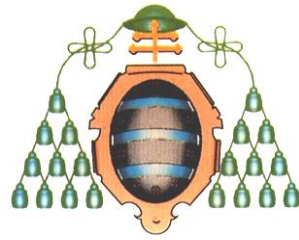


Máster Profesional en Ciencia y Tecnología de Materiales



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Fabricación de supercondensadores
electrostáticos sobre materiales
nanoestructurados para almacenamiento
de energía eléctrica**

AUTORA

Lucía Iglesias Bernardo

DIRECTOR

Dr. Víctor Manuel De La Prida Pidal

FECHA DE PRESENTACIÓN

21 de julio de 2014

ÍNDICE

OBJETIVOS	5
RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. <i>Anodización del aluminio: láminas de alúmina nanoporosa</i>	<i>12</i>
1.2. <i>Técnica de Deposición de Capas Atómicas (ALD).....</i>	<i>13</i>
1.3. <i>Dispositivos supercondensadores</i>	<i>14</i>
2. MATERIALES Y MÉTODOS	17
2.1. <i>Fabricación de láminas nanoporosas de alúmina anódica</i>	<i>17</i>
2.1.1. <i>Electropulido y proceso de doble anodización</i>	<i>18</i>
2.1.2. <i>Ensanchamiento de poros</i>	<i>20</i>
2.2. <i>Deposiciones mediante ALD.....</i>	<i>20</i>
2.2.1. <i>Capas ultradelgadas de alúmina (Al₂O₃): dieléctrico</i>	<i>21</i>
2.2.2. <i>Capas de Óxido de Zinc dopado con Aluminio (AZO): electrodos conductores.....</i>	<i>23</i>
2.2.3. <i>Deposición AZO/Al₂O₃/AZO sobre sustratos porosos</i>	<i>24</i>
2.3. <i>Contactos eléctricos.....</i>	<i>27</i>
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
3.1. <i>Caracterización de las películas de alúmina nanoporosa</i>	<i>31</i>
3.2. <i>Determinación de la tasa de deposición por ciclo de ALD de los materiales utilizados</i>	<i>34</i>
3.2.1. <i>Tasa de deposición por ciclo de AZO</i>	<i>34</i>
3.2.2. <i>Tasa de deposición por ciclo de Al₂O₃.....</i>	<i>36</i>
3.3. <i>Caracterización de multicapas CDC depositadas sobre sustratos de alúmina nanoporosa.....</i>	<i>38</i>
3.4. <i>Caracterización eléctrica del dispositivo supercondensador</i>	<i>43</i>
4. CONCLUSIONES	49
5. REFERENCIAS.....	53
6. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA	57
6.1. <i>Caracterización estructural de las capas CDC del dispositivo supercondensador mediante difracción de rayos X.....</i>	<i>57</i>

OBJETIVOS

El presente trabajo pretende realizar una aproximación a los complejos procesos de fabricación y caracterización de las propiedades físicas de dispositivos supercondensadores sobre sustratos nanoestructurados, obtenidos mediante la combinación apropiada de diferentes técnicas como anodización electroquímica de materiales nanoporosos y la deposición de capas atómicas, que poseen elevados valores capacitivos y que resultan de enorme interés para el almacenamiento de energía eléctrica. Además, se pretende dejar constancia a lo largo del trabajo realizado de la experiencia adquirida en técnicas con gran potencial en el campo de la nanotecnología, como por ejemplo la técnica de Deposición de Capas Atómicas, y de otras técnicas de uso común en el campo de la caracterización de materiales a escala nanométrica.

El objetivo principal de este trabajo consistirá en obtener condensadores electrostáticos mediante la deposición conformal de multicapas ultradelgadas del tipo: Óxido de Zinc dopado con Aluminio (AZO)/Óxido de Aluminio (Al_2O_3)/AZO sobre sustratos nanoporosos de alúmina anódica mediante el empleo de la técnica de Deposición de Capas Atómicas (ALD). Para la consecución de este objetivo, será necesario realizar la optimización de los parámetros del equipo de deposición de capas atómicas, así como la determinación de la tasa de deposición por ciclo de ALD para distintos tipos de materiales depositados, mediante la utilización de diversas técnicas de caracterización morfológica y estructural de las películas delgadas de los materiales conductores y dieléctricos fabricados. Además, combinando las cualidades de conformalidad, control preciso del espesor y composición de la deposición de capas ultradelgadas que permite la técnica ALD, junto con la elevada superficie abierta característica de los sustratos de alúmina nanoporosa, permitirán obtener previsiblemente elevados valores de capacitancia para dichos dispositivos supercondensadores.

Así mismo, se estudiarán las capas Conductor-Dieléctrico-Conductor (CDC) depositadas mediante la técnica ALD, empleando para ello diversas técnicas

experimentales de caracterización morfológica, composicional y estructural. Por último, las estructuras conductor-dieléctrico-conductor depositadas sobre las láminas de alúmina nanoporosa se contactarán eléctricamente para realizar un estudio completo de su comportamiento capacitivo, en comparación con un condensador comercial, y también se realizará la medida de la corriente de fugas y el voltaje de ruptura del dispositivo con el fin de evaluar así su potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica.

RESUMEN

En la *Introducción* del presente trabajo se detallan las principales características morfológicas de las láminas nanoporosas de alúmina y el proceso de obtención de las mismas mediante anodización electroquímica, también se describe el modo de funcionamiento de la novedosa técnica de Deposición de Capas Atómicas, que será de enorme importancia a lo largo de este trabajo. Además, se realiza una comparativa entre las principales formas de almacenamiento de energía eléctrica empleadas actualmente en el mercado y se justifica la motivación existente en el diseño y fabricación de nuevos dispositivos supercondensadores a partir de materiales nanoestructurados.

En la sección de *Materiales y Métodos* se detallan los procedimientos empleados durante la fabricación de las láminas de alúmina nanoporosa, así como los protocolos utilizados para la deposición de capas ultradelgadas de material conductor o aislante mediante la técnica ALD, y que posteriormente constituirán el núcleo del dispositivo supercondensador. También se detalla el método empleado en la fabricación de los contactos eléctricos sobre las capas conductoras, lo cual constituye una parte determinante del proceso de fabricación del dispositivo.

En la penúltima sección (*Resultados y Discusión*) se exponen y discuten los resultados obtenidos tanto al determinar las tasas de deposición de las capas delgadas de alúmina y de óxido de zinc dopado con aluminio, así como de la caracterización morfológica, composicional y estructural de las capas conductor-dieléctrico-conductor depositadas sobre los sustratos porosos. Se discute también el comportamiento eléctrico de un dispositivo supercondensador mediante el estudio del comportamiento del módulo de la impedancia y de la fase en función de la frecuencia de la señal de excitación. Además, se interpretan los valores obtenidos de la corriente de fugas del dispositivo en función del voltaje aplicado y se analiza el voltaje de ruptura de uno de los supercondensadores fabricados.

En el último apartado se recogen las conclusiones más relevantes del trabajo, y se indican posibles mejoras a realizar en el futuro para optimizar el

comportamiento eléctrico de los supercondensadores y su diseño para su potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas a los que se enfrentan los sistemas de producción de energía para el suministro eléctrico reside en la dificultad de almacenar la energía en los momentos de baja demanda eléctrica para su posterior uso cuando se producen picos en dicha demanda. Este problema resulta especialmente importante en diversos campos como pueden ser los vehículos eléctricos, las energías renovables e incluso en dispositivos electrónicos de uso cotidiano tales como móviles, tablets, etc [1].

Con el objetivo de solventar esta dificultad se están llevando a cabo actualmente investigaciones que plantean soluciones innovadoras para el almacenamiento de energía eléctrica [2, 3, 4]. Se trata de desarrollar dispositivos asequibles, eficientes, con gran densidad de almacenamiento de energía y capaces de responder rápidamente a cambios bruscos en la demanda de potencia eléctrica. En este campo, la Nanotecnología puede desempeñar un papel clave, dado que recientemente se han puesto de manifiesto las prometedoras posibilidades que ofrece el uso combinado de la deposición de capas a nivel atómico mediante la técnica ALD, junto con la elevada área superficial abierta que presentan las membranas nanoporosas de alúmina anódica, cuya aplicación se estudia en el presente trabajo [5,6].

Un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica ideal debe cumplir dos características básicas: ser capaz de almacenar una elevada densidad de energía y poder suministrarla de forma instantánea atendiendo las fuertes demandas de potencia eléctrica. Los dispositivos para el almacenamiento de energía eléctrica actualmente en uso se fundamentan en diferentes mecanismos de carga dependiendo del fenómeno físico-químico a través del cual son capaces de almacenar la carga eléctrica. Así, las baterías son capaces de almacenar una gran densidad de energía (10-100 W.h.kg⁻¹) (Figura 1), basándose en reacciones electroquímicas de oxidación-reducción en los electrodos de la batería. Sin embargo, las reacciones son lentas y esto provoca que la densidad de potencia de

estos dispositivos sea limitada, haciendo que su uso no sea óptimo para aplicaciones donde se requieren procesos rápidos de carga y descarga, atendiendo demandas de elevada densidad de potencia.

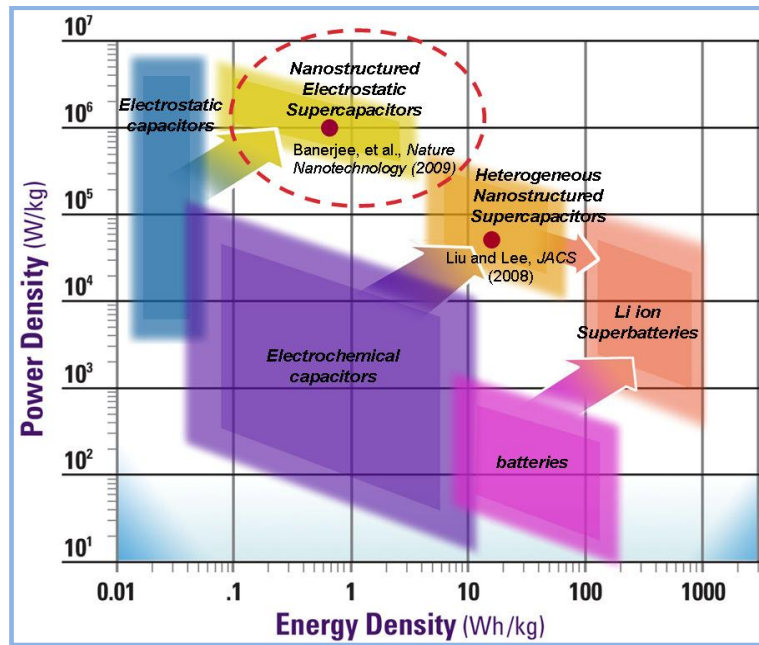


Figura 1. Esquema donde se muestra la densidad de energía y de potencia de los diferentes dispositivos usados para el almacenamiento de energía eléctrica (obtenido de la referencia [7]).

Una alternativa al almacenamiento de carga mediante baterías lo constituyen los condensadores electrolíticos, que presentan una densidad de almacenamiento de energía eléctrica relativamente baja ($0.1-10 \text{ W.h.kg}^{-1}$) (Figura 1), y que se degrada con el tiempo de funcionamiento, por lo que su relación coste/capacidad de almacenamiento hace que sean una opción menos competitiva que las baterías convencionales.

Otro tipo de dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica se basa en los condensadores electrostáticos. Al igual que los condensadores electrolíticos, los electrostáticos almacenan la energía eléctrica en la superficie de los electrodos, pero no a partir de reacciones electroquímicas sino a través de la diferencia de potencial establecida entre las armaduras del condensador, por lo que su capacidad de almacenamiento está directamente relacionada con la superficie efectiva de las placas conductoras (A) y de la distancia entre ellas (o del espesor

del material dieléctrico que las separa) (d) (Figura 2). Además, su capacidad de almacenamiento también es directamente proporcional a la constante dieléctrica del medio aislante situado entre sus dos electrodos (κ), de acuerdo con la Ecuación 1, que proporciona la capacidad (C) para un condensador electrostático de placas plano-paralelas como el ilustrado en la Figura 2.

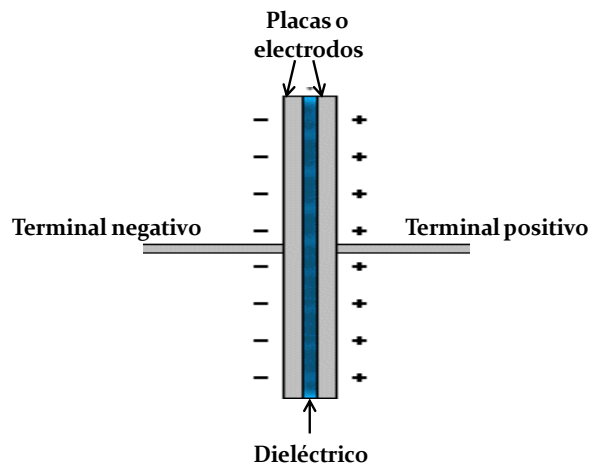


Figura 2. Esquema de un condensador electrostático de placas plano-paralelas

$$C = \kappa \frac{\epsilon_0 A}{d} \rightarrow \text{Ecuación 1}$$

Donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío cuyo valor es 8.85×10^{-12} F/m.

Aunque la densidad de energía que suelen llegar a almacenar estos dispositivos es inferior a la de las baterías y los condensadores electrolíticos (0.01 - 0.1 W.h.kg⁻¹) (Figura 1), sin embargo su gran ventaja reside en que sus ciclos de carga y descarga son realmente rápidos, lo que les proporciona una mayor densidad de potencia frente a sus competidores. Esta característica los convierte en dispositivos óptimos para aplicaciones que requieran elevadas velocidades de respuesta ante fuertes demandas de energía [8].

1.1. Anodización del aluminio: láminas de alúmina nanoporosa

Las membranas de alúmina nanoporosa se obtienen siguiendo un proceso controlado de doble anodización electroquímica desarrollado por vez primera por Masuda y Fukuda en 1995 [9]. Se caracterizan por el elevado grado de orden geométrico y con periodicidad espacial que presentan los poros que crecen en la alúmina anodizada, según una estructura bidimensional con simetría hexagonal centrada tipo “panal de abeja”. Las membranas de alúmina nanoporosa poseen una elevada densidad superficial de poros ($\sim 10^{10}$ poros/cm²), diámetros de poro (D_p) típicamente comprendidos entre 7 y 300 nm [10] y una distancia inter-poro (D_{int}) que puede variar entre 30 y 500 nm [11]. Estos parámetros morfológicos dependen en gran medida del tipo de electrolito usado en el doble proceso de anodización y del

valor del voltaje de corriente continua aplicado durante dicho proceso. Sin embargo, la longitud de los poros depende únicamente del tiempo de anodizado y puede variar entre decenas de nanómetros hasta centenares de micras (Figura 3). Todo ello, hace de estas membranas nanoporosas un sustrato de partida idóneo para la deposición de capas delgadas de materiales conductores/dieléctricos mediante ALD debido a su excelente relación de aspecto (superficie/volumen) y su versatilidad.

Además, debido a la elevada reproducibilidad y al bajo coste de implementación de ésta técnica, en los últimos años se ha investigado intensivamente y publicado numerosos estudios que demuestran el potencial de este nanomaterial para diversas aplicaciones tecnológicas, tales como dispositivos biomédicos que permitan el almacenamiento o la liberación progresiva de



Figura 3. Película de alúmina nanoporosa con sus diferentes parámetros característicos

medicamentos [12], la fabricación de sensores para la detección en tiempo real de especies químicas y bioquímicas [13], sistemas de grabación magnética [14], entre otras.

1.2. Técnica de Deposición de Capas Atómicas (ALD)

La técnica denominada Atomic Layer Deposition (ALD) fue desarrollada e introducida primeramente en la comunidad científica bajo el nombre de Atomic Layer Epitaxy (ALE) por Suntola y Antson hacia el final de los años 70 [15]. Sin embargo, en aquellos momentos no se logró una aplicación comercial y la técnica perdió interés en detrimento de otras como la denominada MBE (Molecular Beam Epitaxy). Fue a mediados de los 90 cuando reapareció ya con el nombre de Atomic Layer Deposition debido al interés en la microelectrónica basada en sustratos de silicio. Actualmente, la técnica ALD

es considerada un método de deposición con enorme potencial para producir capas ultradelgadas y recubrimientos conformales incluso sobre materiales con elevada relación de aspecto superficie/volumen, además de proporcionar un control a nivel atómico sobre el espesor y la composición de las capas depositadas. Existen diversas aplicaciones en las que se investiga el uso de esta técnica,

especialmente en el área de la microelectrónica [16, 17] y en dispositivos ópticos [18] y solares [19].

La técnica de ALD permite realizar el crecimiento de capas de óxidos y/o metales con espesores nanométricos sobre superficies planas o porosas (con elevada relación de aspecto) mediante la exposición secuencial del sustrato a

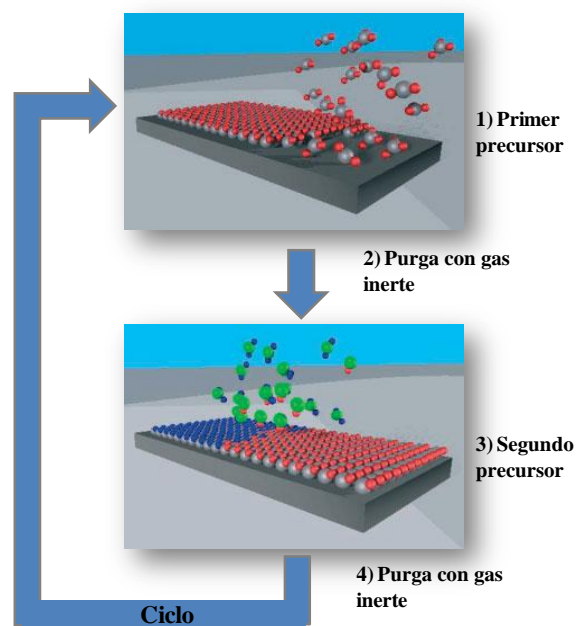


Figura 4. Esquema del proceso de un ciclo completo de deposición mediante la técnica ALD

sucesivos pulsos de uno o más gases precursores del material a depositar. En cada ciclo del proceso se deposita una capa de material cuyo espesor viene determinado por las condiciones de deposición y por las características del material, siendo típicamente del orden de 0.5-2 Å/ciclo (según se ilustra en el esquema de la [Figura 4](#)). Mediante esta técnica es posible depositar materiales tan variados como óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 ...), nitruros y sulfuros (TiN , ZnS ...), etc. La técnica de ALD ofrece además, la ventaja de controlar con una precisión a nivel atómico el espesor de la capa depositada frente a otras técnicas más convencionales (sputtering, evaporación en vacío, deposición química de vapor (CVD), etc.). Asimismo, facilita la implementación de procesos de dopaje del material y permite que el recubrimiento de la superficie abierta del sustrato poroso sea muy uniforme, siempre que el tiempo de exposición al precursor sea lo suficientemente prolongado. El dopaje de las capas depositadas mediante ALD se realiza fácilmente intercalando ciclos de deposición del material dopante entre ciclos del material a dopar [20].

1.3. Dispositivos supercondensadores

El diseño propuesto para el desarrollo de un supercondensador electrostático con un nivel óptimo de almacenamiento de energía eléctrica se

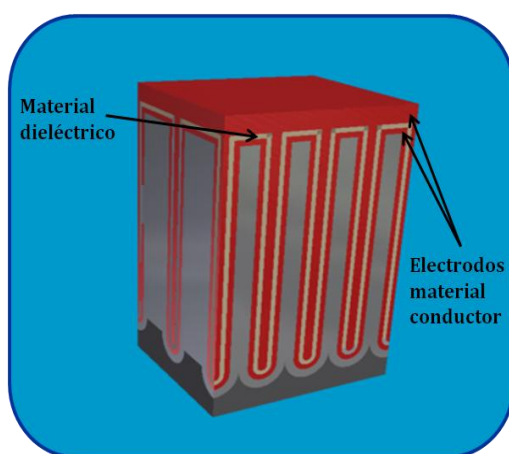


Figura 5. Esquema del diseño propuesto para la fabricación del dispositivo supercondensador

obtendrá a partir de la deposición mediante ALD de sucesivas capas de material conductor-dieléctrico-conductor (CDC) con espesores nanométricos sobre las membranas de alúmina anódica nanoporosa ([Figura 5](#)). Este diseño tricapa replica la estructura de los condensadores electrostáticos habituales, compuestos por dos electrodos conductores entre los que se intercala un medio material dieléctrico. La fabricación de estos supercondensadores sobre materiales nanoestructurados persigue

obtener una mayor densidad de almacenamiento de energía debido por un lado al elevado área superficial de los electrodos, que replican la superficie tridimensional de los sustratos de alúmina nanoporosa, y por otro lado, al espesor nanométrico del material dieléctrico depositado entre los conductores (Ecuación 1). Al mismo tiempo, se pretende conservar la rapidez en los ciclos de carga y descarga característica de los condensadores electrostáticos y reducir considerablemente el tamaño del dispositivo hasta la escala nanométrica, permitiendo alcanzar elevadas densidades de energía del orden entre 0.1 a 1 mF/cm² para estos super-nano-condensadores [5].

Dado que la capacidad de almacenamiento de energía total del dispositivo, C_{total} , será la debida a la suma de la contribución de la parte plana de la superficie superior (entre los poros) del dispositivo (C_{plana}), en combinación con la contribución del fondo de los poros (C_{fondo}) y de la superficie cilíndrica a lo largo de los mismos (C_{poro}) (Figura 6), es importante optimizar dichos parámetros geométricos de las plantillas de alúmina nanoporosa de partida, con el fin de lograr la mayor capacidad de almacenamiento de energía eléctrica posible (Ecuaciones 2-5). La capacidad de almacenamiento de energía electrostática para un dispositivo basado en este tipo de material nanoporoso, teniendo en cuenta sus características geométricas y físicas, vendrá dado por:

$$C_{poro} = \frac{2\pi\kappa\epsilon_0 L}{\ln \left[\frac{(r_{poro} - t_{BE})}{[r_{poro} - (t_{BE} + t_{aislante})]} \right]} \rightarrow \text{Ecuación 2}$$

$$C_{plana} = \frac{\kappa\epsilon_0}{t_{aislante}} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} (2r_{poro} + D_{int})^2 - \pi r_{poro}^2 \right] \rightarrow \text{Ecuación 3}$$

$$C_{fondo} = \frac{\kappa\epsilon_0 \pi}{t_{aislante}} [r_{poro} - (t_{BE} + t_{aislante})]^2 \rightarrow \text{Ecuación 4}$$

$$C_{\text{total}} = \alpha(C_{\text{plana}} + C_{\text{poro}} + C_{\text{fondo}}) \rightarrow \text{Ecuación 5}$$

siendo t_{BE} el espesor del electrodo inferior, t_{aislante} el espesor de la capa de material dieléctrico, L la longitud de los poros, r_{poro} el radio de los poros, D_{int} la distancia inter-poro y α la porosidad de la lámina de alúmina nanoporosa.

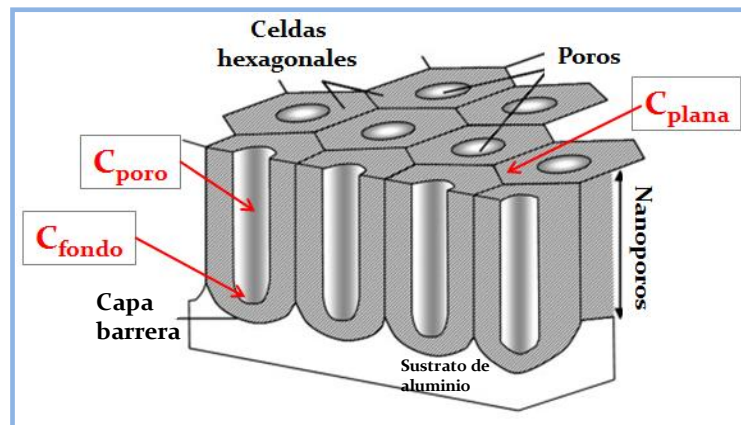


Figura 6. Esquema donde se pueden apreciar las diferentes contribuciones a la capacidad total de los dispositivos supercondensadores

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Fabricación de láminas nanoporosas de alúmina anódica

Los sustratos utilizados para la fabricación de membranas nanoporosas de alúmina son láminas de aluminio de alta pureza (99,999%) y con un espesor de 0.50 mm. Las celdas en las que se realiza el proceso electroquímico de electropulido y anodizado están fabricadas con teflón, material elegido por su resistencia al ataque de los medios electrolíticos ácidos. El ánodo lo formará la propia muestra de aluminio que estará dentro de la celda de teflón, en contacto con una base de cobre por la parte inferior, mientras que por la parte superior estará expuesta al electrolito utilizado y al campo eléctrico, E , que se establece entre los electrodos. Actuará como cátodo un hilo de platino en forma de rejilla que se introducirá totalmente en el medio electrolítico (Figura 7).

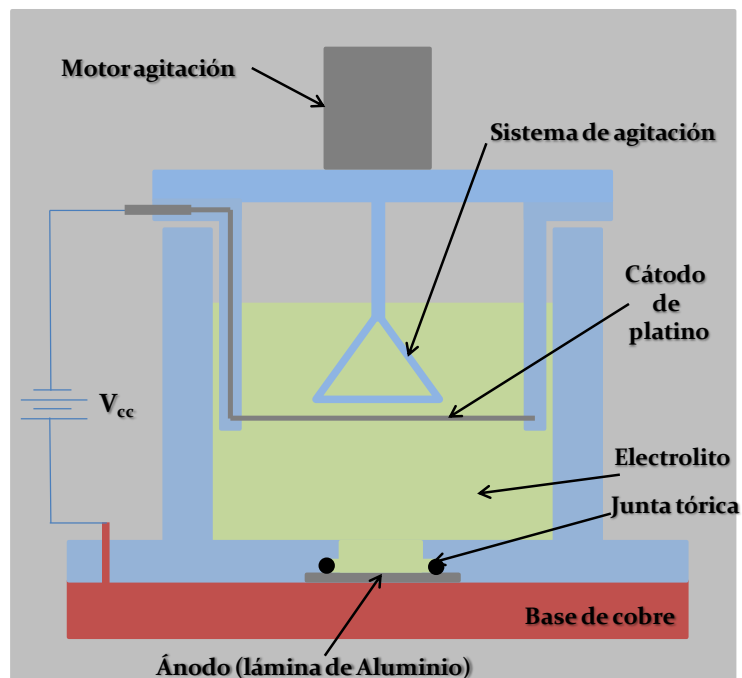


Figura 7. Esquema del dispositivo experimental para el proceso electroquímico de fabricación de las plantillas nanoporosas de alúmina mediante doble anodización del aluminio

Durante el proceso, el electrolito estará agitado continuamente mediante un sistema con un agitador de teflón conectado a un motor eléctrico que va colocado sobre la celda, con una frecuencia de giro que dependerá del voltaje que se le aplique desde una fuente externa (en este caso, 10V). Además, las celdas electroquímicas estarán dispuestas sobre una base refrigerada con un baño termostático que permite la regulación de la temperatura del proceso.

La fuente de alimentación que tiene la misión de aplicar un voltaje de corriente continua a la celda de anodización (V_{cc}) es un modelo Keithley 2400 SourceMeter, que se controla mediante un ordenador que dispone de un software programado en un entorno Labview.

2.1.1. Electropulido y proceso de doble anodización

Previamente al proceso de doble anodización, las muestras de aluminio se someten a un proceso de electropulido para eliminar posibles residuos orgánicos que estuviesen depositados sobre ellas y suavizar la rugosidad superficial (Figura 8 (1)). Esto se consigue montando las muestras en la celda electroquímica descrita anteriormente y sometiéndolas a un voltaje de corriente continua de 20 V durante aproximadamente 300 segundos, utilizando una mezcla de ácido perclórico (HClO_4) y etanol (25:75 vol.) a una temperatura de 5°C como electrolito en la celda, y aplicando agitación moderada durante todo el proceso. Cuando el proceso de electropulido ha concluido, se vacía la celda que contiene ácido perclórico y se aclara con agua ultrapura. La superficie de la muestra debe presentar un reflejo especular, si esto no fuera así, se repetirá el proceso de electropulido nuevamente bajo las mismas condiciones aplicadas anteriormente.

A continuación, se procede a realizar la primera etapa de anodización (Figura 8 (2)), que formará la capa inicial de alúmina nanoporosa. En este proceso se aplica un voltaje de 40 V y se debe controlar la temperatura del electrolito, (ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 0.3 M) de modo que se encuentre en todo momento en el rango de 0 a 3°C. La primera etapa de anodización debe durar al menos 24 horas para asegurar el correcto ordenamiento de los poros en la base del fondo de los mismos.

El siguiente paso es la eliminación de la capa inicial de alúmina porosa, para lo que se vierte en la celda de anodización una disolución de trióxido de cromo y ácido fosfórico a una temperatura de 30°C durante no menos de 8 horas, no obstante, esta disolución sólo ataca a la alúmina y no al sustrato de aluminio, por lo que una sobreexposición de las muestras durante este proceso no resulta perjudicial. Después de este proceso de ataque químico, únicamente quedarán las concavidades ordenadas que servirán como nucleación para el posterior crecimiento de la capa de alúmina nanoporosa ordenada (Figura 8 (3)).

En el proceso de segunda anodización (Figura 8 (4)) se aplican las mismas condiciones que las usadas durante la primera anodización. El tiempo de anodizado determinará únicamente la longitud de los poros resultantes y no su ordenamiento, puesto que este aspecto depende exclusivamente del tiempo de la primera etapa de anodización. La velocidad de crecimiento de los poros durante el proceso es de aproximadamente 2 $\mu\text{m}/\text{h}$.

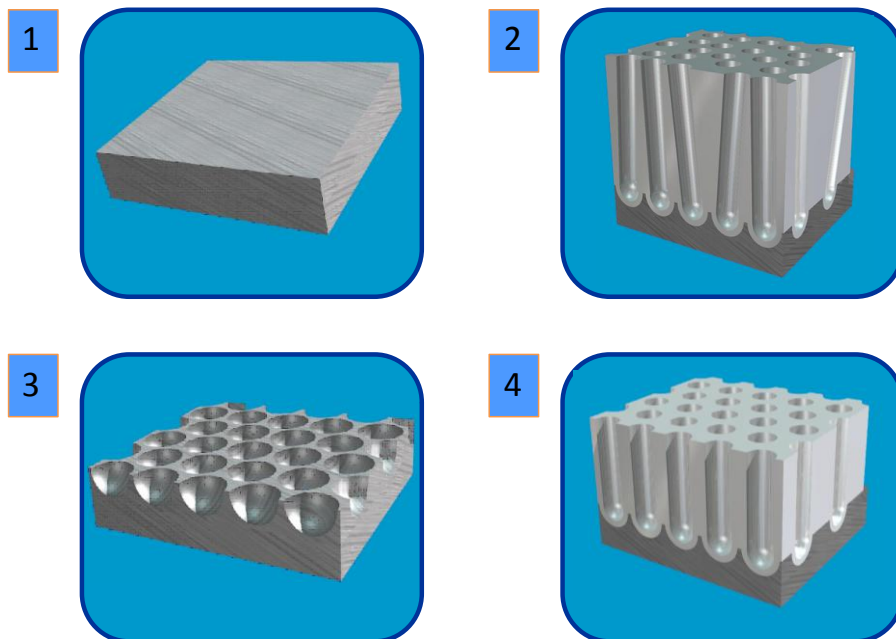


Figura 8. Esquema del doble proceso de anodización electroquímica del aluminio. 1) Electropulido de una lámina de aluminio de alta pureza (99.999%). 2) Primera etapa de anodización durante la cual los nanoporos crecen inicialmente de forma desordenada. 3) Eliminación de la capa de óxido porosa mediante ataque químico. 4) Segunda etapa de anodización, los nanoporos crecen ya ordenados siguiendo una distribución hexagonal compacta.

2.1.2. Ensanchamiento de poros

En algunos casos es necesario modificar el tamaño de poro de las láminas de alúmina nanoporosa después del proceso de doble anodización, lo cual se consigue introduciendo las muestras en una disolución de ácido ortofosfórico al 5% en peso que se encuentra a 30°C de temperatura. El tiempo que estén las muestras sumergidas en la disolución determinará el diámetro final de los poros (D_p) una vez haya concluido el proceso.

La caracterización morfológica de las películas de alúmina nanoporosa fabricadas se realizó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo JEOL 6610LV disponible en los Servicios Científicos Técnicos (SCTs) de la Universidad de Oviedo.

2.2. Deposiciones mediante ALD

El equipo de ALD utilizado es un modelo Savannah 100 fabricado por la empresa Cambridge Nanotech disponible en el laboratorio de Membranas Nanoporosas de los SCTs de la Universidad de Oviedo. Se controla mediante un software (Figura 9) a través del cual permite definir los principales parámetros del proceso de ALD, como la temperatura de la cámara y los precursores o el tiempo de duración del ciclo de deposición. Posee dos modos de funcionamiento:

1.- Modo exposición. En este modo de trabajo el precursor gaseoso se mantiene en la cámara de reacción durante un tiempo prolongado que le permite difundirse por toda la superficie del sustrato aunque éste posea una morfología complicada. Se utiliza para la deposición sobre superficies con una elevada relación de aspecto (se trata del modo utilizado en este trabajo de investigación).

2.- Modo flujo. En este caso, el precursor fluye de modo continuo por la cámara de reacción mientras se produce la deposición de material. Este modo es el indicado para conseguir deposiciones mucho más rápidas sobre superficies totalmente planas.

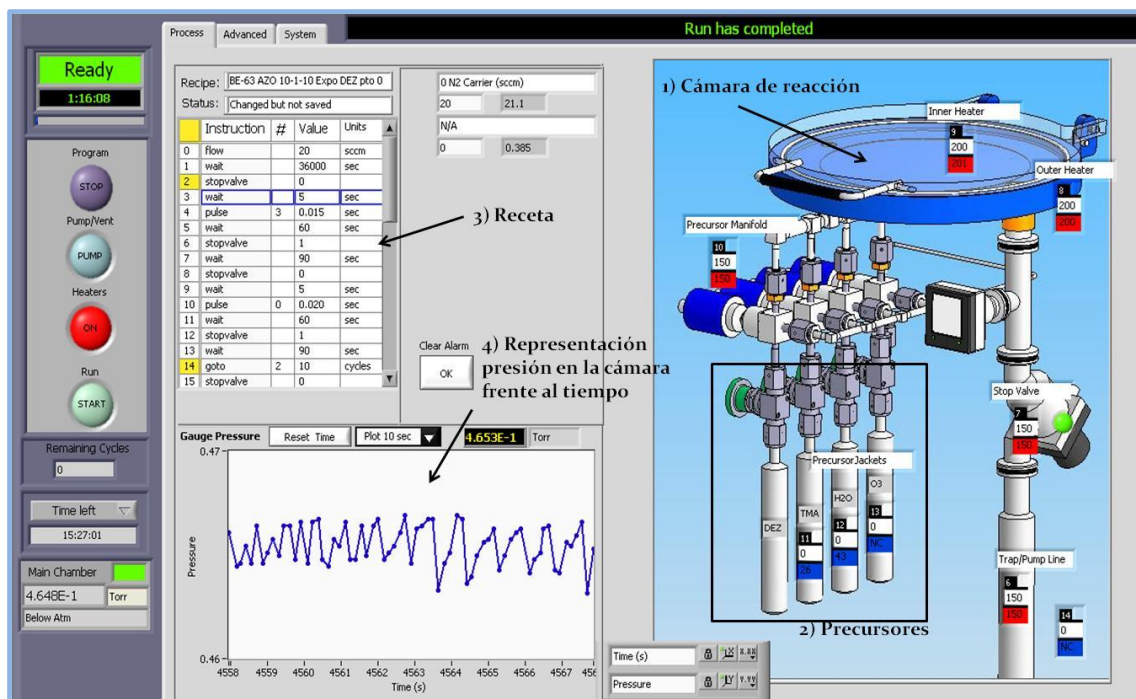
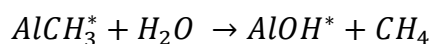
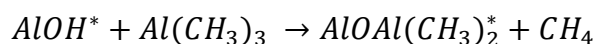


Figura 9. Software que controla el equipo de ALD con sus diferentes partes. 1) Control de la temperatura en la cámara de reacción; 2) 4 precursores utilizados en la deposición; 3) Receta que detalla las instrucciones de deposición seguidas por el programa que controla el equipo de ALD; 4) Monitorización en tiempo real de la presión en la cámara de reacción.

2.2.1. Capas ultradelgadas de alúmina (Al₂O₃): dieléctrico

La alúmina (Al₂O₃) es un material dieléctrico cuya constante dieléctrica, κ , es relativamente alta ($\kappa \sim 7-9$), y las capas ultradelgadas depositadas por ALD presentan una superficie sin asperezas y una estructura amorfa en general [21]. La deposición de este material mediante la técnica ALD se realiza usando como precursores trimetilaluminio (TMA) y agua destilada (H₂O). El ciclo viene dado por las siguientes reacciones químicas:



donde los asteriscos designan las especies químicas de la superficie del sustrato [22].

En contacto con el aire, la mayoría de las superficies absorben el vapor de agua formando grupos hidroxilo. Una vez pulsado el H₂O y purgado por el flujo de gas inerte (N₂ o Ar), se pulsa TMA en la cámara de reacción (Figura 10 (1)). El trimetilaluminio reacciona con los grupos hidroxilo ya presentes en la superficie generándose metano como subproducto de la reacción química hasta que la superficie se satura totalmente, a partir de ese momento el TMA ya no reacciona consigo mismo por lo únicamente se produce una monocapa en cada ciclo del proceso (Figura 10 (2)). El exceso de TMA junto con el metano se purga de la cámara análogamente a como se hizo anteriormente con el agua. A continuación, se repite el ciclo con el pulso de H₂O seguido del TMA. En este segundo ciclo los grupos hidroxilo reaccionan con el aluminio formando enlaces, esperando nuevamente por el pulso de TMA para formar la siguiente capa homogéneamente depositada (Figura 10 (3) y (4)).

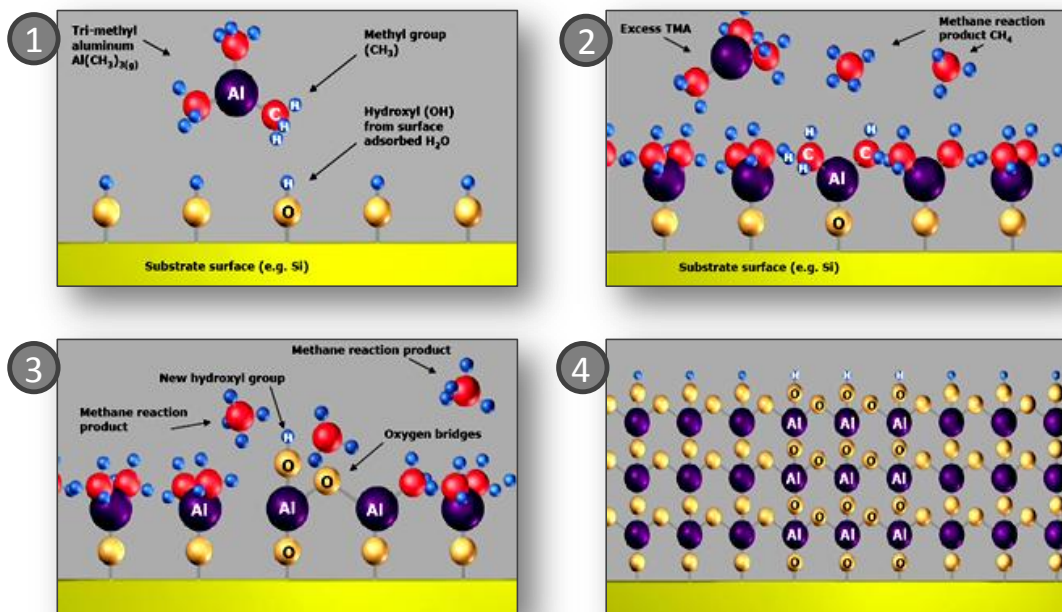
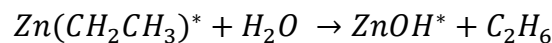
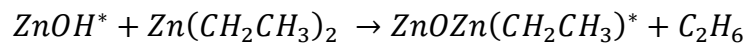


Figura 10. Esquema de la deposición de Al₂O₃ utilizando como ejemplo un sustrato de silicio (extraído de [23]).

2.2.2. Capas de Óxido de Zinc dopado con Aluminio (AZO): electrodos conductores

El óxido de zinc es un óxido semiconductor transparente que, depositado en forma de capas delgadas, se usa para diferentes aplicaciones como células solares [24, 25] o sensores de luz ultravioleta [26]. Además, este material presenta unas cualidades realmente atractivas si está dopado con aluminio. De esta forma, se logra una elevada estabilidad térmica y una destacable conductividad eléctrica con gran densidad de portadores carga y movilidad debido a la organización espacial del ZnO dopado con Al^{+3} [27].

De forma similar al caso del Al_2O_3 , la deposición de ZnO se realiza mediante la exposición del sustrato a dos precursores, en este caso dietilzinc (DEZ) y agua destilada (H_2O) de acuerdo con la siguiente reacción binaria, donde nuevamente los asteriscos designan las especies de la superficie del sustrato:



El dopaje del ZnO se realiza intercalando un ciclo de Al_2O_3 entre los ciclos del ZnO. Así, un superciclo estará compuesto de n ciclos de DEZ/ H_2O , que formarán el ZnO, seguidos de un ciclo de TMA/ H_2O , que formarán la alúmina, consiguiendo así dopar el ZnO con aluminio (AZO) (Figura 11).

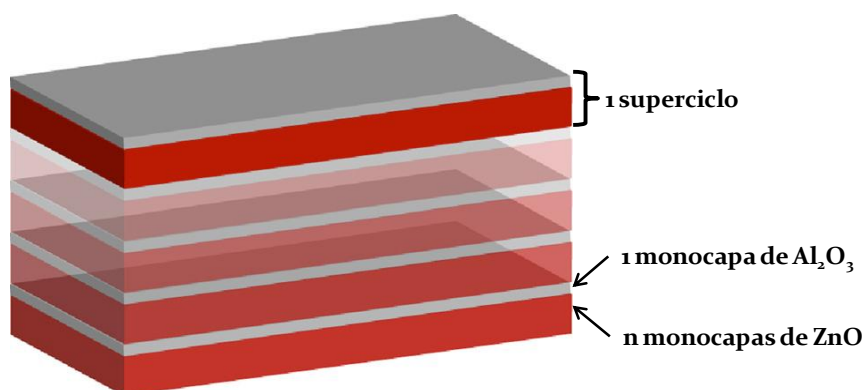


Figura 11. Esquema de varias capas de AZO depositadas por ALD (extraído de [28]).

Existe cierta discrepancia en cuanto a la concentración óptima necesaria de aluminio en las láminas de AZO para optimizar la conductividad de las mismas. Cuando el porcentaje de aluminio es bajo, las láminas de AZO presentan un mayor grado de cristalinidad y baja resistividad, mientras que si el porcentaje de aluminio es demasiado elevado, se incrementa la resistividad del material y decrece el grado de cristalinidad (Figura 12) [28]. El grado óptimo de dopaje se sitúa en torno al 3%, esto supone depositar superciclos formados por 20 ciclos de óxido de zinc por uno de alúmina, que será la relación utilizada en el presente trabajo de investigación.

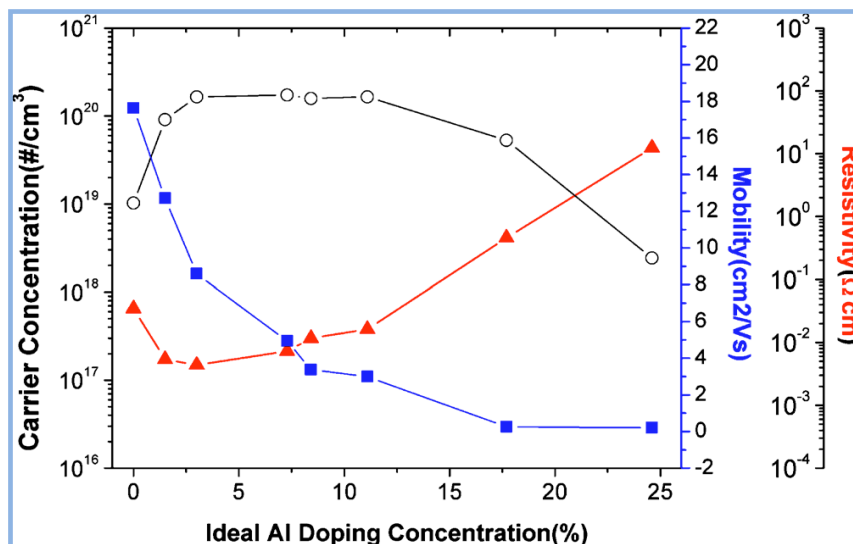


Figura 12. Representación de la concentración de portadores, movilidad y resistividad como función del porcentaje de aluminio en láminas delgadas de AZO (extraído de [28]).

2.2.3. Deposición AZO/Al₂O₃/AZO sobre sustratos porosos

Los dispositivos supercondensadores tipo CDC fabricados sobre láminas de alúmina nanoporosa se obtienen mediante la sucesiva deposición por ALD de un material conductor eléctrico, AZO, seguido de un dieléctrico, Al₂O₃, y de nuevo un material conductor eléctrico, AZO, conforme al esquema indicado en la Figura 13.

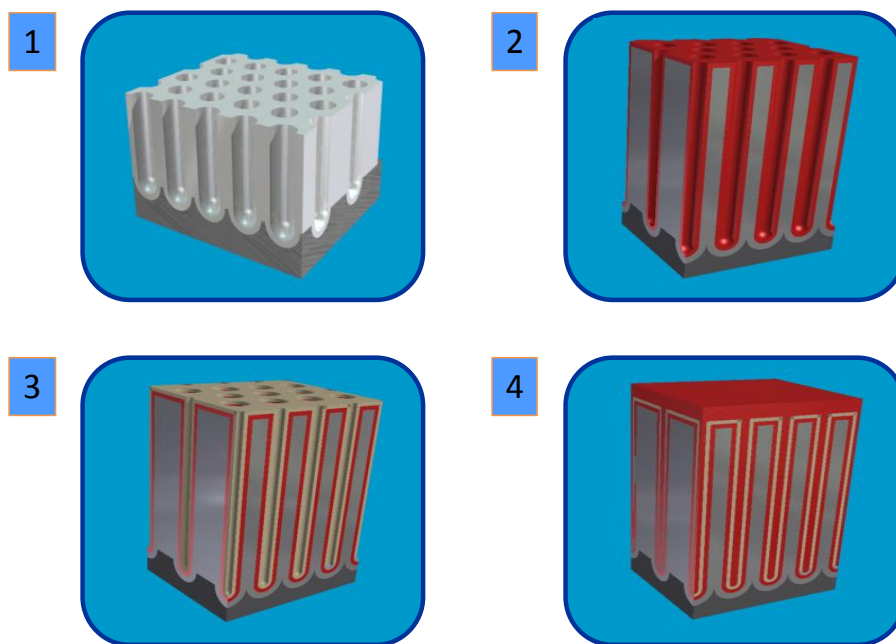


Figura 13. Esquema de la estructura CDC del dispositivo supercondensador depositada por ALD sobre las láminas de alúmina nanoporosa. 1) Lámina típica de alúmina nanoporosa empleada como plantilla para la deposición de monocapas ultradelgadas mediante ALD. 2) Primera capa de AZO que constituye el electrodo conductor inferior. 3) Dieléctrico intermedio de Al_2O_3 . 4) Electrodo conductor superior de AZO.

Previamente a la deposición de la estructura CDC sobre las láminas de alúmina nanoporosa es necesario realizar una caracterización del espesor depositado por ciclo de ALD tanto para el AZO como para el material dieléctrico de alúmina. Para llevar a cabo esta tarea se realizaron varias deposiciones sobre sustratos planos de silicio con diferentes espesores de ambos materiales, bajo las mismas condiciones de deposición que las empleadas para el recubrimiento de las membranas de alúmina nanoporosa. Concretamente, se realizaron procesos que constaron de 50, 250, 500 y 1000 ciclos de Al_2O_3 y 63, 315, 630 y 1260 ciclos de AZO sobre sustratos de silicio. Posteriormente se caracterizaron los espesores depositados obteniendo la tasa de deposición por ciclo para ambos materiales (véase el apartado de 3.2 de la sección de Resultados y Discusión).

El radio inicial de los nanoporos (r_{poro}) de la membrana de alúmina será el parámetro que defina inicialmente el máximo espesor de las capas que es posible depositar en el interior de los mismos. El espesor de la capa del material dieléctrico es quizá el aspecto clave en el diseño de estos dispositivos, por lo que es

necesario encontrar un compromiso entre la capacidad del supercondensador al mismo tiempo que se trata de minimizar la corriente de fugas y maximizar el voltaje de ruptura del dieléctrico.

Las membranas de alúmina nanoporosa obtenidas mediante anodización electroquímica, según el proceso descrito en apartados anteriores, tienen un diámetro de nanoporos de aproximadamente 65 nm tras haber sido sometidas al proceso de ensanchamiento de poros, con una duración de 35 minutos. Como electrodo conductor inferior se depositaron 3 superciclos de AZO, compuesto cada uno de ellos por 20 ciclos de ZnO y un ciclo de Al₂O₃, lo que proporciona un espesor aproximado de 9 nm. Así mismo, se depositaron 80 ciclos de Al₂O₃ como dieléctrico, con un espesor de unos 8 nm. El electrodo superior se depositó mediante la realización de 6 superciclos de AZO, resultando un espesor aproximado de 18 nm. Esta última capa de AZO tiene un espesor mayor que la primera para asegurar que la superficie superior queda bien protegida ante posibles agresiones externas y, al mismo tiempo, garantizar el completo llenado de los poros. Es importante recordar que el espesor del electrodo superior no influye sobre la capacidad del supercondensador (Ecuaciones 2-4). Los valores estimados de los espesores dados aquí son aproximados, tomados del valor nominal de la tasa de deposición dada por Cambridge Nanotech. Por tanto, será necesario refinar estos datos una vez obtenidas de forma experimental las tasas de deposición efectivas en apartados posteriores (apartado 3.2).

La caracterización de los espesores depositados mediante de la técnica ALD, así como la determinación de la tasa de deposición por ciclo de ALD, tanto para el material conductor como para el material dieléctrico utilizados en la fabricación de los dispositivos, fue llevada a cabo mediante la utilización de tres técnicas diferentes como son la Perfilometría, la Elipsometría y la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), realizadas respectivamente en colaboración con la fundación ITMA, el grupo Multifuncional Nanostructures de Hamburgo dirigido por el profesor Kornelius Nielsch y los SCTs de la Universidad de Oviedo. Además, se realizó un completo estudio morfológico, estructural y composicional de los

supercondensadores CDC utilizando SEM, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) (modelo JEOL JEM 2100) y Difracción de Rayos X (modelo PANalytical X'Pert Pro dotado con un emisor de cobre cuya longitud de onda característica es de $\lambda_{\text{Cu}}=0.15418$), estando todos estos equipos disponibles en los SCTs de la Universidad de Oviedo

2.3. Contactos eléctricos

27

Una etapa fundamental en la fabricación de los supercondensadores por ALD es la posterior realización de los contactos eléctricos sobre los electrodos conductores superior e inferior de AZO. Para ello, posteriormente a la deposición de la primera capa de AZO que forma el electrodo conductor inferior, se recubre con una máscara de Kapton una pequeña zona de la muestra con el fin de protegerla frente a las siguientes deposiciones de material y poder realizar sobre ella el contacto eléctrico del electrodo conductor inferior (Figura 14 b)). A continuación, se prosigue con el depósito por ALD tanto del material del medio dieléctrico (Al_2O_3) como del electrodo superior de AZO.

Una vez concluido el proceso de deposición por ALD, se retira cuidadosamente la máscara de Kapton dejando al descubierto el electrodo conductor inferior (Figura 14 c)). No obstante, dado que los procesos de ALD tienen lugar sobre cualquier parte de la superficie expuesta a los precursores gaseosos, este sencillo proceso de enmascarado mediante la utilización de Kapton no garantiza totalmente la ausencia de cortocircuito entre los electrodos conductores superior e inferior. Para evitar este inconveniente, los dispositivos supercondensadores fueron sometidos a un proceso de limpieza, consistente en sumergirlos en una disolución de ácido ortofosfórico al 5% en peso a temperatura ambiente durante 45 minutos, para así eliminar los posibles cortocircuitos entre los dos electrodos de AZO.

El contacto eléctrico sobre los electrodos de AZO se realizó utilizando una resina epoxy conductora (CircuitWorks CW2400) con la que se fijan sendos

contactos eléctricos, uno al electrodo inferior y otro al superior, tal y como se indica en el esquema de la [Figura 14](#).

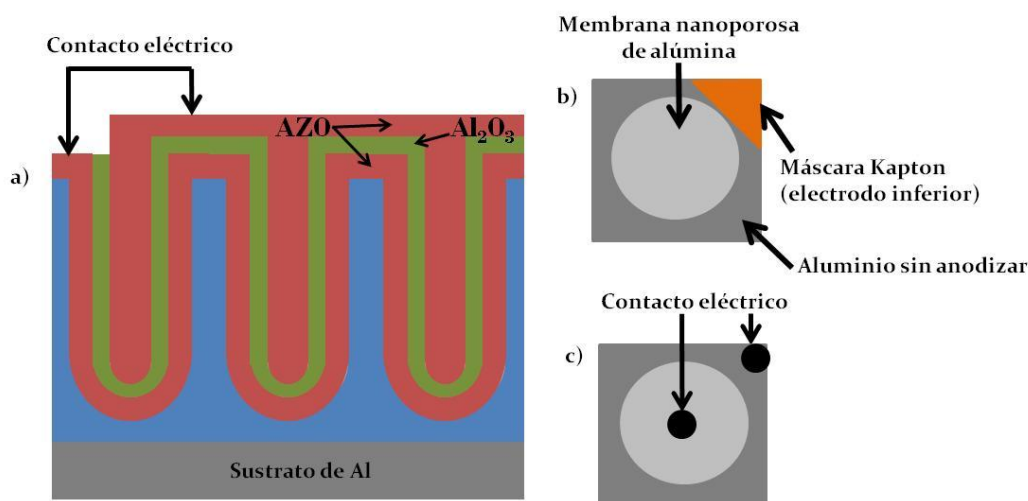


Figura 14. Esquema de los contactos eléctricos: a) vista de la sección transversal de una lámina de alúmina nanoporosa con las capas conductor-dieléctrico-conductor ya depositadas, donde se puede apreciar el contacto eléctrico entre el electrodo conductor superior e inferior; b) esquema de la muestra anodizada en el que se detallan las diferentes partes de la misma incluyendo la máscara de Kapton colocada posteriormente a la deposición del electrodo conductor inferior; c) detalle de la situación de los contactos eléctricos después de la retirada de la máscara de kapton.

En cuanto a la caracterización eléctrica de los dispositivos supercondensadores, se realizaron medidas del módulo de la impedancia y de la fase en colaboración con el grupo de Sistemas Electrónicos de Alimentación dirigido por el profesor Javier Sebastián. Se utilizó para ello un analizador de impedancias modelo Agilent 4294A, cuyo rango de medida en frecuencias va desde los 40 Hz hasta los 110 MHz. Además, se completó la caracterización eléctrica mediante medidas de la corriente de fugas y del voltaje de ruptura de los dispositivos utilizando para ello un montaje experimental compuesto por una fuente de alimentación de corriente continua modelo Keithley 2400 SourceMeter y un multímetro dual Fluke 45, un resistencia variable y el propio dispositivo supercondensador, todo ello conectado como se indica en [Figura 15](#).

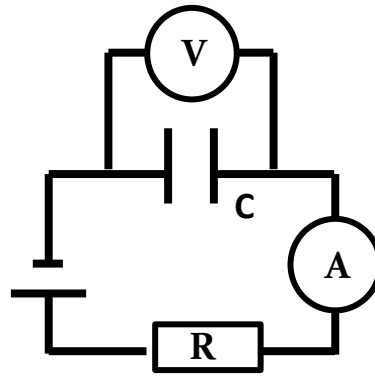


Figura 15. Esquema del montaje experimental utilizado para la medida de la corriente de fugas y del voltaje de ruptura del dispositivo supercondensador

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las películas de alúmina nanoporosa

Los procesos de anodización electroquímica se pueden caracterizar de manera apropiada a partir del registro de las curvas de la intensidad de corriente frente al tiempo de anodización, dado que para cada uno de ellos los transitorios de corriente siguen un comportamiento característico.

El transitorio de corriente obtenido durante el transcurso del primer proceso de anodización es el que se muestra en la [Figura 16](#). En la representación de la densidad de corriente frente al tiempo se aprecian cuatro zonas bien diferenciadas, asociadas a los distintos fenómenos que ocurren durante la formación de la capa de alúmina nanoporosa. Inicialmente la densidad de corriente decrece de forma exponencial debido al crecimiento de la capa barrera de óxido de aluminio de carácter aislante (○). Seguidamente, la densidad de corriente experimenta un aumento asociado a la formación de los poros, y debido a que en las zonas donde crecen los poros se produce un adelgazamiento local de la capa barrera (○). Una vez se forman los poros, la densidad de corriente continúa disminuyendo suave y paulatinamente y se estabiliza durante el resto del proceso de anodización (○), durante el que los poros siguen creciendo en longitud pero el espesor de la capa barrera permanece ya inalterable, en un proceso de oxidación/disolución equilibrado (○).

Las primeras tres etapas ocurren en sólo unos pocos minutos, mientras que la última etapa se alarga en el tiempo durante horas sin que se aprecien cambios significativos en la curva de la densidad de corriente del proceso.

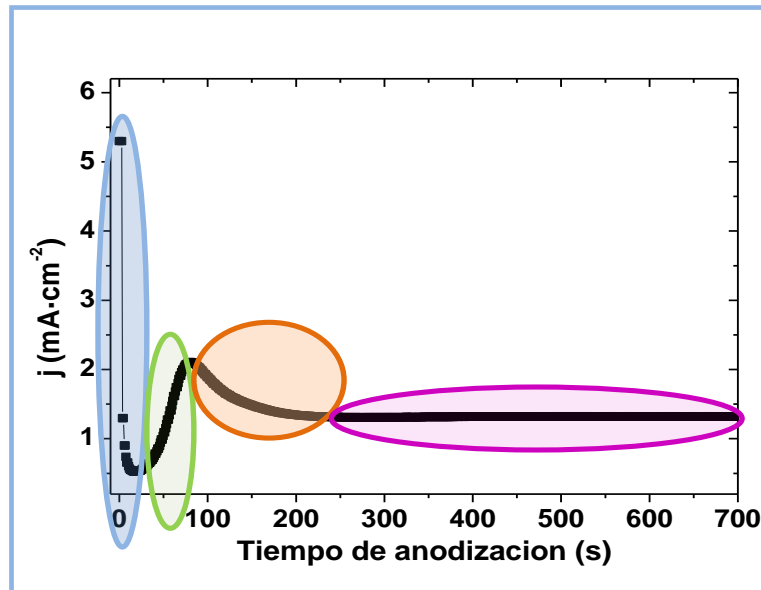


Figura 16. Curva característica del primer proceso de anodización electroquímica del aluminio que representa la densidad de corriente frente al tiempo de anodización.

La curva de la densidad de corriente de anodización frente al tiempo correspondiente al segundo proceso de anodización, mostrada en la Figura 17, es ligeramente diferente a la obtenida durante el primero. En esta segunda etapa de anodización únicamente se diferencian tres fases: la formación de la capa barrera (○), la de aparición de los poros (○) y el posterior de crecimiento de los mismos (○). Ello se debe principalmente a que durante este segundo proceso de anodización los poros crecen ya ordenados desde su inicio y homogéneamente distribuidos desde el principio del proceso, a diferencia de la primera etapa de anodización donde los poros crecen inicialmente de forma aleatoria y desordenados, y por tanto ha de producirse una fase de auto-organización y homogeneización de los mismos.

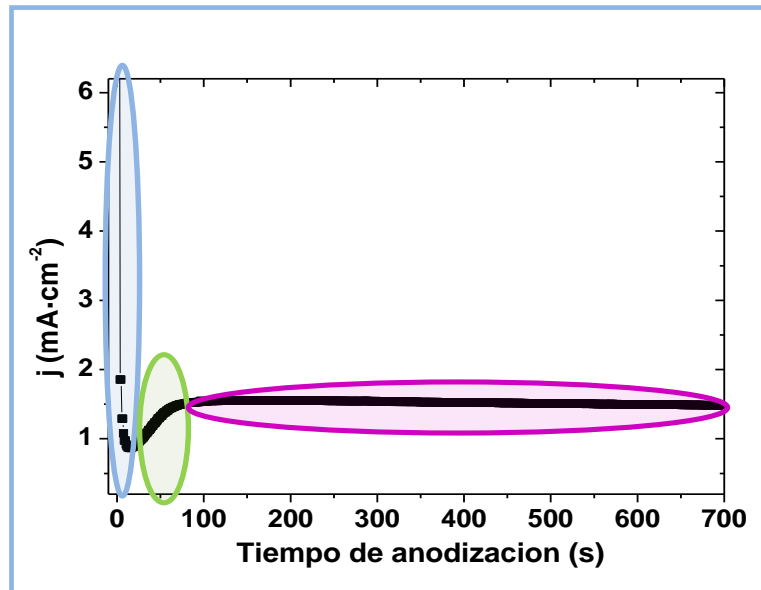


Figura 17. Representación de la densidad de corriente frente al tiempo de anodización correspondiente al segundo proceso de anodización del aluminio

En la Figura 18 se muestran las imágenes obtenidas para las muestras fabricadas usando como electrolito ácido oxálico 0.3 M, mediante la aplicación de un voltaje de anodización de 40 V, con una duración del proceso de segunda anodización de 5 horas, lo que conlleva una longitud de poros de aproximadamente 10 μm (Figura 18 c)). Además, las muestras fueron sometidas posteriormente a un proceso de ensanchamiento de poros de 35 minutos de duración (Figura 18 b)), resultando en un diámetro de poro final de 65 nm.

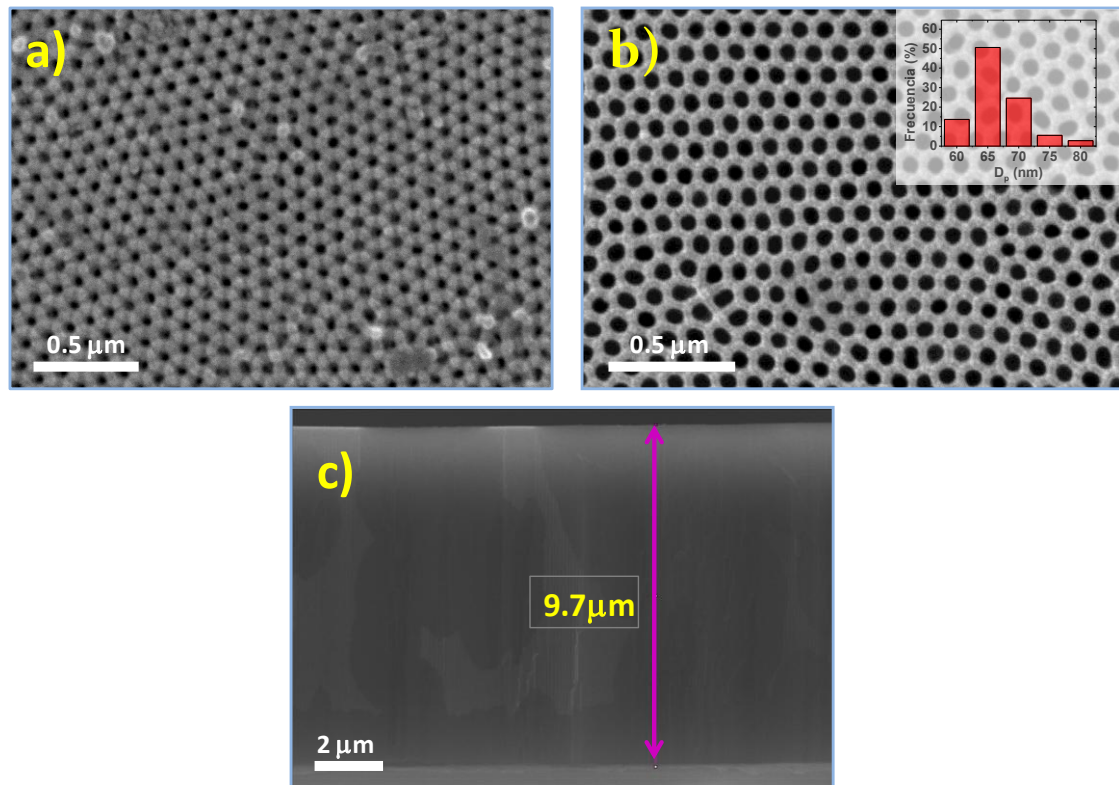


Figura 18. Imágenes de SEM de la superficie de una muestra de alúmina nanoporosa: a) Recién obtenida, b) tras un ensanchamiento de poros de 35 minutos (diámetro de poro final de 65 nm) y c) corte transversal en el que se aprecia la longitud de los poros de la membrana de alúmina nanoporosa.

3.2. Determinación de la tasa de deposición por ciclo de ALD de los materiales utilizados

3.2.1. Tasa de deposición por ciclo de AZO

En la Figura 19 se puede observar la comparativa entre las medidas del espesor de las capas de AZO depositadas sobre sustratos planos de silicio, realizadas mediante tres métodos de caracterización diferentes como son Elipsometría, Perfilometría y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Con las tres técnicas se obtienen resultados similares, aunque la técnica que nos ha permitido medir un mayor rango de espesores es la Elipsometría debido a su mayor versatilidad. Así pues, con el fin de disponer del mayor número de puntos experimentales para obtener la tasa de deposición de AZO con la máxima precisión posible, se utilizan los datos de las medidas realizadas con el elipsómetro.

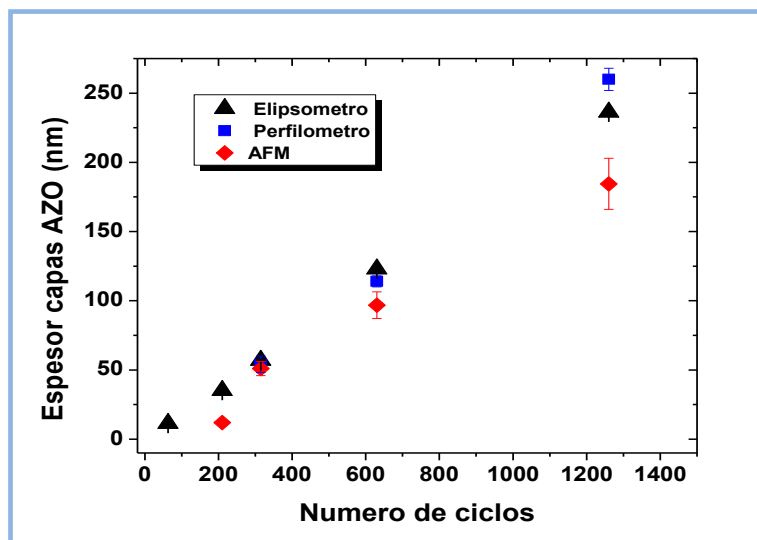


Figura 19. Representación gráfica del espesor de las capas de AZO depositadas mediante la técnica ALD frente al número de ciclos. Medidas realizadas utilizando los tres métodos mencionados en el texto.

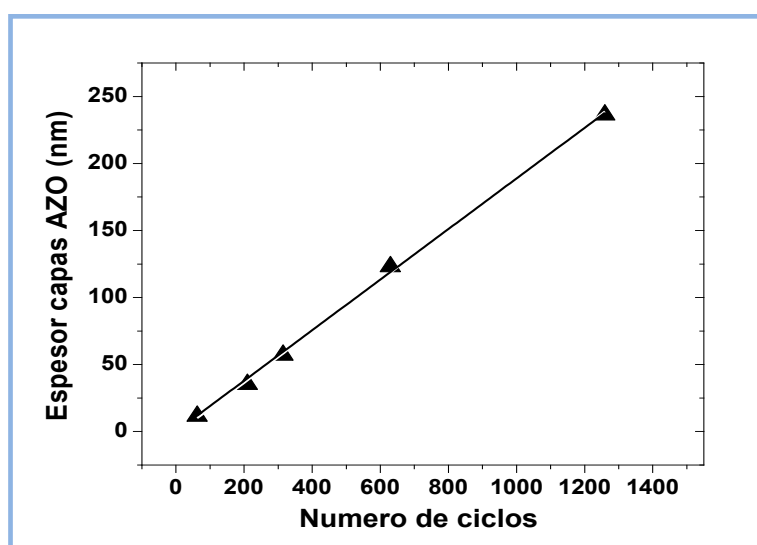


Figura 20. Representación gráfica de la variación del espesor de las capas de AZO medidas con el elipsómetro en función del número de ciclos depositados

De la pendiente de la recta obtenida una vez hecha la regresión lineal de los datos experimentales mostrados en la Figura 20, concluimos que la tasa de deposición por ciclo de AZO es de 0.188 ± 0.002 nm/ciclo. En la Figura 21 se puede notar que, representando la tasa de deposición frente al número ciclos depositados, ésta no varía sustancialmente en función del espesor que se deposite, sino que permanece aproximadamente constante en torno al valor dado

anteriormente, tanto para las medidas hechas con el elipsómetro como con el perfilómetro.

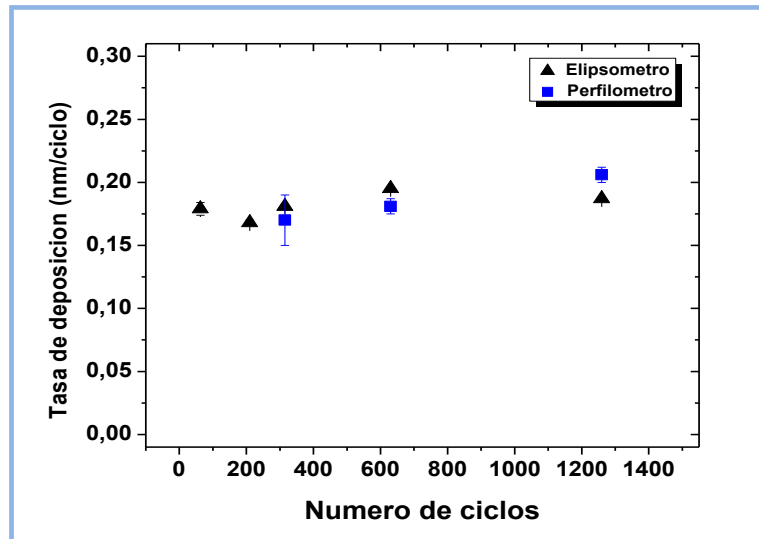


Figura 21. Tasa de deposición del AZO frente al número de ciclos

A la vista de estos resultados, se pueden recalcular los espesores de AZO depositados sobre películas de alúmina nanoporosa durante la fabricación de los supercondensadores. Para fabricar el electrodo conductor inferior se depositaron 63 ciclos de AZO, lo que con la tasa de deposición obtenida anteriormente, resulta un espesor de 11.9 ± 0.1 nm, mientras que para el electrodo superior se depositaron 126 ciclos de AZO que equivalen a un espesor de 23.7 ± 0.3 nm.

3.2.2. Tasa de deposición por ciclo de Al_2O_3

En la Figura 22 se representan los espesores obtenidos mediante Elipsometría y Perfilometría para las diferentes películas delgadas de Al_2O_3 depositadas sobre sustratos de silicio. Nuevamente se obtienen resultados muy similares con las dos técnicas de medida, aunque la Elipsometría nos permite medir espesores más delgados que la Perfilometría dada su mayor resolución en profundidad, de ahí que nuevamente se utilicen los datos del elipsómetro para

determinar la tasa de deposición por ciclo de ALD mostrada en la Figura 22, análogamente al caso del AZO.

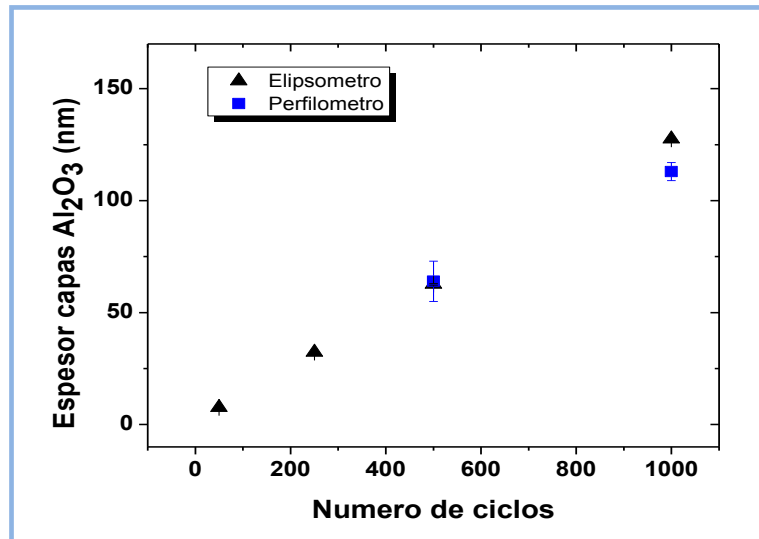


Figura 22. Espesores de Al_2O_3 medidos mediante Perfilometría y Elipsometría frente al número de ciclos

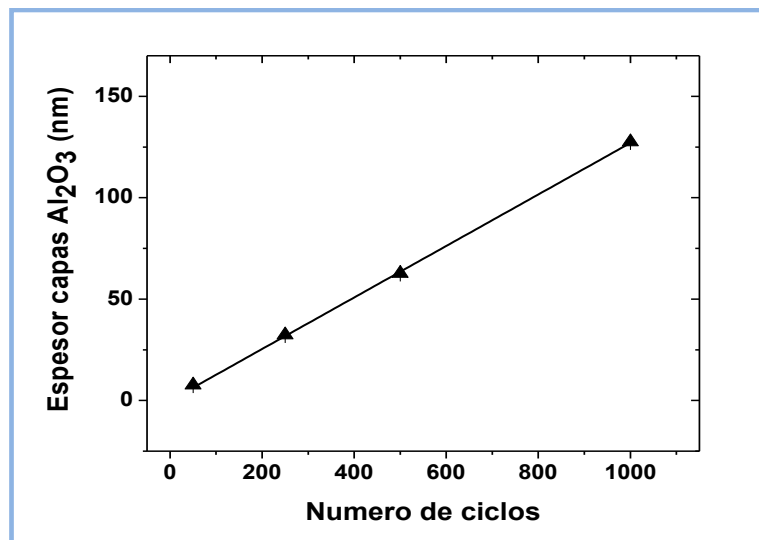


Figura 23. Determinación de los espesores de las capas de Al_2O_3 en función del número de ciclos de ALD a partir de las medidas realizadas con el elipsómetro

La tasa de deposición por ciclo de ALD obtenida para el Al_2O_3 es menor en comparación con el AZO, concretamente toma un valor de 0.127 ± 0.001

nm/ciclo. Se comprueba también nuevamente que dicha tasa de deposición no varía sustancialmente con el espesor de Al_2O_3 depositado (Figura 24).

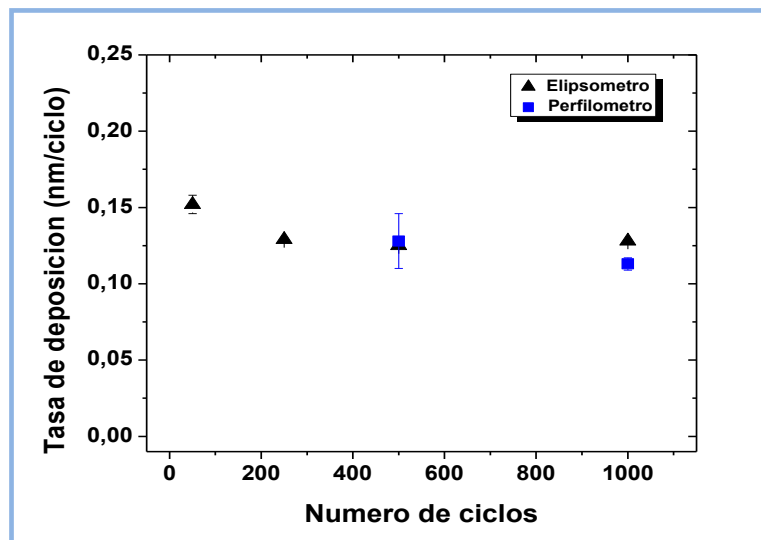


Figura 24. Tasas de deposición de Al_2O_3 obtenidas por Elipsometría y Perfilometría frente al número de ciclos

Con este valor obtenido de la tasa de deposición de Al_2O_3 por ciclo, el espesor de material dieléctrico depositado durante la fabricación de los supercondensadores es de 10.17 ± 0.07 nm.

3.3. Caracterización de multicapas CDC depositadas sobre sustratos de alúmina nanoporosa

Tras la fabricación del material supercondensador siguiendo las etapas y procesos anteriormente descritos, se realizó una caracterización de las capas CDC depositadas sobre los sustratos de alúmina nanoporosa con el objetivo de verificar la correcta deposición, conformalidad, composición y espesores de las capas de los materiales depositados mediante la técnica ALD. La Figura 25 muestra dos imágenes realizadas mediante la utilización de la técnica TEM, en las que se puede apreciar la estructura CDC depositada conformalmente por ALD en el interior de los nanoporos de la lámina de alúmina. Previamente a la caracterización por TEM,

se realizó un proceso de preparación de muestra que involucró un adelgazamiento mediante ataque iónico por ambos lados de la membrana de alúmina nanoporosa, con el fin de adelgazarla lo suficiente como para permitir su observación mediante TEM.

Las diferencias del contraste en la imagen delimitan las diferentes capas de AZO como electrodo conductor inferior (BE, por sus siglas en inglés “*Bottom Electrode*”) y como electrodo superior (TE, por sus siglas en inglés “*Top Electrode*”) que se pueden observar más oscuras, mientras que la capa intermedia de Al_2O_3 que sirve como aislante dieléctrico (DE), aparece en un tono más claro, parecido al resto del sustrato de la lámina nanoporosa que también es de alúmina. Estas diferencias de contraste se deben a la distinta densidad del AZO (mayoritariamente ZnO, con una densidad de $5,6 \text{ g/cm}^3$) y la alúmina (Al_2O_3 , $2,9 \text{ g/cm}^3$). Adicionalmente, puede observarse que el interior de los nanoporos aparece recubierto por una capa de AZO con una tonalidad más clara que las capas anteriormente mencionadas. Esta capa también forma parte del electrodo superior y su aspecto diferenciado respecto a la capa BE puede asociarse a un menor espesor en comparación con la capa BE debido al propio proceso de preparación que requiere la muestra para su visualización por TEM.

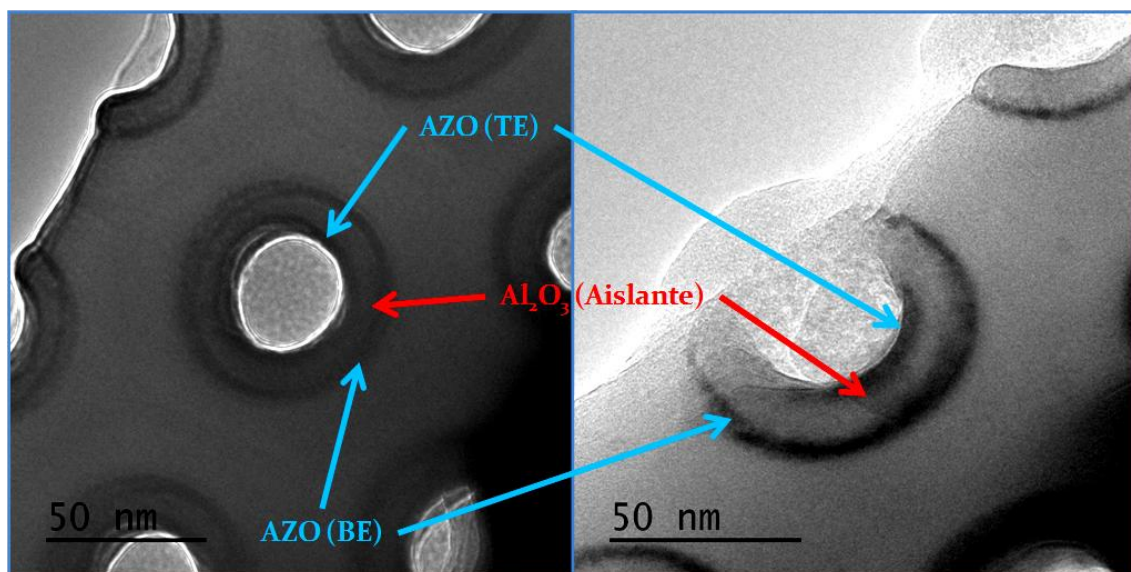


Figura 25. Imagen TEM donde se aprecia la estructura (Conductor-Dieléctrico-Conductor) depositada mediante ALD en los poros del sustrato de la lámina de alúmina nanoporosa.

Empleando el modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) en el que los electrones barren la muestra punto a punto, permitiendo conseguir una mejor resolución lateral, se realizó un análisis composicional mediante EDX (*Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy*) de los materiales depositados. En la **Figura 26** se puede observar la distribución del zinc y del aluminio en un barrido composicional lineal realizado a lo largo del diámetro de un poro. Se diferencian máximos de zinc coincidiendo con la ubicación espacial de las dos capas de AZO presentes en el poro, y también se produce un máximo del aluminio que se corresponde con la capa intermedia del material dieléctrico situado entre los dos electrodos conductores. No obstante, la señal del aluminio es elevada en toda la distribución debido a la contribución del propio aluminio presente en las películas de alúmina (Al_2O_3) nanoporosa.

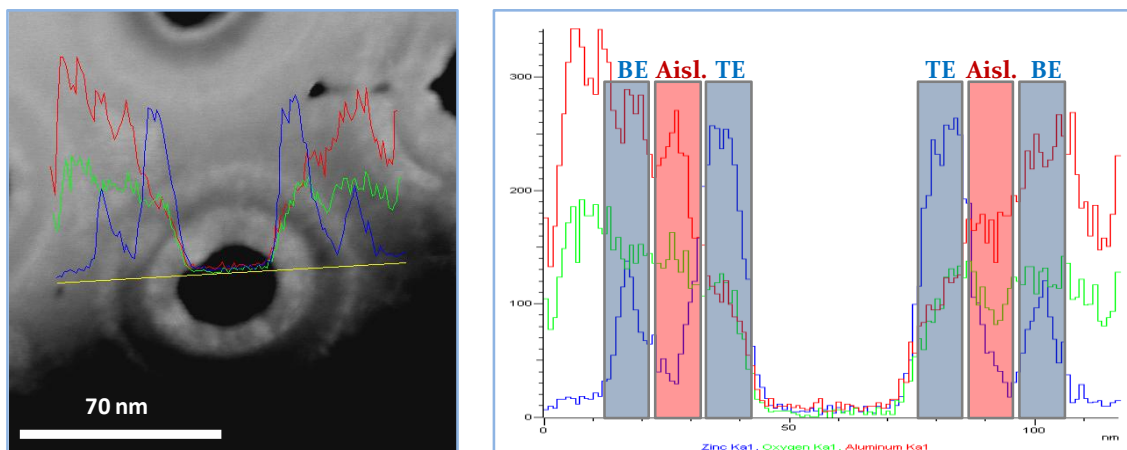


Figura 26. Imagen en modo STEM que muestra un barrido composicional lineal para estudiar la distribución de los materiales depositados sobre la plantilla de alúmina nanoporosa mediante ALD

En la **Figura 25** se puede apreciar un cierto grado de cristalinidad en la capa de AZO que forma el electrodo superior y que rellena el poro. Esta cristalinidad se hace aún más patente si se observa el poro con una mayor magnificación. En la **Figura 27** se muestra una imagen de TEM de un poro con un aumento de la magnificación y se añade también la transformada de Fourier de dicha imagen, donde se aprecia un cierto nivel de nanocristalinidad en la capa de AZO con un tamaño aproximado de los nanocristales del orden de 5 nm, lo cual se verifica de

forma más detallada en la sección de *información complementaria*, llevada a cabo mediante difracción de rayos X.

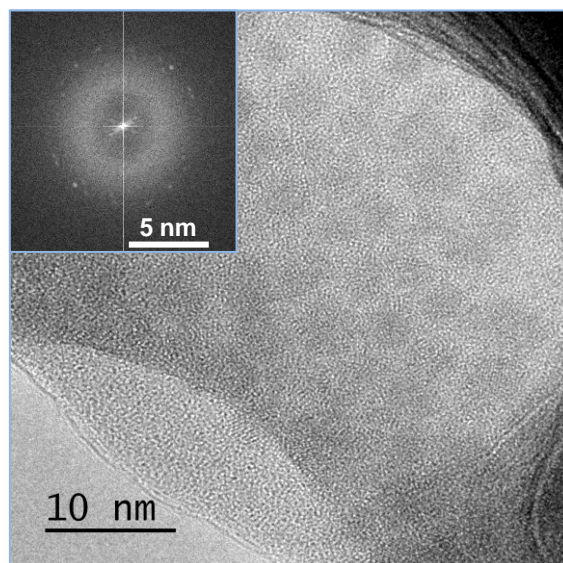


Figura 27. Imagen de TEM aumentada de un nanoporo. El recuadro insertado presenta la transformada de Fourier de la imagen, mostrando cierto grado de nanocristalinidad en el electrodo superior de AZO

La Figura 28 muestra las imágenes de SEM de la superficie de las películas de alúmina nanoporosa sobre las que se han ido depositando las sucesivas capas de AZO, Al_2O_3 y nuevamente AZO. En estas imágenes se puede observar la evolución del tamaño de poro después de cada deposición por ALD. En la imagen a), obtenida sobre una plantilla de alúmina nanoporosa a la que se le ha realizado el proceso de ensanchamiento de poros descrito con anterioridad, durante un tiempo de ataque de 35 minutos, se ha estimado mediante análisis de imagen con el software ImageJ un valor promedio del diámetro de poro de 66 ± 5 nm. Tras la realización de 63 ciclos de ALD de AZO, el tamaño de poro promedio se ha reducido hasta 46 ± 6 nm. Posteriormente, se depositaron 80 ciclos de Al_2O_3 con lo que el diámetro de poro disminuyó hasta alcanzar un valor promedio de 30 ± 3 nm. En la última imagen, después de que las tres capas de conductor-dieléctrico-conductor han sido depositadas, se puede apreciar que los poros quedan totalmente ocluidos, por lo que el material CDC del supercondensador ocupa toda la superficie del poro.

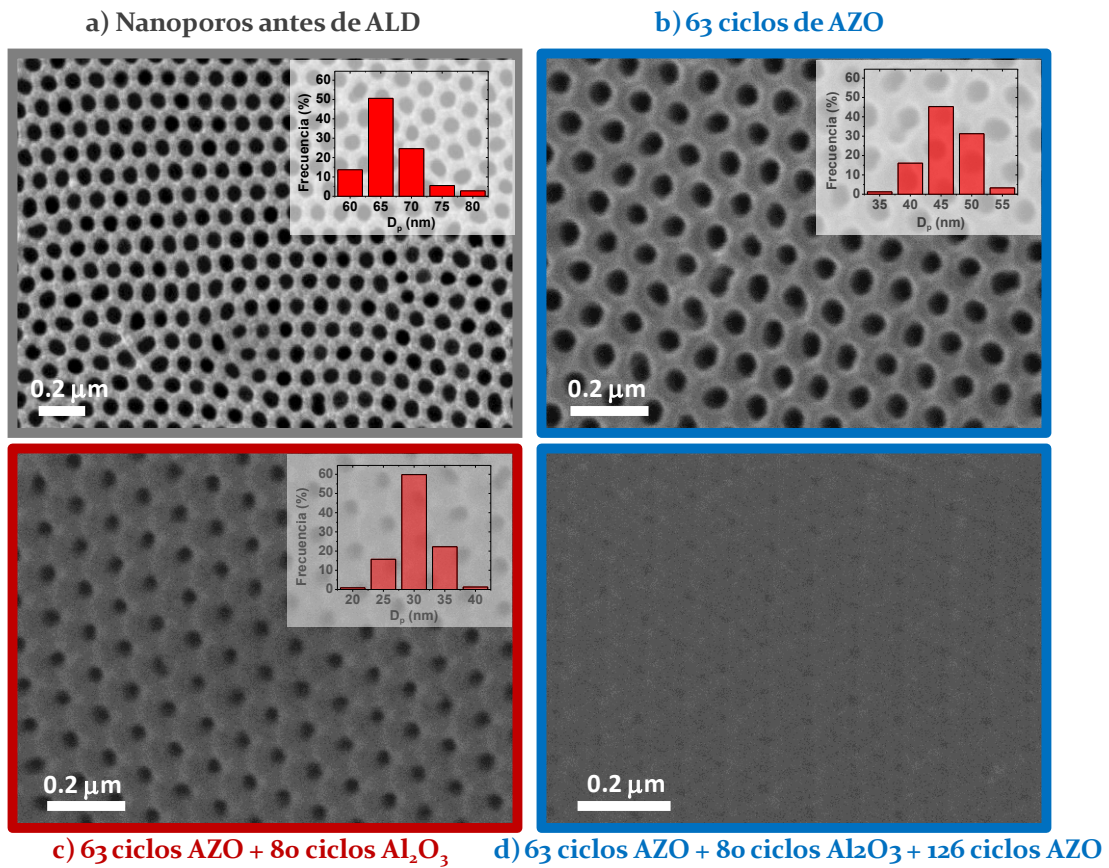


Figura 28. Imágenes de SEM correspondientes a la superficie de las muestras de alúmina nanoporosa en las que se observa la evolución del tamaño de los poros conforme se van depositando las sucesivas capas delgadas CDC mediante ALD. Los histogramas insertados muestran la distribución del tamaño de poro

A la vista de los valores obtenidos se deduce que la primera capa de AZO que constituye el electrodo conductor inferior tiene un espesor de $10 \pm 2 \text{ nm}$, mientras que el espesor de la capa del material dieléctrico presenta un valor de $8 \pm 3 \text{ nm}$. Estos resultados concuerdan, teniendo en cuenta sus márgenes de precisión, con los obtenidos mediante el cálculo de la tasa de deposición por ciclo de los dos materiales utilizados (Sección 3.2).

3.4. Caracterización eléctrica del dispositivo supercondensador

El último paso del estudio lo constituye la caracterización eléctrica de los materiales supercondensadores fabricados. Para ello se analizó el comportamiento de un dispositivo utilizando un analizador de impedancia que registra los valores del módulo de la impedancia y la fase del supercondensador a estudiar en el rango de frecuencias desde 40 Hz hasta 110 MHz, mostrando si su comportamiento se puede adaptar al de un condensador electrostático convencional. Estos condensadores de uso cotidiano se suelen modelizar mediante un circuito en serie RLC que reproduce fielmente su comportamiento en todo el rango de frecuencias. Así pues, utilizando el analizador de impedancias podemos comprobar si el dispositivo se adapta correctamente a este modelo o por el contrario habría que buscar otro diseño de circuito para explicar su comportamiento.

En la [Figura 29](#) se presentan los datos obtenidos en la medida del módulo de la impedancia y de la fase del supercondensador. Se puede apreciar que la fase no alcanza -90° como sería de esperar si el comportamiento del dispositivo fuese totalmente capacitivo, pero sin embargo sí que toma valores negativos a bajas frecuencias, por debajo de 1 MHz. En cuanto al módulo de la impedancia, éste se sitúa en valores del rango de los $k\Omega$ y va disminuyendo conforme aumenta el valor de la frecuencia hasta llegar a la denominada frecuencia de resonancia, momento en el cual comienza a aumentar debido a que el dispositivo se comporta de modo inductivo a altas frecuencias.

El analizador de impedancias nos permite obtener además un valor de capacidad y de la resistencia en serie frente a la frecuencia del supercondensador ajustando su comportamiento al de un circuito RLC. En este caso se obtiene un valor capacitivo del orden de $200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [29]. Además, mediante las ecuaciones 2-5 es posible realizar un cálculo teórico del valor capacitivo esperado introduciendo los valores morfológicos propios del supercondensador a estudio ($r_{\text{poro}}=65 \text{ nm}$; $D_{\text{int}}= 105 \text{ nm}$; $L=10 \mu\text{m}$; $\alpha=1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; $t_{\text{BE}}=11,9 \text{ nm}$; $t_{\text{aislante}}=10,17 \text{ nm}$), resultando un valor teórico de $201 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Así pues, el valor experimental obtenido coincide con lo esperado teóricamente y también coincide con los valores

reportados en diversos artículos relacionados en la literatura [5, 6, 30]. Además se puede observar la fuerte dependencia de la capacidad del supercondensador con la frecuencia, disminuyendo abruptamente conforme aumenta esta última.

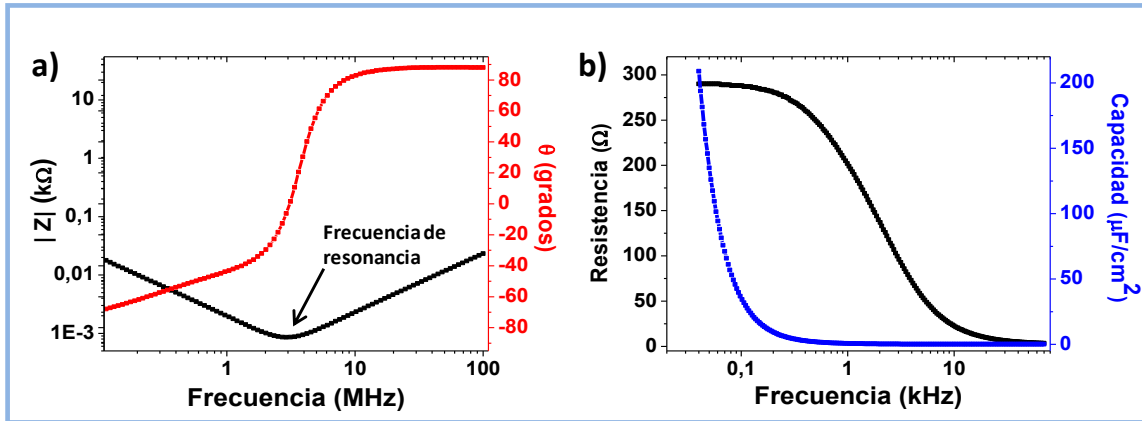


Figura 29. Medidas de caracterización eléctrica realizadas con el analizador de impedancias: a) comportamiento del módulo de la impedancia y la fase frente a la frecuencia en el rango de 40 a 110 MHz, b) comportamiento de la resistencia en serie y de la capacidad en el rango de 40 a 70 kHz

Con el objetivo de realizar un análisis más a fondo de la respuesta eléctrica de este dispositivo supercondensador, se compara cualitativamente su comportamiento con el de un condensador electrolítico comercial (Jackcon 150 μF), de manera que se pueda determinar si el dispositivo se acerca en comportamiento a los condensadores convencionales utilizados actualmente en las aplicaciones industriales.

En la [Figura 30](#) se aprecia que el comportamiento cualitativo del módulo de la impedancia es parecido en ambos condensadores, sin embargo el dispositivo supercondensador presenta unos valores para el módulo de la impedancia tres órdenes de magnitud mayor ($\text{k}\Omega$) en comparación con el del condensador comercial (Ω).

En cuanto a la fase de los dispositivos ([Figura 31](#)) se observa que a bajas frecuencias el comportamiento es diferente en ambos casos. El supercondensador toma valores cercanos a cero grados a bajas frecuencias y van disminuyendo conforme aumenta la frecuencia, hasta alcanzar aproximadamente la frecuencia de resonancia del dispositivo, momento en el cual la fase experimenta un cambio de

tendencia y sube hasta alcanzar valores positivos, siguiendo un comportamiento parecido al del condensador comercial. Así pues, el comportamiento capacitivo ideal para este supercondensador se situaría en el rango de frecuencias que van desde los 5 kHz hasta los 230 kHz (delimitados por las barras verticales de color negro en la Figura 31).

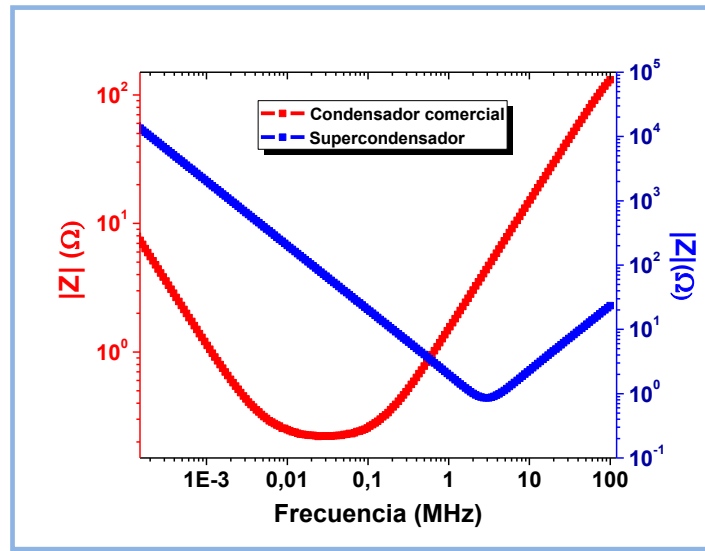


Figura 30. Comparación cualitativa entre el módulo de la impedancia frente a la frecuencia para un condensador comercial y para un supercondensador

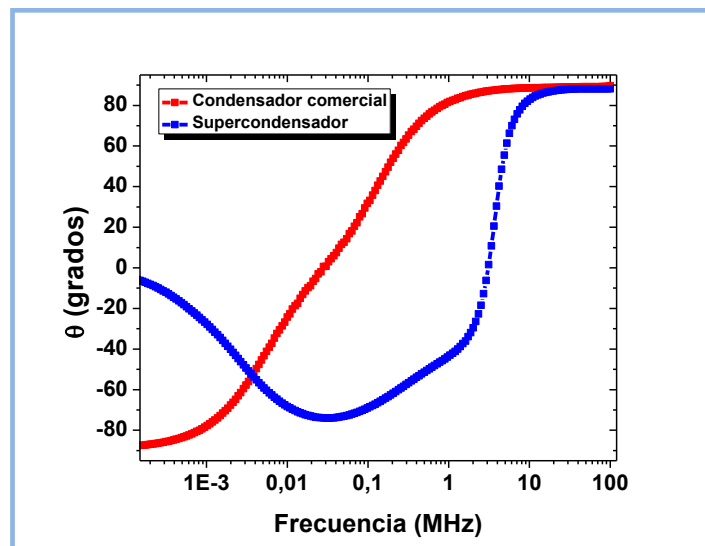


Figura 31. Comparación cualitativa entre la fase frente a la frecuencia para un condensador comercial y para un dispositivo supercondensador

En la **Figura 32** se representan los valores de la corriente de fugas medidos en el dispositivo supercondensador. Se puede apreciar que dicha corriente alcanza un valor de 1.7 mA/cm^2 cuando se aplica un valor de voltaje de 1 V . Esta corriente de fugas se produce debido a que el material dieléctrico no es un aislante perfecto, sino que presenta imperfecciones que permiten el paso de una pequeña cantidad de corriente, disminuyendo de esta manera la capacidad para almacenar energía eléctrica del dispositivo supercondensador. Es por tanto importante en futuros trabajos intentar minimizar al máximo esta corriente de fugas, optimizando la elección del material dieléctrico y su espesor, para evitar así posibles pérdidas de las cualidades capacitivas del dispositivo [29].

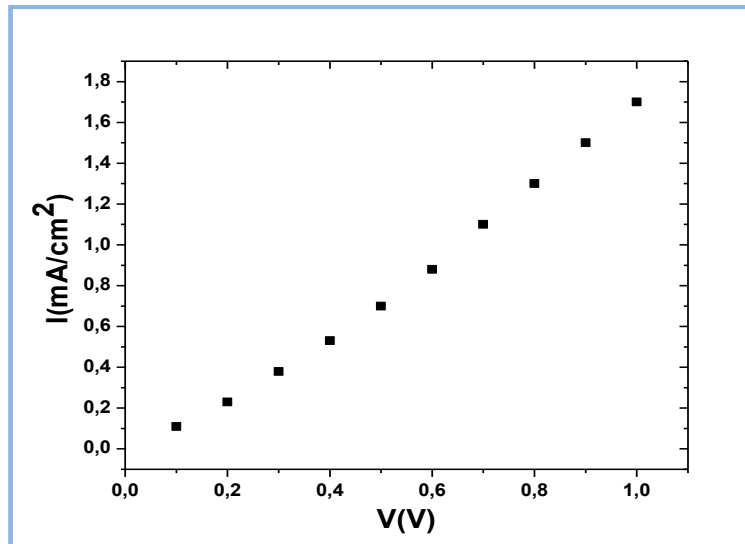


Figura 32. Medida de la corriente de fugas del dispositivo supercondensador en función del voltaje aplicado

Por último, se realizó una medida de la corriente mientras se aumentaba paulatinamente el voltaje aplicado para obtener una estimación del valor del voltaje de ruptura del dieléctrico del dispositivo. La ruptura del dieléctrico se produce en torno a $4\text{-}5 \text{ V}$, momento en el cual se produce un aumento repentino de la intensidad de corriente del dispositivo debido a que el material dieléctrico pierde por completo sus propiedades aislantes y se convierte en conductor (siguiendo entonces el comportamiento dado por la conocida ley de Ohm).

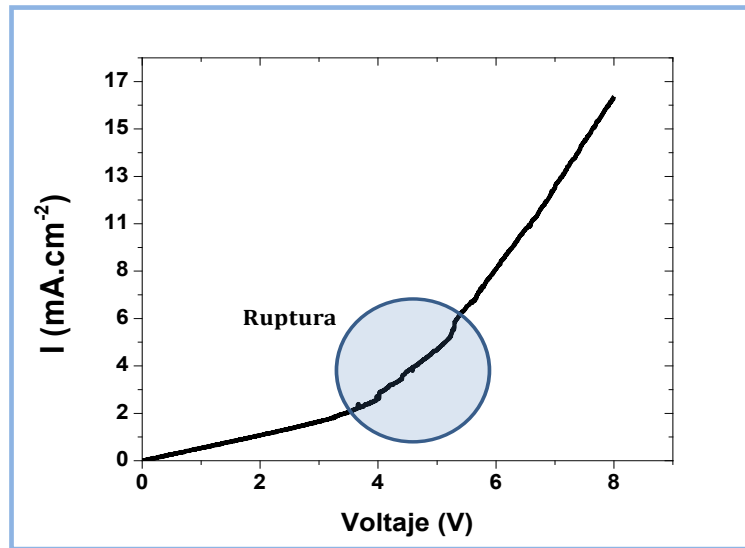


Figura 33. Medida de la intensidad de corriente que circula por el dispositivo supercondensador en función del voltaje aplicado, para la determinación del voltaje de ruptura del medio dieléctrico

4. CONCLUSIONES

Los resultados recogidos en este trabajo de investigación demuestran que se ha realizado con éxito el objetivo principal del trabajo de investigación:

- Se ha conseguido fabricar un dispositivo supercondensador electrostático, a partir del empleo combinado de las técnicas de ALD para la deposición conformal controlada de las capas de materiales conductor (AZO) y dieléctrico (Al_2O_3), y de anodización electroquímica para obtener el sustrato patrón de alúmina nanoporosa, que se emplea como base del dispositivo. No obstante, para lograr la consecución de este hito se han realizado con éxito los siguientes sub-objetivos:

- Se ha determinado la tasa de deposición por ciclo de ALD tanto para el AZO como para la Al_2O_3 empleando distintas técnicas experimentales. Para ello se depositaron películas ultradelgadas de ambos materiales sobre sustratos planos de silicio, mediante la realización de procesos de ALD con diferente número de ciclos. El espesor de estas películas ultradelgadas fue medido mediante diversas técnicas de caracterización como Elipsometría, Perfilometría y Microscopía de Fuerza Atómica. Los resultados obtenidos permitieron determinar con precisión la tasa de deposición por ciclo de ALD y de este modo optimizar los procesos para la obtención de las estructuras CDC.

- Se han fabricado láminas de alúmina nanoporosa mediante un proceso controlado de doble anodización electroquímica, las cuales presentan una estructura nanoporosa con elevada relación de aspecto, así como un alto nivel de auto-ordenamiento según un patrón hexagonal centrado. La longitud de poro obtenida fue 10 μm y el diámetro de poro 65 nm, aproximadamente. Utilizando dichas láminas como sustratos, se depositaron sobre ellas mediante la técnica ALD capas de materiales CDC, con espesores de 11.9, 10.2, y 23.7 nm respectivamente.

- Una vez depositadas las estructuras CDC empleando como patrones los sustratos de alúmina nanoporosa, se caracterizaron tanto morfológica como estructuralmente mediante técnicas de microscopía electrónica y de difracción de rayos X. Por una parte, se verificó la conformalidad de los depósitos realizados

mediante la técnica ALD y se constató la presencia de las estructuras CDC en el interior de los nanoporos, confirmando un elevado grado de control sobre el espesor y composición del material depositado a escala atómica. Por otra parte, se observó que las capas de alúmina depositadas mediante la técnica ALD tienen estructura amorfa, mientras que las capas de AZO se encuentran en una fase nanocristalina de tipo hexagonal.

- Por último, se realizaron contactos eléctricos entre las capas conductoras de las estructuras CDC de los dispositivos supercondensadores y se procedió a su caracterización eléctrica mediante la determinación del módulo de la impedancia y la fase en el rango de frecuencias desde 40 Hz hasta 110 MHz. Se comprobó cualitativamente y cuantitativamente el comportamiento del módulo de la impedancia y de la fase en función de la frecuencia de la corriente alterna de excitación, obteniéndose valores capacitivos para los supercondensadores fabricados del orden de los 200 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, en buen acuerdo con lo esperado a partir de las ecuaciones teóricas que tienen en cuenta la geometría de estos supercondensadores. Además, se realizaron medidas adicionales que proporcionan una estimación del valor de la corriente de fugas y del voltaje de ruptura de los dispositivos supercondensadores fabricados.

La potencial utilización de estos dispositivos supercondensadores para el almacenamiento de energía eléctrica reside en las ventajas que presentan en comparación con los sistemas existentes actualmente, entre las que destaca su mayor densidad de potencia de salida (10-1000 veces mayor), lo que les permite responder rápidamente ante demandas abruptas de energía. Sin embargo, éstos presentan una menor densidad de almacenamiento en comparación con otros dispositivos más convencionales como las baterías o los condensadores electrolíticos.

No obstante, para la aplicación práctica de estos dispositivos de almacenamiento de energía es necesario realizar una caracterización más completa de su comportamiento eléctrico que incluya la realización de un estudio de la durabilidad de los dispositivos al ser sometidos a procesos continuados de

ciclos de carga y descarga. Además, esto deberá completarse con un estudio que permita optimizar la capacidad de los dispositivos en función de las características morfológicas de los supercondensadores, tales como el espesor del material dieléctrico y del electrodo conductor inferior o la longitud de los poros de alúmina nanoporosa que sirven de plantilla para la fabricación de los dispositivos. Adicionalmente, se podrá intentar mejorar la capacidad de los supercondensadores electrostáticos mediante la utilización de otros materiales dieléctricos (HfO_2 , $\kappa=13-16$) e incluso de la utilización de nanolaminados compuestos de dos materiales dieléctricos diferentes ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\kappa=18$), todo ello tendrá como finalidad aumentar considerablemente la constante dieléctrica del medio aislante utilizado, así como de disminuir la corriente de fugas y aumentar si es posible el voltaje de ruptura de los dispositivos para el almacenamiento de energía eléctrica.

5. REFERENCIAS

- [1] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron, “Energy storage systems-Characteristics and comparisons”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, 1221, (2008).
- [2] L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss, C. L. Pint, “Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors”, *Scientific Reports*, vol. 3, 3020, (2013).
- [3] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C. S. Ozkan, “Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors”, *Scientific Reports*, vol. 4, 4452, (2014).
- [4] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices”, *Nature Materials*, vol. 4, 366, (2005).
- [5] P. Banerjee, I. Pérez, L. Henn-Lecordier, S. B. Lee, G. W. Rubloff, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices”, *Nature Nanotechnology*, vol. 4, 292, (2009).
- [6] L. C. Haspert, S. B. Lee, G.W. Rubloff, “Nanoengineering strategies for metal-insulator-metal electrostatic nanocapacitors”, *ACS Nano*, vol. 6, 3528, (2012).
- [7] I. Pérez, “Nanoporous AAO: A platform for regular heterogeneous nanostructures and energy storage devices”, Universidad de Maryland, Tesis doctoral, (2009).
- [8] S. A. Sherrill, P. Banerjee, G. W. Rubloff, S. B. Lee, “High to ultra-high power electrical energy storage”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, 20714, (2011).
- [9] H. Masuda, K. Fukuda, “Ordered metal nanohole arrays made by two-step replication of honey comb structures of anodic alumina”, *Science*, vol. 268, 1466, (1995).

- [10] S. A. Knaack, M. Redden, M. Onellion, "AAO nanopore arrays: a practical entre to nanostructures", *American Journal of Physics*, vol. 72, 856, (2004).
- [11] R. B. Wehrspohn, A. P. Li, K. Nielsch, F. Müller, W. Erfurth, U. Gösele, "Highly ordered alumina films: pore growth and applications" in "Oxide Films", The Electrochemical Society, 271, (2000).
- [12] G. Schmid, "Materials in nanoporous alumina", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, 1231, (2002).
- [13] E. C. Dickey, O. K. Varghese, K. G. Ong, D. Gong, C. A. Paulose, C. A. Grimes, "Room temperature ammonia and humidity sensing using highly ordered nanoporous alumina films", *Sensors*, vol. 2, 91, (2002).
- [14] K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, U. Gösele, "Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition", *Advanced Materials*, vol. 12, 582, (2000).
- [15] T. Suntola, J. Antson, Patent, No. 4 058430, (1977).
- [16] E. P. Gusev, C. Cabral, M. Copel, C. D'Emic, M. Gribelyuk, "Ultrathin HfO₂ films grown on silicon by Atomic Layer Deposition for advanced gate dielectrics applications", *Microelectronic Engineering*, vol. 69, 145, (2003).
- [17] S. W. Lee, O. S. Kwon, J. H. Han, C. S. Hwang, "Enhanced electrical properties of SrTiO₃ thin films by Atomic Layer Deposition at high temperature for dynamic random access memory applications", *Applied Physics Letters*, vol. 92, 222903, (2008).
- [18] J. Huang, X. Wang, Z. L. Wang, "Controlled replication of butterfly wings for achieving tunable photonic properties", *Nanoletters*, vol. 6, 2325, (2006).
- [19] J. R. Bakke, K. L. Pickrahn, T. P. Brennan, S. F. Bent, "Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by Atomic Layer Deposition", *Nanoscale*, vol. 3, 3482, (2011).

[20] George S. M., "Atomic Layer Deposition: An Overview", Chemical Reviews, 110, 111, (2010).

[21] J. W. Elam, D. Routkevitch, S. M. George, "Properties of ZnO/Al₂O₃ alloy films grown using Atomic Layer Deposition techniques", Journal of the Electrochemical Society, vol. 150, G339, (2003).

[22] J. W. Elam, D. Routkevitch, P. P. Mardilovich, S. M. George, "Conformal coating on ultrahigh aspect ratio nanopores of anodic alumina by Atomic Layer Deposition", Chemistry of Material, vol. 15, 3507, (2003).

[23] www.cambridgenanotech.com

[24] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, M. J. Pellin, "Zn nanotube based dye sensitized solar cells", Nanoletters, vol. 7, 2183, (2007).

[25] M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Łuka, T. Krajewski, M. Łukasiewicz, Ł. Wachnicki, A. Wachnicka, K. Kopalko, A. Sarem, B. Dalati, "ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition: A new material for transparent conductive oxide", Thin Solid Films, vol. 518, 1145, (2009).

[26] S. M. Peng, Y. K. Su, L. W. Ji, C. Z. Wu, W. B. Cheng, W. C. Chao, "ZnO nanobridge array UV photodetectors", The Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, 3204, (2010).

[27] Y. Geng, L. Guo, S. Xu, Q. Sun, S. Ding, H. Lu, D. Zhang, "Influence of Al doping on the properties of ZnO thin films grown by Atomic Layer Deposition", The Journal of Physical Chemistry, vol. 115, 12317, (2011).

[28] P. Banerjee, W. J. Lee, K. R. Bae, S. B. Lee, G. W. Rublof, "Structural, electrical, and optical properties of Atomic Layer Deposition Al-doped ZnO films", Journal of Applied Physics, vol. 108, 043504, (2010).

[29] L. Iglesias, V. Vega, J. García, V. M. Prida, B. Hernando, "Atomic layer deposited electrostatic nanocapacitors on nanoporous alumina templates for energy harvesting applications" (**en preparación**).

[30] L. J. Li, B. Zhu, S. J. Ding, H. L. Lu, Q. Q. Sun, A. Jiang, D. W. Zhang, C. Zhu, "Three-dimensional AlZnO/Al₂O₃/AlZnO nanocapacitor arrays on Si substrate for energy storage", *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, 544, (2012).

[31] Warren B. E., "X-Ray Diffraction", Ed. Addison-Wesley, ISBN: 0-201-08524-0, (1969).

6. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

6.1. Caracterización estructural de las capas CDC del dispositivo supercondensador mediante difracción de rayos X

Con el objetivo de verificar la existencia de óxido de zinc dopado con aluminio en la muestra que constituye el núcleo del dispositivo supercondensador y estudiar su posible estructura cristalina, se realizó un estudio de la estructura de la muestra mediante análisis por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). El difractograma de rayos X obtenido al analizar la superficie del material que define uno de los supercondensadores fabricados, muestra la presencia tanto de ZnO como del aluminio correspondiente al propio sustrato de partida, a partir del cual se han fabricado las láminas nanoporosas de alúmina y sobre el que posteriormente se han depositado las capas ultradelgadas de AZO y Al_2O_3 . La correspondencia entre la medida y los picos del óxido de zinc y del aluminio se puede observar en la [Figura 34](#), donde se evidencia la estructura hexagonal del óxido de zinc dopado con aluminio. Sin embargo, no se observan en el difractograma picos correspondientes a la alúmina bien sea perteneciente a la propia membrana nanoporosa o a la depositada mediante la técnica ALD, lo que se debe a su carácter amorfo carente por tanto de orden cristalino.

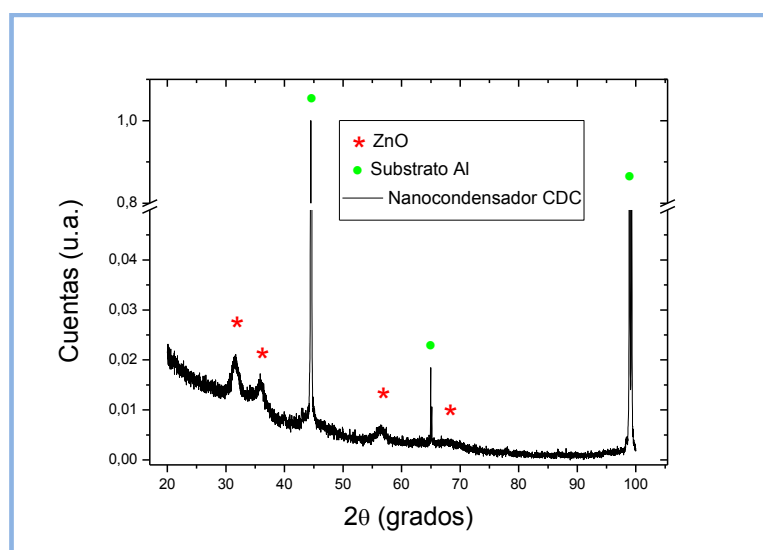


Figura 34. Difractograma de rayos X obtenido de la superficie de un supercondensador fabricado sobre un sustrato nanoestructurado. Se puede ver la identificación de los picos correspondientes al ZnO (*) y al sustrato de Aluminio(■)

Además, la anchura angular de los picos correspondientes al óxido de zinc depositado mediante la técnica ALD evidencia una posible estructura nanocristalina de dicho material, ya observada en la [Figura 27](#). Para confirmarlo, a partir del difractograma de rayos X se puede estimar el tamaño de grano cristalino del ZnO. Para ello se utiliza el ancho del pico de difracción como una medida de las dimensiones promedio de los nanocristales. La relación se conoce como la fórmula de Scherrer y asume que todas las partículas tienen el mismo tamaño y forma esférica:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad \rightarrow \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde t es el espesor de la partícula en la dirección perpendicular al plano que origina el pico de difracción, B es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes (anchura a media altura, FWHM), λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es la posición angular del máximo del pico que se esté midiendo y el parámetro k toma en la mayor parte de los casos el valor de 0.9.

Tomando la anchura a media altura y la ubicación angular de los tres picos mejor definidos correspondientes al ZnO, se obtienen tres posibles valores para el tamaño de los nanocristales del óxido de zinc. El valor promedio con su respectiva desviación estadística es de **5.6 ± 0.6 nm**, en buen acuerdo con el tamaño de los nanocristales observados mediante TEM en la [Figura 27](#) [31].