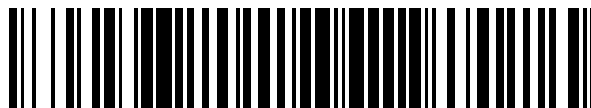


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 607**

21 Número de solicitud: 201300688

51 Int. Cl.:

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.07.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.02.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/000123

71 Solicitantes:

ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A.

(100.0%)

**Campus Palmas Altas C/ Energía Solar, 1
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

AGUIRRE DE MIGUEL, Aranzazu;

SÁNCHEZ CORTEZÓN, Emilio;

GAY MARTÍN, Mónica;

AZACETA MUÑOZ, Eneko y

TENA ZAERA, Ramón

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

54 Título: **Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) mediante electrodeposición donde el electrolito comprende al menos un líquido iónico, una fuente de oxígeno, una fuente de aluminio y una fuente de zinc, manteniéndose durante el proceso la concentración de zinc en el electrolito entre $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $0,5 \text{ M}$, y la concentración de aluminio en el electrolito está entre el $1 \times 10^{-3} \%$ y 10% en proporción atómica con respecto a la concentración de zinc. El proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 0°C y 250°C . Las capas obtenidas pueden utilizarse en tecnología fotovoltaica como capas de óxido transparentes y conductoras que forman el contacto frontal de una celda fotovoltaica.

ES 2 529 607 A1

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE CAPAS CONDUCTORAS Y
TRANSPARENTES DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO****5 Sector técnico de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al), teniendo dichas capas su principal aplicación en capa fina. En particular, la presente invención hace referencia a la electrodeposición, a partir de electrolitos basados en líquidos iónicos, de capas compactas de óxido de zinc dopado con aluminio.

Antecedentes de la invención

En una célula solar fotovoltaica de capa fina, el contacto frontal o electrodo positivo consiste en una capa de un material transparente y conductor. Por ello, los electrodos transparentes, basados en materiales que transmiten la luz visible y conducen la corriente eléctrica simultáneamente, son de gran relevancia en el desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas de capa fina.

Entre los diferentes tipos de materiales propuestos como electrodos transparentes, los óxidos conductores transparentes (en adelante TCO, del inglés *Transparent Conducting Oxides*) son los más utilizados porque combinan alta transparencia a la luz visible y baja resistividad eléctrica. Concretamente, el óxido de indio-estaño, en adelante ITO, es el TCO obtenido con menor resistividad ($1-2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) a escala comercial (véase U. Betz et al. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5751–5759). Esto hace que sea el material más utilizado como electrodo transparente en la tecnología de pantallas planas. Sin embargo, su elevado coste, principalmente debido a la relativa escasez de indio, hace que en las tecnologías fotovoltaicas de capa fina se utilicen TCOs de elementos alternativos como son el óxido de estaño dopado con fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), en adelante FTO, y óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al), en adelante AZO. Este último es especialmente atractivo porque presenta menor resistividad que el FTO, menor coste y mayor estabilidad que el ITO ante ciertas etapas del proceso de fabricación de celdas solares de capa fina.

Las técnicas más utilizadas para la obtención de capas finas de AZO se basan en la deposición física a partir de fase vapor (PVD, del inglés *Physical Vapor Deposition*), destacando por su mayor uso y prestaciones de material la técnica de pulverización catódica o sputtering (véase, por ejemplo, el documento US 8,253,012 B2).

Aunque existen ejemplos de deposición química a partir de la fase vapor (CVD, del

inglés *Chemical Vapor Deposition*) (véase, por ejemplo, el documento US 2008/0032044A1), esta técnica requiere normalmente también el uso de tecnología de vacío así como controladores de presión y flujo de gas.

En general, las técnicas de PVD y CVD implican procesos costosos, por lo que no
5 siempre resultan económicamente viables, especialmente en el campo de la tecnología fotovoltaica.

Por otra parte, los métodos de deposición química en fase líquida y a temperaturas relativamente bajas presentan un gran interés para la obtención de capas finas en las tecnologías fotovoltaicas. Sin embargo, las capas de AZO obtenidas mediante estos
10 métodos presentan una reducción muy significativa de las prestaciones. Por ejemplo, las capas de AZO depositadas mediante métodos de sol-gel presentan resistividades mayores a $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (V. Musat et al. *Surface and Coatings Technology* 180 –181 (2004) 659–662).

Otra técnica en fase líquida con amplias posibilidades en las tecnologías fotovoltaicas
15 de capa delgada es la electrodeposición. La electrodeposición es una técnica bien conocida para la obtención de capas finas de óxidos de metales. El sustrato sobre el que se quiere depositar la capa se sumerge en un electrolito que contenga un precursor oxigenado y cationes del metal en cuestión. El sustrato forma el cátodo, que está conectado a la terminal negativa de la fuente de corriente. La terminal positiva se
20 conecta al ánodo (también conocido como contra-electrodo). El grosor del material depositado depende de la carga (es decir, el proporcional número de electrones) aplicada durante el proceso de electrodeposición.

Existe un gran número de antecedentes en la electrodeposición de capas finas y nanoestructuras de ZnO (por ejemplo, véanse los documentos WO 96/31638, WO
25 2009/103286 A2, WO 2012/143632 A1, S. Peulon et al. *Advanced Materials* 8, (1996) 166, Izaki et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) L53-L55 y R. Tena-Zaera et al. *Physica Status Solidi* 205 (2008) 2345 –2350), incluyendo estudios focalizados en electrolitos basados en líquidos iónicos (E. Azaceta et al. *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2184 y E. Azaceta et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2010) 13433). Recientemente, se ha divulgado la
30 electrodeposición de matrices de nanohilos de ZnO, conteniendo Al, y se ha evaluado su uso como capa antirreflexión en celdas solares CIGS consiguiendo un ligero aumento en la corriente del dispositivo (Chen et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1437–1440). Sin embargo, en dicha publicación no se aporta ninguna
35 información sobre las propiedades eléctricas de los nanohilos. Además, capas

compactas de AZO son en principio requeridas para obtener contactos frontales transparentes y eficientes. También recientemente se ha evaluado el uso de capas finas de ZnO dopado con cloro, obtenidas mediante electrodeposición, como contacto frontal en la tecnología fotovoltaica CIGS (Rouset et al. *Prog. Photovolt.:Res.Appl.* 19 (2011) 537-546), sin embargo, dichas capas presentan ciertos poros que pueden afectar negativamente al funcionamiento de las celdas solares.

A la vista de lo anterior, el objeto de la presente invención es proporcionar un método en fase húmeda y de bajo coste para la obtención de capas compactas de AZO transparentes a la luz visible y conductoras de electrones, aptas para su uso en células fotovoltaicas de capa fina.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de capas de AZO conductoras y transparentes mediante electrodeposición a partir de electrolitos basados en líquidos iónicos. Este procedimiento tiene su aplicación principal en tecnología fotovoltaica de capa fina. El procedimiento se lleva a cabo en un montaje electroquímico constituido por una celda electroquímica que puede presentar geometría y dimensiones variables y que comprende al menos un electrodo (cátodo), un contra-electrodo (ánodo), un electrodo de referencia y un electrolito que contiene uno o más líquidos iónicos.

Un líquido iónico es una sal que se encuentra en fase líquida bajo las condiciones del proceso de electrodeposición. En general, los líquidos iónicos utilizados en el método de la presente invención tienen un punto de fusión por debajo de 200°C, de preferencia por debajo de 100 °C y, más preferentemente, por debajo de 50 °C, siendo particularmente preferido que el líquido iónico sea líquido entre 20 °C y 25 °C bajo las condiciones del proceso de electrodeposición. El electrolito además contiene oxígeno (O₂) o una fuente precursora de oxígeno, una fuente de zinc seleccionada del grupo que comprende una sal de zinc, un contra-electrodo de zinc y combinaciones de ambos y una fuente de aluminio seleccionada del grupo que comprende una sal de aluminio, un contra-electrodo de aluminio y combinaciones de ambos. En el método de la presente invención, en el caso de utilizar las sales de zinc y/o aluminio como fuente de estos elementos, se eligen entre las diferentes sales solubles en el electrolito utilizado. De preferencia se usan sales que contengan el mismo anión que el líquido iónico mayoritario en el electrolito. Además y/o alternativamente a las sales de zinc se puede usar un contra-electrodo (ánodo) de zinc como precursor de zinc en el electrolito, ya sea durante el proceso de electrodeposición de la presente invención o

mediante un proceso de disolución anódica anterior en el que se formulen electrolitos con una cierta cantidad de zinc disuelto. Durante el proceso de electrodeposición, las concentraciones de zinc en el electrolito se mantienen entre $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $0,5 \text{ M}$, de preferencia entre $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $0,1 \text{ M}$, y particularmente preferidas entre $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ y 3×10^{-2}

5 M. Las concentraciones de aluminio en el electrolito son tales que la cantidad de aluminio está entre el $1 \times 10^{-3} \%$ y 10% en proporción atómica con respecto a la cantidad de zinc, preferiblemente entre $1 \times 10^{-2} \%$ y 5% , y más preferiblemente entre $0,5\%$ y 2% de la cantidad de zinc. La proporción entre las concentraciones de aluminio y zinc es de gran relevancia a la hora de obtener una capa de AZO transparente y
10 conductora.

Aunque no necesariamente, el electrolito puede contener uno o más disolventes con el objetivo de variar sus propiedades físico-químicas (por ejemplo viscosidad), siendo dichos disolventes líquidos a las condiciones de electrodeposición. El electrolito también puede contener al menos una sal adicional a las precursoras, llamada sal de
15 soporte cuya finalidad es aumentar la conductividad iónica del electrolito. Además de la sal de soporte, el electrolito puede contener ciertos aditivos que alteren significativamente la composición del mismo variando o no su funcionalidad.

El cátodo lo constituye el sustrato donde se va a depositar la capa de AZO. El sustrato puede ser cualquier material conductor y/o semiconductor utilizable como cátodo. Por
20 ejemplo, el cátodo lo puede conformar una celda solar fotovoltaica de lámina delgada en la que se quiera depositar una capa de AZO, en particular, el cátodo lo puede conformar la capa de semiconductor tipo n, o bien la capa de semiconductor tipo p, de una célula solar fotovoltaica de lámina delgada. Estos materiales pueden ser usados en forma de placa u otra forma geométrica, y también bajo la forma de capa delgada depositada sobre un material aislante eléctrico. El sustrato puede ser rígido (por
25 ejemplo: vidrio) o flexible (por ejemplo: lámina delgada de acero inoxidable). Sustratos flexibles son especialmente interesantes para la electrodeposición en continuo.

El contra-electrodo puede ser un material conductor e inerte en el medio de electrodeposición, preferiblemente un metal, siendo más preferidos los metales nobles.
30 Es particularmente preferido el uso de un contra-electrodo de zinc. En este caso la oxidación anódica de este elemento permite mantener constante la concentración de zinc en el electrolito.

El electrodo de referencia se elige entre los electrodos habitualmente utilizados como tal. Electrodo de referencia libres de disoluciones acuosas son preferidos en el caso
35 de uso de electrolitos libres de agua.

- El proceso de electrodeposición de la presente invención se puede llevar a cabo mediante la imposición de un potencial constante (modo potencioestático) a un valor predeterminado para que tenga lugar la reducción del oxígeno sin que exista la deposición de zinc y/o aluminio en estado metálico. Alternativamente se puede
- 5 imponer una corriente constante (modo galvanostático) que haga que los valores de potencial correspondan a un rango que satisface la condición anterior. El modo galvanostático es especialmente interesante para procesos de electrodeposición a escala industrial. Otro parámetro de control en el proceso de electrodeposición de la presente invención es la temperatura. La temperatura es como mínimo
- 10 mayor al punto de fusión del electrolito. La cuota superior está definida por la degradación del electrolito, pudiendo ser superior a 300 °C aprovechando el hecho de que los líquidos iónicos presentan una presión de vapor despreciable. En general, la temperatura se encuentra en el rango entre 0 °C y 250 °C, preferiblemente entre 25 °C y 200 °C, siendo particularmente preferido el rango entre 50°C y 160 °C.
- 15 La densidad de carga es el parámetro para controlar los grosores de capas. Preferiblemente la densidad de carga pasada durante la electrodeposición está en el rango entre 1 y 10000 mC/cm², de preferencia entre 100 y 2000 mC/cm², y particularmente preferente entre 200-1000 mC/cm². En estas condiciones, el procedimiento permite obtener capas compactas de AZO conductoras y transparentes
- 20 aptas para su uso en tecnología fotovoltaica. El contenido de aluminio en la capa obtenida suele oscilar entre el 0,1-5% en proporción atómica. La capa compacta de AZO está dopada con cationes de aluminio en estado de oxidación +3 los cuales ocupan unas posiciones específicas en la estructura del óxido que hace que la capa sea conductiva y transparente. Cabe destacar que el hecho de contener Aluminio no es condición necesaria para obtener AZO con propiedades de TCO (es decir,
- 25 transparente y conductor eléctrico), ya que tanto la formación de Al₂O₃ como de fases mixtas Zn-Al-O provoca un descenso de la conductividad electrónica de la capa (véase por ejemplo, Vinnichenko et al. *Applied Physics Letters* 96 (2010), 141907)
- Es conocido en el estado de la técnica que si se dopa el óxido de zinc con Aluminio
- 30 en otros estados metálicos (como nanopartículas de Aluminio metálico, clusters,...) o incluso con estado de oxidación (+3) pero el Aluminio está segregado de la matriz de ZnO (como por ejemplo ZnO y partículas de Al₂O₃ mezcladas entre sí), no se obtiene una capa con las condiciones de conductividad y transparencia requeridas para que sea un TCO.
- 35 Adicionalmente, el proceso puede incluir una etapa previa de deposición de óxido de

zinc sin dopar. En este caso la deposición se haría en condiciones similares a las explicadas para la deposición de AZO, pero sin incluir una sal de aluminio en el electrolito. Es decir, se llevaría a cabo la electrodeposición de óxido de zinc sin dopar en una celda electrolítica que comprende al menos un electrodo de trabajo o cátodo,
 5 un contra-electrodo o ánodo, un electrodo de referencia y un electrolito. Este electrolito, a su vez, comprende un líquido iónico, una fuente de oxígeno, una fuente de zinc seleccionada del grupo que comprende una sal de zinc, un contra-electrodo de zinc y combinaciones de ambos, y donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 0° y 250°C.

- 10 Para la deposición de óxido de zinc sin dopar, la densidad de carga pasada durante la electrodeposición esta en el rango entre 1 y 2000 mC/cm², de preferencia entre 10 y 1000 mC/cm², y particularmente preferente entre 50 y 100 mC/cm².

En este caso, es decir, en caso de incluir una etapa previa de deposición de óxido de zinc sin dopar, el resultado final sería una bicapa formada por una capa de óxido de zinc (ZnO) y otra de AZO situada sobre la de ZnO. La capa de óxido de zinc (ZnO)
 15 que no tiene ningún dopado es transparente y dieléctrica.

En caso de la bicapa, las dos capas que la conforman presentan una orientación diferente, además sirve como huella química a la hora de identificar si una bicapa que contiene una capa de ZnO y una capa de AZO ha sido depositada mediante el proceso
 20 de la presente invención. Cualquier otro proceso reportado en la bibliografía demuestra que ambas capas, ZnO y AZO, crecen preferentemente a lo largo de la dirección <0001>, por tanto dando como resultado superficies, en principio, polares. Sin embargo, mediante el proceso de la presente invención se llega a una bicapa que muestra un cambio de orientación entre la capa ZnO y la capa de AZO. En líquido
 25 iónico, la capa AZO crece preferentemente en la dirección <0001> como en los procesos convencionales, pero la capa ZnO en líquido iónico muestra una orientación preferencial a lo largo de direcciones no polares como son la <10 $\bar{1}$ 0> y la <10 $\bar{2}$ 0>. Luego, mediante la presente invención, se obtiene una bicapa que crece en dos formas distintas y que permite diferenciar si se ha utilizado o no el procedimiento de la
 30 presente invención (Huella química).

Preferiblemente, la bicapa obtenida mediante este procedimiento está formada por una capa de ZnO de entre 1 y 2000 nm, de preferencia entre 10 y 1000 nm, y particularmente preferente entre 50 y 100 nm, y una capa de AZO de entre 1 y 10000 nm, de preferencia entre 100 y 2000 nm, y particularmente preferente entre 200-1000
 35 nm.

Descripción de los dibujos

Para completar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de la invención, se acompaña un juego de figuras donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

5 Figura 1: Esquema de la celda electroquímica utilizada en el procedimiento de la presente invención.

Figura 2: Micrografía de microscopia electrónica de barrido de una capa de AZO electrodepositada mediante el procedimiento de la presente invención sobre un sustrato de vidrio/FTO.

10 Figura 3: Difractograma de rayos X de una capa de AZO electrodepositada mediante el procedimiento de la presente invención sobre un sustrato de vidrio/FTO.

Figura 4: Espectro de transmitancia de una muestra de vidrio/FTO/AZO (línea continua) y del sustrato (vidrio/FTO) (línea discontinua), depositada según ejemplo 1.

15 Figura 5: Espectro de transmitancia de una muestra de vidrio/FTO/AZO (línea continua) y del sustrato (vidrio/FTO) sólo (línea discontinua), depositada según ejemplo 2.

Figura 6: Micrografía de microscopia electrónica de barrido de una capa de AZO electrodepositada sobre una muestra de celda solar CIGS ($\text{CuInGa}(\text{Se},\text{S})_2$) flexible.

20 Figura 7: Micrografía de microscopía de barrido de la sección transversal de una estructura bicapa constituida por ZnO/AZO electrodepositada sobre un sustrato de vidrio/FTO

Figura 8: Difractograma de Rayos X de la bicapa obtenida mediante el procedimiento de la presente invención. Mientras que la capa ZnO muestra una orientación preferencial a lo largo de la dirección $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (pico de difracción $(10\bar{1}0)$), la capa de 25 ZnO dopada con Aluminio (AZO) muestra una orientación preferencial a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$ (pico de difracción (0002)).

Figura 9: Espectro de transmitancia para radiación ultravioleta-visible de capa de ZnO y ZnO:Al.

30 Figura 10: Espectros Raman de las capas electrodepositada ZnO (intrínseco) y de las capas AZO 500 y 1000 nm sobre un sustrato de vidrio/FTO. Se incluye una muestra AZO depositada por pulverización ("sputtering") como comparativa (línea superior).

Las referencias numéricas que aparecen en la figura 1 son las siguientes:

1. Contra-electrodo
2. Electrodo de trabajo
- 35 3. Electrodo de referencia

4. Celda electroquímica

Descripción de una realización preferida

Para lograr una mayor comprensión de la invención a continuación se describen unos ejemplos en relación con el procedimiento de la presente invención.

5

Ejemplo 1: Deposición de una capa de AZO sobre un sustrato de vidrio/FTO (densidad carga utilizada es de 550 mC/cm²)

El montaje electroquímico utilizado consta de una celda electroquímica (4) (véase Figura 1), un electrodo de trabajo (cátodo) (2), un contra-electrodo (ánodo) (1) y un
10 electrodo de referencia (3). Los tres electrodos están conectados a un potencióstato. La celda electroquímica está provista de un orificio para introducir un flujo de oxígeno. La temperatura de la celda electroquímica se mantiene constante a 150 °C con ayuda de un baño de aceite de silicona.

El electrodo de trabajo o cátodo (2) es una placa de vidrio recubierto por una capa fina
15 de FTO. El contra-electrodo (1) es una placa de platino. El electrodo de referencia (3) es un hilo de platino. El electrolito consta de una disolución de 0.25 M de bis(trifluorometanosulfonil)imida de zinc, en adelante Zn(TFSI)₂ (sal precursora de zinc) y de 2.5x10⁻³ M de AlCl₃ (sal precursora de aluminio) en bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butilo-1-metilpirrolidinio, en adelante
20 PYR14TFSI (líquido iónico) saturada con oxígeno. El experimento de electrodeposición se realiza en modo galvanostático, es decir, a corriente constante, con una densidad de corriente de 0,6 mA/cm², y la densidad de carga utilizada es de 550 mC/cm².

La Figura 2 muestra una micrografía, obtenida mediante microscopia electrónica de
25 barrido, de una sección transversal de la muestra obtenida en el ejemplo 1. Además del vidrio, en la figura 2 se observan dos capas finas, la de FTO que recubría al vidrio inicialmente y la de AZO electrodepositado. El grosor de esta última es de aproximadamente 500 nm.

La Figura 3 muestra el difractograma de rayos X de la muestra obtenida en el ejemplo
30 1. Además de los picos de difracción correspondientes al FTO (sustrato), se detectan los picos de difracción característicos de la fase ZnO wurzita. La estructura wurzita pertenece al sistema cristalino hexagonal, en donde los átomos de zinc y oxígeno están coordinados de forma tetraédrica, apilados según la secuencia ABABAB.

La Figura 4 muestra el espectro de transmitancia para radiación ultravioleta, visible e
35 infrarrojo cercano de la muestra obtenida en el ejemplo 1 y del sustrato original. La

comparación entre ambos espectros pone de manifiesto la alta transparencia de la capa depositada.

- La capa de AZO obtenida presenta una resistividad de $7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ que supone una mejora significativamente respecto al estado del arte de AZO depositado mediante técnicas libres de tecnología de vacío.

Ejemplo 2: Deposición de una capa de AZO sobre un sustrato de vidrio/FTO (densidad de carga que es 1.1 C/cm^2).

- Se pone en funcionamiento el método de la presente invención en el mismo montaje descrito en el ejemplo 1 y utilizando las mismas condiciones, con la excepción de la densidad de carga que es 1.1 C/cm^2 . La Figura 5 muestra el espectro de transmitancia para radiación ultravioleta, visible e infrarrojo cercano de la muestra obtenida y del sustrato original. La comparación entre ambos espectros pone de manifiesto la alta transparencia de la capa depositada. Por tanto, el aumento de grosor de la capa no provoca ninguna pérdida de transparencia significativa.

- Ejemplo 3: Deposición de una capa de AZO sobre una celda solar CIGS flexible

Se pone en funcionamiento el método de la presente invención en el mismo montaje descrito en el ejemplo 1 y utilizando las mismas condiciones que en el ejemplo 1, a excepción del electrodo de trabajo (cátodo).

- El electrodo de trabajo (cátodo) es una celda solar CIGS flexible, en la que la capa de AZO electrodepositada puede ser usada como contacto eléctrico frontal.

La Figura 6 muestra una micrografía, obtenida mediante microscopia electrónica de barrido, de una sección transversal de la muestra obtenida. Esta figura muestra una capa de AZO de un grosor aproximado de 500 nm sobre la heteroestructura de base que constituye una celda solar CIGS.

- Ejemplo 4: Deposición de una bicapa de ZnO/AZO sobre un sustrato de vidrio/FTO

Se pone en funcionamiento el método de la presente invención en el mismo montaje descrito en el ejemplo 1 para un procedimiento de deposición en dos etapas.

- Primera etapa (en adelante, etapa 1): El electrodo de trabajo o cátodo (2) es una placa de vidrio recubierto por una capa fina de FTO. El contra-electrodo (1) es una placa de platino. El electrodo de pseudo-referencia (3) es un hilo de platino. El electrolito consta de una disolución de 0.25 M de bis(trifluorometanosulfonil)imida de zinc, en adelante Zn(TFSI)_2 (sal precursora de zinc) en PYR14TFSI (líquido iónico) saturada con oxígeno. El experimento de electrodeposición se realiza en modo galvanostático, es decir, a corriente constante, con una densidad de corriente de $0,8 \text{ mA/cm}^2$, y la densidad carga utilizada es de 500 mC/cm^2 . De este modo se obtiene una capa de

ZnO de un grosor aproximado de 500 nm.

Segunda etapa: El electrodo de trabajo o cátodo (2) es la muestra obtenida en la etapa 1. El contra-electrodo (1) es una placa de platino. El electrodo de referencia (3) es un hilo de platino. El electrolito consta de una disolución de 0.25 M de bis(trifluorometanosulfonil)imida de zinc, en adelante Zn(TFSI)_2 (sal precursora de zinc) y de 2.5×10^{-3} M de AlCl_3 (sal precursora de aluminio) en PYR14TFSI (líquido iónico) saturada con oxígeno. El experimento de electrodeposición se realiza en modo galvanostático, es decir, a corriente constante, con una densidad de corriente de $0,6 \text{ mA/cm}^2$, y la densidad de carga utilizada es de 550 mC/cm^2 . De este modo se obtiene una capa de AZO de un grosor aproximado de 500 nm sobre la heteroestructura vidrio/FTO/ZnO. La Figura 7 muestra una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de la muestra obtenida.

En la figura 8 se muestra un difractograma de Rayos X de la bicapa obtenida en el ejemplo 4. Mientras que la capa ZnO crece preferentemente en la dirección $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, (pico de difracción $(10\bar{1}0)$), la capa de ZnO dopada con Aluminio (AZO) crece preferentemente a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$ (pico de difracción (0002)). En la figura 9 se muestra el espectro de transmitancia para radiación ultravioleta-visible de capa de ZnO y ZnO:Al . Se comprueba que el frente de absorción de la muestra de AZO está desplazado hacia la izquierda, lo que se puede atribuir al llenado de los estados energéticos inferiores de la banda de conducción debido al dopaje con Al.

En la figura 10 se muestran los Espectros Raman de las capas electrodepositada ZnO (curva a) y de las capas AZO (de 500 y 1000 nm) (curvas b y c, respectivamente) sobre un sustrato de vidrio/FTO. Se incluye una muestra AZO depositada por *sputtering* como comparativa (línea superior d).

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) mediante electrodeposición en una celda electrolítica que comprende al menos un electrodo de trabajo o cátodo, un contra-electrodo o ánodo, un electrodo de referencia y un electrolito, **caracterizado por que el electrolito comprende:**
 - un líquido iónico,
 - oxígeno (O_2) o una fuente precursora de oxígeno,
 - una fuente de zinc seleccionada del grupo que comprende: una sal de zinc, un contra-electrodo de zinc, y combinación de ambos,
 - una fuente de aluminio seleccionada del grupo que comprende: una sal de aluminio, un contra-electrodo de aluminio y combinación de ambos,

y donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 0° y $250^\circ C$, manteniendo durante el proceso la concentración de zinc en el electrolito entre $5 \times 10^{-5} M$ y $0,5 M$, y la concentración de aluminio en el electrolito entre el $1 \times 10^{-3} \%$ y 10% en proporción atómica con respecto a la concentración de zinc.
2. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque la concentración de zinc en el electrolito está entre $5 \times 10^{-3} M$ y $0,1 M$.
3. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 2 caracterizado porque la concentración de zinc en el electrolito está entre $1 \times 10^{-2} M$ y $3 \times 10^{-2} M$.
4. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque la concentración de aluminio en el electrolito está entre $1 \times 10^{-2} \%$ y 5% en proporción atómica, con respecto a la concentración de zinc.
5. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 4 caracterizado porque la concentración de aluminio en el electrolito está entre $0,5 \%$ y 2% , con respecto a la concentración de zinc.
6. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque la electrodeposición se lleva a cabo en modo galvanostático.
7. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque la

electrodeposición se lleva a cabo en modo potencioestático

8. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque el electrolito contiene al menos una sal, además de las precursoras de zinc y aluminio.
- 5 9. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque el contra-electrodo es de un metal seleccionado del grupo que comprende zinc y aluminio.
- 10 10. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque el electrodo de trabajo o cátodo es una celda solar fotovoltaica de lámina delgada.
11. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque se hace pasar una densidad de carga de entre 1 y 10000 mC/cm².
- 15 12. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 11 caracterizado porque se hace pasar una densidad de carga de entre 100 y 2000 mC/cm².
13. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 12 caracterizado porque se hace pasar una densidad de carga de entre 200 y 1000 mC/cm²
- 20 14. Procedimiento para la preparación de capas conductoras y transparentes de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), según reivindicación 1 caracterizado porque incluye una etapa previa de electrodeposición de óxido de zinc (ZnO) mediante electrodeposición en una celda electrolítica que comprende al menos un electrodo de trabajo o cátodo, un contra-electrodo o ánodo, un electrodo de referencia y un electrolito, el cual comprende un líquido iónico, una fuente de oxígeno, una fuente de zinc seleccionada del grupo que comprende una sal de zinc, un contra-electrodo de zinc y combinaciones de ambos, y donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 0° y 250°C.
- 25 15. Capa de AZO transparente y dieléctrica obtenida mediante el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 30 16. Bicapa obtenida mediante el procedimiento descrito en la reivindicación 14 caracterizada porque incluye una primera capa de ZnO transparente y dieléctrica con orientación preferencial a lo largo de la dirección $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ y una capa de AZO, situada

sobre la capa de ZnO, donde la capa de AZO es transparente y conductora y presenta una orientación preferencial a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$.

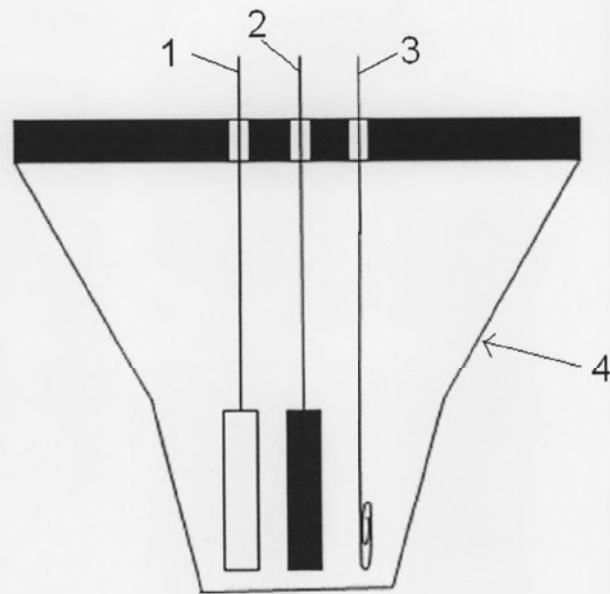


FIG. 1

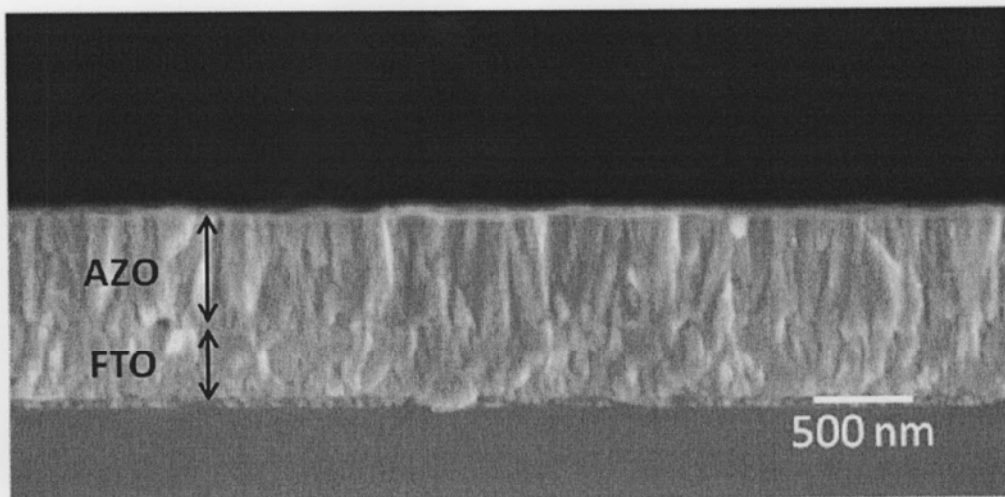


FIG. 2

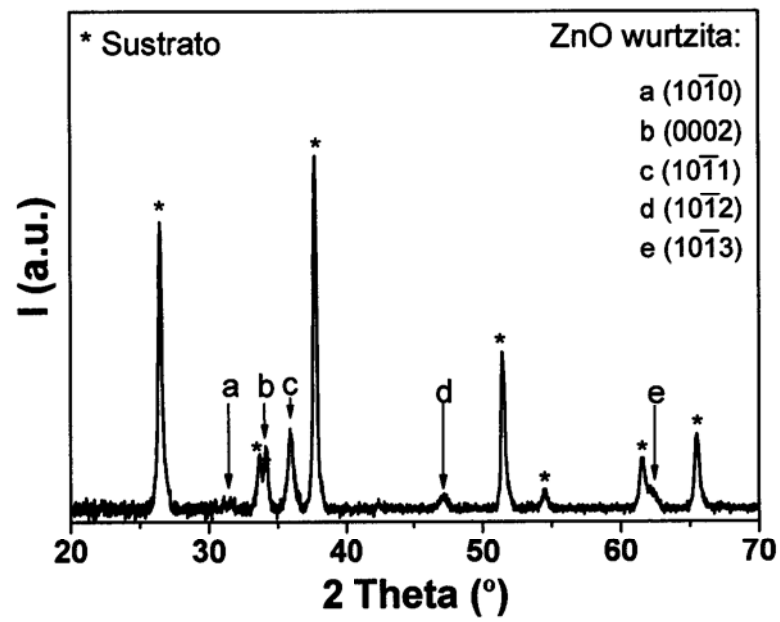


FIG. 3

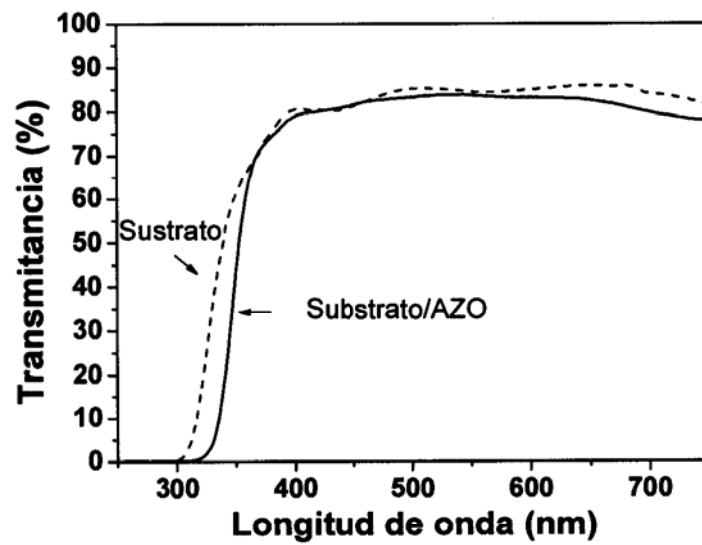


FIG. 4

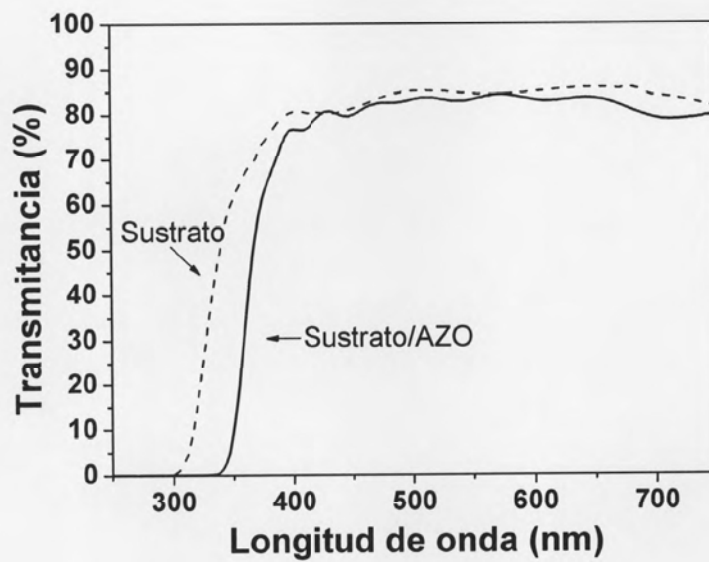


FIG. 5

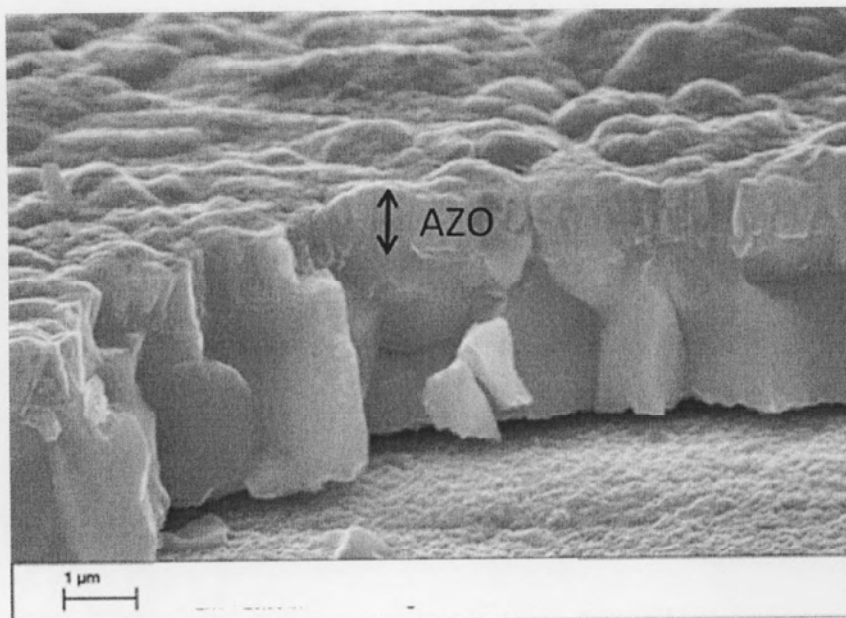


FIG. 6

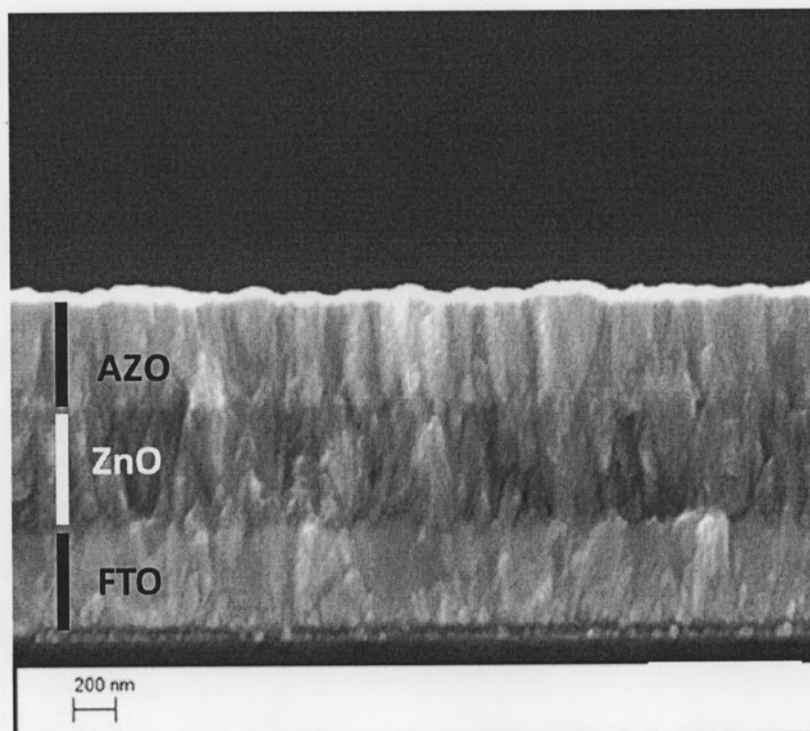


FIG. 7

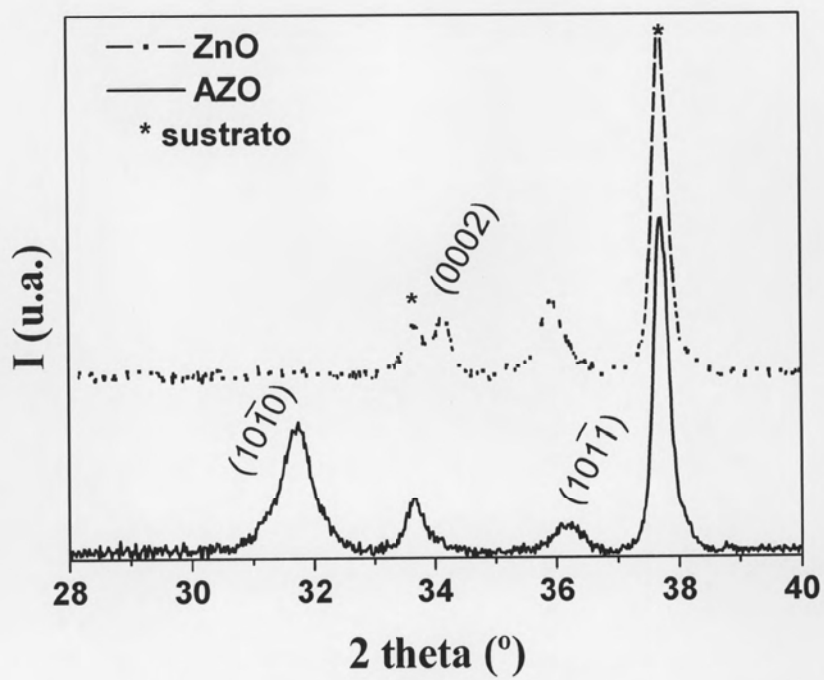


FIG. 8

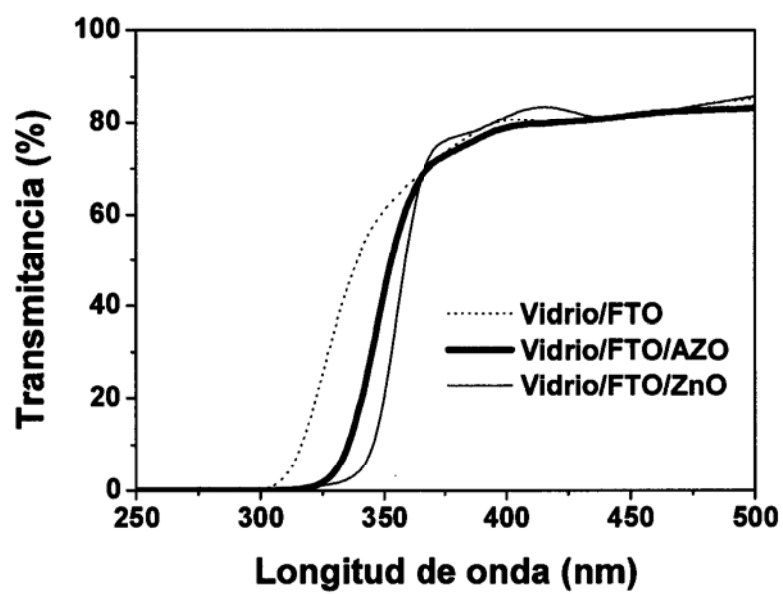


FIG. 9

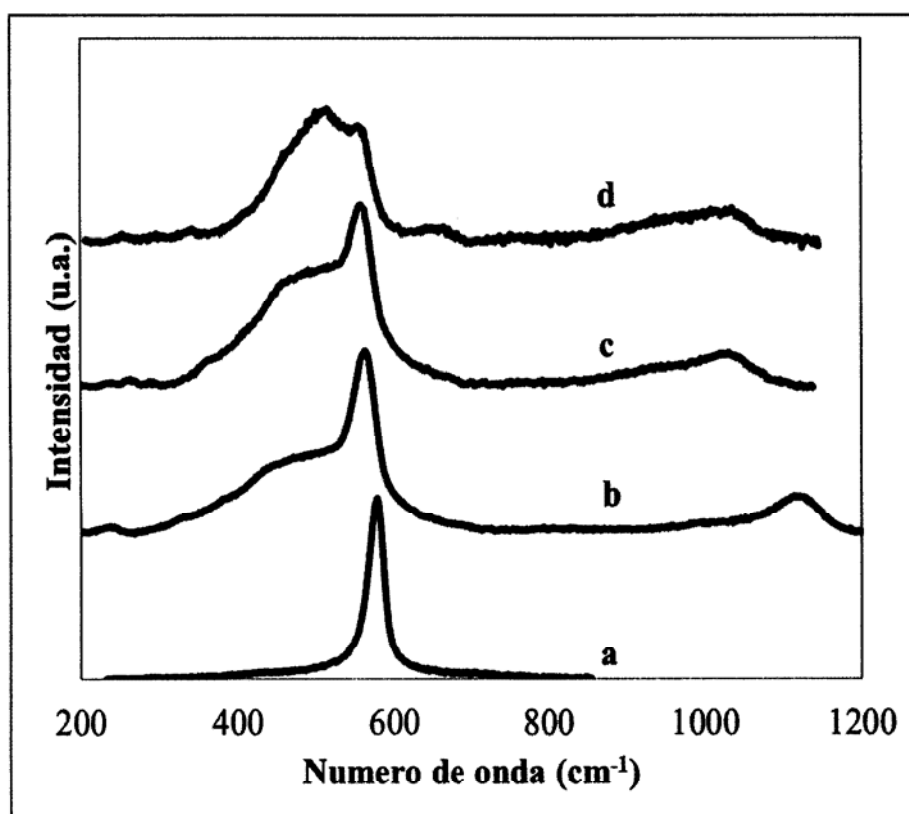


FIG 10