

5

**INFLUENCIA DE
LA POTENCIA Y
LA TEMPERATURA
EN PELÍCULAS
DELGADAS DE ITO**

Influencia de la potencia y la temperatura en películas delgadas de ITO

F.J. Ceh¹, J.L. Peña¹, Mario H. Farias²

¹Centro de investigación y de estudios avanzados del IPN-Unidad Mérida, Km. 6 Antigua carretera a Progreso. Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310, Mérida, Yuc., México.

²Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada Apdo. Postal 14, 22860, Ensenada, B.C., México.

e-mail: frank_27_javier@hotmail.com

Palabras Clave

RF-Sputtering, Contacto frontal, Película delgada ITO.

Resumen

En el presente trabajo se realiza un estudio de películas delgadas de ITO depositadas por RF- Sputtering, con el objetivo de obtener los parámetros de depósito para una aplicación enfocada a celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), específicamente como contacto frontal. Las películas delgadas se depositaron bajo diferentes parámetros de potencia y temperatura de sustrato, posteriormente se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis, efecto Hall y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). La caracterización óptica mostró espectros con puntos máximos de transmitancia por encima del 90% y valores de band-gap en un intervalo de 3.21 a 3.5 eV, se obtuvo una disminución en los valores de resistividad para películas delgadas depositadas con mayor potencia y temperatura de sustrato, así como para muestras tratadas térmicamente, y las imágenes de AFM mostraron un cambio en la forma y tamaño de los granos del material con la variación de las condiciones de depósito.

1. Introducción

Los óxidos conductores transparentes (TCO), por sus siglas en inglés, (*Transparent Conductive Oxide*) son materiales que tienen la propiedad de conducir electricidad y simultáneamente presentar una transparencia superior al 80% en la región visible del espectro electromagnético (400-800 nm). Estos materiales están compuestos de oxígeno y uno o dos elementos metálicos como por ejemplo aluminio (Al), indio (In) o estaño (Sn), y las propiedades del material son altamente dependientes de los elementos utilizados y del método de deposición.

El ITO se obtiene dopando al In_2O_3 con Sn, el cual reemplaza los átomos de In^{3+} de la estructura del óxido de indio. El estaño forma un enlace con el oxígeno, lo que resulta en SnO y SnO_2 los cuales cuentan con valencia de $2+$ y $4+$, respectivamente. Este estado de valencia está directamente relacionado con las propiedades eléctricas del material. Si predomina el SnO se produce una reducción en la concentración de portadores, debido a que se crean huecos (vacancias de electrones) y estos actúan como una trampa reduciendo la conductividad; mientras que, si predomina el SnO_2 , el estaño actuará como donante de tipo n lo que liberará electrones de la banda de valencia produciendo que la con-

ductividad sea alta. Las películas delgadas de ITO cuentan con un band-gap óptico directo que generalmente se encuentra con valores entre 3.0 a 4.0 eV. La alta transmitancia óptica de estas películas es una consecuencia directa del valor de ancho de band-gap que presentan estos semiconductores. El borde de absorción se encuentra generalmente en el intervalo de energía correspondiente al ultravioleta del espectro solar y se desplaza a longitudes de onda más cortas con el aumento de la concentración de portadores, N .

Debido a las propiedades eléctricas y ópticas que presenta el ITO, es aplicable en diversas áreas, como por ejemplo en la variación de la transparencia en ventanas, paneles de pantallas [1], espejos reflectantes de calor, revestimiento antirreflectante y sensores de alta temperatura. El ITO se utiliza también en la estructura de celdas solares de película delgada [2], además de fungir como electrodo en la estructura de la celda solar, esta es la primera película que interactúa con el haz de luz incidente, por tal motivo esta película delgada debe ser transparente para permitir la iluminación máxima de la capa absorbente; además debe contar con una buena conductividad eléctrica y proporcionar un buen contacto óhmico con las siguientes capas de la estructura para tener una mejor recolección de las cargas producidas por la

celda solar, evitando que se tengan bajos porcentajes de eficiencia. Por lo cual este trabajo tiene como objetivo obtener películas delgadas de ITO con las propiedades ópticas y eléctricas óptimas mediante la variación de las condiciones de depósito y a través de un posterior tratamiento térmico.

2. Desarrollo experimental

Para realizar el estudio de los cambios en las propiedades se depositaron películas delgadas mediante un blanco de ITO (10 wt.% SnO₂ and 90% In₂O₃) con potencias de 80 y 90W, manteniendo la temperatura de sustrato fija en 200°C, pos-

teriormente para realizar la comparación de muestras depositadas a diferentes temperaturas se depositó una película a 90W y 300°C. Los parámetros presión, tiempo y flujo de gas inerte se fijan en un mismo valor como se muestra en la **Tabla 1**. Posterior al depósito las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico a una presión constante de 800 mbar y una temperatura de 200°C en dos diferentes atmósferas, aire y nitrógeno, durante un tiempo de 35 minutos. Las propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas de las películas delgadas fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis, efecto Hall y microscopia de fuerza atómica (AFM), respectivamente.

Muestra	Temperatura (°C)	Potencia (Watts)	Presión (mTorr)	Tiempo (min)	Ar (sccm)
M80	200	80			
M90	200	90	20	30	30
M300	300	90			

Tabla 1. Parámetros de depósito para películas delgadas de ITO.

3. Resultados y Discusiones

3.1. Caracterización Óptica

Los espectros de transmitancia y la relación contra de películas delgadas de ITO depositadas a diferentes potencias y temperaturas (a) y su posterior tratamiento térmico (b) se presentan en la **Figura 1**. en el intervalo de longitud de onda de 290 a 1000 nm. En general, todas las muestras presentan un máximo de transmitancia por encima del 90%. Se observa que con el aumento de la potencia resultan muestras con un menor porcentaje de transmitancia. Por otro lado el incremento de la temperatura durante el depósito influye en el corrimiento de los espectros hacia longitudes de onda menores y en la disminución del borde de absorción debido al efecto Burstein-Moss [3].

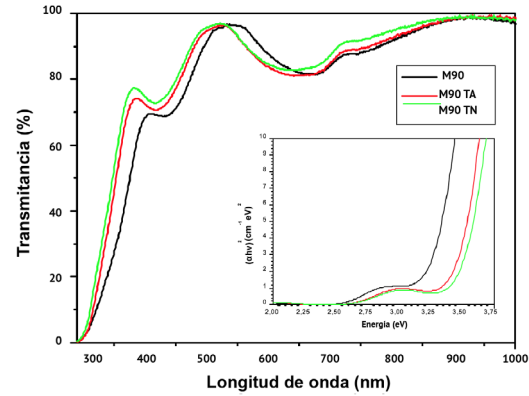
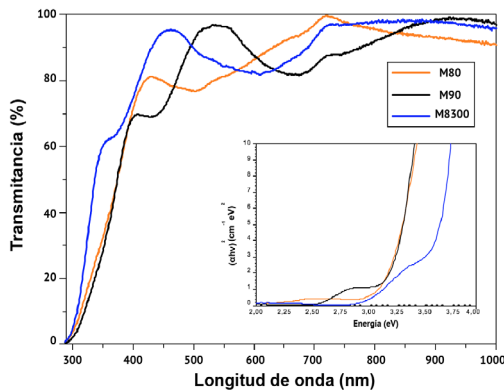


Figura 1. Espectros de transmitancia y relación $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de películas a a) diferentes potencias y temperaturas y b) con tratamiento térmico.

Todas las muestras con tratamiento térmico mantienen la forma del espectro de transmitancia de su correspondiente muestra sin tratamiento, pero las longitudes de onda a la cual las películas transmiten se ven influidas por este, debido a que los espectros sufren un corrimiento hacia longitudes de onda menores, misma variación observada en las películas depositadas con diferentes temperaturas de sustrato, lo cual posiblemente se deba al incremento de portadores libres por la incorporación de Sn y al incremento de cristalinidad en la estructura. La influencia de la atmósfera durante el tratamiento térmico se presenta con un mayor corrimiento en las muestras

tratadas en atmósfera de nitrógeno, en comparación con las muestras tratadas en aire. Las muestras **M80 y M90** presentaron valores similares de band-gap, por otro lado, un aumento en la temperatura de sustrato causa un incremento en este valor, debido a que la muestra depositada a 90W pasa de 3.26 eV al utilizar 200°C a 3.60 eV para un depósito realizado a 300°C. Las películas delgadas con tratamiento térmico sufren variaciones significativas en su valor de band-gap, las muestras presentaron un incremento posterior al calentamiento, mostrando un mayor cambio la película delgada tratada en atmósfera de aire (3.45 eV).

3.2. Caracterización Eléctrica

De acuerdo con el fenómeno de Burstein-Moss, una de las razones para el cambio del borde de absorción, es la alta concentración de portadores de carga. Por lo tanto, en estas muestras debería aumentar con el cambio de las condiciones de depósito y con el posterior tratamiento térmico, esto se confirma por la concentración de portadores que se muestra en la **Figura 2**.

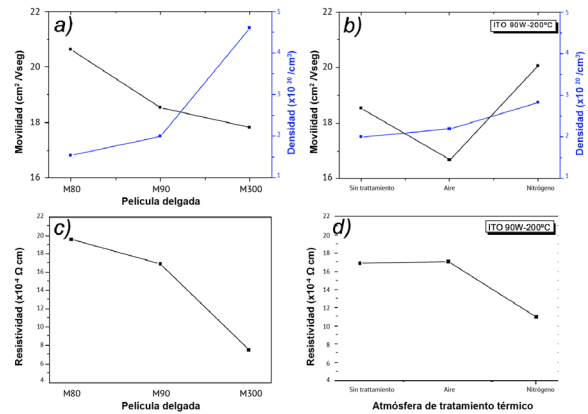


Figura 2. Movilidad, concentración de portadores y valor de resistividad eléctrica de muestras a (a,c) diferentes potencias y temperaturas y (b,d) con tratamiento térmico.

Se tiene que para películas delgadas depositadas con una mayor potencia y temperatura de sustrato la densidad de portadores tiene un aumento, por el contrario, la movilidad tiende a disminuir. El cambio en los portadores es debido a que con la variación de potencia se logra tener una mayor cantidad de material depositado, al utilizar una potencia de 90W la tasa de depósito será mayor a la que se obtiene con un depósito a 80W, esto resulta en películas delgadas con una mayor cantidad de material y estructuras con una mejor cristalinidad. El in

crecimiento en la densidad de portadores al incrementar la temperatura se debe a la cantidad de energía que reciben los átomos cuando se encuentran en el sustrato, una mayor temperatura proporciona la energía suficiente para que el Sn pueda incorporarse en la estructura. Los valores de movilidad, densidad de portadores y resistividad para muestras con tratamiento térmico en atmósferas de aire y nitrógeno se presentan en la **Figura 2. (b,d)**; se observa que las muestras disminuyen su valor de resistividad después del calentamiento. La resistividad está relacionada con la concentración de corriente y de la movilidad de cargas, en las películas de ITO la principal fuente de portadores de carga es de los dopantes de Sn y de las vacancias de oxígeno, cuando se realiza el tratamiento térmico con aire como atmósfera el oxígeno libre reaccionará con las películas, la reacción reducirá las vacancias de oxígeno y la concentración de portadores que da lugar a un aumento en el valor de resistividad. Al realizar el

tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno las vacancias de O no se ocupan, lo que mejora los valores de resistividad debido a que las muestras logran una estructura más cristalina [4].

3.3. Caracterización Morfológica

Las imágenes AFM de las películas delgadas depositadas con diferentes potencias y temperaturas de sustrato, así como la tratadas térmicamente se obtuvieron de un área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ y en la **Figura 3.** se presentan la vista superior y lateral de su morfología. Un incremento en la potencia genera un cambio en la geometría de los granos en la superficie del material, pasando de granos en forma circular (**Figura 3a**) a granos con forma triangular (**Figura 3b**), además por encima de estos se observan pequeños granos en forma alargada, esta variación es debido a que a altas potencias se tiene una mayor cantidad de material a causa de una alta tasa de depósito, así como de cambios estructurales como una mejor cristalinidad.

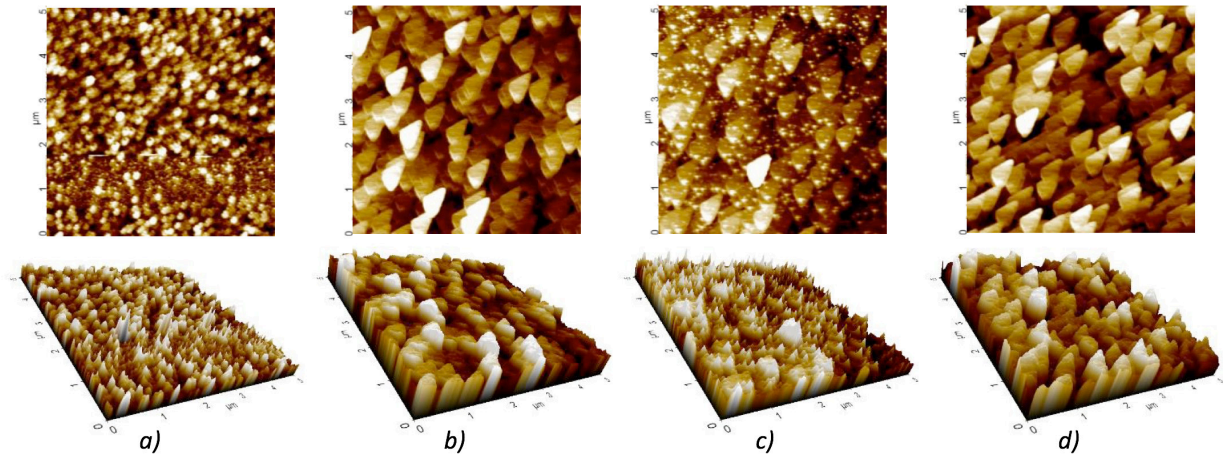


Figura 3. Imágenes AFM con vista superior y lateral correspondientes a las muestras a)M80,b) M90,c) M300 yd) M90TA.

Al incrementar la temperatura de sustrato se observan los mismos granos bases en forma de triangular (**Figura 3c**), sin embargo, los pequeños granos que se encuentran en la superficie de estos adquieren una nueva geometría, triángulos con una terminación en punta, esto sucede posiblemente a un cambio en las características estructurales del material, *Meng, et al.* [5] ha reportado que, a altas temperaturas, el ITO sufre modificaciones debido al cambio de orientación preferencial de sus celdas unitarias, resultando en una nueva morfología. Posterior al tratamiento térmico se presenta una superficie más uniforme, resultado de una estructura con mayor cristalinidad, lo cual es debido a la energía que se le proporciona a la muestra en forma de

calor, esto logra que los átomos puedan reacomodarse y enlazarse a la estructura.

La **Tabla 2.** presenta los valores de rugosidad obtenidas de las imágenes AFM presentadas en la **Figura 3.**, con el incremento de la potencia (**a y b**) se tiene una disminución en el valor de la rugosidad, esto debido a que tiene una menor cantidad de granos pero de un mayor tamaño, lo que hace a la superficie más homogénea; al incrementar la temperatura de sustrato (**b y c**) se tiene un incremento en el valor de rugosidad, debido a que la forma actual de los granos genera una gran cantidad de desniveles a causa de que los granos cuentan con forma de pico; finalmente el tratamiento térmico en atmósfera de aire (**b y d**) incrementa el

valor de la rugosidad, esto puede ser causado por el incremento en el tamaño de los granos, el cual es debido a que su estructura adquirió una mejor cristalinidad.

Muestra	Rugosidad (nm)
ITO80	3.607
ITO90	2.560
ITO300	3.116
ITO90TA	2.741

Tabla 2. Valores de rugosidad de películas delgadas de ITO.

4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de ITO depositadas con diferentes potencias y temperaturas de sustrato con puntos máximos de transmitancia por encima del 90%, se encontró que la variación de potencias no genera un cambio significativo en el valor de band-gap, por otro lado, una mayor temperatura de sustrato resulta en un incremento, comportamiento que se observa de igual manera al realizar un tratamiento térmico, en donde dependiendo de la atmósfera utilizada se obtiene una mayor variación (nitrógeno>aire). Una mayor potencia y temperatura de sustrato proporcionan al material una cantidad superior de portadores, menor valor de movilidad y menor valor de resistividad, por su par-

te el tratamiento térmico en atmósfera de aire aumenta la resistividad debido a una disminución en la movilidad de los portadores, mientras que la atmósfera de nitrógeno la disminuye a causa del incremento de la cantidad de portadores y de su movilidad.

Las condiciones de depósito generan cambios en la morfología del material, modificando la forma y tamaño de los granos con el incremento de la potencia y temperatura de sustrato, se encontró que el tratamiento térmico mejora la superficie de las películas, haciéndolas más uniformes y compactas. De lo anterior se concluye que la película delgada depositada con 90W y 300°C (M300) presentó las mejores propiedades ópticas y eléctricas, sin embargo cuenta con una morfología con un alto valor de rugosidad, lo que afectaría la interacción y acoplamiento con otras películas delgadas al momento de ser utilizada en una estructura de celda solar, por tal motivo se propone a la muestra depositada con 90W y 200°C (M200) para su posible aplicación como contacto frontal dentro de la estructura de celdas solares de película delgada. El tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno presentó los mejores resultados por lo que puede ser utilizado para el mejoramiento de las propiedades del material.

Agradecimientos

A la Red de energía Solar por el apoyo económico aportado para la realización de la estancia de investigación.

Al CINVESTAV unidad Mérida, al proyecto CONACYT SENER CeMIE-Sol 207450/25 y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por las instalaciones y materiales proporcionados.

A los doctores: Ricardo Mis Fernández, Hugo Borbón, David Domínguez, Eduardo Murillo y Wensel de la Cruz por su apoyo técnico y ayuda en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy, M. Escolá y F. Atamny, «Thin films engineering of indium tin oxide: Large area flat panel displays application,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5751-5759, 2006.
- [2] D. Cozza, C. M. Ruiz, D. Duché, S. Giraldo, E. Saucedo, J.J. Simon y L. Escoubas, «Optical modeling and optimizations of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells using the modified transfer matrix method,» *Optics Express*, vol. 24, pp. 1201-1209, 2016.
- [3] P. Chakraborty, G. Dattab y K. Ghatak, «The simple analysis of the Burstein–Moss shift in degenerate n-type semiconductors,» *Physica B*, vol. 339, pp. 198-203, 2003.
- [4] A. Chen, K. Zhu, H. Zhong, Q. Shao y G. Ge, «A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 120, pp. 157-162, 2014.
- [5] L.-j. Meng y M. D. Santos, «Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature,» *Thin Solid Films*, vol. 322, pp. 56-62, 1998.