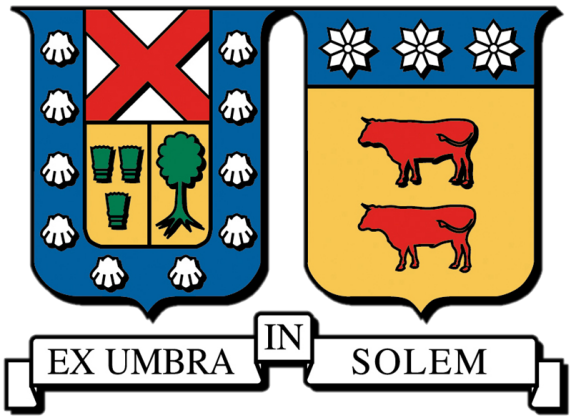
Universidad Técnica Federico Santa María

Departamento de Física

Valparaíso - Chile



Estudio de películas delgadas de óxidos de níquel y cobre como capas transportadoras de huecos para celdas solares de perovskita

Benjamín Atala Niedmann

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN FÍSICA

PROFESORA GUÍA:	**Dra. Valeria Del Campo**
COMITÉ DE TESIS:	**Dr. Ricardo Henríquez**
	Dr. Tomás Corrales

CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Estudio de películas delgadas de óxidos de níquel y cobre como capas transportadoras de huecos para celdas solares de perovskita

Nombre del candidato(a): Benjamín Atala Niedmann

Carrera / Grado: Licenciatura en física

Campus: Casa Central, Valparaíso **Departamento:** Física

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, _____Valeria del Campo Sfeir_____, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por **(marcar una opción)**:

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 04/09/2026 **Firma:** _____

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 04/09/2026 **Firma:** _____

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Borta bra, men hemma bäst.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me acompañaron durante este proceso. Sin su apoyo esta tesis no habría sido posible. Las risas nunca faltaron.

A mi familia, gracias por su apoyo incondicional y por hacer que el sueño de dedicarme a la ciencia se sienta alcanzable. Gracias por sostenerme en los momentos difíciles y por celebrar conmigo cada pequeño avance.

A Javiera Martínez y a Tamara Beltrán, gracias por estar conmigo desde el inicio de este trabajo. Por escucharme, aconsejarme y recordarme que no era el fin del mundo cada vez que quería mandar todo a la punta del cerro.

Quiero agradecer también a Fernando Álvarez, Leonardo Vergara, María Benavides, Paola Sánchez, Patricia Martínez, Gabriel Aguilar, Benjamín Schleyer y Martín Chavarría por su ayuda con el uso de distintos equipos, por sus ideas y por aportar nuevas perspectivas para enfrentar los problemas que surgieron en el camino. A Rolando Esparza y Francisco Álamos, gracias por su paciencia, disposición y ayuda, sin ustedes, más de un equipo habría terminado roto sin solución.

A mis profesores, gracias por darme la oportunidad de trabajar con ustedes, por su confianza, paciencia y guía durante toda mi licenciatura. Gracias por recibirme con mis mil y un preguntas, incluso cuando iba a molestarlos más de una vez al día.

Finalmente, agradezco al Proyecto FONDECYT 1251918, titulado “Graphene as Transparent Conductive Electrode for Silicon Heterojunction Solar Cells” y al proyecto ANID/ SERC Chile/CIN250043 “Solar Energy Research Center (SERC-Chile)”.

Resumen

Las celdas solares de perovskita han surgido como una tecnología fotovoltaica prometedora debido al rápido aumento de su eficiencia y a su potencial de fabricación mediante procesos de bajo costo. Un componente clave es la capa transportadora de huecos, que favorece la extracción selectiva de carga, reduce la recombinación y contribuye a la estabilidad del dispositivo. Debido al costo y la limitada estabilidad de las capas orgánicas convencionales, óxidos metálicos como NiO_x y CuO_x han sido propuestos como alternativas inorgánicas. NiO_x destaca por su transparencia, alineamiento energético y estabilidad, mientras que los óxidos de cobre son compatibles con técnicas escalables y presentan especial interés para Chile, por su elevado recurso solar y producción de cobre.

En este trabajo se sintetizaron y compararon películas delgadas de NiO_x y CuO_x sobre vidrio/ITO, para evaluar su potencial como capas transportadoras de huecos en celdas solares de perovskita invertidas. Las películas precursoras de Ni y Cu fueron depositadas mediante evaporación térmica, evaporación con calentamiento del sustrato y sputtering, con espesores nominales entre 1,5 y 30 nm, y posteriormente sometidas a oxidación térmica. Se estudió el efecto del método de deposición y el espesor sobre sus propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas.

Para películas de CuO_x de 30 nm, el sputtering produjo la mayor transmitancia media entre 400 y 800 nm, con un 74,1 %, frente a valores entre 49,2 % y 59,3 % obtenidos mediante evaporación térmica. Los sistemas vidrio/ITO/CuO_x de 10–30 nm presentaron resistencias de hoja entre 9,78 y 20,54 Ω/□, mientras que los sistemas vidrio/ITO/NiO_x mostraron una mayor dispersión. La caracterización morfológica mostró rugosidades RMS inferiores a 2,6 nm, con valores mínimos de 1,043 nm para NiO_x y 0,606 nm para CuO_x. En general, las películas de CuO_x presentaron un comportamiento más consistente, mientras que la síntesis de NiO_x mostró mayor sensibilidad a las condiciones experimentales. Estos resultados proporcionan una base para la optimización e integración futura de ambos materiales en dispositivos fotovoltaicos.

Abstract

Perovskite solar cells have emerged as a promising photovoltaic technology due to the rapid increase in their efficiency and their potential for low-cost manufacturing. A key component is the hole transport layer, which promotes selective charge extraction, reduces recombination, and contributes to device stability. Owing to the cost and limited stability of conventional organic layers, metal oxides such as NiO_x and CuO_x have been proposed as inorganic alternatives. NiO_x stands out for its transparency, favorable energy-level alignment, and stability, while copper oxides are compatible with scalable fabrication techniques and are of particular interest to Chile because of its high solar resource and copper production.

In this work, thin films of NiO_x and CuO_x were synthesized and compared on glass/ITO substrates to evaluate their potential as hole transport layers in inverted perovskite solar cells. Ni and Cu precursor films were deposited by thermal evaporation, thermal evaporation with substrate heating, and sputtering, using nominal thicknesses between 1.5 and 30 nm, and were subsequently subjected to thermal oxidation. The effects of the deposition method and film thickness on their optical, electrical, and morphological properties were investigated.

For 30 nm CuO_x films, sputtering produced the highest average transmittance between 400 and 800 nm, reaching 74.1%, compared with values between 49.2% and 59.3% obtained by thermal evaporation. Glass/ITO/CuO_x systems with thicknesses of 10–30 nm exhibited sheet resistances between 9.78 and 20.54 Ω/□, whereas glass/ITO/NiO_x systems showed greater dispersion. Morphological characterization revealed RMS roughness values below 2.6 nm, with minimum values of 1.043 nm for NiO_x and 0.606 nm for CuO_x. Overall, the CuO_x films showed more consistent behavior, while NiO_x synthesis was more sensitive to the experimental conditions. These results provide a basis for the future optimization and integration of both materials into photovoltaic devices.

Índice general

1. Introducción 1

1.1 Antecedentes 2

1.1.1 Celdas solares de perovskita 2
1.1.2 Arquitecturas de Celdas Solares de Perovskita 3
1.1.3 Capa Transportadora de Huecos 5
1.1.4 Capa Transportadora de Huecos basadas en óxidos metálicos 7
1.1.5 Óxidos de níquel 7
1.1.6 Óxidos de cobre 8

2 Estado del Arte 9

2.1 Oxidación térmica y control de fase en películas delgadas. 9

2.2 Propiedades estructurales y morfológicas 11

2.3 Propiedades ópticas 17

2.4 Propiedades eléctricas 19

3 Relevancia del proyecto 21

3.1 Objetivo General 21

3.2 Objetivos específicos 21

4 Metodología 22

4.1 Síntesis 22

4.1.1 Evaporación Térmica 22
4.1.2 Sputtering. 24
4.1.3 Oxidación térmica 25

4.2 Caracterización 26

4.2.1 Espectroscopía Raman 26
4.2.2 Transmitancia. 27
4.2.3 Efecto Hall y método Van der Pauw 28
4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido 29
4.2.5 Microscopía de Fuerza Atómica y Kelvin Probe Force Microscopy 30

5 Resultados y análisis 33

5.1 Muestras de Ni/NiOx 33

5.1.1 Identificación de fases mediante espectroscopía Raman 34
5.1.2 Propiedades ópticas 36
5.1.3 Propiedades eléctricas efectivas 39
5.1.4 Caracterización morfológica mediante SEM 43
5.1.5 Caracterización morfológica mediante AFM/KPFM 44

5.2 Muestras de Cu/CuO_x 50

5.2.1 Identificación de fases mediante espectroscopía Raman 50
5.2.2 Propiedades ópticas 52
5.2.3 Propiedades eléctricas efectivas 54
5.2.4 Caracterización morfológica mediante SEM 57
5.2.5 Caracterización morfológica mediante AFM/KPFM 60

6 Conclusiones y Trabajo futuro 64

Bibliografía 67

Anexo A. Análisis del sustrato de ITO 70
A.1 Limpieza del sustrato de ITO 70
A.2 Identificación de fases mediante espectroscopía Raman 72
A.3 Propiedades ópticas 73
A.4 Propiedades eléctricas 74
A.5 Caracterización morfológica mediante SEM 75
A.6 Caracterización morfológica mediante AFM/KPFM 76

Índice de figuras

Figura 1: Esquema de estructura ABX_3. Donde (a) corresponde a la restructura de una perovskita ABX_3 y (b) muestra la celda unitaria un perovskita de $CH_3NH_3PbI_3$ como ejemplo. Adaptado de Park et al. 3

Figura 2: Representación esquemática de una celda solar de perovskita planar invertida p-i-n. La luz ingresa a través del vidrio y el TCO, atraviesa la HTL y llega a la capa activa de perovskita. Cabe recalcar que el esquema no está a escala. 4

Figura 3: Niveles energéticos representativos de materiales transportadores de huecos, perovskitas y capas transportadoras de electrones en PSCs invertidas. La alineación entre la banda de valencia de la HTL y la perovskita favorece la extracción de huecos, mientras que la desalineación de la banda de conducción contribuye al bloqueo de electrones. Extraído de Ma et al. 6

Figura 4: Diagrama experimental de formación de fases durante la oxidación de películas policristalinas de Cu en función de la temperatura y presión de O_2. La figura muestra que la oxidación de Cu puede conducir a Cu_2O, CuO o mezclas de fases dependiendo de las condiciones del tratamiento. Adaptado de Maack y Nilius..... 10

Figura 5: Espectro Raman reportado para películas delgadas de NiO preparadas mediante sputtering RF. Las bandas observadas entregan una referencia para identificar señales compatibles con óxidos de níquel en películas oxidadas térmicamente. Adaptado de Usha et al. 12

Figura 6: Espectros Raman experimentales de Cu_2O, CuO y Cu_4O_3, junto con las frecuencias calculadas de los modos Raman activos indicadas mediante barras verticales. Esta comparación entrega una referencia para distinguir fases de óxido de cobre en películas oxidadas térmicamente. Adaptado de Debbichi et al 13

Figura 7: Espectros Raman de películas de óxido de cobre sobre vidrio sintetizadas mediante oxidación térmica de Cu metálico a distintas temperaturas, preparado por (a) sputtering y (b) evaporación en vacío. La figura evidencia el efecto de la temperatura y del método de deposición inicial sobre la formación de fases CuO_x. Adaptado de Mahana et al..... 14

Figura 8: Imágenes SEM de películas de NiO_x depositadas por sputtering a 3.5 Pa con distintos espesores: (a) 20 nm, (b) 50 nm, (c) 70 nm, (d) 100 nm, (e) 150 nm y (f) 250 nm. El aumento del espesor modifica la morfología superficial y el tamaño de grano de la película. Adaptado de Islam et al..... 15

Figura 9: Imágenes AFM de (a) vidrio/ITO y películas ITO/Cu_Oxd obtenidas a partir de espesores iniciales de Cu de (b) 1 nm, (c) 5 nm y (d) 15 nm. El área de barrido fue de 20 mm × 20 mm y las líneas verdes indican los perfiles de sección transversal. La figura evidencia el efecto del espesor inicial sobre la morfología superficial del Cu oxidado. Adaptado de Kumar et al. 15

Figura 10: Imágenes de topografía (a–d) y mapas KPFM de CPD (e–h) para muestras control y muestras con Cu de 3 nm antes y después de annealing a 100 °C, junto con un esquema del mecanismo de reacción térmica Cu/perovskita. La comparación muestra cómo KPFM permite relacionar cambios morfológicos con variaciones locales de potencial superficial. Adaptado de Lim et al 16

Figura 11: Espectros de (a) transmitancia y (b) gráfico de Tauc de películas delgadas de óxido de níquel depositadas bajo distintas condiciones de oxígeno. La comparación muestra

cómo la atmósfera de crecimiento modifica la respuesta óptica y la estimación del bandgap óptico, evidenciando la sensibilidad de NiO_x al grado de oxidación. Adaptado de Pham et al 17

Figura 12: Espectros de transmitancia y absorción de películas de Cu oxidado térmicamente sobre ITO para distintos espesores iniciales de Cu. La disminución de transmitancia y el aumento de absorción con el espesor muestran el compromiso entre cobertura y pérdidas ópticas. Adaptado de Kumar et al 18

Figura 13: Cámara de evaporación térmica utilizada para la deposición de películas delgadas. Se indican los principales componentes del sistema: (a) cámara de vacío, (b) medidor de presión, (c) bomba turbomolecular y (d) canastillo de tungsteno..... 23

Figura 14: Representación gráfica del sistema de Sputtering, ingresa gas de Ar, este se ioniza dentro de la cámara y son los iones de Ar^+ los que "arrancan" átomos de la superficie del target metálico y estos se van depositando sobre la superficie del sustrato 24

Figura 15: Vista superior del sistema Raman utilizado para la caracterización de las películas delgadas. Se indican los principales componentes del sistema: (a) Laser de 532nm, (b) microscopio óptico Leica DM2500M y (c) espectrómetro. 27

Figura 16: Sistema Ecopia HMS-3000 utilizado para mediciones de efecto Hall y geometría Van der Pauw..... 29

Figura 17: Esquema de funcionamiento de las mediciones AFM/KPFM. La señal topográfica se obtiene mediante la respuesta mecánica del cantiléver y el sistema óptico de detección, mientras que la señal KPFM se obtiene a partir de la compensación electrostática entre la punta conductiva y la superficie de la muestra. 31

Figura 18: Comparación visual de películas de NiO_x de 20 nm depositadas sobre vidrio/ITO y sometidas al mismo tratamiento térmico de oxidación. Las muestras fueron fabricadas mediante (a) sputtering y (b) evaporación térmica, evidenciando diferencias macroscópicas asociadas al método de síntesis. 33

Figura 19: Espectros Raman de una película de Ni de 30 nm depositada por evaporación térmica sobre vidrio/ITO, antes y después del tratamiento térmico de oxidación..... 34

Figura 20: Espectros Raman de películas de NiO_x fabricadas mediante sputtering con distintos espesores nominales y sometidas al mismo tratamiento térmico de oxidación..... 35

Figura 21: Espectros Raman de películas de NiO_x de 20 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y posteriormente oxidadas térmicamente..... 36

Figura 22: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para una película de Ni antes y después del tratamiento térmico de oxidación. 37

Figura 23: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para películas de NiO_x fabricadas mediante sputtering con distintos espesores nominales. 38

Figura 24: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para películas de NiO_x de 20 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. 39

Figura 25: (a) Resistencia de hoja y (b) resistividad efectiva en función del espesor nominal para películas de NiO_x/ITO fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. 40

FIGURA 26: ESQUEMA ILUSTRATIVO DE POSIBLES RUTAS DE CONDUCCIÓN ELÉCTRICA DURANTE LAS MEDICIONES DE EFECTO HALL EN PELÍCULAS ULTRADELGADAS DEPOSITADAS SOBRE ITO. DEBIDO A LA ALTA CONDUCTIVIDAD DEL SUSTRATO, LA RESPUESTA MEDIDA PUEDE ESTAR DOMINADA POR EL ITO.42

FIGURA 27: IMÁGENES SEM DE UNA PELÍCULA DE NI DE 30 NM FABRICADA MEDIANTE SPUTTERING, A) ANTES Y B) DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE OXIDACIÓN. 43

FIGURA 28: IMÁGENES SEM DE PELÍCULAS DE NiO_x FABRICADAS MEDIANTE SPUTTERING CON DISTINTOS ESPESORES NOMINALES: (A) 10 NM, (B) 20 NM Y (C) 30 NM. 44

FIGURA 29: IMÁGENES AFM DE PELÍCULAS DE NiO_x DE 30 NM FABRICADAS MEDIANTE DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS: (A) SPUTTERING, (B) EVAPORACIÓN TÉRMICA Y (C) EVAPORACIÓN TÉRMICA CON TEMPERATURA DE SUSTRATO. 45

FIGURA 30: PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN FUNCIÓN DE LA RUGOSIDAD RMS (RQ) PARA PELÍCULAS DE NiO_x CON UN ESPESOR NOMINAL DE 30 NM: (A) RESISTENCIA DE HOJA RS, (B) RESISTIVIDAD ELÉCTRICA P, (C) MOVILIDAD DE LOS PORTADORES M Y (D) CONCENTRACIÓN ABSOLUTA DE PORTADORES | N |. LOS COLORES Y SÍMBOLOS IDENTIFICAN EL MÉTODO DE DEPOSICIÓN: EVAPORACIÓN TÉRMICA (PVD), EVAPORACIÓN TÉRMICA CON CALENTAMIENTO DEL SUSTRATO (PVD TEMP) Y SPUTTERING (SPU). 46

FIGURA 31: COMPARACIÓN ENTRE TOPOGRAFÍA AFM Y MAPAS KPFM DE PELÍCULAS DE NiO_x DE 30 NM FABRICADAS MEDIANTE DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS. LOS PANELES (A–C) CORRESPONDEN A TOPOGRAFÍA AFM Y LOS PANELES (D–F) A MAPAS DE $\Delta\Phi$ RESPECTO AL SUSTRATO DE ITO. 47

FIGURA 32: DISTRIBUCIONES DE $\Delta\Phi$ RESPECTO AL ITO PARA PELÍCULAS DE NiO_x DE 30 NM FABRICADAS MEDIANTE (A) SPUTTERING, (B) EVAPORACIÓN TÉRMICA Y (C) EVAPORACIÓN TÉRMICA CON TEMPERATURA DE SUSTRATO. 48

FIGURA 33: ESPECTROS RAMAN DE UNA PELÍCULA DE CU DE 20 NM DEPOSITADA POR EVAPORACIÓN TÉRMICA SOBRE VIDRIO/ITO, ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE OXIDACIÓN. 50

FIGURA 34: ESPECTROS RAMAN DE PELÍCULAS DE CuO_x FABRICADAS MEDIANTE EVAPORACIÓN TÉRMICA CON DISTINTOS ESPESORES NOMINALES Y SOMETIDAS AL MISMO TRATAMIENTO TÉRMICO DE OXIDACIÓN. . 51

FIGURA 35: ESPECTROS RAMAN DE PELÍCULAS DE CuO_x DE 30 NM FABRICADAS MEDIANTE DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS. 52

FIGURA 36: ESPECTROS DE (A) TRANSMITANCIA Y (B) ABSORBANCIA CALCULADA PARA UNA PELÍCULA DE 20 NM DE CU FABRICADA POR EVAPORACIÓN TÉRMICA ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE OXIDACIÓN. 53

FIGURA 37: ESPECTROS DE (A) TRANSMITANCIA Y (B) ABSORBANCIA CALCULADA DE PELÍCULAS DE CuO_x FABRICADAS MEDIANTE EVAPORACIÓN TÉRMICA CON DISTINTOS ESPESORES NOMINALES. 53

FIGURA 38: ESPECTROS DE (A) TRANSMITANCIA Y (B) ABSORBANCIA CALCULADA DE PELÍCULAS DE CuO_x DE 30 NM FABRICADAS MEDIANTE DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS 54

FIGURA 39: (A) RESISTENCIA DE HOJA Y (B) RESISTIVIDAD EFECTIVA EN FUNCIÓN DEL ESPESOR NOMINAL PARA PELÍCULAS DE CuO_x/ITO FABRICADAS MEDIANTE DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS. 55

FIGURA 40: IMÁGENES SEM DE UNA PELÍCULA DE CU A) ANTES Y B) DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE OXIDACIÓN. 57

FIGURA 41: IMÁGENES SEM DE PELÍCULAS DE CuO_x CON DISTINTOS ESPESORES NOMINALES, FABRICADAS BAJO CONDICIONES EQUIVALENTES DE OXIDACIÓN TÉRMICA A) 10 NM, B) 20NM Y C) 30NM. 58

Figura 42: Imágenes SEM de películas de CuO_x fabricadas mediante distintos métodos de síntesis a) Sputtering, b) Evaporación Térmica y c) Evaporación térmica con temperatura de sustrato. 58

Figura 43: Imagen SEM de una muestra de CuO_x/ITO después de mediciones eléctricas. Se observan marcas superficiales compatibles con el contacto mecánico de las puntas utilizadas durante la caracterización eléctrica. 59

Figura 44: Imágenes AFM de películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis: (a) sputtering, (b) evaporación térmica y (c) evaporación térmica con temperatura de sustrato. 60

Figura 45: Propiedades eléctricas en función de la rugosidad RMS (R_Q) para películas de CuO_x con un espesor nominal de 30 nm: (a) resistencia de hoja R_S, (b) resistividad eléctrica p, (c) movilidad de los portadores m y (d) concentración absoluta de portadores $|n|$. Los colores y símbolos identifican el método de deposición: evaporación térmica (PVD), evaporación térmica con calentamiento del sustrato (PVD Temp) y sputtering (SPU). 61

Figura 46: Comparación entre topografía AFM y mapas KPFM de películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Los paneles (a–c) corresponden a topografía AFM y los paneles (d–f) a mapas de $\Delta\Phi$ respecto al sustrato de ITO. 62

Figura 47: Distribuciones de $\Delta\Phi$ respecto al ITO para películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis a) sputtering, b) evaporación térmica y c) evaporación térmica con temperatura de sustrato. 63

Figura 48: Comparación del ángulo de contacto de un sustrato de vidrio/ITO (a) antes y (b) después del tratamiento de limpieza superficial. 71

Figura 49: Espectros Raman del sustrato de vidrio/ITO antes y después del tratamiento térmico. Se incluyen líneas de referencia asociadas a señales características del ITO.. 72

Figura 50: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para un sustrato de vidrio/ITO antes y después del tratamiento térmico. 73

Figura 51: Imágenes SEM de un sustrato de vidrio/ITO (a) antes y (b) después del tratamiento térmico a 410 °C. Las imágenes fueron obtenidas con una magnificación de 1000×. 75

Figura 52: Imágenes (a – d) AFM de topografía de un sustrato de vidrio/ITO en distintas regiones de la muestra y (e –f) sus correspondientes mapas KPFM de potencial de contacto. 76

Figura 53: Distribuciones de potencial de contacto obtenidas mediante KPFM para distintas regiones de un sustrato de vidrio/ITO sin tratamiento térmico. 77

Figura 54: Imágenes (a-d) de morfología por AFM de un sustrato de Vidrio/ITO después de tratamiento térmico en distintas posiciones de la muestra y (e-h) sus correspondientes imágenes de potencial de contacto. 78

Figura 55: Distribuciones de potencial de contacto obtenidas mediante KPFM para distintas regiones de un sustrato de vidrio/ITO después del tratamiento térmico a 410 °C. 78

Índice de tablas

Tabla 1: Resistencia serie (R_S) y resistencia shunt (R_{SH}) reportadas para PSCs invertidas con películas de NiO_x depositadas por sputtering bajo distintas presiones de Ar. Adaptado de Islam et al. 19

Tabla 2: Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de NiO_x depositadas bajo distintas fracciones de oxígeno. Adaptado de Pham et al. 20

Tabla 3: Propiedades eléctricas reportadas para películas basadas en CuO_x. 20

Tabla 4: Propiedades eléctricas de las películas de NiO_x fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y del sustrato de ITO utilizado como referencia. 41

Tabla 5: Rugosidad RMS obtenida mediante AFM para películas de NiO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. 45

Tabla 6: Valores medios de VCPD y $\Delta\Phi$ obtenidos mediante KPFM para películas de NiO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. 48

Tabla 7: Propiedades eléctricas de las películas de CuO_x fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y del sustrato de ITO utilizado como referencia. 56

Tabla 8: Rugosidad RMS obtenida mediante AFM para películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. 60

Tabla 9: Valores medios de VCPD y $\Delta\Phi$ obtenidos mediante KPFM para películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. 63

Tabla 10: Propiedades eléctricas efectivas del sustrato de vidrio/ITO antes y después del tratamiento térmico a 410 °C. 74

1. Introducción

En las últimas décadas, la transición energética se ha consolidado como uno de los principales desafíos tecnológicos, económicos y ambientales a nivel global [1]. En este contexto, la energía solar fotovoltaica ha adquirido un rol central debido a su disponibilidad, modularidad y potencial para contribuir a la reducción del uso de combustibles fósiles. Este desarrollo se ha visto favorecido por la disminución sostenida de costos, el escalamiento industrial de las tecnologías fotovoltaicas y la creciente demanda por fuentes de generación eléctrica bajas en emisiones [1].

Chile presenta condiciones excepcionales para el aprovechamiento y desarrollo de tecnologías solares debido a su alto recurso solar, particularmente en la zona norte del país [2]. Esta relevancia también se observa en la matriz eléctrica nacional: de acuerdo con el Coordinador Eléctrico Nacional, durante marzo de 2026 la generación solar alcanzó 2118,2 GWh, correspondiente al 28,5 % de la generación total del sistema eléctrico nacional [3]. Estas cifras reflejan el avance sostenido de la energía solar en Chile y motivan la necesidad de continuar desarrollando capacidades científicas y tecnológicas orientadas a mejorar materiales y dispositivos fotovoltaicos avanzados.

Entre las distintas tecnologías fotovoltaicas emergentes, las celdas solares de perovskita han despertado un creciente interés debido al rápido incremento de su eficiencia de conversión y a su compatibilidad con métodos de fabricación potencialmente escalables y de bajo costo [4], [5], [6]. Sin embargo, el desempeño de estos dispositivos no depende únicamente de la capa absorbente, sino también de las capas selectivas de transporte de carga y de la calidad de las interfaces presentes en la arquitectura del dispositivo [7], [8].

En particular, la capa transportadora de huecos cumple un rol clave en la extracción selectiva de portadores positivos, el bloqueo de electrones y la reducción de pérdidas por recombinación interfacial [9]. En celdas solares de perovskita invertidas, los óxidos metálicos han surgido como materiales prometedores para esta función debido a su

estabilidad química, transparencia óptica, posibilidad de transporte tipo p y compatibilidad con técnicas de deposición de películas delgadas [8], [10], [11].

En este trabajo se estudia la síntesis y caracterización de películas delgadas de óxidos de níquel (NiO_x) y cobre (CuO_x), con el objetivo de evaluar su potencial aplicación como capas transportadoras de huecos en celdas solares de perovskita invertidas. Para ello, se depositaron películas metálicas mediante evaporación térmica y *sputtering*, seguidas de procesos de oxidación térmica. Posteriormente, las muestras fueron caracterizadas mediante técnicas ópticas, eléctricas, morfológicas y electrónicas, con el fin de relacionar las condiciones de síntesis con las propiedades relevantes para su eventual integración en dispositivos fotovoltaicos.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita (PSCs, *Perovskite Solar Cells*), corresponden a una familia de dispositivos fotovoltaicos basados en materiales con estructura cristalina del tipo ABX_3. Entre las perovskitas más comunes tenemos a los híbridos de haluros metálicos, en las cuales el sitio A suele estar ocupado por cationes orgánicos o inorgánicos como metilamonio (MA), formamidinio (FA), el sitio B por un catión metálico comúnmente Pb^{2+} o Sn^{2+}, y el sitio X por un haluro como I^-, Br^- o Cl^- [12], [13].

Esta estructura permite una alta flexibilidad composicional, lo que facilita modificar sus propiedades ópticas y electrónicas relevantes para aplicaciones fotovoltaicas, tales como la absorbancia óptica, transporte de carga y el ancho del *band gap* [7]. En la **Figura 1** se muestra una representación esquemática de la estructura cristalina tipo ABX_3, junto con un ejemplo de perovskita híbrida de haluro metálico.

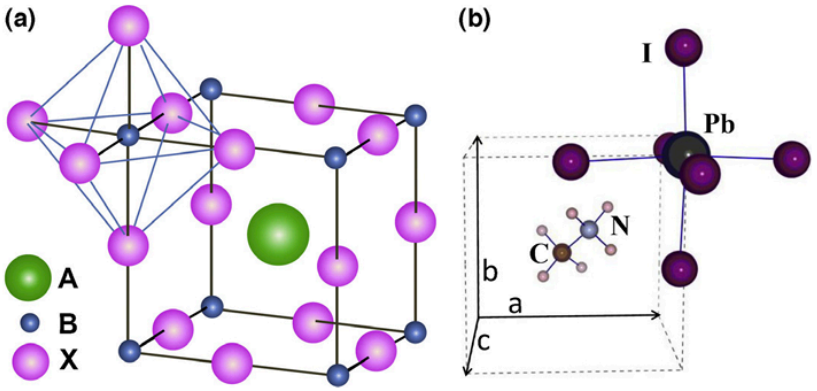


Figura 1: Esquema de estructura ABX_3. Donde (a) corresponde a la restructura de una perovskita ABX_3 y (b) muestra la celda unitaria un perovskita de $CH_3NH_3PbI_3$ como ejemplo. Adaptado de Park et al. [8]

Desde el punto de vista de funcionamiento, la perovskita actúa como capa fotoactiva: absorbe fotones, genera pares electrón-hueco y permite el transporte de carga hacia capas selectivas. El creciente interés en las PSCs se debe a una combinación de características favorables como buenas propiedades optoelectrónicas, entre ellas un alto coeficiente de absorción óptica, larga longitudes de difusión de portadores y transporte ambipolar de carga [7], [12].

Aun así, la eficiencia de una PSC no depende únicamente del material absorbente, sino también de la arquitectura del dispositivo, de las capas transportadoras y de las interfaces que se forman entre ellas [14], [15].

1.1.2 Arquitecturas de Celdas Solares de Perovskita

Las PSCs se construyen típicamente como dispositivos multicapa, donde la perovskita se ubica entre dos capas selectivas de transporte: una capa transportadora de electrones (ETL, *Electron Transport Layer*) y una capa transportadora de huecos (HTL, *Hole Transport Layer*). Estas capas son las responsables de extraer selectivamente los portadores de carga generados hacia los electrodos correspondientes, reduciendo pérdidas asociadas a recombinación [14], [15].

De acuerdo con el orden en que se depositan las capas, las PSCs pueden clasificarse en arquitecturas convencionales n-i-p e invertidas p-i-n. La arquitectura convencional, la luz ingresa a través de un electrodo conductor transparente (TCO, *Transparent Conductive Oxide*), usualmente óxido de indio y estaño (ITO, *Indium Tin oxide*), o dióxido de estaño dopado con fluor (FTO, *fluorine-doped tin oxide*) seguido por una ETL hasta alcanzar la perovskita, tras la cual se encuentra la HTL y por último el electrodo metálico. En cambio, una arquitectura invertida la secuencia se invierte, la HTL se deposita sobre el TCO, seguido por la perovskita, la ETL y electrodo basal [15], [16]. Un ejemplo de arquitectura planar invertida p-i-n se presenta en la **Figura 2**.

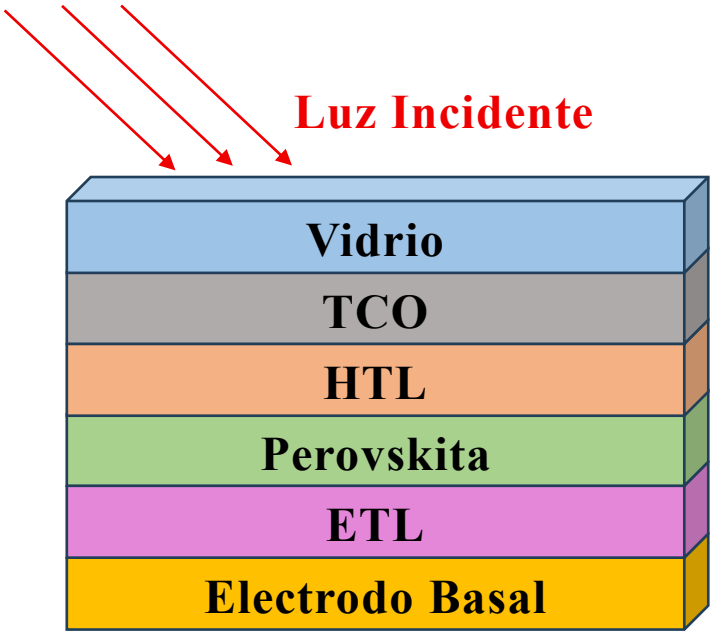


Figura 2: Representación esquemática de una celda solar de perovskita planar invertida p-i-n. La luz ingresa a través del vidrio y el TCO, atraviesa la HTL y llega a la capa activa de perovskita. Cabe recalcar que el esquema no está a escala.

La arquitectura invertida p-i-n ha recibido especial atención debido a su compatibilidad con procesos a baja temperatura, su menor histéresis en las curvas corriente-voltaje y su potencial aumento en la estabilidad operacional del dispositivo [15], [16]. En esta configuración nos parece particularmente relevante para el estudio de materiales semiconductores tipo p, ya que la HTL se encuentra en la parte frontal y en contacto directo con la TCO y con la capa de perovskita.

En este trabajo se considera la arquitectura p-i-n como referencia conceptual, ya que permite evaluar películas delgadas de óxidos metálicos tipo p, como los óxidos de níquel y cobre, como posibles HTLs. Aunque la fabricación de dispositivos completos no constituye el objetivo central de esta tesis, el análisis de las propiedades físicas de estas películas permite evaluar su compatibilidad con los requisitos general de una HTL en PSCs invertidas.

1.1.3 Capa Transportadora de Huecos

La capa transportadora de huecos permite la extracción de huecos desde la perovskita, mientras actúa como barrera de electrones en la dirección opuesta. Esta selectividad reduce la recombinación interfacial y favorece una mayor eficiencia de colección de carga, contribuyendo a mejorar parámetros fotovoltaicos como el voltaje de circuito abierto, densidad de corriente y el factor de llenado [14], [17].

Desde el punto de vista energético, una HTL adecuada debe presentar una banda de valencia compatible con la banda de valencia de la perovskita, de modo de que la extracción de huecos ocurra con una barrera energética mínima. Al mismo tiempo su banda de conducción debe encontrarse suficientemente desplazada respecto a la perovskita para bloquear el transporte de electrones [10], [17]. Esto se muestra de mejor claridad en la **Figura 3**.

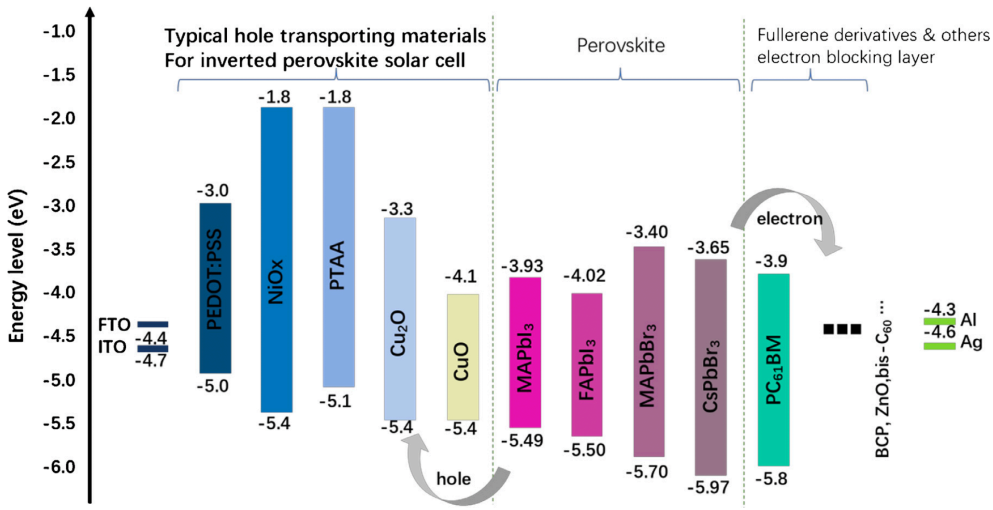


Figura 3: Niveles energéticos representativos de materiales transportadores de huecos, perovskitas y capas transportadoras de electrones en PSCs invertidas. La alineación entre la banda de valencia de la HTL y la perovskita favorece la extracción de huecos, mientras que la desalineación de la banda de conducción contribuye al bloqueo de electrones. Extraído de Ma et al.[10]

Además de la alineación energética, la HTL debe presentar alta transmitancia óptica, especialmente en arquitectura p-i-n, donde la luz atraviesa la HTL antes de alcanzar la perovskita. También debe poseer una movilidad y conductividad de huecos suficiente para evitar pérdidas resistivas, buena cobertura superficial para evitar contactos directos entre la perovskita y el electrodo, y estabilidad química frente a humedad, oxígeno, temperatura y posibles reacciones interfaciales [14], [17].

Históricamente, materiales orgánicos como PEDOT:PSS, PTAA y Spiro-OMeTAD han sido ampliamente utilizados como HTLs en PSCs [12], [13], [14], [18]. Sin embargo, estos materiales presentan limitaciones asociadas a costo, estabilidad química, sensibilidad ambiental, necesidad de dopantes y aditivos que pueden afectar a la estabilidad del dispositivo [14], [17]. Estas limitaciones han motivado la búsqueda de materiales inorgánicos que combinen estabilidad química, selectividad energética, buena transparencia y compatibilidad con técnicas de fabricación escalables.

1.1.4 Capa Transportadora de Huecos basadas en óxidos metálicos

Entre las HTL inorgánicas, los óxidos metálicos han despertado especial interés debido a su mayor estabilidad química, resistencia térmica y compatibilidad con procesos de deposición de películas delgadas. En comparación con muchas HTLs orgánicas, estos materiales presentan una mayor resistencia frente a condiciones ambientales y pueden integrarse en procesos de fabricación escalables [17], [19].

Para su aplicación en PSCs invertidas, los óxidos metálicos tipo p deben satisfacer simultáneamente requisitos ópticos, eléctricos, morfológicos y energéticos. En particular, deben ser transparente en el rango visible, presentar conducción tipo p, poseer una banda de valencia compatible con la perovskita y formar películas compactas que reduzcan defectos interfaciales y caminos de recombinación [10], [17].

Una ventaja relevante de los óxidos metálicos es que sus características pueden ser modificadas mediante el control de estequiometria, dopaje, tratamiento térmico, método de deposición y condiciones de oxidación. Estos parámetros permiten modular propiedades como conductividad, transmitancia, rugosidad y la posición de los niveles de energía [10], [11]. Sin embargo, la misma sensibilidad implica que pequeños cambios en el proceso de síntesis pueden modificar de manera significativa las propiedades físicas de la película.

Dentro de esta familia de materiales, NiO_x y CuO_x resultan especialmente relevante para PSCs p-i-n. Ambos corresponden a óxidos semiconductores tipo p y pueden obtenerse mediante técnicas compatibles con el crecimiento de películas delgadas, incluyendo procesamiento en solución, *sputtering*, evaporación y oxidación térmica de películas metálicas [11], [16], [17], [18], [19], [20].

1.1.5 Óxidos de níquel

El óxido de níquel no estequiométrico, usualmente denotado como NiO_x, es uno de los óxidos metálicos tipo p más estudiados como HTL en PSCs invertidas. Su interés se

debe a su alta transparencia óptica, estabilidad química y térmica, bajo costo relativo y alineación energética favorable con diversas perovskitas híbridas de haluros metálicos [9], [12], [14].

El NiO perfectamente estequiométrico es altamente resistivo, por lo que las propiedades semiconductoras tipo p observadas en películas delgadas de NiO_x se asocian principalmente a su carácter no estequiométrico. En particular, defectos como vacancias de Ni, oxígeno intersticial y especies Ni^{3+} pueden contribuir a la generación de huecos y mejorar la conductividad del material [15], [16], [17].

1.1.6 Óxidos de cobre

Los óxidos de cobre también constituyen una familia de semiconductores tipo p de interés para aplicaciones fotovoltaicas. Las fases más relevantes para este trabajo son el óxido cuproso (Cu_2O) y el óxido cúprico (CuO). Ambas presentan conducción tipo p, generalmente asociada a defectos aceptadores como vacancias de cobre, pero difieren de manera importante en estructura cristalina, *bandgap*, estabilidad y respuesta óptica [18], [19].

El Cu_2O posee un bandgap mayor, típicamente cercano a 2.0–2.2 eV, lo que permite mantener una mayor transparencia relativa en comparación con CuO. Por esta razón, Cu_2O ha sido estudiado como una alternativa de bajo costo para capas transportadoras de huecos en arquitecturas p-i-n [20], [21]. En cambio, CuO presenta un bandgap menor, comúnmente reportado en el rango aproximado de 1.2–1.9 eV, por lo que puede introducir mayores pérdidas ópticas si se utiliza en espesores elevados [22].

2 Estado del Arte

2.1 Oxidación térmica y control de fase en películas delgadas.

La oxidación térmica de películas metálicas delgadas constituye una ruta experimental atractiva para fabricar óxidos metálicos, en películas ultradelgadas el resultado del tratamiento térmico no depende únicamente del material inicial, sino también del método de deposición, la continuidad de la película, la temperatura, el tiempo de oxidación, la atmósfera, entre otros [30]. Por esta razón, la conversión de metal a óxido no debe asumirse como la formación automática de una fase única.

En el caso del níquel, Pang et al. [31] reportaron una ruta de síntesis basada en la deposición inicial de Ni metálico mediante evaporación por haz de electrones sobre FTO/vidrio, seguida de una oxidación térmica en aire a 500 °C durante 15 min para formar NiO_x. Los autores estudiaron distintos espesores de NiO_x oxidado y encontraron que 20 nm correspondía a la condición óptima, asociada a una transmitancia promedio de 70,01 % entre 300 y 800 nm. Este antecedente es relevante porque muestra que la oxidación térmica de una película metálica puede emplearse como alternativa a los métodos en solución, permitiendo controlar mejor el espesor de la capa y obtener películas compatibles con su uso como HTL. Además, los dispositivos fabricados con NiO_x obtenido por esta ruta, alcanzaron eficiencias de hasta 18,13 %, superando a los dispositivos basados en NiO_x procesado en solución y PEDOT.

A pesar de esto, el control de la oxidación de Ni es complejo. El NiO perfectamente estequiométrico es altamente resistivo, mientras que la conducción tipo p observada en NiO_x suele asociarse a defectos como vacancias de Ni, oxígeno intersticial y especies Ni^{3+} [22], [23], [24]. Esto implica que, desde el punto de vista funcional, no necesariamente se busca maximizar la oxidación, sino obtener una película no estequiométrica que mantenga un equilibrio entre transparencia, conductividad y estabilidad superficial.

En el caso del cobre, el problema central no es solo el grado de oxidación, sino el control de fase entre Cu, Cu_2O y CuO. Maack y Nilius [32] estudiaron la oxidación de películas policristalinas de Cu con espesores iniciales comprendidos entre 10 y 55 nm y mostraron que la fase formada depende fuertemente de la temperatura y la presión de O_2. Sus resultados permiten distinguir regiones donde predominan Cu, Cu_2O, CuO o mezclas de fases. Esto es particularmente importante porque Cu_2O y CuO tienen propiedades ópticas y electrónicas distintas: Cu_2O posee un bandgap mayor y suele ser más favorable para mantener transparencia, mientras que CuO tiene un bandgap menor y puede introducir mayor absorción visible. El diagrama de fase de estas películas se ilustra en el esquema de la **Figura 4**.

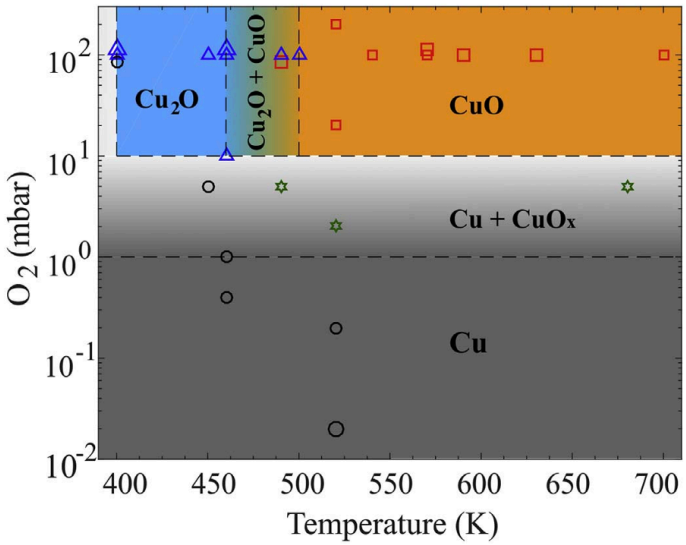


Figura 4: Diagrama experimental de formación de fases durante la oxidación de películas policristalinas de Cu en función de la temperatura y presión de O_2. La figura muestra que la oxidación de Cu puede conducir a Cu_2O, CuO o mezclas de fases dependiendo de las condiciones del tratamiento. Adaptado de Maack y Nilius [32]

En películas ultradelgadas de Cu, el espesor inicial cumple un rol importante en el equilibrio entre transparencia óptica y cobertura superficial. Kumar et al. [33] depositaron Cu mediante *sputtering* sobre ITO con espesores comprendidos entre 1 y 15 nm, seguido de una oxidación térmica en aire a 250 °C durante 60 min. La transmitancia de las películas oxidadas disminuyó progresivamente al aumentar el espesor, alcanzando valores aproximados de 86 %, 73 % y 50 % a una longitud de onda de 600 nm para espesores iniciales de 1, 5 y 15 nm, respectivamente. Por otra parte, las películas metálicas precursoras de 1–3 nm presentaron una resistencia de hoja infinita, lo que evidenció su

carácter discontinuo, mientras que para espesores de 5, 7, 10 y 15 nm se obtuvieron valores de 89,06; 42,38; 15,45 y 5,44 Ω/□, respectivamente. Estos resultados muestran que el aumento del espesor mejora la continuidad y la cobertura superficial, aunque a costa de mayores pérdidas ópticas, identificándose 5 nm como la condición óptima para el dispositivo estudiado.

De forma complementaria, Mahana et al. [34] estudiaron la oxidación de películas de Cu más gruesas, de 300 nm de espesor, depositadas mediante *sputtering* y evaporación, en el rango de 200–400 °C. Sus resultados muestran que la conversión de Cu ocurre progresivamente a través de Cu_2O como fase intermedia hasta formar CuO a temperaturas más altas, y que las películas depositadas por *sputtering* se oxidan más rápido que las evaporadas. Por lo tanto, la oxidación de Cu debe entenderse como un proceso sensible tanto a la película metálica inicial como a las condiciones del tratamiento térmico.

2.2 Propiedades estructurales y morfológicas

Las propiedades estructurales y morfológicas de las películas delgadas de NiO_x y CuO_x dependen estrechamente de las condiciones de síntesis, el espesor y los tratamientos posteriores. La composición de fases, el grado de orden estructural, la presencia de defectos, la rugosidad y la continuidad superficial pueden influir directamente en su comportamiento óptico y eléctrico, así como en la calidad de la interfaz formada con la perovskita. Por esta razón, el estudio conjunto de estas propiedades resulta fundamental para evaluar la idoneidad de ambos materiales como capas transportadoras de huecos.

La espectroscopía Raman es una herramienta útil para identificar fases oxidadas en películas delgadas, ya que los modos vibracionales observados dependen de la estructura cristalina, el estado de oxidación y el grado de desorden del material. La espectroscopía Raman nos permite evaluar si el tratamiento térmico indujo la formación de la fase deseada.

En el caso de los óxidos de níquel, la espectroscopía Raman permite evaluar la formación de especies oxidadas, aunque su interpretación puede ser compleja debido a la presencia de defectos, vacancias, desorden estructural y falta de estequiometría. Usha et al. reportaron películas delgadas de NiO preparadas mediante *sputtering RF*, observando una banda alrededor de 560 cm^{-1} y contribuciones de segundo orden cercanas a 1100 cm^{-1}, como se muestra en la **Figura 5** [35].

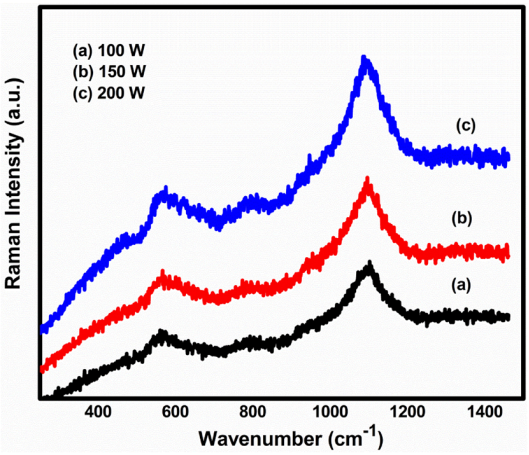


Figura 5: Espectro Raman reportado para películas delgadas de NiO preparadas mediante sputtering RF. Las bandas observadas entregan una referencia para identificar señales compatibles con óxidos de níquel en películas oxidadas térmicamente. Adaptado de Usha et al. [35]

No obstante, la aparición de señales compatibles con NiO no implica necesariamente la formación de una fase pura y estequiométrica. En películas NiO_x, la respuesta Raman puede verse afectada por el grado de oxidación, la cristalinidad, el espesor de la película y la presencia de especies superficiales. En particular, hidróxidos u oxihidróxidos de níquel, como $Ni(OH)_2$ o NiOOH, pueden presentar señales en regiones cercanas o parcialmente solapadas con las observadas para óxidos de níquel [28]. Además, estudios recientes sobre NiO_x han señalado que la identificación de especies Ni^{3+}, NiOOH o Ni_2O_3 puede ser ambigua incluso mediante técnicas superficiales como XPS [23].

En los óxidos de cobre, este tipo de espectroscopía permite distinguir de manera más directa entre Cu_2O y CuO. El Cu_2O presenta modos característicos asociados a su estructura cúbica, mientras que CuO presenta modos Raman propios de su estructura monoclínica. Debbichi et al. [37] estudiaron las propiedades vibracionales de CuO y Cu_4O_3 mediante cálculos de primeros principios y comparación con espectros Raman experimentales, entregando referencias útiles para distinguir CuO de otras fases de óxido de cobre. Estos cálculos se muestran en la **Figura 6**.

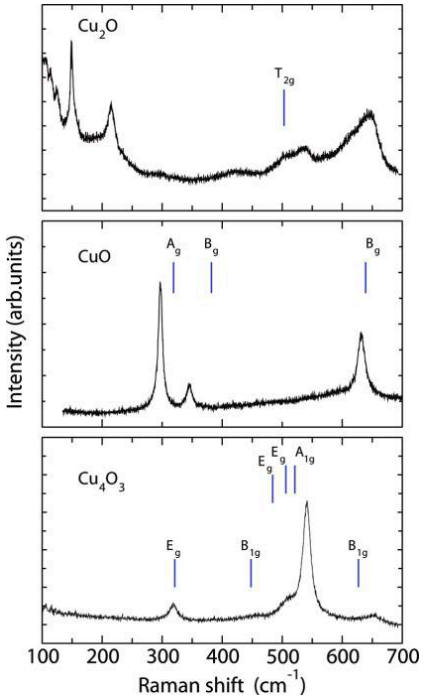


Figura 6: Espectros Raman experimentales de Cu_2O, CuO y Cu_4O_3, junto con las frecuencias calculadas de los modos Raman activos indicadas mediante barras verticales. Esta comparación entrega una referencia para distinguir fases de óxido de cobre en películas oxidadas térmicamente. Adaptado de Debbichi et al [37]

Mahana et al. también mostraron que la oxidación térmica de películas de Cu depositadas por PVD puede producir una evolución progresiva desde Cu_2O hacia CuO al aumentar la temperatura [34], como se muestra en la **Figura 7**. Esta observación es relevante porque permite interpretar los espectros Raman de CuO_x no solo como identificación de fase, sino también como evidencia del efecto de la temperatura, espesor y método de depósito sobre el proceso de oxidación.

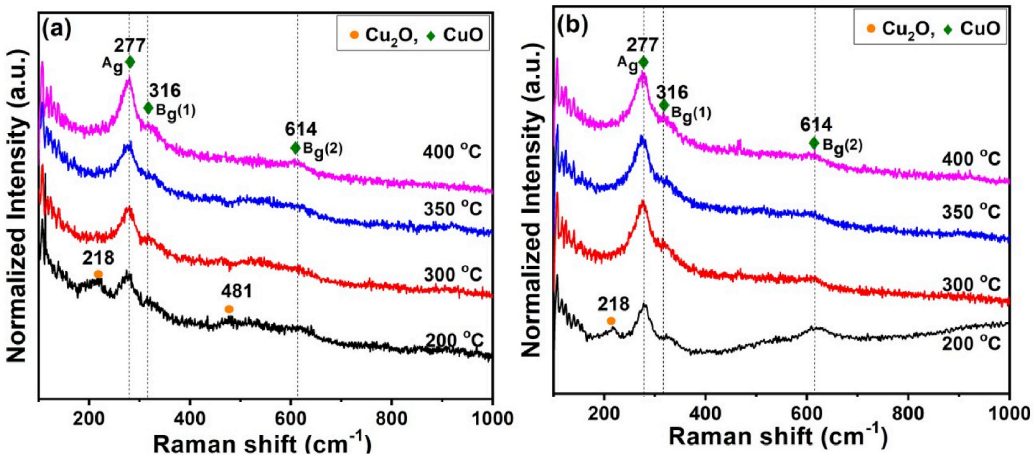


Figura 7: Espectros Raman de películas de óxido de cobre sobre vidrio sintetizadas mediante oxidación térmica de Cu metálico a distintas temperaturas, preparado por (a) *sputtering* y (b) evaporación en vacío. La figura evidencia el efecto de la temperatura y del método de deposición inicial sobre la formación de fases CuO_x. Adaptado de Mahana et al.[34]

Por otro lado la morfología de una HTL es otro de los aspectos cruciales en PSC, ya que esta capa se encuentra entre el TCO y la perovskita. Una película discontinua, excesivamente rugosa o con mala cobertura puede favorecer contactos directos entre la perovskita y el TCO, aumentar la recombinación interfacial o producir inhomogeneidades locales en la extracción de carga.

Islam et al. estudiaron además cómo el espesor modifica la morfología de NiO_x depositado por *sputtering* [38]. Sus imágenes SEM muestran que el tamaño de grano aumenta al incrementar el espesor de la película. Esto es relevante porque el espesor no

solo afecta la transmitancia y resistencia, sino también la microestructura superficial. Como ilustra la **Figura 8**.

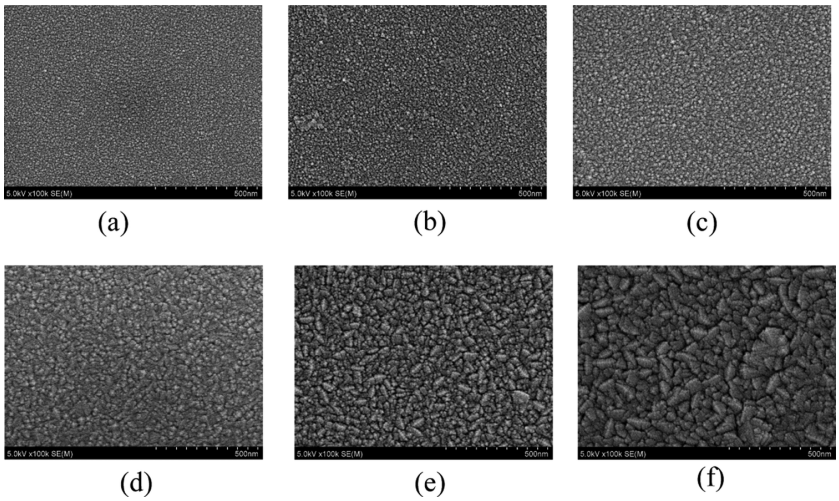


Figura 8: Imágenes SEM de películas de NiO_x depositadas por sputtering a 3.5 Pa con distintos espesores: (a) 20 nm, (b) 50 nm, (c) 70 nm, (d) 100 nm, (e) 150 nm y (f) 250 nm. El aumento del espesor modifica la morfología superficial y el tamaño de grano de la película. Adaptado de Islam et al. [38]

Para películas de CuO_x, Kumar et al. estudiaron mediante AFM la morfología de películas obtenidas por *sputtering* de Cu sobre ITO y posteriormente oxidadas bajo las mismas condiciones, mediante un tratamiento térmico a 250 °C durante 60 min [33]. Como se observa en la **Figura *9*** la incorporación de material sobre el ITO modifica progresivamente su rugosidad superficial: el sustrato sin recubrimiento presentó

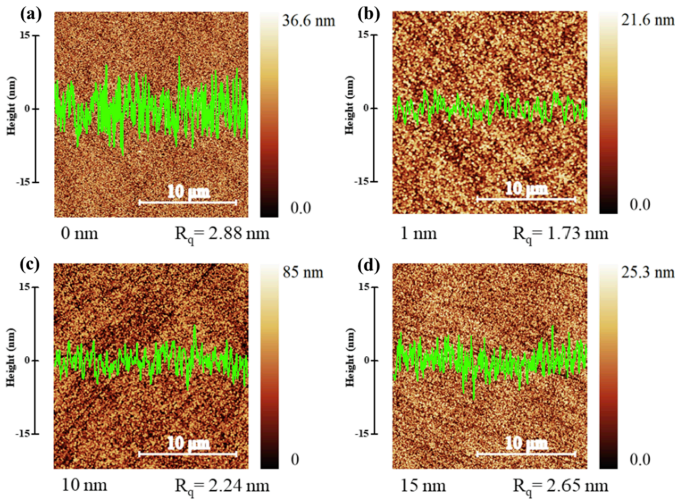


Figura 9: Imágenes AFM de (a) vidrio/ITO y películas ITO/Cu_Oxd obtenidas a partir de espesores iniciales de Cu de (b) 1 nm, (c) 5 nm y (d) 15 nm. El área de barrido fue de 20 µm × 20 µm y las líneas verdes indican los perfiles de sección transversal. La figura evidencia el efecto del espesor inicial sobre la morfología superficial del Cu oxidado. Adaptado de Kumar et al. [33]

$R_q = 2{,}88$ nm, mientras que las películas obtenidas a partir de 1, 5 y 15 nm de Cu presentaron valores de 1,73, 2,24y 2,65nm, respectivamente. Así, la deposición inicial produce un efecto de suavizado sobre el ITO, aunque la rugosidad vuelve a aumentar al incrementar el espesor de Cu depositado. Además, los autores observaron que las películas de 1–3 nm eran discontinuas, mientras que a partir de aproximadamente 5 nm se alcanzaba una cobertura continua del sustrato.

Además de la morfología, las propiedades electrónicas superficiales son relevantes para evaluar la compatibilidad de una HTL con la perovskita. La microscopía de fuerza con sonda Kelvin (KPFM) permite mapear variaciones locales del potencial de contacto y compararlas con la topografía de la misma región. Lim et al. utilizaron KPFM para estudiar cambios morfológicos y de potencial superficial asociados a la interacción entre Cu y perovskita bajo tratamiento térmico [39]. Este trabajo demuestra la utilidad de KPFM para correlacionar cambios topográficos con variaciones locales de potencial superficial. Como se muestra en la **Figura 10**.

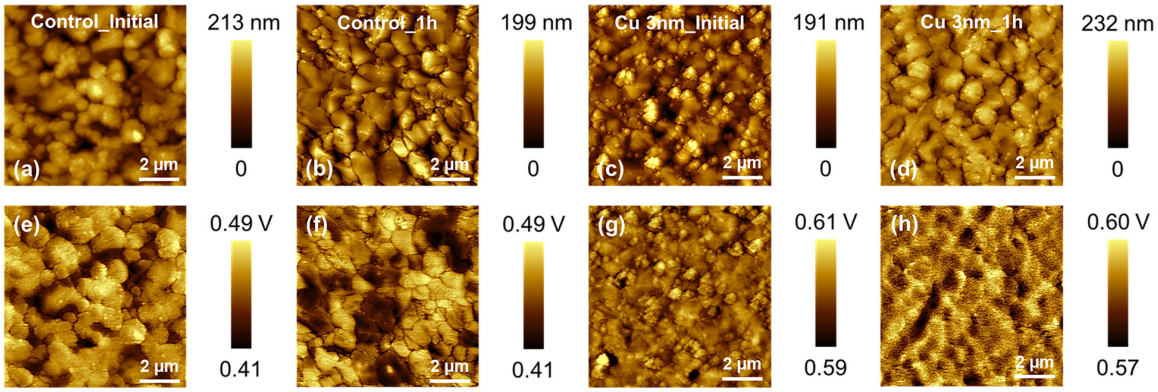


Figura 10: Imágenes de topografía (a–d) y mapas KPFM de CPD (e–h) para muestras control y muestras con Cu de 3 nm antes y después de annealing a 100 °C, junto con un esquema del mecanismo de reacción térmica Cu/perovskita. La comparación muestra cómo KPFM permite relacionar cambios morfológicos con variaciones locales de potencial superficial. Adaptado de Lim et al [39]

Finalmente, además de las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas, la estabilidad interfacial debe considerarse en materiales basados en cobre. Svanström et al. reportaron reacciones entre electrodos de Cu y perovskitas de haluro de plomo, incluyendo la formación de CuI y productos asociados a degradación [40]. Asimismo, Novikov et al. observaron que CuO_x puede acelerar procesos de degradación fotoinducida en $MAPbI_3$,

asociados a reacciones interfaciales e intermezcla entre capas [41]. Estos antecedentes muestran que, aunque CuO_x es un material atractivo como HTL, su integración en dispositivos completos podría requerir estrategias de pasivación o capas barrera.

2.3 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas son un criterio fundamental para evaluar películas NiO_x y CuO_x como posibles HTLs en arquitectura p-i-n. Es por esta razón por la que queremos que las películas tengan una alta transmitancia en el rango visible.

Pham et al. estudiaron el efecto de la presión parcial de oxígeno en películas de óxido de níquel y observaron que el contenido de oxígeno modifica la razón Ni^{3+}/Ni^{2+}, la transmitancia, el bandgap óptico y las propiedades eléctricas [24]. Como se observa en la **Figura 11**, las variaciones en la atmósfera de crecimiento producen cambios en los espectros de transmitancia y en la estimación del bandgap mediante el método de Tauc, evidenciando la sensibilidad de las propiedades ópticas de NiO_x al grado de oxidación. En condiciones más oxidantes puede aumentar la presencia de especies de mayor estado de oxidación; sin embargo, esto también puede reducir la transmitancia en el espectro visible y afectar negativamente la movilidad de los portadores.

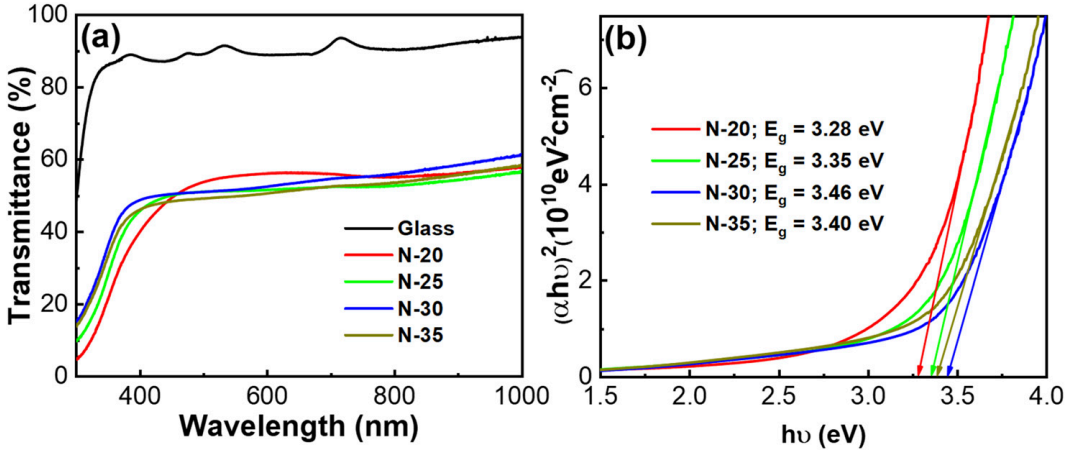


Figura 11: Espectros de (a) transmitancia y (b) gráfico de Tauc de películas delgadas de óxido de níquel depositadas bajo distintas condiciones de oxígeno. La comparación muestra cómo la atmósfera de crecimiento modifica la respuesta óptica y la estimación del bandgap óptico, evidenciando la sensibilidad de NiO_x al grado de oxidación. Adaptado de Pham et al [24]

Para los óxidos de cobre, la respuesta óptica está fuertemente ligada a la fase formada. Cu_2O presenta un bandgap usualmente cercano a 2.1–2.2 eV, mientras que CuO posee un bandgap menor, reportado en rangos aproximados de 1.2–1.9 eV dependiendo de la síntesis, estequiometría y microestructura [25], [29], [42]. Esta diferencia implica que una película con mayor contribución de CuO puede presentar mayor absorción en el visible, lo que puede ser desfavorable si la capa se utiliza como HTL en arquitectura p-i-n.

Kumar et al. mostraron experimentalmente cómo el espesor inicial de Cu modifica la transmitancia y absorción de películas oxidadas térmicamente sobre ITO [33]. Sus resultados (**Figura 12**) muestran que al aumentar el espesor inicial de Cu disminuye la transmitancia y aumenta la absorción. Esta tendencia es relevante para interpretar películas CuO_x ultradelgadas, ya que una capa muy delgada puede no cubrir completamente el ITO, mientras que una capa demasiado gruesa puede reducir significativamente la cantidad de luz que alcanza la perovskita.

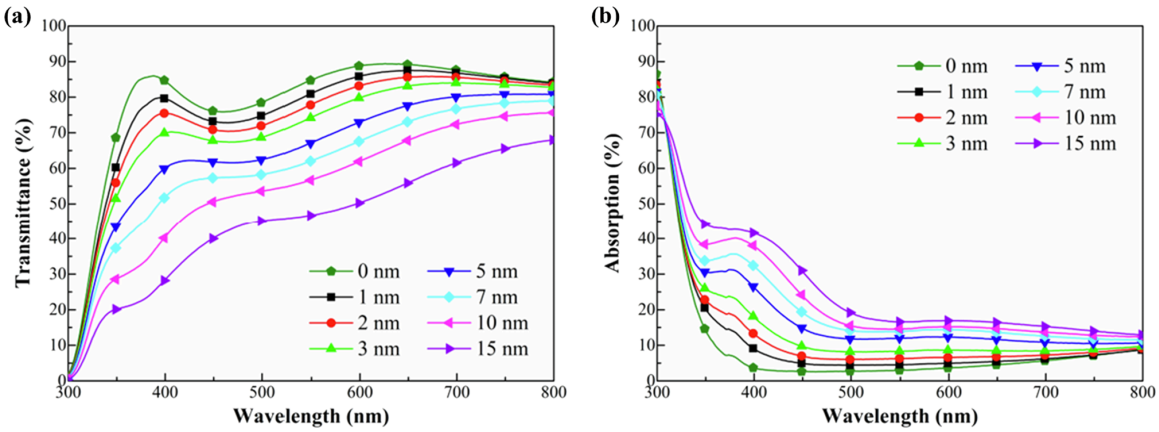


Figura 12: Espectros de transmitancia y absorción de películas de Cu oxidado térmicamente sobre ITO para distintos espesores iniciales de Cu. La disminución de transmitancia y el aumento de absorción con el espesor muestran el compromiso entre cobertura y pérdidas ópticas. Adaptado de Kumar et al [33]

2.4 Propiedades eléctricas

Tanto NiO_x como CuO_x han sido reportados como semiconductores tipo p, aunque el origen de esta conducción depende de la química de defectos de cada material. En NiO_x, la conducción tipo p se asocia a vacancias de Ni, oxígeno intersticial y especies Ni^{3+}, mientras que en Cu_2O y CuO suele relacionarse con vacancias de cobre [22], [23], [26].

En películas NiO_x, Islam et al. mostraron que las condiciones de *sputtering* modifican la composición y respuesta eléctrica de la película [38]. Al variar la presión de Ar, observaron cambios en la razón Ni^{3+}/Ni^{2+}, resistencia y desempeño de los dispositivos. En particular, condiciones que favorecen mayor conductividad no necesariamente maximizan la transmitancia. Los valores de resistencia en serie y resistencia shunt reportados para las celdas solares fabricadas con capas de NiO_x depositadas mediante *sputtering* bajo distintas presiones de Ar se sintetizan en la **Tabla 1**.

Tabla 1: Resistencia serie (R_s) y resistencia shunt (R_{sh}) reportadas para PSCs invertidas con películas de NiO_x depositadas por *sputtering* bajo distintas presiones de Ar. Adaptado de Islam et al. [38]

Presión de Ar (Pa)	R_S (Ω cm^2)	R_{Sh} (Ω cm^2) x 10^3
0,5	5,01 ± 0,58	2,07 ± 0,19
2,0	5,16 ± 0,47	2,35 ± 0,72
3,5	5,41 ± 0,62	3,25 ± 0,33
5,0	8,85 ± 0,83	2,30 ± 0,46
6,5	8,74 ± 0,92	1,23 ± 0,57

A su vez Pham et al. reportaron que la presión parcial de oxígeno afecta la resistividad y concentración de portadores en películas de NiO_x [24]. Sus resultados se encuentran resumidos en la **Tabla 2**.

Tabla 2: Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de NiO_x depositadas bajo distintas fracciones de oxígeno. Adaptado de Pham et al.

Fracción de O_2 (%)	Movilidad ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	Concentración de portadores ($\times 10^{19}\ cm^{-3}$)	Resistividad (Ω cm)
20	0.43	2.3	0.65
25	0.48	3.0	0.44
30	0.61	3.7	0.28
35	0.20	7.6	0.43

En el caso de CuO_x, Chen et al. estudiaron películas nanocompuestas Cu/Cu_2O preparadas por *sputtering* como capas modificadoras tipo p en PSCs [20]. Los autores mostraron que el contenido relativo de Cu metálico y Cu_2O modifica la resistencia de hoja, movilidad y comportamiento eléctrico. Este resultado es relevante porque demuestra que pequeñas variaciones en el grado de oxidación del cobre pueden modificar fuertemente las propiedades eléctricas finales. Gao et al., por otra parte, reportaron películas de CuO preparadas por *sputtering* reactivo con alta movilidad de huecos, evidenciando que CuO_x puede presentar propiedades de transporte favorables cuando la fase y las condiciones de síntesis son controladas [29]. Los resultados más relevantes de ambos estudios fueron recopilados en la **Tabla 3**.

Tabla 3: Propiedades eléctricas reportadas para películas basadas en CuO_x.

Material	Fracción de O_2 (%)	Espesor	Resistencia de hoja ($\Omega/\square$)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	Referencia
Cu/Cu_2O	40	20 nm	72.5	2.3×10^{22}	1.87	[20]
Cu/Cu_2O	50	20 nm	210.1	1.54×10^{22}	1.23	[20]
Cu/Cu_2O	60	20 nm	83360	6.19×10^{17}	60.5	[20]
CuO	33	≈ 50 nm	—	2.58×10^{17}	48.44	[29]

3 Relevancia del proyecto

3.1 Objetivo General

Evaluar y comparar las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y superficiales de películas delgadas de NiO_x y CuO_x en función del método de deposición, el espesor nominal y el proceso de oxidación térmica, con el fin de analizar su potencial aplicación como capas transportadoras de huecos en celdas solares de perovskita.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar películas delgadas de Ni, Cu, NiO_x y CuO_x sobre sustratos de vidrio/ITO mediante evaporación térmica, *sputtering* y procesos de oxidación térmica, e identificar la formación de especies oxidadas de Ni y Cu mediante espectroscopía Raman.

- Evaluar el efecto del método de deposición, el espesor nominal y el tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de los sistemas vidrio/ITO/NiO_x y vidrio/ITO/CuO_x.

- Comparar la morfología y la respuesta de potencial superficial de las películas mediante SEM, AFM y KPFM.

4 Metodología

La metodología experimental de este trabajo se organizó en dos principales etapas: la síntesis de películas delgadas de Ni y Cu, NiO_x y CuO_x, sobre sustratos de ITO/Vidrio, y su posterior caracterización óptica, eléctrica y morfológica. Esto nos permite evaluar cómo el material, el método de deposición y el proceso de oxidación influyen en las propiedades funcionales de las películas.

4.1 Síntesis

Para la fabricación de las películas delgadas se emplearon sustratos comerciales de ITO sobre vidrio, de la marca *Ossila*, con un espesor nominal de 100nm. Sobre este sustrato se depositaron películas de Cu y Ni mediante dos técnicas de deposición física de vapor: evaporación térmica y *sputtering*. Posteriormente las muestras fueron sometidas a tratamientos de oxidación térmica para obtener NiO_x y CuO_x.

En cada caso, las películas fueron estudiadas antes y después del proceso de oxidación, permitiendo analizar el efecto del método de deposición y del tratamiento térmico sobre las propiedades finales de las muestras.

Las principales variables consideradas fueron el material depositado, el método de deposición, el espesor de la película y las condiciones de oxidación. Estas variables fueron seleccionadas debido a su influencia directa sobre la continuidad, morfología, transmitancia, resistencia eléctrica y estructura electrónica de las películas.

4.1.1 Evaporación Térmica

Las deposiciones térmicas fueron realizadas en cámaras de vacío independientes para Cu y Ni. Antes de cada depósito las cámaras fueron evacuadas hasta alcanzar presiones del orden de 10^{-7} mbar, con el objetivo de minimizar la incorporación de contaminantes durante el crecimiento de la película.

La generación del vacío se realizó utilizando un sistema integrado por una bomba turbo molecular modelo *HiCube Eco* de la marca *Pfeiffer Vaccum*. La presión dentro de la cámara fue monitoreada utilizando un medidor de vacío de cátodo frío *KJLC Cold Cathode*. En la **Figura 13**, se muestra el montaje del evaporador de Cu.

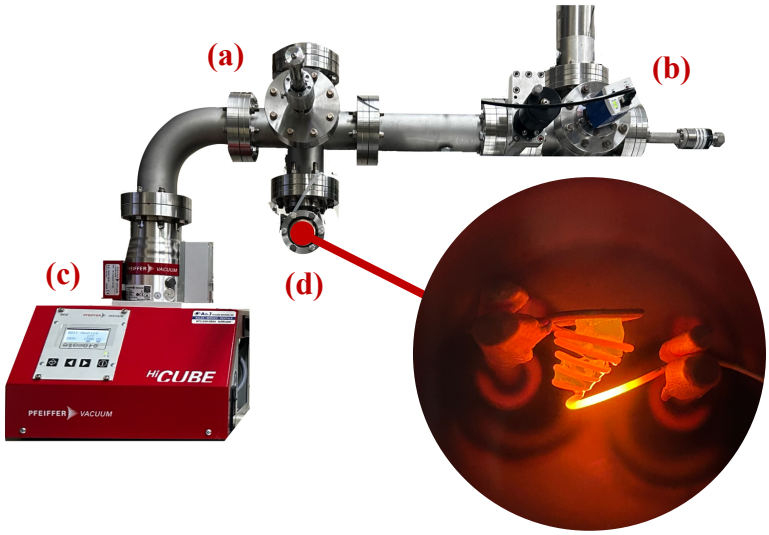


Figura 13: Cámara de evaporación térmica utilizada para la deposición de películas delgadas. Se indican los principales componentes del sistema: (a) cámara de vacío, (b) medidor de presión, (c) bomba turbomolecular y (d) canastillo de tungsteno

El espesor nominal y la tasa de deposición fueron monitoreados mediante una microbalanza de cuarzo. Para todas las deposiciones se utilizó una tasa de crecimiento aproximada de 0,1 Å/s, Con el objetivo de favorecer un crecimiento más homogéneo de la película y mejorar el control del espesor depositado.

Algunos procesos de síntesis fueron realizados utilizando calentamiento de sustratos durante el crecimiento de la película. Para ello, el portamuestras está equipado con un sistema calefactor resistivo, permitiendo alcanzar temperaturas cercanas a los 300°C. Para favorecer la estabilización térmica del substrato, antes de iniciar la deposición, el sistema se mantuvo a la temperatura de *anneling* entre 2 y 3 horas. El uso de temperatura durante la deposición favorece la movilidad superficial de los átomos durante la deposición promoviendo procesos de reordenamiento afectando la continuidad, rugosidad y microestructura de la película metálica.

4.1.2 *Sputtering*.

Para las deposiciones por *sputtering* utilizó un sistema *Quorum Q150T ES*. Esta técnica de PVD, se basa en la eyección de átomos desde un *target* metálico mediante el bombardeo de iones energéticos generados por un plasma. Durante el proceso, la cámara es evacuada hasta alcanzar condiciones de vacío, tras lo cual se introduce Ar como gas a ionizar. Al aplicar una diferencia de potencial, el gas se ioniza formando un plasma. Los iones de Ar son acelerados e impactan sobre el *target* provocando la eyección de átomos del *target*, los cuales posteriormente se depositan sobre el sustrato formando una película delgada. Como se muestra en la **Figura 14**.

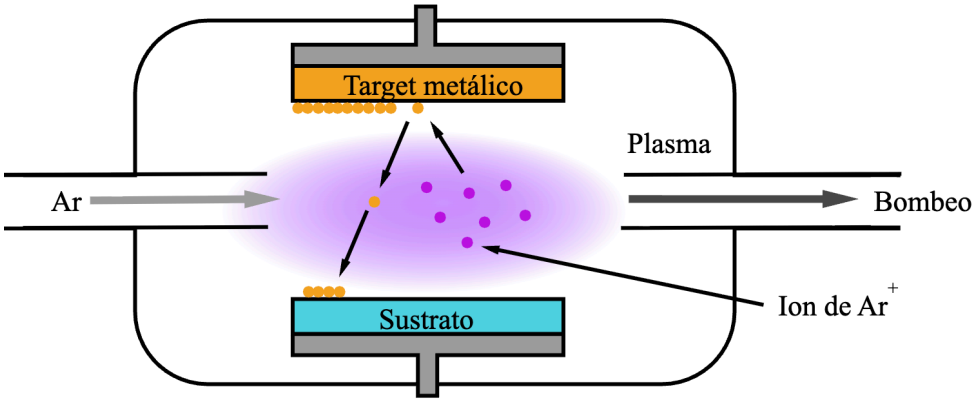


Figura 14: Representación gráfica del sistema de Sputtering, ingresa gas de Ar, este se ioniza dentro de la cámara y son los iones de Ar^+ los que "arrancan" átomos de la superficie del target metálico y estos se van depositando sobre la superficie del sustrato

En este trabajo se utilizaron targets metálicos de Ni y Cu de alta pureza (99,99%) de la marca *ACI ALLOYS, Inc*. Las deposiciones fueron realizadas en atmosfera de Ar, a una presión de trabajo del orden de 10^{-2} mbar. El espesor acumulado durante el crecimiento fue monitoreado mediante la micro balanza de cuarzo incorporada al sistema. Las deposiciones fueron realizadas mediante recetas programadas, donde se definieron parámetros como el material, la corriente de *sputtering*, el espesor objetivo y el tooling factor. Para las películas de Ni se utilizó una corriente de *sputtering* de 10 mA, mientras que para las películas de Cu se utilizó una corriente de 6 mA, para ambos materiales se usó

el *tooling factor* de 1,4718. Estos valores fueron seleccionados a partir de pruebas preliminares de deposición y calibración del espesor.

4.1.3 Oxidación térmica

Posterior a la disposición metálica, las películas de Ni y Cu fuera sometidos a procesos de oxidación térmica con el objetivo de obtener películas de NiO_x y CuO_x. La oxidación térmica permite transformar parcial o completamente la película metálica inicial en una fase oxidada, dependiendo de variables como temperatura, tiempo de tratamiento, espesor inicial y método de deposición. Debido a que la formación de óxidos de níquel y cobre ocurre bajo condiciones térmicas distintas, se utilizaron protocolos de oxidación específicos para cada material.

4.1.3.1 Oxidación de películas de Ni

Para el tratamiento térmico de las películas de Ni se utilizó un horno tubular adaptado para el flujo controlado oxígeno, ya que la formación de NiO_x requiere temperaturas relativamente altas. Las muestras fueron ubicadas dentro de un tubo de cuarzo y antes de iniciar el tratamiento térmico, el sistema fue purgado con oxígeno para reducir la presencia de gases residuales y/o otros contaminantes. Posteriormente las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de 410°C, utilizando una rampa de calentamiento de aproximadamente 1 hora. Una vez alcanzada la temperatura final, las muestras se mantuvieron a 410°C durante 4 horas, con el objetivo de favorecer la formación de una película oxidada homogénea. Finalmente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente antes de retirar las muestras del horno.

4.1.3.2 Oxidación de películas de Cu.

Por otro lado, para la oxidación de Cu se utilizó un plato calefactor, ya que la temperatura requerida para la formación de oxido que nosotros buscamos, Cu_2O, es del orden de los 100°C. Para reducir la contaminación externa durante el proceso, las muestras

se apoyaron sobre una placa de acero inoxidable, se colocó un tubo de cuarzo que actúa como “pared” y una tapa por la cual se hizo pasar una termocupla para monitorear la temperatura durante todo el proceso. Las películas fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 100°C en aproximadamente 10 min. Luego, se mantuvieron a dicha temperatura durante 4 horas, con el fin de favorecer la oxidación controlada de la película.

4.2 Caracterización

Tanto las películas metálicas como las de óxidos metálicos fueron caracterizadas mediante un conjunto de técnicas ópticas, eléctricas y morfológicas. Estas mediciones fueron seleccionadas con el fin de evaluar cómo el material depositado, el método de evaporación y el proceso de oxidación modifican las propiedades de las películas. Las técnicas ópticas incluyeron mediciones de transmitancia y espectroscopía Raman, utilizadas para evaluar la respuesta óptica de las películas y la formación de especies oxidadas. Además, a partir de los datos ópticos se estimó el *bandgap* óptico efectivo de las muestras oxidadas. Las mediciones eléctricas permitieron determinar propiedades de transporte efectivas, tales como resistencia de hoja, resistividad, movilidad y tipo de portador. Por otro lado, las técnicas morfológicas analizamos el espesor, la continuidad y la homogeneidad superficial de las películas. Finalmente, las mediciones KPFM fueron empleadas para estudiar variaciones relativas del potencial superficial respecto a sustratos de ITO de referencia.

4.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman corresponde a una técnica de caracterización óptica no destructiva utilizada para estudiar los modos vibracionales de un material. Su fundamento se basa en la interacción inelástica entre una fuente de luz monocromática y la muestra, donde una fracción de los fotones dispersados experimenta un cambio de energía asociado a las vibraciones del material. Esta diferencia entre la energía del fotón incidente y la del fotón dispersado se conoce como corrimiento Raman y se expresa comúnmente en cm^{-1}.

El espectro Raman representa la intensidad de la señal dispersada en función del corrimiento Raman. Cada banda observada se asocia a modos vibracionales característicos del material analizado, por lo que esta técnica permite identificar fases, estructuras y cambios químicos en la muestra. Debido a esto, el espectro Raman puede interpretarse como una "huella digital" del material.

Para la caracterización Raman de las películas delgadas de Ni, Cu y sus respectivos óxidos se utilizó un espectrómetro Renishaw *inVia,* que se muestra en la **Figura 15**, equipado con un microscopio óptico *Leica DM2500M* y un láser de longitud de onda 532nm. Las mediciones fueron realizadas en un rango de corrimiento Raman entre 100 – 800cm^{-1}, utilizando una potencia del láser de 5% y un aumento óptico de 50x.

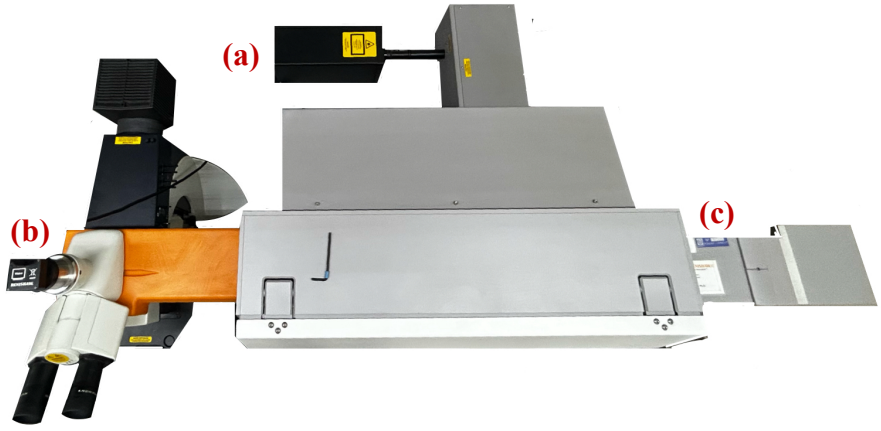


Figura 15: Vista superior del sistema Raman utilizado para la caracterización de las películas delgadas. Se indican los principales componentes del sistema: (a) Laser de 532nm, (b) microscopio óptico *Leica DM2500M* y (c) espectrómetro.

4.2.2 Transmitancia.

Las propiedades ópticas de las películas delgadas fueron estudiadas mediante mediciones espectrales de transmitancia en el rango entre 300 – 800 nm. Estas mediciones nos entregan información de la transparencia óptica, absorción y posibles pérdidas asociadas al espesor o a la formación de fases oxidadas. Realizamos las mediciones de transmitancia utilizando un espectrofotómetro *UV-Vis Olis Cary 14F*.

En este equipo, la transmitancia se determina comparando la señal medida sobre la muestra con una señal de referencia. Además de que se requiere una calibración experimental Q, correspondiente a una medición sin muestra dentro del sistema. La transmitancia fue calculada mediante la relación:

$$T(\lambda) = \frac{1}{Q(\lambda)} \cdot \frac{I_{Sam}(\lambda)}{I_{Ref}(\lambda)} \cdot 100\%$$

Donde I_{Sam} corresponde a la intensidad medida con la muestra, I_{Ref} a la señal de referencia y Q al factor de calibración instrumental.

A partir de la transmitancia corregida se estimó una absorbancia óptica aparente mediante la ley de Lambert-Beer:

$$A(\lambda) = -\log_{10}(\frac{T(\lambda)}{100})$$

Donde $T(\lambda)$ corresponde a la transmitancia expresada en porcentaje. Esta absorbancia se interpreta como una magnitud efectiva del sistema vidrio/ITO/película, ya que en estas mediciones no se separan explícitamente las contribuciones de reflexión, dispersión y absorción de cada capa individual.

Debido a que las condiciones instrumentales pueden presentar variaciones temporales asociadas al calentamiento y a la estabilidad del sistema óptico, el factor de calibración (Q) fue medido antes y después de cada conjunto de mediciones.

4.2.3 Efecto Hall y método Van der Pauw

Las propiedades eléctricas de las muestras que fabricamos fueron caracterizadas utilizando un sistema *Ecopia HMS-3000 Hall Measurement System*. Este equipo realiza mediciones utilizando la geometría de *Van der Pauw*, la cual consiste en aplicar corriente y medir voltajes en distintas configuraciones de cuatro contactos ubicados a los bordes de la muestra. Este método permite calcular la resistividad eléctrica y otras propiedades de transporte en películas delgadas.

Para las mediciones de efecto Hall se aplicó un campo magnético de 0,556 T perpendicular a la superficie de la muestra mientras circulaba una corriente eléctrica a través de ella. Debido a la fuerza de Lorentz, los portadores de carga experimentan una desviación transversal, generando un voltaje Hall, cuyo signo permite determinar el tipo de portador predominante, mientras que su magnitud se relaciona con la concentración y movilidad de portadores.



Figura 16: Sistema Ecopia HMS-3000 utilizado para mediciones de efecto Hall y geometría Van der Pauw.

4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) corresponde a una técnica de caracterización morfológica utilizada para obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Esta técnica se basa en la interacción entre un haz de electrones y los átomos presentes en la superficie del material.

En este trabajo, SEM fue utilizado para analizar la morfología superficial de nuestras muestras, evaluando características tales como uniformidad, cobertura superficial, tamaño de grano y presencia de irregularidades o defectos. Las mediciones fueron realizadas usando el microscopio electrónico de barrido *ZEISS EVO10*.

4.2.5 Microscopía de Fuerza Atómica y Kelvin Probe Force Microscopy

La microscopía de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) es una técnica de caracterización superficial que permite obtener información topográfica a escala micro y nanométrica mediante la interacción entre una punta nanometrica y la superficie de una muestra. La punta se encuentra montada sobre un cantiléver flexible, por medio de un láser podemos detectar la deflexión de este. Las variaciones en la posición del haz reflejado permiten obtener la fuerza de interacción punta-muestra.

Las mediciones fueron realizadas en modo *tapping*, en este modo, el cantiléver oscila cerca de su frecuencia de resonancia y la amplitud de oscilación se utiliza como parámetro de retroalimentación durante el barrido. Esto permite minimizar posibles daños a la superficie de las muestras. Las mediciones AFM y KPFM fueron realizadas utilizando un sistema *Nanosurf FlexAFM*.

Además de la caracterización topográfica, se utilizó KPFM para estudiar variaciones locales de potencial superficial. Esta técnica corresponde a una extensión de AFM que emplea una punta conductiva, permitiendo obtener en una misma región información tanto morfológica y como eléctrica. En particular, KPFM mide la diferencia de potencial de contacto, (V_{CPD}), entre la punta conductiva y la superficie analizada. En KPFM se aplica un voltaje entre la punta y la muestra, compuesta por una componente DC y una modulación AC. La interacción electrostática generada produce una respuesta en el cantiléver, la cual es detectada por la electrónica del equipo. El sistema ajusta el voltaje DC aplicado hasta anular el primer armónico de la señal de fuerza. El voltaje necesario para esta compensación corresponde a V_{CPD}. La **Figura 17** muestra un esquema del principio de funcionamiento del KPFM y de la electrónica de control utilizada para medir la diferencia de potencial de contacto entre la punta y la muestra, adaptado de [43].

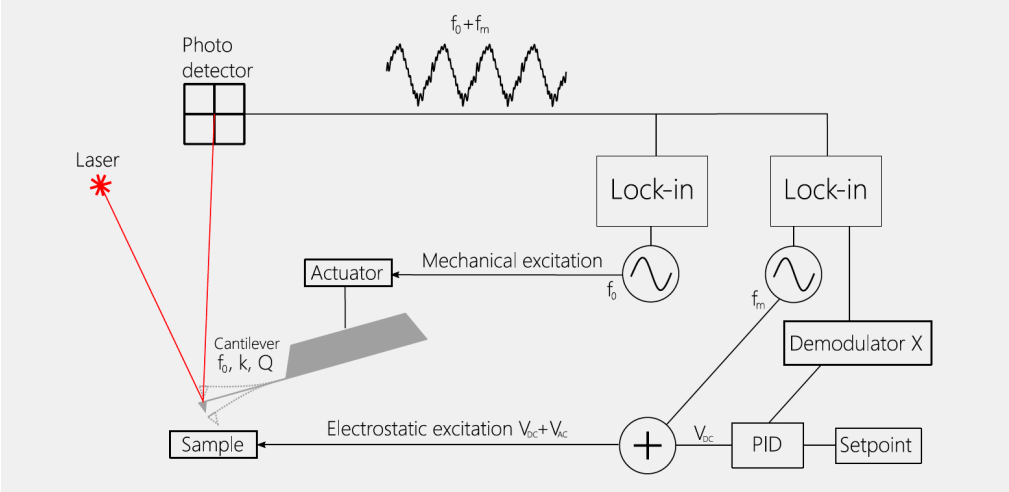


Figura 17: Esquema de funcionamiento de las mediciones AFM/KPFM. La señal topográfica se obtiene mediante la respuesta mecánica del cantiléver y el sistema óptico de detección, mientras que la señal KPFM se obtiene a partir de la compensación electrostática entre la punta conductiva y la superficie de la muestra.

Para estas mediciones se utilizó una punta *NanoWorld PointprobePlus EFM*, recubierta con una capa de 23nm de $PtIr_5$. De acuerdo al fabricante, esta punta posee un cantiléver de espesor aproximado de 3µm y un radio de punta menor a 25 nm. El recubrimiento metálico permite establecer la interacción electrostática necesaria para KPFM, mientras que las características geométricas de la punta influyen en la resolución lateral de los mapas obtenidos.

La diferencia de potencial de contacto se relaciona con la diferencia entre las funciones trabajo de la punta y de la muestra, mediante la siguiente ecuación.

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{Tip} - \Phi_{Sample}}{e}$$

Donde Φ_{Tip}, corresponde a la función trabajo de la punta, Φ_{Sample} a la función trabajo de la muestra y e a la carga elemental del electrón.

En este trabajo, las mediciones KPFM se analizaron de manera relativa, por lo que no se determinó la función trabajo absoluta de las películas. Para cada muestra, el potencial superficial medido sobre la película se comparó con el obtenido sobre un sustrato de ITO

de referencia, utilizando la misma punta conductora y bajo condiciones experimentales equivalentes. Al calcular la diferencia entre ambos potenciales de contacto,

$$V_{\mathrm{CPD,Sample}} - V_{\mathrm{CPD,ITO}} = \frac{\Phi_{\mathrm{ITO}} - \Phi_{\mathrm{Sample}}}{e}$$

la contribución asociada a la función trabajo de la punta se cancela. De esta forma, no es necesario conocer ni calibrar Φ_{Tip}para realizar la comparación, y los resultados se expresan como diferencias relativas de función trabajo entre cada película y el ITO de referencia:

$$\Delta\Phi_{Sample-ITO} = \Phi_{Sample} - \Phi_{ITO} = -e\left(V_{CPD,Sample} - V_{CPD,ITO}\right).$$

De esta forma, los mapas KPFM permiten evaluar cambios relativos en el potencial superficial asociados al material depositado, al método de deposición y al proceso de oxidación. Esta comparación resulta relevante para analizar si las variaciones morfológicas observadas en las películas se relacionan con cambios locales en sus propiedades electrónicas superficiales.

5 Resultados y análisis

5.1 Muestras de Ni/NiO_x

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las películas delgadas de Ni depositadas sobre ITO y posteriormente sometidas a oxidación térmica. El análisis considera el efecto del tratamiento de oxidación, del espesor nominal y del método de síntesis sobre las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y superficiales de las muestras.

Durante el proceso experimental se observó que no todas las películas oxidadas presentaron la misma apariencia macroscópica. En particular, algunas muestras adquirieron una coloración azul intensa, distinta a la observada en otras películas de NiO_x preparadas bajo condiciones nominalmente equivalentes. Como muestra la **Figura 18**. Esta diferencia visual indica que el proceso de oxidación térmica de Ni ultradelgado sobre ITO puede ser sensible al estado inicial de la película metálica. Factores como la continuidad, rugosidad, cobertura del sustrato, adhesión o exposición efectiva al oxígeno podrían influir en las especies oxidadas formadas. Por esta razón, las muestras azules se consideran anómalas dentro de esta familia experimental y se discuten como una posible evidencia de oxidación no completamente reproducible bajo las condiciones utilizadas.

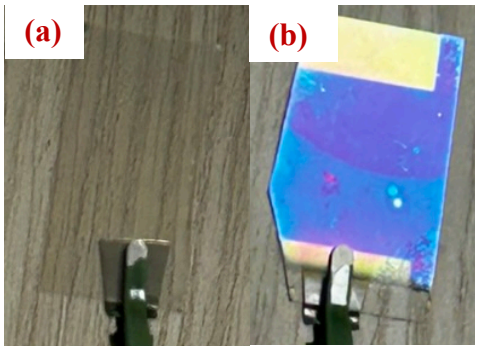


Figura 18: Comparación visual de películas de NiO_x de 20 nm depositadas sobre vidrio/ITO y sometidas al mismo tratamiento térmico de oxidación. Las muestras fueron fabricadas mediante (a) sputtering y (b) evaporación térmica, evidenciando diferencias macroscópicas asociadas al método de síntesis.

5.1.1 Identificación de fases mediante espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue utilizada como primera herramienta para evaluar si el tratamiento térmico indujo la formación de especies oxidadas de níquel. La **Figura 19** muestra la comparación entre una película de Ni antes y después del tratamiento térmico de oxidación. Luego de la oxidación, aparecen nuevos *peaks* que evidencian la formación de especies oxidadas de níquel.

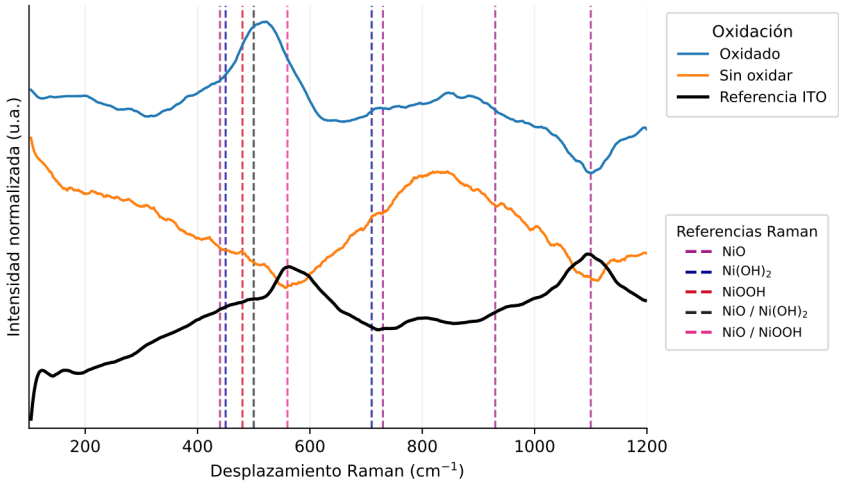


Figura 19: Espectros Raman de una película de Ni de 30 nm depositada por evaporación térmica sobre vidrio/ITO, antes y después del tratamiento térmico de oxidación.

Sin embargo, la aparición de estas señales no permite afirmar de manera directa la formación de una fase única de NiO estequiométrico. Como se discutió en el estado del arte, la respuesta Raman de NiO_x puede ser compleja, ya que el NiO ideal presenta modos Raman de primer orden débiles o inactivos, mientras que defectos, desorden estructural, no estequiometría y especies superficiales pueden activar señales adicionales. Además, hidróxidos u oxihidróxidos de níquel, como $Ni(OH)_2$ o NiOOH, pueden presentar contribuciones en regiones cercanas o parcialmente solapadas con las asociadas a óxidos de níquel. Por lo tanto, los espectros obtenidos se interpretan como evidencia de formación de especies oxidadas de Ni, pero no como una identificación de una fase pura.

Para evaluar el efecto del espesor, la **Figura 20** compara los espectros Raman de películas de NiO_x fabricadas mediante sputtering y sometidas al mismo tratamiento térmico, con espesores nominales de 10, 20 y 30 nm. Las muestras de 20 y 30 nm presentan una banda ancha y definida entre aproximadamente 430 y 560 cm^{-1}, mientras que en la película de 10 nm esta región aparece menos definida y con una mayor contribución relativa del sustrato de ITO. Estas variaciones sugieren que el espesor influye en la continuidad y cobertura de la película inicial y, por tanto, en las especies formadas durante la oxidación.

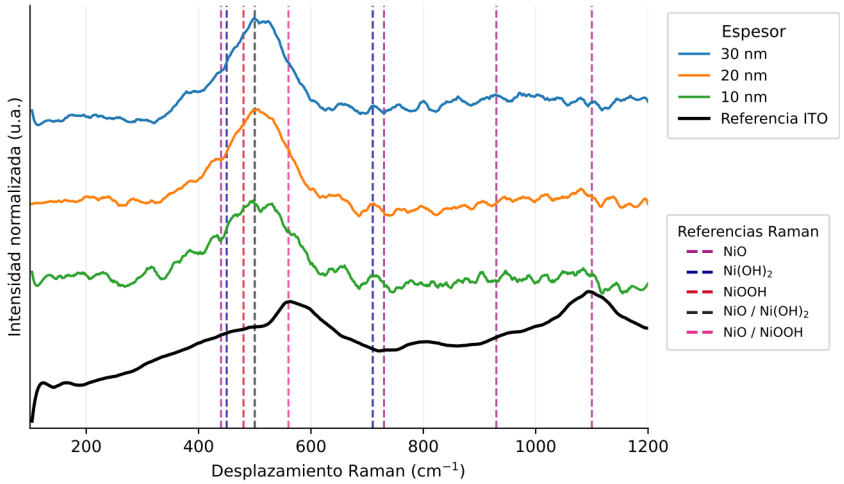


Figura 20: Espectros Raman de películas de NiO_x fabricadas mediante sputtering con distintos espesores nominales y sometidas al mismo tratamiento térmico de oxidación.

Además del espesor, el método de síntesis también afectó la respuesta Raman de las muestras oxidadas. La **Figura 21** compara películas de NiO_x de 20 nm fabricadas mediante diferentes métodos de depósito y sometidas posteriormente al mismo tratamiento térmico. En las muestras obtenidas mediante PVD y PVD Temp se observa una banda ancha entre aproximadamente 450 y 600 cm^{-1}, con un máximo cercano a 520–540 cm^{-1}, la cual aparece más definida en la película depositada mediante PVD. En la muestra fabricada mediante *sputtering*, en cambio, la banda presenta un máximo desplazado cercano a 500 cm^{-1}. También se distinguen contribuciones de menor intensidad relativa alrededor de 700–750 cm^{-1}. Estas regiones coinciden con posiciones reportadas para modos vibracionales asociados a NiO, $Ni(OH)_2$ y NiOOH, por lo que la superposición de las señales impide asignar una única fase. Las diferencias en la posición, anchura y forma de las bandas

indican que la ruta de síntesis modifica la estructura inicial de la película de Ni y, por lo tanto, el proceso de oxidación. Esto puede deberse a diferencias en densidad, rugosidad, tamaño de grano o cobertura superficial.

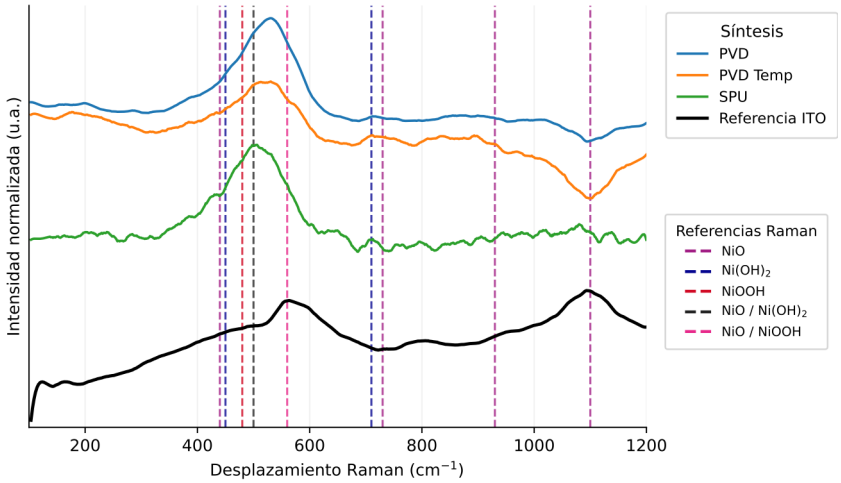


Figura 21: Espectros Raman de películas de NiO_x de 20 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y posteriormente oxidadas térmicamente.

En conjunto, los espectros Raman muestran señales compatibles con la formación de especies oxidadas de Ni después del tratamiento térmico. Sin embargo, las variaciones en la posición, anchura y forma de las bandas entre muestras de distinto espesor y método de síntesis, junto con la posible coexistencia de NiO, $Ni(OH)_2$ y NiOOH, indican que la composición estructural obtenida no fue uniforme. Estos resultados sugieren que la oxidación fue sensible a las características iniciales de las películas metálicas y a las condiciones de síntesis.

5.1.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las muestras de Ni/NiO_x fueron evaluadas mediante mediciones de transmitancia, a partir de las cuales se calculó la absorbancia. Estas mediciones permiten analizar cómo la incorporación de una película metálica ultradelgada y su posterior oxidación modifican la respuesta óptica del sistema vidrio/ITO.

Desde el punto de vista de una posible aplicación como HTL en PSCs invertidas, la transmitancia en el rango visible es un criterio central. Por lo tanto, una película demasiado absorbente puede reducir la cantidad de luz disponible para la capa activa y afectar negativamente el desempeño del dispositivo.

La **Figura 22** compara ópticamente una muestra de Ni antes y después del tratamiento térmico de oxidación. La película metálica inicial presenta una transmitancia menor, consistente con la absorción y reflexión asociadas al carácter metálico del Ni. Luego de la oxidación, se observa un cambio en la respuesta óptica, con un aumento de la transmitancia y una disminución de la absorbancia efectiva en gran parte del rango estudiado. Este comportamiento es coherente con la transformación parcial o total de la película metálica en una fase oxidada, la cual presenta propiedades ópticas distintas a las del Ni metálico.

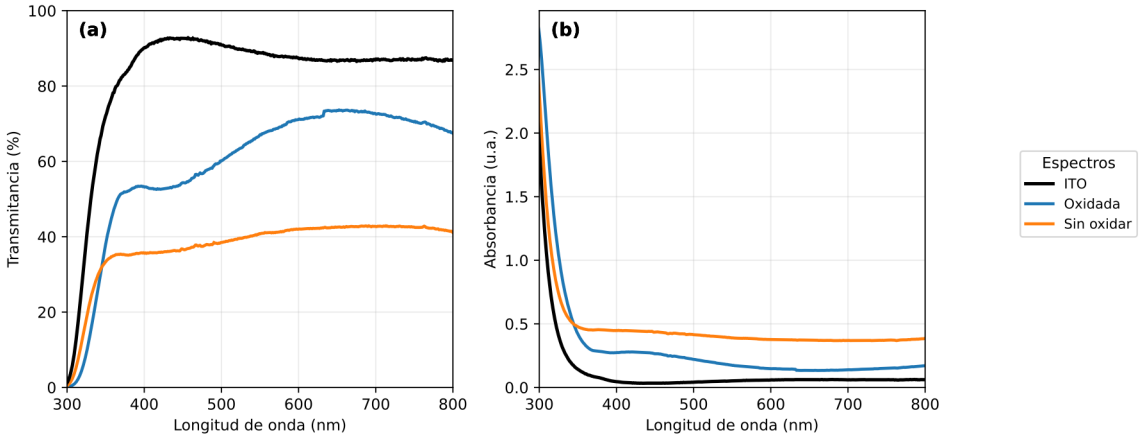


Figura 22: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para una película de Ni antes y después del tratamiento térmico de oxidación.

Para analizar el efecto del espesor, la **Figura 23**, compara muestras de NiO_x fabricadas por *sputtering* con distintos espesores nominales. En general, las películas más gruesas tienden a presentar menor transmitancia y mayor absorbancia, resultado esperable considerando el aumento de camino recorrido. Este comportamiento también podría atribuirse a una mayor cantidad de material oxidado, mayor cobertura del sustrato y posibles cambios en la continuidad de la película.

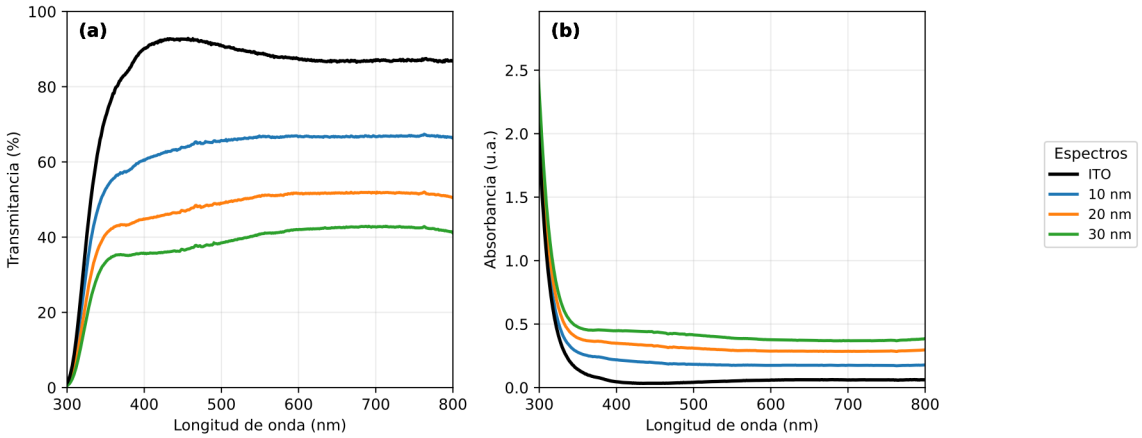


Figura 23: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para películas de NiO_x fabricadas mediante sputtering con distintos espesores nominales.

Sin embargo, estas tendencias deben interpretarse con cautela. La presencia de muestras anómalas indican que el espesor no es la única variable relevante. Dos películas con el mismo espesor nominal pueden presentar distinta respuesta óptica si la oxidación produce especies diferentes. Por lo tanto, la transmitancia y absorbancia no reflejan únicamente el espesor nominal, sino también la fase formada, la continuidad de la película y el grado de oxidación alcanzado.

La **Figura 24** compara la transmitancia y la absorbancia calculada de películas de NiO_x de 20 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Como se observa en la **Figura 24(a)**, la película depositada mediante *sputtering* presenta la mayor transmitancia entre las muestras estudiadas, con valores cercanos al 40 % en torno a 350 nm y que aumentan gradualmente hasta aproximadamente un 50 % en la región visible. En contraste, las películas obtenidas mediante PVD y PVD Temp presentan transmitancias inferiores al 2 % en prácticamente todo el intervalo analizado. El recuadro **(b)** representa esta misma tendencia en términos de absorbancia calculada, siendo PVD la muestra con los valores más elevados, seguida por PVD Temp y SPU. Estas diferencias evidencian que el método de síntesis influye significativamente en la respuesta óptica final de las películas. Esto podría relacionarse con variaciones en su densidad, continuidad, rugosidad o composición después del tratamiento térmico.

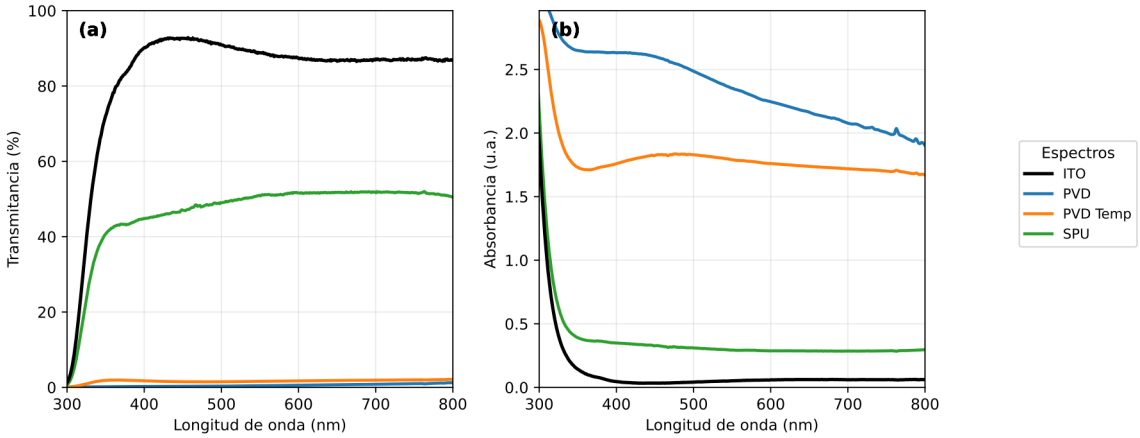


Figura 24: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para películas de NiO_x de 20 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis.

En términos generales, las mediciones ópticas muestran que la oxidación térmica mejora la transparencia respecto a la película metálica inicial, lo cual es favorable para una posible HTL. No obstante, la variabilidad observada en NiO_x indica que el control del proceso de oxidación es fundamental.

5.1.3 Propiedades eléctricas efectivas

Las propiedades eléctricas de las muestras fueron evaluadas mediante mediciones de efecto Hall y resistencia de hoja usando geometría de Van der Pauw. Sin embargo, la interpretación de estos resultados requiere especial cuidado debido a que las películas de NiO_x fueron depositadas sobre ITO.

El ITO es un electrodo transparente altamente conductor, por lo que la corriente medida puede circular preferentemente por el sustrato y no exclusivamente por la película de óxido. Por esta razón, parámetros como resistencia de hoja, resistividad, movilidad, concentración de portadores y tipo de portador deben interpretarse como propiedades eléctricas efectivas del sistema vidrio/ITO/NiO_x, y no como propiedades intrínsecas aisladas del NiO_x.

La **Figura *25*** muestra la resistencia de hoja y la resistividad efectiva en función del espesor nominal para los distintos métodos de síntesis. Se observa una alta dispersión entre rutas de fabricación, lo que nuevamente evidencia que el sistema NiO_x/ITO es sensible al método de depósito y al estado final de oxidación. Las muestras fabricadas por *sputtering* presentan las resistencias de hoja más altas para muestras de 10 y 20 nm, mientras que las muestras PVD con temperatura tienen la menor resistencia en películas de 10 nm y la mayor para las de 30 nm.

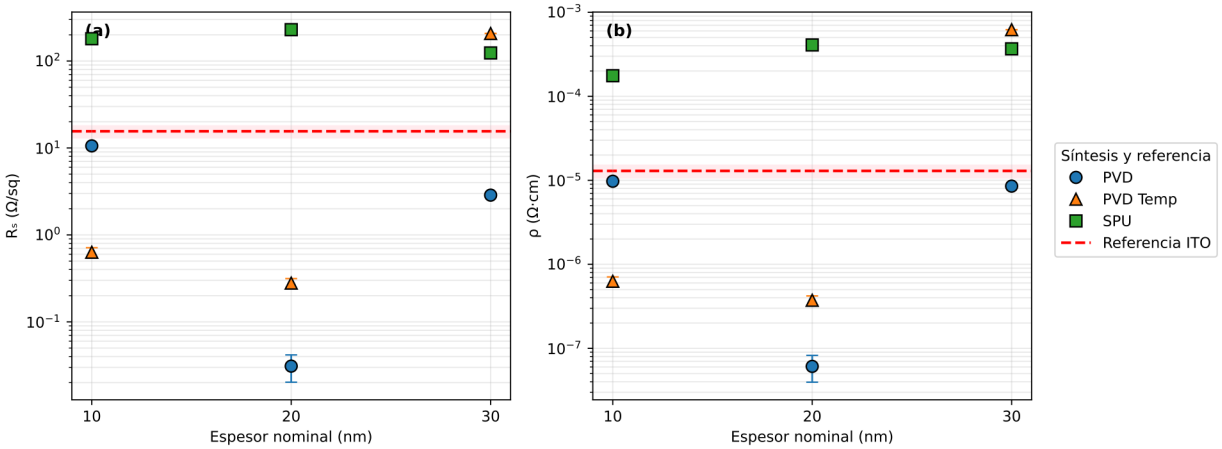


Figura 25: (a) Resistencia de hoja y (b) resistividad efectiva en función del espesor nominal para películas de NiO_x/ITO fabricadas mediante distintos métodos de síntesis.

La **Tabla 4** resume las propiedades eléctricas obtenidas para películas de NiO_x fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y espesores nominales, junto con los valores medidos para el sustrato de ITO utilizado como referencia. En todos los casos, el tipo de portador medido fue n. Este resultado no debe interpretarse necesariamente como evidencia de que el NiO_x formado sea intrínsecamente tipo n, ya que la señal Hall puede estar dominada por el ITO, que también presenta conducción tipo n. Por lo tanto, la ausencia de una señal tipo p clara no descarta la formación de especies NiO_x tipo p, sino que indica que la configuración experimental utilizada no permite aislar completamente la contribución eléctrica de la película ultradelgada.

Tabla 4: Propiedades eléctricas de las películas de NiO_x fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y del sustrato de ITO utilizado como referencia.

Síntesis	Espesor nominal (nm)	Tipo de portador	Rs (Ω/□)	μ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	n ($\times 10^{22}\ cm^{-3}$)	ρ ($\times 10^{-6}$ Ω cm)
Referencia ITO	100	n	15,56 ± 2,70	24,17 ± 3,95	0,3349 ± 0,3245	12,94 ± 2,45
PVD	10	n	10,57 ± 0,04	18,68 ± 1,19	3,445 ± 0,232	9,740 ± 0,037
SPU	10	n	180,46 ± 0,02	23,16 ± 0,28	0,1533 ± 0,0018	175,78 ± 0,02
PVD Temp	10	n	0,632 ± 0,080	9,851 ± 0,100	102,4 ± 12,9	0,628 ± 0,079
PVD	20	n	0,0310 ± 0,0107	30,78 ± 3,63	351,1 ± 45,6	0,0610 ± 0,0214
SPU	20	n	229,36 ± 0,02	15,00 ± 0,32	0,1019 ± 0,0022	408,38 ± 0,27
PVD Temp	20	n	0,279 ± 0,035	24,55 ± 0,63	69,07 ± 8,05	0,373 ± 0,047
PVD	30	n	2,867 ± 0,005	35,45 ± 4,34	2,096 ± 0,262	8,524 ± 0,015
SPU	30	n	123,82 ± 0,09	13,57 ± 0,27	0,1254 ± 0,0026	367,15 ± 0,27
PVD Temp	30	n	207,34 ± 0,08	18,91 ± 0,40	0,0532 ± 0,0011	620,56 ± 0,27

La **Tabla 4** muestra una amplia dispersión en los valores de resistencia de hoja y resistividad. La resistencia de hoja varió desde 0,0310 Ω/□ para la película PVD de 20 nm hasta 229,36 Ω/□ para la muestra SPU del mismo espesor, mientras que la resistividad presentó valores entre 0,0610 y 620,56 × 10^{-6} Ω cm. En general, las películas depositadas

mediante *sputtering* exhibieron resistencias de hoja elevadas para los tres espesores, mientras que las muestras PVD y PVD Temp presentaron valores considerablemente menores para 10 y 20 nm. Sin embargo, la película PVD Temp de 30 nm mostró un aumento de ambos parámetros. Este comportamiento puede relacionarse con la distribución de la corriente entre la película de NiO_x y el sustrato de ITO. En particular, cambios en la continuidad, cobertura o resistividad del óxido pueden modificar su contribución relativa a la conducción eléctrica del sistema. La morfología de las muestras también podrían influir en los valores medidos.

La **Figura 26** ilustra esquemáticamente la ruta posible de conducción durante la medición. Debido a la alta conductividad del ITO, la corriente puede circular principalmente a través del sustrato, mientras que la película de óxido actúa como una capa superficial que modifica parcialmente la respuesta eléctrica medida.

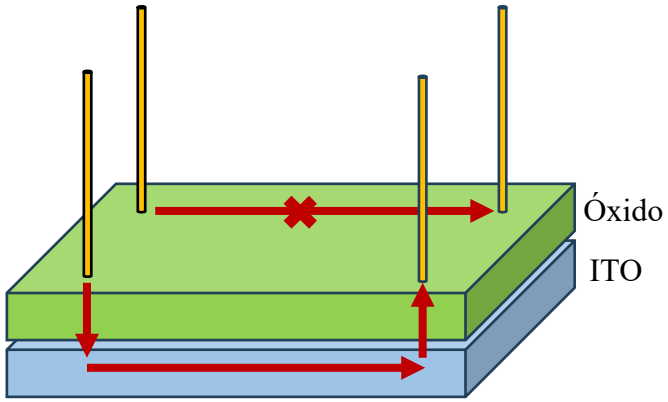


Figura 26: Esquema ilustrativo de posibles rutas de conducción eléctrica durante las mediciones de efecto Hall en películas ultradelgadas depositadas sobre ITO. Debido a la alta conductividad del sustrato, la respuesta medida puede estar dominada por el ITO.

Desde el punto de vista de una posible aplicación como HTL, estos resultados indican que las películas de NiO_x no pueden ser evaluadas únicamente a partir de los parámetros Hall obtenidos en esta geometría. La señal eléctrica efectiva está fuertemente influenciada por el ITO, por lo que sería necesario realizar mediciones complementarias sobre sustratos aislantes, estructuras patrón o dispositivos completos para determinar con mayor precisión la conductividad y tipo de portador propios del óxido.

5.1.4 Caracterización morfológica mediante SEM

La microscopía electrónica de barrido fue utilizada para evaluar la morfología superficial de las películas de Ni/NiO_x. Esta técnica permite observar cambios de textura, continuidad superficial y defectos a escala micrométrica, complementando la información obtenida mediante Raman y mediciones ópticas.

La **Figura 27** compara una película de Ni de 30 nm fabricada mediante *sputtering* antes y después del tratamiento térmico de oxidación. A la escala observada, no se aprecian cambios morfológicos drásticos ni la formación de aglomerados micrométricos evidentes. Sin embargo, el cambio de contraste y textura superficial sugiere que el tratamiento térmico modifica la superficie de la película.

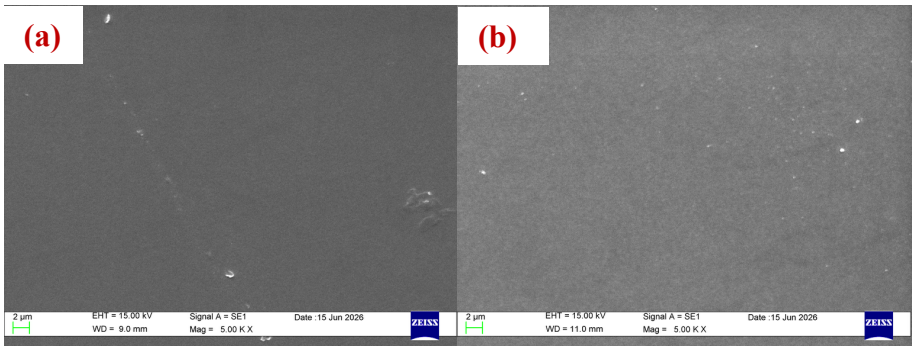


Figura 27: Imágenes SEM de una película de Ni de 30 nm fabricada mediante sputtering, a) antes y b) después del tratamiento térmico de oxidación.

La **Figura 28** muestra películas de NiO_x fabricadas mediante *sputtering* con distintos espesores nominales. En general, las muestras presentan una cobertura superficial relativamente homogénea, sin discontinuidades micrométricas evidentes. Las diferencias observadas entre espesores son sutiles, lo que indica que SEM permite confirmar la

continuidad general de las películas, pero no entrega suficiente resolución o contraste químico para distinguir fases oxidadas específicas.

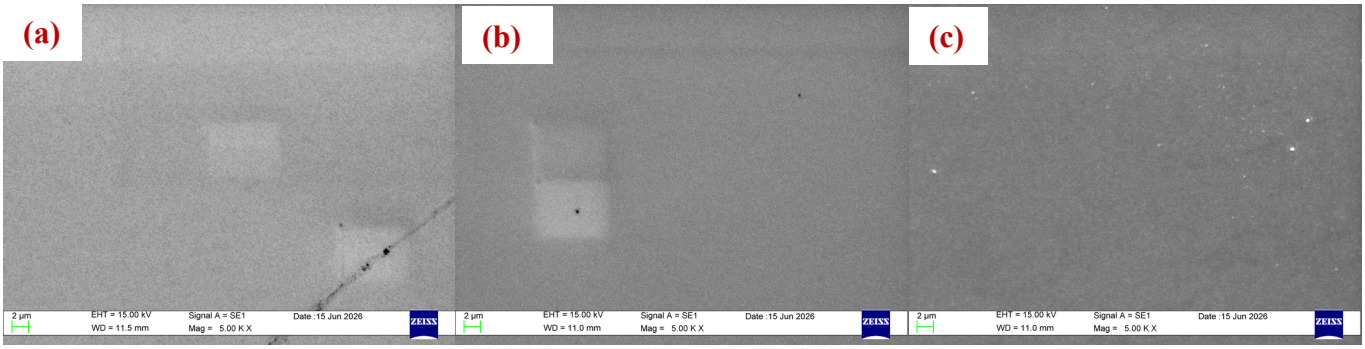


Figura 28: Imágenes SEM de películas de NiO_x fabricadas mediante sputtering con distintos espesores nominales: (a) 10 nm, (b) 20 nm y (c) 30 nm.

En conjunto, los resultados SEM muestran que las películas de Ni/NiO_x no presentan defectos micrométricos dominantes bajo las condiciones estudiadas. No obstante, la ausencia de cambios morfológicos marcados en SEM no descarta diferencias a escala nanométrica, variaciones de rugosidad o heterogeneidades locales de composición, por lo que estos resultados deben interpretarse junto con AFM.

5.1.5 Caracterización morfológica mediante AFM/KPFM

La caracterización mediante AFM y KPFM permitió estudiar simultáneamente la topografía y las variaciones locales de potencial superficial de las películas de NiO_x. A diferencia de SEM, que entrega información morfológica a escala micrométrica, AFM permite cuantificar la rugosidad superficial en áreas de $10 \times 10\ \mu m^2$. Por otro lado, KPFM permite obtener mapas de diferencia de potencial de contacto, los cuales en este trabajo se interpretan de manera relativa respecto al sustrato de ITO.

La **Figura 29** muestra imágenes AFM de películas de NiO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Las tres muestras presentan una textura granular fina, pero con diferencias apreciables en la distribución de alturas. La **Tabla *5*** resume los valores de rugosidad RMS obtenidos para cada ruta de síntesis. La muestra PVD presenta la mayor rugosidad, seguida por la muestra de *sputtering* y por último la muestra fabricada por evaporación térmica con temperatura de sustrato presenta la menor rugosidad.

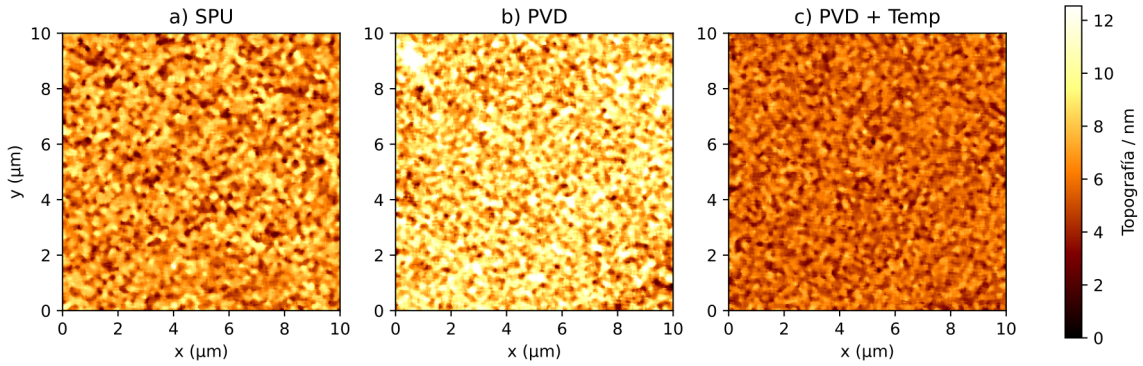


Figura 29: Imágenes AFM de películas de NiO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis: (a) sputtering, (b) evaporación térmica y (c) evaporación térmica con temperatura de sustrato.

Tabla 5: Rugosidad RMS obtenida mediante AFM para películas de NiO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis.

Síntesis	Rugosidad RMS, Rq (nm)
SPU	1,567
PVD	2,558
PVD + Temp	1,043

Los resultados de AFM muestran que, para las películas de NiO_x de 30 nm, la rugosidad RMS R_q dependió del método de depósito, con valores de 2,558 nm para PVD, 1,567 nm para SPU y 1,043 nm para PVD Temp. Al contrastar estos resultados con las propiedades eléctricas presentadas en la **Tabla 4** , la **Figura 30** permite examinar la relación entre la morfología superficial y la respuesta eléctrica efectiva del sistema NiO_x/ITO. La muestra PVD, que presentó la mayor rugosidad, exhibió los menores valores de resistencia de hoja y resistividad, junto con la mayor movilidad y concentración absoluta de portadores. En cambio, la película PVD Temp, correspondiente a la superficie más

suave, mostró los mayores valores de resistencia de hoja y resistividad y la menor concentración de portadores, mientras que su movilidad alcanzó un valor intermedio. La muestra SPU presentó valores intermedios de rugosidad, resistencia de hoja, resistividad y concentración de portadores, aunque exhibió la menor movilidad. En este conjunto de muestras, por tanto, el aumento de la rugosidad se asocia con una disminución de R_s y ρ y con un incremento de $|\ n\ |$, aunque esta tendencia no permite establecer una relación causal directa, ya que el método de depósito también modifica simultáneamente otras características de las películas. La respuesta eléctrica puede depender además de su continuidad, microestructura, composición, características de la interfaz y de la contribución conductora del ITO subyacente.

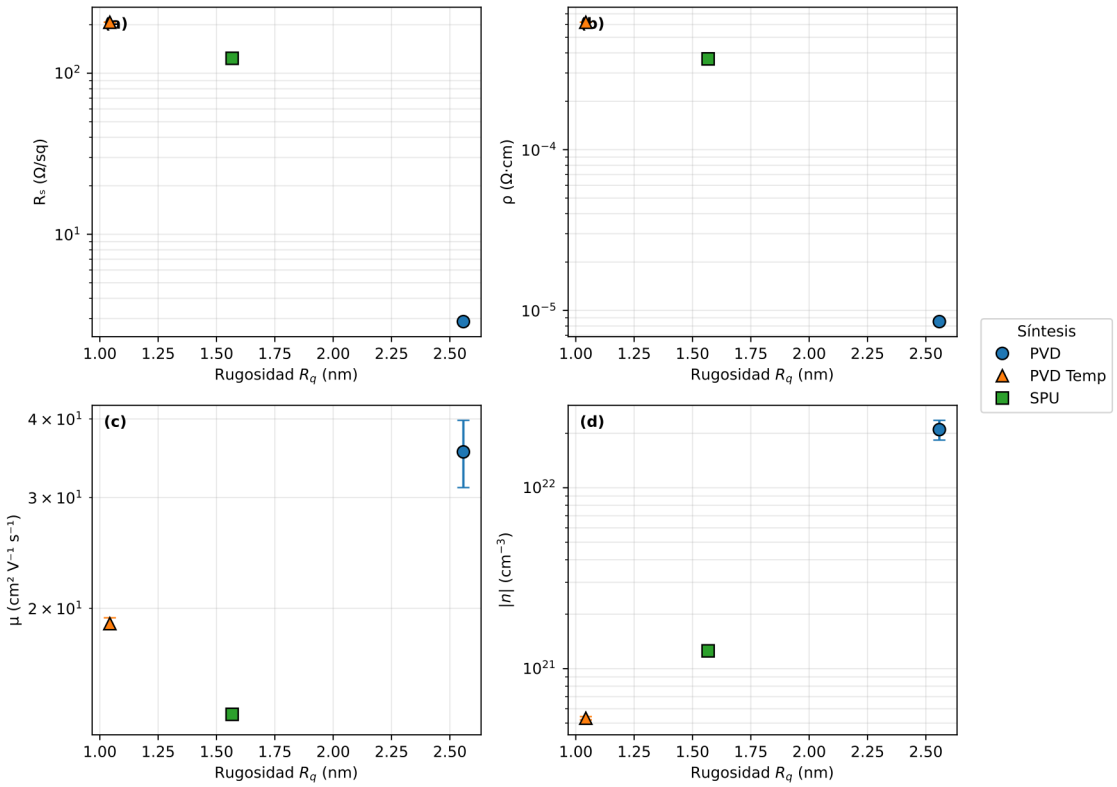


Figura 30: Propiedades eléctricas en función de la rugosidad RMS (R_q) para películas de NiO_x con un espesor nominal de 30 nm: (a) resistencia de hoja R_s, (b) resistividad eléctrica ρ, (c) movilidad de los portadores μ y (d) concentración absoluta de portadores $|\ n\ |$. Los colores y símbolos identifican el método de deposición: evaporación térmica (PVD), evaporación térmica con calentamiento del sustrato (PVD Temp) y sputtering (SPU).

Por otro lado la **Figura 31** muestra la comparación entre topografía AFM y mapas KPFM de ΔΦ para las muestras de NiO_x de 30 nm fabricadas por SPU, PVD y PVD + Temp. Los mapas KPFM permiten evaluar si las variaciones morfológicas observadas se

correlacionan con cambios locales en el potencial superficial. En general, las tres muestras presentan variaciones espaciales de ΔΦ de baja magnitud alrededor de cero, lo que indica que la función trabajo relativa de las películas de NiO_x no difiere significativamente de la referencia de ITO bajo las condiciones de medición utilizadas.

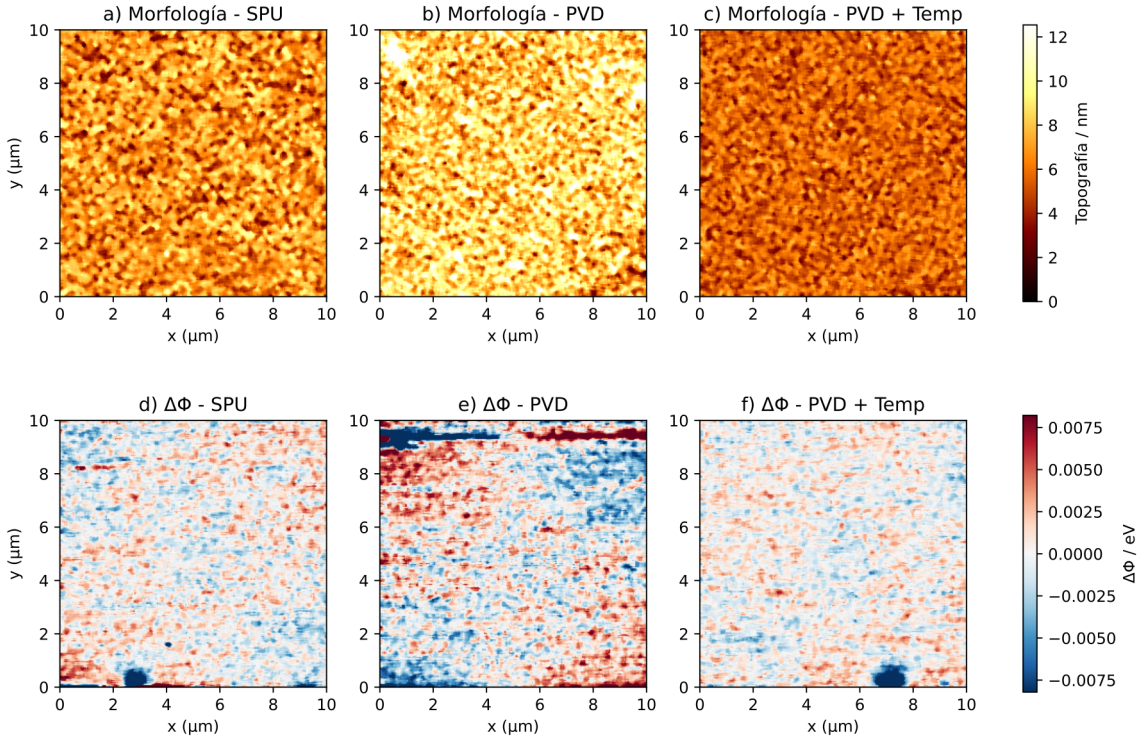


Figura 31: Comparación entre topografía AFM y mapas KPFM de películas de NiO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Los paneles (a–c) corresponden a topografía AFM y los paneles (d–f) a mapas de ΔΦ respecto al sustrato de ITO.

No obstante, los mapas muestran cierta heterogeneidad local. En algunos casos se observan regiones con contraste eléctrico más marcado, las cuales pueden estar asociadas a defectos superficiales, variaciones locales de cobertura, cambios de composición o defectos del sustrato de ITO. Esta observación es importante porque el análisis del **Anexo A** muestra que el ITO puede presentar defectos eléctricos propios. Por lo tanto, parte de las variaciones observadas en las muestras ITO/NiO_x podrían no provenir únicamente del óxido depositado, sino también de inhomogeneidades preexistentes del sustrato.

A partir de los mapas KPFM se obtuvieron distribuciones de ΔΦ, mostradas en la **Figura 32**. Las distribuciones presentan un comportamiento aproximadamente centrado en torno a cero, aunque con diferencias en el ancho de la distribución. La **Tabla 6** resume los valores medios de V_{CPD} y ΔΦ obtenidos para cada ruta de síntesis. Los valores medios de ΔΦ son pequeños: 0,034 meV para PVD, −0,010 meV para PVD + Temp y −0,025 meV para SPU. Estas diferencias son menores que las desviaciones estándar asociadas, por lo que no se observa una variación significativa de la función trabajo relativa entre métodos de síntesis.

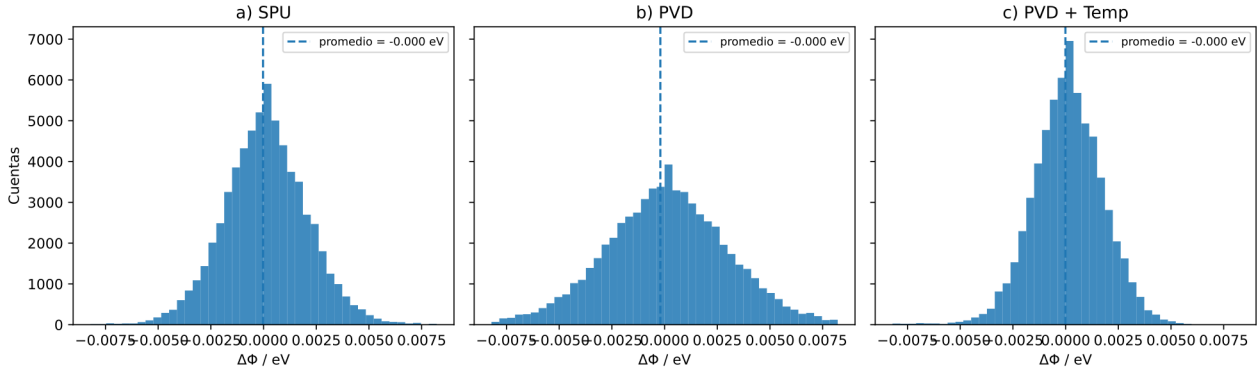


Figura 32: Distribuciones de ΔΦ respecto al ITO para películas de NiO_x de 30 nm fabricadas mediante (a) sputtering, (b) evaporación térmica y (c) evaporación térmica con temperatura de sustrato.

Tabla 6: Valores medios de VCPD y ΔΦ obtenidos mediante KPFM para películas de NiO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis.

Síntesis	V_{CPD} (mV)	ΔΦ (meV)
PVD	0,047	0,034 ± 2,884
PVD + Temp	0,090	-0,010 ± 2,587
SPU	0,105	-0,025 ± 3,630

La principal diferencia entre las muestras no se encuentra entonces en el valor medio de ΔΦ, sino en la dispersión espacial de la señal. Esta dispersión puede interpretarse como una medida de heterogeneidad energética superficial. En ese sentido, muestras con distribuciones más anchas podrían presentar una superficie energéticamente menos uniforme, lo cual podría afectar la homogeneidad de la extracción de carga en una interfaz con perovskita.

En conjunto, los resultados AFM/KPFM muestran que el método de síntesis modifica la rugosidad superficial de las películas de NiO_x, siendo PVD + Temp la ruta que produce la menor rugosidad RMS entre las muestras de 30 nm. Sin embargo, las diferencias en $\Delta\Phi$ medio respecto al ITO son pequeñas y no permiten establecer una tendencia clara de función trabajo relativa entre métodos. Esto sugiere que, bajo las condiciones estudiadas, las propiedades energéticas superficiales de NiO_x medidas por KPFM están fuertemente influenciadas por la referencia de ITO, la heterogeneidad local y posiblemente por la variabilidad del proceso de oxidación.

5.2 Muestras de Cu/CuO_x

A diferencia de las muestras de Ni/NiO_x, las películas de Cu/CuO_x presentaron un comportamiento más reproducible frente al tratamiento térmico utilizado, sin observarse la misma dispersión ni la presencia de muestras anómalas como en el caso del Ni.

5.2.1 Identificación de fases mediante espectroscopía Raman

Se utilizó espectroscopía Raman para evaluar la formación de óxidos de cobre luego del tratamiento térmico. En el caso de Cu, esta técnica resulta particularmente útil, ya que permite distinguir con mayor claridad entre las fases Cu_2O y CuO, las cuales presentan modos vibracionales característicos y propiedades ópticas diferentes.

La **Figura 33** muestra la comparación Raman entre una muestra de Cu antes y después del tratamiento térmico de oxidación. La muestra metálica inicial presenta una respuesta débil, mientras que la muestra oxidada exhibe señales adicionales asociadas a la formación de óxidos de cobre. Estas señales son compatibles principalmente con Cu_2O.

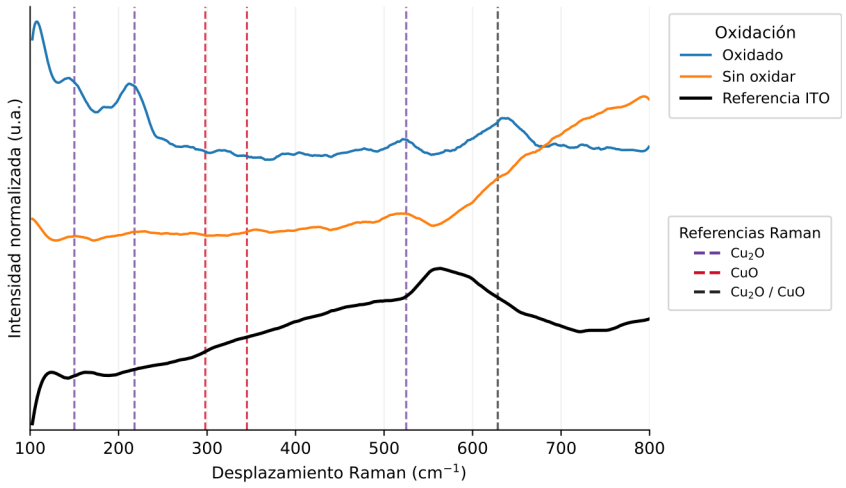


Figura 33: Espectros Raman de una película de Cu de 20 nm depositada por evaporación térmica sobre vidrio/ITO, antes y después del tratamiento térmico de oxidación.

Para analizar el efecto del espesor, la **Figura 34** compara películas de CuO_x fabricadas mediante evaporación térmica y sometidas al mismo tratamiento térmico. La muestra de 1,5 nm presenta señales poco definidas y una mayor contribución relativa del ITO. Al aumentar el espesor hasta 10–20 nm, las bandas ubicadas alrededor de 150–220 cm^{-1} y 620 cm^{-1} se vuelven más evidentes. Sin embargo, en la muestra de 30 nm la región sobre 600 cm^{-1} presenta una respuesta amplia y creciente, que dificulta distinguir claramente la banda cercana a 620 cm^{-1}. Por lo tanto, el espesor modifica la definición y la forma de las señales Raman.

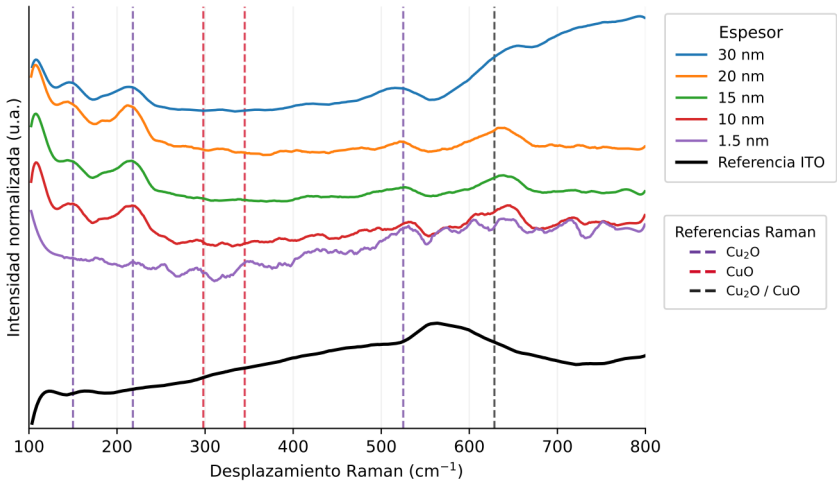


Figura 34: Espectros Raman de películas de CuO_x fabricadas mediante evaporación térmica con distintos espesores nominales y sometidas al mismo tratamiento térmico de oxidación.

Por otra parte, la **Figura 35** compara los espectros de películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y sometidas al mismo tratamiento térmico. En las tres muestras se observan señales cercanas a 150, 220 y 520 cm^{-1}, compatibles principalmente con la formación de Cu_2O, mientras que la contribución situada alrededor de 620 cm^{-1} puede asociarse a la presencia de Cu_2O y/o CuO. La muestra obtenida mediante *sputtering* presenta estas bandas de forma más definida, lo que sugiere una respuesta más claramente asociada a la fase oxidada. La película PVD Temp muestra señales de oxidación distinguibles alrededor de 520 y 620 cm^{-1}. En cambio, el espectro de la muestra PVD presenta un aumento pronunciado del fondo a partir de aproximadamente 600–650 cm^{-1}, que dificulta distinguir la banda cercana a 620 cm^{-1}. Este comportamiento

podría indicar una oxidación menos homogénea o la presencia de material residual, aunque el fondo observado no permite confirmar por sí solo una menor conversión del Cu metálico.

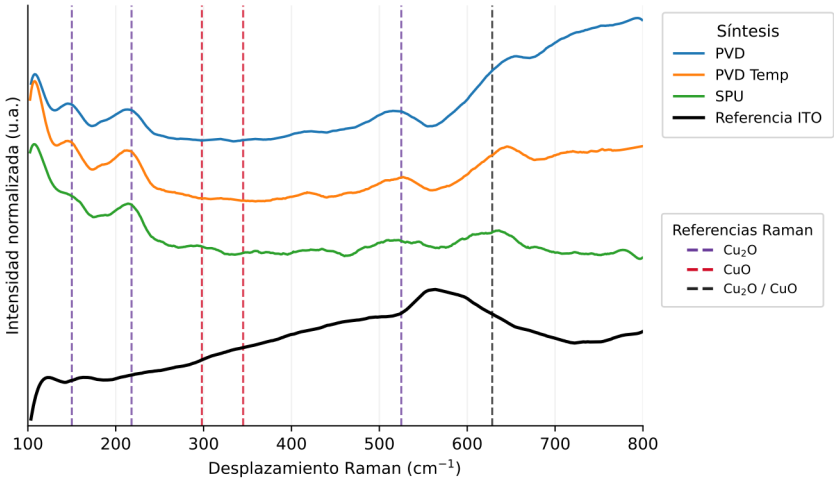


Figura 35: Espectros Raman de películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis.

En conjunto, los resultados Raman indican que el tratamiento térmico utilizado permite obtener películas de CuO_x compatibles principalmente con Cu_2O. Este resultado constituye una de las principales fortalezas de esta familia de muestras, ya que muestra una oxidación más controlada y reproducible que la observada para Ni.

5.2.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las muestras de Cu/CuO_x fueron evaluadas mediante mediciones de transmitancia y absorbancia calculada. Estas mediciones permiten estudiar cómo la incorporación de una película ultradelgada de Cu y su posterior oxidación modifican la respuesta óptica del sustrato vidrio/ITO.

La **Figura 36** presenta la comparación entre una muestra de Cu de 20 nm de espesor nominal fabricada por PVD antes y después del tratamiento térmico. Luego de la oxidación, la respuesta óptica cambia, lo cual es consistente con la formación de oxido con propiedades ópticas distintas al metal inicial.

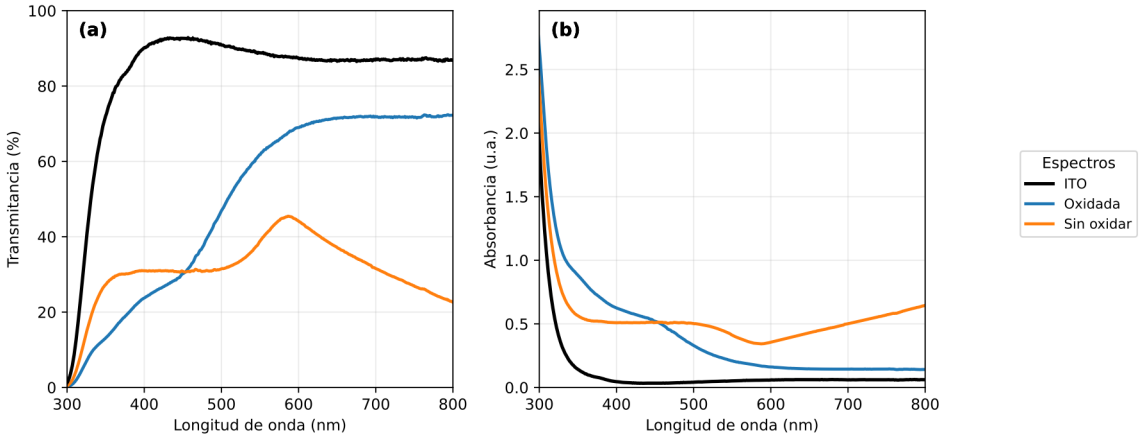


Figura 36: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para una película de 20 nm de Cu fabricada por evaporación térmica antes y después del tratamiento térmico de oxidación.

La **Figura 37** muestra el efecto del espesor nominal en muestras de CuO_x fabricadas mediante PVD. En general, las películas de mayor espesor presentan una transmitancia menor, lo cual puede atribuirse a una mayor cantidad de material oxidado y a una mayor cobertura superficial.

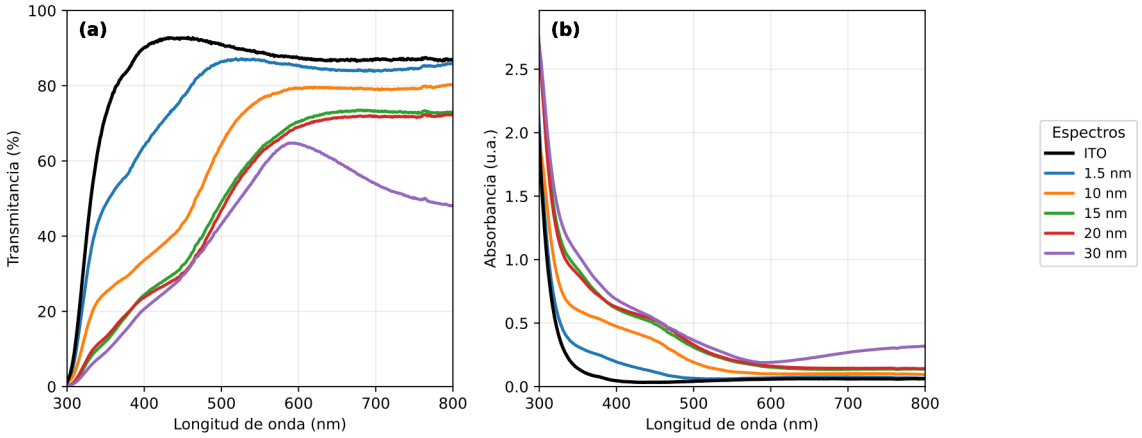


Figura 37: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada de películas de CuO_x fabricadas mediante evaporación térmica con distintos espesores nominales.

Por otra parte, la **Figura 38** compara muestras de CuO_x de 30nm de espesor nominal fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Las diferencias observadas en transmitancia y absorbancia muestran que el método de deposición modifica la respuesta óptica final de las películas. Esto es consistente con los resultados Raman, donde también

se observó que la ruta de síntesis influye en la intensidad y definición de las señales asociadas al óxido formado.

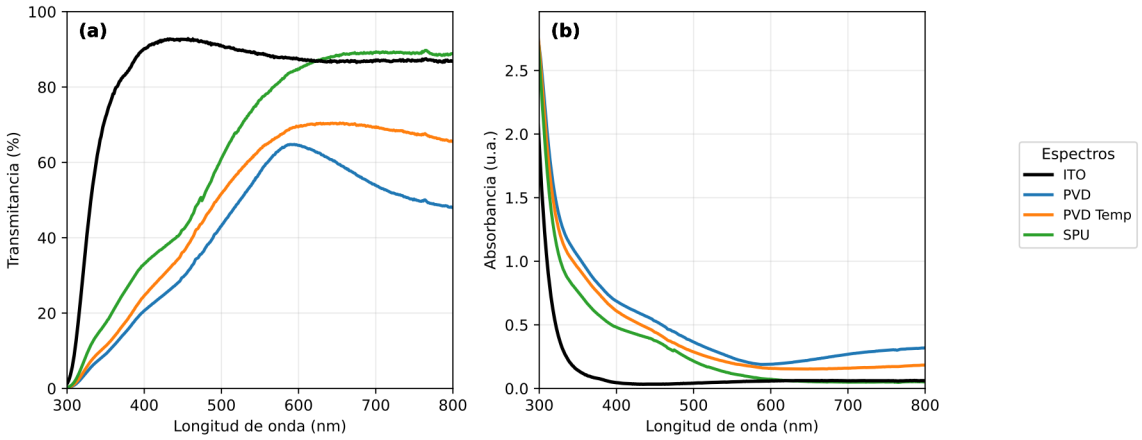


Figura 38: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada de películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis

En términos generales, las muestras de CuO_x presentan una respuesta óptica más ordenada que las muestras de NiO_x. No se observa la misma dispersión asociada a muestras anómalas, lo que permite interpretar de manera más directa el efecto del espesor y del método de síntesis. Esto refuerza la idea de que, bajo las condiciones experimentales utilizadas, la oxidación térmica de Cu permitió obtener una familia de muestras más reproducible.

5.2.3 Propiedades eléctricas efectivas

Las propiedades eléctricas de las muestras de CuO_x fueron evaluadas mediante mediciones de efecto Hall y resistencia de hoja usando geometría de Van der Pauw. Al igual que en el caso de NiO_x, la interpretación de estos resultados debe considerar que las películas fueron depositadas sobre ITO, un sustrato altamente conductor y de tipo n.

La **Figura 39** muestra la resistencia de hoja y la resistividad efectiva en función del espesor nominal para las distintas rutas de síntesis. En general, se observa que la resistividad efectiva aumenta al incrementar el espesor nominal de la película. Este

comportamiento puede asociarse a una mayor contribución de la capa oxidada sobre la conducción total del sistema. A medida que la película de CuO_x aumenta su espesor y cobertura, puede modificar en mayor medida la ruta de conducción superficial y la respuesta eléctrica medida.

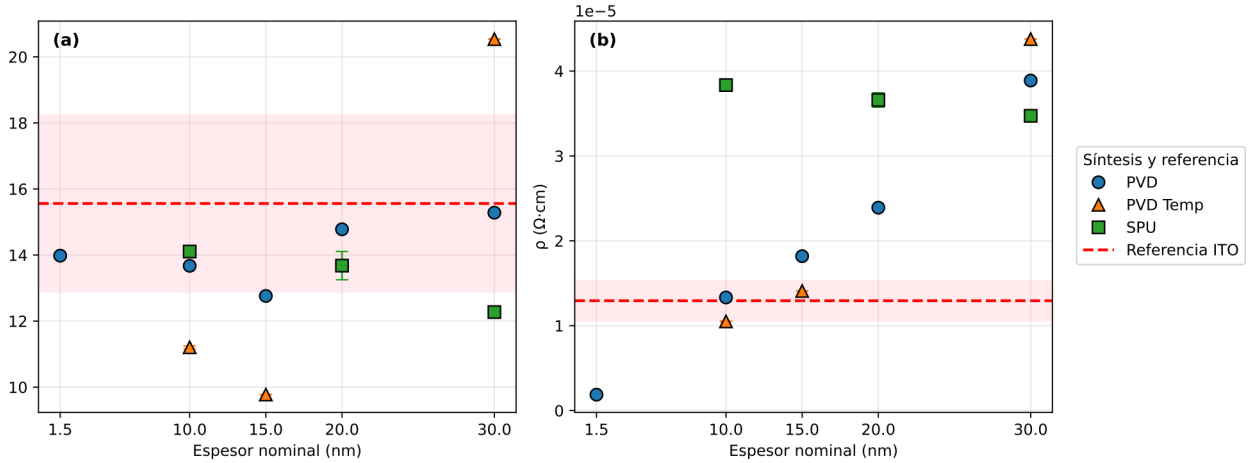


Figura 39: (a) Resistencia de hoja y (b) resistividad efectiva en función del espesor nominal para películas de CuO_x/ITO fabricadas mediante distintos métodos de síntesis.

La resistencia de hoja presenta variaciones más moderadas, aunque también se observan diferencias entre métodos de síntesis. Para varios espesores, las muestras fabricadas por PVD con temperatura presentan valores de resistencia de hoja relativamente bajos en comparación con otras rutas, mientras que las muestras de *sputtering* tienden a presentar valores mayores para espesores altos.

La **Tabla 7** resume las propiedades eléctricas medidas para las películas de CuO_x/ITO fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y espesores nominales, e incluye además los valores obtenidos para el sustrato de ITO utilizado como referencia. En todos los casos, incluido el ITO, el tipo de portador medido fue n. Este resultado no implica que el CuO_x formado sea intrínsecamente tipo n, ya que la señal Hall puede estar dominada por la contribución conductora del ITO. Por lo tanto, los valores de movilidad, concentración de portadores y tipo de portador deben interpretarse como propiedades efectivas del sistema vidrio/ITO/CuO_x, y no como propiedades aisladas de la película de óxido.

Tabla 7: Propiedades eléctricas de las películas de CuO_x fabricadas mediante distintos métodos de síntesis y del sustrato de ITO utilizado como referencia.

Síntesis	Espesor nominal (nm)	Tipo de portador	Rs (Ω/□)	μ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	n ($\times 10^{22}\ cm^{-3}$)	ρ ($\times 10^{-5}\ \Omega$ cm)
Referencia ITO	100	n	15,56 ± 2,70	24,17 ± 3,95	0,3349 ± 0,3245	1,294 ± 0,245
PVD	1,5	n	13,980 ± 0,005	18,20 ± 5,58	19,14 ± 2,92	0,1871 ± 0,0001
PVD	10	n	13,67 ± 0,05	20,63 ± 0,66	2,273 ± 0,074	1,332 ± 0,004
SPU	10	n	14,106 ± 0,002	21,10 ± 0,07	0,7846 ± 0,0015	3,835 ± 0,0002
PVD Temp	10	n	11,205 ± 0,045	12,93 ± 1,25	4,641 ± 0,464	1,050 ± 0,004
PVD	15	n	12,76 ± 0,05	17,24 ± 1,21	2,000 ± 0,143	1,819 ± 0,006
PVD Temp	15	n	9,775 ± 0,004	11,74 ± 1,07	3,805 ± 0,341	1,408 ± 0,001
PVD	20	n	14,779 ± 0,003	15,67 ± 1,26	1,676 ± 0,134	2,391 ± 0,003
SPU	20	n	13,68 ± 0,43	20,79 ± 3,49	0,859 ± 0,122	3,659 ± 0,085
PVD	30	n	15,282 ± 0,005	19,55 ± 1,22	0,824 ± 0,052	3,889 ± 0,003
SPU	30	n	12,273 ± 0,048	18,24 ± 1,26	0,990 ± 0,067	3,472 ± 0,012
PVD Temp	30	n	20,536 ± 0,009	28,79 ± 1,31	0,496 ± 0,023	4,377 ± 0,003

Desde el punto de vista de una posible HTL, estas mediciones siguen siendo útiles porque permiten evaluar si la incorporación de CuO_x deteriora significativamente la respuesta eléctrica del sistema ITO. En particular, una HTL no debe introducir pérdidas resistivas excesivas ni generar una dispersión eléctrica elevada entre muestras. En comparación con NiO_x, las muestras de CuO_x presentan un comportamiento más ordenado, lo cual es consistente con la mayor reproducibilidad observada mediante Raman y óptica.

Para determinar con mayor precisión las propiedades eléctricas propias del Cu_2O sería necesario realizar mediciones complementarias en sustratos aislantes. Por lo tanto, los resultados eléctricos presentados en esta sección se interpretan como una caracterización efectiva del sistema ITO/CuO_x.

5.2.4 Caracterización morfológica mediante SEM

La microscopía electrónica de barrido fue utilizada para evaluar la morfología superficial de las películas de Cu/CuO_x. SEM permite analizar la cobertura del sustrato, la presencia de irregularidades y posibles cambios asociados al tratamiento térmico, al espesor nominal y al método de síntesis.

La **Figura 40** compara una película de Cu antes y después del tratamiento térmico de oxidación. A la escala observada, ambas superficies mantienen una morfología homogénea. Esto sugiere que el tratamiento térmico no produce una reestructuración superficial drástica, aunque sí modifica la respuesta química y óptica de la película.

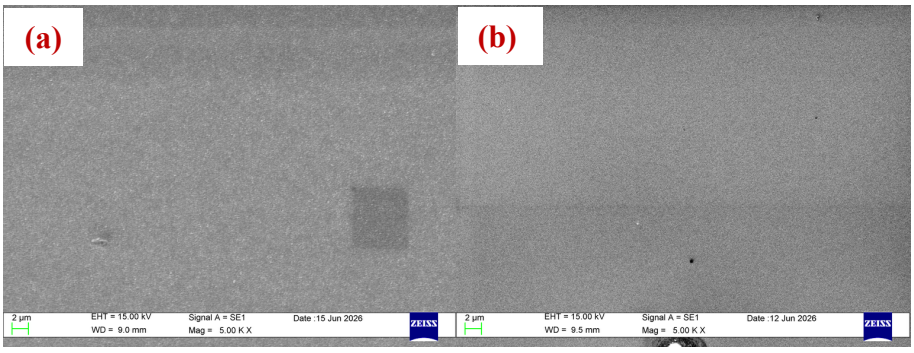


Figura 40: Imágenes SEM de una película de Cu a) antes y b) después del tratamiento térmico de oxidación.

La **Figura 41** muestra películas de CuO_x con distintos espesores nominales fabricadas bajo condiciones equivalentes de oxidación térmica. La comparación permite evaluar el efecto de la cantidad de material depositado sobre la cobertura superficial. No se observan defectos, aunque el espesor puede modificar la continuidad y textura de la película a escalas menores que las resueltas directamente por SEM.

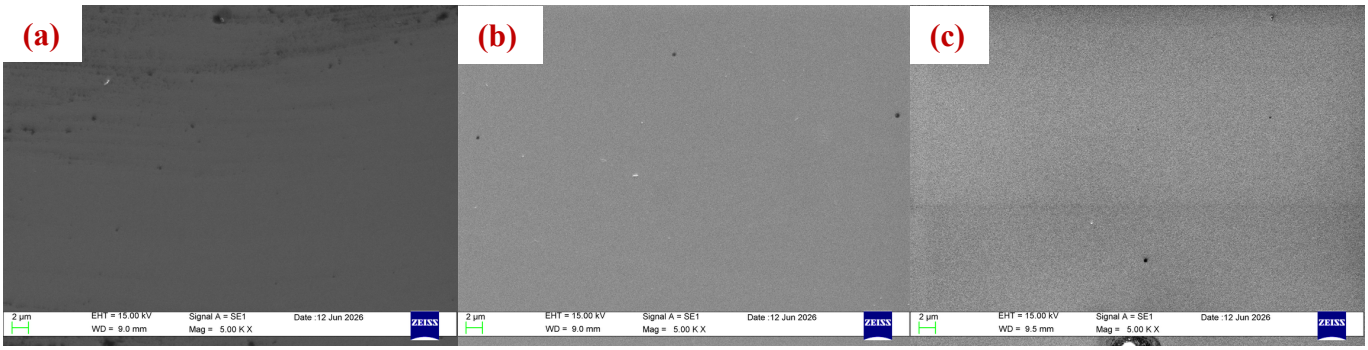


Figura 41: Imágenes SEM de películas de CuO_x con distintos espesores nominales, fabricadas bajo condiciones equivalentes de oxidación térmica a) 10 nm, b) 20nm y c) 30nm.

La **Figura 42** compara películas de CuO_x fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Las diferencias de contraste y textura superficial sugieren que la ruta de deposición modifica la morfología inicial de la película metálica y, por lo tanto, puede influir en la oxidación posterior. Esto es consistente con los resultados Raman y ópticos, donde también se observaron diferencias asociadas al método de síntesis.

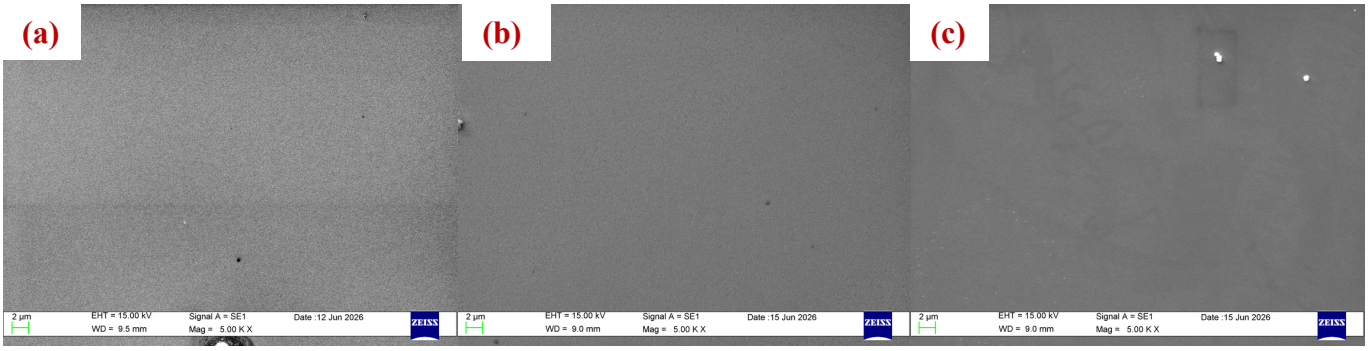


Figura 42: Imágenes SEM de películas de CuO_x fabricadas mediante distintos métodos de síntesis a) Sputtering, b) Evaporación Térmica y c) Evaporación térmica con temperatura de sustrato.

Finalmente, la **Figura 43** muestra una muestra de CuO_x/ITO después de las mediciones eléctricas. Las marcas superficiales observadas son compatibles con el contacto mecánico de las puntas utilizadas durante la caracterización Hall/Van der Pauw. Este resultado es importante porque evidencia que la medición eléctrica puede modificar localmente la superficie de la película y refuerza la necesidad de interpretar los parámetros eléctricos como propiedades efectivas del sistema vidrio/ITO/CuO_x, no como propiedades intrínsecas aisladas del óxido.

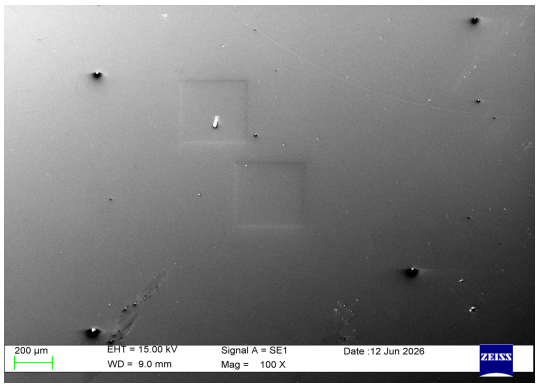


Figura 43: Imagen SEM de una muestra de CuO_x/ITO después de mediciones eléctricas. Se observan marcas superficiales compatibles con el contacto mecánico de las puntas utilizadas durante la caracterización eléctrica.

En conjunto, SEM muestra que las películas de Cu/CuO_x presentan una cobertura superficial homogénea a escala micrométrica. Sin embargo, las diferencias más relevantes para su posible uso como HTL, como rugosidad nanométrica, se evalúan con mayor precisión mediante AFM.

5.2.5 Caracterización morfológica mediante AFM/KPFM

La caracterización mediante AFM y KPFM permitió estudiar la topografía y las variaciones locales de potencial superficial de las películas de CuO_x. Estas mediciones son especialmente relevantes para evaluar la posible aplicación de CuO_x como HTL, ya que la morfología y la homogeneidad energética superficial pueden influir en la calidad de la interfaz con la perovskita.

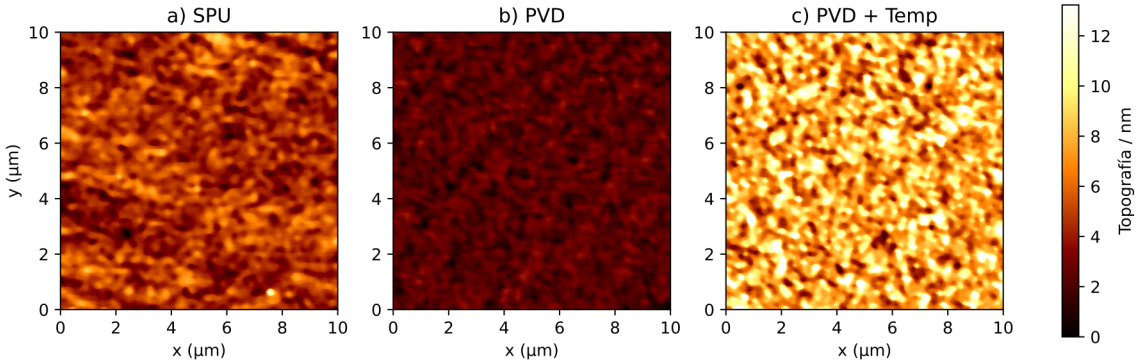


Figura 44: Imágenes AFM de películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis: (a) sputtering, (b) evaporación térmica y (c) evaporación térmica con temperatura de sustrato.

La **Figura 44** muestra imágenes AFM de películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Las imágenes evidencian diferencias en la textura superficial según la ruta de deposición. La **Tabla 8** resume los valores de rugosidad RMS obtenidos para cada muestra. La película fabricada por PVD presenta la menor rugosidad, seguido por la muestra de *sputtering* y por último la muestra fabricada por evaporación térmica con temperatura de sustrato.

Tabla 8: Rugosidad RMS obtenida mediante AFM para películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis.

Síntesis	Rugosidad RMS, Rq (nm)
SPU	1,258
PVD	0,606
PVD + Temp	2,509

Para las películas de CuO_x de 30 nm, la rugosidad RMS R_q también varió con el método de depósito, obteniéndose valores de 0,606 nm para PVD, 1,258 nm para SPU y 2,509 nm para PVD Temp. Este orden contrasta con el observado para NiO_x, donde el calentamiento del sustrato produjo la superficie más suave. Al comparar estos resultados con las propiedades eléctricas presentadas en la **Tabla 7**, la **Figura 45** muestra que SPU, con una rugosidad intermedia, presenta los menores valores de resistencia de hoja y resistividad y la mayor concentración absoluta de portadores. PVD, correspondiente a la superficie más suave, exhibió valores intermedios, mientras que PVD Temp, la muestra más rugosa, alcanzó los mayores valores de R_s, ρ y movilidad, junto con la menor concentración de portadores. Por lo tanto, no se observa una relación monotónica entre la rugosidad y las propiedades eléctricas, lo que indica que la respuesta medida también depende de la continuidad, microestructura y composición de la película, además de la contribución eléctrica del ITO.

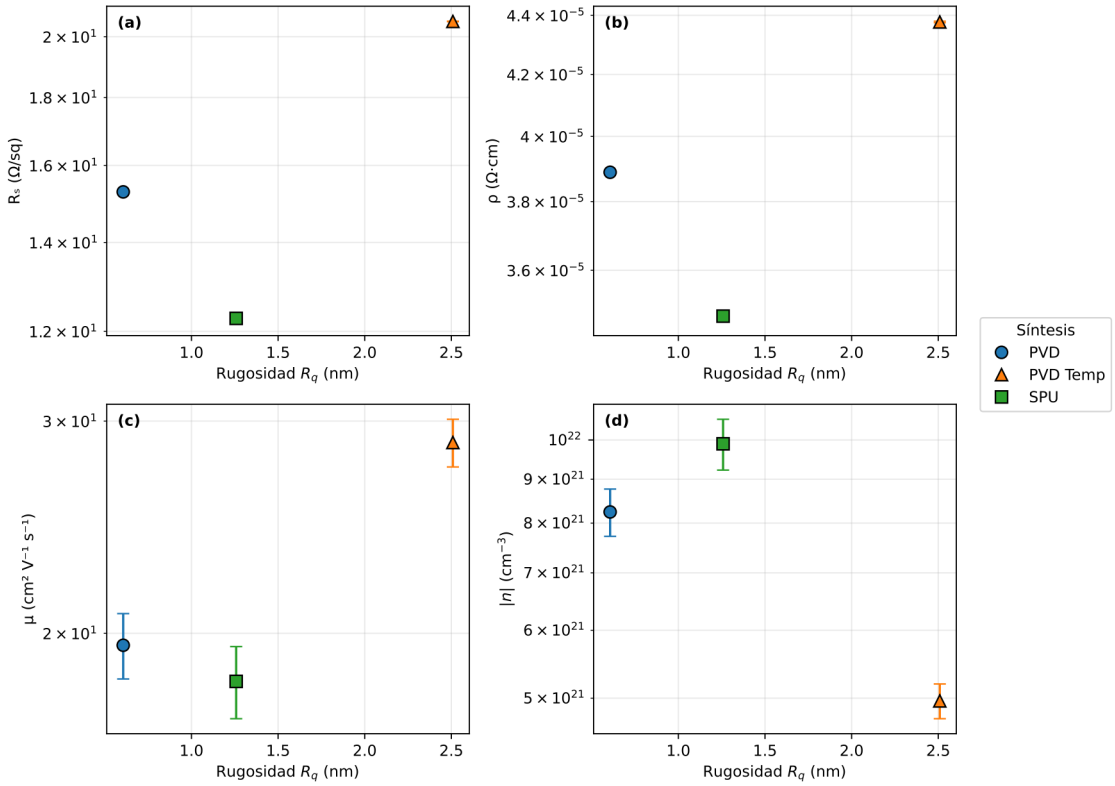


Figura 45: Propiedades eléctricas en función de la rugosidad RMS (R_q) para películas de CuO_x con un espesor nominal de 30 nm: (a) resistencia de hoja R_s, (b) resistividad eléctrica ρ, (c) movilidad de los portadores μ y (d) concentración absoluta de portadores $|\ n\ |$. Los colores y símbolos identifican el método de deposición: evaporación térmica (PVD), evaporación térmica con calentamiento del sustrato (PVD Temp) y sputtering (SPU).

La **Figura 46** muestra la comparación entre imágenes de topografía AFM y mapas KPFM de ΔΦ para muestras de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Los mapas KPFM permiten evaluar si las diferencias morfológicas se correlacionan con variaciones locales de potencial superficial. En este trabajo, los valores de KPFM se interpretan de manera relativa respecto al ITO, por lo que no se reportan como funciones trabajo absolutas del CuO_x.

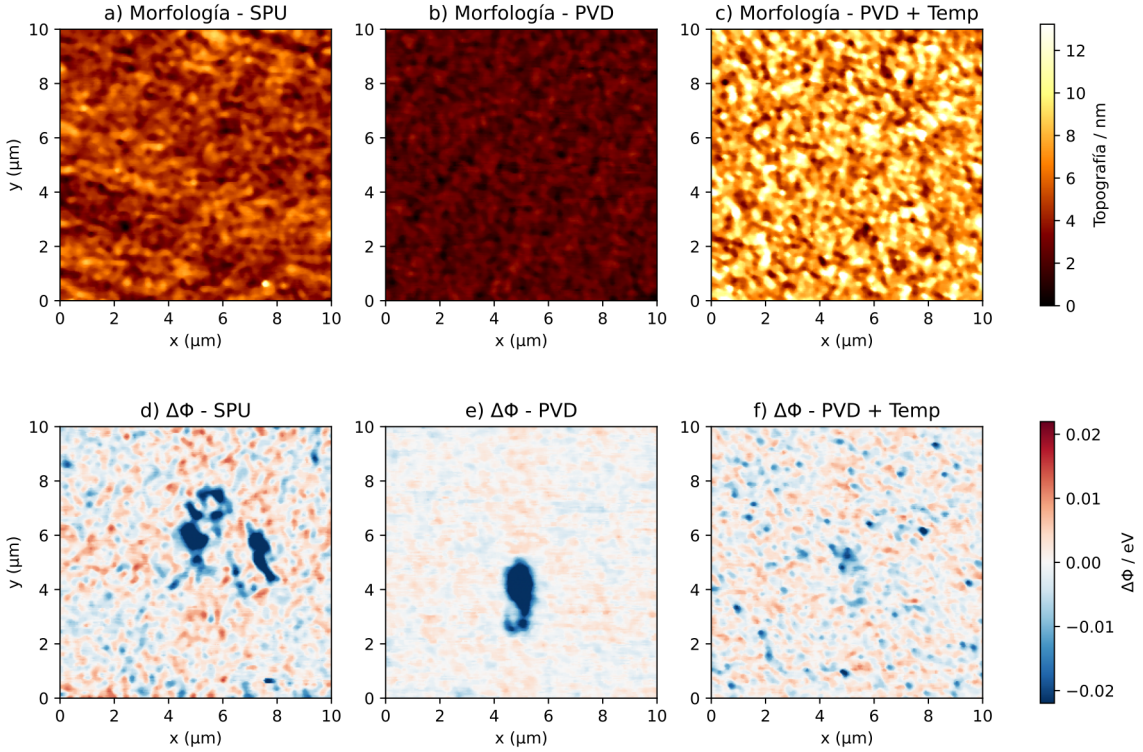


Figura 46: Comparación entre topografía AFM y mapas KPFM de películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis. Los paneles (a–c) corresponden a topografía AFM y los paneles (d–f) a mapas de ΔΦ respecto al sustrato de ITO.

A partir de los mapas KPFM se obtuvieron distribuciones de ΔΦ para cada ruta de síntesis, como se muestran en la **Figura 47**. Los valores medios se resumen en la **Tabla 9**. Las muestras presentan valores de ΔΦ cercanos a cero: −0,294 meV para PVD, −0,208 meV para PVD + Temp y −0,286 meV para SPU. Además, las diferencias entre métodos son menores que las desviaciones estándar respectivas. Por lo que no se observa una variación significativa de la función trabajo relativa entre las distintas rutas de síntesis.

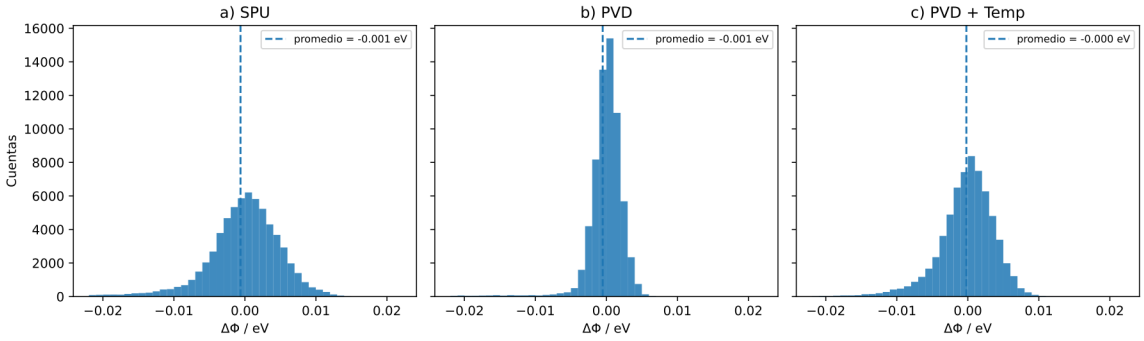


Figura 47: Distribuciones de ΔΦ respecto al ITO para películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis a) sputtering, b) evaporación térmica y c) evaporación térmica con temperatura de sustrato.

Tabla 9: Valores medios de VCPD y ΔΦ obtenidos mediante KPFM para películas de CuO_x de 30 nm fabricadas mediante distintos métodos de síntesis.

Síntesis	V_{CPD} (mV)	ΔΦ (meV)
PVD	0,374	-0,294 ± 3,718
PVD + Temp	0,288	-0,208 ± 3,947
SPU	0,367	-0,286 ± 5,268

Este resultado indica que, el método de síntesis modifica con mayor claridad la morfología superficial que el valor medio de ΔΦ. Sin embargo, las distribuciones de KPFM sí entregan información sobre la heterogeneidad energética local de cada muestra. En particular, una distribución más ancha puede asociarse a una mayor variación espacial del potencial superficial, lo que podría ser relevante para la homogeneidad de extracción de carga en una interfaz con perovskita.

6 Conclusiones y Trabajo futuro

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas de NiO_x y CuO_x sobre sustratos de vidrio/ITO, con el objetivo de evaluar su potencial aplicación como capas transportadoras de huecos en celdas solares de perovskita invertidas. Las películas metálicas iniciales de Ni y Cu fueron depositadas mediante evaporación térmica, evaporación térmica con temperatura de sustrato y *sputtering*, y posteriormente sometidas a procesos de oxidación térmica. A partir de la caracterización óptica, eléctrica y morfológica se evaluó el efecto del método de síntesis, el espesor nominal y el proceso de oxidación sobre las propiedades finales de las muestras.

Para las películas de Ni/NiO_x, los resultados muestran que el tratamiento térmico produjo cambios compatibles con la formación de especies oxidadas de níquel. Sin embargo, la respuesta de esta familia de muestras presentó una alta variabilidad. Algunas películas oxidadas mostraron una coloración azul intensa y espectros Raman distintos a los observados en otras muestras nominalmente equivalentes, lo que indica que la oxidación térmica de Ni ultradelgado sobre ITO fue sensible al estado inicial de la película metálica. Por esta razón, los resultados Raman se interpretan como evidencia de formación de especies oxidadas de Ni, pero no como confirmación de una fase única de NiO estequiométrico.

En el caso de Cu/CuO_x, la oxidación térmica presentó un comportamiento más reproducible. Los espectros Raman mostraron señales compatibles principalmente con la formación de Cu_2O, sin evidenciar de manera dominante la presencia de CuO. Esto sugiere que, bajo las condiciones experimentales utilizadas, el tratamiento térmico aplicado a las películas de Cu permitió obtener una familia de muestras más controlada que en el caso de NiO_x. Las mediciones ópticas también mostraron tendencias más ordenadas, aunque con algunas desviaciones asociadas a diferencias de continuidad, cobertura o variaciones experimentales propias de películas ultradelgadas.

Las mediciones eléctricas mediante efecto Hall y geometría Van der Pauw mostraron que la respuesta medida está fuertemente influenciada por el sustrato de ITO. En todos los casos se obtuvo conducción tipo n, lo cual no necesariamente contradice la formación de óxidos tipo p, sino que refleja la contribución dominante del ITO en la medición. Esta interpretación fue respaldada por la caracterización independiente del sustrato, donde se observó que el tratamiento térmico a 410 °C aumentó la resistencia de hoja del ITO desde 15,56 ± 2,70 Ω/□ hasta 53,375 ± 0,004 Ω/□, junto con una disminución de la concentración de portadores de 3,349 × 10^{21} cm^{-3} a 0,6336 × 10^{21} cm^{-3}. Por lo tanto, las propiedades eléctricas reportadas para ITO/NiO_x e ITO/CuO_x deben entenderse como propiedades efectivas del sistema completo y no como propiedades intrínsecas aisladas de las películas de óxido.

La caracterización morfológica mostró que el método de síntesis modifica la rugosidad superficial de las películas. Para NiO_x de 30 nm, la menor rugosidad RMS se obtuvo mediante PVD con temperatura de sustrato, con Rq = 1,043 nm. En cambio, para CuO_x de 30 nm, la menor rugosidad se obtuvo mediante PVD, con Rq = 0,606 nm. Esto indica que el efecto de la temperatura durante la deposición no es universal, sino que depende del material depositado y de su interacción con el sustrato. En general, las rugosidades obtenidas se encuentran en el orden de pocos nanómetros, lo que resulta favorable desde el punto de vista de una posible integración como capa interfacial.

Las mediciones KPFM mostraron que los valores medios de ΔΦ respecto al ITO son pequeños en comparación con la dispersión espacial observada en las distribuciones. Por ello, no fue posible establecer una diferencia significativa de función trabajo relativa entre métodos de síntesis. Sin embargo, los mapas KPFM evidenciaron heterogeneidades locales de potencial superficial, las cuales no pueden atribuirse exclusivamente a las películas depositadas, ya que el análisis del ITO mostró que el sustrato también presenta variaciones eléctricas locales. En consecuencia, la respuesta KPFM debe interpretarse como una propiedad efectiva de la superficie vidrio/ITO/óxido.

Como trabajo futuro, se propone optimizar el proceso de oxidación térmica de Ni, variando sistemáticamente temperatura, tiempo, flujo de oxígeno y espesor inicial, con el fin de mejorar la reproducibilidad de las fases formadas. Para las propiedades eléctricas, se recomienda realizar mediciones sobre sustratos aislantes, de modo de separar la contribución del óxido respecto al ITO.

Finalmente, considerando los antecedentes sobre reacciones interfaciales entre cobre y perovskitas de haluros, una línea relevante de trabajo futuro sería estudiar la incorporación de una capa interfacial entre CuO_x y la perovskita. Esta capa podría actuar como barrera de difusión y reducir procesos de degradación asociados a la migración de especies de cobre o a reacciones químicas en la interfaz, manteniendo al mismo tiempo una buena continuidad eléctrica. En este contexto materiales como el grafeno son llamativos para nuestro grupo de investigación debido a sus buenas propiedades ópticas y eléctricas. Para evaluar esta estrategia, sería necesario comparar estructuras ITO/CuO_x/perovskita e ITO/CuO_x/grafeno/perovskita mediante caracterización morfológica, KPFM y ensayos de estabilidad térmica o bajo iluminación.

Bibliografía

[1]International Energy Agency, “Energy Technology Perspectives 2026”, International Energy Agency, Paris, Energy Technology Perspectives, 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2026

[2]A. Molina, M. Falvey, y R. Rondanelli, “A solar radiation database for Chile”, *Sci. Rep.*, vol. 7, nº 1, p. 14823, nov. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-13761-x.

[3]Coordinador Eléctrico Nacional, “Informe mensual Coordinador Eléctrico Nacional: Abril 2026”, Coordinador Eléctrico Nacional, 2026.

[4]A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, y T. Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, nº 17, pp. 6050–6051, may 2009, doi: 10.1021/ja809598r.

[5]J. Burschka *et al.*, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells”, *Nature*, vol. 499, nº 7458, pp. 316–319, jul. 2013, doi: 10.1038/nature12340.

[6]M. Liu, M. B. Johnston, y H. J. Snaith, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition”, *Nature*, vol. 501, nº 7467, pp. 395–398, sep. 2013, doi: 10.1038/nature12509.

[7]J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, y N.-G. Park, “High-Efficiency Perovskite Solar Cells”, *Chem. Rev.*, vol. 120, nº 15, pp. 7867–7918, ago. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00107.

[8]H. H. Park, “Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Based on Inorganic Hole Transport Materials”, *Nanomaterials*, vol. 12, nº 1, p. 112, dic. 2021, doi: 10.3390/nano12010112.

[9]M. Stolterfoht *et al.*, “The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, nº 9, pp. 2778–2788, sep. 2019, doi: 10.1039/C9EE02020A.

[10]F. Ma, Y. Zhao, J. Li, X. Zhang, H. Gu, y J. You, “Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells”, *J. Energy Chem.*, vol. 52, pp. 393–411, ene. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.04.027.

[11]X. Cai *et al.*, “A review for nickel oxide hole transport layer and its application in halide perovskite solar cells”, *Mater. Today Sustain.*, vol. 23, p. 100438, sep. 2023, doi: 10.1016/j.mtsust.2023.100438.

[12]N.-G. Park, “Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology”, *Mater. Today*, vol. 18, nº 2, pp. 65–72, mar. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.07.007.

[13]M. A. Green, A. Ho-Baillie, y H. J. Snaith, “The emergence of perovskite solar cells”, *Nat. Photonics*, vol. 8, nº 7, pp. 506–514, jul. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.134.

[14]L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, y S. Ahmad, “Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, nº 47, pp. 14522–14545, nov. 2016, doi: 10.1002/anie.201601757.

[15]S. S. Mali y C. K. Hong, “p-i-n/n-i-p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal oxides”, *Nanoscale*, vol. 8, nº 20, pp. 10528–10540, 2016, doi: 10.1039/C6NR02276F.

[16]J. You *et al.*, “Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility”, *ACS Nano*, vol. 8, nº 2, pp. 1674–1680, feb. 2014, doi: 10.1021/nn406020d.

[17]P. Kung *et al.*, “A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells”, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, nº 22, p. 1800882, nov. 2018, doi: 10.1002/admi.201800882.

[18]P. Priya y A. A. Stonier, “Emerging innovations in solar photovoltaic (PV) technologies: The perovskite solar cells and more”, *Energy Rep.*, vol. 14, pp. 216–242, dic. 2025, doi: 10.1016/j.egyr.2025.06.003.

[19] Z. Yu y L. Sun, “Inorganic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells”, *Small Methods*, vol. 2, nº 2, p. 1700280, feb. 2018, doi: 10.1002/smtd.201700280.
[20] Y.-J. Chen, M.-H. Li, J.-C.-A. Huang, y P. Chen, “Cu/Cu2O nanocomposite films as a p-type modified layer for efficient perovskite solar cells”, *Sci. Rep.*, vol. 8, nº 1, p. 7646, may 2018, doi: 10.1038/s41598-018-25975-8.
[21] S. Sajid *et al.*, “Breakthroughs in NiOx-HTMs towards stable, low-cost and efficient perovskite solar cells”, *Nano Energy*, vol. 51, pp. 408–424, sep. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.06.082.
[22] E. Aydin *et al.*, “Room-Temperature-Sputtered Nanocrystalline Nickel Oxide as Hole Transport Layer for p–i–n Perovskite Solar Cells”, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, nº 11, pp. 6227–6233, nov. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b01263.
[23] P. Nandi *et al.*, “NiO as Hole Transporting Layer for Inverted Perovskite Solar Cells: A Study of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 11, nº 8, p. 2300751, mar. 2024, doi: 10.1002/admi.202300751.
[24] T. K. H. Pham *et al.*, “Oxygen partial pressure effects on nickel oxide thin films and NiO/Si diode performance”, *Mater. Adv.*, vol. 6, nº 5, pp. 1719–1725, 2025, doi: 10.1039/D4MA01113A.
[25] C. Malerba, F. Biccari, C. Leonor Azanza Ricardo, M. D’Incau, P. Scardi, y A. Mittiga, “Absorption coefficient of bulk and thin film Cu2O”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, nº 10, pp. 2848–2854, oct. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.05.047.
[26] H. Raebiger, S. Lany, y A. Zunger, “Origins of the p -type nature and cation deficiency in Cu 2 O and related materials”, *Phys. Rev. B*, vol. 76, nº 4, p. 045209, jul. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.045209.
[27] S. Chatterjee y A. J. Pal, “Introducing Cu_2 O Thin Films as a Hole-Transport Layer in Efficient Planar Perovskite Solar Cell Structures”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, nº 3, pp. 1428–1437, ene. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11540.
[28] B. A. Nejand, V. Ahmadi, S. Gharibzadeh, y H. R. Shahverdi, “Cuprous Oxide as a Potential Low-Cost Hole-Transport Material for Stable Perovskite Solar Cells”, *ChemSusChem*, vol. 9, nº 3, pp. 302–313, feb. 2016, doi: 10.1002/cssc.201501273.
[29] X. Gao, Y. Du, y X. Meng, “Cupric oxide film with a record hole mobility of 48.44 cm2/Vs via direct–current reactive magnetron sputtering for perovskite solar cell application”, *Sol. Energy*, vol. 191, pp. 205–209, oct. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.08.080.
[30] J. G. Lisoni, L. Goux, Th. Hoffmann, D. E. Diaz-Droguett, y M. Jurczak, “Influence of the microstructure on the oxidation of Ni thin films”, *Corros. Sci.*, vol. 59, pp. 282–289, jun. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.03.016.
[31] S. Pang *et al.*, “Efficient NiO *x* Hole Transporting Layer Obtained by the Oxidation of Metal Nickel Film for Perovskite Solar Cells”, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, nº 7, pp. 4700–4707, jul. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00169.
[32] B. Maack y N. Nilius, “Oxidation of polycrystalline copper films – Pressure and temperature dependence”, *Thin Solid Films*, vol. 651, pp. 24–30, abr. 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.02.007.
[33] A. Kumar, S. Rani, N. K. Rana, M. R. Samantaray, N. Chander, y D. S. Ghosh, “Thermally oxidized ultrathin copper film as low-cost hole-transport layer in planar perovskite solar cells”, *Sol. Energy*, vol. 244, pp. 457–464, sep. 2022, doi: 10.1016/j.solener.2022.08.067.
[34] D. Mahana, A. K. Mauraya, P. Singh, y S. K. Muthusamy, “Evolution of CuO thin films through thermal oxidation of Cu films prepared by physical vapour deposition techniques”, *Solid State Commun.*, vol. 366–367, p. 115152, jun. 2023, doi: 10.1016/j.ssc.2023.115152.
[35] K. S. Usha, R. Sivakumar, y C. Sanjeeviraja, “Preparation of pure NiO thin film by radio frequency magnetron sputtering technique and investigation on its properties”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, nº 20, pp. 16136–16143, jul. 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08504-2.

[36] D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, y B. R. MacDougall, “Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, nº 25, pp. 6771–6784, jun. 2012, doi: 10.1021/jp303546r.
[37] L. Debbichi, M. C. Marco De Lucas, J. F. Pierson, y P. Krüger, “Vibrational Properties of CuO and Cu_4 O_3 from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, nº 18, pp. 10232–10237, may 2012, doi: 10.1021/jp303096m.
[38] Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, y K. Miyano, “NiO_x Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility”, *ACS Omega*, vol. 2, nº 5, pp. 2291–2299, may 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00538.
[39] J. Lim *et al.*, “Revealing the Dynamics of the Thermal Reaction between Copper and Mixed Halide Perovskite Solar Cells”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, nº 18, pp. 20866–20874, may 2022, doi: 10.1021/acsami.2c01061.
[40] S. Svanström *et al.*, “The Complex Degradation Mechanism of Copper Electrodes on Lead Halide Perovskites”, *ACS Mater. Au*, vol. 2, nº 3, pp. 301–312, may 2022, doi: 10.1021/acsmaterialsau.1c00038.
[41] A. N. Novikov *et al.*, “Benchmarking the Stability of Hole-Transport Materials for p–i–n Perovskite Solar Cells: The Importance of Interfacial Reactions”, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, nº 14, pp. 7395–7404, jul. 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c03887.
[42] C. Zuo y L. Ding, “Solution-Processed Cu_2 O and CuO as Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells”, *Small*, vol. 11, nº 41, pp. 5528–5532, nov. 2015, doi: 10.1002/smll.201501330.
[43] Daniel Hartman, “Advanced Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)”, Nanosurf AG, Liestal, Switzerland, Application Note, 2022. [En línea]. Disponible en: https://www.nanosurf.com/en/advanced-kelvin-probe-force-microscopy-kpfm

Anexo A. Análisis del sustrato de ITO

El sustrato de ITO/vidrio fue caracterizado de manera independiente con el objetivo de establecer una referencia para la interpretación de las muestras ITO/NiO_x e ITO/CuO_x. Esta caracterización es necesaria debido a que el ITO no actúa únicamente como soporte mecánico, sino también como electrodo transparente y superficie de crecimiento para las películas metálicas y oxidadas. Por lo tanto, sus propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y superficiales pueden influir directamente en las mediciones realizadas sobre las muestras finales.

En particular, el análisis del ITO permite distinguir qué cambios pueden atribuirse a la incorporación de las películas de NiO_x o CuO_x y qué características podrían provenir del propio sustrato. Esto es especialmente relevante para las mediciones eléctricas y de KPFM, donde la contribución del ITO puede dominar parcial o totalmente la respuesta medida.

A.1 Limpieza del sustrato de ITO

Previo al proceso de deposición, los sustratos de ITO fueron sometidos a un protocolo de limpieza con el objetivo de eliminar contaminantes superficiales y minimizar la presencia de especies adsorbidas en la interfaz óxido metálico/ITO. Este paso es crucial debido a que la presencia de impurezas superficiales puede afectar la adhesión, la uniformidad del crecimiento y propiedades eléctricas de interfaz. El protocolo de limpieza utilizado fue el siguiente:

1. Baño ultrasónico en solución de agua desionizada y detergente al 2%
2. Baño ultrasónico en acetona durante 10 minutos.
3. Enjuague con Agua DI.
4. Baño ultrasónico en isopropanol durante 10 minutos.
5. Enjuague con Agua DI.
6. Secado con Ar gaseoso.

7. Tratamiento de plasma cleaning con Ar durante 2 minutos.

La efectividad del tratamiento de limpieza superficial fue evaluada mediante mediciones de ángulo de contacto sobre sustratos de ITO antes y después del procedimiento de limpieza. La **Figura 48** muestra la comparación visual entre ambas condiciones.

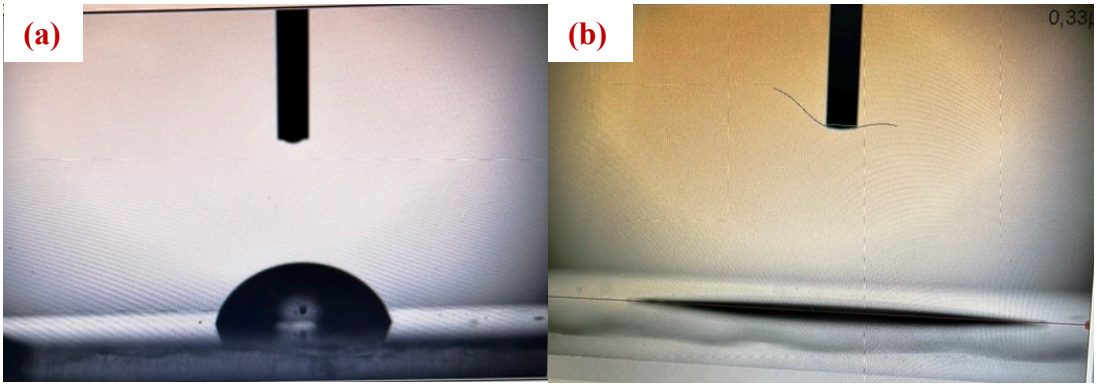


Figura 48: Comparación del ángulo de contacto de un sustrato de vidrio/ITO (a) antes y (b) después del tratamiento de limpieza superficial.

Luego del tratamiento, se observa una disminución del ángulo de contacto, lo que indica una mejora en la humectabilidad de la superficie. Esta disminución puede asociarse a la remoción de contaminantes orgánicos o residuos superficiales presentes sobre el ITO. Una superficie más hidrofílica resulta favorable para etapas posteriores de fabricación, ya que puede mejorar la uniformidad de crecimiento de las películas depositadas y reducir la presencia de zonas con mala adhesión o cobertura incompleta.

Este resultado confirma que el protocolo de limpieza utilizado modifica la condición superficial del ITO antes de la deposición de las películas metálicas.

A.2 Identificación de fases mediante espectroscopía Raman

La **Figura 49** muestra los espectros Raman del sustrato de ITO antes y después de someterlo al tratamiento térmico. En ambos casos se observan señales características del ITO, sin cambios evidentes en la posición de los principales *peaks* luego del tratamiento.

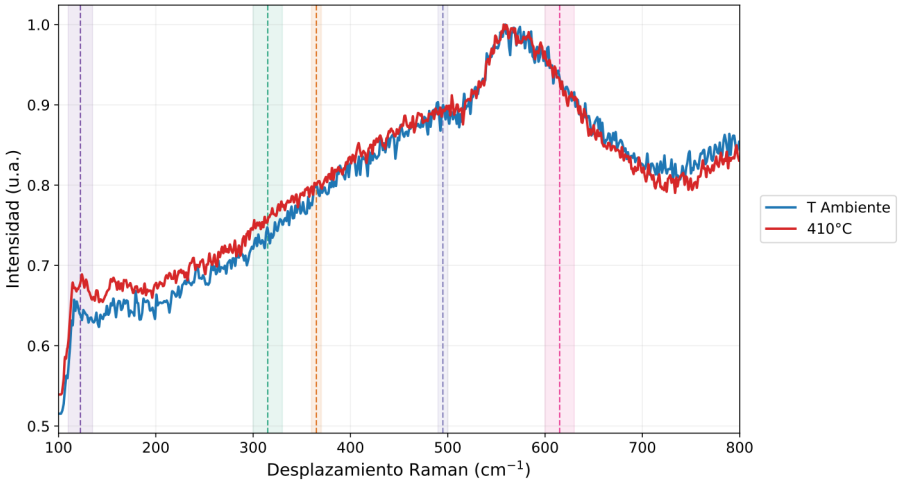


Figura 49: Espectros Raman del sustrato de vidrio/ITO antes y después del tratamiento térmico. Se incluyen líneas de referencia asociadas a señales características del ITO.

Este resultado indica que el tratamiento térmico aplicado no produce una modificación estructural detectable mediante Raman en el sustrato de ITO. En otras palabras, las señales Raman asociadas al ITO se mantienen presentes y no se observa la aparición de nuevas contribuciones que indiquen una transformación química evidente del sustrato bajo las condiciones utilizadas.

A.3 Propiedades ópticas

La **Figura 50** muestra los espectros de transmitancia y absorbancia calculada para un sustrato de vidrio/ITO antes y después del tratamiento térmico. Esta comparación permite evaluar si las condiciones térmicas utilizadas modifican la respuesta óptica del sustrato de referencia.

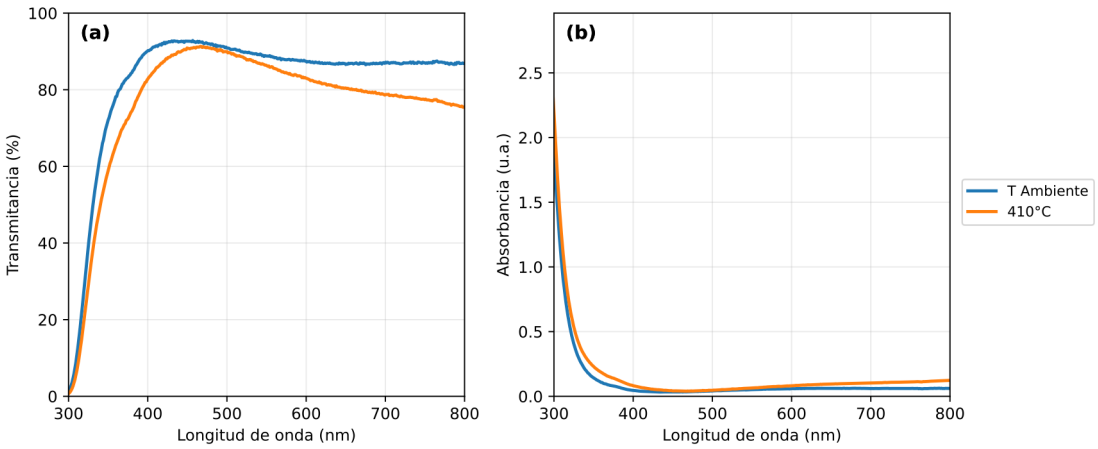


Figura 50: Espectros de (a) transmitancia y (b) absorbancia calculada para un sustrato de vidrio/ITO antes y después del tratamiento térmico.

En general, el ITO mantiene una alta transmitancia en el rango visible, lo cual es consistente con su función como electrodo transparente. Luego del tratamiento térmico, pueden observarse variaciones en la intensidad de la transmitancia y absorbancia, pero estas deben interpretarse como cambios del sistema vidrio/ITO y no como una contribución de las películas de óxido, ya que en este caso no existe una capa adicional depositada.

Este resultado es relevante para la interpretación de las muestras ITO/NiO_x e ITO/CuO_x, ya que cualquier cambio óptico observado en ellas ocurre sobre una base que también puede verse levemente afectada por el tratamiento térmico. Por lo tanto, el sustrato de ITO no debe considerarse una referencia completamente invariable, sino un componente activo del sistema óptico medido.

A.4 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas del sustrato de ITO fueron medidas antes y después del tratamiento térmico. Los resultados muestran que el ITO mantiene conducción tipo n en ambos casos, lo cual es consistente con su comportamiento esperado como óxido conductor transparente. Las principales propiedades eléctricas medidas se encuentran resumidas en la **Tabla 10**.

Tabla 10: Propiedades eléctricas efectivas del sustrato de vidrio/ITO antes y después del tratamiento térmico a 410 °C.

Tratamiento	Espesor nominal (nm)	Tipo de portador	Rs (Ω/□)	μ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	n ($\times 10^{21}\ cm^{-3}$)	ρ ($\times 10^{-5}\ \Omega$ cm)
-	100	n	15,56 ± 2,70	24,17 ± 3,95	3,349 ± 3,245	1,294 ± 0,245
Temperatura de 410°C	100	n	53,375 ± 0,004	20,84 ± 0,29	0,6336 ± 0,0088	4,730 ± 0,001

Estos cambios indican que el tratamiento térmico modifica la respuesta eléctrica del ITO. En particular, el aumento de resistencia de hoja y resistividad, junto con la disminución de la concentración de portadores, sugiere que la exposición térmica puede alterar la concentración efectiva de portadores o la calidad conductora del sustrato. Esto puede estar relacionado con cambios en defectos, oxígeno superficial, dopaje efectivo o reordenamientos inducidos térmicamente.

Este resultado es central para la interpretación de las mediciones Hall realizadas en las muestras ITO/NiO_x e ITO/CuO_x. Dado que el ITO es altamente conductor, la respuesta eléctrica medida en las películas oxidadas puede estar dominada por el sustrato. Además, si el tratamiento térmico modifica por sí solo las propiedades eléctricas del ITO, entonces las variaciones observadas en las muestras oxidadas no pueden atribuirse exclusivamente a la película depositada.

A.5 Caracterización morfológica mediante SEM

La **Figura 51** muestra imágenes SEM del sustrato de vidrio/ITO antes y después del tratamiento térmico a 410 °C. A la magnificación utilizada, no se observan cambios morfológicos drásticos en la superficie del ITO. Esto sugiere que el tratamiento térmico no induce una reestructuración superficial evidente a escala micrométrica.

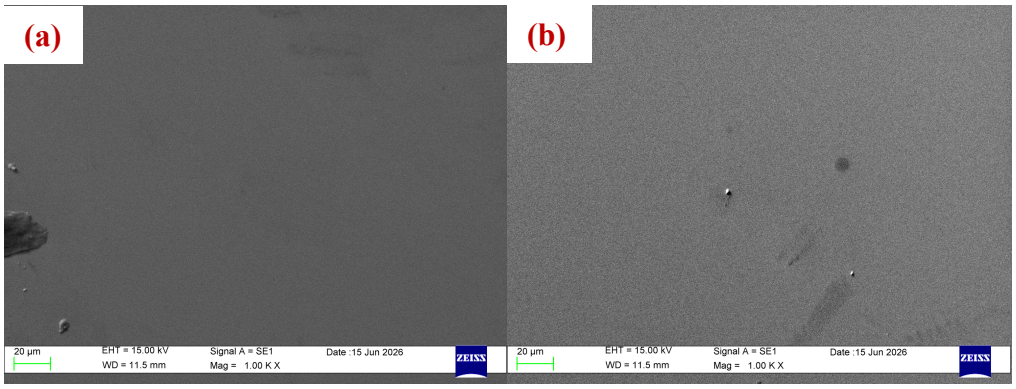


Figura 51: Imágenes SEM de un sustrato de vidrio/ITO (a) antes y (b) después del tratamiento térmico a 410 °C. Las imágenes fueron obtenidas con una magnificación de 1000×.

La ausencia de cambios morfológicos importantes en SEM es relevante porque permite separar, al menos parcialmente, los efectos eléctricos y morfológicos del tratamiento térmico. Aunque las mediciones eléctricas muestran una modificación clara de la respuesta conductora del ITO, las imágenes SEM indican que estos cambios no están necesariamente asociados a una alteración micrométrica evidente de la superficie.

Sin embargo, SEM no permite descartar cambios a escala nanométrica o modificaciones locales en la composición superficial. Por esta razón, la caracterización mediante AFM y KPFM resulta necesaria para evaluar con mayor detalle la topografía y las variaciones locales de potencial superficial.

A.6 Caracterización morfológica mediante AFM/KPFM

Las mediciones AFM/KPFM del sustrato de ITO permiten analizar simultáneamente la topografía y las variaciones locales de potencial superficial. Esta información es fundamental para interpretar los mapas KPFM de las muestras ITO/NiO_x e ITO/CuO_x, ya que cualquier heterogeneidad presente originalmente en el sustrato puede influir en la respuesta final medida después de depositar las películas.

La **Figura *52*** muestra imágenes de morfología AFM de un sustrato de vidrio/ITO en distintas posiciones, junto con sus correspondientes mapas de potencial de contacto medidos mediante KPFM. Las imágenes topográficas muestran una superficie relativamente homogénea, sin defectos morfológicos de gran tamaño. Sin embargo, los mapas KPFM evidencian variaciones locales de potencial superficial, lo que indica que el ITO presenta heterogeneidades eléctricas incluso cuando no se observan cambios topográficos marcados.

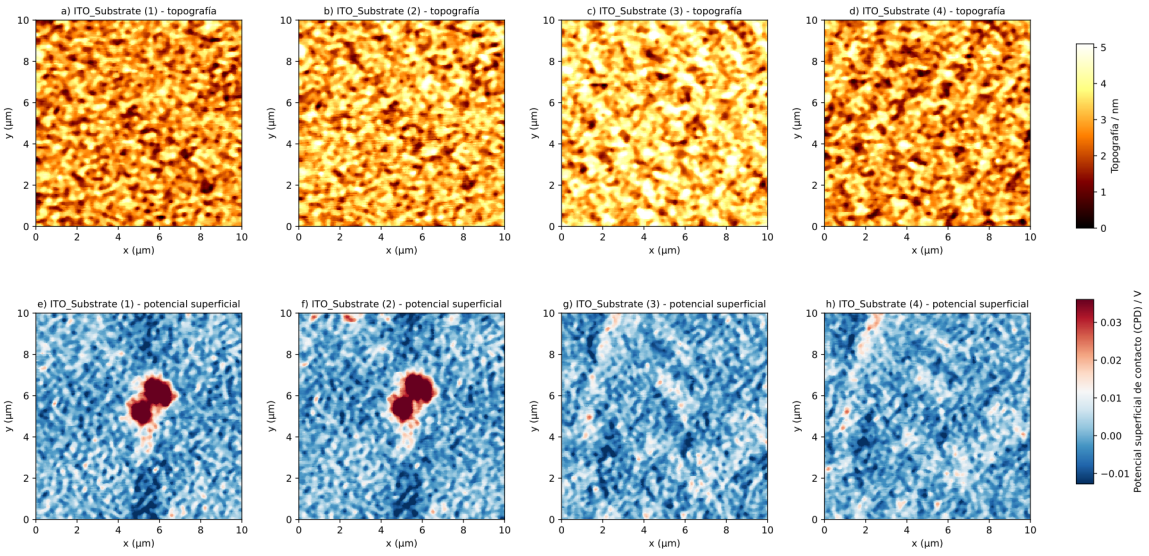


Figura 52: Imágenes (a – d) AFM de topografía de un sustrato de vidrio/ITO en distintas regiones de la muestra y (e –f) sus correspondientes mapas KPFM de potencial de contacto.

Este resultado es importante porque demuestra que el contraste eléctrico observado en KPFM no siempre está directamente correlacionado con la topografía. En otras palabras, una región que parece morfológicamente homogénea puede presentar variaciones locales

de potencial superficial. Estas heterogeneidades pueden estar asociadas a variaciones locales de composición, dopaje, defectos superficiales, estados electrónicos o diferencias en la conductividad local del ITO.

La **Figura 53** muestra las distribuciones de potencial de contacto obtenidas para el ITO sin tratamiento térmico. En general, las distribuciones presentan formas relativamente similares entre distintas regiones, lo que permite establecer una referencia para comparar las muestras con películas depositadas.

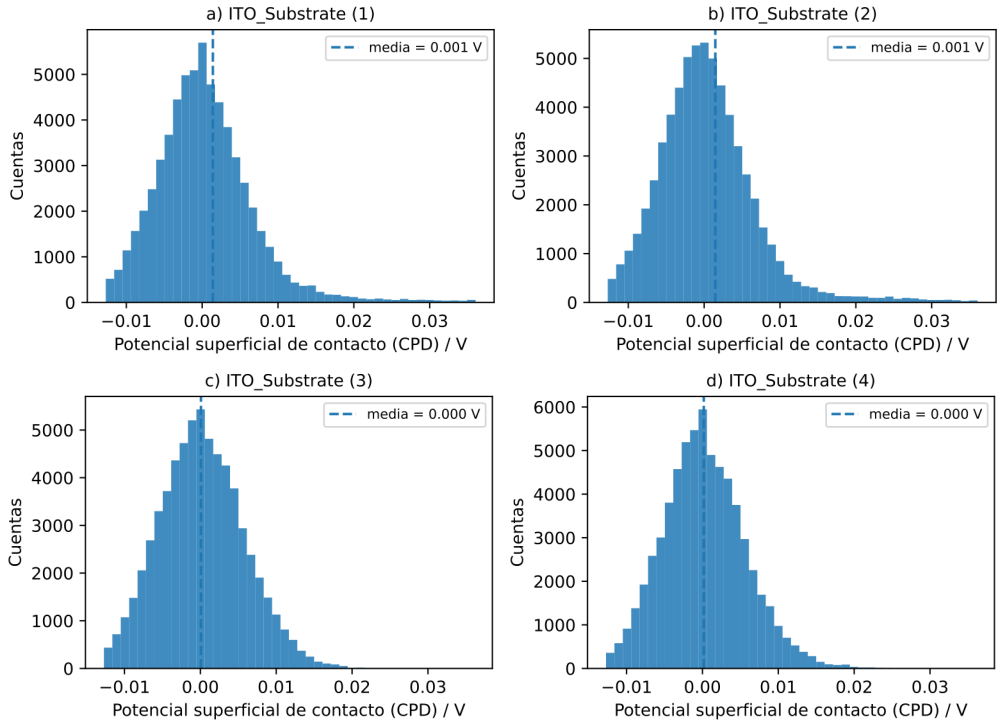


Figura 53: Distribuciones de potencial de contacto obtenidas mediante KPFM para distintas regiones de un sustrato de vidrio/ITO sin tratamiento térmico.

Luego del tratamiento térmico, la **Figura 54** muestra nuevamente imágenes AFM y mapas KPFM del ITO en distintas posiciones. En términos morfológicos, no se observan cambios drásticos respecto al sustrato sin tratamiento. Sin embargo, los mapas KPFM muestran regiones con contraste eléctrico más marcado. En particular, se observa una zona circular de gran tamaño con respuesta eléctrica distinta al entorno, lo que sugiere la presencia de un defecto eléctrico local en el sustrato.

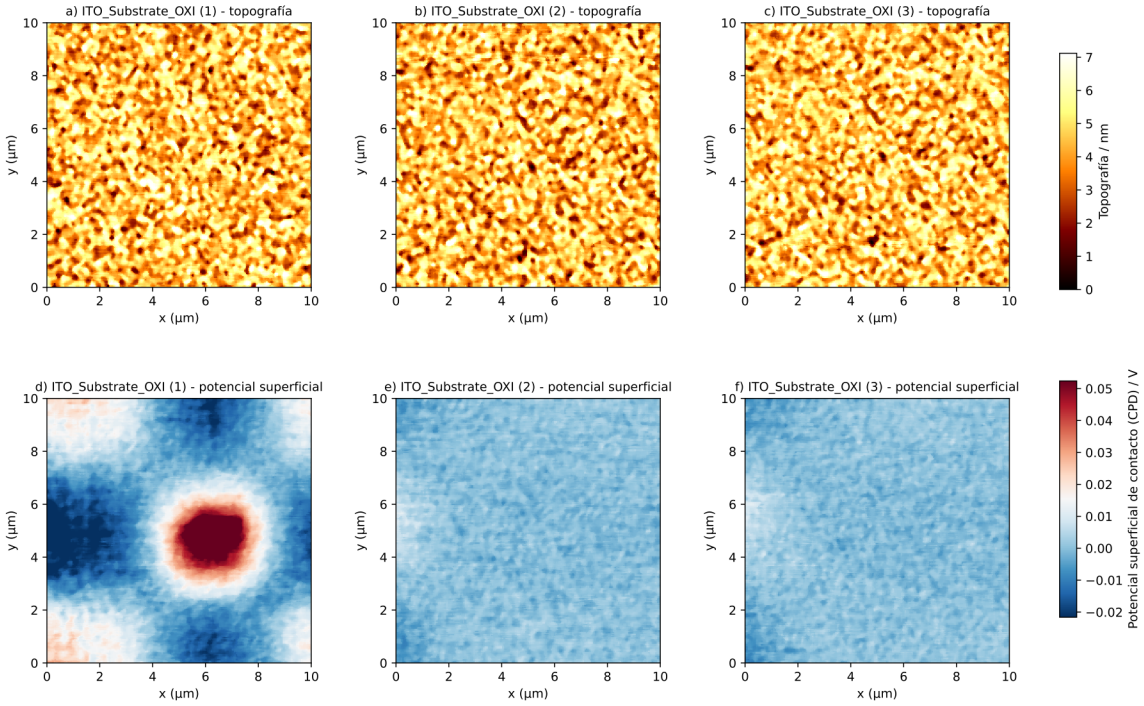


Figura 54: Imágenes (a-d) de morfología por AFM de un sustrato de Vidrio/ITO después de tratamiento térmico en distintas posiciones de la muestra y (e-h) sus correspondientes imágenes de potencial de contacto.

La **Figura 55** muestra las distribuciones de potencial de contacto para el ITO tratado térmicamente. La presencia de regiones eléctricamente heterogéneas modifica la forma de las distribuciones, haciendo que algunas de ellas se aparten de un comportamiento simple o simétrico. Esto indica que el tratamiento térmico puede no generar cambios morfológicos evidentes, pero sí puede afectar la homogeneidad eléctrica superficial del ITO.

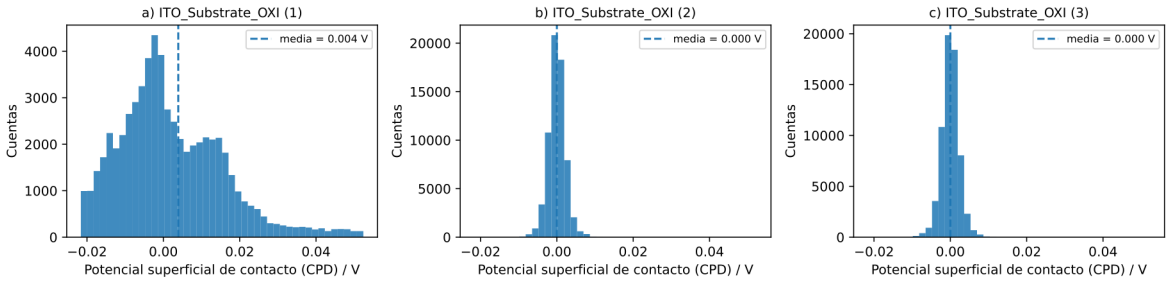


Figura 55: Distribuciones de potencial de contacto obtenidas mediante KPFM para distintas regiones de un sustrato de vidrio/ITO después del tratamiento térmico a 410 °C.

El origen de estos defectos eléctricos no puede determinarse de manera concluyente con las técnicas utilizadas en este trabajo. Sin embargo, podrían estar asociados a inhomogeneidades propias del ITO comercial, variaciones locales de dopaje, defectos de fabricación, estrés térmico o modificaciones inducidas durante el tratamiento. Dado que estas posibilidades no pueden separarse completamente en este estudio, se consideran fuera del alcance principal de la tesis.

La principal conclusión del análisis AFM/KPFM es que el ITO presenta heterogeneidades eléctricas intrínsecas o inducidas térmicamente que pueden influir en los mapas KPFM de las muestras ITO/NiO_x e ITO/CuO_x. Por esta razón, las variaciones locales de $\Delta\Phi$ observadas en las películas oxidadas no deben atribuirse exclusivamente al óxido depositado. En cambio, deben interpretarse como la respuesta efectiva de una superficie compuesta por el sustrato de ITO y la película ultradelgada.