10 ⁻³ ± 0.031 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.251 ± 0.013				
-1.1 V	Zn-O(1)	1.951 ± 0.025	3.33 ± 0.40	1.310 · 10 ⁻³ ± 0.012 · 10 ⁻³	9.923	0.133
	Zn-O(2)	1.954 ± 0.017				

	Zn-Zn(1)	3.155 ± 0.030	19.36 ± 0.37	5.958·10 ⁻³ ± 0.012 ·10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.235 ± 0.037				
-13 V	Zn-O(1)	1.915 ± 0.014	3.57 ± 0.20	1.086·10 ⁻³ ± 0.024 ·10 ⁻³	10.217	0.118
	Zn-O(2)	1.918 ± 0.017				
	Zn-Zn(1)	3.156 ± 0.020	18.96(46)	5.221·10 ⁻³ ± 0.027 ·10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.245 ± 0.021				
-15 V	Zn-O(1)	1.928 ± 0.037	2.82(68)	1.413·10 ⁻³ ± 0.042 ·10 ⁻³	9.373	0.102
	Zn-O(2)	1.928 ± 0.037				
	Zn-Zn(1)	3.196 ± 0.026	18.57(44)	8.026·10 ⁻³ ± 0.031 ·10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.227 ± 0.033				

El factor de Debye-Waller (DW), tanto para las capas de Zn-O como para las de Zn-Zn es menor para la película obtenida a - 0.6 V que para la muestra de referencia y que el resto de las películas, por lo que esta película es la que presenta mayor grado de orden cristalino.

En cuanto al número medio de primeros vecinos de oxígeno y zinc, éstos disminuyen al aplicar potenciales más negativos. Si se considera una distribución homogénea de átomos de O en la red, se puede cuantificar la deficiencia de oxígenos en las diferentes películas a partir de la relación entre los primeros vecinos próximos de Zn y de O. En la figura 3.34 se observa esta relación en función del potencial aplicado.

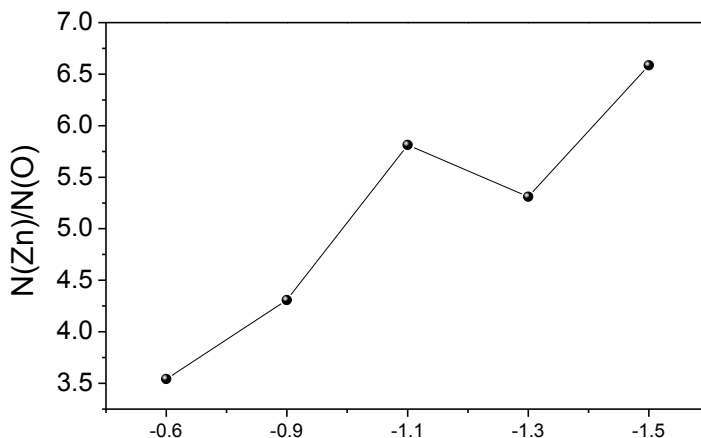


Figura 3.34. Relación entre el número medio de vecinos próximos de Zn y O en las películas de ZnO obtenidas variando el potencial de reducción.

En la figura anterior se puede observar que la relación entre el número medio de vecinos próximos de Zn y O disminuye al aplicar potenciales menos negativos, excepto para la película obtenida a - 1.1 V en la que se observa un ligero aumento. La película obtenida a - 0.6 V presenta una mayor cantidad de oxígeno, y la película obtenida a - 1.5 V presenta una deficiencia de oxígeno, lo que sugiere una mayor concentración de vacantes de oxígeno en esta última película.

En la tabla 3.VI se muestran los parámetros de red para las películas obtenidas a potencial pulsado. Los números entre paréntesis son los errores.

Tabla 3.VI Parámetros de red (a , c , u y c/a) obtenidos a partir de los ajuste de los espectros de EXAFS.

	a (Å)	c (Å)	u	c/a
ZnO monocristal referencia	3.227 ± 0.009	5.060 ± 0.012	0.388 ± 0.018	1.568
-0.6 V	3.221 ± 0.021	5.018 ± 0.065	0.389 ± 0.071	1.558
-0.9 V	3.251 ± 0.013	5.072 ± 0.039	0.388 ± 0.055	1.560
-1.1 V	3.235 ± 0.037	5.086 ± 0.081	0.384 ± 0.078	1.572
-1.3 V	3.245 ± 0.021	5.079 ± 0.053	0.377 ± 0.063	1.565
-1.5 V	3.227 ± 0.033	5.194 ± 0.070	0.371 ± 0.071	1.610

Comparando las películas obtenidas a potencial pulsado se puede observar que el parámetro a de las películas obtenidas a - 0.6 V y - 1.5 V es prácticamente igual que el de la muestra de referencia. El parámetro c aumenta ligeramente al aplicar potenciales más negativos. La relación entre ambos parámetros (c/a) va aumentando según se aplican potenciales más negativos, excepto para la película obtenida a - 1.1V. En cuanto al parámetro u , el cual está relacionado con las distancias Zn-O₁ y Zn-O₂, se puede decir que es mayor a potenciales menos negativos que a potenciales más negativos.

En conclusión, la película obtenida al potencial menos negativo (-0.6V) presenta mayor concentración de vacantes de zinc y menor concentración de vacantes de oxígeno que las películas obtenidas a potenciales más negativos.

A continuación se van a analizar los espectros de XANES y EXAFS para dos películas obtenidas en la misma disolución, en este caso nitrato. Una de las películas ha sido electrodepositada a potencial constante y la otra a potencial pulsado. En la figura 3.35 se muestran los espectros de XANES para dos películas de ZnO obtenidas en la disolución de nitrato al mismo potencial de reducción, pero una de ellas obtenida a potencial constante y la otra a potencial pulsado.

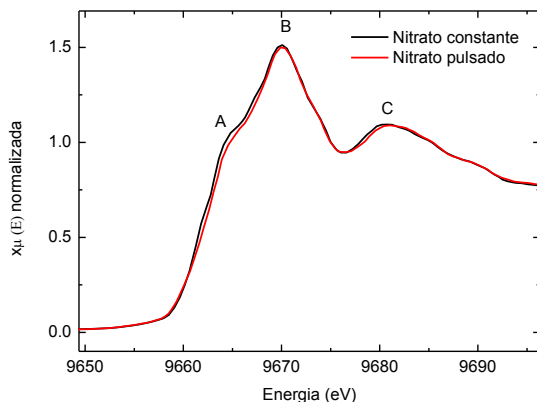


Figura 3.35. Espectro XANES de dos películas de ZnO obtenidas en la disolución de nitrato: (negro) potencial constante y (rojo) potencial pulsado.

En los espectros de XANES se puede observar que la película electrodepositada a potencial constante está menos desplazada hacia la derecha, por lo que está menos oxidada que la obtenida a potencial pulsado. El pico B es bastante parecido en ambos casos, aunque es ligeramente menos intenso en la película obtenida a potencial pulsado por lo que esta película tiene menor concentración de vacantes de zinc. En la figura 3.36 se muestran los ajustes de EXAFS en el espacio k.

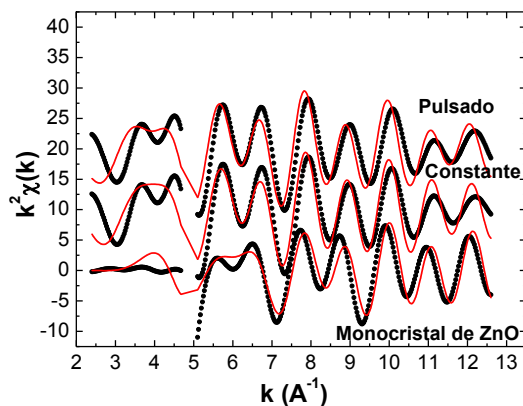


Figura 3.36. Ajustes EXAFS en el espacio k. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente.

En la gráfica anterior se puede observar que los ajustes de EXAFS experimentales de las películas de ZnO obtenidas en la disolución de nitrato a potencial constante y pulsado se ajustan bastante bien a los datos calculados.

En la figura 3.37 se muestran los ajustes de EXAFS en el espacio R.

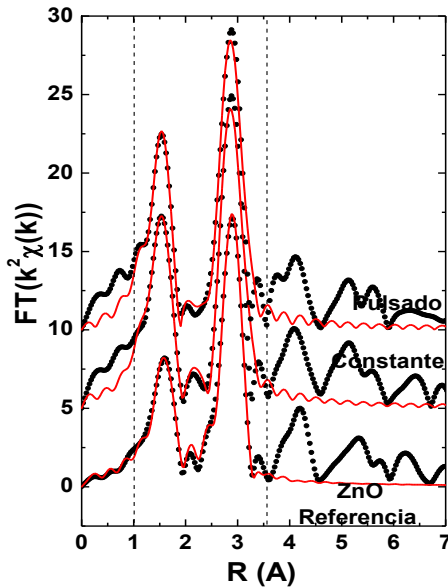


Figura 3.37. Ajustes EXAFS en el espacio R. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales respectivamente.

De la gráfica anterior se puede deducir que la población relativa de la capa de Zn-O respecto a la capa de Zn-Zn es mayor para las películas obtenidas en la disolución de nitrato que en el monocristal de ZnO. Indicando que las películas obtenidas tienen mayor oxidación relativa que la muestra de referencia. La población relativa de la capa de Zn-O respecto a la capa de Zn-Zn para las películas obtenidas a potencial constante y pulsado es prácticamente igual en ambas.

En la tabla 3.VII se muestran los parámetros de dispersión obtenidos con el software FEFF. Los números entre paréntesis son los errores.

Tabla 3.VII. Parámetros de ajuste de los espectros de EXAFS (distancia de enlace R, número medio de vecinos N, factor Debye-Waller DW, factor de corrección de energía ΔE_0 , factor de corrección de R corR.

	Enlaces	Distan- cia de enlace, R (Å)	Número medio de vecinos, N	Factor de Debye- Waller, DW	Factor de correc- ción de energía, ΔE_0	Factor de correc- ción de R, corR
ZnO Mono- cristal referencia	Zn-O(1)	1.961 ± 0.010	6.59 ± 0.06	1.786 · 10 ⁻³ ± 0.011 · 10 ⁻³	4.972	0.0921
	Zn-O(2)	2.028 ± 0.009				
	Zn-Zn(1)	3.142 ± 0.004	24.15 ± 0.18	2.721 · 10 ⁻³ ± 0.010 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.227 ± 0.009				
Nitrato constante	Zn-O(1)	1.952 ± 0.005	8.58 ± 0.10	0.701 · 10 ⁻³ ± 0.006 · 10 ⁻³	1.263	0.1195
	Zn-O(2)	2.031 ± 0.007				
	Zn-Zn(1)	3.148 ± 0.006	24.85 ± 0.11	1.737 · 10 ⁻³ ± 0.009 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.229 ± 0.010				
Nitrato pulsado	Zn-O(1)	1.951 ± 0.007	7.84 ± 0.17	0.648 · 10 ⁻³ ± 0.009 · 10 ⁻³	0.653	0.122
	Zn-O(2)	2.007 ± 0.005				

	Zn-Zn(1)	3.129 ± 0.009	25.43 ± 0.16	1.949 · 10 ⁻³ ± 0.011 · 10 ⁻³		
	Zn-Zn(2)	3.228 ± 0.010				

En la tabla anterior se puede observar que el factor de Debye-Waller (DW) tanto para las capas de Zn-O como para las de Zn-Zn es menor para las películas obtenidas en la disolución de nitrato que para la muestra de referencia, indicando que las películas tienen mayor grado de cristalinidad u orden cristalino. Comparando las películas obtenidas a potencial constante y pulsado, se puede decir que el factor de Debye-Waller para la capa de Zn-O es bastante parecido en las dos películas. Sin embargo, este factor es menor para la capa de Zn-Zn en la película obtenida a potencial constante indicando que tiene mayor orden cristalino que la película obtenida a potencial pulsado. El número medio de primeros vecinos de oxígeno y zinc es mayor para el caso de potencial constante. Esto significa que la película obtenida a potencial pulsado tiene déficit de oxígeno y por tanto mayor concentración de vacantes de oxígeno respecto a la obtenida a potencial constante.

En la tabla 3.VIII se muestran los parámetros de red para la muestra patrón y las películas obtenidas a potencial constante y pulsado.

Tabla 3.VIII. Parámetros de red (a , c , u y c/a) obtenidos a partir de los ajuste de los espectros de EXAFS.

	a (Å)	c (Å)	u	c/a
ZnO				
Monocristal referencia	3.227 ± 0.009	5.060 ± 0.012	0.388 ± 0.018	1.568
Nitrato Constante	3.229 ± 0.010	5.073 ± 0.014	0.385 ± 0.017	1.571
Nitrato Pulsada	3.228 ± 0.010	5.027 ± 0.014	0.388 ± 0.018	1.557

Comparando las películas obtenidas en la disolución de nitrato utilizadas se puede destacar un ligero decrecimiento en el parámetro de red c para el caso de la muestra de ZnO obtenida a potencial pulsado. El parámetro a es bastante parecido para todos los casos. La relación entre ambos parámetros (c/a) es más parecida a la muestra de referencia para la película obtenida a potencial constante que a potencial pulsado. La película a potencial constante presenta prácticamente el mismo valor en el parámetro u que la muestra de referencia. Sin embargo, la película obtenida a potencial constante tiene un parámetro u menor.

En conclusión, la película obtenida a potencial constante tiene mayor concentración de vacantes de zinc y menor concentración de vacantes de oxígeno respecto a la película obtenida a potencial pulsado.

3.4.7 Microscopía de fuerza de sonda Kelvin

Dado que se han conseguido películas de ZnO altamente orientadas, muy planas y con menos defectos, éstas se han estudiado mediante microscopía de fuerza de sonda Kelvin (KPFM). Esto se hizo con un doble propósito: confirmar si la superficie perpendicular al *eje c* del ZnO está positivamente cargada y por tanto los iones $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ se van a adsorber preferentemente sobre esta superficie, y estudiar cómo se produce la conducción eléctrica en las películas electrodepositadas.

La película se despegó del sustrato conductor mediante un proceso con isopropanol y acetona, y se pegó con crystalbondTM en un porta muestras de vidrio, de modo que la parte que está en contacto con el sustrato de oro es la superficie en estudio. Se realizó una litografía por haz de electrones para poner dos contactos de Au sobre la superficie de la película tal y como se indica en la figura 3.38. Los contactos de Au están separados 150 μm por ser ésta la distancia óptima para la diferencia de potencial que estimamos que se iba a producir. Se depositaron

150 nm de Au mediante evaporación por haz de electrones. Estos contactos de Au se conectaron con pintura de plata a dos hilos de cobre.

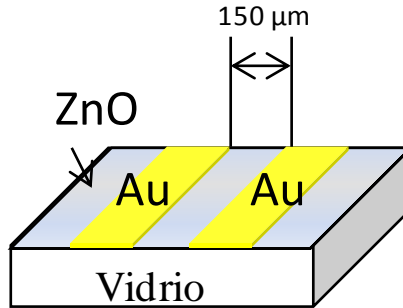


Figura 3.38. Esquema de la película de ZnO sobre el sustrato de vidrio con los dos contacto de Au definidos mediante litografía por haz de electrones en la parte superior de la película.

Una vez colocados los contactos de Au, se realizaron medidas utilizando la técnica de microscopía de fuerza de sonda Kelvin (KPFM) en un microscopio de fuerzas atómicas (AFM). Las puntas utilizadas para estas medidas fueron puntas conductoras de Si de Nanosensors®, las cuales habían sido modificadas con nanoclusters metálicos (Au) de 2-3 nm⁵⁷⁻⁵⁸ por la empresa Next-Tip. Estas puntas son más delgadas y más duraderas, mejorando la resolución espacial de las imágenes del potencial superficial que las puntas convencionales.

KPFM es una herramienta basada en AFM que permite conocer las propiedades eléctricas de los materiales, en concreto sus funciones de trabajo. Mediante KPFM se mide simultáneamente la topografía y la diferencia del potencial de contacto (CPD) entre una muestra y una punta conductora. En este estudio, se ha obtenido la CPD del ZnO aplicando un potencial externo a través de los dos contactos de Au situados en la superficie de la película. Una imagen óptica de la configuración de estos contactos se muestra en la figura 3.39 (a), donde el cuadrado rojo delimita el área aproximada donde se han llevado a cabo las medidas de topografía y medidas eléctricas.

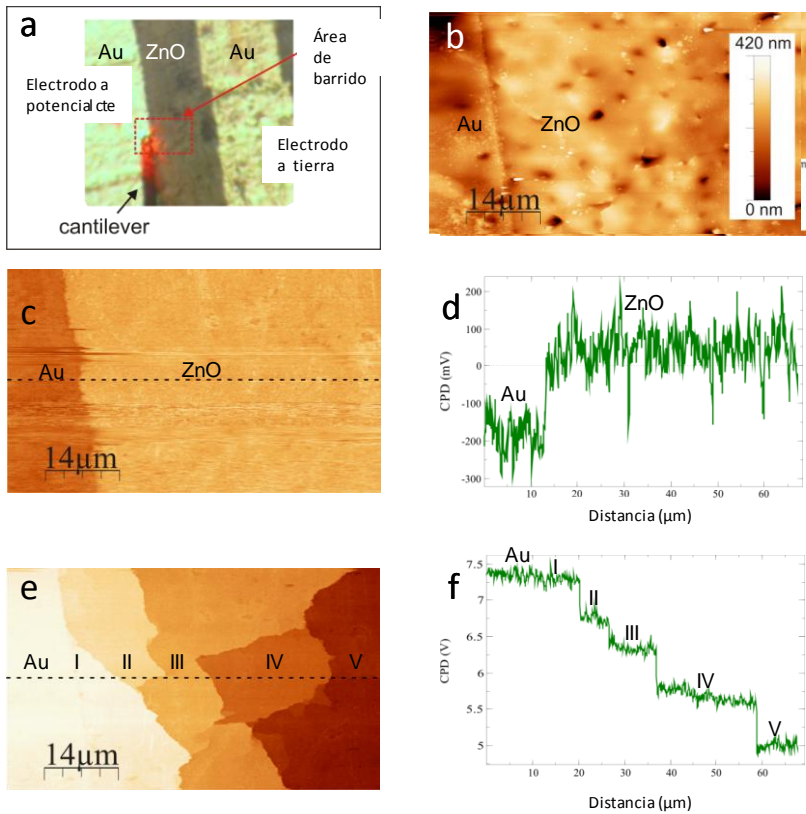


Figura 3.39. (a) Imagen óptica de los contacto de Au depositados sobre el ZnO, (b) topografía e (c) imagen de la diferencia del potencial de contacto en el mismo área cuando no hay potencial aplicado, (d) perfil de la diferencia del potencial de contacto a lo largo de la línea punteada en (c), (e) imagen de la diferencia del potencial de contacto de la parte del electrodo de Au conectado a la fuente de potencial y los granos de ZnO cuando el potencial es de ~ 7.4 V, y (f) perfil de la diferencia del potencial de contacto a lo largo del electrodo de Au y los granos de ZnO (marcados con números romanos) obtenidos de la imagen de la imagen de KPFM en (e). Las medidas de microscopía de fuerza de sonda Kelvin fueron tomadas por la Dra. Silvia Hormeño^{39,58}.

En la figura 3.39 (b) se puede observar la topografía de la película de ZnO, de esta imagen se extrae que la rugosidad (RMS) es de 51 nm. Este valor es un buen valor para películas obtenidas mediante deposición electroquímica sin el uso de aditivos. Se han adquirido simultáneamente las imágenes de la topografía y del potencial superficial cuando el potencial aplicado entre los electrodos era de 0 V (ver figura 3.39 (c) y (d), respectivamente). En la figura 3.39 (c), cuando no hay potencial aplicado y la superficie se conecta a tierra, se observa una diferencia de potencial de contacto entre el electrodo de Au y el ZnO de + 0.3 V (figura 3.39 (d)). Este potencial es positivo respecto a tierra, lo cual significa que la superficie del ZnO perpendicular al *eje c* de la estructura del ZnO está positivamente cargada.

Con el fin de determinar cómo conduce la película de ZnO se aplicaron diferentes potenciales entre los dos electrodos de Au (2.0 V, 4.0 V y 7.4 V). Para cada potencial aplicado se observó que no se observó mucho cambio de color entre el contacto de Au y el primer grano de ZnO, indicando el buen contacto eléctrico entre ambos. Sin embargo, se observaron variaciones en color entre diferentes granos de ZnO. Si bien el color se mantiene constante dentro cada grano. En la figura 3.39 (e) y (f) se puede observar el resultado obtenido cuando la diferencia de potencial entre los dos electrodos es de 7.4 V (se obtuvieron resultados similares para 2.0 V y 4.0 V, pero no se muestran las imágenes). Un buen método para cuantificar el potencial que cae entre los electrodos de oro consiste en obtener el perfil de la diferencia de potencial de contacto (ver figura 3.39 (f), el cual representa la caída a lo largo de la línea de puntos de la figura 3.39 (e), de izquierda a derecha, comenzando con el electrodo al cual se le está aplicando un potencial de 7.4 V. Se puede observar que el potencial no cae significativamente en la frontera entre el Au y el primer grano de ZnO (región I), sino que presenta el mismo potencial superficial que el Au. Para el resto de granos del ZnO, el potencial superficial cae en escalones, decreciendo significativamente (~ 0.5 V) entre los granos de ZnO. Mientras que una disminución de sólo ~ 0.1 V

tiene lugar dentro de cada grano de ZnO. Es decir, la caída de voltaje es 5 veces superior en las fronteras de grano que dentro de los mismos.

A partir de las medidas de KPFM, se puede concluir que la película electrodepositada a potencial pulsado de - 0.5 V y + 0.9 V *vs.* Ag/AgCl presenta un transporte eléctrico en el plano. Este transporte eléctrico se ve influenciado por las fronteras de grano que suponen una barrera de potencial, debido posiblemente a que existan cargas de superficie atrapadas en las mismas.

3.5 Medidas termoelectricas

Debido a que el ZnO es un buen termoelectrico a altas temperaturas, se han estudiado sus propiedades termoelectricas, coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica, en las mejores películas obtenidas en este capítulo. Estas condiciones se recogen en la tabla 3.IX.

Tabla 3.IX. Condiciones de electrodeposición de las películas de ZnO obtenidos para la medidas termoelectricas.

Disolución	Potencial	Tiempo	Espesor
Nitrato	- 0.6 V	3600 s	410 nm
Peróxido	- 0.3 V	5400 s	635 nm
Nitrato	-0.6 V/2s y + 0.9 V/1 s	3600 s	425 nm

Todas las películas están fuertemente orientadas a lo largo del *eje c* del ZnO perpendicular al sustrato como puede observarse en los difractogramas de rayos X (figura 3.40).

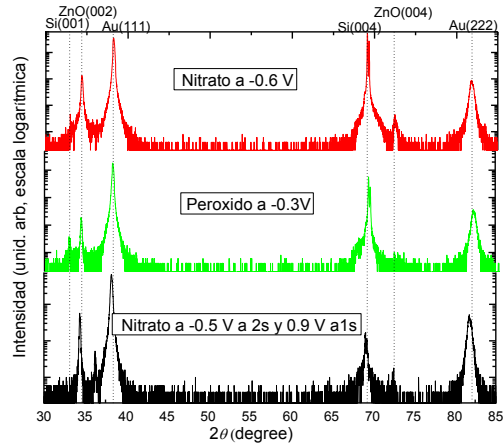


Figura 3.40. Patrón de difracción de rayos X (en escala logarítmica) vs. 2θ de las películas de ZnO obtenidas sobre un sustrato de Au sobre Si: mediante electrodeposición pulsada en la disolución de nitrato a un potencial de reducción de -0.6 V, a electrodeposición constante en la disolución de nitrato a -0.6 V y en la disolución de peróxido a -0.3 V a 80°C .

En la figura 3.41 se muestran las imágenes de AFM y el análisis de rugosidad de las películas en estudio.

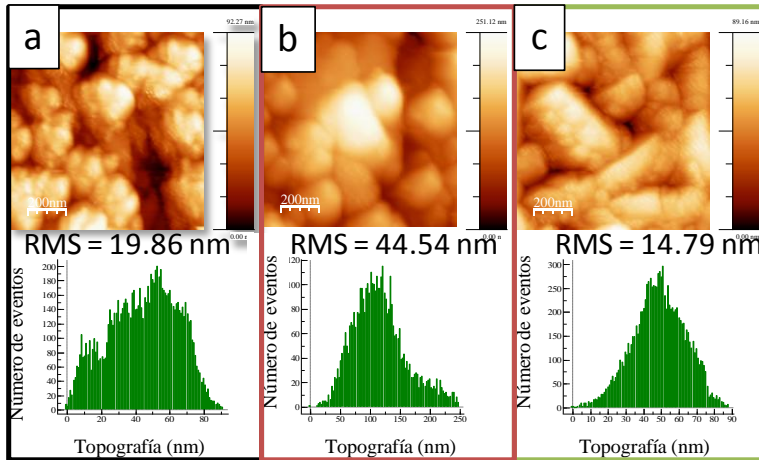


Figura 3.41. Imágenes de microscopía de fuerzas atómicas de las películas electrodepositadas (a) en la disolución de nitrato a un potencial constante de -0.6 V y en la parte inferior el análisis de rugosidad; (b) en la disolución de peróxido a un potencial constante de -0.3 V y en la parte inferior el análisis de rugosidad; y (c) en la disolución de nitrato a potencial pulsado, siendo el potencial de reducción -0.6 V y el de oxidación $+0.9$ V y en la parte inferior el análisis de rugosidad.

En la figura anterior se puede observar que en los tres casos la superficie está compuesta por granos. El tamaño de grano es de 250-350 nm, 200 nm y 200-250 nm para la película de ZnO electrodepositada en la disolución de nitrato a potencial pulsado, a potencial constante y en la disolución de peróxido, respectivamente. Las rugosidades medias son de 19.86, 44.54, y 14.79 nm para las películas obtenidas a potencial constante en la disolución de nitrato, peróxido, y en la disolución de nitrato a potencial pulsado, respectivamente.

Las medidas termoelectricas, resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck, se presentan en las figuras 3.42 y 3.43. En primer lugar se han medido las películas sobre el sustrato de oro, por lo que estas medidas son simplemente cualitativas. Y en segundo lugar se ha intentado medir las propiedades termoelectricas una vez despegada la película del sustrato conductor y transferida a un sustrato no conductor (ver apartado 2.2.12 del capítulo 2), pero la conductividad eléctrica de la película no era lo suficientemente alta para llevar a cabo estas medidas dado que en el proceso de despegado la película se craquea. Por tanto, no se han podido realizar medidas cuantitativas sino cualitativas por el sustrato de Au.

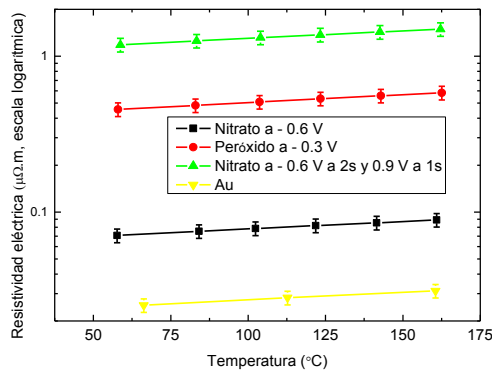


Figura 3.42. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas electrodepositadas en la disolución de nitrato a potencial pulsado - 0.6 V (negro y cuadrados); en la disolución de nitrato a potencial constante - 0.6 V (rojo y círculos); en la disolución de peróxido a potencial constante - 0.3 V (verde y triángulos) y el sustrato de Au (amarillo y con triángulos invertidos)

Se puede observar que la resistividad eléctrica aumenta ligeramente con la temperatura para todas las muestras analizadas. Este comportamiento es típico de los metales, y en este caso se observa debido al Au que hay debajo de la muestra. La mayor resistividad se ha observado para la película crecida en la disolución de nitrato pulsando el potencial. El valor de la resistividad eléctrica en este caso es de $1.50 \mu\Omega\cdot\text{m}$. Sin embargo, para la película obtenida en la disolución de nitrato a potencial constante la resistividad eléctrica es de $0.09 \mu\Omega\cdot\text{m}$, más parecida a la del sustrato de Au.

A continuación se muestran los valores del coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las muestras anteriormente estudiadas.

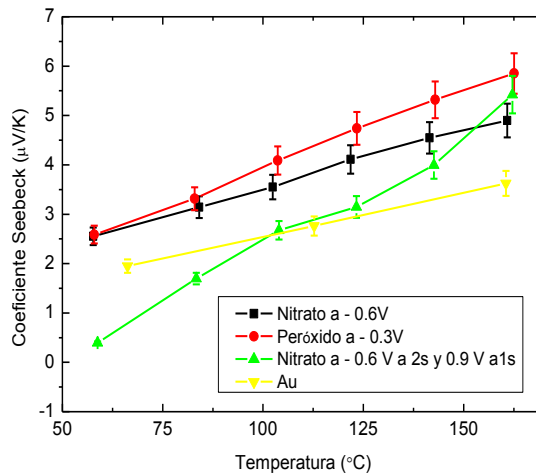


Figura 3.43. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas electrodepositadas en la disolución de nitrato a potencial pulsado, siendo el potencial de reducción -0.6 V y el de oxidación $+0.9 \text{ V}$ (negro y cuadrados); en la disolución de nitrato a un potencial constante de -0.6 V (rojo y círculos); en la disolución de peróxido a un potencial constante de -0.3 V (verde y triángulos) y el sustrato de Au (amarillo y con triángulos invertidos)

Como se observa en la 3.43, el coeficiente Seebeck, al igual que la resistividad eléctrica aumenta con la temperatura. Los mayores valores se encuentran en torno a 160 °C. El mayor coeficiente Seebeck es el medido para la película crecida en la disolución de peróxido, 5.86 $\mu\text{V/K}$. Y entre las películas crecidas en la disolución de nitrato, el mayor Seebeck es encontrado cuando pulsamos el potencial, 5.44 $\mu\text{V/K}$ frente a 4.90 $\mu\text{V/K}$.

Debido a la imposibilidad de obtener las películas despegadas del sustrato con buena calidad, el factor de potencia de las mismas no ha podido ser calculado cuantitativamente.

3.6 Conclusiones parciales

En la primera parte del capítulo se ha realizado un estudio comparativo de películas de ZnO crecidas por electrodeposición a potencial constante en dos disoluciones diferentes (nitrato y peróxido).

Mediante fotoluminiscencia se ha encontrado que las *emisiones verde y amarilla* se deben a transiciones desde OH^- a vacantes de zinc (V_{Zn}^-) y oxígeno intersticial (O_i^0), respectivamente. La *emisión naranja-roja* se debe probablemente a transiciones desde la banda de conducción a O_i^{-2-} y $\text{O}_{\text{Zn}}^{0/-}$ y la *emisión infrarroja* se debe a una transición desde O_i^{-2-} and $\text{O}_{\text{Zn}}^{0/-}$ a la banda de valencia. A partir de estas conclusiones se ha desarrollado un modelo de fotoluminiscencia que puede ser aplicado a películas de ZnO obtenidas a partir de entornos en los que la presencia de OH^- inicie la formación de ZnO.

Mediante medidas de espectroscopía de absorción de rayos X, se puede concluir que la disolución de nitrato proporciona películas de ZnO con mayor orden cristalino que la de peróxido. La película obtenida en la disolución de nitrato presenta ligeramente menor concentración de vacantes de zinc y

vacantes de oxígeno que la película obtenida en la disolución de peróxido.

En la segunda parte del capítulo se han crecido películas mediante electrodeposición pulsada para optimizar la presencia de OH⁻ en las películas. Se han obtenido diferentes morfologías y se ha planteado un modelo para explicar el mecanismo de crecimiento que tiene lugar, el cual está relacionado con la relación entre OH⁻ y Zn²⁺, es decir con el pH en la superficie del electrodo y la eficiencia de Faraday del proceso dependiendo del potencial aplicado.

Mediante espectroscopía de absorción de rayos X se ha observado que la película obtenida al potencial menos negativo (-0.6V) presenta mayor concentración de vacantes de zinc y menor concentración de vacantes de oxígeno que las películas obtenidas a potenciales más negativos.

Se ha comprobado que la superficie perpendicular al *eje c* de la estructura del ZnO está cargada positivamente mediante microscopía de fuerza de sonda Kelvin (KPFM). Se ha estudiado la conducción eléctrica en películas de ZnO, lo cual es una cuestión abierta en este semiconductor. Se ha observado que la conducción eléctrica es muy diferente dentro de los granos individuales y en las fronteras entre ellos. Estos granos parecen ser paralelos al sustrato lo cual es menos común en películas obtenidas mediante electrodeposición, los cuales generalmente son perpendiculares al sustrato, es decir paralelos al eje *c* del ZnO.

3.7 Trabajo futuro

Debido a la necesidad de mejorar las propiedades termoeléctricas de las películas de ZnO electrodepositadas, es decir, resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck, como trabajo futuro se plantea dopar este óxido semiconductor con aluminio

59-60

3.8 Bibliografía

1. Peulon, S.; Lincot, D., Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, 145, (3), 864-874.
2. Peulon, S.; Lincot, D., Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials* **1996**, 8, (2), 166-170.
3. Izaki, M.; Omi, T., Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters* **1996**, 68, (17), 2439-2440.
4. Pauporté, T.; Lincot, D., Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II--Mechanistic aspects. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 517, (1-2), 54-62.
5. T. Pauporté, D. L., *Journal Electrochemical Society* **2001**, 148, (4), C310.
6. Manzano, C. V.; Alegre, D.; Caballero-Calero, O.; Alen, B.; Martin-Gonzalez, M. S., Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films. *Journal of Applied Physics* **2011**, 110, (4), 043538-8.
7. Pourbaix, M. J. N., In Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, New York. *In Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, New York* **1966**.
8. Mahalingam, T.; John, V. S.; Raja, M.; Su, Y. K.; Sebastian, P. J., Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 88, (2), 227-235.
9. M.Lai, D. J. R., *Chemistry of Materials* **2005**, 18, (2233).
10. Karuppuchamy, S.; Nonomura, K.; Yoshida, T.; Sugiura, T.; Minoura, H., Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics* **2002**, 151, (1-4), 19-27.
11. X. Han, R. L., W. Chem, Z. Xu, *Thin Solid Films* **2008**, 516, (4025).
12. Ren, T.; Baker, H. R.; Poduska, K. M., Optical absorption edge shifts in electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films* **2007**, 515, (20-21), 7976-7983.

13. Yoshida, T.; Komatsu, D.; Shimokawa, N.; Minoura, H., Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films* **2004**, 451-452, 166-169.
14. Beverskog, B.; Puigdomenech, I., Revised pourbaix diagrams for zinc at 25–300 °C. *Corrosion Science* **1997**, 39, (1), 107-114.
15. Yu, J.; Kupferle, M., Impact of Cathode Conditions on Coupled Electrochemical Treatment of Nitrate Brine Concentrates. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* **2009**, 9, (3), 245-251.
16. Djurišić, A. B.; Leung, Y. H., Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Small* **2006**, 2, 944-961.
17. Djurišić, A. B.; Leung, Y. H., Optical Properties of ZnO Nanostructures. In WILEY-VCH Verlag: 2006; Vol. 2, pp 944-961.
18. Janotti, A.; Van de Walle, C. G., Native point defects in ZnO. *Physical Review B* **2007**, 76, (16), 165202.
19. Xu, P. S.; Sun, Y. M.; Shi, C. S.; Xu, F. Q.; Pan, H. B., The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 199, 286-290.
20. Lima, S. A. M.; Sigoli, F. A.; Jafelicci Jr, M.; Davolos, M. R., Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, 3, (7), 749-754.
21. Lin, B.; Fu, Z.; Jia, Y.; Liao, G., Defect Photoluminescence of Undoping ZnO Films and Its Dependence on Annealing Conditions. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148, (3), G110-G113.
22. Lavrov, E. V. W., J. Börrnert, F., Van de Walle, Chris G., Helbig, R., Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy. *Physical Review B* **2002**, 66, (16), 165205.
23. Lavrov, E. V.; Börrnert, F.; Weber, J., Photoconductivity and infrared absorption study of hydrogen-related shallow donors in ZnO. *Physical Review B* **2005**, 72, (8), 085212.
24. Reynolds, D. C.; Look, D. C.; Jogai, B.; Morkoç, H., Similarities in the bandedge and deep-centre photoluminescence mechanisms of ZnO and GaN. *Solid State Communications* **1997**, 101, (9), 643-646.
25. Reynolds, D. C.; Look, D. C.; Jogai, B.; Van Nostrand, J. E.; Jones, R.; Jenny, J., Source of the yellow luminescence band in GaN grown by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO. *Solid State Communications* **1998**, 106, (10), 701-704.

26. Kohan, A. F.; Ceder, G.; Morgan, D.; Van de Walle, C. G., First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B* **2000**, 61, (22), 15019-15027.
27. J.C. Simpson, J. F. C., *Journal Applied Physics* **1998**, 63, (1781).
28. Kuriyama, K.; Ooi, M.; Matsumoto, K.; Kushida, K., Thermally stimulated current studies on deep levels in hydrothermally grown single crystal ZnO bulk. *Applied Physics Letters* **2006**, 89, (24), 242113.
29. Cizek, J.; Zaludova, N.; Vlach, M.; Danis, S.; Kuriplach, J.; Prochazka, I.; Brauer, G.; Anwand, W.; Grambole, D.; Skorupa, W.; Gemma, R.; Kirchheim, R.; Pundt, A., Defect studies of ZnO single crystals electrochemically doped with hydrogen. *Journal of Applied Physics* **2008**, 103, (5), 053508.
30. Brauer, G.; Kuriplach, J.; Cizek, J.; Anwand, W.; Melikhova, O.; Prochazka, I.; Skorupa, W., Positron lifetimes in ZnO single crystals. *Vacuum* **2007**, 81, (10), 1314-1317.
31. Yang, Y.; Yan, H.; Fu, Z.; Yang, B.; Xia, L.; Xu, Y.; Zuo, J.; Li, F., Photoluminescence and Raman studies of electrochemically as-grown and annealed ZnO films. *Solid State Communications* **2006**, 138, (10-11), 521-525.
32. Studenikin, S. A.; Golego, N.; Codivera, M., Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics* **1998**, 84, (4), 2287-2294.
33. Djuricic, A. B.; Leung, Y. H.; Tam, K. H.; Ding, L.; Ge, W. K.; Chen, H. Y.; Gwo, S., Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. *Applied Physics Letters* **2006**, 88, (10), 103107.
34. Simpson, J. C.; Cordaro, J. F., Characterization of deep levels in zinc oxide. *Journal of Applied Physics* **1988**, 63, (5), 1781-1783.
35. Haug, J.; Chassé, A.; Dubiel, M.; Eisenschmidt, C.; Khalid, M.; Esquinazi, P., Characterization of lattice defects by x-ray absorption spectroscopy at the Zn K-edge in ferromagnetic, pure ZnO films. *Journal of Applied Physics* **2011**, 110, (6), -.
36. Klementev, K. V., Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2001**, 34, (2), 209.
37. www.feffproject.org/feffproject-feff.html.
38. Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L., Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. *Acta Crystallographica Section B* **1969**, 25, (7), 1233-1236.

39. Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Hormeño, S.; Penedo, M.; Luna, M.; Martín-González, M. S., ZnO Morphology Control by Pulsed Electrodeposition. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 117, (3), 1502-1508.
40. Calleja, J. M.; Cardona, M., Resonant Raman scattering in ZnO. *Physical Review B* **1977**, 16, (8), 3753-3761.
41. Alim, K. A.; Fonoberov, V. A.; Shamsa, M.; Balandin, A. A., Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, (12), 124313.
42. Xiaoyun, T.; Wei, Y.; Li, Z.; Yanhua, W.; Wei, G.; Guangsheng, F. In *Raman scattering characteristics of Mn-doped ZnO films*, Electronics and Optoelectronics (ICEOE), 2011 International Conference on, 29-31 July 2011, 2011; 2011; pp V3-195-V3-198.
43. Arguello, C. A.; Rousseau, D. L.; Porto, S. P. S., First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. *Physical Review* **1969**, 181, (3), 1351-1363.
44. Huang, Y.; Liu, M.; Li, Z.; Zeng, Y.; Liu, S., Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol-gel process. *Materials Science and Engineering: B* **2003**, 97, (2), 111-116.
45. Laurent, K.; Wang, B. Q.; Yu, D. P.; Leprince-Wang, Y., Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films* **2008**, 517, (2), 617-621.
46. Šćepanović, M.; Grujić-Brojčan, M.; Vojisavljević, K.; Bernik, S.; Srećković, T., Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, 41, (9), 914-921.
47. Rubio-Marcos, F.; Manzano, C. V.; Reinoso, J. J.; Lorite, I.; Romero, J. J.; Fernández, J. F.; Martín-González, M. S., Modification of optical properties in ZnO particles by surface deposition and anchoring of NiO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509, (6), 2891-2896.
48. Cuscó, R.; Alarcón-Uladó, E.; Ibáñez, J.; Artús, L.; Jiménez, J.; Wang, B.; Callahan, M. J., Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physical Review B* **2007**, 75, (16), 165202.
49. Lee, Y.-C.; Hu, S.-Y.; Water, W.; Huang, Y.-S.; Yang, M.-D.; Shen, J.-L.; Tiong, K.-K.; Huang, C.-C., Improved optical and structural properties of ZnO thin films by rapid thermal annealing. *Solid State Communications* **2007**, 143, (4-5), 250-254.
50. Erhart, P.; Klein, A.; Albe, K., First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Physical Review B* **2005**, 72, (8), 085213.

51. Tena-Zaera, R.; Elias, J.; Lévy-Clément, C.; Bekeny, C.; Voss, T.; Mora-Seró, I. n.; Bisquert, J., Influence of the Potassium Chloride Concentration on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO Nanowire Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (42), 16318-16323.
52. Lee, Y.-J.; Sounart, T. L.; Liu, J.; Spoerke, E. D.; McKenzie, B. B.; Hsu, J. W. P.; Voigt, J. A., Tunable Arrays of ZnO Nanorods and Nanoneedles via Seed Layer and Solution Chemistry. *Crystal Growth & Design* **2008**, 8, (6), 2036-2040.
53. Zhang, S.; Yao, S.; Li, J.; Zhao, L.; Wang, J.; Boughton, R. I., Growth habit control of ZnO single crystals in molten hydrous alkali solutions. *Journal of Crystal Growth* **2011**, 336, (1), 56-59.
54. I.Puigdomenech *Windows software for the graphical presentation of chemical speciation*, 2000.
55. Xu, S.; Wang, Z., One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research* **2011**, 4, (11), 1013-1098.
56. Jae Min Jang, S. H. Y., Seung Kyu Choi, Jeong A Kim, Woo Gwang Jung, Synthesis of ZnO flower-like nanostructures on GaN epitaxial layer by hydrothermal process. *Solid state phenomena* **2007**, 124-126, 555-558.
57. Díaz, M.; García García, R.; Huttel, Y.; Martínez, L.; Román, E. H.; Tello Ruiz, M., Aspect-ratio and lateral-resolution enhancement in force microscopy by attaching nanoclusters generated by an ion cluster source at the end of a silicon tip. **2011**.
58. Hormeño, S.; Penedo, M.; Manzano, C. V.; Luna, M., Gold nanoparticle coated silicon tips for Kelvin probe force microscopy in air. *Nanotechnology* **2013**, 24, (39).
59. Tanaka, Y.; Ifuku, T.; Tsuchida, K.; Kato, A., Thermoelectric properties of ZnO-based materials. In *Journal of Materials Science Letters*, Springer Netherlands: 1997; Vol. 16, pp 155-157.
60. Ohtaki, M.; Araki, K.; Yamamoto, K., High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics. *Journal of Electronic Materials* **2009**, 38, (7), 1234-1238.

Capítulo 4

Optimización Bi_2Te_3

En este capítulo se van a optimizar diferentes parámetros de la electrodeposición de telururo de bismuto (Bi_2Te_3). Se va a estudiar la fabricación, caracterización a nivel estructural, composicional, morfológico y las propiedades termoeléctricas de películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante y electrodeposición pulsada.

4.1 Introducción

En el caso de los dispositivos termoelectricos que trabajan a temperatura ambiente, el principal candidato es el telururo de bismuto (Bi_2Te_3). Este semiconductor es el material termoelectrico más eficiente a temperatura ambiente debido a las buenas propiedades termoelectricas del material en volumen.

El telururo de bismuto es un semiconductor con un ancho de banda prohibido de energía pequeño de 0.15 eV^1 , tiene una estructura romboédrica y pertenece al grupo espacial R-3m, con cinco átomos por celda unidad primitiva. Como se muestra la estructura cristalográfica, en la figura 4.1, a lo largo del *eje c* se pueden observar cinco capas atómicas que se repiten: Te (1)- Bi- Te (2)- Bi- Te (1). Los enlaces entre las capas de Bi y Te son fuertes, y los enlaces Te-Te entre quintuples son de tipo van der Waals (débiles). Los enlaces Te (1)- Bi son covalentes, mientras que los enlaces Te (2)- Bi son covalentes o parcialmente iónicos².

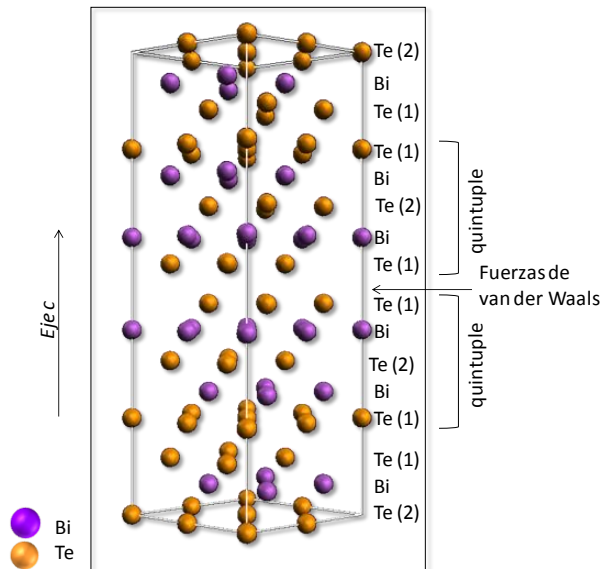


Figura 4.1. Esquema de la estructura cristalina del telururo de bismuto.

Debido a su anisotropía transversal, tanto la conductividad eléctrica como la térmica son diferentes dependiendo de la orientación cristalográfica. Sin embargo, el coeficiente Seebeck es isótropo. En la tabla que se muestra a continuación se observan las propiedades termoeléctricas: coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica, y conductividad térmica de monocristales de telururo de bismuto en volumen:

Tabla 4.I. Propiedades de transporte del Bi_2Te_3 obtenidas a temperatura ambiente según la dirección en la que se mide ³.

	Experimentales	
	$\perp c$	$\parallel c$
$\sigma (\mu\Omega \cdot \text{m})^{-1}$	0.10	0.02
$S (\mu\text{V}/\text{K})$	- 240	- 240
$\kappa (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$	2.20	1.00
zT	0.78	0.31

Como se puede observar en la tabla 4.I, la mayor figura de mérito es obtenida al medir las propiedades de transporte perpendicularmente al *eje c* de la estructura del telururo de bismuto, por lo que para obtener un dispositivo utilizando películas de Bi_2Te_3 lo mejor es que la película este orientada con el *eje c* paralelo al sustrato de la película. Las mejores propiedades termoeléctricas en el telururo de bismuto se observan para gradientes de temperatura desde temperatura ambiente a 100 °C ⁴.

Una de las ventajas de este semiconductor es que, dependiendo de la estequiometría, sus propiedades termoeléctricas varían. Cuando el material es rico en bismuto, el coeficiente Seebeck es positivo, es decir, semiconductor tipo p; y cuando el material es rico en teluro, su coeficiente Seebeck es negativo y es un semiconductor tipo n. Compuestos ternarios basados en Bi_2Te_3 ⁵ como son $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ⁶ y $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ⁷⁻⁸ son los termoeléctricos que se emplean hoy día en los dispositivos comerciales.

Uno de los aspectos más atractivos de este material termoeléctrico es el hecho de que puede ser obtenido mediante una técnica barata como es la deposición electroquímica en modo potencioestático y/o galvanostático. Las primeras películas que se

encuentran en la literatura fueron fabricadas mediante potencial constante ^{5, 9} o corriente constante ¹⁰⁻¹¹. Mediante esta técnica se pueden obtener tanto estructuras bidimensionales (películas) y estructuras unidimensionales (nanohilos).

A continuación se muestran los valores de las propiedades termoeléctricas, conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck, de películas de Bi₂Te₃ obtenidas mediante electrodeposición constante. La figura de mérito (zT) no se muestra debido a que en ninguno de estos trabajos aparece.

Tabla 4.II. Propiedades de transporte de películas de telururo de bismuto obtenidas mediante electrodeposición a potencial constante en condiciones similares a las nuestras.

ρ ($\Omega \cdot m$)	S ($\mu V/K$)	PF ($\mu W/m \cdot K^2$)	Ref.
10.0	- 55.0	310.0	12
22.2	- 70.0	220.0	13
22.2	- 68.0	200.0	14
11.8	- 58.0	250.0	15
9.1	- 73.0	610.0	16 *

*Propiedades termoeléctricas obtenidas a 103 °C en esta tesis.

4.2 Electrodeposición de películas de Bi₂Te₃

Al igual que el caso del ZnO (capítulo 3), la electrodeposición de películas de telururo de bismuto se ha llevado a cabo en un medio de pH ácido, en este caso en un baño de ácido nítrico ^{5, 9}.

A partir del diagrama de Pourbaix (E (V) vs pH) se puede obtener el pH óptimo para disolver tanto el telururo como el bismuto y reducirse para formar Bi₂Te₃. El diagrama de Pourbaix fue calculado en Martín-González *et al.* ⁵ para las siguientes condiciones experimentales: $0.75 \cdot 10^{-2}$ M Bi³⁺, $1 \cdot 10^{-2}$ M HTeO₂⁺, y 1 M HNO₃. Esta disolución es la que utilizaremos tanto en este capítulo como en el capítulo 5. En la figura 4.2 se puede observar el diagrama de Pourbaix:

Para encontrar el rango de potencial apropiado para llevar a cabo la electrodeposición electroquímica, se ha realizado una voltametría cíclica. Debido al interés de observar en primer lugar la reducción del proceso para que éste se produzca sobre la superficie del sustrato y que sea lo más parecido posible a lo que los iones verán al realizar el proceso de electrodeposición, la ciclo voltametría se ha realizado partiendo desde el potencial de circuito abierto (OCP) de la forma (OCP \rightarrow - 1.1 V \rightarrow + 1.0 V \rightarrow OCP). Esta ciclo voltametría es mostrada en la figura 4.3. La velocidad de escaneo fue de 10 mV/s. En la ciclo voltametría, se han marcado con x rojas los potenciales a los que se ha llevado a cabo la electrodeposición a potencial constante.

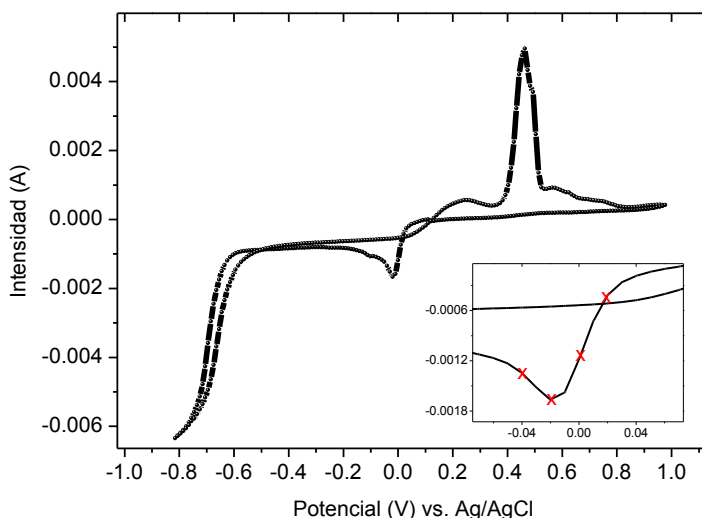
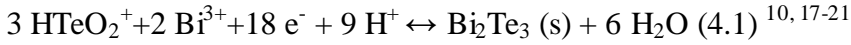
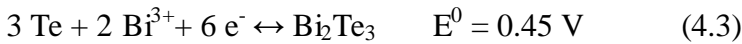
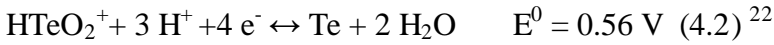


Figura 4.3. Ciclo voltametría de un sustrato de Pt en una disolución acuosa $0.75 \cdot 10^{-2}$ M Bi^{3+} + $1 \cdot 10^{-2}$ M HTeO^{2+} + HNO_3 . Velocidad de barrido: 10 mV/s, electrodo de referencia: Ag/AgCl y el potencial en circuito abierto (OCP) = 0.784 V¹⁶.

Se puede observar un pico de reducción y dos picos de oxidación. El primer pico de reducción observado a - 0.02 V vs Ag/AgCl es debido a la reducción de HTeO^{2+} y Bi^{3+} para formar Bi_2Te_3 . Este proceso tiene lugar según la reacción general:



El mecanismo de reacción viene determinado en un primer paso por la reducción electroquímica de HTeO_2^+ en la superficie del electrodo de trabajo para producir Te según la reacción 4.2. Y en un segundo paso, estos iones reaccionan con los iones bismuto (Bi^{3+}) presentes en la disolución y se forma telururo de bismuto en la superficie del electrodo según las reacciones:



A potenciales más negativos de -0.8 V , observamos la evolución del hidrógeno y a potenciales más positivos de $+1.0 \text{ V}$, encontramos la oxidación del agua.

En la figura 4.4 se muestra un esquema del mecanismo de reacción que tiene lugar en la superficie del electrodo:

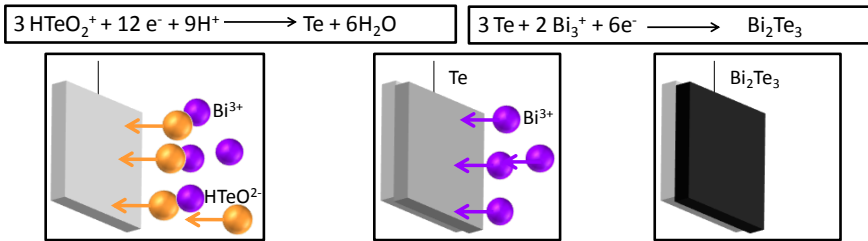


Figura 4.4. Esquema del mecanismo de reacción para la obtención de Bi_2Te_3 mediante deposición electroquímica.

En esta primera parte del capítulo se han obtenido películas de telururo de bismuto a potencial constante. En la segunda parte, se ha estudiado el crecimiento de estas películas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo de encendido y apagado, y distinto tiempo de encendido y apagado. Y en la última parte se han realizado tratamientos térmicos a las películas que presentaban las mejores propiedades termoelectricas.

4.3 Electrodeposición de películas de Bi_2Te_3 mediante potencial constante

Con el fin de obtener películas de telururo de bismuto con la orientación cristalográfica que permite obtener las mejores propiedades termoelectricas, es decir la dirección $[1\ 1\ 0]$, se han aplicado diferentes potenciales alrededor del pico de reducción situado a $-0.02\ \text{V}$ (figura 4.3). Por lo que se crecieron películas a los siguientes potenciales de reducción: $-0.04\ \text{V}$, $-0.02\ \text{V}$, $0.00\ \text{V}$, y $+0.02\ \text{V}$, siendo el tiempo de deposición de una hora en todos los casos. La carga total de las películas se obtuvo a partir de la cronoamperometría de las películas, calculando la integral temporal de la intensidad de corriente. Los valores de las cargas fueron de 12.4 , 10.7 , 9.6 , y $8.2\ \text{C/cm}^2$. La menor carga total fue la obtenida para la película crecida a $+0.02\ \text{V}$, lo cual indica que tiene una menor velocidad de crecimiento.

Mediante perfilometría se han obtenido los valores de los espesores de las películas. En la figura 4.5 se representa la velocidad de crecimiento y la carga en función del potencial aplicado.

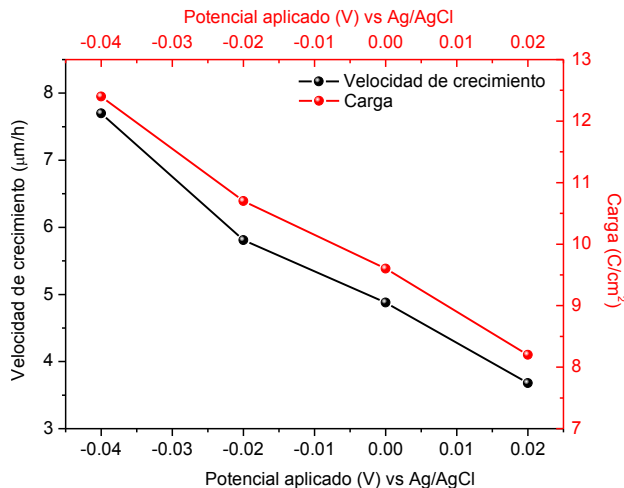


Figura. 4.5. Velocidad de crecimiento en función del potencial aplicado (en negro) para las películas electrodepositadas a potencial constante y su relación con la carga calculada (en rojo).

4.3.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

En la figura 4.6 se muestran los difractogramas de rayos X de las películas de telururo de bismuto obtenidas mediante electrodeposición a potencial constante.

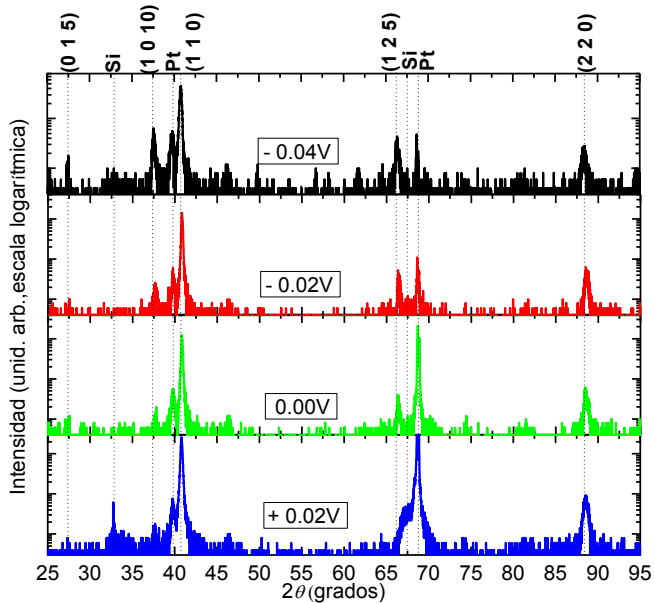


Figura 4.6. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante: - 0.04 V, - 0.02 V, 0.00 V, y + 0.02 V vs. Ag/AgCl durante 1 hora. Figura de la referencia¹⁶.

Se pueden observar los máximos de difracción debidos al sustrato utilizado para la electrodeposición: Pt (JCPDS 004-0802) y Si (JCPDS 271402), y otros máximos que corresponden al Bi_2Te_3 (JCPDS 015-0863). La intensidad del máximo de difracción (1 1 0) (localizado en $2\theta = 41.148^\circ$) es mayor que la intensidad de los otros máximos de difracción observados. El segundo orden de este máximo de difracción es el (2 2 0) (localizado a $2\theta = 89.278^\circ$), y está también presente en todas las películas. Por lo que todas las películas obtenidas presentan una orientación preferencial a lo largo de la dirección [1 1 0].

En el caso de las películas obtenidas a potenciales constantes de - 0.04 V, - 0.02 V, y 0 V, se observan otros máximos de difracción como son (0 1 5), (1 0 10), y (1 2 5). Los máximos de difracción correspondientes al (1 1 0) y (1 0 10) poseen menor intensidad que el máximo de difracción (0 1 5) según la ficha de datos de difracción de rayos X del telururo de bismuto. Las intensidades relativas son del 100 % para el (0 1 5), y del 25 % para el (1 0 10) y (1 1 0). En nuestro caso estas proporciones cambian, observándose la máxima intensidad para el máximo de difracción (1 1 0). De todas las películas obtenidas a potencial constante, la que presenta una orientación preferencial mayor es la obtenida a + 0.02 V, la cual sólo presenta un pequeño máximo de difracción en (1 0 10), y los máximos de difracción (1 1 0) y (2 2 0).

Con el propósito de obtener un valor cuantitativo de cuál es la orientación preferencial, se han calculado los coeficientes de textura de Harris ²³. El coeficiente de textura viene determinado por la siguiente ecuación:

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{(hkl)}^0}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{(hkl)}^0}} \quad (4.4)$$

donde $I_{(hkl)}$ y $I_{(hkl)}^0$ son la intensidad de los máximos de difracción observados en los difractogramas de rayos X experimentales y el valor obtenido en la ficha de datos (JCPDS=15-0863), respectivamente; y N es el número de reflexiones consideradas en el análisis.

La desviación estándar (σ) indica la intensidad de la desviación experimental de XRD y el valor de la ficha de datos JCPDS; y es calculada según la ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (TC_{(hkl)} - 1)^2}{N}} \quad (4.5)$$

En la tabla 4.III se muestran los valores del coeficiente de textura y la desviación estándar de las películas obtenidas mediante electrodeposición a potencial constante. No hemos considerado ni el máximo de difracción (2 2 0) por ser de segundo orden ni el (0 1 5) por estar presente sólo en una de las películas.

Tabla 4.III. Coeficientes textura de Harris y desviaciones estándar de las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante.

Película	(hkl)	Intensidad XRD	Intensidad JCPDS	Coefficiente de textura ($TC_{(hkl)}$)	Desviación estándar (σ)
- 0.04 V	1 0 10	64	25	0.2461	0.7539
	1 1 0	456	25	1.7538	
- 0.02 V	1 0 10	24	25	0.033	0.9669
	1 1 0	1428	25	1.9669	
0.00 V	1 0 10	20	25	0.032	0.9677
	1 1 0	1216	25	1.9676	
+ 0.02 V	1 0 10	16	25	0.0125	0.9627
	1 1 0	2550	25	1.9575	

Se puede observar que para todas las películas obtenidas a potencial constante el coeficiente de textura es mayor para el máximo de difracción (1 1 0) que para el (1 0 10); y es mayor de la unidad en todos los casos para el máximo de difracción (1 1 0), indicando que todas las películas están fuertemente orientadas. El mayor coeficiente de textura es el observado para la película obtenida a + 0.02 V, obteniendo también la mayor desviación estándar. Pero hay que decir que tanto los coeficientes de textura en el máximo de difracción (1 1 0) como las desviaciones estándar son bastante similares en los casos de las cuatro películas crecidas. Por lo que se puede concluir que las películas están orientadas a lo largo de la dirección [1 1 0], con el *eje c* paralelo al sustrato de las películas⁵. La estructura correspondiente a la dirección [1 1 0] es la mostrada en la figura 4.7.

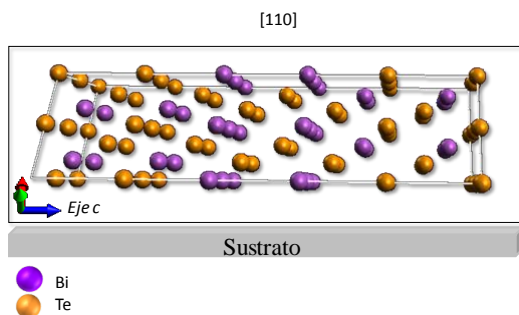


Figura 4.7. Esquema de la estructura cristalina del telururo de bis muto a lo largo de la dirección [1 1 0].

4.3.2 Caracterización morfológica y composicional

En la figura 4.8 se pueden observar las imágenes de microscopía electrónica de barrido para algunas de las películas obtenidas a potencial constante.

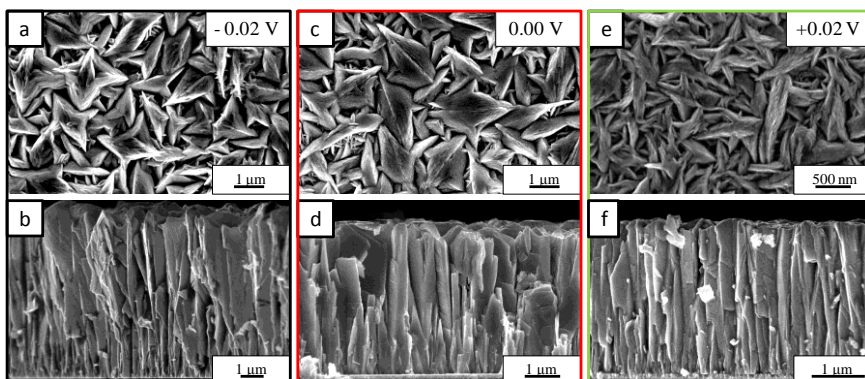


Figura 4.8. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas durante 1 h a potencial constante: (a) vista de la superficie, y (b) sección transversal a - 0.02 V; (c) vista de la superficie, y (d) sección transversal a 0.00 V; (e) vista de la superficie a + 0.02 V; y (f) sección transversal a + 0.02 V. Figura adaptada de la referencia ¹⁶.

Se puede observar que todas ellas presentan una morfología muy parecida. Los tamaños de grano de las películas están en el rango micrométrico. En las secciones transversales, se puede observar que el crecimiento en todas ellas es de tipo columnar, con las columnas paralelas entre sí.

La composición de las películas fue analizada mediante energía dispersiva de rayos X (EDX). Las medidas se realizaron en tres puntos diferentes de la superficie de cada una de las películas en estudio.

Tabla 4.IV. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición a potencial constante.

Película	% atómico de bismuto	% atómico de telurio	Fórmula
- 0.04 V	41 ± 2	59 ± 2	$\text{Bi}_{2,1}\text{Te}_{2,9}$
- 0.02 V	39 ± 2	61 ± 2	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$
0.00 V	39 ± 2	61 ± 2	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$
+ 0.02 V	40 ± 2	60 ± 2	Bi_2Te_3

En la tabla anterior se puede observar que los valores obtenidos para todas las películas están dentro del error experimental de la técnica y son cercanos a la estequiometría buscada (Bi_2Te_3).

4.3.3 Propiedades termoeléctricas

Las propiedades termoeléctricas, resistividad eléctrica (ρ) y coeficiente Seebeck (S), se han medido en las películas de telururo de bismuto después de llevar a cabo un proceso de despegado del sustrato de Pt y de ser transferidas a un vidrio (sustrato no conductor), este procedimiento se describe en el apartado 2.12 del capítulo 2. Este proceso se ha realizado para evitar la influencia del

sustrato conductor (necesario para la electrodeposición) en las medidas de las propiedades termoeléctricas. A pesar de la aparición de grietas en las películas, éstas se han podido medir.

La resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck han sido medidos en función de la temperatura hasta 107 °C. Las figuras 4.9 y 4.11, muestran la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck en función de la temperatura para todas las películas obtenidas mediante electrodeposición a potencial constante, respectivamente. Ambas propiedades termoeléctricas fueron medidas en la dirección del plano de la película.

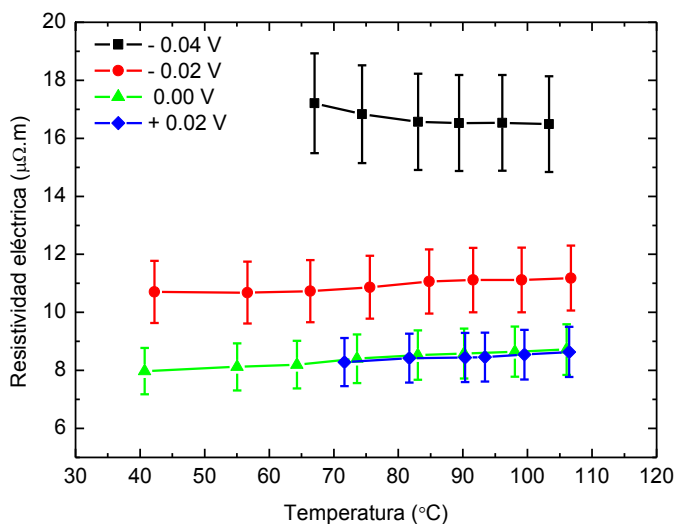


Figura 4.9. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante: - 0.04 V (negro y cuadrados); - 0.02 V (rojo y círculos); 0.00 V (verde y triángulos); y + 0.02 V (azul y rombos).

La mayor resistividad eléctrica, es decir menor conductividad eléctrica, es la observada en la película crecida a un potencial de - 0.04 V. Sin embargo, la resistividad eléctrica para la película obtenida a + 0.02V y la obtenida a 0.00 V es de $9 \mu\Omega\cdot\text{m}$, por lo que presenta una conductividad eléctrica mayor, de $0.11 (\mu\Omega\cdot\text{m})^{-1}$. Estos valores de resistividad eléctrica son similares a los obtenidos en Kim *et al.*¹². Los valores de resistividad eléctrica

reales de las películas obtenidas deben ser menores, puesto que se han detectado pequeñas grietas que aparecen al despegar las películas.

En la figura 4.9 se puede observar que para todas las películas obtenidas la resistividad es prácticamente constante con la temperatura. En la literatura ²⁴ se observa el mismo comportamiento para un rango de temperaturas pequeño (coincidente con el rango medido en nuestro caso) en películas de telururo de bismuto obtenidas mediante evaporación térmica. Esto contrasta con lo que predice la teoría en los semiconductores, en los que la resistividad eléctrica disminuye al aumentar la temperatura. En metales, observamos que la resistividad eléctrica aumenta al aumentar la temperatura. En la figura 4.10, se encuentra que los valores de resistividad eléctrica y por tanto de conductividad eléctrica de las películas obtenidas están en la frontera entre los semiconductores y metales ($10 \mu\Omega \cdot m$). Por lo que no se puede decir que la resistividad eléctrica en nuestro caso tiene un comportamiento típico de un semiconductor ni de un metal. Eso puede ser debido a que el Bi_2Te_3 posee una banda prohibida de energía muy pequeña (0.15 eV).

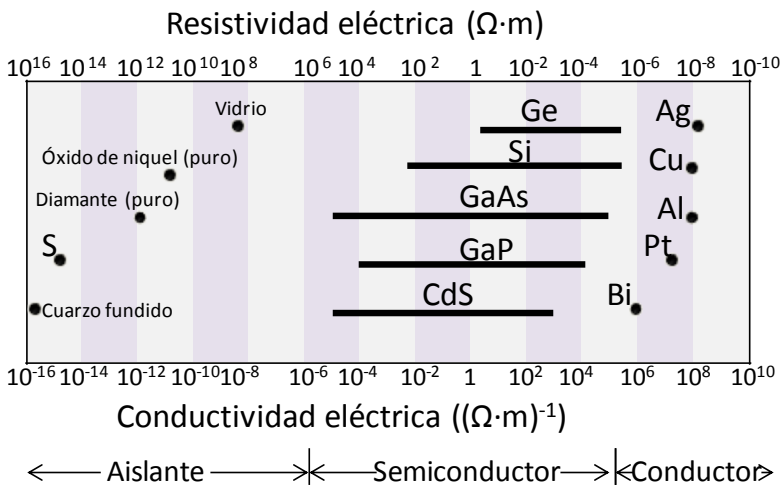


Figura 4.10. Rango típico de conductividad y resistividad eléctricas para aislantes, semiconductores y metales. Figura adaptada de la Enciclopedia Británica 2004 ²⁵.

En conclusión, la resistividad eléctrica para todas las películas electrodepositadas a potencial constante es prácticamente constante hasta 107 °C, y son comparables a la del estado del arte. Observándose la mayor conductividad eléctrica para las películas electrodepositada a los potenciales menos catódicos (0.00 V y + 0.02V).

En la figura 4.11 se muestra el coeficiente Seebeck en función de la temperatura.

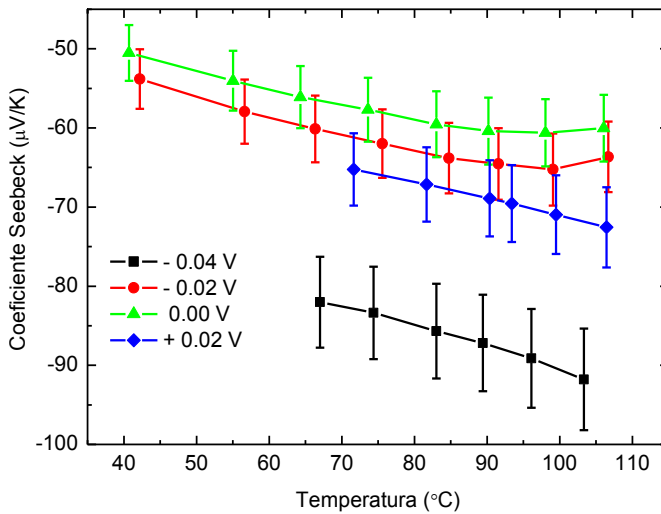


Figura 4.11. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante: - 0.04 V (negro y cuadrados); - 0.02 V (rojo y círculos); 0.00 V (verde y triángulos); y + 0.02 V (azul y rombos).

Se puede observar que el valor del coeficiente Seebeck aumenta en valor absoluto con la temperatura para las películas estudiadas. Todos los valores del coeficiente Seebeck son negativos, lo cual quiere decir que las películas presentan conductividad tipo n.

El máximo coeficiente Seebeck (en valor absoluto) es el observado en torno a 103 °C, - 92 $\mu\text{V/K}$, y se ha obtenido para la película crecida a - 0.04 V. Este valor del coeficiente Seebeck es el mayor observado en la literatura en películas obtenidas mediante

electrodeposición a potencial constante de telururo de bismuto sin realizar ningún tratamiento térmico posterior. Según se aplican potenciales menos negativos el valor del coeficiente Seebeck disminuye. Para la película obtenida al menor potencial de reducción (+ 0.02 V), el valor observado es de $-73 \mu\text{V/K}$. Sin embargo, como se observa en el capítulo en la figura 1.3, al máximo coeficiente Seebeck, le corresponde una mínima conductividad eléctrica (máxima resistividad eléctrica) como se ha podido observar experimentalmente en la gráfica 4.9.

El factor de potencia termoeléctrico, es decir, el cuadrado del coeficiente Seebeck por la conductividad eléctrica ($S^2 \cdot \sigma$), en función de la temperatura se muestra en la figura 4.12.

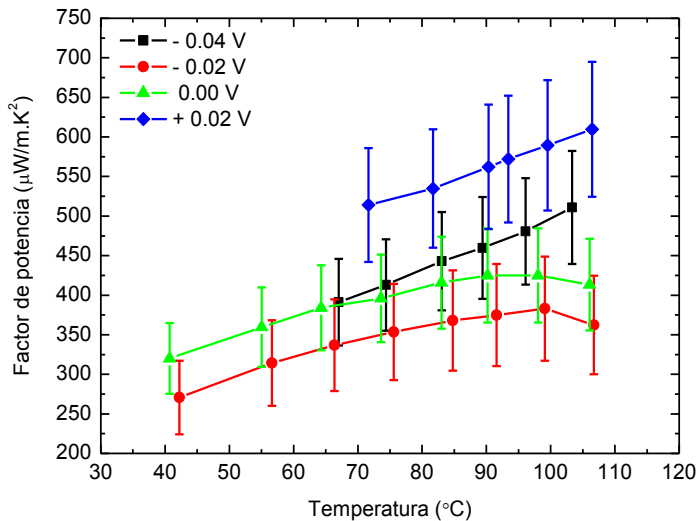


Figura 4.12. Factor de potencia termoeléctrico ($S^2 \cdot \sigma$) en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante: - 0.04 V (negro y cuadrados); - 0.02 V (rojo y círculos); 0.00 V (verde y triángulos); y + 0.02 V (azul y rombos).

De la gráfica anterior se puede extraer que el menor valor de factor de potencia termoeléctrico es el encontrado en la película obtenida a - 0.02 V, con un valor de $375 \mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$; mientras que el máximo factor de potencia es observado para la película electrodepositada a un potencial de + 0.02 V a 103°C y su valor

está en torno a $610 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$. En la literatura este valor es el mayor valor de factor de potencia termoeléctrico obtenido, si bien en la literatura no se encuentran medidas de estas películas con temperatura.

4.4 Películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada

Existen diferentes aproximaciones electroquímicas para mejorar la eficiencia termoeléctrica, una de estas aproximaciones es la electrodeposición pulsada. En la literatura existen pocos trabajos en los que obtengan películas de telururo de bismuto mediante electrodeposición pulsada. En los primeros estudios que se recogen en la literatura, la electrodeposición pulsada llevada a cabo consiste en pulsar entre un potencial durante un tiempo (tiempo de encendido) y corriente cero durante un tiempo igual o distinto (tiempo de apagado) ²⁶⁻²⁸; en estos estudios obtienen películas más compactas y con menor rugosidad que películas obtenidas en similares condiciones mediante electrodeposición a potencial o corriente constante. Otras variedades de electrodeposición pulsada son: pulsar en corriente ^{26, 29} o pulsar en potencial ³⁰. En estos estudios se ha variado el potencial o corriente aplicada y se han modificado los tiempos de encendido y apagado, pero sólo en alguno de ellos se han determinado las propiedades termoeléctricas de las películas. En todos estos trabajos se ha observado una mejora de la morfología, y en alguno de ellos un aumento del factor de potencia termoeléctrico respecto a películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada.

A continuación se muestran los valores de las propiedades termoeléctricas, conductividad eléctrica (σ), coeficiente Seebeck (S) y factor de potencia termoeléctrico ($P.F$), de películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada.

Tabla 4.V. Propiedades de transporte de películas de telururo de bismuto obtenidas mediante electrodeposición pulsada.

ρ ($\mu\Omega \cdot m$)	S ($\mu V/K$)	P.F ($\mu W/m \cdot K^2$)	Ref.
-	- 40.0	-	27
10.0	- 58.3	352.2	30
12.5	- 65.0	352.0	29
11.1	- 70.0	440.0	16 *

*Propiedades termoeléctricas obtenidas a 103 °C en esta tesis.

En la tabla anterior observamos que los factores de potencia termoeléctricos son iguales ($352 \mu W/m \cdot K^2$) para el segundo y tercer estudio; y el máximo factor de potencial ($440 \mu W/m \cdot K^2$) es obtenido en el caso de nuestra referencia. En el primer caso, las películas se han obtenido a potencial pulsado; en el segundo caso, se han obtenido mediante corriente pulsada; y en el último caso, mediante electrodeposición pulsada entre un potencial de reducción y corriente cero.

En nuestro caso la electrodeposición pulsada llevada a cabo consiste en aplicar al potencial de reducción (modo potencioestático) durante un cierto tiempo (tiempo de encendido), y durante otro cierto tiempo (tiempo de apagado) aplicar una densidad de corriente (modo galvanostático, con $j = 0 \text{ mA/cm}^2$).

Se van a llevar a cabo dos estudios distintos; en el primero, el tiempo de encendido y apagado va a ser igual; y en el segundo, el tiempo de encendido y apagado es distinto.

La razón por la que pulsar entre un cierto potencial y corriente cero mejora la calidad del depósito es porque al crecer a potencial constante hay una pérdida de iones en la superficie del sustrato. Mientras que mediante electrodeposición pulsada, la concentración de iones disminuye durante el tiempo de encendido (potencial constante), pero durante el tiempo de apagado (corriente cero) los iones de bismuto y telurio son reemplazados en la capa de difusión y hay un cambio en la interfase metal-electrolito³¹. Estos factores mejoran la velocidad de nucleación y la cantidad de átomos adsorbidos durante el tiempo de encendido.

En los estudios en los que se pulsa entre un potencial y densidad de corriente cero, se mantuvo en ambos el mismo tiempo de apagado y se modificó el tiempo de encendido²⁶⁻²⁷; en el primero de ellos no se obtuvieron las propiedades termoelectricas, en el segundo sólo se midió el coeficiente Seebeck a temperatura ambiente. En nuestro caso la diferencia es que se han aplicado distintos tiempos de encendido y apagado, y se ha estudiado la influencia del tiempo de apagado en la composición química de las películas. En ambos estudios, se han estudiado las propiedades termoelectricas.

Una vez mejorada la calidad de las películas de telururo de bismuto y por tanto las propiedades termoelectricas, nuestro propósito es aplicar las mejores condiciones de electrodeposición pulsada para obtener nanohilos de telururo de bismuto con un frente de crecimiento homogéneo, ya que mediante este tipo de electrodeposición los niveles de llenado de las matrices porosas de alúmina anódica son mejores.

4.4.1 Electrodeposición pulsada con igual tiempo de encendido y apagado

En este apartado se estudia la influencia que tiene obtener películas de telururo de bismuto mediante electrodeposición pulsada en la que el tiempo de encendido y apagado es el mismo. La secuencia de pulsos es repetida durante un periodo de tiempo (ver esquema 4.13), donde X es el tiempo en segundos de encendido y apagado. Se elige como potencial de reducción el que mejor resultados nos ha dado en el estudio anterior. Tiempo total de depósito a + 0.02V fue de 3600 s.

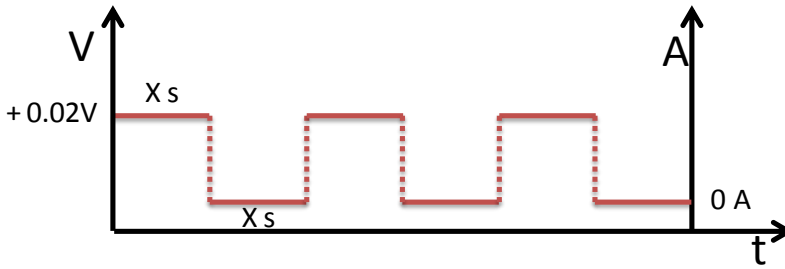


Figura 4.13. Esquema de la electrodeposición de Bi_2Te_3 llevada a cabo mediante electrodeposición pulsada.

Se estudiaron diferentes tiempos de encendido y apagado: 5 s/5 s, 0.1 s/0.1 s, y 0.01 s /0.01 s. Se eligieron tiempos largos parecidos a la deposición en constante y tiempos mucho más cortos. En el caso de la electrodeposición pulsada no se ha podido calcular la carga total de las películas debido a las limitaciones del programa del potencióstato para pulsos rápidos. No obstante, el espesor de las películas se midió mediante perfilometría. Los espesores obtenidos fueron de 8.1, 7.0, y 8.9 μm para tiempos de encendido y apagado de 5s/5s, 0.1s/0.1s, y 0.01s/0.01s; respectivamente.

4.4.1.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

Los difractogramas de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada se muestran en la figura 4.14.

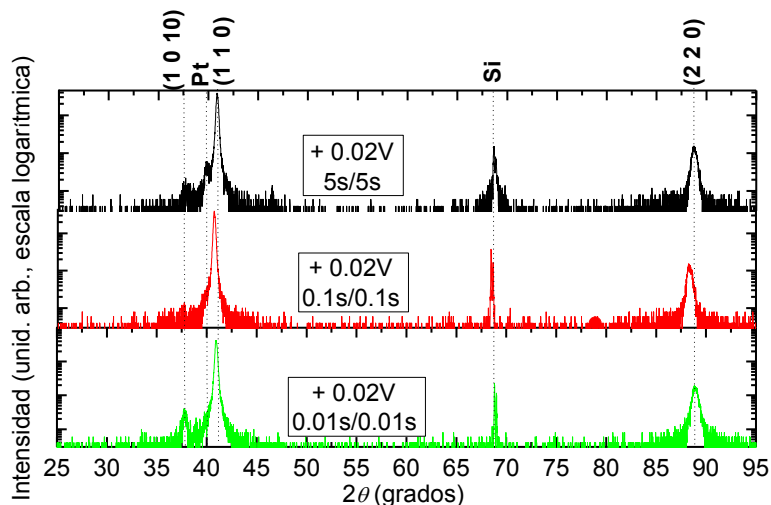


Figura 4.14. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 5s/5s, 0.1s/0.1s, y 0.01s/0.01s.

La película obtenida con tiempo de encendido y apagado igual a 0.1 s presenta una orientación preferencial cristalográfica a lo largo de la dirección [1 1 0], debido a que se observan sólo dos máximos de difracción asociados al Bi_2Te_3 , (1 1 0) y (2 2 0). Sin embargo, cuando el tiempo de encendido y apagado es de 5 s, se observa también el máximo de difracción (1 0 10). En el caso de un tiempo de encendido y apagado de 0.01 s, el máximo de difracción (1 0 10) también es observado, siendo la intensidad de este máximo mayor en esta película que en la electrodepositada con un tiempo de encendido y apagado de 5 s. Por lo que tanto a tiempos largos como muy cortos el proceso es más parecido a no pulsar.

Al igual que en el apartado 4.3.1 de este capítulo para obtener un valor cuantitativo de la orientación preferencial, se han calculado los coeficientes textura de Harris ²³. Los valores del coeficiente de textura y la desviación estándar de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada se muestran en la tabla 4. VI.

Tabla 4. VI. Coeficientes de textura de Harris y desviaciones estándar de las películas de Bi_2Te_3 crecidas mediante electrodeposición pulsada.

Película	(hkl)	Intensidad XRD	Intensidad JCPDS	Coficiente de textura ($TC_{(hkl)}$)	Desviación estándar (σ)
5 s/5 s	1 0 10	22	25	0.0113	0.9887
	1 1 0	3864	25	1.9887	
0.1 s/0.1 s	1 0 10	0	25	0	1.0000
	1 1 0	3926	25	2.0000	
0.01 s/0.01 s	1 0 10	40	25	0.0187	0.9813
	1 1 0	4246	25	1.9813	

Sólo se consideraron los máximos de difracción (1 0 10) y (1 1 0). El máximo de difracción (2 2 0) no se consideró en los cálculos del coeficiente de textura de Harris ni en la desviación debido a que es el segundo orden del máximo de difracción (1 1 0). En la tabla 4.IV, se puede observar que para todas la películas obtenidas el coeficiente de textura es mayor para el máximo de difracción (1 1 0), debido a que es mayor que la unidad en todos los casos. El mayor coeficiente de textura en el máximo de difracción (1 1 0) es observado para la película obtenida con un tiempo de encendido y apagado igual a 0.1 s. La mayor desviación estándar (1.0000) es observada para la película con un tiempo de encendido y apagado de 0.1 s.

En conclusión, la película electrodepositada mediante deposición pulsada con tiempo de encendido y apagado igual a 0.1 s está fuertemente orientada a lo largo de la dirección [1 1 0]. Lo que significa que esta película está orientada con el *eje c* paralelo a la superficie del sustrato de platino (ver figura 4.7).

4.4.1.2 Caracterización morfológica y composicional

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada se muestran en la figura 4.15.

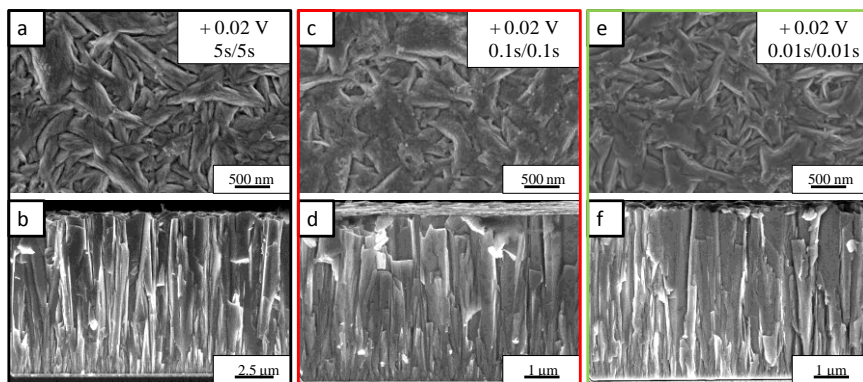


Figura 4.15. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: (a) vista de la superficie, y (b) sección transversal de 5s/5s; (c) vista de la superficie, y (d) sección transversal de 0.1s/0.1s; y (e) vista de la superficie, y (f) sección transversal de 0.01s/0.01s.

De las imágenes anteriores se puede concluir que todas ellas presentan grandes tamaño de grano, en el rango micrométrico, y que tienen un tipo de crecimiento columnar. En las secciones transversales se puede observar que el crecimiento es de tipo columnar, con las columnas paralelas entre sí en todas las películas. La morfología obtenida es similar a la obtenida en el caso de las películas crecidas a potencial constante pero en este caso las películas son más densas.

Mediante EDX se estudió la composición de las películas. Al igual que en el caso anterior, las medidas se realizaron en tres puntos diferentes de la superficie de cada una de las películas en estudio. En la tabla mostrada a continuación, se recogen los datos extraídos del análisis composicional.

Tabla 4.VII. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada.

Película	% atómico de bismuto	% atómico de telurio	Fórmula
5 s/5s	42 ± 2	58 ± 2	$\text{Bi}_{2.1}\text{Te}_{2.9}$
0.1 s/0.1s	39 ± 2	61 ± 2	Bi_2Te_3
0.01 s/0.01 s	42 ± 2	58 ± 2	$\text{Bi}_{2.1}\text{Te}_{2.9}$

Del análisis composicional de EDX se puede concluir que todas las películas están cerca de la estequiometría buscada (Bi_2Te_3).

4.4.1.3 Propiedades termoeléctricas

Al igual que en el caso anterior la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck se han medidos en función de la temperatura hasta $107\text{ }^\circ\text{C}$ y el factor de potencia se ha calculado a partir de estas dos magnitudes.

Las figuras 4.16 y 4.17 muestran la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck, respectivamente.

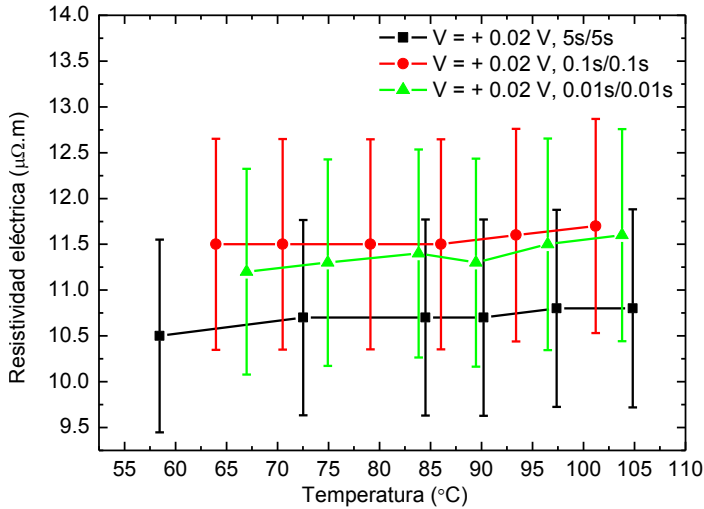


Figura 4.16. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 5s/5s (negro y cuadrados); 0.1s/0.1s (rojo y círculos); y 0.01s/0.01s (verde y triángulos).

En la gráfica de la resistividad eléctrica en función de la temperatura anteriormente mostrada se puede observar que la resistividad eléctrica se mantiene relativamente constante al aumentar la temperatura al igual que en el caso de las películas obtenidas a potencial constante. Para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada el valor de la resistividad eléctrica es muy similar al obtenido para las películas obtenidas a potencial constante ($9 \mu\Omega \cdot m$), es alrededor de $11 \mu\Omega \cdot m$. Este valor está en el rango del reportado en la literatura para electrodeposición pulsada, tanto mediante corriente pulsada ($9.65 \mu\Omega \cdot m$)²⁹ como mediante potencial pulsado ($12 \mu\Omega \cdot m$)³⁰.

En la figura 4.17 se muestra el coeficiente Seebeck en función de la temperatura.

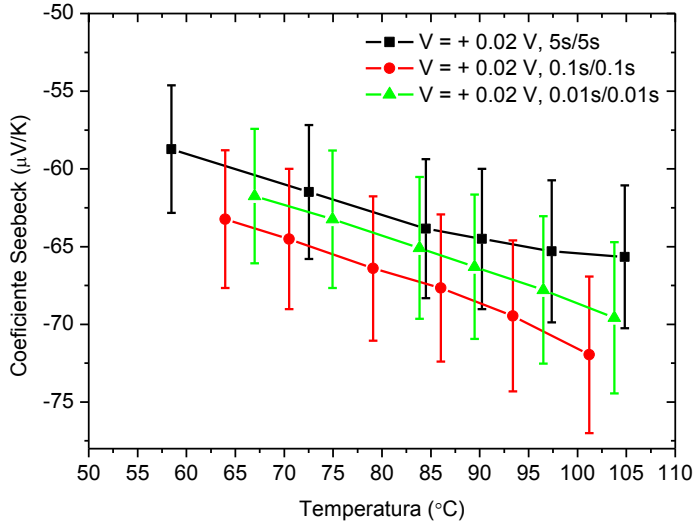


Figura 4.17. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 5s/5s (negro y cuadrados); 0.1s/0.1s (rojo y círculos); y 0.01s/0.01s (verde y triángulos).

Se puede observar que el valor del coeficiente Seebeck aumenta ligeramente con la temperatura para las películas de telururo de bismuto. No se observa un máximo en el coeficiente Seebeck para el rango de temperaturas medido. Los valores del coeficiente Seebeck para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada son todos negativos: $-66 \mu\text{V/K}$, $-72 \mu\text{V/K}$, y $-70 \mu\text{V/K}$ a 107°C para tiempo de encendido y apagado de 5s, 0.1 s, y 0.01 s; respectivamente. Por lo que todas las películas obtenidas presentan conductividad tipo n.

En la figura 4.18 se muestra el factor de potencia termoeléctrico, calculado como el producto del cuadrado del coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica, de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada.

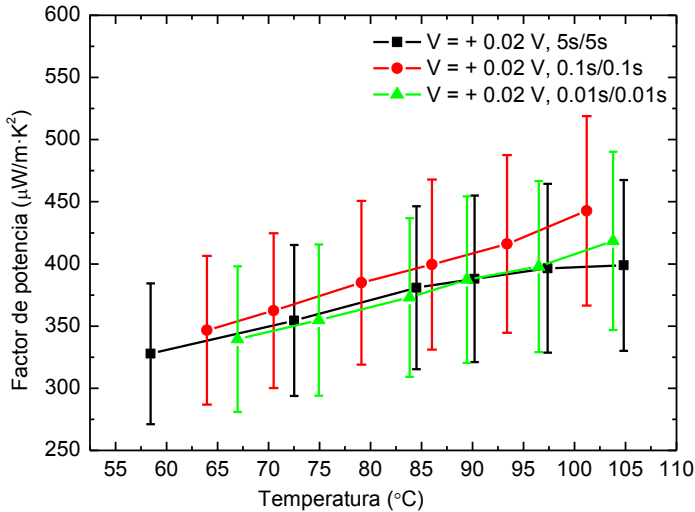


Figura 4.18. Factor de potencia termoeléctrico ($S^2 \cdot \sigma$) en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 5s/5s (cuadrados negros); 0.1s/0.1s (círculos rojos); y 0.01s/0.01s (triángulos verdes).

El factor de potencia aumenta con la temperatura dado a que la conductividad eléctrica es prácticamente constante al aumentar la temperatura como se observa en la figura 4.16 y que el factor de potencia es directamente proporcional al cuadrado del coeficiente Seebeck, como se muestra en la gráfica 4.18.

Todas las películas obtenidas muestran el máximo factor de potencia a 107 °C, con valores de alrededor de 400 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, 440 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, y 420 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ para tiempos de encendido y apagado de 5s, 0.1 s, y 0.01 s, respectivamente. Por lo que el mayor factor de potencia termoeléctrica es el observado para la película obtenida con un tiempo de encendido y apagado de 0.1 s. Sin embargo, la tendencia en el factor de potencia parece indicar que el factor de potencia seguirá aumentando con la temperatura puesto que el máximo no parece haberse alcanzado todavía. Es importante decir que es la primera vez que se mide el factor de potencia en función de la temperatura en películas de Bi_2Te_3 crecidas mediante

electrodeposición pulsada, puesto que hemos usado una epoxy que soporta estas temperaturas. En Diliberto *et al.*²⁹ y Ma *et al.*³⁰, los factores de potencia obtenidos fueron de $352 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ y $352.2 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ a temperatura ambiente, respectivamente.

Comparando los valores de los factores de potencial obtenidos mediante electrodeposición pulsada ($400\text{-}440 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$) con la película obtenida mediante electrodeposición constante al mismo potencial, se puede concluir que pulsar en estas condiciones no parece mejorar el factor de potencia de las mismas. Puesto que la película crecida a potencial constante presentaba $600 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$.

4.4.2 Electrodeposición pulsada con distinto tiempo de encendido y apagado

Con el propósito de observar la influencia del tiempo de apagado en las distintas propiedades de las películas de Bi_2Te_3 se ha fijado el tiempo de encendido en 0.1 s puesto que era la película que presentaba mayor factor de potencia termoeléctrico, y se han ido variando los tiempos de apagado. De modo que se han utilizado: 0.01, 0.1, 0.2 y 0.5 s como tiempos de apagado. Se ha mantenido el mismo tiempo de encendido total para todas con el propósito de observar si varía o no la composición química de las películas al variar el tiempo de apagado, A continuación se muestra un esquema con los distintos pulsos utilizados:

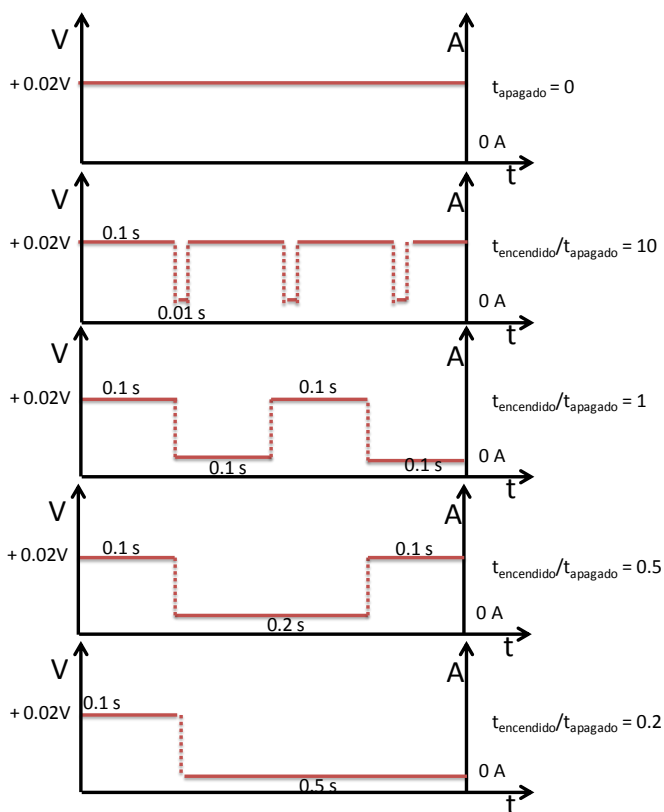


Figura 4.19 Esquema de la electrodeposición de Bi_2Te_3 llevada a cabo mediante electrodeposición pulsada.

4.4.2.1 Tiempo de encendido total = 3600 s con distinto tiempo de apagado.

Los espesores obtenidos fueron de 3.7, 4.5, 5.7, 8.5, y 11.3 μm para tiempos de apagado de 0s, 0.01s, 0.1 s, 0.2 s, y 0.5s; respectivamente. Estos valores de los espesores se han calculado mediante perfilometría.

4.4.2.1.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

En la figura 4.20 se muestran los difractogramas de rayos X de las películas obtenidas con el mismo tiempo total encendido, es decir todas ellas han sido crecidas con el mismo tiempo total de encendido.

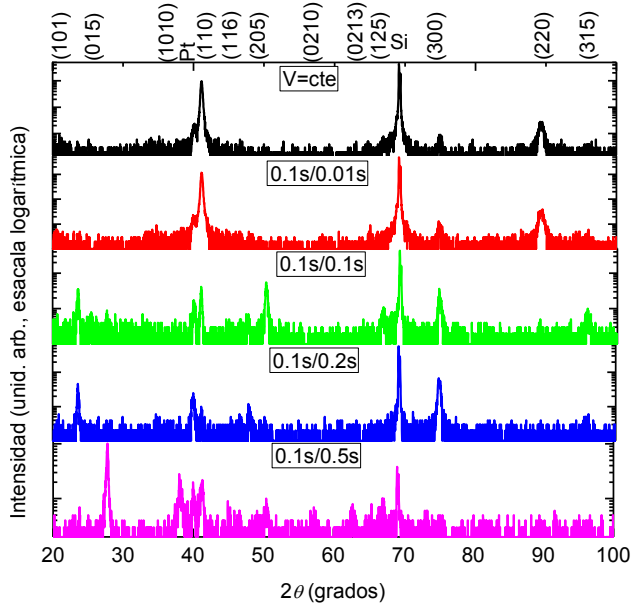


Figura 4.20. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0s, 0.1s/0.01s, 0.1s/0.1s, 0.1s/0.2s, y 0.01s/0.5s; para un tiempo total de encendido de 3600 s.

En la figura mostrada anteriormente se puede observar que la película obtenida a potencial constante presenta los máximos de difracción debidos al sustrato, silicio (JCPDS 271402) y platino (JCPDS 004-0802); y otros tres máximos de difracción debidos al telururo de bismuto (JCPDS 015-0863). Estos máximos de difracción son el (1 1 0), (2 2 0) que es el segundo orden del anterior, y con muy poca intensidad el máximo de difracción (3 0 0), el cual no es observado si representamos los difractogramas en escala lineal. Los mismos máximos son observados para la

película obtenida mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s (0.1s/0.01s). Sin embargo, a medida que vamos aumentando el tiempo de apagado se puede observar que aparecen más máximos de difracción como son el (1 0 1), (2 0 5), (1 2 5), y (3 1 5) para la obtenida a 0.1 s de tiempo de apagado (0.1s/0.1s). Para la crecida con un tiempo de apagado de 0.2 s (0.1s/0.2s), observamos prácticamente los mismos máximos de difracción que en el caso anterior, excepto el máximo de difracción (1 2 5). Sin embargo, para la obtenida con un tiempo de apagado de 0.5 s (0.1s/0.5s), se observan además los máximos de difracción (0 1 5), (1 0 10), (1 1 6), (0 2 10), y (0 2 13).

Con el fin de obtener un valor cuantitativo de la orientación preferencial, se han obtenido los coeficientes de textura de Harris ²³. Los valores del coeficiente de textura y la desviación estándar de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada se muestran en la tabla 4.VIII.

Tabla 4. VIII. Coeficientes de textura de Harris y desviaciones estándar de las películas de Bi₂Te₃ crecidas mediante electrodeposición pulsada.

Tiempo de apagado	(hkl)	Intensidad XRD	Intensidad JCPDS	Coficiente de textura ($TC_{(hkl)}$)	Desviación estándar (σ)
0 s	110	967	25	1.7916	0.7916
	300	9	2	0.2084	
0.01 s	110	1179	25	1.7577	0.7577
	300	13	2	0.2423	
0.1 s	101	35	4	0.9925	0.6701
	110	41	25	0.1860	
	205	55	8	0.7798	
	300	36	2	2.0417	
0.2 s	101	45	4	0.4972	0.5028
	300	68	2	1.5028	
0.5 s	015	101	100	1.0069	0.1088
	1010	28	25	1.1163	
	110	22	25	0.8771	

El máximo de difracción (2 2 0), no se consideró en los cálculos del coeficiente de textura de Harris y en la desviación debido a que es el segundo orden del máximo de difracción (1 1 0). Las películas obtenidas a potencial constante y mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s presentan como dirección preferencial la [1 1 0]; mientras que las películas obtenidas con un tiempo de apagado de 0.1 s y 0.2 s, presentan el máximo coeficiente de textura para el máximo de difracción (3 0 0). Por tanto, sólo cambiando el tiempo de apagado se puede controlar la orientación cristalina preferencial de la película. La película obtenida con un tiempo de apagado de 0.5 s, no presenta ninguna dirección preferencial debido a que los coeficientes de textura para los máximo de difracción (0 1 5) y (1 0 10) son similares.

En conclusión, las películas a potencial constante y con un tiempo de apagado de 0.01s presentan una fuerte orientación a lo largo de la dirección [1 1 0]. Lo que significa que estas películas están orientadas con el *eje c* paralelo a la superficie del sustrato. Las películas con tiempo de apagado de 0.1 s y 0.2 s presentan una orientación preferencial a lo largo de la dirección [1 0 0]. Y para tiempo de apagado más largos la película no está orientada.

4.4.2.1.2 Caracterización morfológica y composicional

En la figura 4.21 se pueden observar las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido de la película obtenida a potencial constante y las obtenidas mediante electrodeposición pulsada obtenidas con el mismo tiempo total de encendido.

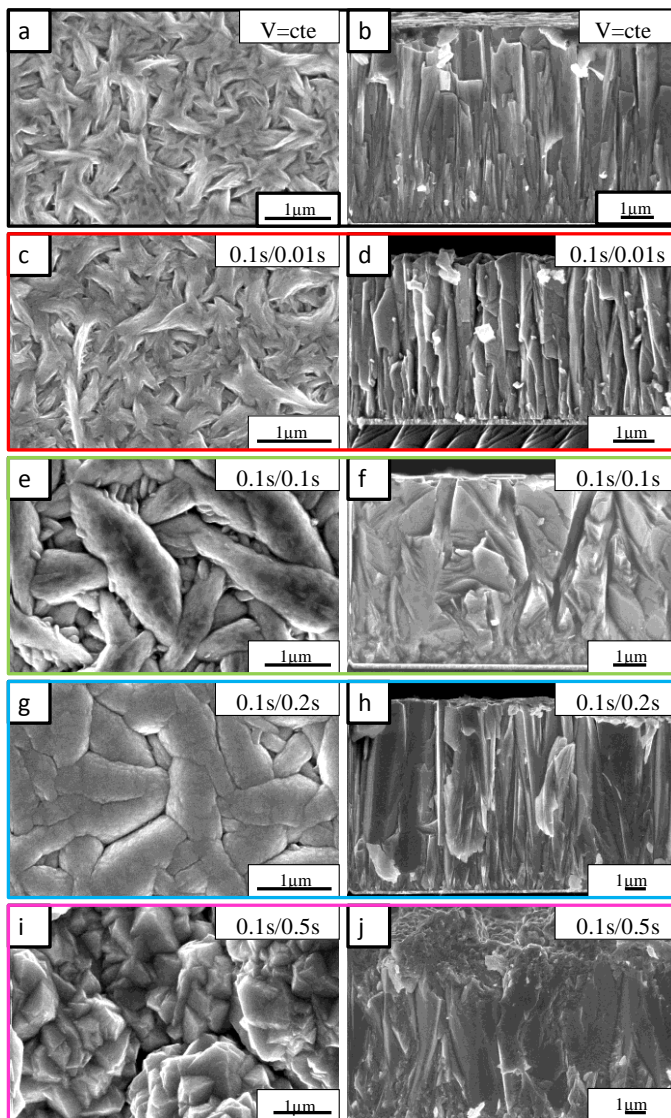


Figura 4.21. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición mediante electrodeposición pulsada obtenidas con el mismo tiempo total de encendido: (a) vista de la superficie, y (b) sección transversal de la obtenida a potencial constante (+ 0.02V); (c) vista de la superficie y (d) sección transversal de 0.1s/0.01s; (e) vista de la superficie y (f) sección transversal de 0.1s/0.1s; y (g) vista de la superficie y (h) sección transversal de 0.1s/0.2s; y (i) vista de la superficie y (j) sección transversal de 0.1s/0.5s;

En la figura 4.21 (a) y (b) se puede observar que la película presenta la misma morfología que la obtenida en la sección 4.3.2 de este capítulo, ya que ha sido crecida en las mismas condiciones. En la sección transversal, se puede observar que el crecimiento es de tipo columnar, con las columnas paralelas entre sí.

De figura 4.21 se puede concluir que la morfología que presentan las películas crecidas a potencial constante y la obtenida mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s es similar y tienen el mismo tamaño de grano. Aunque se puede observar que esta última película es más compacta. Las secciones transversales de ambas películas presentan un crecimiento tipo columnar, con columnas paralelas entre sí. Mientras que según aumentamos el tiempo de apagado la morfología va cambiando y el tamaño de grano aumentando.

La morfología de la película obtenida con un tiempo de apagado de 0.1 s, es distinta a la obtenida a potencial constante, con un tamaño de grano mayor, y en la sección transversal observamos que el crecimiento deja de ser tan columnar. La morfología de la película obtenida con un tiempo de 0.5 s es la que más difiere de todas las demás, por presentar un tipo de crecimiento piramidal, y en la sección transversal se observa un crecimiento columnar, pero las columnas no son paralelas unas con otras. Esto está claramente relacionado con el cambio de orientación que se observó mediante difracción de rayos X.

En la tabla 4.IX se muestran los datos extraídos del análisis composicional por EDX.

Tabla 4.IX. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido.

Película	% atómico de bismuto	% atómico de telurio	Fórmula
V = cte	38 ± 2	62 ± 2	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$
0.1 s/0.01s	40 ± 2	60 ± 2	Bi_2Te_3
0.1 s/0.1 s	35 ± 2	65 ± 2	$\text{Bi}_{1,7}\text{Te}_{3,3}$
0.1 s/0.2 s	34 ± 2	66 ± 2	$\text{Bi}_{1,7}\text{Te}_{3,3}$
0.1 s/0.5 s	29 ± 2	71 ± 2	$\text{Bi}_{1,5}\text{Te}_{3,5}$

Del análisis composicional se puede deducir que la película obtenida a potencial constante tiene un poco menos de bismuto que la película obtenida mediante a electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s, que presenta la estequiometría perfecta, por lo que se espera que esta película presente las mejores propiedades termoeléctricas. A medida que aumentamos el tiempo de apagado, la concentración de bismuto disminuye por lo que el cambio en la morfología de las películas va ligado a esta pérdida de bismuto. Para la película obtenida con mayor tiempo de apagado (0.5 s), observamos que hay un gran déficit de bismuto, por lo que observamos un cambio radical en la morfología. Este tipo de morfología ha sido observado con anterioridad en Wang *et al.*³², también para una película con un déficit de bismuto. Con el fin de obtener cómo varía la composición química de las películas con el tiempo de apagado, hemos representado la concentración de bismuto en la película (obtenida mediante EDX) con el tiempo de apagado en la figura 4.22.

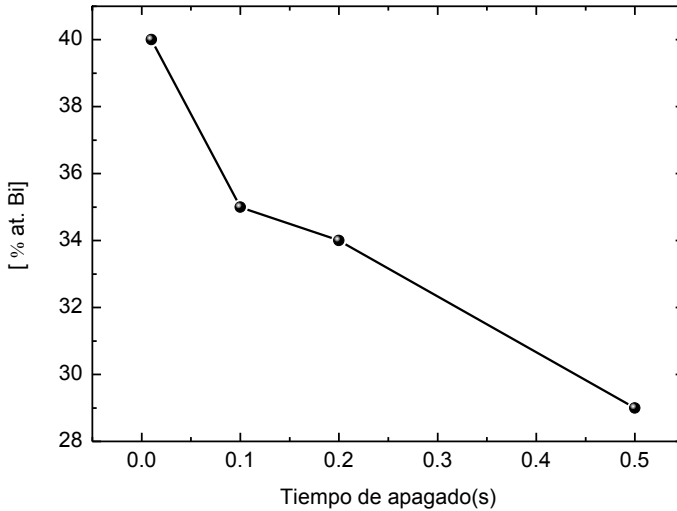


Figura 4.22. Concentración de bismuto en la película en función del tiempo de apagado para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada obtenidas con el mismo tiempo total de encendido.

De la figura anterior se puede concluir que durante el tiempo de apagado, cuando la corriente es cero, los iones bismuto se disuelven preferentemente generando películas ricas en telurio.

4.4.2.1.3 Caracterización mediante espectroscopía Raman

Se han realizado medidas de espectroscopía Raman de las películas de Bi_2Te_3 con el fin de estudiar las propiedades vibracionales del material. El Bi_2Te_3 presenta cuatro modos de vibración activos en Raman: E_g^1 , A_{1g}^1 , E_g^2 , y $A_{1g}^{2,3}$.

En la figura 4.23 se muestra un esquema de los modos de vibración activos que se observan en la estructura del Bi_2Te_3 .

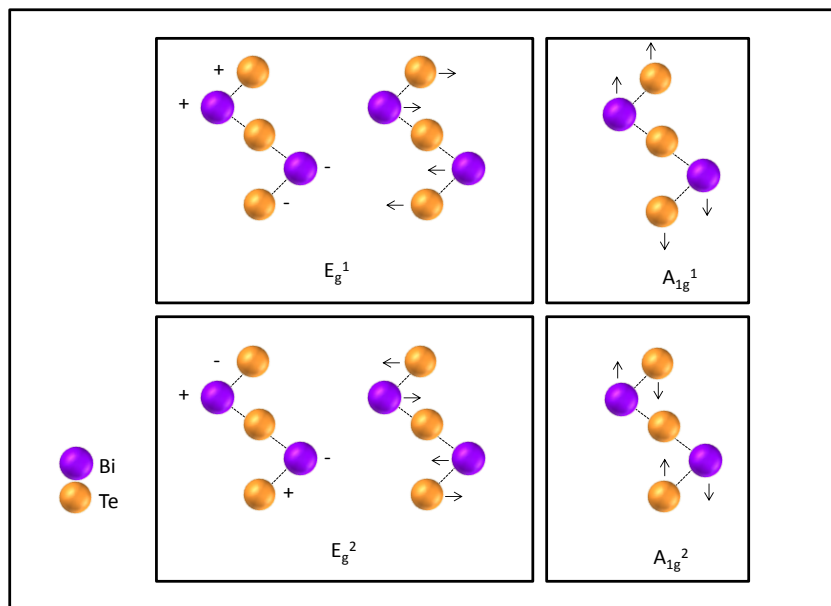


Figura 4.23. Esquema de los modos de vibración activos de la estructura del Bi_2Te_3 . Figura adaptada de la referencia ³³.

Los modos de vibración E_g (E_g^1 y E_g^2), se mueven en el plano basal de la estructura; mientras que los modos de vibración A_{1g} (A_{1g}^1 y A_{1g}^2), vibran según el *eje c* ³³. En los modos, E_g^1 y A_{1g}^1 , los átomos de Bi y Te se mueven en fase, y se ven afectados por las fuerzas de enlace entre el Bi y Te. En los modos, E_g^2 y A_{1g}^2 , los átomos de Bi y Te se mueven en fase opuesta, y se ven afectados por las fuerzas entre los átomos de Bi y Te.

Los valores teóricos de estos modos son los que se exponen a continuación ³⁴⁻³⁵: el modo E_g^1 , se encuentra situado a 36.5 cm^{-1} , el modo A_{1g}^1 a 62.0 cm^{-1} , el modo E_g^2 a 102.3 cm^{-1} , y el modo A_{1g}^2 a 134.0 cm^{-1} . Los espectros Raman de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido se muestran a continuación.

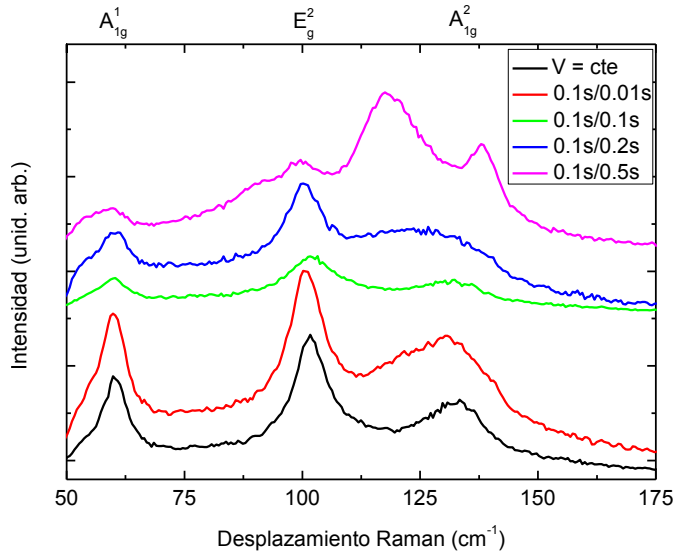


Figura 4.24. Espectros Raman de las muestras de Bi_2Te_3 electrodepositadas mediante electrodeposición pulsada para un tiempo total de encendido de 3600s.

Como se puede observar en la gráfica anterior el primer modo de vibración, E_g^1 , se encuentra situado a 36.5 cm^{-1} , no se puede observar debido a que nuestro sistema de experimental mide a partir de 50 cm^{-1} . Por lo que para todas las películas observamos los otros tres modos de vibración activos en Raman para el telururo de bismuto. La atribución y desplazamiento de los picos presentes en los espectros con respecto a los valores teóricos están recogidos en la tabla 4.X.

Tabla 4.X. Valores de los modos de vibración en función del tiempo de apagado obtenidos para las películas Bi_2Te_3 electrodepositadas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido.

Asignación	Valores teóricos ³⁴⁻³⁵	Tiempo de apagado				
		0 s	0.01 s	0.1 s	0.2 s	0.5 s
$A_{1g}^1 (\text{cm}^{-1})$	62.0	59.8	59.8	60.3	60.5	59.6
$E_g^2 (\text{cm}^{-1})$	102.3	101.7	100.7	101.3	99.9	99.4
$A_{1g}^2 (\text{cm}^{-1})$	134.0	133.4	130.6	132.3	127.0	137.9
$A_1 \text{Te} (\text{cm}^{-1})$						117.3

Como se puede observar en la figura y tabla anteriormente mostradas, todas las películas presentan los tres modos de vibración propios del telururo de bismuto, excepto la película obtenida con mayor tiempo de apagado (0.1s/0.5s), en la cual aparece un pico adicional a 117.3 cm^{-1} . Esto puede ser debido a que esta película posee un exceso de telurio y corresponder al modo A_{1g}^1 del mismo. Este pico en particular está siendo objeto de un estudio exhaustivo. El modo A_{1g}^1 del telururo de bismuto, se desplaza hacia el rojo al aumentar el tiempo de apagado. Excepto para la de tiempo de apagado de 0.5 s que como se vio por rayos X perdía la orientación. Este desplazamiento puede estar relacionado con que la película cambie de dirección preferencial de la $[1 \ 1 \ 0]$ a la $[1 \ 0 \ 0]$. El pico más intenso para todas las películas aparece en torno a 101 cm^{-1} , que corresponde al modo de vibración E_g^2 . Este modo de vibración aparece a menores cm^{-1} que el teórico en todos los casos.

La intensidad relativa entre los modos de vibración E_g^2 y A_{1g}^1 da información sobre la orientación cristalográfica de las películas, una mayor relación en este cociente significa una mayor orientación cristalográfica a lo largo de la dirección $[1 \ 1 \ 0]$. Las únicas películas que están orientadas a lo largo de la dirección $[1 \ 1 \ 0]$ son las obtenidas a potencial constante y mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s como se observó mediante difracción de rayos X. La intensidad entre los modos E_g^2 y A_{1g}^1 es mayor para la película obtenida a potencial constante (1.77) que para la obtenida con un tiempo de apagado de 0.01 s (1.40), indicando que la primera está más orientada a lo largo de la dirección $[1 \ 1 \ 0]$. Esto está en acuerdo con lo observado en los coeficientes de textura de Harris en la dirección $[1 \ 1 \ 0]$, en el caso de la película obtenida a potencial constante éste era mayor (1.79) que en el caso de la película obtenida con un tiempo de apagado de 0.01 s (1.76).

El modo A_{1g}^2 , en torno a 133 cm^{-1} , no está situado en la misma posición para todas las películas. El desplazamiento hacia menores cm^{-1} y su ensanchamiento puede ser explicado por la presencia de un nuevo modo de vibración que aparece a 117.3 cm^{-1} y que corresponde a la presencia de Te en la estructura³⁵. El mayor desplazamiento en este modo es observado para las películas

obtenidas con un tiempo de apagado de 0.2 s y 0.5 s respecto a las demás, este desplazamiento es hacia menores energías, por lo que se confirman los datos de EDX donde se apreciaba una mayor concentración de Te en ambas películas.

4.4.2.2 Optimización del tiempo de apagado para igual carga durante la electrodeposición

A continuación se han obtenido las mismas películas que en el caso anterior, pero con la misma carga total con el fin de poder comparar sus propiedades termoeléctricas. Los espesores obtenidos fueron de 3.7, 4.5, 5.1, y 5.2 μm para tiempos de apagado de 0s, 0.01s, 0.1 s, y 0.2 s; respectivamente.

4.4.2.2.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

En la figura 4.25 se muestran los difractogramas de rayos X de las películas obtenidas con la misma carga total, es decir que el número de repeticiones ha sido ajustado de modo que en todas ellas la carga total es la misma.

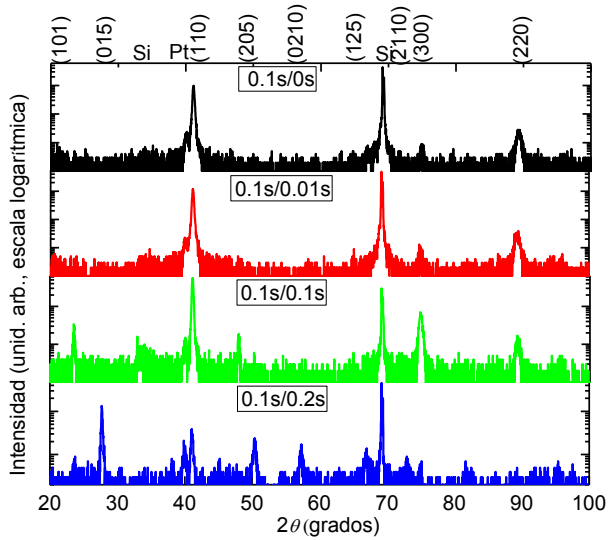


Figura 4.25. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0s, 0.1s/0.01s, 0.1s/0.1s, y 0.1s/0.2s; con igual carga total.

En la figura anteriormente mostrada se puede observar que la película obtenida a potencial constante presenta los máximos de difracción debidos al sustrato, Si (JCPDS 271402) y Pt (JCPDS 004-0802), y otros tres máximos de difracción debidos al Bi_2Te_3 (JCPDS 015-0863). Estos máximos de difracción son el (1 1 0), (2 2 0) que es el segundo orden del anterior, y con muy poca intensidad el máximo de difracción (3 0 0). Los mismos máximos son observados para la película obtenida mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s (0.1s/0.01s). Sin embargo, a medida que vamos aumentando el tiempo de apagado se puede observar que aparecen más máximos de difracción como son el (1 0 1), (2 0 5), y (3 1 5) para la obtenida a 0.1 s de tiempo de apagado (0.1s/0.1s). Para la crecida con un tiempo de apagado de 0.2 s (0.1s/0.2s), se observan más máximos de difracción que en el caso anterior, como son el máximo de difracción (0 1 5), (0 2 10), (1 2 5), y (2 1 10).

Los valores del coeficiente de textura y la desviación estándar de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada se muestran en la tabla 4.XI para obtener un valor cuantitativo de la orientación preferencial.

Tabla 4.XI. Coeficientes de textura de Harris y desviaciones estándar de las películas de Bi_2Te_3 crecidas mediante electrodeposición pulsada.

Tiempo de apagado	Pico (<i>hkl</i>)	Intensidad XRD	Intensidad JCPDS	Coeficiente de textura ($TC_{(hkl)}$)	Desviación estándar (σ)
0 s	110	967	25	1.7916	0.7916
	300	9	2	0.2084	
0.01 s	110	1179	25	1.7577	0.7577
	300	13	2	0.2423	
0.1 s	101	34	4	0.3819	0.8546
	110	569	25	1.0228	
	300	71	2	1.5953	
0.2 s	015	134	100	0.6813	0.4204
	110	39	25	0.7932	
	205	24	8	1.5254	

El máximo de difracción (2 2 0), no se consideró en los cálculos del coeficiente de textura de Harris debido a que es el segundo orden del máximo de difracción (1 1 0). En la tabla 4. XIV, se pueden observar los coeficientes de Harris y las desviaciones estándar correspondientes. Las películas obtenidas a potencial constante y mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s presentan como dirección preferencial la [1 1 0]; mientras que la película obtenidas con un tiempo de apagado de 0.1 s presenta el máximo coeficiente de textura en el máximo de difracción (3 0 0). La película obtenida con un tiempo de apagado de 0.2 s presenta el máximo coeficiente de textura para el máximo de difracción (2 0 5).

En conclusión, las únicas películas fuertemente orientadas a lo largo de la dirección [1 1 0] son las obtenidas a potencial constante y mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01s. Estas películas están orientadas con el *eje c* paralelo a la superficie del sustrato.

4.4.2.2 Caracterización morfológica y composicional

En la figura 4.26 se pueden observar las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada obtenidas con misma carga total.

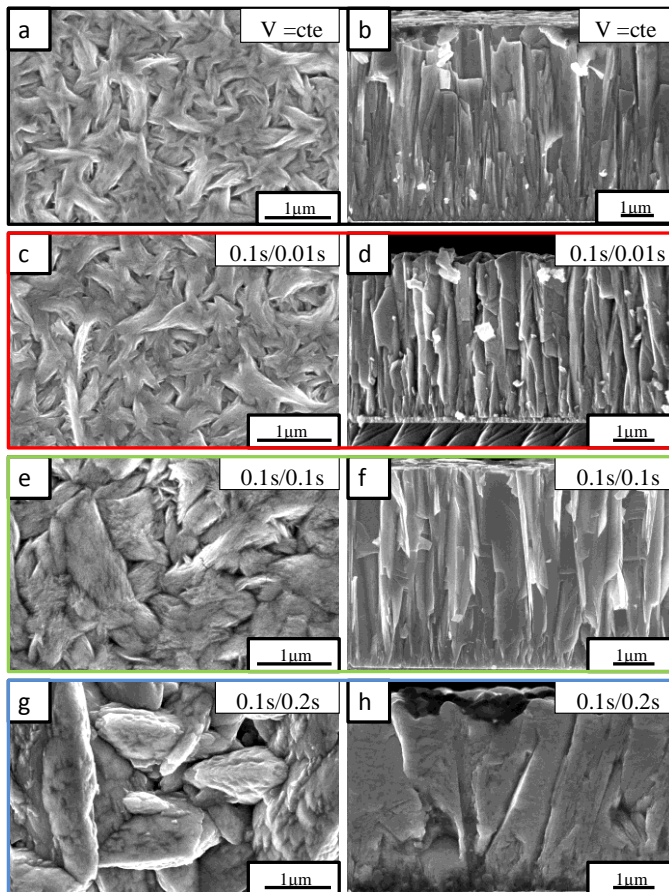


Figura 4.26. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada obtenidas con la misma carga total: (a) vista de la superficie, y (b) sección transversal de la obtenida a potencial constante (+ 0.02V); (c) vista de la superficie y (d) sección transversal de 0.1s/0.01s; (e) vista de la superficie y (f) sección transversal de 0.1s/0.1s; y (g) vista de la superficie y (h) sección transversal de 0.1s/0.2s.

De esta figura se puede deducir que la morfología que presentan las películas va cambiando a medida que aumenta el tiempo de apagado.

La morfología de la película obtenida con un tiempo de apagado de 0.01 s es igual que la obtenida a potencial constante, y en la sección transversal se observa que el crecimiento es de tipo columnar al igual que a potencial constante con las columnas paralelas entre sí. Además, la película parece más densa, sin espacios entre las columnas. La morfología de las películas obtenidas con un tiempo de apagado de 0.1 s y 0.2 s es similar aunque la obtenida a mayor tiempo de apagado presenta granos mayores. La sección transversal de ambas presenta un crecimiento columnar, pero en la obtenida con un tiempo de apagado de 0.1 s estas columnas son paralelas entre sí; mientras que en la obtenida con un tiempo de apagado de 0.2 s estas columnas no son paralelas entre sí, y tienen mayor anchura. Este cambio al igual que en el caso anterior va ligado a la pérdida de los iones bismuto durante el tiempo de apagado, ver tabla 4.XII.

Tabla 4.XII. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total.

Película	% atómico de bismuto	% atómico de telurio	Fórmula
V=cte	38 ± 2	62 ± 2	$\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{3.1}$
0.1 s/0.01s	40 ± 2	60 ± 2	Bi_2Te_3
0.1 s/0.1 s	39 ± 2	61 ± 2	$\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{3.1}$
0.1 s/0.2 s	35 ± 2	65 ± 2	$\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_{3.2}$

Del análisis composicional se puede deducir que la película obtenida mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s, es la que presenta la composición más estequiométrica según EDX y dentro del error de la técnica, por lo que se espera que presente las mejores propiedades termoeléctricas.

Al comparar los valores de los análisis composicionales para las películas obtenidas con el mismo tiempo total de encendido y misma carga total se observa que las películas obtenidas con un tiempo de apagado de 0.01 s tienen los mismos valores de % atómico de bismuto y telurio por coincidir en este caso el mismo tiempo total de encendido con la misma carga total. Sin embargo, las películas obtenidas con un tiempo de apagado de 0.1 s y 0.2 s no coinciden el mismo tiempo total de encendido y la carga total. La composición química de las películas es similar dentro del error experimental cometido por la medida observando que a medida que aumenta el tiempo de apagado, disminuye la concentración de bismuto. Por tanto, se puede concluir que durante el tiempo de apagado de la celda parte del Bi que se había depositado se disuelve más selectivamente que el telurio. En nuestro grupo, se ha realizado una medida de RBS (Rutherford backscattering) en una película de Bi_2Te_3 obtenida en similares condiciones mediante electrodeposición³⁶ y se verificó que la composición química de la película es la misma a lo largo de todo el espesor.

4.4.2.2.3 Caracterización mediante espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total se muestran a continuación.

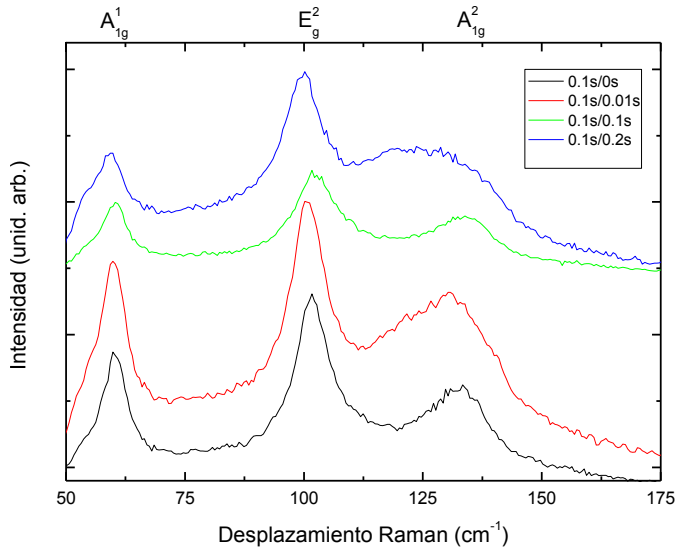


Figura 4.27. Espectros Raman de las muestras de Bi_2Te_3 electrodepositadas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total.

La atribución y desplazamiento de los picos presentes en los espectros con respecto a los valores teóricos están recogidos en la tabla 4.XIII.

Tabla 4.XIII. Valores de los modos de vibración obtenidos para las películas Bi_2Te_3 electrodepositadas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total.

	Valores teóricos ³⁴⁻³⁵	V = cte	0.01 s	0.1 s	0.2 s
A_{1g}^1 (cm^{-1})	62.0	59.8	59.8	60.4	59.6
E_g^2 (cm^{-1})	102.3	101.7	100.7	102.7	100.1
A_{1g}^2 (cm^{-1})	134.0	133.4	130.6	133.6	127.9

Como puede observarse en la figura 4.27 y tabla 4.XIII, todas las películas presentan los tres modos de vibración propios del telururo de bismuto. El modo A_{1g}^1 , en torno a 60 cm^{-1} , está situado en la misma posición para todas las películas. El pico más intenso para todas las películas aparece en torno a 101 cm^{-1} , que corresponde al modo de vibración E_g^2 al igual que en el caso del mismo tiempo total de encendido. El modo A_{1g}^2 , en torno a

133 cm^{-1} , no está situado en la misma posición para todas las películas. El mayor desplazamiento en este modo es observado para la película obtenida con un tiempo de apagado de 0.2 s respecto a las demás, este desplazamiento es hacia menores energías, por lo que es de esperar una mayor concentración de Te. Al igual que en el caso del mismo tiempo total de encendido, las únicas películas que están orientadas a lo largo de la dirección $[1\ 1\ 0]$ son las obtenidas a potencial constante y mediante electrodeposición pulsada con un tiempo de apagado de 0.01 s como vimos mediante difracción de rayos X. La intensidad entre los modos E_g^2 y A_{1g}^1 es mayor para la película obtenida a potencial constante (1.77) que para la obtenida con un tiempo de apagado de 0.01 s (1.40), indicando que la primera está más orientada a lo largo de la dirección $[1\ 1\ 0]$. Esto está en acuerdo con lo observado en los coeficientes de textura de Harris en la dirección $[1\ 1\ 0]$, en el caso de la película obtenida a potencial constante este era mayor (1.79) que en el caso de la película obtenida con un tiempo de apagado de 0.01 s (1.76).

4.4.2.2.4 Propiedades termoelectricas de películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con distinto tiempo de apagado e igual carga.

En la figura 4.28 se muestra la resistividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras obtenidas mediante electrodeposición pulsada para las películas obtenidas con la misma carga total.

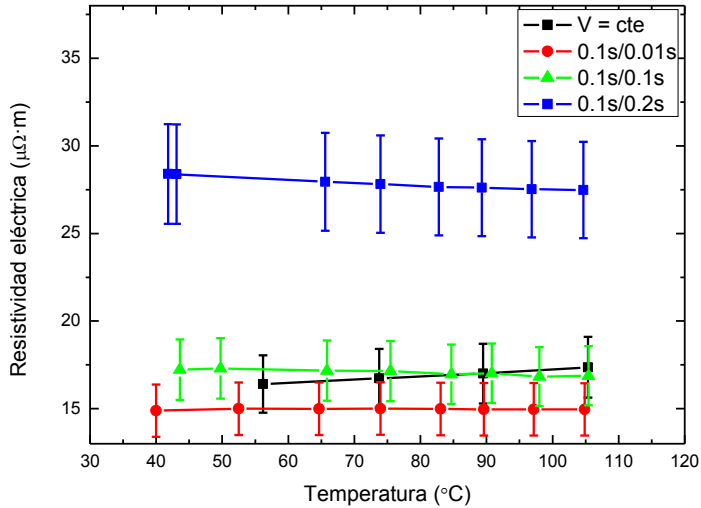


Figura 4.28. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total y con tiempos de encendido/apagado: $V = cte$ (negro y cuadrados); 0.1s/0.01s (rojo y círculos); 0.1s/0.1s (verde y triángulos); y 0.1s/0.2s (azul y triángulos invertidos).

Al igual que en el caso anterior, se puede observar que la resistividad eléctrica se mantiene relativamente constante al aumentar la temperatura. Siendo la película que presenta menor resistividad eléctrica y por tanto mayor conductividad eléctrica, la obtenida con un tiempo de apagado de 0.01s. Con un valor de la resistividad eléctrica de $15 \mu\Omega \cdot m$. Esto estaría en consonancia con el hecho de que es la película con mejor orientación y nivel de compactación.

En la figura 4.29 se muestra el coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas a potencial constante y mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total.

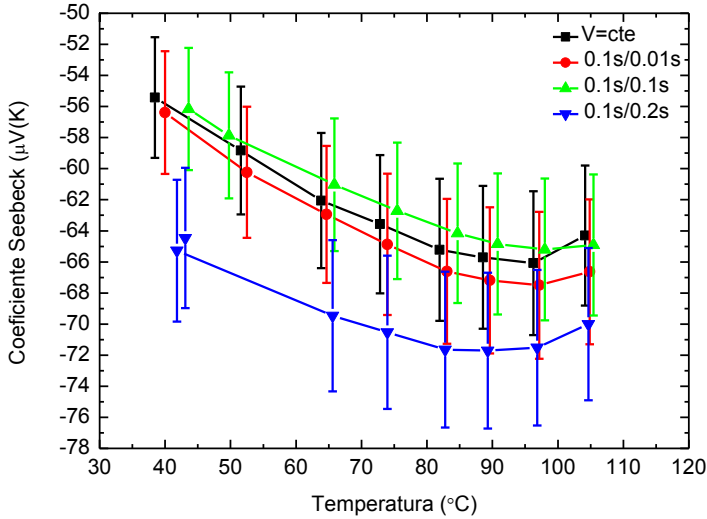


Figura 4.29. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido y con tiempos de encendido/apagado: V = cte (negro y cuadrados); 0.1s/0.01s (rojo y círculos); 0.1s/0.1s (verde y triángulos); y 0.1s/0.2s (azul y triángulos invertidos).

De la figura anterior se puede deducir que al igual que en el caso anterior, el máximo coeficiente Seebeck es observado a 97 °C. Pero en este caso, la película que presenta el menor coeficiente Seebeck es la obtenida con un tiempo de apagado de 0.1 s, seguida de la obtenida a potencial constante. Los valores del coeficiente Seebeck para las películas obtenidas con la misma carga total son de - 66.0 μV/K, - 67.5 μV/K, - 65.0 μV/K, y - 71.5 μV/K a 97 °C con tiempo de apagado de 0 s (potencial constante), 0.01 s, 0.1 s, y 0.2 s, respectivamente. Por lo que la que presenta mayor coeficiente Seebeck es la obtenida con un tiempo de apagado de 0.2 s. Esto estaría en consonancia con el hecho de que esta película presenta mayor concentración de telurio.

Los valores de factor de potencia termoeléctrico de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total se muestran en la figura 4.30.

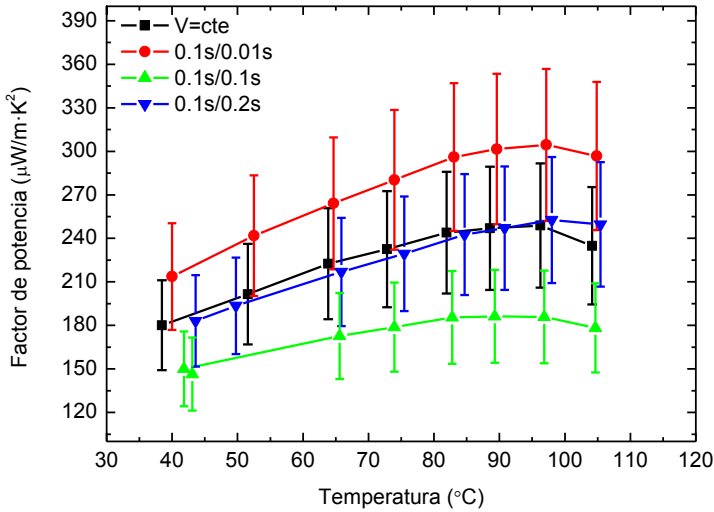


Figura 4.30. Factor de potencia termoeléctrico ($S^2 \cdot \sigma$) en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido y con tiempos de encendido/apagado: $V = \text{cte}$ (negro y cuadrados); 0.1s/0.01s (rojo y círculos); 0.1s/0.1s (verde y triángulos); y 0.1s/0.2s (azul y triángulos invertidos).

Los factores de potencia termoeléctricos obtenidos son máximos a una temperatura de 97 °C igual que en el caso anterior. Los valores obtenidos son de alrededor de 249 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, 305 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, 186 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, y 253 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ para tiempos de apagado de 0 s (potencial constante), 0.01 s, 0.1 s, y 0.2 s, respectivamente. Por lo que el mayor factor de potencia termoeléctrica es el observado para la película obtenida con un tiempo apagado de 0.01 s al igual que en el caso anterior observando una disminución del factor de potencia al aumentar el tiempo de apagado excepto para la película obtenida con un tiempo de apagado de 0.1 s, que se explica por la falta de estequiometría de la película.

Se ha medido la conductividad térmica de la película que presentaba un mayor factor de potencia en la Universidad de Purdue (West Lafayette, Indiana-EE.UU) mediante dos sistemas: termoreflectancia en el dominio de tiempo (TDTR) y fotoacústico. El valor de la conductividad térmica mediante el TDTR es de 2.4 ± 0.2 W/m·K y mediante la técnica fotoacústica es de 2.3 ± 0.2 W/m·K. Además se midió otra película cuya orientación preferencial es la [1 0 0] encontrándose un valor de conductividad térmica mediante el TDTR de 1.2 ± 0.2 W/m·K. Estos valores de la conductividad térmica concuerdan con los valores experimentales medidos en monocristal ³ (ver tabla 4.I). La figura de mérito termoelectrica no se ha podido calcular debido a la fuerte anisotropía de las películas, ya que unas medidas han sido realizadas en el plano de la película (σ) y otras fuera del plano (κ).

Hay que mencionar que estos valores de factor de potencia son menores que los obtenidos para las películas crecidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo de encendido y apagado, y menores aún que las obtenidas a potencial constante. Una de las razones de esta variación en el factor de potencia viene del hecho de que durante el tiempo de apagado el bismuto se disuelve selectivamente, hecho que no se había observado en la literatura. Sin embargo, esta variación es demasiado importante incluso para aquellas películas con tiempo de apagado muy corto. La principal diferencia que se observó entre la síntesis anterior y la nueva es que el telurio utilizado provenía de distinta fuente. El telurio usado anteriormente era de Fluka Chemika (Sigma Aldrich) y se descatalogó comprándose posteriormente el de Alfa Aesar con la misma pureza.

Por lo que se compró otro telurio en Sigma Aldrich, y se realizaron análisis elementales mediante espectroscopía de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) del agua del laboratorio, del polvo de Bi, del polvo de telurio de Sigma Aldrich, de telurio de Alfa Aesar y de las películas electrodepositadas. Se observaron distintas impurezas en las muestras analizadas. La presencia de estos iones durante los primeros estadios de la electrodeposición puede explicar las variaciones en la resistividad de las películas. En la tabla 4.XIV se presentan los análisis elementales mencionados.

Tabla 4.XIV. Análisis elemental del agua del laboratorio, polvo de Bi, polvo de Te, y de las películas de Bi₂Te₃.

Elemento	Agua del laboratorio (p.p.m)	Bi	Polvo Te de Sigma Aldrich	Película de Bi ₂ Te ₃ Sigma Aldrich	Polvo Te de Alfa Aesar	Película de Bi ₂ Te ₃ Alfa Aesar	Valencia	Dopaje
Li	0.035	0.0000000%	0.0000707%	0.0000000%	0.0000000%	0.0015918%	+1	p
Na	335.433	0.0000000%	0.0000000%	0.1198666%	0.0000000%	0.0134086%	+1	p
Mg	0.463	0.0004703%	0.0000000%	0.0086863%	0.0000000%	0.0000000%	+2	p
Al	20.869	0.0000000%	0.0000000%	0.0010528%	0.0000145%	0.0088449%	+3	
Si	88.531	0.0047452%	0.0022115%	0.0338408%	0.0000000%	0.0000000%	+4	n
K	11.898	0.0000000%	0.0000000%	0.0000000%	0.0000000%	0.0056339%	+1	p
Fe	0	0.0000000%	0.0000000%	0.0065113%	0.0000000%	0.0036736%	+2, +3	p
Ni	0.015	0.0000841%	0.0000165%	0.0001465%	0.0001822%	0.0005528%	+2, +3	p
Cu	0.001	0.0000328%	0.0000000%	0.0044039%	0.0003652%	0.0100015%	+2,+1	p
As	2.7	0.0000039%	0.0000000%	0.0004338%	0.0000000%	0.0000000%	+3, -3, +5	
Se	0	0.0000000%	0.0025757%	0.0024256%	0.0000000%	0.0000000%	+4,-2, +6	n
Mo	0.005	0.0000000%	0.0000000%	0.0000000%	0.0000000%	0.0096330%	+6,+5,+4,+3	n
Ag	0.005	0.0000063%	0.0000000%	0.0016158%	0.0000063%	0.0005214%	+1	p
Sn	0.144	0.0000049%	0.0000000%	0.0000000%	0.0000608%	0.0038069%	+4,+2	n
Te	0.031	0.0002700%	99.9951256%	46.0346895%	99.9990199%	43.4031206%	+4,-2,+6	
Ba	2.525	0.0000000%	0.0000000%	0.0000000%	0.0000434%	0.0038618%	+2	p
Pt	0	0.0000880%	0.0000000%	1.7516449%	0.0000073%	1.8596618%	+4,+2	n
Au	0	0.0000052%	0.0000000%	0.0008002%	0.0000057%	0.0005214%	+3,+1	
Hg	0	0.0000000%	0.0000000%	0.0000000%	0.0000648%	0.0031051%	+2,+1	p
Bi	0	99.9942892%	0.0000000%	52.0338820%	0.0002299%	54.6720607%	+3,+5	

A partir de los análisis realizados al agua desionizada se puede decir que tiene impurezas de iones como Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ni, Cu,.... A partir de los análisis elementales de los polvos de Bi, Te y de las películas de Bi_2Te_3 se puede decir que los polvos de Te de Alfa Aesar son más puros que los polvos de Te de Sigma Aldrich. Las impurezas encontradas en las películas pueden provocar un aumento o disminución en la resistividad eléctrica. En concreto, impurezas como el Se y el Si encontrados en los polvos de Te de Sigma Aldrich favorecen la disminución de la resistividad eléctrica dopando tipo n. Mientras que impurezas como el Ba y el Hg en los polvos de Te de Alfa Aesar provocan un aumento de la resistividad eléctrica dopando tipo p. En la tabla anterior aparecen el rojo aquellos elementos que hacen que la resistividad eléctrica sea mayor y en verde aquellos que hacen que la resistividad sea menor.

Con un nuevo telurio (Sigma Aldrich) se repitió la película obtenida a potencia constante durante 1 h. Y se compararon las medidas termoelectricas obtenidas a partir de los tres tipos de telurio. Los valores de resistividad eléctrica, coeficiente Seebeck y factor de potencia en función de la temperatura de las películas electrodepositadas con el Te de Fluka Chemica, Sigma Aldrich y Alfa Aesar se muestran en las gráficas 4.31, 4.32, y 4.33, respectivamente.

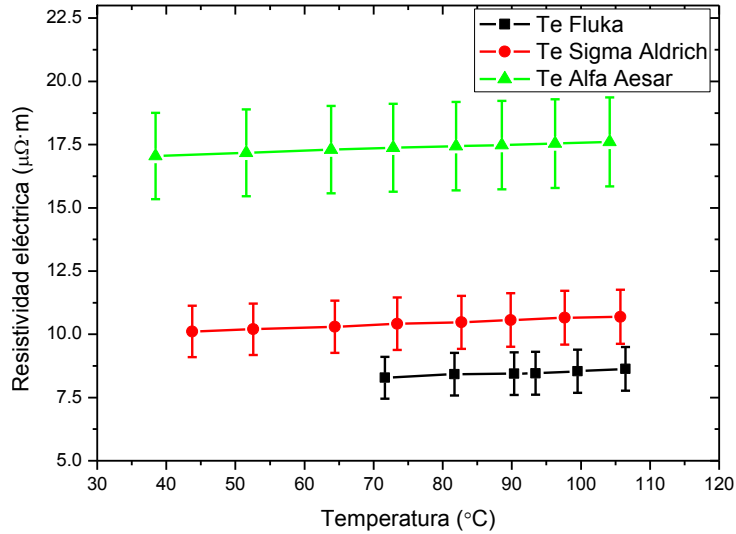


Figura 4.31. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas a potencial constante con dos teluros de distinta pureza: Te de Fluka Chemika (negro y cuadrados), Sigma Aldrich (rojo y círculos), y Alfa Aesar (verde y triángulos).

La película electrodepositada con Te de mayor pureza presenta una resistividad mucho menor que la electrodepositada con Te de menor pureza, por lo que la conductividad eléctrica es mayor en la película electrodepositada con mayor pureza.

En la figura 4.32 se muestra el coeficiente Seebeck para las películas electrodepositadas con el Te de Fluka Chemika, Sigma Aldrich y Alfa Aesar.

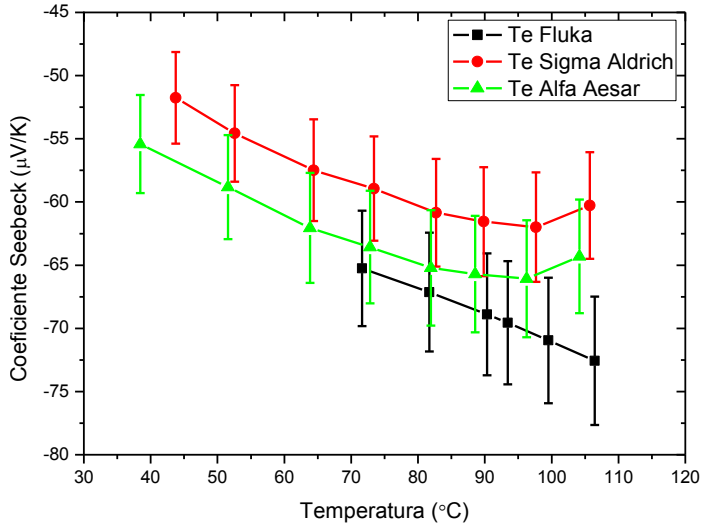


Figura 4.32. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas a potencial constante con dos teluros de distinta pureza: Te de Fluka Chemika (negro y cuadrados), Sigma Aldrich (rojo y círculos), y Alfa Aesar (verde y triángulos).

Podemos observar que el coeficiente Seebeck de ambas películas es muy similar. Por tanto, las impurezas están influyendo en los niveles de dopaje de la película pero no en las propiedades estructurales ni composicionales ni morfológicas.

En la figura 4.33 se muestra el factor de potencia termoeléctrico para de las películas electrodepositadas con el Te de Fluka Chemika, Sigma Aldrich y Alfa Aesar.

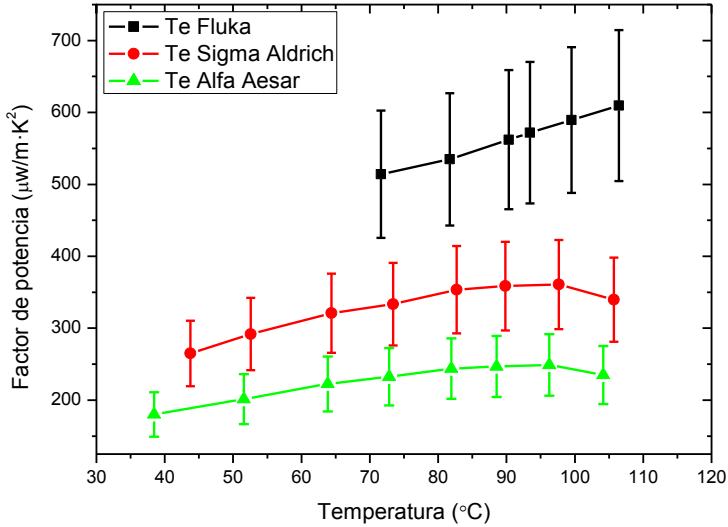


Figura 4.33. Factor de potencia termoeléctrico en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas a potencial constante con dos teluros de distinta pureza: Te de Fluka Chemika (negro y cuadrados), Sigma Aldrich (rojo y círculos), y Alfa Aesar (verde y triángulos).

El factor de potencia es mayor para la película electrodepositada con el Te de Fluka Chemika que para la electrodepositada con el Te Sigma Aldrich o con el Te de Alfa Aesar. Los valores de los factores de potencia son de $250 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, $410 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, y $610 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ a 97°C para los Te de Alfa Aesar, Sigma Aldrich y Fluka Chemika, respectivamente. Esta variación en el factor de potencia es debida a las posibles impurezas que se observan dependiendo del Te utilizado.

4.4.3 Tratamientos térmicos en películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada

Otro de los factores que se recogen en la literatura para mejorar la calidad cristalina de las películas son los tratamientos térmicos^{13-15, 37}. Se puede encontrar un estudio en el que observan que las propiedades termoeléctricas de películas de telururo de bismuto orientadas preferentemente en la dirección [1 1 0] no mejoran después de un tratamiento térmico; mientras que películas que no están orientadas preferentemente si ven mejoradas sus propiedades termoeléctricas después de realizar un tratamiento térmico¹². En la tabla 4.XV se muestra una tabla con todas las condiciones utilizadas en este trabajo.

Tabla 4.XV. Condiciones de los diferentes tratamientos térmicos realizados a las películas.

Película	Sustrato	Previamente a 100 °C	Rampa
Sin trat. térm.	Pt		
200 °C, 10 min	Pt	No	25 °C/min
Sin trat. térm.	Au		
200 °C, 2.5 min	Au	Si	5 °C/s (RTA)
200 °C, 10 min	Au	Si	5 °C/s (RTA)

Por lo que en primer lugar se ha llevado a cabo un tratamiento térmico en la película que presentaban las mejores propiedades termoeléctricas. Los tratamientos térmicos se han llevado a cabo en formingas® (95 % N_2 y 5 % H_2) y la temperatura seleccionada ha sido 200 °C durante 10 min y 30 min. La temperatura de 200 °C fue seleccionada porque en la literatura encontramos un estudio previo en el que habían realizado escaneo de calorimetría diferencial (DSC) y termogravimetría (TGA); observando que a 150 °C se produce la cristalización del material y a 400 °C, se produce la oxidación de la película¹³.

Se han realizado dos tipos de tratamientos térmicos diferentes, uno aumentando la temperatura a 25 °C/min y otro que se denomina tratamiento térmico rápido (RTA) en el que se ha subido a 5 °C/s. Para ambas temperaturas se ha aumentado directamente a la temperatura deseada y también se ha realizado un tratamiento previo aumentando primero a 100 °C (para eliminar la posible contribución del disolvente) y después a la temperatura de recocido. A continuación se muestra un esquema gráfico de los diferentes tratamientos térmicos realizados.

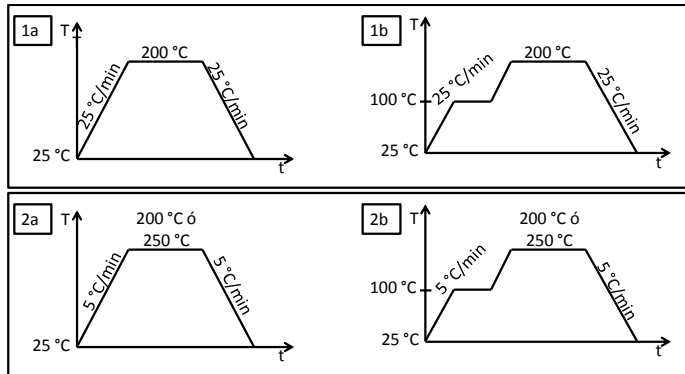


Figura 4.34. Esquema de los diferentes tratamientos térmicos llevados a cabo.

4.4.3.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

Con el fin de observar si las propiedades termoeléctricas mejoran cuando las películas presentan únicamente la dirección preferencial [1 1 0], se han obtenido dos películas mediante electrodeposición pulsada al potencial que proporciona únicamente esta dirección preferencial. En la figura 4.35 se muestran los difractogramas de rayos X de la película obtenida y otra película crecida en las mismas condiciones a la que se le ha realizado un tratamiento térmico a 200 °C durante 10 min.

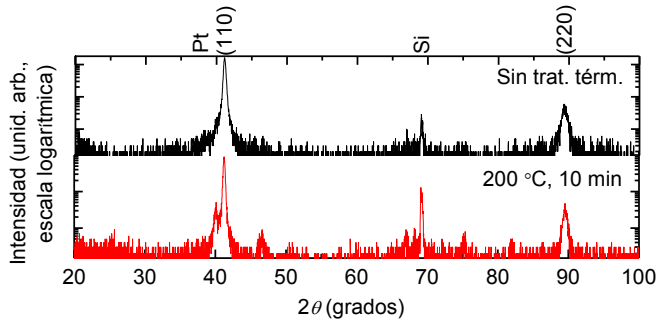


Figura 4.35. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s: (negro) sin tratamiento térmico; (rojo) 200 °C, 10 min. (La intensidad se muestra en escala logarítmica).

De la figura anterior se puede concluir que ambas películas están orientadas según la dirección $[1\ 1\ 0]$. A continuación se muestra en detalle el máximo de difracción $(1\ 1\ 0)$.

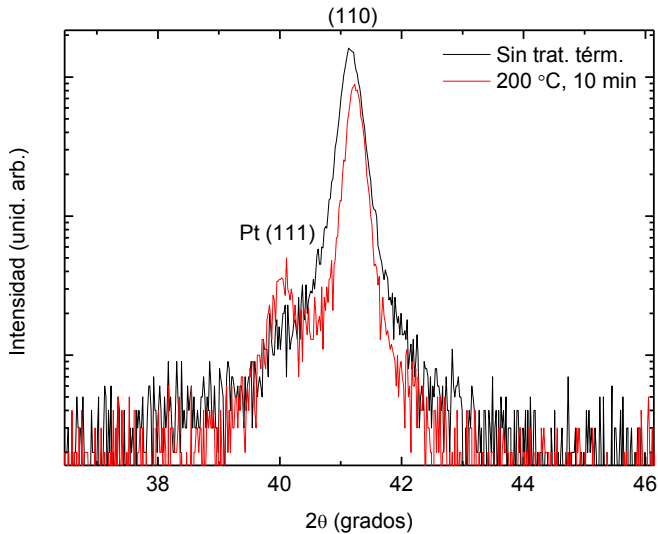


Figura 4.36. Difractogramas de rayos X en detalle de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s: (negro) sin tratamiento térmico; (rojo) 200 °C, 10 min.

Se puede observar que el máximo de difracción (1 1 0) de la película con tratamiento térmico está desplazado hacia la derecha con respecto a la película sin tratamiento térmico. Hay que destacar que la anchura a mitad de altura es menor con el tratamiento térmico (0.29° sin tratamiento térmico a 0.26° con tratamiento térmico) por lo que el tamaño de cristalito debe ser mayor.

A continuación se realizó el mismo tipo de tratamiento térmico (subiendo a $25^\circ\text{C}/\text{min}$) pero subiendo previamente a 100°C con el fin de eliminar la posible contribución del disolvente. Después de realizar los tratamientos térmicos observamos que las películas se desprendían del sustrato tanto a 200°C como a 250°C , para los tres tiempos estudiados, 2.5 min, 10 min, y 30 min. Posiblemente debido a la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica de la película y el del sustrato. El coeficiente de expansión térmica lineal del Bi_2Te_3 es $2.1 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ paralelo ó $1.4 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ perpendicular³⁸, mientras que el del Pt es $9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ³⁹. En tercer lugar, intentamos realizar un tratamiento térmico rápido (RTA), en el que se ha subido a $5^\circ\text{C}/\text{s}$ y se ha subido directamente a la temperatura deseada, y a 100°C primero y después a la temperatura de recocido y para ambos casos observamos un desprendimiento de las películas del sustrato.

Con el fin de evitar estos desprendimientos de las películas del sustrato al realizar tratamientos térmicos y observar mejoras en las propiedades termoeléctricas se decidió cambiar el sustrato utilizado para la electrodeposición. Debido a que el coeficiente de expansión térmica lineal del Au ($14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$)³⁹ se aproxima más al del Bi_2Te_3 ($21 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ó $14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$)³⁸ que el del Pt ($9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$)³⁹, se ha elegido Au como sustrato.

Como en los tratamientos térmicos subiendo a $25^\circ\text{C}/\text{min}$ no se observaron mejoras en las propiedades termoeléctricas en las películas que presentan una orientación preferencial a lo largo de la dirección [1 1 0], se ha un tratamiento térmico rápido (RTA) en el que se ha subido a $5^\circ\text{C}/\text{s}$ y previamente a 100°C y después a la temperatura deseada. A continuación se muestran los difractogramas de rayos X para las películas de telururo de bismuto sobre Au obtenidas mediante electrodeposición pulsada. Se han

comparado los difractogramas para una película a la que no se le ha realizado ningún tipo de tratamiento térmico con películas a las que se les ha realizado tratamientos térmicos rápidos a 200 °C y 250 °C durante 2.5 min ,10 min. Para 250 °C observamos que las películas se desprendían del sustrato para ambos tiempos. Los difractogramas se muestran en la figura 4.37.

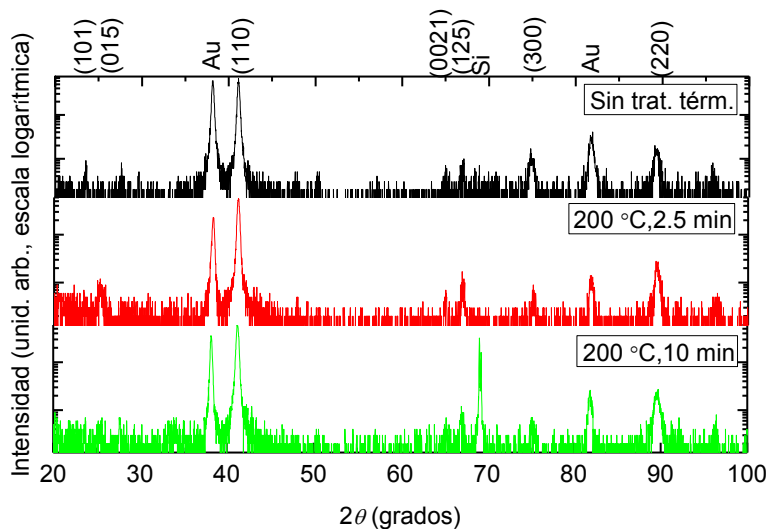


Figura 4.37. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi₂Te₃ obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s: (negro) sin tratamiento térmico; (rojo) 200 °C, 2.5 min; (verde) 200 °C, 10 min.

En la figura anteriormente mostrada se puede observar los máximos de difracción debidos al sustrato, Si (JCPDS 271402) y Pt (JCPDS 004-0802), y otros máximos de difracción debidos al Bi₂Te₃ (JCPDS 015-0863). De la figura anterior se puede concluir que las películas están preferentemente orientadas según la dirección [1 1 0]. A continuación se muestra en detalle el máximo de difracción (1 1 0).

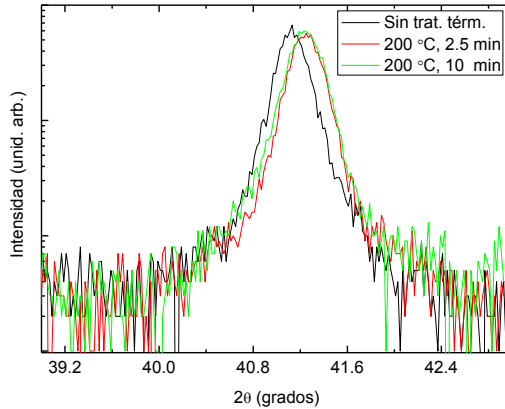


Figura 4.38. Diffractogramas de rayos X en detalle de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s: (negro) sin tratamiento térmico rápido; (rojo) 200 °C, 2.5 min; (verde) 200 °C, 10 min.

Se puede observar que el máximo de difracción (1 1 0) de las película con tratamiento térmico está desplazado hacia la derecha con respecto a la película sin tratamiento térmico rápido, debido seguramente a que está película es más rica en telurio igual que en el caso anterior. La anchura a mitad de altura es menor para la película a la que no se la ha sometido a ningún tratamiento térmico (0.26°), por lo que debe tener un tamaño de cristalito mayor. Hay que destacar que la anchura a mitad de altura es prácticamente igual para las muestras sometidas a tratamientos térmicos rápidos (0.30° para 2.5 min y 0.31° para 10min), por lo que el tamaño de cristalito debe ser prácticamente igual.

4.4.3.2 Caracterización morfológica y composicional

En la figura 4.39 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada para una película a la que no se le ha realizado ningún tipo de tratamiento térmico y para películas a las que se les han realizado tratamientos térmicos.

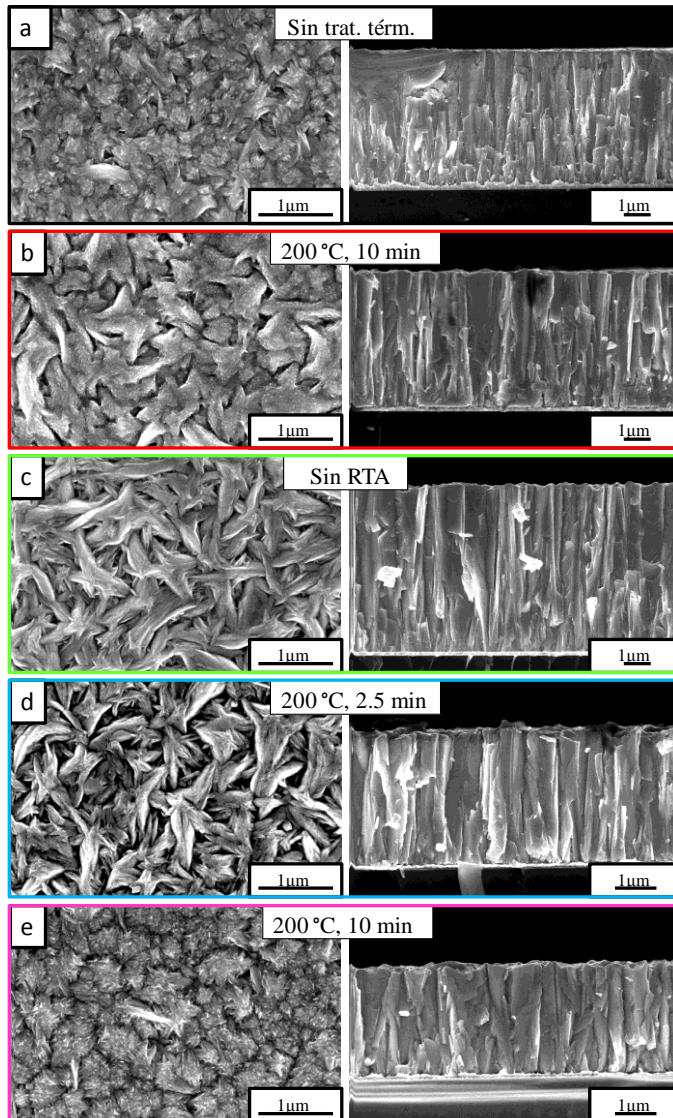


Figura 4.39. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado de 0.01 s/0.1 s: (a) sin tratamiento térmico y (b) 200 °C, 10 min.; (c) sin tratamiento térmico rápido; (d) 200 °C, 2.5 min; (e) 200 °C, 10 min.

Para la película sin tratamiento térmico y a la sometida a un tratamiento térmico no rápido (figura 4.39 (a) y (b)) se puede observar el mismo tipo de morfología en ambas, pero el tamaño de grano es mayor en la película a la que se le ha sometido a un tratamiento térmico al contrario que en el caso anterior. Para las películas a las que se les ha sometido a un tratamiento térmico rápido (figura 4.39 (d) y (e)) se puede observar el mismo comportamiento que en el caso anterior. Sin embargo, la película con un RTA de 200 °C durante 10 min presenta una morfología diferente. Las secciones transversales de todas las películas presentan un crecimiento de tipo columnar con las columnas paralelas entre sí.

Mediante EDX se estudió la composición de las películas. En la tabla 4.XVI se recogen los datos extraídos del análisis composicional.

Tabla 4.XVI. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada sometidas a diferentes tiempos de tratamientos térmicos a 200 °C utilizando Pt como sustrato; y a tratamiento térmicos rápidos a 200 °C utilizando Au como sustrato.

Película	Sustrato	% atómico de bismuto	% atómico de telurio	Fórmula
Sin trat. térm.	Pt	39 ± 2	61 ± 2	Bi_2Te_3
200 °C, 10 min	Pt	38 ± 2	62 ± 2	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$
Sin RTA	Au	39 ± 2	61 ± 2	Bi_2Te_3
200 °C, 2.5 min	Au	39 ± 2	61 ± 2	Bi_2Te_3
200 °C, 10 min	Au	38 ± 2	62 ± 2	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$

Del análisis composicional de EDX se puede concluir que la película a la que no se le ha realizado ningún tratamiento térmico presenta la composición buscada; mientras que a la que se le ha realizado un tratamiento térmico posee un contenido en bismuto menor ($\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$). Lo mismo ocurre en el caso de que el tratamiento térmico sea rápido, pero la película a la que se le ha sometido a un tratamiento térmico de 2.5 min sigue manteniendo la composición buscada (Bi_2Te_3).

4.4.3.3 Propiedades termoeléctricas de películas de Bi_2Te_3 a las que se les ha sometido a distintos tratamientos térmicos

Al igual que en el caso de las películas obtenidas mediante potencial pulsado con distinto tiempo de encendido y apagado, la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck se han medidos en función de la temperatura, desde 40 °C a 107 °C. La figura 4.40 muestra la resistividad eléctrica en función de la temperatura para todas las películas obtenidas.

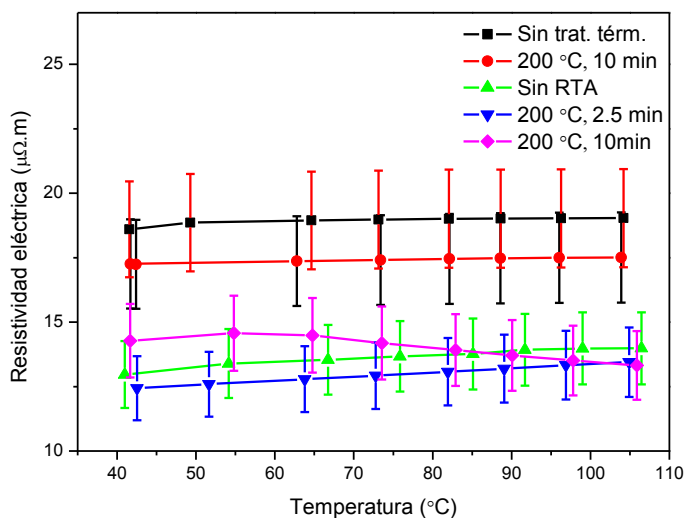


Figura 4.40. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado de 0.1s/0.01s. Sin tratamiento térmico (negro y cuadrados); 200 °C, 10 min (rojo y círculos); sin RTA (verde y triángulos), 200 °C, 2.5 min (azul y triángulos invertidos), y 200 °C, 10 min (rosa y rombos).

En la gráfica anterior se puede observar que la resistividad eléctrica se mantiene relativamente constante al aumentar la temperatura para todas las películas obtenidas. Todas las películas presentan resistividades eléctricas comprendidas entre 12 $\mu\Omega.m$ y 19 $\mu\Omega.m$. Se observa que las películas obtenidas sobre el sustrato de Au presentan menor resistividad que las películas obtenidas sobre el sustrato de Pt. La película que presenta menor resistividad eléctrica

y por tanto mayor conductividad eléctrica es la película a la que se le ha sometido a un tratamiento térmico rápido a 200 °C durante 2.5 min. Esto explicaría el cambio de morfología observado en el caso de esta última película.

En la figura 4.41 se muestra el coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas en las mismas condiciones que en el caso anterior.

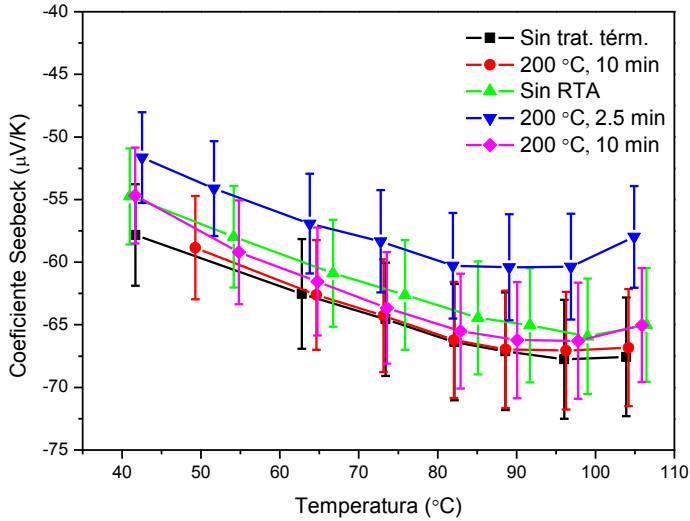


Figura 4.41. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado de 0.1s/0.01s. Sin tratamiento térmico (negro y cuadrados); 200 °C, 10 min (rojo y círculos); sin RTA (verde y triángulos), 200 °C, 2.5 min (azul y triángulos invertidos), y 200 °C, 10 min (rosa y rombos).

De la gráfica anterior se puede extraer que para todas las películas obtenidas, el mayor coeficiente Seebeck es obtenido a una temperatura de 97 °C. La películas electrodepositadas sobre el sustrato de Pt presentan prácticamente el mismo coeficiente Seebeck y es el mayor coeficiente Seebeck encontrado, siendo de - 68 $\mu\text{V/K}$. La película que presenta menor coeficiente Seebeck es la película a la que se le ha realizado un RTA a 200 °C durante 2.5 min, siendo de - 60 $\mu\text{V/K}$.

En la figura 4.42 se muestra el factor de potencia termoelectrico de las películas estudiadas anteriormente.

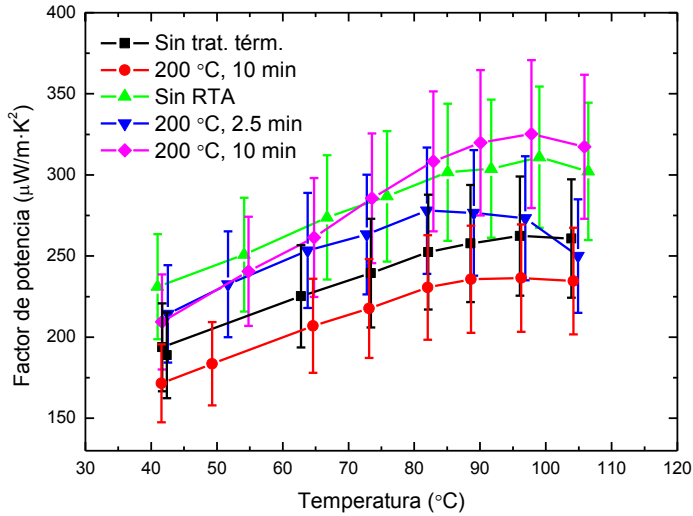


Figura 4.42. Factor de potencia termoelectrico en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado de 0.1s/0.01s. Sin tratamiento térmico (negro y cuadrados); 200 °C, 10 min (rojo y círculos); sin RTA (verde y triángulos), 200 °C, 2.5 min (azul y triángulos invertidos), y 200 °C, 10 min (rosa y rombos).

Los factores de potencia termoelectricos obtenidos son máximos a una temperatura de 97 °C para todas las películas obtenidas. El mayor factor de potencia es el obtenido para la película a la que se le ha realizado tratamiento térmico rápido a 200 °C durante 10 min, siendo de 325 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$. Si comparamos este valor con la película obtenida en las mismas condiciones y no se le ha sometido a ningún tipo de tratamiento térmico, el factor de potencia es de 310 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$. Por lo que podemos decir que no hemos mejorado las propiedades termoelectricas al realizar tratamientos térmicos midiendo en el plano. Se necesitaría medir la resistividad eléctrica fuera del plano, para ver si es en esta dirección donde se observa un mayor incremento de la conductividad eléctrica al realizar los tratamientos térmicos.

4.5 Conclusiones parciales

Todas películas obtenidas mediante electrodeposición constante están fuertemente orientadas a lo largo de la dirección [1 1 0] independientemente del potencial aplicado, aunque la película obtenida a un potencial de + 0.02 V es la que presenta el mayor coeficiente de textura en la dirección [1 1 0]. La composición química de todas ellas está en torno a la estequiometría buscada (Bi_2Te_3). Sin embargo, hay diferencias en las propiedades termoeléctricas, el mayor factor de potencia es observado a una temperatura de 107 °C como se expone en la referencia ⁴. Siendo el máximo valor el obtenido para la película electrodepositada a un potencial de + 0.02 V con valor en torno a $610 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$.

Las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo de apagado y encendido están fuertemente orientadas a lo largo de la dirección [1 1 0] siendo la que presenta un mayor coeficiente de textura en esa dirección la obtenida con un tiempo de encendido y apagado de 0.01 s. El máximo factor de potencia es observado a 97 °C como en el caso de las películas obtenidas mediante potencial constante. Las propiedades termoeléctricas son similares en todas las películas, con valores de factor de potencia de 400-440 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, observándose el máximo valor (440 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$) en la película electrodepositada con tiempos de encendido y apagado de 0.01s. Estos valores de factor de potencia son algo menores que el máximo factor de potencia (610 $\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$) observado en la película obtenida a un potencial constante de + 0.02 V.

En cuanto a las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con distinto tiempo de apagado y encendido se puede decir que la variación del tiempo de apagado tiene influencia en las distintas propiedades estudiadas de las películas. A medida que aumenta el tiempo de apagado, la dirección preferencial de crecimiento observada cambia, cambiando la morfología y la composición de éstas. Cuanto mayor es el tiempo de apagado, menor cantidad de bismuto se observa debido a que durante el tiempo de apagado los iones bismuto se disuelven

preferentemente. En las películas obtenidas con la misma carga total, al variar el tiempo de apagado las propiedades termoeléctricas cambian. A medida que aumentamos el tiempo de apagado aumenta la resistividad eléctrica y por tanto disminuye la conductividad eléctrica, el coeficiente Seebeck aumenta al aumentar el tiempo de apagado seguramente debido al déficit de bismuto observado en las películas al aumentar el tiempo de apagado. El factor de potencia termoeléctrico disminuye al aumentar el tiempo de apagado, excepto para la película obtenida con un tiempo de apagado de 0.1 s. El máximo factor de potencia es observado a 97 °C para la película electrodepositada con tiempos de apagado de 0.01s ($305 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$).

Se ha medido la conductividad térmica mediante dos métodos distintos en la película que presentaba mayor factor de potencia, es decir, una de las películas orientadas preferentemente a lo largo de la dirección $[1\ 1\ 0]$, y se ha obtenido un valor de alrededor de $2.4\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$. También se ha medido la conductividad térmica en una película orientada según la dirección $[1\ 0\ 0]$, obteniéndose un valor de en torno a $1.2\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$.

Se ha observado que el polvo de Te utilizado para la disolución de telururo de bismuto utilizada para la electrodeposición influye en las propiedades termoeléctricas, en concreto en la resistividad eléctrica. Se han realizado análisis elementales a los distintos polvos con los que se realiza la disolución y a las películas obtenidas a partir de los distintos polvos de Te. Se ha observado que las impurezas encontradas en las películas pueden provocar un aumento o disminución en la resistividad eléctrica. En concreto, impurezas como el Se y el Si encontrados en los polvos de Te favorecen la disminución de la resistividad eléctrica dopando tipo n. Mientras que impurezas como el Ba y el Hg provocan un aumento de la resistividad eléctrica dopando tipo p.

De los tratamientos térmicos realizados las principales conclusiones que se extraen son:

- Cuando el sustrato utilizado es Pt sólo se pueden realizar tratamientos térmicos subiendo directamente a la temperatura deseada, en este caso 200 °C y 250 °C. No se pueden realizar tratamientos térmicos subiendo previamente a 100 °C con el fin de eliminar la posible contribución del disolvente. Tampoco se pueden realizar tratamientos térmicos rápidos (RTA), subiendo a 5 °C/s ya que para estos casos se observó un desprendimiento de las películas del sustrato. Esto es debido a que el coeficiente de expansión térmica lineal del Bi₂Te₃ y del Pt son diferentes, en el primer caso es de $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ paralelo o $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ perpendicular, mientras que el del Pt es de $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Sin embargo, cuando el sustrato utilizado es Au se pueden realizar tratamientos térmicos rápidos, subiendo previamente a 100 °C. En ambos casos no se pudieron aplicar tiempos de 30 min debido a que se observó un desprendimiento de las películas del sustrato.
- No se observaron ningún tipo de mejora en los factores de potencia al medir en el plano independientemente del tipo de tratamiento térmico realizado como se había observado anteriormente en algunos estudios que se pueden encontrar en la literatura ^{12, 40}.

Bibliografía

1. Greenaway, D. L.; Harbeke, G., Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1965**, 26, (10), 1585-1604.
2. Teweldebrhan, D.; Goyal, V.; Balandin, A. A., Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. *Nano Letters* **2010**, 10, (4), 1209-1218.
3. Jacquot, A.; Farag, N.; Jaegle, M.; Bobeth, M.; Schmidt, J.; Ebling, D.; Böttner, H., Thermoelectric Properties as a Function of Electronic Band Structure and Microstructure of Textured Materials. *Journal of Electronic Materials* **2010**, 39, (9), 1861-1868.
4. Snyder, G. J.; Toberer, E. S., Complex thermoelectric materials. *Nat Mater* **2008**, 7, (2), 105-114.
5. Martín-González, M. S.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Insights into the Electrodeposition of Bi₂Te₃. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, 149, (11), C546-C554.
6. Del Frari, D.; Diliberto, S.; Stein, N.; Boulanger, C.; Lecuire, J.-M., Comparative study of the electrochemical preparation of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, and (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ films. *Thin Solid Films* **2005**, 483, (1-2), 44-49.
7. Martín-González, M.; Snyder, G. J.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Direct Electrodeposition of Highly Dense 50 nm Bi₂Te₃-ySe_y Nanowire Arrays. *Nano Letters* **2003**, 3, (7), 973-977.
8. Michel, S.; Diliberto, S.; Stein, N.; Bolle, B.; Boulanger, C., Characterisation of electroplated Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, 12, (1), 95-101.
9. Takahashi, M.; Oda, Y.; Ogino, T.; Furuta, S., Electrodeposition of Bi-Te alloy films. *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, 140, (9), 2550-2553.
10. Magri, P.; Boulanger, C.; Lecuire, J.-M., Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6, (5), 773-779.
11. Michel, S.; Diliberto, S.; Boulanger, C.; Stein, N.; Lecuire, J. M., Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric acid solution: effect of chemical and electrochemical parameters. *Journal of Crystal Growth* **2005**, 277, (1-4), 274-283.
12. Kim, M. Y.; Oh, T. S.; Kim, J. S., Annealing behavior of Bi₂Te₃ thermoelectric semiconductor electrodeposited for nanowire

- applications. *Journal of the Korean Physical Society* **2007**, 50, (3), 670-676.
13. Li, S.; Soliman, H. M. A.; Zhou, J.; Toprak, M. S.; Muhammed, M.; Platzek, D.; Ziolkowski, P.; Müller, E., Effects of annealing and doping on nanostructured bismuth telluride thick films. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (13), 4403-4410.
14. Li, S.; Toprak, M. S.; Soliman, H. M. A.; Zhou, J.; Muhammed, M.; Platzek, D.; Müller, E., Fabrication of Nanostructured Thermoelectric Bismuth Telluride Thick Films by Electrochemical Deposition. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (16), 3627-3633.
15. Rashid, M. M.; Cho, K. H.; Chung, G. S., Rapid thermal annealing effects on the microstructure and the thermoelectric properties of electrodeposited Bi₂Te₃ film. *Applied Surface Science* **2013**, 279, 23-30.
16. Manzano, C. V.; Rojas, A. A.; Decepada, M.; Abad, B.; Feliz, Y.; Caballero-Calero, O.; Borca-Tasciuc, D. A.; Martin-Gonzalez, M., Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films by constant and pulsed electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**, 17, (7), 2071-2078.
17. Fleurial, J. P.; Borshchevsky, A.; Ryan, M. A.; Phillips, W. M.; Snyder, J. G.; Caillat, T.; Kolawa, E. A.; Herman, J. A.; Mueller, P.; Nicolet, M., Development of thick-film thermoelectric microcoolers using electrochemical deposition. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* **1999**, 545, 493-500.
18. Fleurial, J. P.; Borshchevsky, A.; Ryan, M. A.; Phillips, W.; Kolawa, E.; Kacisch, T.; Ewell, R. In *Thermoelectric microcoolers for thermal management applications*, 1997; 1997; pp 641-645.
19. Chaouni, H.; Magri, P.; Bessieres, J.; Boulanger, C.; Heizmann, J. J., Texture of electroplated coatings of copper and bismuth telluride. *Materials Science Forum* **1994**, 157-6, (pt 2), 1371-1378.
20. Chaouni, H.; Bessières, J.; Modaressi, A.; Heizmann, J. J., Texture prediction of Bi₂Te₃ electroplated layers using Hartman's theory of crystal growth. *Journal of Applied Electrochemistry* **2000**, 30, (4), 419-427.
21. Huang, L.; Wang, W.; Murphy, M. C., Microfabrication of high aspect ratio Bi-Te alloy microposts and applications in micro-sized cooling probes. *Microsyst Technol* **1999**, 6, (1), 1-5.
22. Panicker, M. P. R.; Knaster, M.; Kroger, F. A., Cathodic deposition of CdTe from aqueous electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **1978**, 125, (4), 566-572.

23. Harris, G. B., Quantitative Measurement of Preferred Orientation in Rolled Uranium Bars. *Philosophical Magazine* **1952**, 43, (336), 113-123.
24. Dheepa, J.; Sathyamoorthy, R.; Velumani, S., Transport properties of Sb₂Te₃ doped Bi₂Te₃ thin films. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2007**, 10, (1), 3-7.
25. www.britannica.com
26. Richoux, V.; Diliberto, S.; Boulanger, C.; Lecuire, J. M., Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films: Influence of pulse parameters over nucleation and morphology. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, (9), 3053-3060.
27. Glatz, W.; Durrer, L.; Schwyter, E.; Hierold, C., Novel mixed method for the electrochemical deposition of thick layers of Bi_{2-x}Te_{3-x} with controlled stoichiometry. *Electrochimica Acta* **2008**, 54, (2), 755-762.
28. Li, W.-J., Electrodeposition of bismuth telluride films from a nonaqueous solvent. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (27), 7167-7172.
29. Diliberto, S.; Richoux, V.; Stein, N.; Boulanger, C., Influence of pulsed electrodeposition on stoichiometry and thermoelectric properties of bismuth telluride films. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **2008**, 205, (10), 2340-2344.
30. Ma, Y.; Ahlberg, E.; Sun, Y.; Iversen, B. B.; Palmqvist, A. E. C., Thermoelectric properties of thin films of bismuth telluride electrochemically deposited on stainless steel substrates. *Electrochimica Acta* **2011**, 56, (11), 4216-4223.
31. Jongmin, L.; Shadyar, F.; Jaeyoung, L.; Laurent, C.; Roland, S.; Ulrich, G.; Kornelius, N., Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi₂Te₃ nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition. *Nanotechnology* **2008**, 19, (36), 365701.
32. Wang, W.-L.; Wan, C.-C.; Wang, Y.-Y., Composition-dependent characterization and optimal control of electrodeposited Bi₂Te₃ films for thermoelectric application. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, (23), 6502-6508.
33. Richter, W.; Becker, C. R., A Raman and far-infrared investigation of phonons in the rhombohedral V2–VI3 compounds Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, Sb₂Te₃ and Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (0 < x < 1), (Bi_{1-y}Sb_y)₂Te₃ (0 < y < 1). *physica status solidi (b)* **1977**, 84, (2), 619-628.
34. Kullmann, W.; Geurts, J.; Richter, W.; Lehner, N.; Rauh, H.; Steigenberger, U.; Eichhorn, G.; Geick, R., Effect of Hydrostatic and Uniaxial Pressure on Structural Properties and Raman Active Lattice Vibrations in Bi₂Te₃. *physica status solidi (b)* **1984**, 125, (1), 131-138.

35. Russo, V.; Bailini, A.; Zamboni, M.; Passoni, M.; Conti, C.; Casari, C. S.; Li Bassi, A.; Bottani, C. E., Raman spectroscopy of Bi-Te thin films. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39, (2), 205-210.
36. Caballero-Calero, O.; Díaz-Chao, P.; Abad, B.; Manzano, C. V.; Ynsa, M. D.; Romero, J. J.; Rojo, M. M.; Martín-González, M. S., Improvement of Bismuth Telluride electrodeposited films by the addition of Sodium Lignosulfonate. *Electrochimica Acta* **2014**, 123, (0), 117-126.
37. Chen, C.-L.; Chen, Y.-Y.; Lin, S.-J.; Ho, J. C.; Lee, P.-C.; Chen, C.-D.; Harutyunyan, S. R., Fabrication and Characterization of Electrodeposited Bismuth Telluride Films and Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (8), 3385-3389.
38. Madelung, O., Semiconductor: Data Handbook. 3 rd. ed. (Springer) **2004**.
39. Thermal properties of metals *AMS International* **2002**.
40. Yoo, I. J.; Myung, N. V.; Lim, D. C.; Song, Y.; Jeong, Y. K.; Kim, Y. D.; Lee, K. H.; Lim, J. H., Electrodeposition of Bi₂Te₃ thin films for thermoelectric application. *Thin Solid Films* **2013**, 546, 48-52.

Capítulo 5

Nanoingeniería de nanohilos termoeléctricos

En este capítulo se estudia la fabricación de membranas porosas de alúmina anódica de diámetro de poro por debajo de 20 nm, en concreto de 15 nm y 12 nm mediante la utilización de un disolvente orgánico en el primer caso y la reducción de la temperatura de anodización en el segundo caso. Una vez obtenidas las membranas, se han rellenado con un material termoeléctrico (Bi_2Te_3) mediante electrodeposición, y se ha realizado la caracterización estructural y morfológica de los nanohilos obtenidos.

5.1 Introducción

La figura de mérito termoelectrica de los nanohilos puede verse incrementada mediante dos vías distintas, el aumento del factor de potencia termoelectrico del material ($S^2 \cdot \sigma$) y la reducción de la conductividad térmica. La primera es obtenida mediante efectos de confinamiento cuántico, para lo cual una de las dimensiones, en este caso el diámetro de los nanohilos, debe ser menor que el radio del excitón de Borh (que está en el rango de de los 10 nm) ¹. La segunda, la reducción de la conductividad térmica ², es observada tanto por reducir el tamaño por debajo de la longitud de onda de los fonones, como por el aumento de las intercaras. Al reducir el diámetro de los nanohilos, por tanto, se debe observar una disminución en la conductividad térmica.

En este capítulo se han obtenido nanohilos de telururo de bismuto mediante electrodeposición y para ello ha sido necesario recurrir a membranas porosas. Unas de las membranas comúnmente utilizadas para la obtención de nanohilos mediante electrodeposición son las membranas de aluminio oxidado anódico (AAO). Eso es debido a que este material es un aislante eléctrico, es estable mecánica y térmicamente, pueden fabricarse con una alta relación de aspecto, con los poros completamente paralelos y uniformes. Además, tienen un número alto de poros por unidad de área. Debemos resaltar que la distribución ordenada de los nanoporos es una de las características más importantes de las membranas porosas de alúmina anódica. Tener membranas ordenadas permiten la fabricación de una colección de nanoestructuras ordenadas y con una distribución ordenada de poros baja, las cuales son particularmente interesantes en el estudio de las propiedades colectivas de nanoelementos ³. Para obtener una membrana de AAO de alta calidad (distribución de tamaños de poro pequeña, forma cilíndrica de los mismos, etc.) es necesaria la obtención de un patrón muy ordenado y con pocas fronteras de dominio. Estas membranas de alúmina porosa anódica nos permiten obtener nanohilos de diámetro de poro pequeño (< 20 nm), pudiendo

observar efectos de confinamiento cuántico o efectos de tamaño.

En la literatura podemos encontrar diferentes estudios en los que se han obtenido nanohilos de Bi_2Te_3 con distintos diámetro, los menores diámetros obtenidos han sido 40 nm⁴⁻⁵ y 25 nm⁶ mediante electrodeposición a potencial constante. Hay varios estudios en los que se han crecido nanohilos de Bi_2Te_3 mediante electrodeposición pulsada, como pueden ser entre un potencial dado y una densidad de corriente dada⁷ o entre dos potenciales dados⁸⁻¹¹. En todos ellos los diámetros de los nanohilos están en torno a 35-200 nm y se ha observado un frente de crecimiento homogéneo, que es nuestro objetivo para poder medir las propiedades termoelectricas en los nanohilos embebidos dentro de las membranas porosas de alúmina anódica. En nuestro caso estos nanohilos se han obtenido mediante electrodeposición a potencial constante, y mediante electrodeposición pulsada entre un potencial de reducción y densidad de corriente cero, en condiciones similares a las que se llevó a cabo la obtención de las películas de telururo de bismuto en el capítulo 4.

5.2 Reducción del diámetro de poro de membranas porosas de alúmina anódica

En este apartado del capítulo se estudia la reducción del diámetro de poro de membranas porosas de alúmina anódica.

5.2.1 Introducción

Cuando comenzó esta tesis doctoral el diámetro de poro de las membranas porosas de alúmina anódica auto-organizadas y anodizadas en condiciones de anodización “blanda” variaba en un amplio rango, desde 20 nm a 400 nm. Estas anodizaciones se llevan a cabo en diferentes condiciones de potencial de anodización, diferente ácido utilizado como electrolito y diferentes temperaturas, como se muestra en la figura 5.1¹²⁻¹⁶.

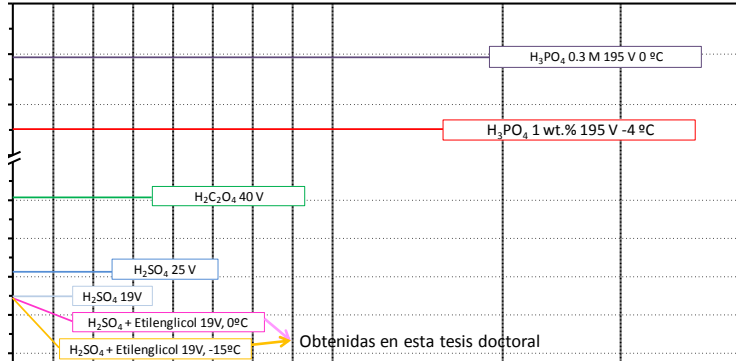


Figura 5.1. Distancia entre poros frente al diámetro de poro de las membranas ordenadas de AAO en condiciones de anodización “blanda”. Las diferentes líneas corresponden a 0.3 M de H_3PO_4 a 195 V (línea negra)¹², 1 % en peso de H_3PO_4 a 195 V (línea roja), 0.3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a 40 V¹³ (línea verde), 0.3 M de H_2SO_4 a 25 V¹⁵ (línea azul oscura), 10 % en peso de H_2SO_4 ¹⁶ (línea azul clara), 10 % en peso de H_2SO_4 más 50 % etilenglicol a 0 °C¹⁷ (línea rosa), y 10 % en peso de H_2SO_4 más 50 % etilenglicol a -15 °C¹⁸ (línea naranja) (Figura adaptada de la referencia¹²).

Se pueden observar tres regiones: una para diámetros de poro grandes (400-140 nm), otra para intermedios (100-25 nm) que es la más estudiada y otra para diámetros de poro pequeños.

Centrándonos en las membranas de alúmina de menor diámetro de poro (20-25 nm), el grupo de Gösele publicó la fabricación de membranas de AAO ordenadas con diámetro de poro ~20 nm mediante una anodización en dos pasos¹⁹. Este trabajo representaba el diámetro de poro más pequeño obtenido en membranas porosas de alúmina anódica sin limitación en la relación de aspecto (longitud/diámetro). Por otro lado, paralelamente al trabajo anterior, Masuda *et al.* obtuvieron poros de alrededor de 20 nm mediante distintas aproximaciones¹⁵. Sin embargo, debido al hecho que las condiciones utilizadas para la segunda anodización están lejos

de las condiciones de orden, es difícil obtener altos valores de relación de aspecto mediante estas aproximaciones, ya que el orden de los poros podría perderse al crecer éstos en longitud. Además, debido a que las condiciones de anodización para obtener estas membranas se llevan a cabo en concentraciones de ácido sulfúrico y altas temperaturas, las paredes de los poros podrían ser atacadas durante tiempos de anodización largos.

En los últimos dos años ha habido un gran interés en reducir el diámetro de poro de membranas porosas de alúmina anódica auto organizadas y con alta relación de aspecto obtenidas mediante un proceso de anodización en dos pasos. Los primeros trabajos que se han obtenido en este sentido se han desarrollado paralelamente a esta tesis doctoral. El primero de ellos, fue en 2012, Moyén *et al.*²⁰ obtuvo 9 nm de diámetro de poro mediante anodización “dura”. Y no fue hasta principios de 2013 cuando se obtuvo una membrana con 14 nm de diámetro de poro mediante anodización “blanda”. Este estudio fue desarrollado en esta tesis doctoral¹⁷. Meses después surgieron otros trabajos en los cuales se obtuvieron 8 nm de diámetro de poro mediante anodización pulsada²¹, 12 nm en ácido oxálico²², de 9.3 a 12 nm en ácido selénico²³ y otro trabajo resultado de esta tesis con un diámetro de poro de 8 nm en los primeros estadios del crecimiento y 12 nm, ambos mediante la reducción de la temperatura de anodización¹⁸.

5.2.2 Membranas porosas de alúmina anódica de 25-20 nm de diámetro de poro

En primer lugar se van a reproducir los resultados existentes en la literatura de membranas de alúmina de menor diámetro de poro, ordenadas y con alta relación de aspecto, de alrededor de 25-20 nm^{15, 19} para establecer el punto de partida de este trabajo. Estas anodizaciones fueron llevadas a cabo en altas concentraciones de ácido sulfúrico (20 % en peso y 0.3 M) y a altas temperaturas de anodización (1 °C y 10 °C). Los valores de los potenciales de anodización fueron de 25 V y 19 V para la de 0.3 M y 20 % en peso de H₂SO₄, respectivamente. En nuestro

caso se han utilizado las mismas concentraciones de ácido sulfúrico y potenciales, pero la anodización se ha llevado a cabo a 0 °C debido a que será la primera temperatura de trabajo utilizada en la primera parte del estudio de la reducción del poro. Las micrografías de SEM y la distribución del poro de estas muestras se presentan a continuación.

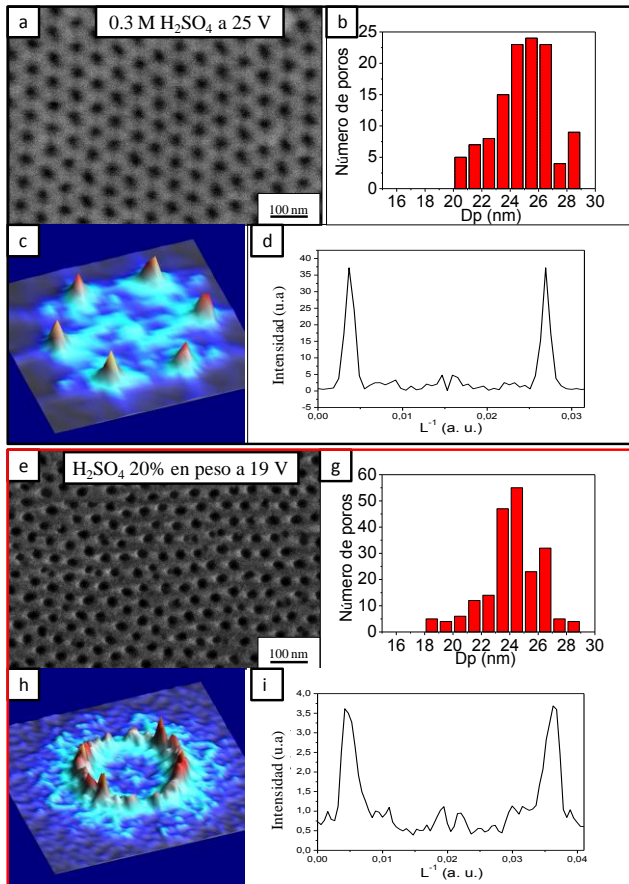


Figura 5.2 (a) y (c) Micrografías de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa 0.3 M y 20 % en peso de H₂SO₄, respectivamente; (b) y (d) Diagrama de la distribución del poro y en la parte superior izquierda de las imágenes se muestra la digitalización de las imágenes (a) y (b). (c) y (g) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas en 0.3 M y 20 % en peso de H₂SO₄, respectivamente (magnificación de 100.000x). (d) y (h) Perfiles de intensidad de las transformadas de Fourier observadas en (a) y (b), respectivamente ¹⁷.

Los diámetros de poro se midieron directamente en las imágenes de SEM (figura 5.2 (a) y (c)) y mediante la digitalización de estas imágenes (figura 5.2 (b) y (d)). En ambos casos se observó que el diámetro de poro es de aproximadamente 25 nm. Para la membrana anodizada en 0.3 M de H₂SO₄ se obtuvo un diámetro de poro de 25 ± 2 nm, mientras que para la anodizada en 20 % en peso de H₂SO₄ fue de 23 ± 3 nm.

La porosidad de las membranas se calculó a partir del tratamiento de las imágenes de SEM (ver apartado 2.1.2.1 del capítulo 2). Los valores obtenidos fueron de 11 % y 19 % para la anodizada en 0.3 M y 20 % en peso de ácido sulfúrico, respectivamente. Si calculamos estos valores mediante la ecuación que nos da la porosidad a partir del diámetro de poro y la distancia entre poros (ver apartado 2.1.2.1 del capítulo 2), obtenemos 13.4 % y 19.2 % para la anodizada en 0.3 M y 20 % en peso de ácido sulfúrico, respectivamente. Estos valores de porosidad son mayores que los obtenidos en membranas de AAO anodizadas en ácido oxálico y fosfórico, en los cuales la porosidad es menor del 10% ^{12, 24}. Esto quiere decir que en el caso del ácido sulfúrico se produce una fuerte disolución de las paredes de los poros de la alúmina. En conclusión, cuando la anodización se lleva a cabo en sulfúrico, las paredes de los poros parecen ser atacadas si se emplean tiempos de anodización largos. Para poder obtener una alta relación de aspecto (longitud/diámetro) necesitamos tiempos de anodización largos, por lo que debemos buscar una alternativa para evitar que las paredes de los poros se ataquen.

Con el propósito de obtener un análisis semicuantitativo de la regularidad de la matriz de los poros, se ha calculado el parámetro de regularidad (R). Este parámetro se define como la relación entre la altura del máximo y la anchura a mitad de altura (FWHM) del máximo del perfil calculado a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT), realizada en las imágenes de microscopía electrónica de barrido. El valor total del parámetro de regularidad que se presenta es el valor medio de los seis valores obtenidos en las 3 orientaciones. Este estudio se

ha realizado siguiendo el método propuesto por Sulka *et al.*²⁵, y se muestra en la figura 5.2.

Para las membranas obtenidas, las transformadas de Fourier muestran un anillo de intensidad correspondiente a una orientación aleatoria de los primeros vecinos. Los valores del parámetro de regularidad son de 27111 y 827 para la membrana porosa de alúmina porosa anodizada en 0.3 M y 20 % en peso de H₂SO₄, respectivamente. Esto revela que la membrana anodizada en el primer caso evidencia un alto grado de orden.

5.2.3 Reducción del diámetro de poro por debajo de 20 nm

Para reducir el diámetro de poro de estas membranas por debajo de los 20 nm nos basamos en dos conceptos.

El primer concepto consiste en que el diámetro de poro (D_p) y la distancia entre poros (D_{int}) dependen del voltaje aplicado durante la anodización. La distancia entre poros depende únicamente del voltaje aplicado²⁶, mientras que el diámetro de poro es susceptible a otras variables como son el campo eléctrico entre la alúmina y el electrolito²⁷. Una vía para reducir el diámetro del poro es modificar la relación entre el D_p/D_{int} , manteniendo constante D_{int} , esto hace que el campo eléctrico se incremente mientras el potencial aplicado se mantiene constante. Esta teoría está relacionada con los modelos establecidos por Su *et al.*, que en sus últimos trabajos explica aspectos importantes de la capa anódica, la morfología del poro, el orden y la nucleación de los poros²⁸⁻³². Estos estudios, determinan que la relación D_p/D_{int} está directamente gobernada por la velocidad de disociación relativa del agua que aporta oxígenos en la interfase óxido/metal. En este sentido, Chen *et al.* moduló la relación D_p/D_{int} mediante el aumento del campo eléctrico reduciendo la constante dieléctrica (ϵ) de un electrolito de ácido fosfórico añadiendo un componente orgánico

(polietilenglicol) ³³. Al añadir un componente orgánico a la disolución ácida, la constante dieléctrica se ve modificada.

El segundo concepto es que algunos compuestos orgánicos tienden a proteger las paredes de los poros de la alúmina evitando la disolución de éstas en un electrolito ácido ³³. Cuando las anodizaciones se llevan a cabo en disoluciones de ácido sulfúrico, la disolución de las paredes es especialmente significativa, como ya observamos en los valores de porosidad obtenidos en el apartado anterior.

Basándonos en estos dos conceptos, se ha propuesto utilizar una disolución acuosa de ácido sulfúrico (10 % en peso) y etilenglicol para la anodización. El etilenglicol tiene una constante dieléctrica más baja ($\epsilon_{\text{etilenglicol}} = 41.1$ a 20 °C) que el agua ($\epsilon_{\text{agua}} = 72$ a 20 °C). Además, es completamente soluble en electrolitos acuosos y puede ser añadido en altas concentraciones.

Con el fin de evaluar el efecto del etilenglicol en las membranas porosas de alúmina anódica, se ha mantenido la misma concentración de ácido sulfúrico y se han utilizado diferentes concentraciones de etilenglicol (0, 10, 40, 50, 60, 75, y 90 % en peso). La anodización se llevó a cabo a un potencial de 19 V y a una temperatura de 0 °C. El tiempo de primera y segunda anodización fue de 24 h y 16 h, respectivamente. Las condiciones de primera y segunda anodización fueron las mismas para evitar pérdidas en el orden, estas pérdidas son observadas cuando se utilizan dos electrolitos distintos en cada anodización. Además, estas condiciones permiten que el electrolito no dañe la estructura del poro durante la segunda anodización.

5.2.3.1 Estudio de la densidad de corriente

En la figura 5.3 se muestra la curva de la densidad de corriente frente al tiempo (J-t) para las diferentes concentraciones de etilenglicol utilizadas.

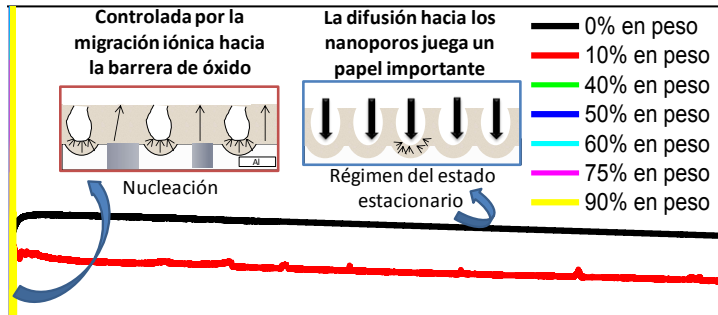
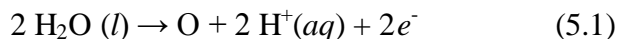


Figura 5.3. Curva de la densidad de corriente frente al tiempo (J-t) correspondiente a la segunda anodización en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y distintos % en peso de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75. La curva del 90 % en peso corresponde únicamente a la primera anodización. Figura adaptada de la referencia ¹⁷.

Para todas las membranas obtenidas se representa la densidad de corriente referente a la segunda anodización, excepto para la alúmina anodizada en 90 % en peso de etilenglicol que se muestra la densidad de corriente de la primera anodización. Esto es debido a la que la reacción se para rápidamente para este % en peso. La densidad de corriente cayó a cero en menos de 3 horas de primera anodización, como se puede observar en la figura 5.3. Esta disminución de la corriente a cero es consecuencia de la falta de iones oxígeno en el

electrolito, los cuales vienen de la oxidación del agua, según la siguiente reacción química:



Este hecho pone de manifiesto la importancia del agua en el proceso de anodización de la alúmina.

En la gráfica 5.3 se identifican diferentes regiones ³⁴ donde ocurren diferentes procesos, como se explicó en el apartado 2.1.2.1 del capítulo 2. El proceso que tiene lugar en el mínimo de la densidad de corriente está gobernado por la velocidad de migración de los iones hacia la capa barrera. Sin embargo, el proceso que tiene lugar en la región del estado estacionario no sólo está controlado por la velocidad de migración de los iones hacia la capa barrera, sino también por la velocidad de difusión iónica de la disolución dentro de los nanoporos. Durante este estado también se produce una disolución de las paredes de los poros.

De la comparación de las curvas de la densidad de corriente frente al tiempo en función de la concentración de etilenglicol surgen tres ideas:

La primera es que el valor de la densidad de corriente en el mínimo es menor y se alcanza a tiempos mayores cuando se añade el etilenglicol. El valor mínimo de densidad de corriente sigue decreciendo al aumentar la concentración de etilenglicol. Sin embargo, este mínimo se alcanza a tiempos menores de anodización. En la gráfica 5.4 se ha marcado el mínimo con cruces, es decir el punto donde la capa barrera ya se ha formado en cada una de las membranas.

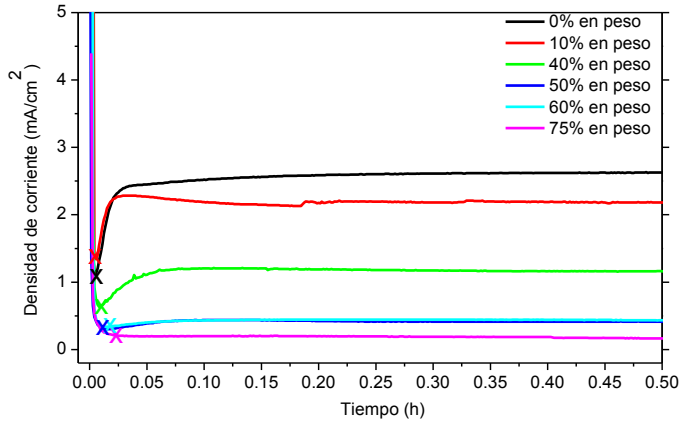


Figura 5.4. Curva de la densidad de corriente frente al tiempo (J-t) durante la primera media hora correspondiente a la segunda anodización en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y distintos % en peso de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75. Las cruces marcan el punto donde la capa barrera ya se ha formado en cada una de las membranas. Figura adaptada de la referencia ¹⁷.

La densidad de corriente es menor debido a que la velocidad de difusión de los iones hacia la capa barrera es menor, y por tanto el número de iones que van hacia la capa barrera por unidad de tiempo es menor, por lo que se reduce la carga total del proceso. En cuanto a la capa barrera, la adición de etilenglicol retrasa su formación, pero ésta se va adelantando al aumentar la concentración de etilenglicol (ver tabla 5.I).

Tabla 5.I. Densidades de corriente en las diferentes regiones correspondientes a las membranas de AAO anodizadas en distintas concentraciones de etilenglicol.

Etilenglicol (% en peso)	j mínimo (mA/cm ²)	j estado estacionario (mA/cm ²)	j estado estacionario - j mínimo (mA/cm ²)
0	1.17	2.57	1.40
10	1.33	2.07	0.74
40	0.62	1.18	0.56
50	0.30	0.42	0.12
60	0.31	0.33	0.02
75	0.18	0.08	-0.10

La segunda es que la densidad de corriente en el estado estacionario se alcanza después y los valores de la densidad de corriente son menores cuando se añade etilenglicol.

La tercera es que la diferencia entre la densidad de corriente en el estado estacionario y la densidad de corriente en el mínimo es menor al añadir etilenglicol. Tendencia que se mantiene al aumentar la concentración de etilenglicol. En este caso, la diferencia de la densidad de corriente viene determinada principalmente por la difusión de los iones en los nanoporos. Una menor diferencia de la densidad de corriente indica que la velocidad de difusión de los iones hacia los nanoporos es menor. Esto es debido a que aumentar la concentración del etilenglicol hace que el electrolito sea más viscoso y, por lo tanto, los iones se muevan más despacio dentro de los nanoporos.

5.2.3.2 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido

En la figura 5.5 se muestran las micrografías de microscopía electrónica de barrido observadas en la superficie de las membranas de AAO. Estas membranas han sido anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de ácido sulfúrico con distintas concentraciones de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75 % en peso. También se muestran los correspondientes diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM.

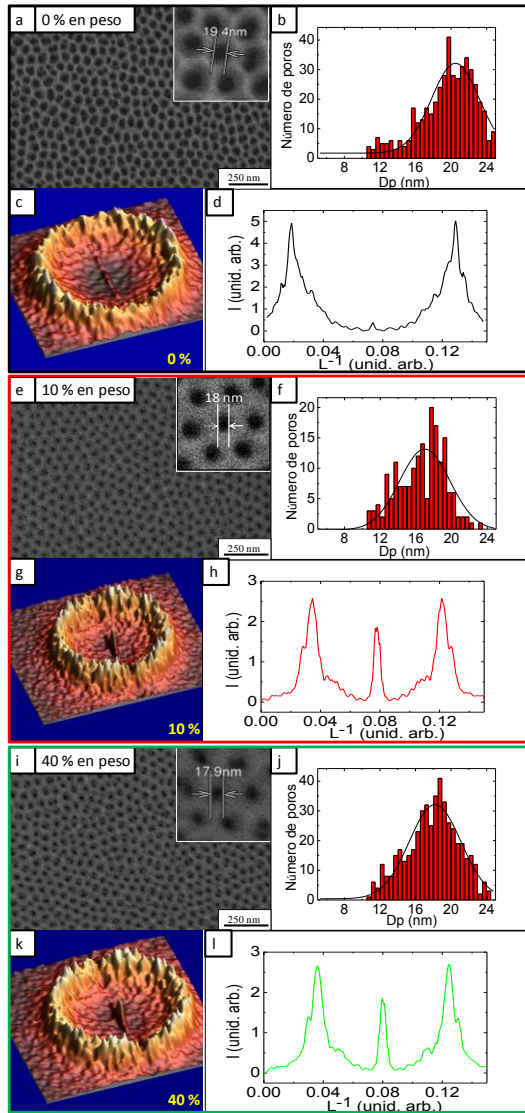
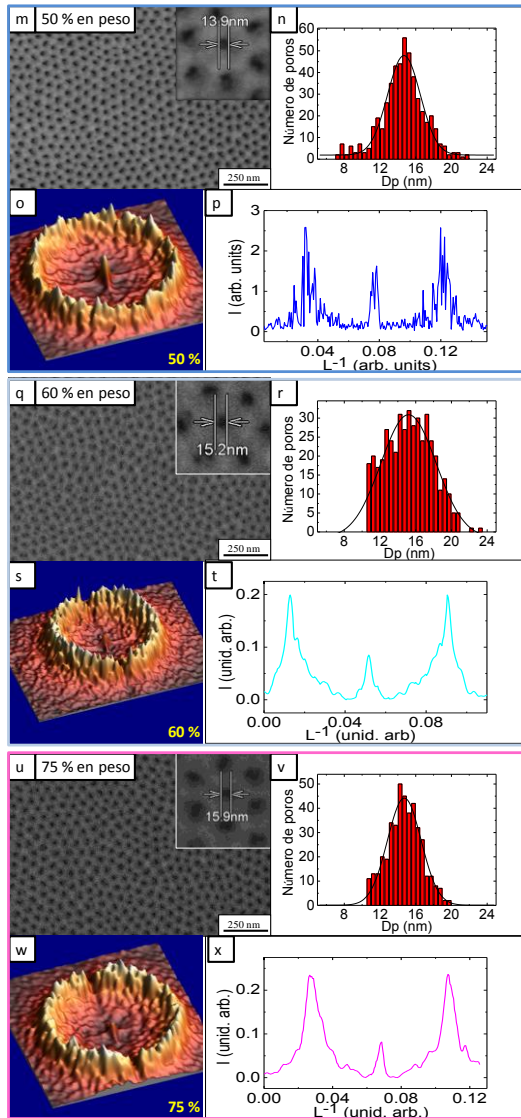


Figura 5.5. (a), (e), (i), (m), (q), y (u) Micrografías de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y distintos % en peso de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75, respectivamente (magnificación de 100.000x). Las micrografías observadas en la parte superior derecha muestran la celda hexagonal donde se ha medido el diámetro de poro. (b), (f), (f), (j), (n), (r), y (v) Diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM.



(c), (g), (k), (o), (s), y (w) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas: 0, 10, 40, 50, 60, y 75 % en peso de etilenglicol, respectivamente (magnificación de 50.000x). (d), (h), (l), (p), (t), y (x) Perfiles de intensidad de las transformadas rápidas de Fourier de las AAOs anodizadas: 0, 10, 40, 50, 60, y 75 % en peso de etilenglicol, respectivamente. Figura adaptada de la referencia ¹⁷.

Los diámetros de poro se han medido tanto directamente a partir de las imágenes de SEM como de la digitalización de las imágenes de SEM (figura 5.5). El diámetro de poro es de 20 ± 2 , 18 ± 2 , 18 ± 2 , 14 ± 2 , 15 ± 2 , y 16 ± 2 nm, para 0, 10, 40, 50, 60, y 75 % en peso de etilenglicol, respectivamente.

Con el propósito de obtener la dependencia de la regularidad de la matriz de poros en función de la concentración de etilenglicol adicionada a la disolución acuosa de ácido sulfúrico, se ha calculado el parámetro de regularidad. Se puede observar que los poros están organizados según un empaquetamiento de simetría hexagonal dentro de los dominios ordenados. Estos dominios, a su vez, están orientados aleatoriamente, como se puede deducir de las transformadas rápidas de Fourier (FFT) tridimensionales mostradas en la figura 5.5.

Para todas las membranas obtenidas, las transformadas rápidas de Fourier muestran un anillo de intensidad correspondiente a la orientación aleatoria de los primeros vecinos. Además, la membrana de alúmina anodizada en 50 % en peso de etilenglicol, presenta un segundo anillo concéntrico, correspondiente a los segundos vecinos. En la tabla 5.II, se muestran los valores del parámetro de regularidad para las distintas concentraciones de etilenglicol utilizadas en las anodizaciones. Los valores del parámetro de regularidad son 180, 82, 93, 246, 92, y 79, para las membranas anodizadas a 0, 10, 40, 50, 60, y 75 % en peso de etilenglicol, respectivamente.

Tabla 5.II. Parámetro de regularidad de las membranas de AAO obtenidas. Los parámetros de regularidad se han calculado a partir de imágenes de SEM con una magnificación de 50.000x.

Etilenglicol (% en peso)	Parámetro de regularidad, R
0	180
10	82
40	93
50	246
60	92
75	79

Se puede concluir que cuando se incrementa el porcentaje en peso del etilenglicol se observa un aumento del parámetro de regularidad hasta un contenido de etilenglicol del 50 % en peso. Sin embargo, para 60 y 75 % en peso, el parámetro de regularidad es menor, siendo el tiempo de primera anodización igual para todas las membranas de alúmina (24 h). El orden de los poros está relacionado con la presencia del etilenglicol, siendo la estructura más ordenada la membrana de alúmina anodizada en 50 % en peso de etilenglicol con un parámetro de regularidad de 246.

En el caso concreto de la alúmina anodizada en 50 % en peso de etilenglicol, el valor del diámetro de poro es de 14 ± 2 nm. Como es sabido que el contraste de las imágenes de SEM depende tanto de las condiciones de observación como de la magnificación a la cual se toma la imagen, es importante señalar que se ha medido el diámetro en micrografías de SEM obtenidas a distinta magnificación. En la figura 5.6 (a) y (b) se puede observar que el diámetro es el mismo en todos los casos. Además, también se obtuvo el mismo diámetro en la vista lateral de las micrografías (figura 5.6 (c)).

Con el fin de verificar que la medida de SEM era correcta, se midió el diámetro de poro mediante AFM. Obteniendo una distancia entre poros de 50 nm y diámetros de poro de 15 nm y 16 nm.

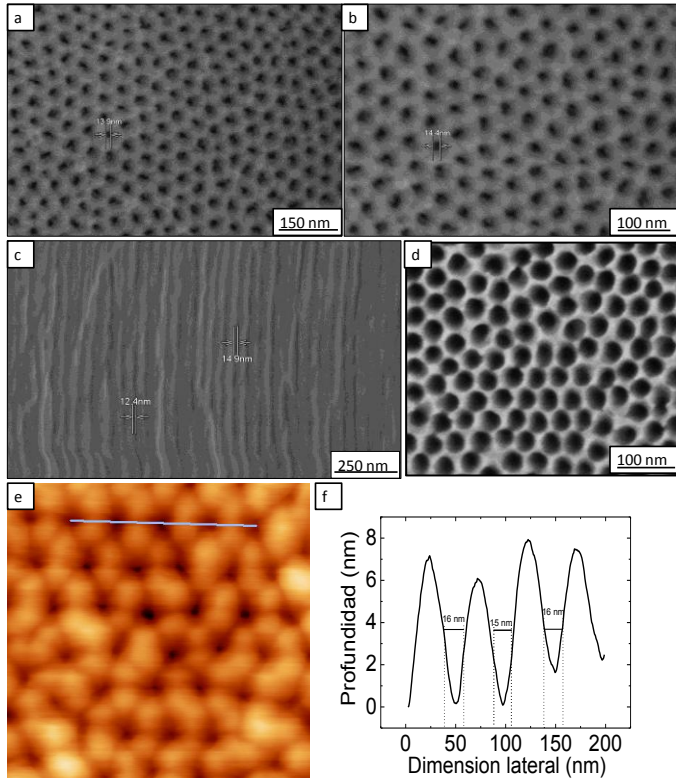


Figura 5.6. (a) y (b) Micrografía de SEM de la superficie obtenida a unas magnificaciones de 150.000x y 200.000x; (c) Micrografía de SEM de la sección transversal; (d) Micrografía de SEM de la parte inferior de la AAO después de quitar el aluminio y la capa barrera; (e) Imagen de AFM de la superficie de la membrana de alúmina; (f) Perfil de la imagen de AFM realizado sobre la línea marcada ¹⁷.

Como se puede observar en la figura 5.6 (c), los poros son completamente paralelos entre ellos. Además los poros mantienen su distribución de orden después de 16 horas de segunda anodización como se puede observar en la imagen de la parte de debajo de la superficie de la membrana de alúmina (figura 6.5 (d)). Es importante señalar que la distancia entre poros en esta región es también de 50 nm. Estos dos puntos adicionalmente confirman que los poros no colapsan durante el crecimiento en longitud y que sus paredes son completamente paralelas. Teniendo todo esto en cuenta, podemos concluir que

los poros mantienen su calidad estructural independientemente de su longitud, es decir, que estas membranas no presentan limitaciones en cuanto a la relación de aspecto como se pretendía. Se preparó una membrana anodizada en 50 % en peso de etilenglicol con un espesor de 50 μm , como se puede observar en la figura 5.7. La relación de aspecto obtenida en este caso es mayor que 3000. Es importante resaltar que las membranas obtenidas son las de menor diámetro de poro publicadas en alúmina porosa ordenada sin límite en la longitud de poro hasta este momento.

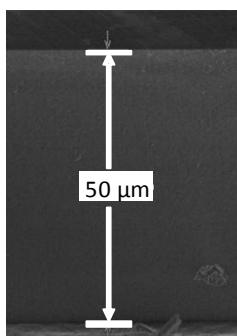


Figura 5.7. Micrografía de SEM de la vista lateral de una membrana de alúmina anodizada en 50 % en peso de etilenglicol.

Por tanto, el menor diámetro de poro es observado en la membrana porosa de alúmina anódica con 50 % en peso de etilenglicol como se observa en la figura 5.5 y tabla 5.II.

Tabla 5.III. Características de las membranas de AAO obtenidas.

Etilenglicol (% en peso)	Diámetro de poro, D_p (nm)	Distancia entre poros, D_{int} (nm)	Porosidad, P (%)	Densidad de poros, ρ (poro/ cm^2)
0	19	50	14.1	$4.6 \cdot 10^{10}$
10	18	50	11.9	$4.6 \cdot 10^{10}$
40	18	50	11.9	$4.6 \cdot 10^{10}$
50	14	50	7.1	$4.6 \cdot 10^{10}$
60	15	50	8.2	$4.6 \cdot 10^{10}$
75	16	50	9.5	$4.6 \cdot 10^{10}$

La distancia entre poros (D_{int}) es de 50 nm para todas las muestras, lo cual evidencia que el etilenglicol tiene un efecto directo en el diámetro de poro (D_p) y por tanto en la porosidad (P), pero no en la distancia entre poros. El valor de la distancia entre poros obtenido implica que la relación D_{int}/V es de 2.6 nm/V, lo cual es prácticamente igual que la relación observada en condiciones de anodización de orden en el régimen de anodización “blanda” (2.5 nm/V) ³⁵. Este hecho también demuestra que una reducción de la constante dieléctrica en el electrolito por la adición del etilenglicol no afecta a la distancia entre poros, lo cual fue una de las hipótesis planteadas en el apartado 5.2.3 de este capítulo.

En la figura 5.5 (a) se puede observar una disolución parcial en la superficie de la alúmina obtenida en ausencia de etilenglicol por el contacto de ésta con el electrolito. Se observa un ensanchamiento de poro y la disolución parcial de la parte inerte de las paredes de los poros y también de la superficie del AAO, lo cual origina ángulos convexos entre los poros. Estos efectos son normalmente un indicativo de la alta solubilidad del AAO en el electrolito y no están presentes en las membranas de alúmina anodizadas en presencia de etilenglicol. Además, se observa una mejora del ordenamiento del poro cuando se incrementa la concentración de etilenglicol. Los dominios de orden son difícilmente distinguibles en la membrana anodizadas en ausencia de etilenglicol (figura 5.5 (a)); mientras que en la anodizada en 50 % en peso de etilenglicol (figura 5.5 (c)), los dominios de orden abarcan distancias de 300-500 nm.

El valor de la distancia entre poros permite el cálculo de la densidad de poros como se mostró en el apartado 2.1.2.1 del capítulo 2, siendo la densidad de poros de $4.6 \cdot 10^{10}$ poros/cm². Como se dijo anteriormente, de la relación entre el diámetro de poro y la distancia entre poros se puede obtener la porosidad del material ³⁶. Estos valores de la porosidad están recogidos en la tabla 5.III. Debido a que la distancia entre poros es la misma para todas las alúminas en estudio y que el menor diámetro de poro es observado para la membrana anodizada en 50 % en peso de etilenglicol, el menor valor de la porosidad se observa

también para esta membrana, siendo del 7.1 %. Sin embargo, para las membranas anodizadas en 0.3 M de H_2SO_4 a 25 V y 20 % en peso de H_2SO_4 a 19 V los valores de porosidad fueron de 13.4 % y 19.2 %, respectivamente. En conclusión, la baja porosidad obtenida en las membranas de alúmina anodizadas según nuestras condiciones podría ser atribuida a la presencia del etilenglicol. Como se comentó en el apartado 5.2.3 de este capítulo, según Chen *et al.*³³ e indirectamente en los trabajos de Su *et al.*²⁸⁻³², la reducción de la constante dieléctrica del electrolito parece inducir una reducción de la relación D_p/D_{int} mediante un aumento del campo eléctrico y una consecuente mejora de la relación de disociación del agua en la parte de debajo de los poros. Además, los compuestos orgánicos parecen tener un efecto protector que evita la disolución de las paredes de los poros previniendo un ensanchamiento de éstos²⁶. Este ensanchamiento de los poros no es observado ni con un tiempo de segunda anodización de 70 h como se puede ver en la figura 5.18.

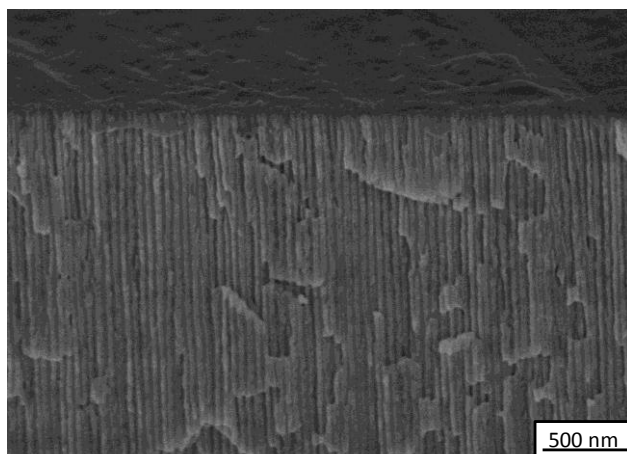


Figura 5.8. Micrografía de SEM de la parte de arriba de una membrana de alúmina en la cual la duración del proceso de segunda anodización ha sido de 70 h¹⁷.

Los poros aún presentan el mismo diámetro incluso después de largos procesos de anodización, lo que significa que la disolución de las paredes de los poros de la membrana de AAO en el electrolito ácido ha sido completamente evitada por la utilización del etilenglicol.

5.2.3.3 Efecto del tiempo de primera anodización en el orden

El tamaño de los dominios de orden de las membranas porosas de alúmina anódica depende del tiempo de primera anodización. El tamaño de estos dominios de orden aumenta cuando la duración del proceso de primera anodización es mayor, pero hay un tiempo de primera anodización para el cual se alcanza un orden máximo y a partir del cual los tamaños de los dominios de orden decrecen. Con el propósito de obtener membranas de AAO con un diámetro de poro de 14 nm altamente ordenadas, se realizó un estudio del orden en función del tiempo de primera anodización. Los tiempos de primera anodización utilizados fueron: 6 h, 24 h y 48 h. El tiempo de segunda anodización fue 1 h en todos los casos. En la figura 5.9, se observan las imágenes de SEM de la superficie de las membranas anodizadas con los distintos tiempos de primera anodización y las distribuciones de los poros correspondientes a ellas.

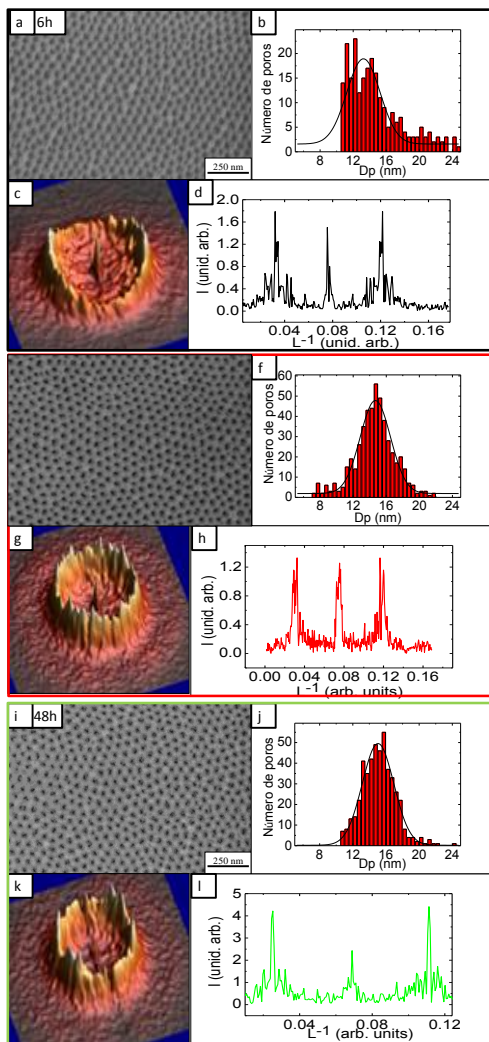


Figura 5.9. (a), (c) y (e) Micrografías de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de H_2SO_4 y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a $0^\circ C$ con un tiempo de primera anodización de 6 h, 24 h y 48 h, respectivamente. (b), (d), y (f) Diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM. (c), (g), y (k) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de H_2SO_4 y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a $0^\circ C$ con un tiempo de primera anodización: 6, 24, y 48 h; (d), (h), y (l) Perfiles de intensidad de las transformadas rápidas de Fourier de las AAOs anodizadas a 6, 24, y 48 h, respectivamente.

En la figura 5.9 se puede observar en todos los casos que el diámetro de poro está en torno a 15 ± 2 nm como era de esperar. Para estimar el orden de las membranas preparadas a partir del tiempo de primera anodización, se obtuvo el parámetro de regularidad. Los parámetros de regularidad obtenidos fueron de 181, 246, y 229 para los tiempos de primera anodización de 6 h, 24 h, y 48 h, respectivamente. El parámetro de regularidad obtenido para 24 h es mayor que los obtenidos tanto para 6 h como para 48 h. Es importante decir que el parámetro de regularidad es muy similar para 24 h y 48 h, siendo ligeramente mayor el obtenido para 24 h. Esto es debido a que la estructura de la membrana de alúmina ha alcanzado su máximo orden entre 24 h y 48 h. Dado que estos parámetros son similares no se han realizado anodizaciones con tiempos intermedios de primera anodización.

5.2.3.4 Velocidad de crecimiento

Las velocidades de crecimiento de las membranas de alúmina se han determinado a partir de los espesores y el tiempo de segunda anodización. A partir de las vistas laterales de las imágenes de SEM de las membranas de alúmina anodizadas con los distintos porcentajes en peso de etilenglicol (figura 5.10) se ha calculado el espesor obtenido para cada uno de los casos. El tiempo de segunda anodización es de 16 h para todos los casos.

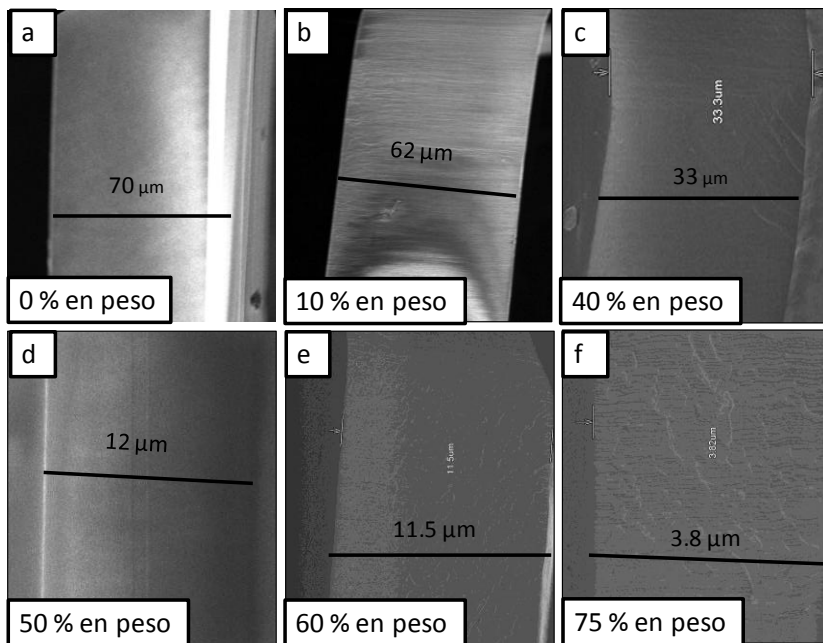


Figura 5.10. Micrografías de SEM de la sección transversal de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y distintos % en peso de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75. Figura adaptada de la referencia ¹⁷.

Los valores del espesor y velocidad de crecimiento para las distintas concentraciones de etilenglicol están recogidos en la tabla 5.IV.

Tabla5.IV. Espesor y velocidad de crecimiento de las membranas de AAO obtenidas.

Etilenglicol (% en peso)	Espesor (μm)	Velocidad de crecimiento ($\mu\text{m/h}$)
0	70	4.4
10	62	3.9
40	33	2.1
50	12	0.7
60	11	0.7
75	3.8	0.2

En la figura 5.11 se ha representado la velocidad de crecimiento y la densidad de corriente en el estado estacionario en función de la concentración de etilenglicol.

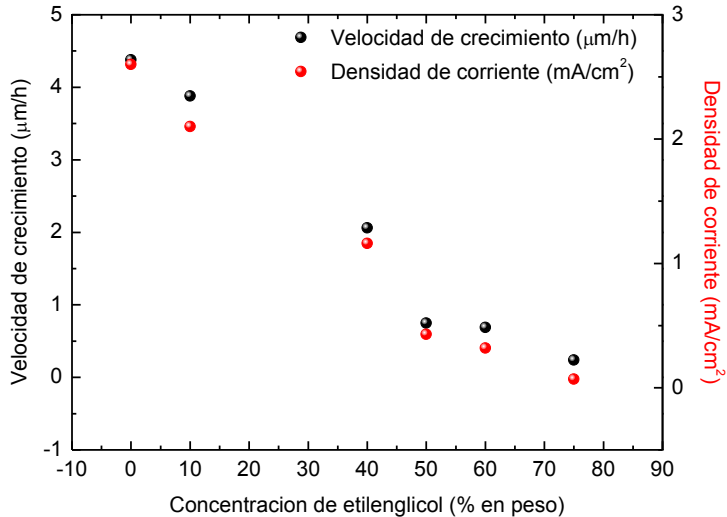


Figura 5.11. Velocidad de crecimiento (en negro) y densidad de corriente en el estado estacionario (en rojo) en función de la concentración de etilenglicol. Figura adaptada de la referencia ¹⁷.

Se puede observar una dependencia casi lineal de la velocidad de crecimiento en función de las distintas concentraciones de etilenglicol. La misma dependencia es encontrada para la densidad de corriente en el estado estacionario en función de la concentración del etilenglicol.

5.2.3.5 Caracterización estructural y espectroscopia Raman

Con el propósito de observar si la estructura interna de las membranas de alúmina con y sin etilenglicol es la misma se han realizado medidas de difracción de rayos X como se puede

observar en la figura 5.12. La membrana con etilenglicol estudiada ha sido la anodizada en 50 % en peso debido a que es la presentaba menor diámetro de poro y mayor orden.

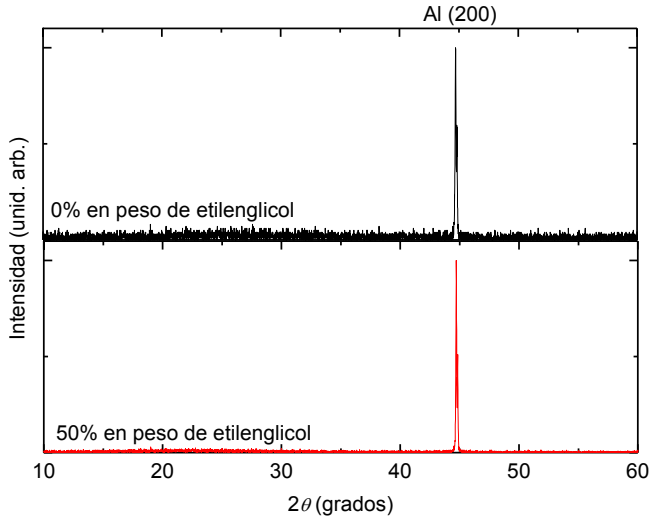


Figura 5.12. Difractogramas de rayos X de las membranas de AAO anodizada en una disolución acuosa de 10 % en peso de H_2SO_4 en ausencia de etilenglicol y con 50 % en peso de etilenglicol¹⁷.

En los difractogramas sólo observamos un pico debido al sustrato de aluminio, por lo que podemos concluir que no se observa con esta técnica una influencia por la adicción de etilenglicol en la estructura interna de las membranas.

Para conocer si la adición de etilenglicol en el electrolito induce alguna variación composicional en la membrana de AAO que podría explicar la mejora observada, se han realizado medidas de espectroscopía Raman en ausencia y presencia de 50 % en peso de etilenglicol como se puede observar en la figura 5.13.

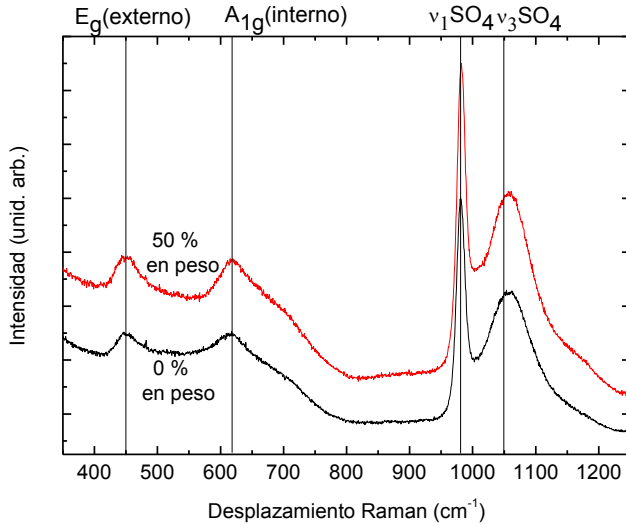


Figura 5.13. Espectro Raman de una membrana de AAO anodizada en una disolución acuosa de 10 % en peso de H₂SO₄ en ausencia de etilenglicol y con 50 % en peso de etilenglicol ¹⁷.

Estos resultados excluyen una posible incorporación de alguna molécula de etilenglicol en la estructura de la membrana de AAO. En la gráfica anterior se puede observar que ambos espectros Raman son similares, observándose cinco modos de vibración localizados a los mismos valores en el número de onda: 451, 615, 981, and 1056 cm⁻¹. El modo localizado a 451 cm⁻¹ corresponde a un modo E_g (externo), mientras que el modo a 615 cm⁻¹ es atribuido a un modo A_{1g} (interno) ³⁷. Los modos localizados a 981 cm⁻¹ y 1056 cm⁻¹ son asignados a la banda ν₁ y ν₃ del grupo SO₄ del sulfato de aluminio ³⁸. Además en ambos casos, los iones SO₄²⁻ son incorporados en el interior de las paredes de la membrana de alúmina del mismo modo, así que ambas membranas presentan los mismos modos de vibración independientemente si se anodiza en ausencia o presencia de etilenglicol.

5.2.4 Reducción del diámetro de poro por debajo de 15 nm

En el apartado anterior se estudió la reducción del diámetro de poro por debajo de 20 nm y se obtuvo una membrana porosa de alúmina anódica ordenada y con alta relación de aspecto de 15 nm de diámetro de poro. Esta anodización se realizó en una disolución acuosa de 10 % en peso de H_2SO_4 y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a 0 °C con un tiempo de primera anodización 24 h. El propósito en este apartado es reducir aún más el diámetro de poro, y para ello se debe reducir la disolución de las paredes del poro. Dado que los procesos de disolución suelen ralentizarse con la disminución de la temperatura, en este apartado se van a estudiar diferentes temperaturas de anodización: + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C. Se han mantenido las mismas condiciones de anodización anteriores, y el tiempo de segunda anodización fue de 1 hora.

La presencia del etilenglicol aumenta la viscosidad del electrolito por sí mismo, pero además, el uso del etilenglicol permite la reducción de la temperatura bajando el punto de fusión del agua, de este modo la viscosidad podría ser aumentada al disminuir la temperatura. Existen dos trabajos en la literatura en los que reducen la temperatura hasta - 8 °C y - 10 °C, en el primero de ellos estudian la influencia de la temperatura en el orden de anodización utilizando ácido sulfúrico sin la adición de ningún componente orgánico ³⁹, y en el segundo recurren al uso de etanol en una disolución de ácido fosfórico ⁴⁰. En este apartado se va a estudiar la influencia de la temperatura (desde + 5 °C hasta - 15 °C reduciendo 5 °C) en el diámetro de poro y en el orden de las membranas.

5.2.4.1 Estudio de la densidad de corriente

En la figura 5.14 se presentan las curvas de la densidad de corriente frente al tiempo (J-t) para las distintas temperaturas de anodización estudiadas: + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, and - 15 °C. Siendo el tiempo de segunda anodización de 1 h.

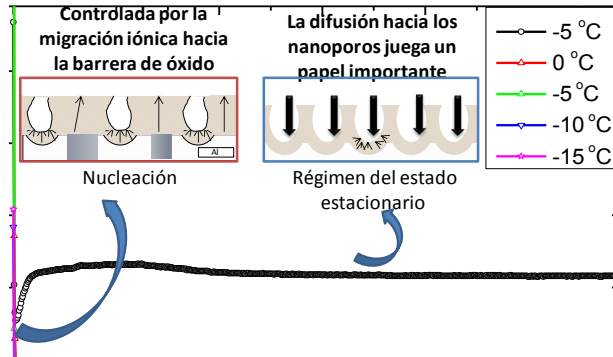


Figura 5.14. Curva de la densidad de corriente frente al tiempo (J-t) de la segunda anodización en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y 50 % en peso de etilenglicol a distintas temperaturas de anodización: + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C. Figura adaptada de la referencia ¹⁸.

En la figura 5.14 se identifican diferentes regiones ³⁴ y en ellas ocurren diferentes procesos como se explicó en el apartado 5.2.3.1 de este capítulo. En resumen, el proceso que tiene lugar en el mínimo de la densidad de corriente es la migración de los iones hacia la capa barrera. Mientras que los procesos que tienen lugar en la región del estado estacionario, son la migración de los iones hacia la capa barrera y la difusión iónica hacia la disolución dentro de los nanoporos.

De la comparación de las curvas de la densidad de corriente frente al tiempo en función de la temperatura de anodización surgen tres ideas:

- a) La primera es que el valor de la densidad de corriente en el mínimo disminuye al disminuir la temperatura de anodización y este mínimo de corriente se alcanza a tiempos mayores al disminuir la temperatura.
- b) La segunda es que la densidad de corriente en el estado estacionario alcanza menores valores cuando las anodizaciones son llevadas a cabo a menores temperaturas.
- c) La tercera es que la diferencia entre la densidad de corriente en el estado estacionario y la densidad de corriente en el mínimo es de 0.28 mA/cm^2 para la anodización llevada a cabo a $+ 5 \text{ }^\circ\text{C}$; 0.12 mA/cm^2 para $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $- 5 \text{ }^\circ\text{C}$, y $- 10 \text{ }^\circ\text{C}$; y 0.08 mA/cm^2 a $- 15^\circ\text{C}$. Esta diferencia disminuye drásticamente al reducir la temperatura de anodización.

La explicación de estas variaciones debe ser encontrada en el cambio de temperatura que se produce en el baño de anodización. Al disminuir la temperatura, la difusión de los iones hacia la capa barrera es decelerada, reduciendo el número de iones que van hacia la capa barrera por unidad de tiempo, por lo que se reduce la carga total del proceso y por tanto la densidad de corriente. Los valores de la densidad de corriente en el estado estacionario son 0.96 mA/cm^2 , 0.42 mA/cm^2 , 0.38 mA/cm^2 , 0.26 mA/cm^2 , y 0.12 mA/cm^2 para las membranas anodizadas a $+ 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $- 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $- 10 \text{ }^\circ\text{C}$, y $- 15 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. En la tabla 5.V se muestran las densidades de corriente de las diferentes regiones observadas en las membranas de AAO anodizadas a distintas temperaturas.

Tabla 5.V. Densidades de corriente en las diferentes regiones correspondientes a las membranas de AAO anodizadas a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	j mínimo (mA/cm ²)	j estado estacionario (mA/cm ²)	j estado estacionario - j mínimo (mA/cm ²)
+ 5	0.68	0.96	0.28
0	0.30	0.42	0.12
-5	0.26	0.38	0.12
-10	0.14	0.26	0.12
-15	0.04	0.12	0.08

En el estado estacionario la densidad de corriente depende de la migración de iones hacia la capa barrera, como se mencionó anteriormente, del campo eléctrico que origina un transporte de iones hacia el disolvente en los poros y de la disolución química en la capa de óxido formada. Una manera de entender el efecto de la temperatura en la capa barrera y en el disolvente, es observar la diferencia de la densidad de corriente en el estado estacionario y en el mínimo. Como se mencionó anteriormente, esta diferencia disminuye drásticamente al reducir la temperatura de anodización. Lo que significa que la difusión iónica hacia los nanoporos está más afectada por la temperatura que por el flujo iónico hacia la capa barrera. Por tanto, el bajo valor obtenido para la anodización a - 15 °C podría estar asociado con la fuerte caída de la difusión iónica hacia los nanoporos con la temperatura.

La fuerte obstrucción de la difusión de las especies iónicas en los nanoporos al reducir la temperatura puede estar relacionada con un incremento de la viscosidad al reducir la temperatura. Por otro lado, es conocido que los poros formados en la membrana de AAO tienen un cierto diámetro de poro y una distancia entre poros, y por tanto, están sujetos a un proceso de ensanchamiento debido a la solubilidad de la alúmina en un electrolito ácido durante la anodización. La reacción de disolución es un proceso dinámico el cual requiere tanto la difusión de reactivos desde el electrolito a las paredes de los poros como la difusión de los productos de reacción desde las paredes al electrolito. Y, debido a esto, el ensanchamiento de los poros depende también de la temperatura.

5.2.4.2 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido

En la figura 5.15 se muestran las micrografías de SEM de las membranas obtenidas a + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C, respectivamente; y los diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM.

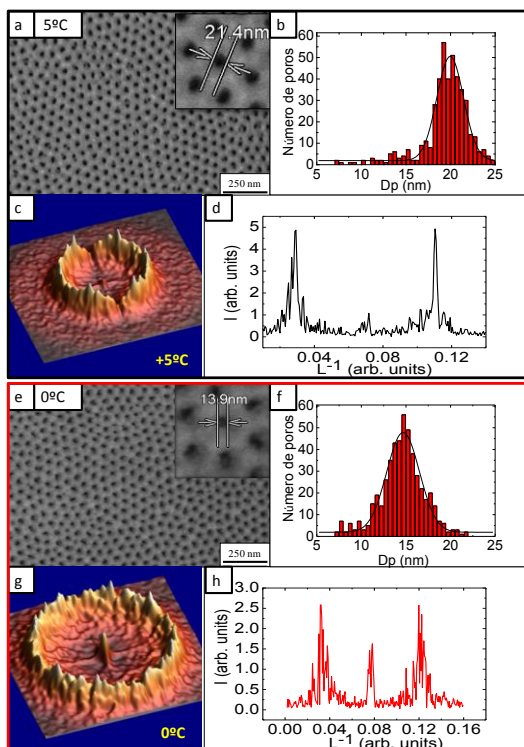
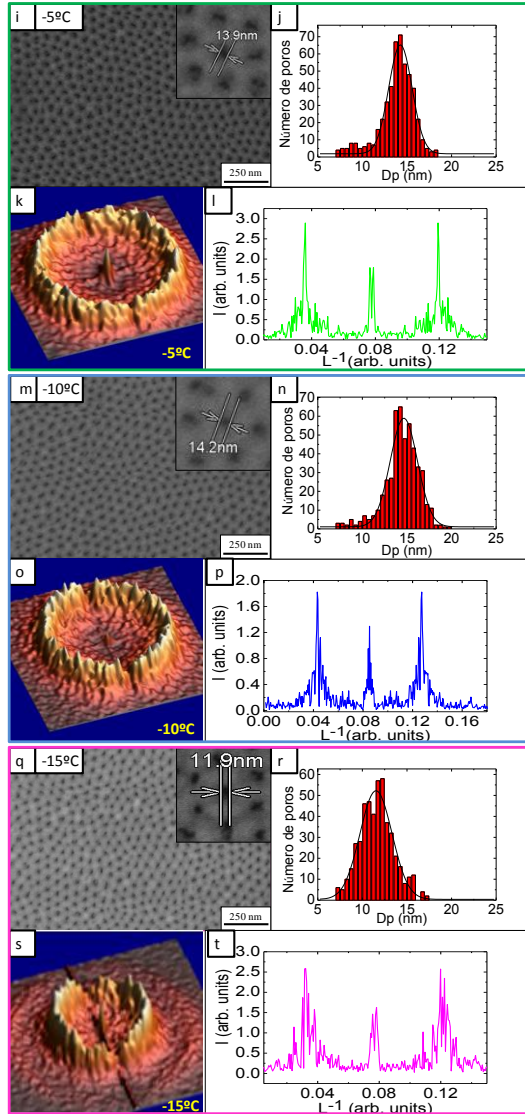


Figura 5.15. (a), (e), (i), (m), y (q) Micrografías de SEM de las AAOs anodizadas a distintas temperaturas: + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C, respectivamente (magnificación de 100.000x). En la esquina superior derecha de estas imágenes podemos observar la celda hexagonal en la cual se ha medido el diámetro de poro. (b), (f), (j), (n), y (r) Diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM. Los tiempos de primera y segunda anodización fueron de 24 h y 1 h, respectivamente. Todas las anodizaciones fueron llevadas a cabo en una disolución acuosa 10 % en peso de H₂SO₄ y 50 % en peso de etilenglicol.



(c), (g), (k), (o), y (s) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de H_2SO_4 y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a 0 °C con una temperatura de anodización de: + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C, respectivamente; (magnificación de 50.000x). (d), (h), (l), (p), y (t) Perfiles de intensidad de las transformadas rápidas de Fourier de las AAOs anodizadas a + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C, respectivamente. Figura adaptada de la referencia ¹⁸.

Los diámetros de los poros medidos directamente de las imágenes de SEM tomadas a alta magnificación (imágenes en la parte superior derecha de la figura 5.15 (a), (c), (e), (g), e (i)), fueron de 20 ± 2 nm para la membrana de AAO anodizadas a $+ 5$ °C, 14 ± 1 nm para las anodizadas a 0 °C, $- 5$ °C, y $- 10$ °C, y de $12 \text{ nm} \pm 1$ para las anodizadas a -15 °C. El comportamiento general del diámetro de poro con la temperatura de anodización es observado en la figura 5.16.

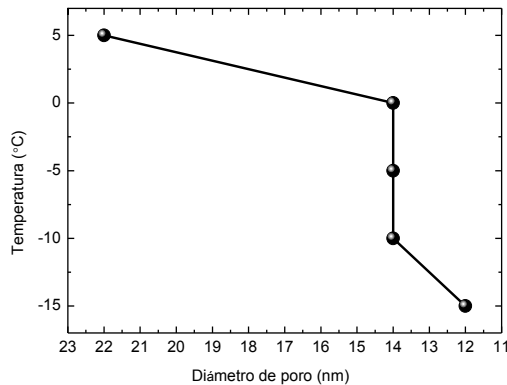


Figura 5.16. Temperatura de anodización en función del diámetro de poro ¹⁸.

La tendencia general es que el diámetro de poro disminuye al reducir la temperatura de anodización. La distancia entre poros es de 50 nm independientemente de la temperatura de anodización, como se esperaba, debido a que el voltaje aplicado en todas las muestras es de 19 V. Esta distancia entre poros induce una densidad de poros de $4.6 \cdot 10^{10}$ poros/cm² en todas las membranas. Los valores de porosidad de las membranas, calculada a partir de la relación entre el diámetro de poro y la distancia entre poros, es de 17.6 % para la membrana anodizada a $+ 5$ °C, 7.1 % para las obtenidas a 0 °C, $- 5$ °C y $- 10$ °C, y de 5.2 % para la anodizada a $- 15$ °C. Este valor de porosidad de 5.2 %, es el menor valor obtenido en membranas de AAO ordenadas realizadas en condiciones de anodización “blanda” en este trabajo. En la tabla 5.VI, se muestran los valores del

diámetro de poro, la distancia entre poros y la porosidad de las membranas de AAO anodizadas a distintas temperaturas.

Tabla 5.VI. Características de las membranas de AAO anodizadas a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	D _p (nm)	D _{int} (nm)	Porosidad (%)
+ 5	21	50	17.6
0	14	50	7.1
-5	14	50	7.1
-10	14	50	7.1
-15	12	50	5.2

La porosidad observada para el menor diámetro de poro es de 5.2 %. Este valor es mayor que el obtenido para anodización “dura”, 3.5 % ²⁰, y cuando la anodización se lleva a cabo en ácido selénico, 0.8 % ²³, siendo el diámetro de poro en estos casos de 9 nm y 10 nm, respectivamente. Sin embargo, cuando la anodización se lleva a cabo en ácido oxálico a altas temperaturas y bajos voltajes, el valor de la porosidad es del 14 % ²², siendo el diámetro de poro el mismo que en nuestro caso (12 nm), por lo que en este caso los poros están muy cerca unos de otros. En la literatura se encuentra un valor de la porosidad parecido al obtenido en este estudio, de 5.3 % ²¹, con un diámetro de poro de 8 nm. Por lo que podemos concluir que el valor de la porosidad obtenido en este trabajo está en torno a lo que se encuentra en la literatura.

La regularidad de la disposición de los poros fue analizada mediante un estudio semicuantitativo en función de la temperatura de anodización. Los poros en las membranas están organizados según un empaquetamiento de simetría hexagonal dentro de los dominios de orden. El parámetro de regularidad se calculó a partir de los perfiles de la figura 5.15. Las transformadas rápidas de Fourier de todas las membranas muestran anillos de intensidad correspondientes a una orientación aleatoria de dominios hexagonales. Los valores del parámetro de regularidad se muestran en la tabla mostrada a continuación.

Tabla 5.VII. Parámetro de regularidad de las membranas de AAO obtenidas. Los parámetros de regularidad se han calculado a partir de imágenes de SEM con una magnificación de 50.000x.

Temperatura de anodización	Parámetro de regularidad, R
+ 5 °C	252
0 °C	246
- 5 °C	172
- 10 °C	106
- 15 °C	176

Los valores del parámetro de regularidad fueron de 252, 246, 172, 106, y 176 para las membranas de AAO anodizadas a + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C, respectivamente. La duración de la primera anodización fue de 24 h y el parámetro de regularidad se obtuvo a partir de las imágenes de SEM tomadas a una magnificación de 50,000x en todos los casos. Todas las membranas presentan similares grados de orden, aunque el mayor parámetro de regularidad es el obtenido a la mayor temperatura de anodización, + 5 °C. La reducción de la temperatura de anodización tiene un importante impacto en el diámetro del poro, mientras que la distancia entre poros no se ve afectada por esta reducción de la temperatura.

5.2.4.3 Efecto del tiempo de primera anodización en el orden

Una vez que se ha obtenido el menor diámetro de poro (12 nm), observado a una temperatura de anodización de - 15 °C, y que se ha entendido la importancia de la viscosidad en este estudio, se ha intentado optimizar el proceso de fabricación mediante el aumento del grado de orden en la disposición de los poros. En la figura 5.17 se muestran las micrografías de SEM y los diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM de las membranas de alúmina anodizadas a -15 °C con una duración de segunda anodización de 1 h y distintos tiempos de primera anodización: 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, y 96 h.

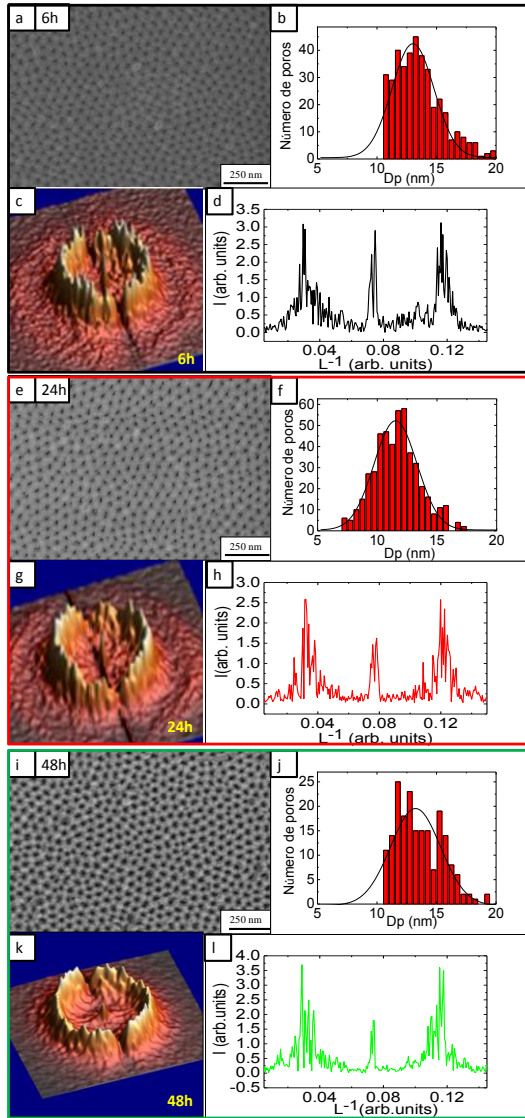
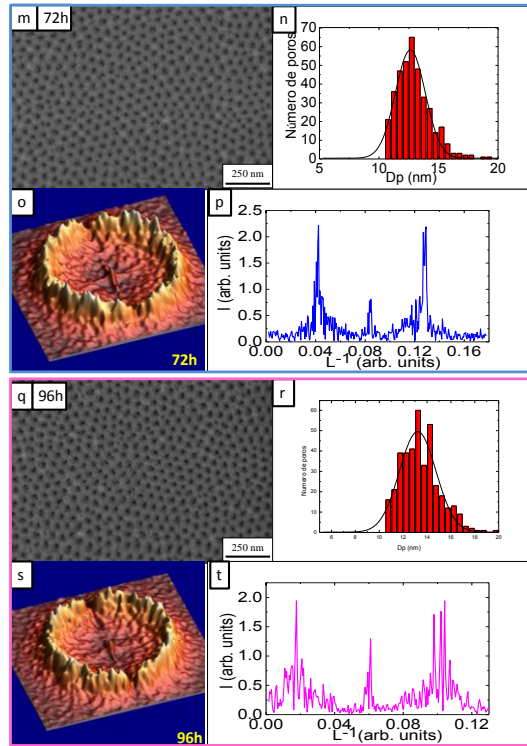


Figura 5.17. (a), (e), (i), (m), y (q) Imagen de la superficie de SEM anodizadas durante: 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, y 96 h, respectivamente (la magnificación es de 100.000x). (b), (f), (j), (n), y (r) Diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM. Todas las anodizaciones se llevaron a cabo en una disolución acuosa de 10 % en peso de H_2SO_4 y 50 % en peso de etilenglicol y el tiempo de segunda anodización fue de 1 h.



(c), (g), (k), (o), e (s) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de H₂SO₄ y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a - 15 °C con distintos tiempos de primera anodización: 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, y 96 h, respectivamente (magnificación de 50.000x). (d), (h), (l), (p), y (t) Perfiles de intensidad de las transformadas rápidas de Fourier de las AAOs anodizadas a 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, y 96 h, respectivamente. Figura adaptada de la referencia ¹⁸.

En la figura 5.17 se puede observar que en todos los casos el diámetro de poro es de 12 nm. Los valores del parámetro de regularidad obtenidos fueron 116, 176, 298, 94, y 89, para 6, 24, 48, 72, y 96 h, respectivamente. El orden de los poros aumenta al aumentar el tiempo de primera anodización hasta un cierto límite después del cual disminuye la periodicidad. El mejor ordenamiento de los poros es obtenido para un tiempo de primera anodización de 48 h como se puede observar de los valores del parámetro de regularidad.

5.2.4.4 Viscosidad en función de la temperatura

De acuerdo con Chen *et al.*³³, la velocidad de los iones (v) en el estado estacionario es directamente proporcional a la constante dieléctrica (ϵ), al potencial zeta (ζ) y al campo eléctrico (E) e inversamente proporcional al coeficiente de viscosidad (η); como se muestra en la siguiente ecuación:

$$v = \frac{\epsilon\zeta E}{4\pi\eta} \quad (4.1)$$

Debido a que la mezcla agua y etilenglicol es utilizada en todas las anodizaciones realizadas en este estudio, el producto de la constante dieléctrica y el campo eléctrico es constante. Por esta razón, la velocidad de los iones en nuestro caso sólo depende de la temperatura de anodización. En la figura 5.18, se muestra la viscosidad cinemática frente a la temperatura (en rojo) de una disolución acuosa con 50 % de etilenglicol frente a la temperatura en el mismo rango de trabajo que el usado en nuestro caso. Los valores de la viscosidad se han obtenidos de los datos recogidos en Huntsman International LLC⁴¹. Además, se ha representado la densidad de corriente en función de la temperatura de anodización (en negro) para hacer una comparación de ésta con la viscosidad.

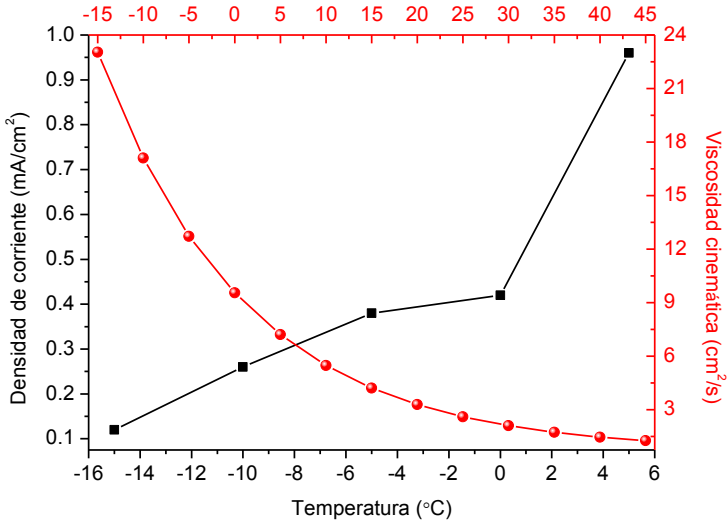


Figura 5.18. Densidad de corriente (en negro) y viscosidad cinemática (en rojo) frente a la temperatura de anodización ¹⁸.

En la figura 5.18 se observa que la viscosidad decrece exponencialmente con la temperatura. La difusión iónica es inversamente proporcional a la viscosidad, por lo que la difusión iónica aumenta exponencialmente con la temperatura, siguiendo una dependencia de tipo Arrhenius. En otras palabras, la velocidad de disolución de las paredes es menor cuando la temperatura de anodización es menor.

Si comparamos la dependencia de la densidad de corriente frente a la temperatura (ver figura 5.18, en negro), deducimos que la mayor viscosidad es encontrada a la menor densidad de corriente.

5.2.4.5 Nucleación de los poros

La baja velocidad de crecimiento de la membrana de alúmina anodizada en 50 % en peso de etilenglicol a 19 V a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ha permitido observar los primeros estadios de la formación de los poros, lo que se denomina crecimiento de la capa barrera y la nucleación de los poros. Esta formación tiene lugar más rápido en condiciones normales de anodización y es difícil de observar. En la figura 5.19 se muestran las imágenes de SEM de tres membranas anodizadas con distintos tiempos de segunda anodización, 30 minutos, 1 h y 70 h.

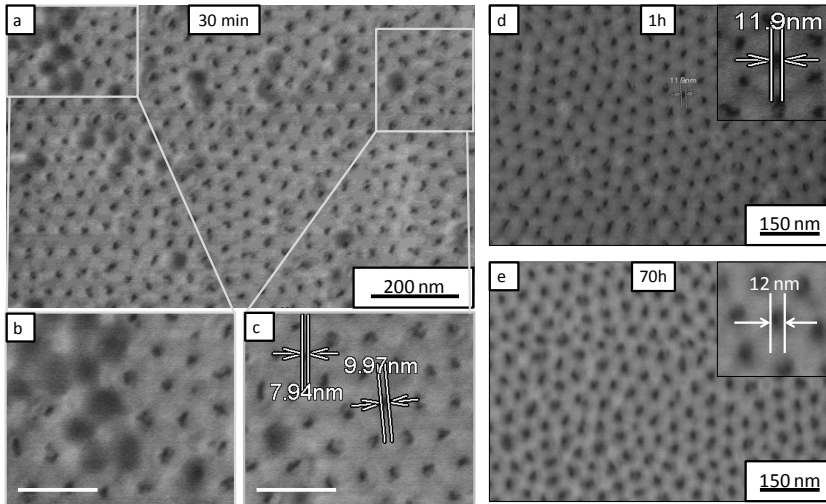


Figura 5.19. (a) Micrografías de SEM de la superficie de las membranas de AAO anodizadas a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. (b) Vista en detalle de las concavidades donde los poros ya han nucleado y (c) concavidades donde los poros no se han formado todavía. La barra de escala en (b) y (c) corresponde a 100 nm. (d) y (e) corresponden a las imágenes de SEM de las membranas de AAO anodizadas durante 1 y 70 h, respectivamente. Las imágenes en la parte superior derecha corresponden a la celda hexagonal donde se ha medido el diámetro de poro¹⁸.

En la figura 5.19 (a) se muestra la superficie de una membrana anodizada durante 30 min. Como se observa en la curva de la densidad de corriente frente al tiempo (ver figura 5.14) la nucleación de los poros ocurre a los 30 minutos. Se

pueden observar varios pasos de la formación de los poros en la figura 5.19: (i) áreas que carecen de poros, los cuales corresponden al aluminio cóncavo donde los poros no han nucleado todavía (ver figura 5.19 (b)) y por tanto, sólo están cubiertos por la capa barrera; (ii) zonas donde los poros ya han nucleado (figura 5.19 (c)). En estas zonas el diámetro de poro es de 8-10 nm. Es importante señalar que la deceleración del proceso de nucleación permite observar que el proceso de nucleación no es ni instantáneo ni homogéneo. Este retardo en la nucleación de los poros entre diferentes áreas podría ser el origen del desajuste de los dominios de poros que normalmente se observan en las membranas porosas de alúmina anódica.

Después de 1 hora de segunda anodización, el diámetro de poro es estable alrededor de 12 nm (ver figura 5.19 (d)). Este valor también fue medido después de 70 h de segunda anodización (ver figura 5.19 (e)), lo cual indica que los poros no sufren ningún ensanchamiento durante el proceso de anodización.

5.2.4.6 Velocidad de crecimiento

Al igual que en el apartado 5.2.3.4 de este capítulo las velocidades de crecimiento se han determinado a partir de los espesores y el tiempo de segunda anodización. En este caso se ha comparado la velocidad de crecimiento de la membrana porosa de alúmina anódica anodizada a 0 °C con la de la anodizada a - 15 °C. Para obtener con mayor facilidad la medida del espesor se realizó en ambos casos una segunda anodización de aproximadamente 70 h. En la figura 5.20, se muestran los espesores de ambas membranas.

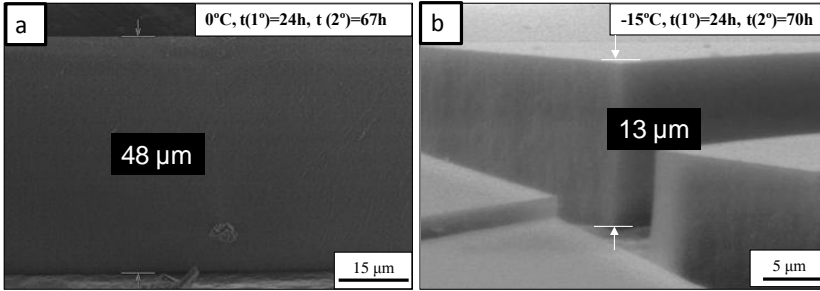


Figura 5.20. (a) y (b) Micrografías de SEM de la sección transversal de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y 50 % en peso de etilenglicol a 0°C , y -15°C , respectivamente. Con un tiempo de segunda anodización en ambos casos de aproximadamente 70 h ¹⁸.

A 0°C , la velocidad de crecimiento es de $0.72 \mu\text{m/h}$; mientras que a -15°C es de $0.19 \mu\text{m/h}$ como puede observarse en la figura 5.20. Por lo que la velocidad de crecimiento es 3.8 veces menor. Este valor es similar al observado para la relación de la densidad de corriente (ver figura 5.14) de ambas membranas. Es decir, es 3.5 veces menor para la membrana anodizada a -15°C que para la anodizada a 0°C .

Los valores de las relaciones de aspecto (longitud/diámetro de poro) están alrededor de 3000 y 1000 para las membranas anodizadas a 0°C y -15°C , respectivamente. Ambos valores son altos, esto nos permite deducir que todas las membranas anodizadas a las distintas temperaturas estudiadas en este trabajo poseen relaciones de aspecto altas, y no presentan limitaciones en cuanto a la relación de aspecto.

5.3 Obtención de nanohilos de Bi_2Te_3 mediante electrodeposición

Las membranas porosas de 15 nm optimizadas en los apartados anteriores van a ser utilizadas para la obtención de nanohilos de Bi_2Te_3 mediante deposición electroquímica. La electrodeposición ha sido llevada a cabo dentro de membranas porosas de alúmina anódica de 15 nm de diámetro de poro. Se ha eliminado el aluminio y la capa barrera de estas membranas como se explicó en el capítulo 2. A continuación se han depositado 5 nm de Cr y 150 nm de Au mediante evaporación térmica, para obtener el contacto eléctrico necesario para la electrodeposición. Como se dijo anteriormente, la electrodeposición ha sido llevada a cabo entre un potencial de reducción y densidad de corriente cero. Se han utilizado los valores de los tiempos de encendido y apagado que nos proporcionaban las mejores propiedades termoelectricas en las películas de telururo de bismuto presentadas en el capítulo 4. Con el fin de comparar nanohilos obtenidos mediante electrodeposición a potencial constante y pulsada, se han obtenido nanohilos a un potencial constante de + 0.02 V, y mediante electrodeposición pulsada con diferentes valores de encendido y apagado de 0.1 s y 0.01 s, respectivamente.

5.3.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

En la figura 5.21 se muestran los difractogramas de XRD de la matriz de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidos mediante electrodeposición a potencial constante, siendo el potencial de + 0.02 V. El tiempo de deposición fue de 4 h.

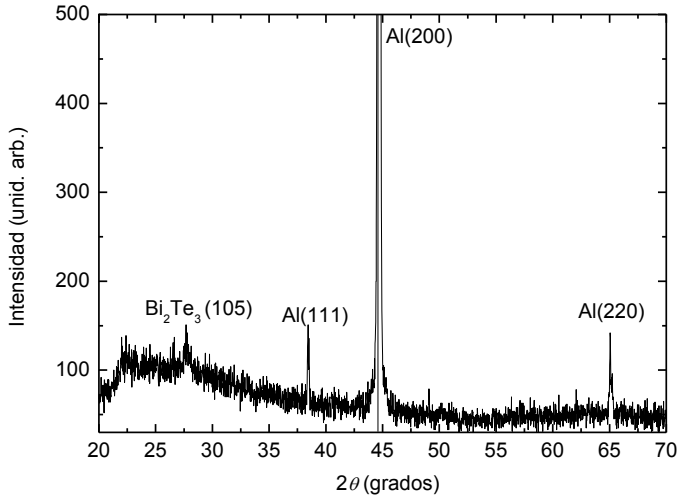


Figura 5.21. Difractogramas de rayos X de la matriz de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición constante.

Se pueden observar tres máximos de difracción debidos al Al, ya que quitamos el Al de la alúmina en la parte central, pero dejamos los bordes para manipular fácilmente la membrana. Y podemos observar el máximo de difracción (0 1 5) debido al Bi_2Te_3 . Por lo que estos nanohilos están orientados a lo largo de la dirección [0 1 5].

Los difractogramas de XRD de la matriz de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidos mediante electrodeposición pulsada a un potencial de + 0.02 V durante 0.1 s y una densidad de corriente de 0 mA/cm^2 durante 0.01 s se muestran en la figura 5.22. El tiempo de deposición fue de 18 h.

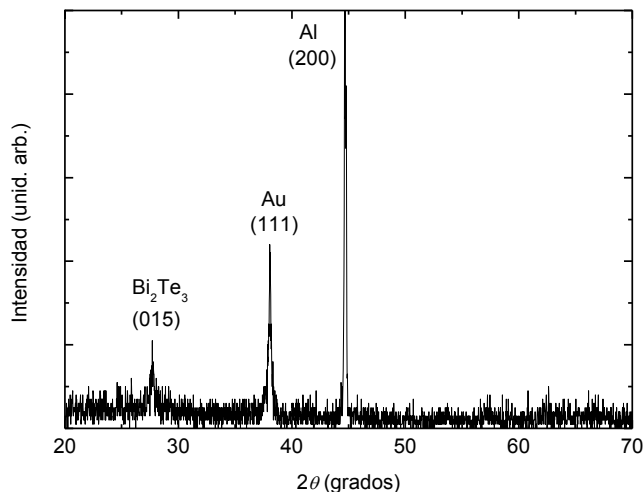


Figura 5.22. Difractogramas de rayos X de la matriz de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s.

En este caso observamos únicamente un máximo de difracción debido al Al, y otro máximo debido al Au evaporado para la electrodeposición, y al igual que en el caso anterior podemos observar el máximo de difracción (0 1 5) debido al Bi_2Te_3 . Por lo que, estos nanohilos están orientados a lo largo de la dirección [0 1 5].

5.3.2 Caracterización mediante espectroscopía Raman

En la figura 5.23 se muestran los espectros Raman de las membranas de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada.

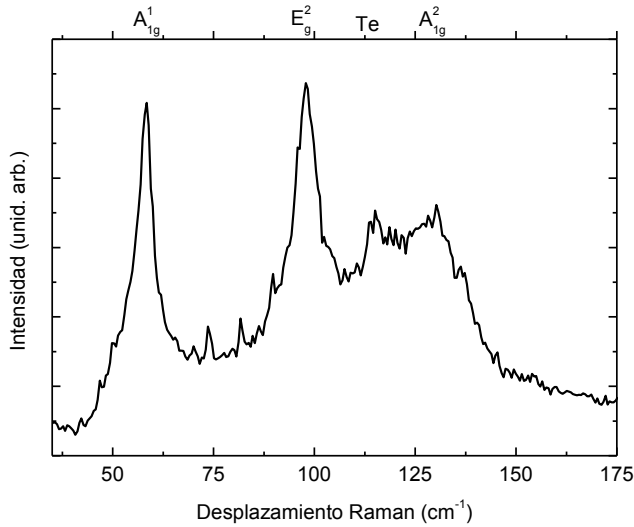


Figura 5.23. Espectros Raman de las membranas de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con: 0.04 V durante 0.1 s y 0 mA/cm^2 durante 0.01s.

En la gráfica anteriormente mostrada se puede observar que la matriz de nanohilos de Bi_2Te_3 posee los tres modos de vibración del telururo de bismuto: A_{1g}^1 , E_g^2 , y A_{1g}^2 ; y un modo adicional situado a 115 cm^{-1} debido a que los nanohilos están orientados a lo largo de la dirección [0 1 5].

5.3.3 Caracterización composicional y morfológica

En la figura 5.24 se muestran las secciones transversales de las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las membranas de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidos mediante electrodeposición a potencial constante y electrodeposición pulsada.

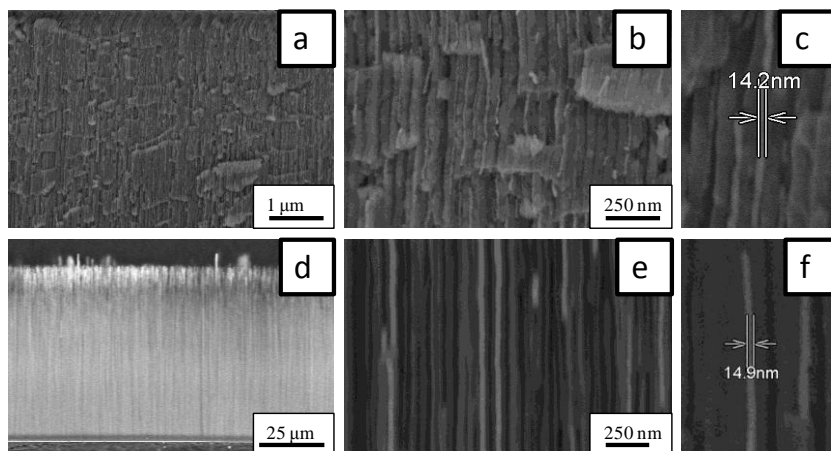


Figura 5.24. Imágenes de SEM de las secciones transversales de las membranas de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición constante: (a), (b), y (c) + 0.02 V; y electrodeposición pulsada: (d), (e), y (f) + 0.02 V durante 0.1 s y 0 mA/cm² durante 0.01s.

De las imágenes anteriores (figura 5.24 (a), y (d)) se puede concluir que la obtenida a potencial constante no presentaba un crecimiento homogéneo, mientras que la obtenida mediante electrodeposición pulsada presenta un frente de crecimiento homogéneo. En la figura 5.24 (d) se puede observar que los nanohilos tienen una longitud de 60 μm . De las imágenes en más detalle (figura 5.24 (b), y (e)), se puede observar que el diámetro de los nanohilos es de alrededor de 15 nm en las membranas de nanohilos obtenidas.

Mediante EDX se estudió la composición de las dos membranas de los nanohilos obtenidos con tiempo de encendido y apagado de 0.1 s y 0.01 s, respectivamente. Las medidas se realizaron en áreas distintas de la vista lateral de las membranas en estudio. En la tabla mostrada a continuación se recogen los datos extraídos del análisis composicional.

Tabla 5. VIII. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de la membrana de los nanohilos de Bi_2Te_3 obtenida mediante electrodeposición pulsada.

Película	% atómico de bismuto	% atómico de telurio	Fórmula
Pulsada	63 ± 2	37 ± 2	$\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$

Del análisis composicional de EDX podemos concluir que la membrana tiene una composición de $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$, bastante cercana a la composición deseada (Bi_2Te_3).

5.4 Conclusiones parciales

Las principales conclusiones de este capítulo son que se han obtenido membranas porosas de alúmina anódica altamente ordenadas, con una alta relación de aspecto y no limitadas por ella. Estas membranas tienen un diámetro de poro de 12-15 nm. Este hecho no se había conseguido anteriormente, y es sumamente importante para la obtención de estructuras unidimensionales que permitan mejoras en la figura de mérito termoelectrica. Las membranas porosas de alúmina anódica de 15 nm de diámetro de poro se han obtenido mediante un proceso de anodización en dos pasos en 10 % en peso de H_2SO_4 + 50 % en peso de etilenglicol, con un voltaje de anodización de 19 V a 0 °C, y el máximo orden ha sido observado con 24 h de primera anodización. Mientras que las membranas porosas de alúmina anódica de 12 nm de diámetro de poro se han obtenido a -15 °C, y el máximo orden ha sido observado con 48 h de primera anodización. Se han obtenido nanohilos de telururo de bismuto de un diámetro de 15 nm y 60 μm de longitud orientados en a lo largo de la dirección [0 1 5]. Estos son los nanohilos con menor diámetro obtenidos en la literatura.

5.5 Trabajo futuro

Las propiedades termoelectricas, resistividad eléctrica, coeficiente Seebeck y conductividad térmica de las matrices de nanohilos de Bi_2Te_3 se están midiendo tanto en nuestro laboratorio (Instituto de Microelectrónica de Madrid) como en otros laboratorios, a nivel nacional (Universidad Autónoma de Barcelona) y así como a nivel internacional (Universidad de Purdue, Indiana-USA).

Bibliografía

1. M. S. Dresselhaus; G. Dresselhaus; X. Sun; Z. Zhang; S. B. Cronin; T. Koga; J. Y. Ying; Chen, G., The promise of low-dimensional thermoelectric materials. *Microscale Thermophysical Engineering* **1999**, 3, (2), 89-100.
2. Borca-Tasciuc, D. A.; Chen, G.; Prieto, A.; Martín-Gonzalez, M. S.; Stacy, A.; Sands, T.; Ryan, M. A.; Fleurial, J. P., Thermal properties of electrodeposited bismuth telluride nanowires embedded in amorphous alumina. *Applied Physics Letters* **2004**, 85, (24), 6001-6003.
3. Martín, J. I.; Nogués, J.; Liu, K.; Vicent, J. L.; Schuller, I. K., Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, 256, (1-3), 449-501.
4. Prieto, A. L.; Sander, M. S.; Martín-González, M. S.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Electrodeposition of Ordered Bi₂Te₃ Nanowire Arrays. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (29), 7160-7161.
5. Sander, M. S.; Prieto, A. L.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Fabrication of high-density, high aspect ratio, large-area bismuth telluride nanowire arrays by electrodeposition into porous anodic alumina templates. *Advanced Materials* **2002**, 14, (9), 665-667.
6. Sander, M. S.; Gronsky, R.; Sands, T.; Stacy, A. M., Structure of Bismuth Telluride Nanowire Arrays Fabricated by Electrodeposition into Porous Anodic Alumina Templates. *Chemistry of Materials* **2002**, 15, (1), 335-339.
7. Liang, L.; Youwen, Y.; Xiaohu, H.; Guanghai, L.; Lide, Z., Pulsed electrodeposition of single-crystalline Bi₂Te₃ nanowire arrays. *Nanotechnology* **2006**, 17, (6), 1706.
8. Trahey, L.; Becker, C. R.; Stacy, A. M., Electrodeposited Bismuth Telluride Nanowire Arrays with Uniform Growth Fronts. *Nano Letters* **2007**, 7, (8), 2535-2539.
9. Jongmin, L.; Shadyar, F.; Jaeyoung, L.; Laurent, C.; Roland, S.; Ulrich, G.; Kornelius, N., Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi₂Te₃ nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition. *Nanotechnology* **2008**, 19, (36), 365701.

10. Lee, J.; Kim, Y.; Cagnon, L.; Gösele, U.; Nielsch, K., Power factor measurements of bismuth telluride nanowires grown by pulsed electrodeposition. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* **2010**, 4, (1-2), 43-45.
11. Peranio, N.; Leister, E.; Töllner, W.; Eibl, O.; Nielsch, K., Stoichiometry controlled, single-crystalline Bi₂Te₃ nanowires for transport in the basal plane. *Advanced Functional Materials* **2012**, 22, (1), 151-156.
12. Martín, J.; Manzano, C. V.; Martín-González, M., In-depth study of self-ordered porous alumina in the 140–400 nm pore diameter range. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 151, (0), 311-316.
13. Masuda, H.; Fukuda, K., Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268, (5216), 1466-1468.
14. Masuda, H. Y., Masato Ishida, Masaya, Spatially Selective Metal Deposition into a Hole-Array Structure of Anodic Porous Alumina Using a Microelectrode *Japanese Journal of Applied Physics* **1998**, 37.
15. Masuda, H.; Hasegawa, F.; Ono, S., Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, (5), L127-L130.
16. Li, A. P.; Muller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gosele, U., Hexagonal pore arrays with a 50--420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics* **1998**, 84, (11), 6023-6026.
17. Martín, J.; Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Martín-González, M., High-Aspect-Ratio and Highly Ordered 15-nm Porous Alumina Templates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, (1), 72-79.
18. Manzano, C. V.; Martín, J.; Martín-González, M. S., Ultra-narrow 12 nm pore diameter self-ordered anodic alumina templates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 184, (0), 177-183.
19. Jessensky, O.; Muller, F.; Gosele, U., Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters* **1998**, 72, (10), 1173-1175.

20. Moyen, E.; Santinacci, L.; Masson, L.; Wulfhekel, W.; Hanbücken, M., A novel self-ordered sub-10 nm nanopore template for nanotechnology. *Advanced Materials* **2012**, *24*, (37), 5094-5098.
21. Pashchanka, M.; Schneider, J. J., Uniform contraction of high-aspect-ratio nanochannels in hexagonally patterned anodic alumina films by pulsed voltage oxidation. *Electrochemistry Communications* **2013**, *34*, 263-265.
22. Stępniewski, W. J.; Norek, M.; Michalska-Domańska, M.; Bojar, Z., Ultra-small nanopores obtained by self-organized anodization of aluminum in oxalic acid at low voltages. *Materials Letters* **2013**, *111*, 20-23.
23. Nishinaga, O.; Kikuchi, T.; Natsui, S.; Suzuki, R. O., Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing. *Scientific Reports* **2013**, *3*.
24. Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U., Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Letters* **2002**, *2*, (7), 677-680.
25. Sulka, G. D., Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 1-116.
26. Parkhutik, V. P.; Shershulsky, V. I., Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1992**, *25*, (8), 1258.
27. Ono, S.; Saito, M.; Ishiguro, M.; Asoh, H., Controlling factor of self-ordering of anodic porous alumina. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, (8), B473-A478.
28. Su, Z.; Bühl, M.; Zhou, W., Dissociation of water during formation of anodic aluminum oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, (24), 8697-8702.
29. Su, Z.; Hahner, G.; Zhou, W., Investigation of the pore formation in anodic aluminium oxide. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, (47), 5787-5795.
30. Su, Z.; Zhou, W., Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides. *Advanced Materials* **2008**, *20*, (19), 3663-3667.

31. Su, Z.; Zhou, W., Pore diameter control in anodic titanium and aluminium oxides. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, (2), 357-362.
32. Su, Z.; Zhou, W.; Jiang, F.; Hong, M., Anodic formation of nanoporous and nanotubular metal oxides. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, (2), 535-544.
33. Chen, W.; Wu, J.-S.; Xia, X.-H., Porous Anodic Alumina with Continuously Manipulated Pore/Cell Size. *ACS Nano* **2008**, 2, (5), 959-965.
34. Thompson, G. E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* **1997**, 297, (1-2), 192-201.
35. Lee, W.; Ji, R.; Gosele, U.; Nielsch, K., Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat Mater* **2006**, 5, (9), 741-747.
36. Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U., Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Letters* **2002**, 2, (7), 677-680.
37. Misra, A.; Bist, H. D.; Navati, M. S.; Thareja, R. K.; Narayan, J., Thin film of aluminum oxide through pulsed laser deposition: a micro-Raman study. *Materials Science and Engineering: B* **2001**, 79, (1), 49-54.
38. Klopogge, J. T.; Frost, R. L., Raman microscopy study of basic aluminum sulfate. *Journal of Materials Science* **1999**, 34, (17), 4199-4202.
39. Sulka, G. D.; Parkoła, K. G., Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, (5), 1880-1888.
40. Yanbo, L.; Maojun, Z.; Li, M.; Wenzhong, S., Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology* **2006**, 17, (20), 5101.
41. <http://www.huntsman.com>

Capítulo 6

Conclusiones

Las discusiones generales que se puede extraer de este trabajo a partir de los resultados experimentales obtenidos son las siguientes:

- En cuanto a las películas de ZnO obtenidas:
 - a) A raíz del estudio comparativo de películas de ZnO electrodepositadas a potencial constante a partir de las disoluciones de nitrato y peróxido se ha podido establecer un modelo de fotoluminiscencia válido tanto para películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición como en entornos en los que la presencia de OH^- inicia la formación de ZnO. A partir de este modelo se ha establecido que la emisión verde se debe a una transición desde OH^- a vacantes de zinc (V_{Zn}^-), la emisión verde se debe a una transición desde OH^- a oxígeno intersticial (O_i^0). La *emisión naranja-roja* se debe probablemente a transiciones desde la banda de conducción a O_i^{-2-} y $\text{O}_{\text{Zn}}^{0/-}$ y la *emisión infrarroja* se debe a transiciones desde O_i^{-2-} y $\text{O}_{\text{Zn}}^{0/-}$ a la banda de valencia. Mediante espectroscopía de absorción de rayos X se puede determinar que la película obtenida en la disolución de nitrato tiene mayor orden cristalino que la de peróxido, obtenidas ambas en condiciones similares. La película obtenida en la disolución de nitrato presenta ligeramente menor concentración de V_{Zn} y V_{O} .
 - b) De las películas crecidas mediante electrodeposición pulsada se puede concluir que la obtención de las distintas morfologías observadas se puede explicar mediante un mecanismo de crecimiento que está relacionado con la relación entre OH^- y Zn^{2+} , es decir, con el pH en la superficie del electrodo. La relación entre estos iones depende del potencial de reducción aplicado. Además, mediante microscopía de fuerza de sonda Kelvin (KPFM) se ha observado que la conducción eléctrica es muy diferente dentro de los granos individuales y en las fronteras entre ellos.

- En cuanto a las películas de Bi_2Te_3 obtenidas:
 - a) Todas películas electrodepositadas a potencial constante están fuertemente orientadas a lo largo de la dirección $[1\ 1\ 0]$, siendo la composición de éstas cercana a la estequiometría buscada (Bi_2Te_3). Sin embargo, hay diferencias en las propiedades termoelectricas. El mayor factor de potencia es observado a una temperatura de $107\text{ }^\circ\text{C}$. El máximo valor de factor de potencia se obtuvo para la película electrodepositada a un potencial de $+0.02\text{ V}$ es de $610\ \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$.
 - b) Las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo de apagado y encendido están fuertemente orientadas a lo largo de la dirección $[1\ 1\ 0]$, siendo la que presenta un mayor coeficiente de textura en esa dirección la obtenida con un tiempo de encendido y apagado de 0.01 s . Las propiedades termoelectricas son similares en todas las películas, con valores de factor de potencia de $400\text{-}440\ \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$. Estos valores de factor de potencia son algo menores que el factor de potencia observado en la película obtenida a potencial constante.
 - c) En cuanto a las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con distinto tiempo de apagado y encendido, se puede concluir que a medida que aumenta el tiempo de apagado, la dirección preferencial de crecimiento observada cambia, cambiando también la morfología y la composición. Cuanto mayor es el tiempo de apagado, menor cantidad de bismuto se observa, debido a que durante el tiempo de apagado los iones bismuto se disuelven preferentemente. A medida que aumentamos el tiempo de apagado aumenta la resistividad eléctrica y por tanto disminuye la conductividad eléctrica. El coeficiente Seebeck aumenta al aumentar el tiempo de apagado, seguramente debido al déficit de bismuto observado en las películas al aumentar

el tiempo de apagado. El factor de potencia termoeléctrico disminuye al aumentar el tiempo de apagado, excepto para la película obtenida con un tiempo de apagado de 0.1 s. El máximo factor de potencia es observado a 100 °C para la película electrodepositada con tiempos de apagado de 0.01s ($305 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$). La conductividad térmica para esta película, con orientación preferencial a lo largo de la dirección [1 1 0], es de alrededor de 2.4 W/m·K. Sin embargo, para una película orientada según la dirección [1 0 0], se ha obtenido un valor de en torno a 1.2 W/m·K.

d) De los tratamientos térmicos realizados la principal conclusión que se puede extraer es que no se observó ningún tipo de mejora en los factores de potencia al medir en el plano de la película, independientemente del tipo de tratamiento térmico realizado.

- En cuanto a las membranas porosas de alúmina anódica:
 - a) Se han obtenido membranas porosas de alúmina anódica altamente ordenadas, con una alta relación de aspecto y con un diámetro de poro de 15 nm. Estas membranas han sido fabricadas añadiendo un disolvente orgánico (etilenglicol) al electrolito utilizado para la anodización, y se ha estudiado el efecto de distintas concentraciones de éste en el diámetro de poro y en la regularidad de la estructura. El máximo orden ha sido observado con 24 h de primera anodización.
 - b) Además se han obtenido membranas con un diámetro de poro de 12 nm reduciendo la temperatura de anodización además de la presencia de etilenglicol en la disolución. En este caso el máximo orden ha sido observado con 48 h de primera anodización.

- c) Se han obtenido nanohilos de telururo de bismuto de un diámetro de 15 nm y 60 μm de longitud orientados en a lo largo de la dirección [0 1 5]. Estos son los nanohilos con menor diámetro obtenidos en la literatura.

Lista de publicaciones

Esta tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones. El número de citas de cada artículo ha sido tomado del Scopus a 8 de Mayo de 2014:

1. "Ultra-narrow 12 nm pore diameter self-ordered anodic alumina templates." **Manzano, C.V.**, Martín, J., Martín-González, M.S. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, pp. 177-183 (2014).
2. "Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films by constant and pulsed electrodeposition." **Manzano, C.V.**, Rojas, A.A., Decepada, M., Abad, B., Feliz, Y., Caballero-Calero, O., Borca-Tasciuc, D.A., Martin-Gonzalez, M. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (7), pp. 2071-2078 (2013). Citado por 3.
3. "ZnO morphology control by pulsed electrodeposition." **Manzano, C.V.**, Caballero-Calero, O., Hormeño, S., Penedo, M., Luna, M.S, Martín-González, M.S. *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (3), pp. 1502-1508 (2013). Citado por 1.
4. "High-aspect-ratio and highly ordered 15-nm porous alumina templates" Martín, J., **Manzano, C.V.**, Caballero-Calero, O., Martín-González, M.S. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5 (1), pp. 72-79 (2013). Citado por 16.
5. "Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films." **Manzano, C.V.**, Alegre, D., Caballero-Calero, O., Alén, B., Martín-González, M.S.. *Journal of Applied Physics*, 110 (4), art. no. 043538, (2011). Citado por 11.

- Publicaciones en preparación relacionadas con la tesis:

1. "Influence of powders in the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 " **Manzano, C.V.**, Abad, B., Martín-González, M.

- Otras publicaciones:

1. "Improvement of Bismuth Telluride electrodeposited films by the addition of Sodium Lignosulfonate." Caballero-Calero, O., Díaz-Chao, P., Abad, B., **Manzano, C.V.**, Ynsa, M.D., Romero, J.J., Rojo, M.M., Martín-González, M.S. *Electrochimica Acta*, 123, pp. 117-126 (2014).
2. "Thermal decomposition of non-catalysed MgH_2 films." Barawi, M., Granero, C., Díaz-Chao, P., **Manzano, C.V.**, Martín-González, M., Jiménez-Rey, D., Ferrer, I.J., Ares, J.R., Fernández, J.F., Sánchez, C.T. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2014). Artículo aceptado.
3. "Gold nanoparticle coated silicon tips for Kelvin probe force microscopy in air." Hormeño, S., Penedo, M., **Manzano, C.V.**, Luna, M. *Nanotechnology*, 24 (39), art. no. 395701 (2013), .
4. "In-depth study of self-ordered porous alumina in the 140-400 nm pore diameter range." Martín, J., **Manzano, C.V.**, Martín-González, M. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, pp. 311-316 (2012). Citado 11 veces.
5. "Mechanism of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ formation by thermal treatments on NiO nanoparticles dispersed over ZnO ." Rubio-Marcos, F., **Manzano, C.V.**, Reinoso, J.J., Romero, J.J., Marchet, P., Martín-González, M.S., Fernández, J.F.

Journal of Physical Chemistry C, 115 (28), pp. 13577-13583 (2011). Citado 4 veces.

6. "Modification of optical properties in ZnO particles by surface deposition and anchoring of NiO nanoparticles". Rubio-Marcos, F., **Manzano, C.V.**, Reinoso, J.J., Lorite, I., Romero, J.J., Fernández, J.F., Martín-González, M.S. Journal of Alloys and Compounds, 509 (6), pp. 2891-2896 (2011). Citado 11 veces.

Apéndice

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Histograma del número de publicaciones en el campo de la termoelectricidad desde 1990 hasta la actualidad proporcionada por la base de datos Scopus	3
1.2. Dispositivo termoelectrico: modo refrigeración y modo generación de potencia	4
1.3. Figura de mérito termoelectrica en función de la concentración de portadores	7
1.4. Figura de mérito termoelectrica en función de la temperatura para materiales termoelectricos tipo n y p	8
1.5. (a) Cálculos teóricos de la figura de mérito en función del tamaño de las nanoestructuras, (b) ejemplos de las distintas nanoestructuras	10
2.1. Diferentes regiones que se observan en el proceso de electrodeposición	27
2.2. Celda electroquímica en el que se han realizados los distintos procesos de electrodeposición	28
2.3. Ciclovoltametría de Bi_2Te_3 sobre un sustrato de Pt	29

2.4. Cronoamperometría de un depósito de Bi_2Te_3 a potencial constante	30
2.5. Celda electroquímica en el que se han realizados los distintos procesos de anodización	32
2.6. Esquema del proceso de anodización en dos pasos	33
2.7. Celda electroquímica en el que se llevan a cabo los procesos de anodización	34
2.8. Curva típica de la densidad de corriente frente al tiempo para la primera anodización. Región I: crecimiento de la capa barrera. Región II: los poros están empezándose a formar. Región III: homogeneización de los poros. Región IV: estado estacionario	35
2.9. Curva típica de la densidad de corriente frente al tiempo para la segunda anodización. Región I: crecimiento de la capa barrera. Región II: los poros están empezándose a formar. Región III: estado estacionario	36
2.10 Esquema de la estructura ideal de una membrana porosa de alúmina anódica	37
2.11. Esquema de la difracción de Bragg	41
2.12. Pasos del proceso de litografía por haz de electrones para la definición de dos contactos de Au en la película de ZnO	49
2.13. Esquema del sistema para medir la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck	52
3.1. Esquema de la estructura hexagonal del ZnO y de las caras polares y no polares de un cristal hexagonal de ZnO	58
3.2. Esquema del mecanismo de reacción para la obtención de ZnO mediante deposición electroquímica	59

3.3. Ciclovoltametría de un electrodo de trabajo de Au en una disolución acuosa 0.1 M Zn(NO ₃) ₂ . Velocidad de barrido: 10 mV/s, electrodo de referencia: Ag/AgCl, y potencial en circuito abierto (OCP = - 0.326 V). Las flechas indican la dirección del barrido del voltaje en cada momento y las x rojas marcan los potenciales a los que se han obtenido las películas mediante potencial constante	61
3.4. Diagrama de Pourbaix para el Zn a 25 °C	62
3.5. Ciclovoltametría de un sustrato de Au en una disolución acuosa de 5mM ZnCl ₂ + 0.04 M H ₂ O ₂ + 0.1 M KCl. Velocidad de barrido: 10 mV/s, electrodo de referencia: Ag/AgCl y el potencial en circuito abierto (OCP) = 0.327 V. Las flechas indican la dirección del barrido de voltaje en cada momento y las x rojas marcan los potenciales a los que se han obtenido las películas mediante potencial constante	64
3.6. Difractogramas de rayos X de las películas de ZnO electrodepositadas en la disolución de nitrato a diferentes potenciales: - 1.0 V, - 0.7 V y - 0.6 V vs. Ag/AgCl durante 1 hora	65
3.7. Difractogramas de rayos X de las películas de ZnO electrodepositadas en la disolución de peróxido a diferentes potenciales: - 0.9 V, - 0.5 V y - 0.3 V vs. Ag/AgCl durante 1 hora	66
3.8. Micrografías de SEM de las películas electrodepositadas en la disolución de nitrato durante 1 hora; (a) - 1.0 V vista de la superficie; (b) - 1.0 V sección transversal; (c) -0.7 V vista de la superficie; (d) - 0.7 V sección transversal; (e) - 0.6 V imagen de AFM; (f) - 0.6 V sección transversal, las dos flechas marcan el espesor de la película	68

3.9. Micrografías de SEM de las películas electrodepositadas en la disolución de peróxido durante 1 hora; (a) - 0.9 V vista de la superficie; (b) - 0.9 V sección transversal; (c) - 0.5 V vista de la superficie; (d) - 0.5 V sección transversal; (e) - 0.3 V imagen de AFM; (f) - 0.3 V sección transversal, las dos flechas marcan el espesor de la película.....	69
3.10. Velocidad de crecimiento en función del potencial aplicado para las películas electrodepositadas a potencial constante en la disolución de nitrato (en negro) y en la disolución de peróxido (en rojo)	71
3.11. Deconvolución de la emisión en el visible de las películas de ZnO crecidas mediante electrodeposición bajo distintas condiciones	73
3.12. Peso relativo de las diferentes emisiones mediante deconvolución Gaussiana en la región visible de las películas de ZnO electrodepositadas. El área total está normalizada a la unidad	74
3.13. Transiciones propuestas relacionadas con la emisión de defectos en el rango visible	75
3.14. Espectro de fotoluminiscencia (en escala logarítmica) a temperatura ambiente para la muestra electrodepositada a - 0.5 V en la disolución de peróxido, sin y con tratamiento térmico a distintas temperaturas	77
3.15. Peso relativo de las diferentes emisiones deconvolucionadas gaussianamente en la región visible de las películas de ZnO electrodepositada a - 0.5 V en la disolución de peróxido, sin y con tratamiento térmico a distintas temperaturas. El área total está normalizada a la unidad	78

3.16. Espectro de fotoluminiscencia a 37 K (en escala logarítmica) para la muestra electrodepositada a - 0.5 V en la disolución de peróxido, con y sin tratamiento térmico a distintas temperaturas	81
3.17. Espectro XANES de dos películas de ZnO obtenidas en las dos disoluciones utilizadas: (negro) nitrato y (rojo) peróxido ..	82
3.18. Ajustes EXAFS en el espacio k. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente	83
3.19. Ajustes EXAFS en el espacio R. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente	84
3.20. Esquema de la electrodeposición de ZnO llevada a cabo a potencial pulsado	88
3.21. Patrón de difracción de rayos X (en escala logarítmica) vs. 2θ de las películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición pulsada sobre un sustrato de Au sobre Si al mismo potencial de oxidación (+ 0.9 V) y diferentes potenciales de reducción desde - 1.5 V a - 0.5 V durante 1800 s a 80 °C	89
3.22. Esquema de los modos de vibración activos de la estructura wurtzita del ZnO	91
3.23. Espectros Raman de las películas de ZnO electrodepositadas en una disolución acuosa 0.1 M $Zn(NO_3)_2$ con el mismo potencial de oxidación (+ 0.9 V) y diferentes potenciales de reducción desde -1.5 V a -0.5 V para 1800 ciclos a 80 °C	92

- 3.24. Imágenes de SEM de las películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición pulsada en 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ durante 1800 ciclos a 80 °C al mismo potencial de oxidación (+ 0.9 V) y diferentes potenciales de reducción desde - 1.5 V a - 0.5 V, sección transversal y superficie: (a) y (b) - 1.5 V, (c) y (d) - 1.3 V, (e) y (f) - 1.1 V, (g) y (h) -0.9 V, (i) y (j) - 0.7 V, (k) y (l) -0.5V respectivamente94
- 3.25. Imagen de AFM de las columnas hexagonales de la película electrodepositada a - 1.5 V: (a) Imagen de AFM de la parte superior de las columnas donde los diferentes escalones de crecimiento son observados y corresponden con el plano polar “c”, (b) perfil entre los diferentes escalones a lo largo de la línea marcada, (c) imagen de SEM ampliada de una columna hexagonal, (d) imagen de AFM de los laterales de la columna hexagonal que corresponde con el plano no-polar o plano *m*, (e) imagen de AFM con mayor resolución de un lado de la columna hexagonal, y (f) perfil lateral.....96
- 3.26. Velocidad de crecimiento en función del potencial aplicado para las películas electrodepositadas a potencial pulsado en la disolución de nitrato.....98
- 3.27. Imágenes de SEM de las películas de ZnO obtenidas mediante electrodeposición pulsada en 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ durante 120 s a 80 °C al mismo potencial de oxidación (+ 0.9 V) y diferentes potenciales de reducción desde -1.5 V a -0.5 V, vista lateral y superficie: (a) y (b) -1.5 V, (c) y (d) -1.3 V, (e) y (f) - 1.1 V, (g) y (h) -0.9 V, (i) y (j) -0.7 V, (k) y (l) -0.5 V, respectivamente.....99
- 3.28. Deconvolución gaussiana de la emisión en el visible de las películas de ZnO crecidas mediante electrodeposición a potencial pulsado.....101

3.29. Peso relativo de las diferentes emisiones mediante deconvolución Gaussiana en la región visible de las películas de ZnO electrodepositadas. El área total está normalizada a la unidad.....	102
3.30. Cálculo del logaritmo de la concentración de iones Zn^{2+} y la distribución de las especies de hidrólisis Zn en función del pH a 25 °C.....	104
3.31. Espectro XANES de las películas de ZnO obtenidas mediante potencial pulsado en la disolución de nitrato	107
3.32. Ajustes EXAFS en el espacio k. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente	108
3.33. Ajustes EXAFS en el espacio R. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente	109
3.34. Relación entre el número medio de vecinos próximos de Zn y O en las películas de ZnO obtenidas variando el potencial de reducción	112
3.35. Espectro XANES de dos películas de ZnO obtenidas en la disolución de nitrato: (negro) potencial constante y (rojo) potencial pulsado	114
3.36. Ajustes EXAFS en el espacio k. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales, respectivamente	114
3.37. Ajustes EXAFS en el espacio R. Las líneas rojas y puntos negros indican los datos calculados y experimentales respectivamente	115

- 3.38. Esquema de la película de ZnO sobre el sustrato de vidrio con los dos contacto de Au definidos mediante litografía por haz de electrones en la parte superior de la película119
- 3.39. (a) Imagen óptica de los contacto de Au depositados sobre el ZnO, (b) topografía e (c) imagen de la diferencia del potencial de contacto en el mismo área cuando no hay potencial aplicado, (d) perfil de la diferencia del potencial de contacto a lo largo de la línea punteada en (c), (e) imagen de la diferencia del potencial de contacto de la parte del electrodo de Au conectado a la fuente de potencial y los granos de ZnO cuando el potencial es de ~ 7.4 V, y (f) perfil de la diferencia del potencial de contacto a lo largo del electrodo de Au y los granos de ZnO (marcados con números romanos) obtenidos de la imagen de la imagen de KPFM en (e). Las medidas de microscopía de fuerza de sonda Kelvin fueron tomadas por la Dra. Silvia Hormeño120
- 3.40. Patrón de difracción de rayos X (en escala logarítmica) vs. 2θ de las películas de ZnO obtenidas sobre un sustrato de Au sobre Si: mediante electrodeposición pulsada en la disolución de nitrato a un potencial de reducción de $- 0.6$ V, a electrodeposición constante en la disolución de nitrato a $- 0.6$ V y en la disolución de peróxido a $- 0.3$ V a 80°C 123
- 3.41. Imágenes de microscopía de fuerzas atómicas de las películas electrodepositadas (a) en la disolución de nitrato a un potencial constante de $- 0.6$ V y en la parte inferior el análisis de rugosidad; (b) en la disolución de peróxido a un potencial constante de $- 0.3$ V y en la parte inferior el análisis de rugosidad; y (c) en la disolución de nitrato a potencial pulsado, siendo el potencial de reducción $- 0.6$ V y el de oxidación $+ 0.9$ V y en la parte inferior el análisis de rugosidad123

3.42. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas electrodepositadas en la disolución de nitrato a potencial pulsado, siendo el potencial de reducción - 0.6 V y el de oxidación + 0.9 V (negro y cuadrados); en la disolución de nitrato a un potencial constante de - 0.6 V (rojo y círculos); en la disolución de peróxido a un potencial constante de - 0.3 V (verde y triángulos) y el sustrato de Au (amarillo y con triángulos invertidos).....	124
3.43. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas electrodepositadas en la disolución de nitrato a potencial pulsado, siendo el potencial de reducción - 0.6 V y el de oxidación + 0.9 V (negro y cuadrados); en la disolución de nitrato a un potencial constante de - 0.6 V (rojo y círculos); en la disolución de peróxido a un potencial constante de -0.3 V (verde y triángulos) y el sustrato de Au (amarillo y con triángulos invertidos).....	125
4.1. Esquema de la estructura cristalina del telururo de bismuto	134
4.2. Diagrama de Pourbaix para la electrodeposición de Bi y Te (a 25 °C, 1 atm., $\text{Bi} = 0.75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y $\text{Te} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), muestra la estabilidad termodinámica de las especies dominantes en función del potencial y del pH	137
4.3. Ciclovoltametría de un sustrato de Pt en una disolución acuosa $0.75 \cdot 10^{-2} \text{ M Bi}^{3+} + 1 \cdot 10^{-2} \text{ M HTeO}^{2+} + \text{HNO}_3$. Velocidad de barrido: 10 mV/s, electrodo de referencia: Ag/AgCl y el potencial en circuito abierto (OCP) = 0.784 V	138
4.4. Esquema del mecanismo de reacción para la obtención de Bi_2Te_3 mediante deposición electroquímica	139
4.5. Velocidad de crecimiento en función del potencial aplicado (en negro) para las películas electrodepositadas a potencial constante y su relación con la carga calculada (en rojo)	140

- 4.6. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante: - 0.04 V, - 0.02 V, 0.00 V, y + 0.02 V vs. Ag/AgCl durante 1 hora141
- 4.7. Esquema de la estructura cristalina del telururo de bismuto a lo largo de la dirección [1 1 0]144
- 4.8. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas durante 1 h a potencial constante: (a) vista de la superficie, y (b) sección transversal a - 0.02 V; (c) vista de la superficie, y (d) sección transversal a 0.00 V; (e) vista de la superficie a + 0.02 V; y (f) sección transversal a + 0.02 V144
- 4.9. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante: - 0.04 V (negro y cuadrados); - 0.02 V (rojo y círculos); 0.00 V (verde y triángulos); y + 0.02 V (azul y rombos)146
- 4.10. Rango típico de conductividad y resistividad eléctricas para aislantes, semiconductores y metales. Figura adaptada de la Enciclopedia Británica 2004 ¹147
- 4.11. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante: - 0.04 V (negro y cuadrados); - 0.02 V (rojo y círculos); 0.00 V (verde y triángulos); y + 0.02 V (azul y rombos)148
- 4.12. Factor de potencia termoeléctrico ($S^2 \cdot \sigma$) en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante: - 0.04 V (negro y cuadrados); - 0.02 V (rojo y círculos); 0.00 V (verde y triángulos); y + 0.02 V (azul y rombos)149
- 4.13. Esquema de la electrodeposición de Bi_2Te_3 llevada a cabo mediante electrodeposición pulsada153

4.14. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 5s/5s, 0.1s/0.1s, y 0.01s/0.01s	154
4.15. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: (a) vista de la superficie, y (b) sección transversal de 5s/5s; (c) vista de la superficie, y (d) sección transversal de 0.1s/0.1s; y (e) vista de la superficie, y (f) sección transversal de 0.01s/0.01s	156
4.16. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 5s/5s (negro y cuadrados); 0.1s/0.1s (rojo y círculos); y 0.01s/0.01s (verde y triángulos)	158
4.17. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 5s/5s (negro y cuadrados); 0.1s/0.1s (rojo y círculos); y 0.01s/0.01s (verde y triángulos)	159
4.18. Factor de potencia termoeléctrico ($S^2 \cdot \sigma$) en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 5s/5s (cuadrados negros); 0.1s/0.1s (círculos rojos); y 0.01s/0.01s (triángulos verdes)	160
4.19 Esquema de la electrodeposición de Bi_2Te_3 llevada a cabo mediante electrodeposición pulsada	162
4.20. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0s, 0.1s/0.01s, 0.1s/0.1s, 0.1s/0.2s, y 0.01s/0.5s; para un tiempo total de encendido de 3600 s	163

4.21. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada obtenidas con el mismo tiempo total de encendido: (a) vista de la superficie, y (b) sección transversal de la obtenida a potencial constante (+ 0.02V); (c) vista de la superficie y (d) sección transversal de 0.1s/0.01s; (e) vista de la superficie y (f) sección transversal de 0.1s/0.1s; y (g) vista de la superficie y (h) sección transversal de 0.1s/0.2s; y (i) vista de la superficie y (j) sección transversal de 0.1s/0.5s	166
4.22. Concentración de bismuto en la película en función del tiempo de apagado para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada obtenidas con el mismo tiempo total de encendido	169
4.23. Esquema de los modos de vibración activos de la estructura del Bi_2Te_3	170
4.24. Espectros Raman de las muestras de Bi_2Te_3 electrodepositadas mediante electrodeposición pulsada para un tiempo total de encendido de 3600s	171
4.25. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0s, 0.1s/0.01s, 0.1s/0.1s, y 0.1s/0.2s; con igual carga total	174
4.26. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada obtenidas con la misma carga total: (a) vista de la superficie, y (b) sección transversal de la obtenida a potencial constante (+ 0.02V); (c) vista de la superficie y (d) sección transversal de 0.1s/0.01s; (e) vista de la superficie y (f) sección transversal de 0.1s/0.1s; y (g) vista de la superficie y (h) sección transversal de 0.1s/0.2s	176
4.27. Espectros Raman de las muestras de Bi_2Te_3 electrodepositadas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total	179

4.28. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total y con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0s (negro y cuadrados); 0.1s/0.01s (rojo y círculos); 0.1s/0.1s (verde y triángulos); y 0.1s/0.2s (azul y triángulos invertidos)181

4.29. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido y con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0s (negro y cuadrados); 0.1s/0.01s (rojo y círculos); 0.1s/0.1s (verde y triángulos); y 0.1s/0.2s (azul y triángulos invertidos)182

4.30. Factor de potencia termoeléctrico ($S^2 \cdot \sigma$) en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido y con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0s (negro y cuadrados); 0.1s/0.01s (rojo y círculos); 0.1s/0.1s (verde y triángulos); y 0.1s/0.2s (azul y triángulos invertidos)183

4.31. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas a potencial constante con dos teluros de distinta pureza: Te 99.99 % (negro y cuadrados) y 99.997 % (rojo y círculos)187

4.32. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas a potencial constante con dos teluros de distinta pureza: Te 99.99 % (negro y cuadrados) y 99.997 % (rojo y círculos)188

4.33. Factor de potencia termoeléctrico en función de la temperatura para las películas de Bi_2Te_3 obtenidas a potencial constante con dos teluros de distinta pureza: Te 99.99 % (negro y cuadrados) y 99.997 % (rojo y círculos)189

4.34. Esquema de los diferentes tratamientos térmicos llevados a cabo191

- 4.35. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s: (negro) sin tratamiento térmico; (rojo) 200 °C, 10 min. (La intensidad se muestra en escala logarítmica)192
- 4.36. Difractogramas de rayos X en detalle de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s: (negro) sin tratamiento térmico; (rojo) 200 °C, 10 min192
- 4.37. Difractogramas de rayos X de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s: (negro) sin tratamiento térmico; (rojo) 200 °C, 2.5 min; (verde) 200 °C, 10 min194
- 4.38. Difractogramas de rayos X en detalle de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s: (negro) sin tratamiento térmico rápido; (rojo) 200 °C, 2.5 min; (verde) 200 °C, 10 min195
- 4.39. Imágenes de SEM de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado de 0.01 s/0.1 s: (a) sin tratamiento térmico y (b) 200 °C, 10 min.; (c) sin tratamiento térmico rápido; (d) 200 °C, 2.5 min; (e) 200 °C, 10 min196
- 4.40. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado de 0.1s/0.01s. Sin tratamiento térmico (negro y cuadrados); 200 °C, 10 min (rojo y círculos); sin RTA (verde y triángulos), 200 °C, 2.5 min (azul y triángulos invertidos), y 200 °C, 10 min (rosa y rombos)198

4.41. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado de 0.1s/0.01s. Sin tratamiento térmico (negro y cuadrados); 200 °C, 10 min (rojo y círculos); sin RTA (verde y triángulos), 200 °C, 2.5 min (azul y triángulos invertidos), y 200 °C, 10 min (rosa y rombos)	199
4.42. Factor de potencia termoeléctrico en función de la temperatura para las películas obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado de 0.1s/0.01s. Sin tratamiento térmico (negro y cuadrados); 200 °C, 10 min (rojo y círculos); sin RTA (verde y triángulos), 200 °C, 2.5 min (azul y triángulos invertidos), y 200 °C, 10 min (rosa y rombos)	200
5.1. Distancia entre poros frente al diámetro de poro de las membranas ordenadas de AAO en condiciones de anodización “blanda”. Las diferentes líneas corresponden a 0.3 M de H ₃ PO ₄ a 195 V (línea negra), 1 % en peso de H ₃ PO ₄ a 195 V (línea roja), 0.3 M de H ₂ C ₂ O ₄ a 40 V (línea verde), 0.3 M de H ₂ SO ₄ a 25 V (línea azul oscura), 10 % en peso de H ₂ SO ₄ (línea azul clara), 10 % en peso de H ₂ SO ₄ más 50 % etilenglicol a 0 °C (línea rosa), y 10 % en peso de H ₂ SO ₄ más 50 % etilenglicol a - 15 °C (línea naranja)	212
5.2 (a) y (c) Micrografías de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa 0.3 M y 20 % en peso de H ₂ SO ₄ , respectivamente; (b) y (d) Diagrama de la distribución del poro y en la parte superior izquierda de las imágenes se muestra la digitalización de las imágenes (a) y (b). (c) y (g) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas en 0.3 M y 20 % en peso de H ₂ SO ₄ , respectivamente (magnificación de 100.000x). (d) y (h) Perfiles de intensidad de las transformadas de Fourier observadas en (a) y (b), respectivamente	214

- 5.3. Curva de la densidad de corriente frente al tiempo (J-t) correspondiente a la segunda anodización en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y distintos % en peso de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75. La curva del 90 % en peso corresponde únicamente a la primera anodización218
- 5.4. Curva de la densidad de corriente frente al tiempo (J-t) durante la primera media hora correspondiente a la segunda anodización en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y distintos % en peso de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75220
- 5.5. (a), (e), (i), (m), (q), y (u) Micrografías de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa 10 % en peso de H_2SO_4 y distintos % en peso de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75, respectivamente (magnificación de 100.000x). Las micrografías observadas en la parte superior derecha muestran la celda hexagonal donde se ha medido el diámetro de poro. (b), (f), (f), (j), (n), (r), y (v) Diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM. (c), (g), (k), (o), (s), y (w) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas: 0, 10, 40, 50, 60, y 75 % en peso de etilenglicol, respectivamente (magnificación de 50.000x). (d), (h), (l), (p), (t), y (x) Perfiles de intensidad de las transformadas rápidas de Fourier de las AAOs anodizadas: 0, 10, 40, 50, 60, y 75 % en peso de etilenglicol, respectivamente222-223
- 5.6. (a) y (b) Micrografía de SEM de la superficie obtenida a unas magnificaciones de 150.000x y 200.000x; (c) Micrografía de SEM de la sección transversal; (d) Micrografía de SEM en la superficie de abajo después de quitar el aluminio y la capa barrera; (e) Imagen de AFM de la superficie de la membrana de alúmina; (f) Perfil de la imagen de AFM realizado sobre la línea marcada226
- 5.7. Micrografía de SEM de la vista lateral de una membrana de alúmina anodizada en 50 % en peso de etilenglicol227

5.8. Micrografía de SEM de la parte de arriba de una membrana de alúmina en la cual la duración del proceso de segunda anodización ha sido de 70 h	229
5.9. (a), (c) y (e) Micrografías de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de H ₂ SO ₄ y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a 0 °C con un tiempo de primera anodización de 6 h, 24 h y 48 h, respectivamente. (b), (d), y (f) Diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM. (c), (g), y (k) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de H ₂ SO ₄ y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a 0 °C con un tiempo de primera anodización: 6, 24, y 48 h; (d), (h), y (l) Perfiles de intensidad de las transformadas rápidas de Fourier de las AAOs anodizadas a 6, 24, y 48 h, respectivamente	231
5.10. Micrografías de SEM de la sección transversal de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa 10 % en peso de H ₂ SO ₄ y distintos % en peso de etilenglicol: 0, 10, 40, 50, 60, y 75	233
5.11. Velocidad de crecimiento (en negro) y densidad de corriente en el estado estacionario (en rojo) en función de la concentración de etilenglicol	234
5.12. Difractogramas de rayos X de las membranas de AAO anodizada en una disolución acuosa de 10 % en peso de H ₂ SO ₄ en ausencia de etilenglicol y con 50 % en peso de etilenglicol	235
5.13. Espectro Raman de una membrana de AAO anodizada en una disolución acuosa de 10 % en peso de H ₂ SO ₄ en ausencia de etilenglicol y con 50 % en peso de etilenglicol	236

5.14. Curva de la densidad de corriente frente al tiempo (J-t) de la segunda anodización en una disolución acuosa 10 % en peso de H ₂ SO ₄ y 50 % en peso de etilenglicol a distintas temperaturas de anodización: + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C	238
5.15. (a), (e), (i), (m), y (q) Micrografías de SEM de las AAOs anodizadas a distintas temperaturas: + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C, respectivamente (magnificación de 100.000x). En la esquina superior derecha de estas imágenes podemos observar la celda hexagonal en la cual se ha medido el diámetro de poro. (b), (f), (j), (n), y (r) Diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM. Los tiempos de primera y segunda anodización fueron de 24 h y 1 h, respectivamente. Todas las anodizaciones fueron llevadas a cabo en una disolución acuosa 10 % en peso de H ₂ SO ₄ y 50 % en peso de etilenglicol. (c), (g), (k), (o), y (s) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de H ₂ SO ₄ y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a 0 °C con una temperatura de anodización de: + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C, respectivamente; (magnificación de 50.000x). (d), (h), (l), (p), y (t) Perfiles de intensidad de las transformadas rápidas de Fourier de las AAOs anodizadas a + 5 °C, 0 °C, - 5 °C, - 10 °C, y - 15 °C, respectivamente	241-242
5.16. Temperatura de anodización en función del diámetro de poro	243

5.17. (a), (e), (i), (m), y (q) Imagen de la superficie de SEM anodizadas durante: 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, y 96 h, respectivamente (la magnificación es de 100.000x). (b), (f), (j), (n), y (r) Diagramas de la distribución del diámetro de poro obtenidos a partir de la digitalización de la imagen de SEM. Todas las anodizaciones se llevaron a cabo en una disolución acuosa de 10 % en peso de H₂SO₄ y 50 % en peso de etilenglicol y el tiempo de segunda anodización fue de 1 h. (c), (g), (k), (o), e (s) Transformada rápida de Fourier (FFT) en tres dimensiones (3D) de las imágenes de SEM de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa de 10 % en peso de H₂SO₄ y 50 % en peso de etilenglicol a 19 V y a - 15 °C con distintos tiempos de primera anodización: 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, y 96 h, respectivamente (magnificación de 50.000x). (d), (h), (l), (p), y (t) Perfiles de intensidad de las transformadas rápidas de Fourier de las AAOs anodizadas a 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, y 96 h, respectivamente.....246-247

5.18. Densidad de corriente (en negro) y viscosidad cinemática (en rojo) frente a la temperatura de anodización249

5.19. (a) Micrografías de SEM de la superficie de las membranas de AAO anodizadas a -15 °C durante 30 min. (b) Vista en detalle de las concavidades donde los poros ya han nucleado y (c) concavidades donde los poros no se han formado todavía. La barra de escala en (b) y (c) corresponde a 100 nm. (d) y (e) corresponden a las imágenes de SEM de las membranas de AAO anodizadas durante 1 y 70 h, respectivamente. Las imágenes en la parte superior derecha corresponden a la celda hexagonal donde se ha medido el diámetro de poro250

5.20. (a) y (b) Micrografías de SEM de la sección transversal de las AAOs anodizadas en una disolución acuosa 10 % en peso de H₂SO₄ y 50 % en peso de etilenglicol a 0°C, y -15 °C, respectivamente. Con un tiempo de segunda anodización en ambos casos de aproximadamente 70 h252

5.21. Difractogramas de rayos X de la matriz de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición constante	254
5.22. Difractogramas de rayos X de la matriz de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con tiempos de encendido/apagado: 0.1s/0.01s	255
5.23. Espectros Raman de las membranas de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con: 0.04 V durante 0.1 s y 0 mA/cm ² durante 0.01s	256
5.24. Imágenes de SEM de las secciones transversales de las membranas de nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición constante: (a), (b), y (c) + 0.02 V; y electrodeposición pulsada: (d), (e), y (f) + 0.02 V durante 0.1 s y 0 mA/cm ² durante 0.01s	257

ÍNDICE DE TABLAS

1.I. Propiedades termoelectricas de metales, semiconductores y aislantes	6
1.II. Resumen de algunas de las matrices de nanohilos de materiales termoelectricos obtenidos mediante electrodeposición. ϕ es el diámetro del nanohilo	14-15
2.I. Sustratos utilizados en función del material a electrodepositar	39
3.I. Valores de la anchura a mitad de altura extraída a partir de los difractogramas de rayos X para las dos disoluciones sometidas a estudio	67
3.II. Parámetros de ajuste de los espectros de EXAFS (distancia de enlace R, número medio de vecinos N, factor Debye-Waller DW, factor de corrección de energía ΔE_0 , factor de corrección de R corR	85
3.III. Parámetros de red (a, c, u y c/a) obtenidos a partir de los ajuste de los espectros de EXAFS	86
3.IV. Valores de los modos de vibración obtenidos para las películas de ZnO electrodepositadas	92
3.V. Parámetros de ajuste de los espectros de EXAFS (distancia de enlace R, número medio de vecinos N, factor Debye-Waller DW, factor de corrección de energía ΔE_0 , factor de corrección de R corR	110-111
3.VI. Parámetros de red (a, c, u y c/a) obtenidos a partir de los ajuste de los espectros de EXAFS	113

3. VII. Parámetros de ajuste de los espectros de EXAFS (distancia de enlace R, número medio de vecinos N, factor Debye-Waller DW, factor de corrección de energía ΔE_0 , factor de corrección de R corR	116-117
3. VIII. Parámetros de red (a, c, u y c/a) obtenidos a partir de los ajuste de los espectros de EXAFS	117
3. IX. Condiciones de electrodeposición de las películas de ZnO obtenidos para la medidas termoelectricas	122
4.I. Propiedades de transporte del Bi_2Te_3 obtenidas a temperatura ambiente según la dirección en la que se mida	135
4.II. Propiedades de transporte de películas de telururo de bismuto obtenidas mediante electrodeposición a potencial constante en condiciones similares a las nuestras	136
4.III. Coeficientes textura de Harris y desviaciones estándar de las películas de Bi_2Te_3 electrodepositadas a potencial constante	143
4.IV. Valores en % atómico del bismuto y telururo según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición a potencial constante	145
4.V. Propiedades de transporte de películas de telururo de bismuto obtenidas mediante electrodeposición pulsada	151
4.VI. Coeficientes de textura de Harris y desviaciones estándar de las películas de Bi_2Te_3 crecidas mediante electrodeposición pulsada	153
4.VII. Valores en % atómico del bismuto y telururo según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada	157

4.VIII. Coeficientes de textura de Harris y desviaciones estándar de las películas de Bi_2Te_3 crecidas mediante electrodeposición pulsada	164
4.IX. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido	168
4.X. Valores de los modos de vibración en función del tiempo de apagado obtenidos para las películas Bi_2Te_3 electrodepositadas mediante electrodeposición pulsada con el mismo tiempo total de encendido	171
4.XI. Coeficientes de textura de Harris y desviaciones estándar de las películas de Bi_2Te_3 crecidas mediante electrodeposición pulsada	175
4.XII. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total	177
4.XIII. Valores de los modos de vibración obtenidos para las películas Bi_2Te_3 electrodepositadas mediante electrodeposición pulsada con la misma carga total	179
4.XIV. Análisis elemental del agua del laboratorio, polvo de Bi, polvo de Te, y de las películas de Bi_2Te_3	185
4.XV. Condiciones de los diferentes tratamientos térmicos realizados a las películas	190
4.XVI. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de las películas de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada sometidas a diferentes tiempos de tratamientos térmicos a 200 °C utilizando Pt como sustrato; y a tratamiento térmicos rápidos a 200 °C utilizando Au como sustrato	197

5.I. Densidades de corriente en las diferentes regiones correspondientes a las membranas de AAO anodizadas en distintas concentraciones de etilenglicol	200
5.II. Parámetro de regularidad de las membranas de AAO obtenidas. Los parámetros de regularidad se han calculado a partir de imágenes de SEM con una magnificación de 50.000x	224
5.III. Características de las membranas de AAO obtenidas ...	227
5.IV. Espesor y velocidad de crecimiento de las membranas de AAO obtenidas	233
5.V. Densidades de corriente en las diferentes regiones correspondientes a las membranas de AAO anodizadas a distintas temperaturas	240
5.VI. Características de las membranas de AAO anodizadas a distintas temperaturas	244
5.VII. Parámetro de regularidad de las membranas de AAO obtenidas. Los parámetros de regularidad se han calculado a partir de imágenes de SEM con una magnificación de 50.000x	245
5.VIII. Valores en % atómico del bismuto y telurio según los análisis de EDX de la membrana de los nanohilos de Bi_2Te_3 obtenidas mediante electrodeposición pulsada	258

ABREVIATURAS

z	Figura de mérito termoelectrica
T	Temperatura absoluta
S	Coefficiente Seebeck
ρ	Resistividad eléctrica
σ	Conductividad eléctrica
κ	Conductividad térmica
κ_e	Conductividad térmica electrónica
κ_{ph}	Conductividad térmica fonónica
PF	Factor de potencia termoelectrico
η	Eficiencia termoelectrica
T_H	Temperatura del foco caliente
T_C	Temperatura del foco frio
HP	Prensado en caliente
SPS	Síntesis por descarga de plasma
MOCVD	Deposición química de vapor metal orgánica
MBE	Epitaxia de haces moleculares
AAO	Óxido de aluminio anodizado
ϕ	Diámetro del nanohilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
M	Sustrato conductor
e^-	Electrones
E^0	Potencial normal de electrodo
R	Constante de los gases ideales
F	Constante de Faraday
a	Actividad
m	Masa del depósito
M	Peso molecular
n	Número de electrones que intervienen en la reacción química
$I(t)$	Intensidad que varía con el tiempo
ET	Electrodo de trabajo
CE	Contra electrodo

ER	Electrodo de referencia
OCP	Potencial en circuito abierto
BL	Capa barrera
e_{BL}	Espesor de la capa barrera
α	Parámetro que relaciona el espesor de la capa barrera y el potencial de anodización
V_{an}	Potencial de anodización
r.p.m	Revoluciones por minuto
d_p	Diámetro de poro
d_{int}	Distancia entre poros
FWHM	Anchura a mitad de altura máxima
RTA	Tratamiento térmico rápido
XRD	Difracción de rayos X
XAS	Espectroscopía de absorción de rayos X
n	Número entero
λ	Longitud de onda
d	Distancia entre planos de la red cristalina
θ	Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión
μ	Coefficiente de absorción lineal
I_0	Intensidad de los rayos X incidentes
I	Intensidad de los rayos X transmitidos
x	Espesor de la muestra
XANES	Estructura en el borde de absorción de rayos X
EXAFS	Estructura fina por absorción de rayos X extendida
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Energía dispersiva de rayos X
ICP-MS	Espectroscopía de masas con plasma inductivo acoplado
p.p.m	partes por millón
p.p.b	partes por billón
AFM	Microscopía de fuerzas atómicas
KPFM	Microscopía de fuerzas por sonda Kelvin
PMMA	Polimetilmetacrilato
PL	Fotoluminiscencia
R	Resistencia
l	Longitud entre los termopares
S	Sección

S_{AB}	Seebeck relativo
S_B	Seebeck de los termopares de Pt
S_A	Seebeck de la muestra
TDTR	Termorefectancia en el dominio de tiempo
R	Espacio real
K	Espacio recíproco
R	Distancia de enlace
N	Número medio de vecinos
DW	Factor de Debye-Waller
ΔE_0	Factor de corrección de energía
corR	Factor de corrección de R
RMS	Rugosidad cuadrática media
RBS	Dispersión de Rutherford
DSC	Escaneo de calorimetría diferencial
TGA	Termogravimetría
FFT	Transformada rápida de Fourier
R	Parámetro de regularidad
ρ	Densidad de poros
η	Viscosidad
v	Velocidad de los iones
ζ	Potencial zeta
ϵ	Constante dieléctrica
E	Campo eléctrico

