

DESARROLLO DE CAPAS TRANSPARENTES CON PROPIEDADES ELÉCTRICAS SOBRE VIDRIO PLANO MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA DE ITO

Memoria de Trabajo Fin de Máster:

Máster de Física y Tecnologías Físicas

Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza

Isabel Vela Pérez

Tutores:

Jesús Subías Domingo

José Manuel Marco Hernández

Septiembre 2015

Organización

La presente memoria está estructurada de la siguiente manera:

En el capítulo primero se presentan los fundamentos teóricos más relevantes del cálculo de las propiedades ópticas de un recubrimiento, presentando las magnitudes con las que posteriormente trabajaremos.

El segundo capítulo se centra en el proceso de deposición de recubrimientos, capas de óxido de indio-estaño, ITO, mediante pulverización catódica en alto vacío, así como en la tecnología usada para tal fin.

En el capítulo 3 aplicamos los principios teóricos y el método descrito en los capítulos anteriores al material escogido. Caracterizamos el ritmo de deposición, sus espectros de transmisión y reflexión y el índice de refracción, para definitivamente identificar las condiciones óptimas de deposición.

Finalmente, en el cuarto y último capítulo, resumimos y exponemos las principales conclusiones del trabajo.

Índice general

1. Propiedades ópticas de capas

2. Deposición mediante pulverización catódica en alto vacío

2.1. Principios de la deposición mediante sputtering

2.2. Descripción del sistema de deposición

3. Desarrollo de capas transparentes eléctricamente conductoras

3.1. Óxido de Indio-Estaño

3.2. Caracterización

3.2.1. Control de espesores: Ritmo de deposición

3.2.2. Medida de la conductividad

3.2.3. Espectrofotometría

3.2.4. Determinación del índice de refracción

3.3. Optimización

3.3.1. Dependencia con el espesor

3.3.2. Dependencia con la temperatura del substrato

3.3.3. Condiciones óptimas de deposición

4. Epílogo

4.1. Sinopsis

4.2. Conclusiones

4.3. Trabajo futuro

Bibliografía

1. Propiedades ópticas de capas conductoras

Existen diferentes tratamientos para el desarrollo de las propiedades espectrofotométricas de un sistema de capas. [1] [2] [3]

En este capítulo nos vamos a centrar en el comportamiento de capas conductoras sobre substrato de vidrio para el caso de ondas electromagnéticas incidentes con frecuencia angular mucho mayor a la frecuencia de colisión [4], esto es, los electrones del medio no podrán seguir a las ondas electromagnéticas incidentes. Esta aproximación es convenientemente válida para el caso que nos atañe, pues en este trabajo nos vamos a centrar en las longitudes de onda del rango visible e infrarrojo, que es el intervalo de validez de nuestra condición.

Cuando una onda electromagnética de intensidad I_0 incide sobre un material, se distribuye de manera que una proporción de esta, $I_0 \cdot \rho$, es reflejada; otra cantidad, $I_0 \cdot \alpha$, se absorbe y una tercera, $I_0 \cdot \tau$, es transmitida. Los factores τ , ρ y α son los factores de transmisión, reflexión y absorción para una longitud de onda determinada. Ellos son tales que, según la ecuación de distribución de la radiación, consecuencia natural de la ley de conservación de la energía:

$$\tau(\lambda) + \rho(\lambda) + \alpha(\lambda) = 1 \quad (1)$$

De esta ecuación también se deduce que una alta transmitancia en el rango de la luz visible, o de la radiación solar, que es usualmente circunstancia deseable para las aplicaciones de capas sobre vidrio plano que sean eléctricamente conductoras – pues se busca la combinación de capa transparente junto a conductora –, solo puede lograrse si tanto la reflectancia espectral como la absorbancia son suficientemente pequeñas.

Las propiedades espectrales de la materia vienen determinadas por el índice de refracción, n , característico de cada material. Para ser matemáticamente precisos, el índice de refracción ha de ser formulado como una suma compleja de la parte real, n , y la parte imaginaria, k :

$$\mathbf{n}(\lambda) = n(\lambda) + i \cdot k(\lambda) \quad (2)$$

donde n es una medida de la velocidad c ($=\lambda/t$) de una onda electromagnética en el medio, también conocida como velocidad de fase: $n=c_0/c$, con c_0 la velocidad de una onda electromagnética en el vacío;

y k es conocido como el coeficiente de extinción, una medida de la debilitación de la onda en su propagación en el medio.

Concretando ahora para el caso de un sistema como el nuestro, de un substrato de vidrio con recubrimiento, vamos a definir las funciones $T(\lambda)$, $R_{\text{capa}}(\lambda)$ y $R_{\text{vidrio}}(\lambda)$ como los factores de transmisión y reflexión espectrales totales, donde el subíndice “capa” refiere al factor de reflexión en el caso del haz incidiendo sobre la superficie tratada y “vidrio” sobre el lado opuesto, el no tratado.

Dichos factores están determinados por las propiedades de transmisión y reflexión en las dos caras del vidrio así como por la absorción interna de este, es decir, por los factores de (1), además de las múltiples reflexiones internas generadas entre estas caras y que, debido a que el espesor de los substratos de vidrio sobre el que hemos depositado las capas (4 mm) es muy superior a la longitud de coherencia correspondiente a las anchuras espectrales habitualmente empleadas (≈ 10 nm para el caso de medida con monocromador) [5], no tendremos fenómenos de interferencia entre las múltiples reflexiones y por consiguiente incluiremos en los factores de transmisión y reflexión globales la suma incoherente de las reflexiones múltiples globales producidas en las dos intercaras.

Suponiendo un vidrio en el que se ha depositado una capa metálica en una de sus dos superficies y basándonos en la notación de la figura 1.1: [6]

$$T(\lambda) = \frac{\tau_c \cdot \tau_v \cdot e^{-\alpha d}}{1 - \rho'_c \cdot \rho_v \cdot e^{-\alpha d}} \quad (3)$$

$$R_{capa}(\lambda) = \rho_c + \frac{\rho_v \cdot \tau_c^2 \cdot e^{-\alpha d}}{1 - \rho'_c \cdot \rho_v \cdot e^{-\alpha d}} \quad (4)$$

$$R_{vidrio}(\lambda) = \rho_v + \frac{\rho'_c \cdot \tau_v^2 \cdot e^{-\alpha d}}{1 - \rho'_c \cdot \rho_v \cdot e^{-\alpha d}} \quad (5)$$

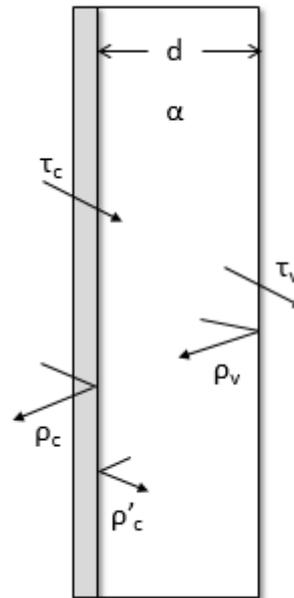


Fig. 1.1 Factores de reflexión y transmisión de un vidrio con recubrimiento

Los factores $\tau_v(\lambda)$, $\rho_v(\lambda)$ y $\alpha(\lambda)$ representan la transmitancia, reflectancia y absorbancia de la intercara aire-vidrio, dependiendo del índice de refracción del vidrio según las ecuaciones de Fresnel los dos primeros, y de sus propiedades de absorción el último. $\tau_c(\lambda)$ y $\rho_c(\lambda)$ responden a los factores de transmisión y reflexión del sistema aire-capas-vidrio cuando la onda electromagnética recorre el medio en ese orden, mientras $\rho'_c(\lambda)$ es el factor de reflexión del mismo sistema para ondas incidentes desde el substrato.

$\tau_v(\lambda)$, $\rho_v(\lambda)$ y $\alpha(\lambda)$ fueron calculados según las medidas espectrofotométricas para el substrato utilizado, en nuestro caso vidrio extraclaro, y los factores $\tau_c(\lambda)$, $\rho_c(\lambda)$ y $\rho'_c(\lambda)$ dependerán de las características de la capa depositada, i.e., su espesor e índice de refracción, variables que determinaremos en el capítulo tercero.

También son interesantes los llamados factores globales fotoenergéticos, que determinan las características luminosas y solares de los acristalamientos. Estos factores globales son la base para el cálculo de las necesidades de iluminación y climatización en edificios.

Estos factores se definen a partir de los espectrales de transmisión y reflexión, $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$, en el rango de longitudes de onda en que emite la radiación solar: 300 nm – 2500 nm. Los métodos de cálculo de los factores globales energéticos están especificados en la normativa *UNE-EN 410*.

Los factores globales de transmisión luminosa vienen dados por:

$$T_L = \frac{\int_{380}^{780} T(\lambda) \cdot D_{65}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} D_{65}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{\int_{380}^{780} R(\lambda) \cdot D_{65}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} D_{65}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda} \quad (7)$$

siendo $T(\lambda)$ el factor de transmisión espectral del vidrio, $D_{65}(\lambda)$ la distribución espectral del iluminante D_{65} , $V(\lambda)$ la curva de sensibilidad del ojo, y donde los factores de reflexión se podrán definir tanto para vidrio como para capa.

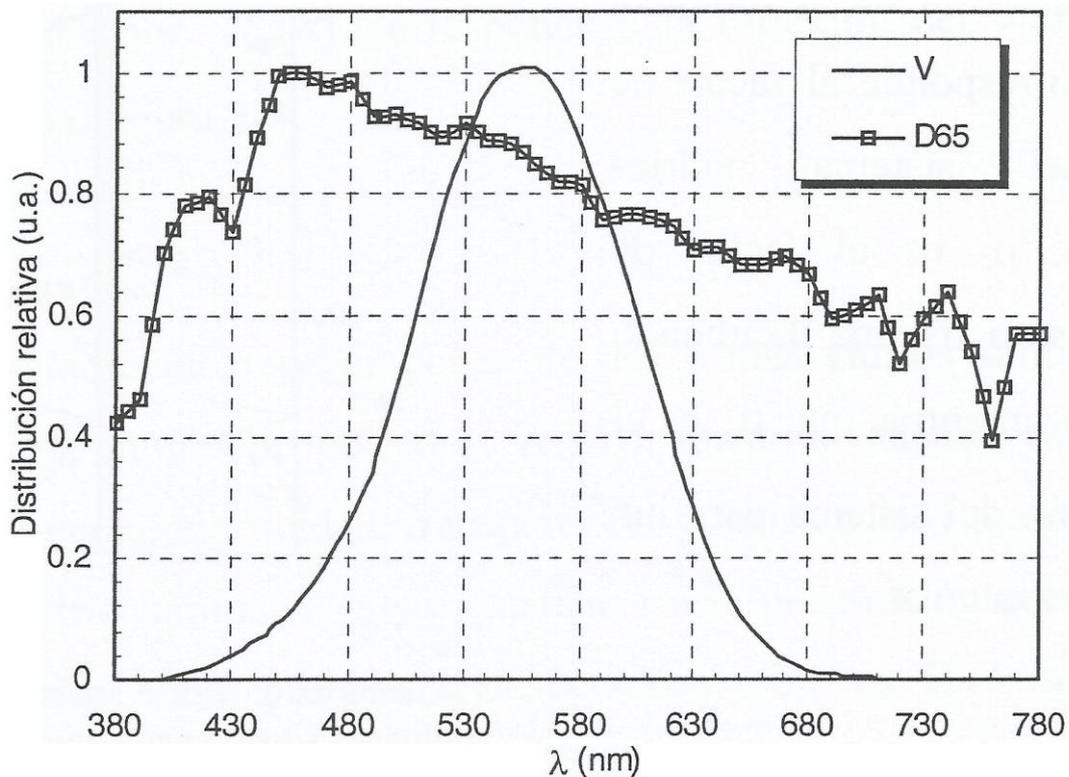


Fig. 1.2 Distribución espectral relativa del iluminante patrón D65 y curva de sensibilidad del ojo para visión fotónica

2. Deposición mediante pulverización catódica en alto vacío

El proceso de deposición mediante pulverización catódica en alto vacío, o *sputtering*, es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado “blanco” (o también *target*, haciendo referencia al vocablo en inglés) mediante su bombardeo con iones energéticos.

2.1. Principios de la deposición mediante sputtering

La pulverización producida está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material debido a colisiones. Los iones golpean una agrupación de átomos densamente empaquetados, y si bien la primera colisión no consigue arrancar sino “empujar hacia dentro” los átomos, colisiones posteriores entre los átomos dan como resultado que alguno de ellos, situado cerca de la superficie, sea expulsado del blanco. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de la pulverización, la eficacia del proceso. En ella influyen la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco, y la energía de enlace del sólido.

Estos iones que bombardearán el material que deseamos depositar sobre el substrato elegido se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización. Citado plasma está formado por gases de proceso, argón, oxígeno o nitrógeno, ionizados mediante diferentes técnicas. Cuál sea la técnica elegida para modificar las propiedades del plasma dictaminará el tipo de sputtering que estemos usando, así existe aquella que aplica una corriente alterna de radiofrecuencia (RF), otras que se valen de campos magnéticos o la aplicación de un potencial de polarización al blanco (DC), que es la usada en este Trabajo Fin de Máster. Esta técnica empleada permite ser llevada a cabo con argón puro y con una densidad de energía menor, mientras que el sputtering RF requiere de una mezcla Ar-O₂ y mayor descarga energética, produciendo además menor velocidad de deposición. [7]

Los átomos expulsados del material tienen una energía cinética media diez órdenes mayor a la que podría conseguirse mediante una evaporación térmica.* Estos átomos pulverizados, asimismo, no están en equilibrio termodinámico, de manera que tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara, de manera que encontramos material pulverizado depositado sobre todas las superficies de la cámara a las que ha tenido acceso.

*Por ejemplo, la energía cinética de átomos de cobre evaporados térmicamente a 1500°C es aproximadamente 0,2 eV, mientras que en el caso del mismo material bombardeado con iones de 600 eV se obtienen energías del orden de 4 eV. [8]

2.2. Descripción del sistema de deposición

Esencialmente podemos describir la configuración de la deposición por un diodo constituido por dos electrodos embebidos en un gas a baja presión y sobre los que se aplica un alto potencial DC, generando así una descarga eléctrica.

Este gas de proceso se ionizará debido a la gran diferencia de potencial creada entre los diodos, tendremos así el anteriormente nombrado plasma.

La intensidad del campo eléctrico en las proximidades del cátodo es tal que provoca que la caída de potencial se produzca en una región cercana a su superficie. El ancho de esta región es igual al recorrido libre medio de los electrones del gas, donde los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo. El espacio restante entre el ánodo y el cátodo tiene un gradiente de potencial casi nulo y está ocupado por el plasma. [9]

La descarga eléctrica en el gas sucede de la siguiente manera (que referimos a la figura 2.2): la aplicación del voltaje DC genera una pequeña corriente inicial (A) y a medida que este voltaje aumenta, aumenta la energía de las partículas ionizadas, que conseguirán ionizar otros átomos resultando así un aumento lineal de la corriente con el voltaje constante (B). Al seguir aumentando la corriente iónica se produce un proceso de avalancha (C) en el cual los iones que llegan al cátodo liberan electrones secundarios que serán acelerados hacia el ánodo causando más ionización. Puede pasar que el número de electrones secundarios sea suficientemente alto para que los iones generados produzcan el mismo número de electrones al impactar sobre el cátodo, dándose lo que se denomina descarga automantenida, o "descarga normal". Aquí el voltaje disminuye y la corriente aumenta abruptamente, con un bombardeo irregular del cátodo. Para conseguir una distribución de corriente uniforme hemos de aumentar la potencia aplicada hasta llegar a la región de "descarga anómala" (D), donde encontramos un aumento paralelo de voltaje y corriente y una realimentación negativa, condición conveniente para estabilizar la descarga y por tanto el proceso de deposición.

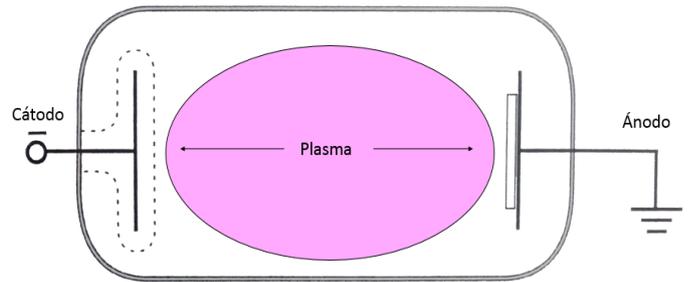


Fig. 2.1 Configuración del diodo en sputtering DC

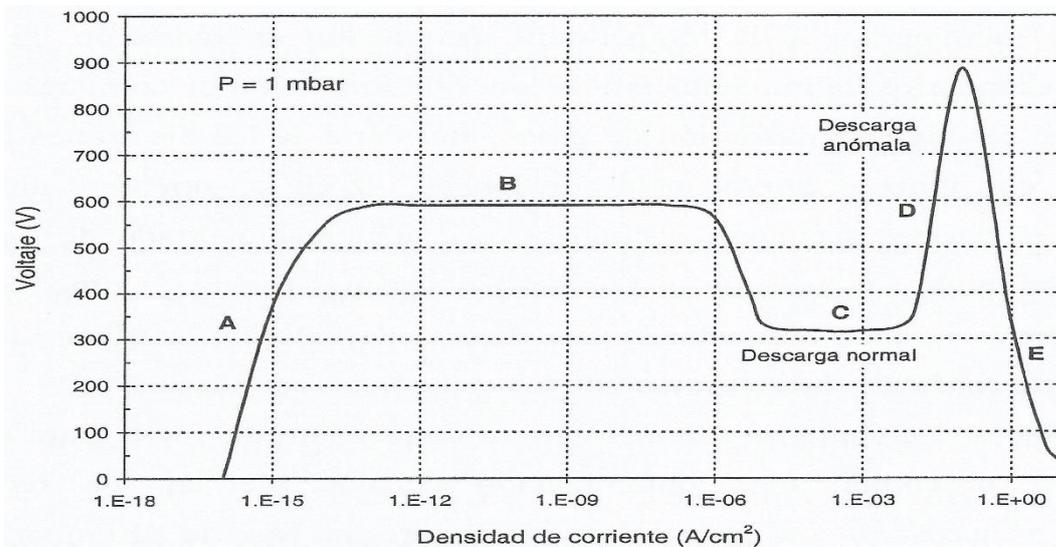


Fig. 2.2 Formación de la descarga en una configuración tipo diodo

El proceso ocurre en una cámara de alto vacío, necesario para evitar que el gas residual contamine los recubrimientos. La presión se consigue introduciendo el gas de proceso adecuado para la deposición que busquemos, siendo la presión óptima una variable del sistema concreto con el que se trabaje. Necesitaremos, pues, una presión final de vacío lo menor posible, una velocidad de bombeo alta y constante y una distribución del gas de proceso uniforme. Para ello son necesarios grupos de bombas de alto vacío adecuadas. La deposición se consigue mediante un continuo aporte y bombeo del gas de proceso.

Sin embargo la descarga normal en un diodo no es suficiente, pues no es buena fuente de iones porque su porcentaje de átomos ionizados es pequeño. Para aumentar el ritmo de deposición es preciso conseguir una alta proporción de ionización del gas de proceso. Y esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga. De esta manera, los electrones secundarios que han sido generados en el bombardeo quedarán confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y estarán forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo el propósito deseado: ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso, debido al choque entre los átomos del gas y los electrones. Tendremos por tanto un aumento de la corriente iónica y un mayor ritmo de deposición. El campo magnético está creado por unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo.

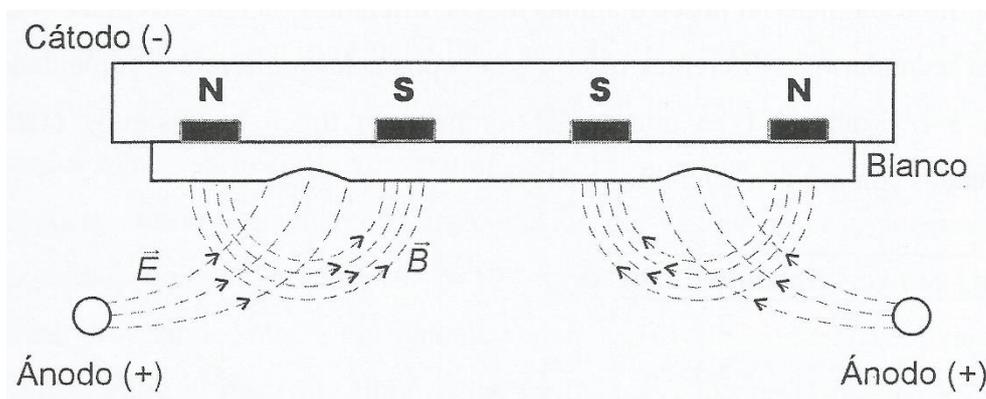


Fig. 2.3 Configuración de sputtering asistido por campo magnético

Una desventaja del sputtering asistido por campo magnético es que la erosión del material no es uniforme, debido a que el bombardeo es más intenso donde las líneas de campo son paralelas a la superficie del cátodo. Hay, por consiguiente, un gran desaprovechamiento del material. Por el contrario, esta configuración de sputtering permite trabajar a presiones más bajas que las anteriores, condición que aumenta el recorrido libre medio de las partículas en el plasma y los átomos del material llegan al substrato con mayor energía, aumentando la adherencia y compactando el recubrimiento.

En la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza se dispone de una instalación pre-industrial que permite procesos de pulverización catódica en alto vacío sobre substratos de 30x30 cm.

Los substratos utilizados en el desarrollo de este trabajo son de un tamaño 10x10 cm. Previa introducción de los mismos en la primera de las cámaras de la instalación, que describimos a continuación, el vidrio es limpiado a mano mediante agua y un detergente ligeramente ácido y posteriormente secado, con el fin de eliminar posibles restos de suciedad, que irremediablemente desembocarían en un recubrimiento defectuoso.

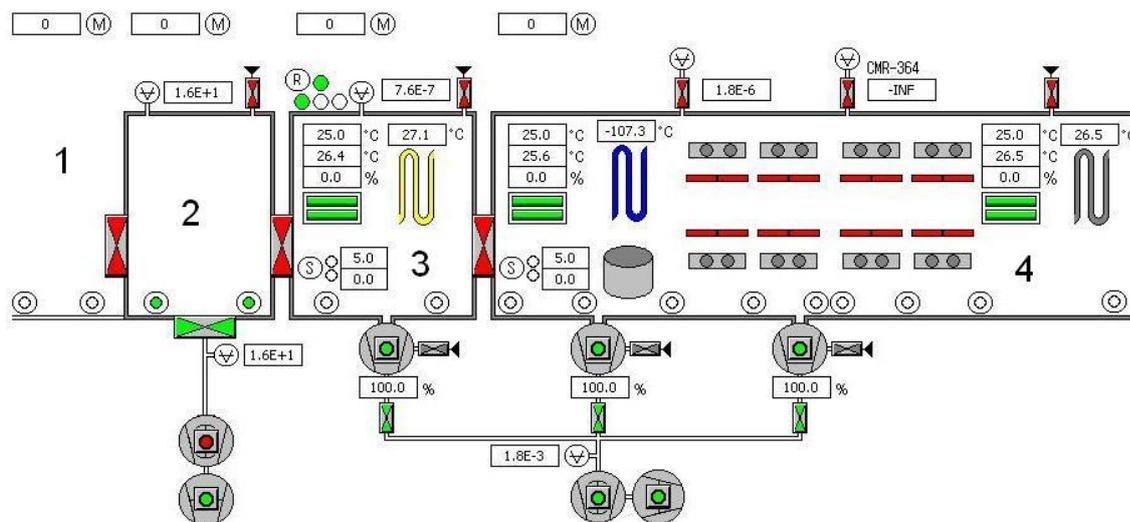


Fig. 2.4 Esquema de la máquina de sputtering

La máquina de sputtering consta de cuatro cámaras [9], tres de ellas cerradas y un punto inicial de carga (número 1 en la figura 2.4), o búfer de carga, donde está inicialmente el portasubstratos. Mediante una compuerta cuyo movimiento, así como el resto de acciones sobre la máquina, controlaremos informáticamente mediante el software *VTC Reversible Inine Sputtering System*, se accede a la cámara de carga (2, en la figura), donde se alcanza un primer vacío (del orden de 10^{-3} mbar). Una vez conseguido el pre-vacío deseado, el sustrato pasa a la tercera cámara (3, en la figura), la cámara de transferencia. En este tercer compartimento se alcanza ya un alto vacío ($\sim 10^{-7}$ mbar), que ayudará a conservar el vacío de la cámara de proceso. Aquí se cuenta, además, con un rotor que permitirá el giro del portasubstratos si fuera necesario. La cámara de proceso (4) es, como cabe deducir de su nombre, donde se realiza el proceso de sputtering.

El sistema de bombas que provee al sistema de deposición de la atmósfera de vacío necesaria cuenta con tres tipos diferentes de bombas de vacío:

- *Booster* o bomba tipo *root*, es una bomba de desplazamiento positivo que funciona por el bombeo de un fluido mediante émbolos. El fluido queda atrapado en los huecos que rodean los émbolos y es posteriormente evacuado.
- Bomba rotativa, *rotary*, es también una bomba de desplazamiento positivo, que consiste en paletas montadas en un rotor que gira en el interior de una cavidad.
- Y bombas *turbo*, que funcionan gracias a que es posible transferir momento a las moléculas de un gas en una dirección determinada mediante choques sucesivos contra una superficie móvil sólida. En estas bombas, un rotor de turbina que gira a gran velocidad 'golpea' moléculas de gas y las impulsa desde la entrada de la bomba hacia su descarga.

La cámara de carga cuenta de una línea de bombeo independiente, mientras que las cámaras de transferencia y proceso comparten las bombas *booster* y *rotatory*, disponiendo luego de una bomba *turbo* por cámara. Para conseguir un mejor vacío, la máquina cuenta con un sistema de dos *cryos*, esto es, serpentines que a temperaturas bajas permiten atrapar en él las moléculas de agua.

Asimismo, en esta máquina hay instalados calentadores, uno en la cámara de transferencia y dos en la de proceso, que nos permitirán calentar el sustrato antes de la deposición. Veremos que esto resultará particularmente útil para estudiar la dependencia de la conductividad con la temperatura a la que se encuentra el sustrato en el momento de la deposición.

En la cámara de proceso, además de los ya descritos calentadores, *cryos* y bombas de vacío, encontramos un cañón de iones. El cañón bombardea iones sobre el sustrato, previa deposición, consiguiendo así eliminar la posible suciedad que hubiera resistido el concienzudo pero imperfecto proceso de limpieza anterior.

Y llegamos a describir la última y vital componente de la cámara de proceso: los cátodos. Contamos con ocho de ellos, colocados enfrentados dos a dos. Cada cátodo está representado en la figura 2.4 con un *shutter*, en rojo, que podremos abrir al iniciar el proceso de deposición para exponer el blanco al bombardeo de iones, y un rectángulo con dos círculos inscritos que representan las dos fuentes de alimentación que puede utilizar cada cátodo.

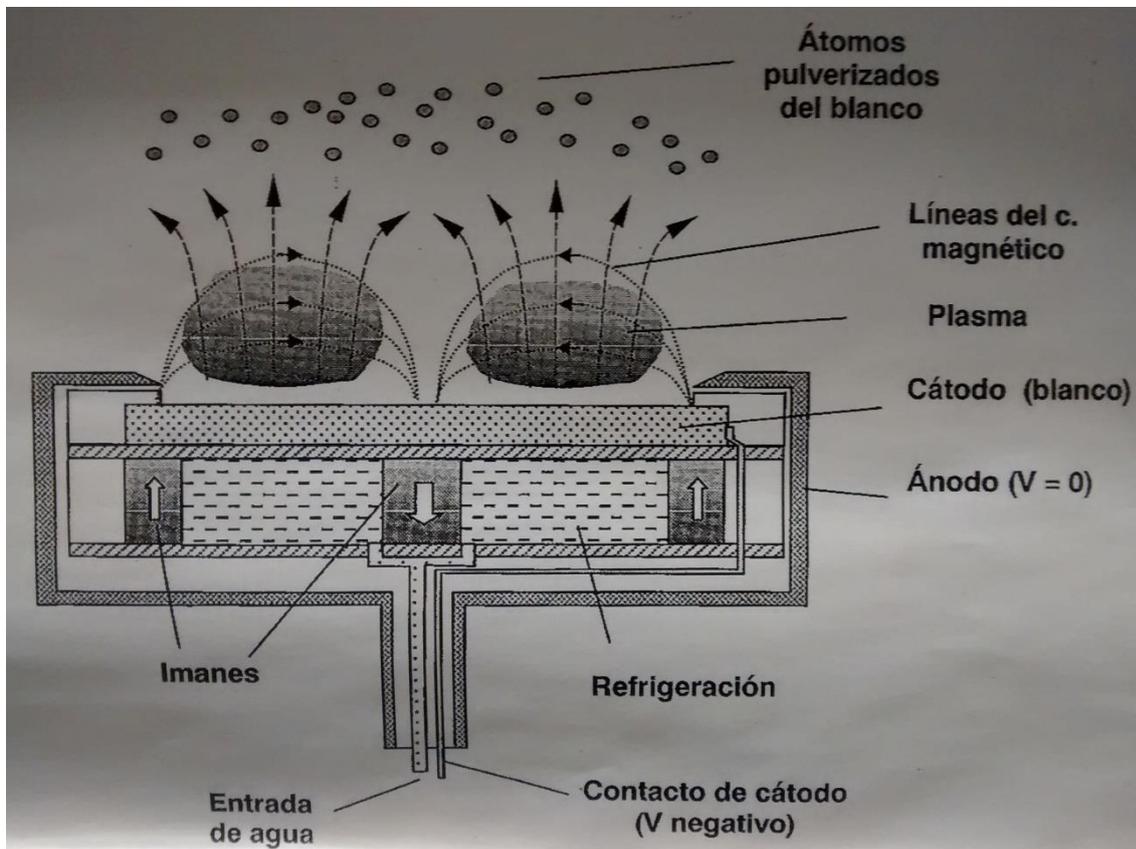


Fig. 2.5 Esquema de un cátodo

Cada uno de los cátodos de la máquina de deposición cuenta con una entrada de agua para alimentar el sistema de refrigeración y que este no se sobrecaliente, los imanes que crearán el campo magnético para la técnica de sputtering asistido por campo magnético, el ánodo y el cátodo, alimentados por una fuente eléctrica, y el shutter que permitirá cerrar el cátodo siempre que no esté en uso.

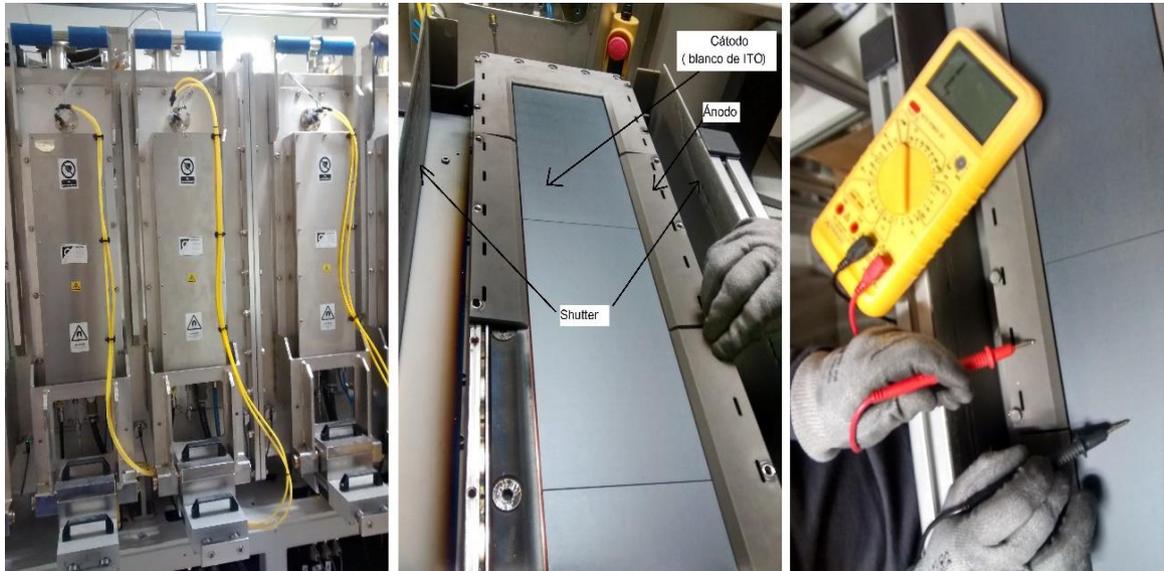


Fig. 2.6 Fotografías de los cátodos
De izquierda a derecha: imagen exterior, proceso de instalación del cátodo,
y comprobación de que no hay continuidad entre ánodo y cátodo.

3. Desarrollo de capas conductoras

El desarrollo y optimización de capas conductoras transparentes ha sido un gran avance tecnológico de los últimos años. Estas dos propiedades, la alta conductividad y la transparencia, conseguida a través de alto factor de transmisión, aunadas en un mismo material harán de este un candidato tremendamente idóneo para diversas aplicaciones tanto industriales como en elementos del uso cotidiano.

Entre las aplicaciones más importantes se encuentra su uso como aislante de radiación electromagnética para diversos ámbitos, desde el caso biomédico donde es necesario aislar atmósferas con alta radiación electromagnética que no interesa se disperse por ser perjudicial para los seres vivos a procesos electrónicos en los que se quiera proteger aparatos de posibles interferencias electromagnéticas.

Otra muy extendida aplicación es su utilización como vidrios calefactables, que serán inmediatamente aplicables a la construcción o el sector de la automoción.

También son usadas, las capas conductoras transparentes, en pantallas de cristal líquido, táctiles o en aplicaciones de tinta electrónica.

3.1. Óxido de Indio-Estaño

El óxido de indio-estaño, ITO, siglas de *Indium Tin Oxide*, es un compuesto de óxido de indio dopado al 10% con estaño, cuya notación responde a la fórmula $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$.

El ITO es, como decimos, eléctricamente conductor y ópticamente transparente en el espectro visible, comportándose además de forma espejada en el infrarrojo y tendiendo a la opacidad en el ultravioleta.

Es un semiconductor tipo-n con un *bandgap* de energía de 4eV, resistente a la humedad, con una densidad de 7120-7160 kg/m^3 a 293 K y temperatura de fusión 1800-2200 K.

El blanco usado en la máquina de sputtering es de la empresa alemana *W.C. Heraeus GmbH*, tiene una pureza del 99,99%, unas dimensiones de 600x100x6mm y pesa 6,18 kg.

3.2. Caracterización

El objetivo final de este trabajo es obtener la información necesaria sobre la deposición de las capas de ITO mediante el método de sputtering y posteriormente determinar las condiciones óptimas de deposición, en base a poder valernos de estos datos posteriormente para diseñar y fabricar capas con los valores de conductividad o transmisión que las aplicaciones tecnológicas e industriales para las que vaya a ser usado nos requiera

3.2.1. Control de espesores: Ritmo de deposición

Para comenzar a trabajar sobre las propiedades que queremos controlar, necesitamos conocer previamente la cantidad de material que estamos depositando en cada proceso. Esto es, el ritmo de deposición, o *Dynamic Deposition Rate* (DDR).

Para ello vamos a crear una serie de muestras para posteriormente medir. Esto es, comenzaremos haciendo un barrido de potencias aplicadas desde 500 W a 1000 W con un paso de 200 W, a razón de dos deposiciones diferentes por potencia a dos velocidades diferentes, y mediremos la cantidad de material depositada.

Antes de empezar, es importante notar que el gas usado para bombardear el blanco va a ser argón, prescindiremos en este caso del oxígeno o cualquier otro posible gas de proceso, útil para otros casos, por estar ante un material cerámico y por lo tanto no reactivo. El flujo de argón será fijo para todos los procesos: 300 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*, o sea, estaremos introduciendo en la cámara 300 centímetros cúbicos de argón por minuto en condiciones estándar).

Fijamos la velocidad a la máxima que nos permite la máquina, $v_{scan}=50$ ss, donde "ss" son unidades arbitrarias de velocidad que usa el programa, convirtiéndola en la mitad al pasar dos veces. Es decir, dos pasadas a 50 ss será equivalente en términos del material que se depositará, a una pasada a la mitad de velocidad, pues estaremos depositando el doble. La razón de esta elección es simple, será más sencillo medir el espesor cuando mayor sea este.

Para poder conocer posteriormente el espesor, colocaremos en el sustrato una máscara parcial con el fin de que al retirarla podamos obtener el salto de perfil que determinará este espesor. La técnica de medida se conoce como perfilometría, donde una punta móvil se pone en contacto con la superficie de la muestra. La punta, sobre la que se aplica una carga constante, recorre una trayectoria predeterminada sobre la muestra al mismo tiempo que registra los desplazamientos verticales provocados por la topografía de la superficie.

El perfilómetro utilizado es el modelo *Dektak XT* de la marca *Bruker*, controlado por el software *Vision 64*, que se encuentra en las instalaciones de BSH y al que amablemente nos permitieron acceder.

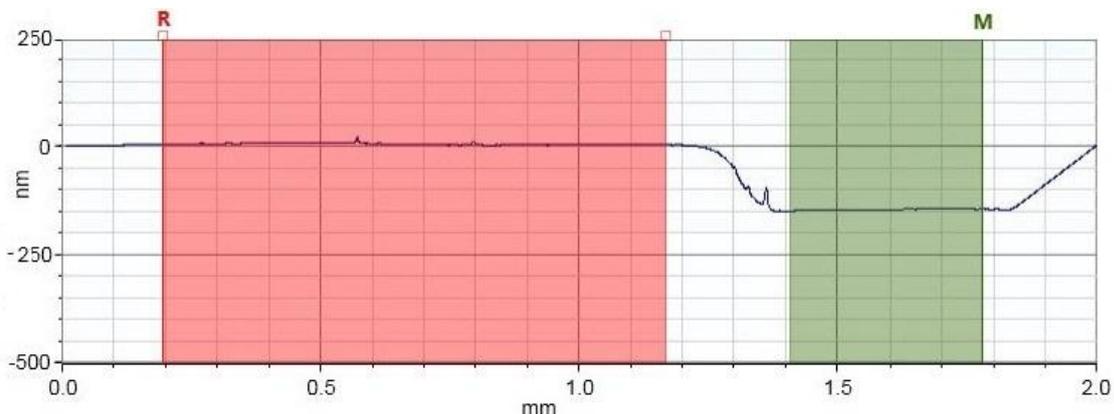


Fig. 3.1 Perfil observado en el software del perfilómetro.

Muestra	P _{HV} (W)	P _{Ar} (sccm)	v _{scan} (ss)	xn (pasadas)	v _{tot} (ss)	d (nm)	DDR (nm·m·min ⁻¹)
1	500	300	50	1	50	46,8	5,774
2	500	300	50	2	25	91,2	5,36
3	700	300	50	1	50	73,9	9,11
4	700	300	50	2	25	141,0	8,29
5	900	300	50	1	50	84,6	10,43
6	900	300	50	2	25	167,4	9,84
7	1000	300	50	1	50	90,3	11,13
8	1000	300	50	2	25	185,5	10,91

Tabla 3.1 Relación de los resultados de espesores para cada uno de los procesos

donde la relación de este espesor depositado ya conocido, en nanómetros, con la velocidad del sustrato, en metros por minuto, ha determinado nuestro ritmo de deposición:

$$DDR \text{ (nm}\cdot\text{m}/\text{min)} = d(\text{nm}) \cdot v_{scan}(\text{m}/\text{min}) \quad (8)$$

Para conocer la relación entre la velocidad de escaneo “ss” y la velocidad del portasustratos, se han realizado unas sencillas medidas en que anotábamos el tiempo que tardaba en recorrer la distancia entre dos sensores contiguos (153 cm), para v=100 ss, tardó 365 s, para v=300 ss 121 segundos, y para v=1000ss, t=36s. Así, inferimos la relación $v(\text{cm}/\text{s}) = 0,0043 \cdot v(\text{ss}) - 0,0095$.

Apreciamos que a mayor velocidad, menor espesor tiene la capa resultante, y su explicación es inmediata: el sustrato tiene menos tiempo para recibir los átomos del blanco. Y que a mayor potencia conseguimos una mayor DDR, pues logramos mayor ionización del argón que arranca más átomos del blanco.

3.2.2. Medida de la conductividad

Uno de los parámetros más importantes a controlar en la caracterización de capas conductoras será la conductividad.

Para conocerla, mediremos la resistencia por cuadro que presente la capa depositada sobre el sustrato de vidrio. La resistencia por cuadro se define como

$$R_{\square} = 4,532 \cdot \frac{U}{I} \text{ (}\Omega\text{)} \quad (9)$$

y describe la resistencia de un área cuadrada de la capa. La manera más extendida para su medida es el método de cuatro puntos (ver figura 3.2), mediante el que se aplica un voltaje conocido entre los dos electrodos exteriores, se mide la intensidad que circula y se lee la diferencia de potencial que aparece entre los electrodos interiores, todos ellos separados una distancia constante, b.

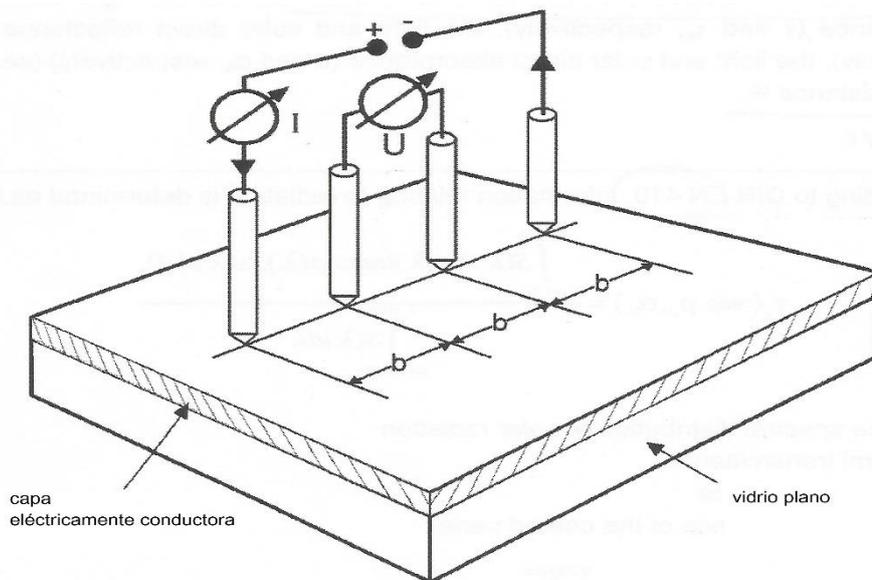


Fig. 3.2 Esquema de medida de conductividad por el método de 4 puntos

Debido a que las capas delgadas no son totalmente homogéneas, la resistencia por cuadro tiene gran importancia a la hora de hablar de la conductividad de capas conductoras, siendo más común y relevante hablar de ella. De cualquier manera, no olvidemos que estas dos magnitudes, resistencia y conductividad, son inversamente proporcionales, relacionándose de manera general tal que

$$R = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{\sigma \cdot d} (\Omega) \rightarrow \sigma = \frac{1}{R \cdot d} (\Omega^{-1} \cdot m^{-1}) \quad (10)$$

donde d será el espesor de la capa depositada.

Hemos medido la resistencia por cuadro de las muestras fabricadas en el punto anterior, excepto la muestra número 1, en que el conductivímetro daba error, entendemos que por ser demasiado fina.

Muestra	d (nm)	R (Ω/\square)	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$
3	73,9	261,7	$5,171 \cdot 10^4$
5	84,6	225,2	$5,249 \cdot 10^4$
7	90,3	194,1	$5,705 \cdot 10^4$
2	91,2	178,8	$6,133 \cdot 10^4$
4	141,0	104,8	$6,767 \cdot 10^4$
6	167,4	99,4	$6,001 \cdot 10^4$
8	185,5	47,2	$1,166 \cdot 10^5$

Tabla 3.2 Medida de la resistencia por cuadro y cálculo de la conductividad respectiva

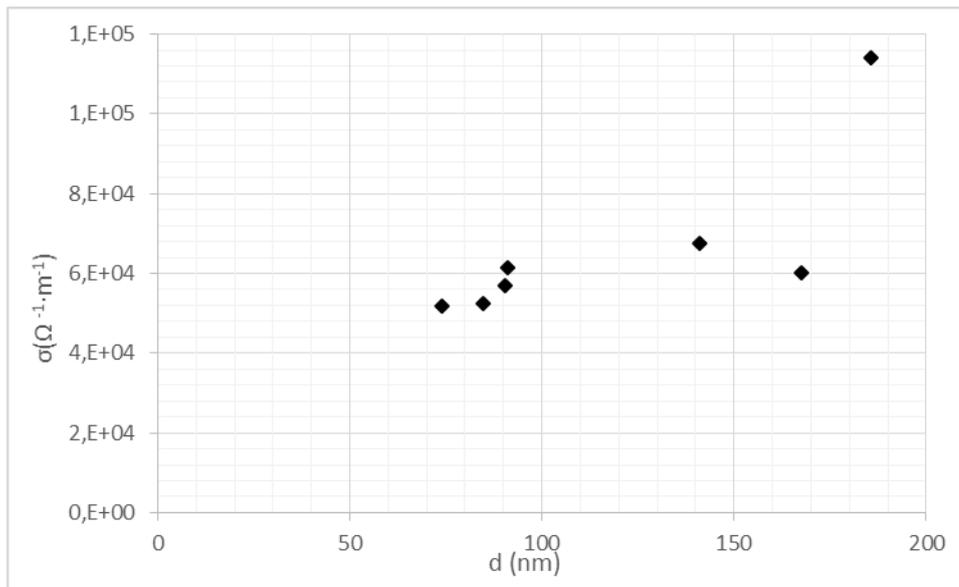


Fig. 3.3 Relación de la conductividad con el espesor

Analizando los datos, comprobamos que conforme aumenta el espesor, aumenta la conductividad.

3.2.3. Espectrofotometría

Con el fin de determinar las propiedades ópticas del vidrio con recubrimiento de ITO, se han hecho medidas con un espectrofotómetro UV-VIS-UR desarrollado por Departamento de Física Aplicada.

Este sistema nos ha valido para conocer los espectros de reflexión y transmisión, que serán posteriormente usados para determinar el índice de refracción.

El espectrofotómetro es capaz de medir transmisión directa por cara 1, reflexión directa por cara 1, transmisión difusa, transmisión directa por cara 2, reflexión directa por cara 2 y reflexión difusa, en un rango de longitudes de onda de 300 a 2500 nm. En nuestro caso nos bastará con las medidas de transmisión directa y reflexiones directas de ambas caras, donde la cara 1 será el lado de la capa y la cara 2 el lado del vidrio.

Su funcionamiento se basa en hacer que un haz de luz atravesase un monocromador y posteriormente sea colimado para hacerlo incidir sobre la muestra que queremos medir. La luz provendrá de una lámpara de deuterio para la medida de ultravioleta y una lámpara halógena para el rango visible e infrarrojo, que una vez focalizada, pasará por el monocromador: se usa una red hasta 690 nm y otra a partir de 700 nm. El sistema posee dos cabezas detectoras, una para la luz transmitida por la muestra y otra para la reflejada, y a su vez cada una tiene dos detectores: un fotodiodo de Si para el rango visible de 300 a 1050 nm y otro de InGaAs para el rango IR desde 1100 hasta 2500 nm. El tiempo de integración está establecido por defecto en 100 ms y una serie de filtros por los que pasa el haz tras atravesar las redes cambian automáticamente según la longitud de onda en la que nos encontremos, a saber: pasa-banda 340nm (para medir entre 300 y 340 nm incluidas), pasa-banda 390nm (para λ entre 350 y 430 nm incluidas), aire (sin filtro entre 440 y 640 nm), paso-alto 650 nm (entre 650 y 1240 nm), paso-alto 1250nm (entre 1250 y 1740 nm) o paso-alto 1650nm entre (1750 y 2500 nm). [10]

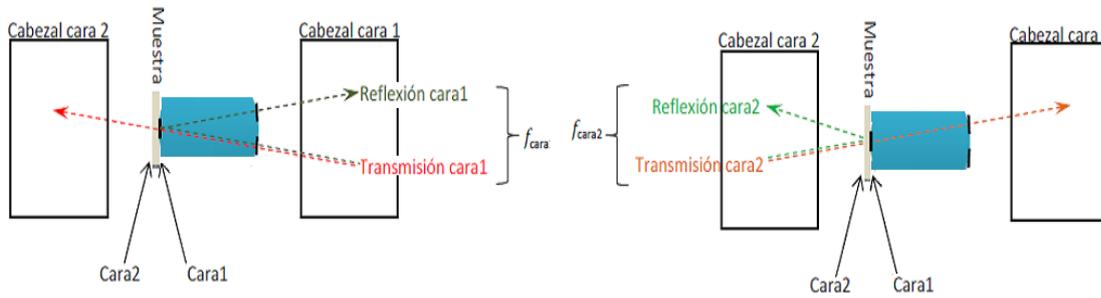


Fig. 3.4 Esquema de rayos para las medidas de ambas caras

Como ejemplo, presentamos cuatro, con el fin de economizar espacio y concretar resultados, de los espectros de las medidas de las muestras “test” definitivas, relativas al apartado 3.2.1. Las elegidas son, a nuestro juicio, las más representativas, por reunir todos los diferentes potenciales y las dos diferentes velocidades de escaneo, mostrando finalmente espectros de todo el rango de espesores.

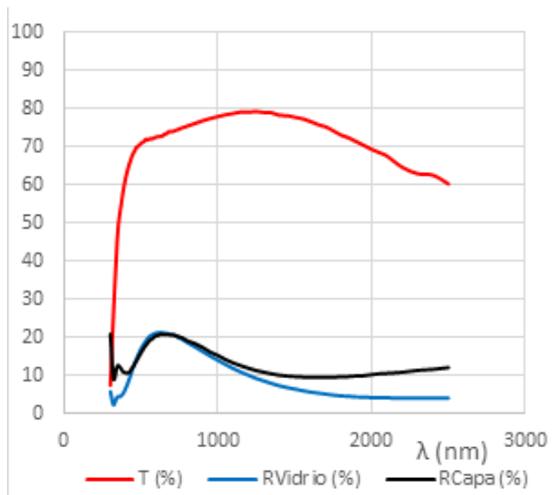


Fig. 3.5 $P_{HV}=500W$, $v_{scan}=50$, $d=46,8nm$

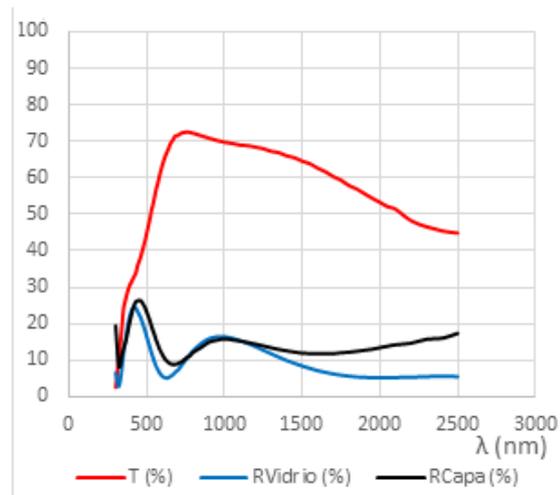


Fig. 3.6 $P_{HV}=900W$, $v_{scan}=50$, $d=84,6nm$

Factor de transmisión global: 72,0%

Factor de reflexión global vidrio: 19,7%

Factor de reflexión global capa: 18,7%

Factor de transmisión global: 55,5%

Factor de reflexión global vidrio: 9,9%

Factor de reflexión global capa: 16,5%

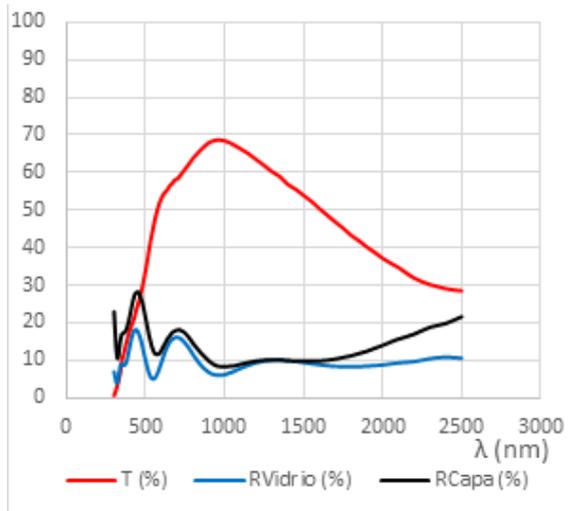


Fig. 3.7 $P_{HV}=700W$, $v_{scan}=25$, $d=141,0nm$

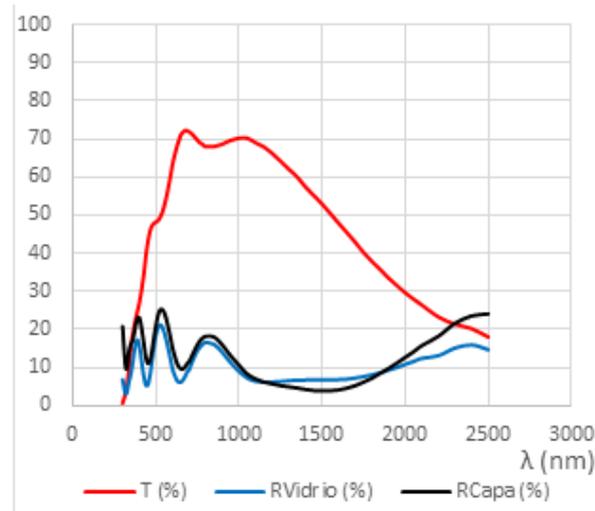


Fig. 3.8 $P_{HV}=1000W$, $v_{scan}=25$, $d=185,5nm$

Factor de transmisión global: 55,7%

Factor de reflexión global vidrio: 7,7%

Factor de reflexión global capa: 14,6%

Factor de transmisión global: 55,0%

Factor de reflexión global vidrio: 15,9%

Factor de reflexión global capa: 20,6%

Los factores de transmisión global se han calculado para el rango de luz visible según las fórmulas (6) y (7).

Las figuras 3.5 a 3.8 muestran cómo disminuye la transmisión con el aumento del espesor de las capas, además cambiar de forma del espectro. Con el aumento de d , la zona de máxima transmisión disminuye, tendiendo a restringirse hacia el visible.

Por otro lado, la reflexión aumenta, como marca la relación (1).

3.2.4. Determinación del índice de refracción

Como herramienta en el diseño y posterior producción de recubrimientos, se desarrolló en el Grupo de Tecnologías Fotónicas un software informático mediante el lenguaje de programación C++, basado en las rutinas de cálculo de las propiedades de transmisión y reflexión espectral de un vidrio tratado.

Coating Designer, nombre del programa, consta de dos subprogramas: *Indice Cal*, que permite calcular las partes real e imaginaria de n de una capa delgada a partir de las medidas espectrofotométricas y del espesor del recubrimiento, y *Capa Cal*, que mediante las base de datos creada gracias a los cálculos del índice de refracción de su compañero, preverá la respuesta espectrofotométrica de un recubrimiento basándose en el tipo de sustrato y el espesor de la capa, permitiendo así su diseño.

Como parte de la caracterización de las capas de ITO, debemos conocer su índice de refracción, para lo que nos valdremos de *Indice Cal*. La complejidad de este programa no solo parte del posible peligro que supone que nuestros recubrimientos no sean ideales (homogéneos e isotrópicos), sino que la mayor dificultad a la hora de calcular n es la existencia de multiplicidad en las soluciones, esto es, las intensidades

que hemos medido pueden ser compatibles con varios pares de n y k , razonables físicamente. [11] [12] El procedimiento escogido para solucionar el cálculo permite la determinación fotométrica de las constantes ópticas, basado en un ajuste no lineal por mínimos cuadrados mediante el método del gradiente [13] [14]:

Empezando por el ajuste de n y k para una λ determinada, se define la función de error:

$$\chi^2(n, k) = (T_{cal} - T_{msd})^2 + (R_{vidrio_{cal}} - R_{vidrio_{msd}})^2 + (R_{capa_{cal}} - R_{capa_{msd}})^2 \quad (11)$$

donde el subíndice “cal” hace referencia a los factores calculados de forma teórica mediante el programa de diseño y el subíndice “med” refiere a los calculados mediante las medidas espectrofotométricas anteriormente descritas. El programa realiza un barrido de n y k , y representando gráficamente χ se detecta si existe multiplicidad de la solución y cuáles serán los valores con los que partiremos. [5]

Desde estos valores de partida, tomados como parámetros, el programa procede a minimizar la función de error, mediante el cálculo del gradiente de χ^2 en el punto inicial:

$$(\nabla\chi^2)_j = \frac{\partial\chi^2}{\partial a_j} \approx \frac{\chi^2(a_j + f\Delta a_j) - \chi^2(a_j)}{f\Delta a_j} \quad (12)$$

Una vez conocidos n y k para una longitud de onda concreta, el procedimiento se itera para todas las longitudes de onda.

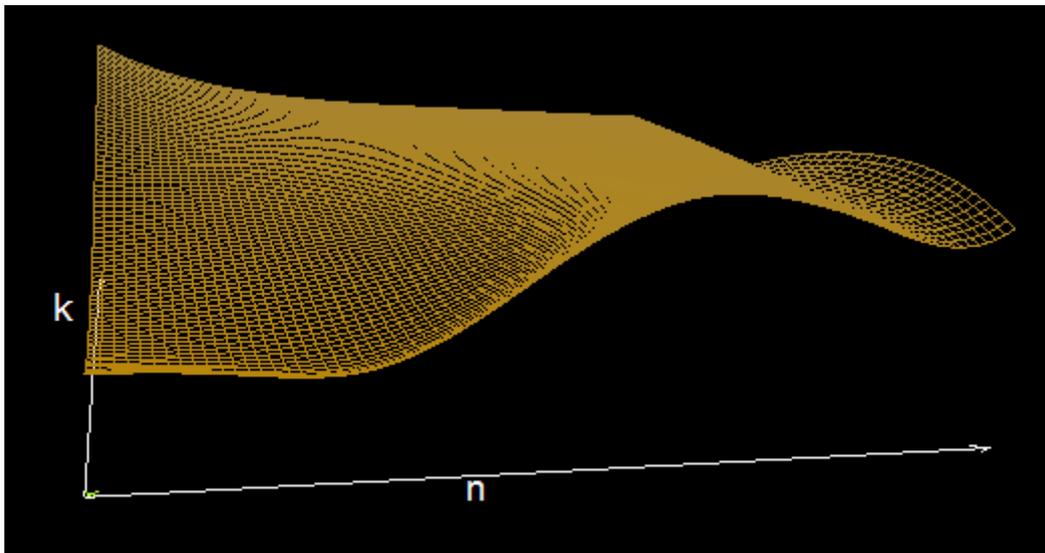


Fig. 3.8 Función de error para un recubrimiento de ITO de 30nm de espesor

Ahora pues, con varias muestras de recubrimientos de ITO, pasamos a calcular su índice de refracción. Como esperábamos según las propiedades conocidas que este material posee, encontramos un alto valor del índice real en cuanto entramos en el rango visible, que tiene su máximo sobre los 500 nm y desciende alrededor de los 1900 nm. Por su lado, el índice imaginario es, efectivamente, muy pequeño en todo el visible, con un mínimo en los 600 nm desde donde aumenta suavemente.

Representamos los cálculos obtenidos

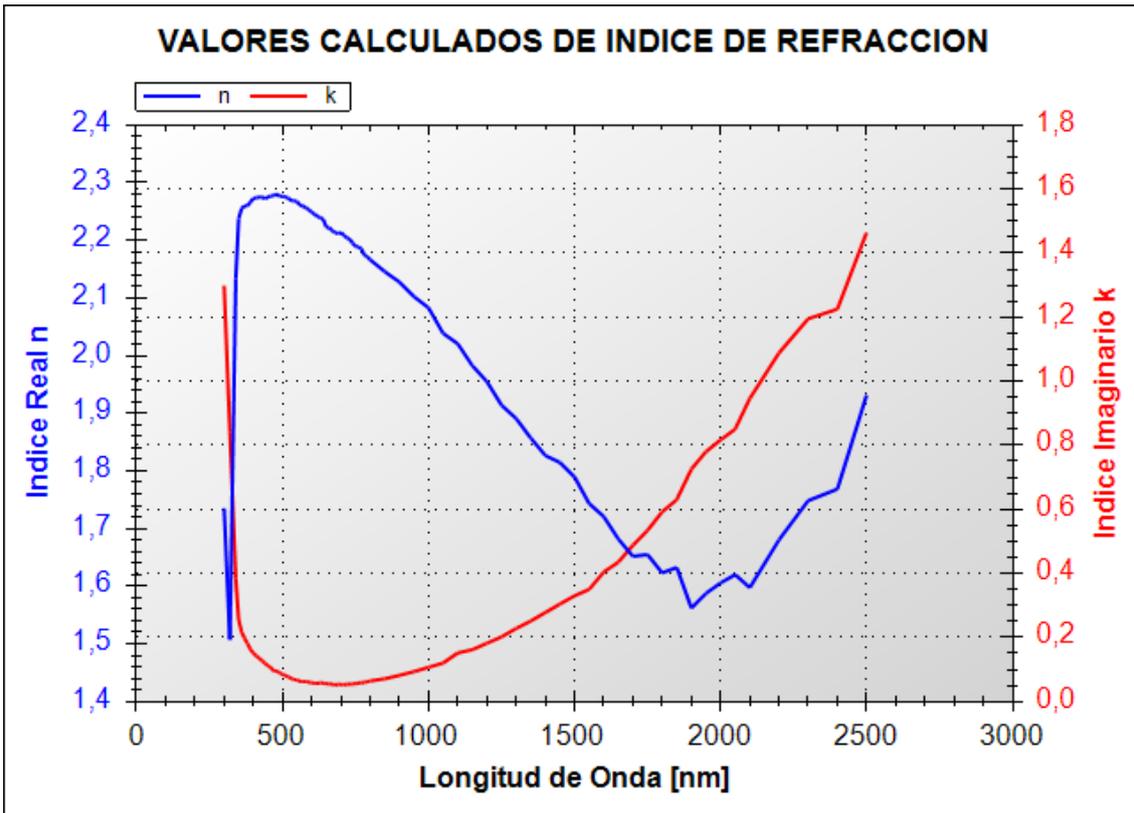


Fig. 3.9 Función índice de refracción

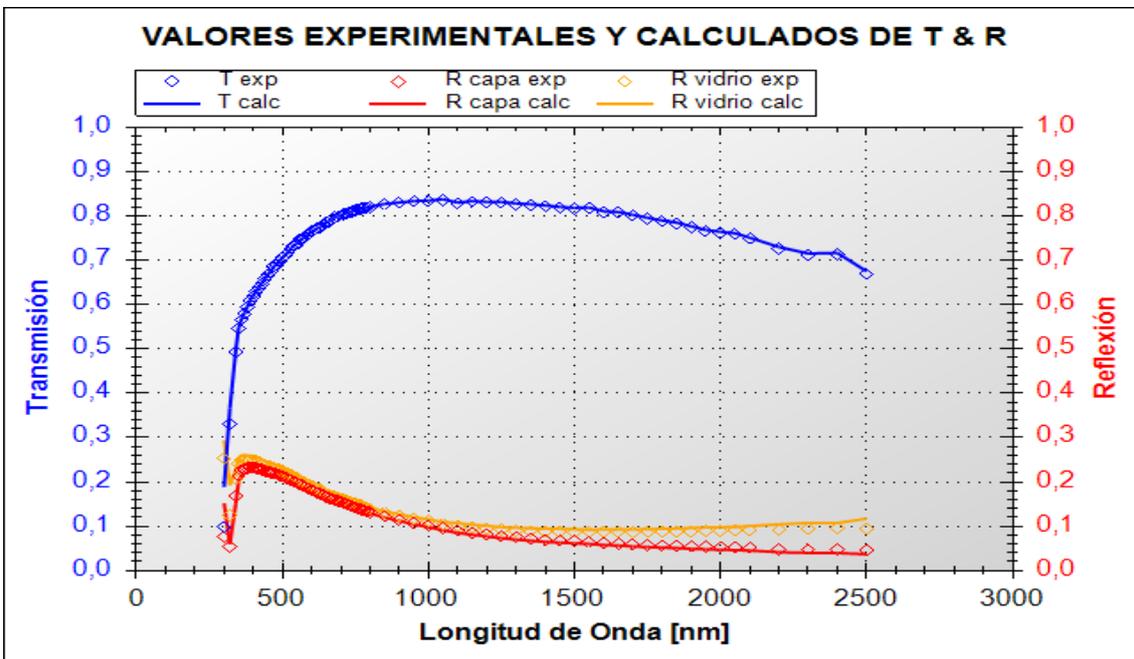


Fig. 3.10 Espectros para un recubrimiento de ITO de 30nm de espesor

En la bibliografía encontramos que es relativamente común referir la función índice de refracción a $\lambda=500$ nm, así que para esta longitud de onda y a modo de presentación de resultado, tenemos:

$$n_{ITO}(500nm) = 2,25 + i \cdot 0,1$$

El óxido de indio-estaño es uno de los ejemplos típicos de recubrimientos semiconductores transparentes, siendo una innovadora y contrapuesta alternativa a otros recubrimientos anteriormente utilizados con estas propiedades: los metálicos, cuyos índices de refracción vienen determinados con una parte real del índice pequeña y alto coeficiente de extinción, debido a su alta concentración de electrones libres. Sin embargo con este material nos encontramos que el índice en el rango visible está determinado principalmente por el hecho de que la energía de activación necesaria para liberar portadores de carga desde la red aceptora es mayor que la energía de luz incidente. Encontramos que es un material con un índice real notable frente a un coeficiente de extinción muy pequeño.

3.3. Optimización

Con todas las medidas realizadas sobre deposiciones test de material sobre vidrio, y los resultados recogidos, estudiados e interpretados, pasamos a valorar un par de ajustes con el fin de optimizar el proceso.

3.3.1. Dependencia con el espesor

Primero intentemos decidir cuál sería el espesor ideal de entre el elenco de espesores de los que conocemos sus propiedades. Si bien es claro que este parámetro dependerá intensamente de cuál sea la aplicación a la que la capa de ITO vaya destinada, intentaremos para este trabajo dar una solución basándonos en un compromiso entre la conductividad, pues no debemos olvidar que estamos ante un material conductor y es esta una de sus propiedades estrella, que aumenta, grosso modo, con el espesor, y una gran transmisión, propia de un material transparente como ante el que nos encontramos, que mejorará con pocos nanómetros de espesor.

Juzgando los datos obtenidos del conductivímetro (figura 3.3) y espectrofotómetro de varias pruebas con diferentes parámetros, se ha decidido apostar por la opción de una capa depositada a la máxima potencia que el blanco de ITO nos permite sin que se queme o salten arcos eléctricos a la fuente, 1000 W, a una velocidad de escaneo igual a 30 ss alcanzada realizando 4 pasadas a 120 ss. Conseguimos de esta manera una capa como sigue:

d (nm)	R (Ω/\square)	σ ($\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)
150	79,8	$8,354\cdot 10^4$

Tabla 3.3 Espesor óptimo

Este espesor mantiene altas la conductividad y la transmisión, ambas condiciones que buscamos en este recubrimiento.

3.3.2. Dependencia con la temperatura del sustrato

Una vez determinadas las condiciones de deposición y espesor óptimas, veamos cómo depende la conductividad con la temperatura del sustrato, T ($^{\circ}\text{C}$). Para ello, y valiéndonos de que hemos creado un proceso que podemos reproducir introduciendo este nuevo parámetro, vamos a calentar el sustrato haciéndolo pasar

por los calentadores que se encuentran en los dos extremos de la cámara de proceso, descritos en el apartado 2.3.

Haremos cinco muestras con temperaturas de los 100 a los 300 °C, con un paso de 50 °C. Una vez depositadas las capas y dejado reposar el sustrato a temperatura ambiente, medimos la resistencia:

T (°C)	R (Ω/\square)	$\sigma(\Omega^{-1}\cdot m^{-1})$
100	69,4	9,606E+04
150	63,5	1,050E+05
200	58,5	1,140E+05
250	47,5	1,404E+05
300	41,4	1,610E+05

Tabla 3.4 Resistencias y conductividades de una muestra de 150nm de ITO para diferentes temperaturas del sustrato.

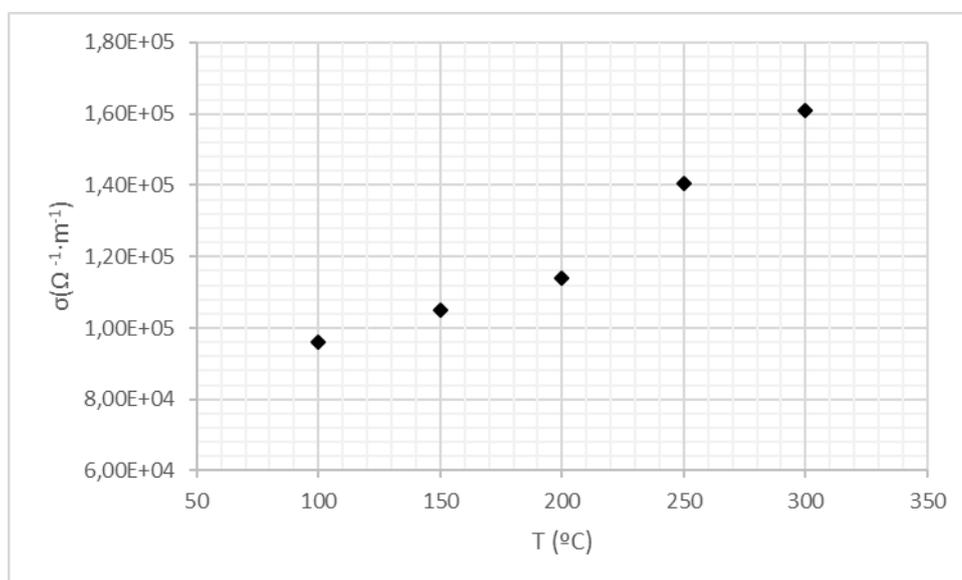


Fig. 3.11 Relación de la conductividad con la temperatura del sustrato

Se han encontrado dificultades técnicas para mantener las condiciones de proceso estable cuando subíamos la temperatura de la cámara de proceso a 300 °C: saltaban los circuitos de refrigeración y dejaba de funcionar la *cryo*. Tras varios esfuerzos, se consiguió obtener una muestra de estas condiciones, pero a la vista de los resultados globales y de estos pequeños inconvenientes, la solución elegida es la deposición del recubrimiento con una temperatura del sustrato de 250 °C. Resulta, sin lugar a dudas, una capa con una conductividad razonablemente buena.

3.3.3. Condiciones óptimas de deposición

Concluimos así que las condiciones óptimas de deposición, a la luz de los datos obtenidos a lo largo de este trabajo y recalcando la ausencia de un propósito concreto para su aplicación, es decir, con el fin máximo de caracterizar lo mejor posible la deposición de capas de ITO mediante pulverización catódica, son como siguen:

P_{HV} (W) 1000
 P_{Ar} (sccm) 300
 v_{scan} (ss) 120
 xn (pasadas) 4
 v_{tot} (ss) 30
 d (nm) 150
 T (°C) 250
 R (Ω/\square) 47,5
 σ ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$) $1,4\cdot 10^5$

Recubrimiento que tiene los espectros de transmisión y reflexión de la figura:

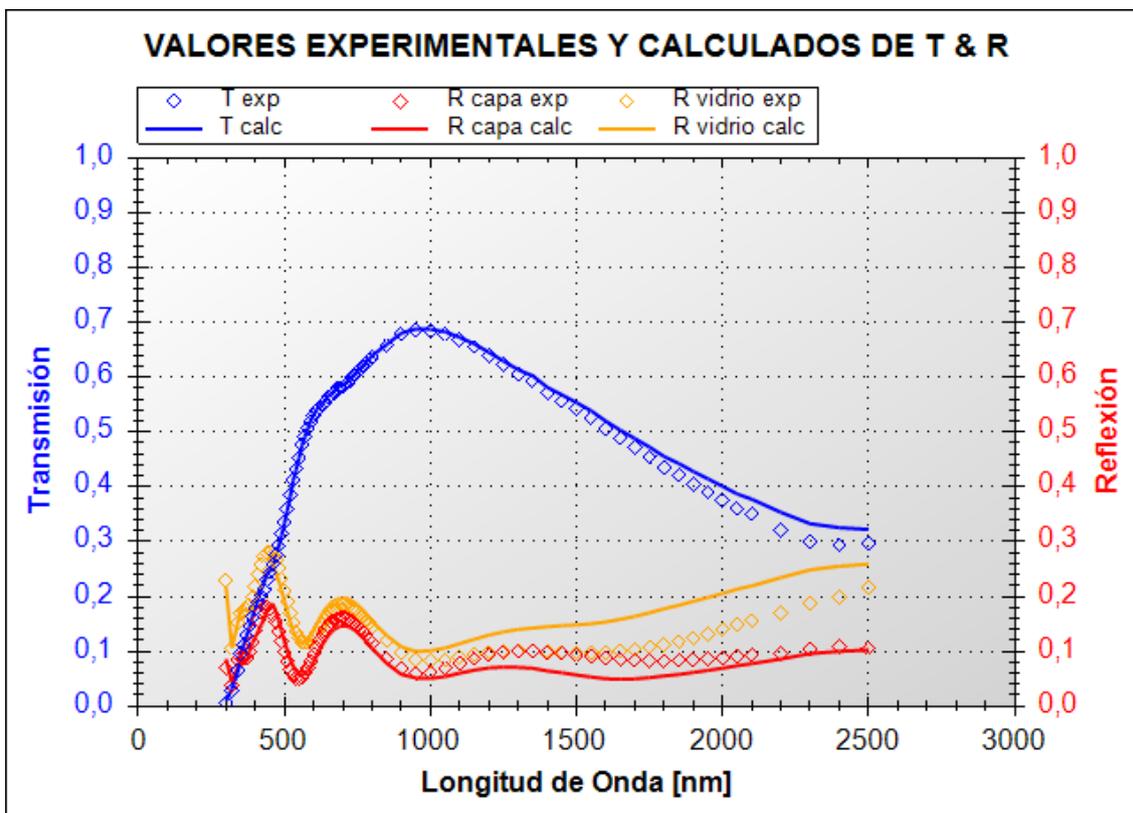


Fig. 3.12 Espectrofotometría de la capa óptima

4. Epílogo

Damos el broche final a este TFM recopilando muy sintetizadamente todo el trabajo realizado y exponiendo las, a mi juicio, conclusiones más importantes del estudio, así como apuntes para un posible trabajo futuro.

4.1 Sinopsis

Hemos abordado en este Trabajo Fin de Máster el estudio de la deposición de capas transparentes y conductoras de ITO sobre vidrio plano, con previo paso necesario para la realización de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente. El estudio se ha realizado con un objetivo doble, el conocimiento sobre técnicas de deposición mediante pulverización catódica y posteriores técnicas de caracterización óptica y eléctrica de tales capas, y otro propósito tecnológico, la determinación de las condiciones óptimas de deposición de dichas capas para posibles usos futuros.

4.2 Conclusiones

Hemos medido el ritmo de deposición, viendo que el espesor será mayor a

- menor velocidad del substrato
- mayor potencia de la fuente que alimenta el cátodo.

Respecto a la conductividad, esta será mayor cuanto mayor sea el espesor del recubrimiento.

En cambio cuanto mayor sea este espesor, menor será el factor de transmisión, y obtendremos cada vez capas menos transparentes.

Debido a estos dos últimos puntos, el espesor idóneo deberá ser aquel que llegue a un compromiso entre una conductividad deseable para el control eléctrico y una transmisión suficiente para ver a su través y ser usada la capa como transparente.

Se ha estudiado también la dependencia de la conductividad con la temperatura del substrato, comprobando que cuanto mayor sea esta, más homogénea y eléctricamente conductora será la capa resultante.

Finalmente, hemos calculado el índice de refracción del ITO, función que determina sus propiedades espectrales:

$$n_{\text{ITO}}(\lambda=500\text{nm})= 2,25 + i\cdot 0,1$$

4.3 Trabajo futuro

Como continuación de este trabajo, sería un buen siguiente paso estudiar la influencia de un tratamiento térmico posterior, *annealing*, depositadas a temperatura ambiente.

Este proceso consiste en calentar el material hasta la temperatura a la que este libera tensiones internas, llamado punto de recocido o *annealing point*, y dejar que enfríe lentamente.

Se podría estudiar las variaciones que este tratamiento térmico produce sobre las propiedades ópticas y eléctricas de la capa.

Bibliografía

- [1] H.J. Glässer, *Large area glass coating*, Dresden, Von Ardenne, Ed. 2000.
- [2] J. L. Vossen, "Metal-dielectric interference filters", *Physics of thin films*, Vol. 9, Londres, Academic Press, 1977.
- [3] J. A. Dobrowolski, "Optical properties of films and coatings", *Handbook of optics*, Vol. I, McGraw-Hill, 1995.
- [4] H.J. Glässer, *Large area glass coating*, Dresden, Von Ardenne, Ed. 2005.
- [5] J. M. Marco, "Análisis de estructuras multicapa depositadas sobre vidrio para control óptico y energético: coportamiento en procesos de templado y curvado", Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2004.
- [6] J. M. Marco, L. Uliaque, F. Villuendas, "Diseño y producción de recubrimientos de control energético para su utilización en vidrio laminado", *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 40 [2], pp. 113-119, 2001.
- [7] F. Kurdesau, G. Khripunov, et al, "Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperatura", *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1466-1470
- [8] D. M. Mattox, "Sputter Deposition: DC diode sputter deposition", *Educational guide to vacuum coating procesing*, Society of Vacuum Coaters, 2001.
- [9] Manual Utilización Máquina VTC, Ana Cueva, Grupo Tecnologías Fotónicas, Física Aplicada, Universidad de Zaragoza
- [10] Manual de usuario Espectrofotómetro, Grupo Tecnologías Fotónicas, Física Aplicada, Universidad de Zaragoza
- [11] W. E. Case, "Algebraic method for extracting thin-film optical parameters from spectrophotometer measurements", *Applies Optics*, Vol. 22, No. 12, 1983
- [12] J. M. Bennett, M. J. Booty, "Computational method for determining n and k for a thin film from the measured reflectance, transmittance, and film thickness", *Applies Optics*, Vol. 5, No. 1, 1966.
- [13] P. R. Bevington, *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, Nueva York, McGraw-Hill, 1970.
- [14] W. H. Press, B. P. Flannery, *Numerical recipes, the art of scientific computing*, Nueva York, Cambridge University Press, 1986
- [15] C. Nunes de Carvalho, A. M. Botelho, et al, "Effect of substrate temperature on the Surface structure, composition and morphology of intium-tin oxide films", *Surface and Coatings Technology* 124 (2000) 70-75
- [16] Jiwen Xu, Zupei Yang, et al, "Effect of growth temperature and coating cycles on structural, electrical, optical properties and stability of ITO films deposited by magnetron sputtering" *Materials Science in Semiconductor Processing* 21 (2014) 104-110

[17] C. G. Granqvist, A. Hultaker, "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications", *Thin Solid Films* 411 (2002) 1-5

[18] Kewei Sun, Wancheng Zhou, et al, "Effects of air annealing on the structure, resistivity, infrared emissivity and transmission of indium tin oxide films", *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4095-4098

[19] C. Guillén, J. Herrero, "Stability of sputtered ITO thin films to the damp-heat test", *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 309-312

[20] Young-Soon Kim, Young-Chul Park, et al, "Influence of O₂ admixture and sputtering pressure on the properties of ITO thin films deposited on PET substrate using RF reactive magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology* 173 (2003) 299-308

[21] Yeon Sik Jung, Sung Soo Lee, "Development of indium tin oxide film texture during DC magnetron sputtering deposition", *Journal of Crystal Growth* 259 (2003) 343-351