



**I
N
A
O
E**

**“Fabricación y caracterización de
óxidos conductores transparentes
depositados por medio de Sputtering
para aplicaciones en dispositivos
fotovoltaicos.”**

Por

Saraí Vázquez y Parraguirre

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado en **Maestría en Ciencias con especialidad en Óptica** en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.

Supervisada por:

Dra. Svetlana Mansurova

Dr. Ismael Cosme Bolaños

INAOE.

©INAOE 2016

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias en su totalidad o en partes de esta tesis.



Resumen

En este trabajo se estudió el proceso de depósito por Sputtering de películas delgadas de ITO como óxido transparente conductor, se realizaron ajustes en los parámetros de fabricación y se estudió la influencia que tienen en las características optoelectrónicas de las películas. Lo anterior se realizó con la finalidad de obtener una metodología en el INAOE para el desarrollo de tecnología en óxidos conductores transparentes (ITO) con baja resistencia eléctrica y alta transmitancia óptica para ser aplicados es celdas solares.

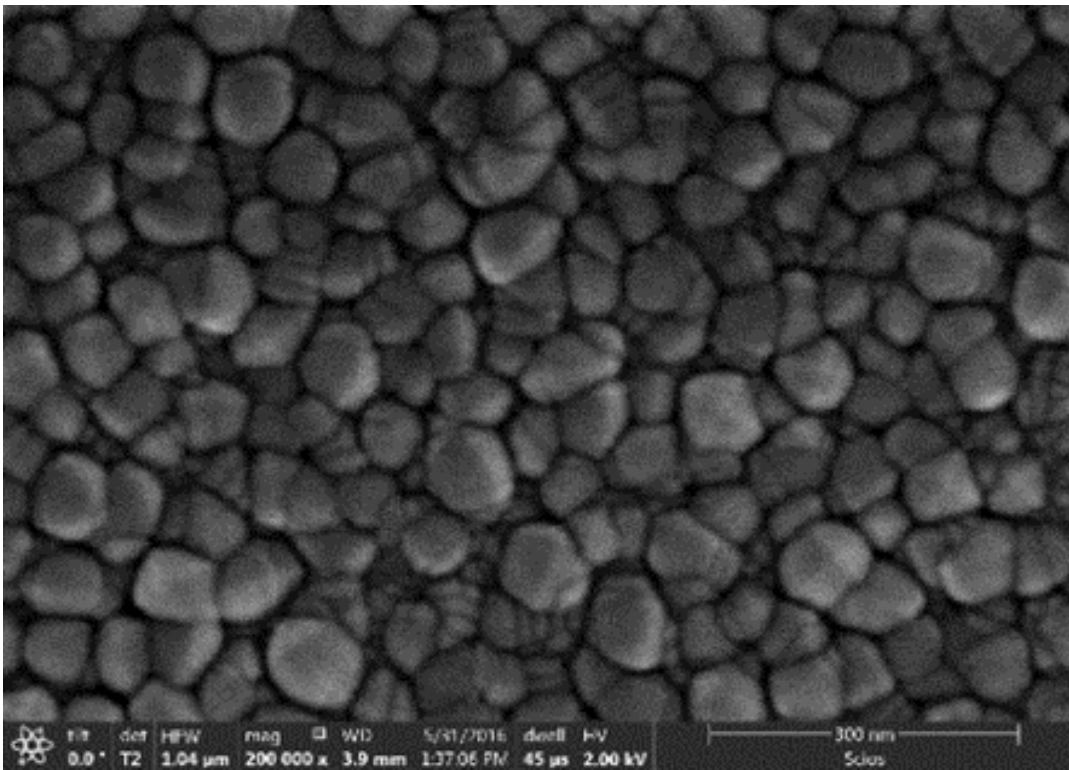
De manera específica se estudió la influencia de los parámetros de fabricación como el tipo de descarga (RF o DC), la variación de la presión, la concentración de oxígeno, la temperatura de sustrato y el tipo de sustrato en las características de películas delgadas de ITO. Se estudió la diferencia entre las características de películas delgadas depositadas en ambiente en oxígeno y/o depositadas con tratamiento post-depósito en ambiente de oxígeno. Finalmente, las mejores muestras se implementaron como contactos transparentes en celdas solares híbridas p-i-n.

El ajuste de parámetros como presión, temperatura y concentración de oxígeno permitió reducir la resistencia de hoja del orden de $R_s \sim M\Omega/\square$ a $R_s = 27 \Omega/\square$ y aumentar la transmitancia de $T_r = 60 \%$ a $T_r = 95 \%$. Las mejores características optoelectrónicas en películas ITO obtenidas en este trabajo son comparables con parámetros reportados en películas de ITO comerciales.

Este trabajo sirve como base para continuar con el estudio de depósito por sputtering de nuevos materiales y/o profundizar en la caracterización avanzada de películas de ITO como pueden ser estudio de función de trabajo o influencia de morfología en las propiedades electrónicas.

Dedicatoria.

A Sofía: mi hija.



Agradecimientos.

Agradezco a mis padres y a mi abuela por su apoyo incondicional, a Christian por siempre creer en mí, a “Los Tobis” por su compañía y amistad en esta etapa de mi vida.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mi maestría con la beca No. 363344.

Agradezco mis compañeros del grupo de trabajo Saraí Zarate, Hiram Martínez, Antonio Olivares, Carlos Ospina y Ana Alfaro por sus enseñanzas y apoyo; y al personal técnico de los laboratorios de microelectrónica, nanoelectrónica y óptica: Adrián Itzmoyotl, Carlos Ramírez y Rebeca Lugo.

Agradezco al Dr. Ismael Cosme, la Dra. Svetlana Mansurova y el Dr. Andrey Kosarev por su confianza y su apoyo para el desarrollo de esta tesis; al Dr. Rubén Ramos, Francisco Renero y Mario Moreno por su aportación a este trabajo.

Índice general

Resumen	III
Dedicatoria	V
Agradecimientos	VII
Índice general	IX

Capítulo 1: Introducción

1.1	Introducción y Justificación.	1
1.2	Objetivos.	1
1.2.1	Metas y tareas	1
1.3	Estructura de la tesis.	2

Capítulo 2: Conceptos fundamentales y análisis de literatura

2.1	Óxidos conductores transparentes.	4
2.2	Métodos de depósito de películas delgadas.	6
2.2.1	Métodos de depósito de películas delgadas por evaporación	6
2.2.2	Métodos de depósito de películas delgadas por pulverización catódica.	7
2.2.3	Métodos de depósito de películas delgadas con procesos químicos.	8
2.3	Sputtering como método de depósito de películas delgadas.	9
2.4	Óxido de indio dopado de estaño	11
2.4.1	Estructura y propiedades generales de ITO.	11
2.4.2	Influencia de los parámetros de fabricación en las características de películas delgadas de ITO.	14
2.5	Óxidos conductores transparentes en aplicaciones fotovoltaicas.	20
	Referencias.	22

Capítulo 3: Procesos experimentales para fabricación y caracterización de películas delgadas de ITO depositados por plasma.

3.1	Proceso de Sputtering utilizado en la fabricación de películas de ITO	27
3.1.1	Tratamiento térmico	28
3.2	Proceso de fabricación	28
3.3	Métodos de caracterización	29
3.3.1	Caracterización óptica: transmitancia.	29
3.3.2	Caracterización eléctrica: resistencia de hoja	31
3.3.3	Caracterización de estructura y morfología.	32
3.4	Fabricación y caracterización de celdas solares híbridas p-i-n.	35
3.4.1	Fabricación de celdas solares híbridas p-i-n.	35
3.4.2	Caracterización de celdas solares híbridas	36
	Referencias.	38

Capítulo 4 Resultados de fabricación y caracterización de películas delgadas de ITO depositados por plasma.

4.1	Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con fuente DC y RF.	40
4.2	Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con variación de presión.	41
4.3	Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con variación de concentración de oxígeno.	43
4.4	Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con variación de temperatura.	46
4.5	Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con tratamiento térmico.	47
4.6	Estructura y morfología de películas delgadas de ITO fabricadas por plasma en diferentes sustratos.	49
4.7	Aplicación en dispositivos fotovoltaicos.	54
4.8	Discusión	55

Capítulo 5: Conclusiones y trabajos futuros

5.1 Conclusiones	59
5.2 Trabajos futuros	60
Índice de tablas	61
Índice de figuras	63

Capítulo 1

Introducción.

1.1 Introducción y Justificación.

Actualmente el INAOE cuenta con la tecnología necesaria para el desarrollo completo de celdas solares basadas en películas delgadas. Estas tecnologías incluyen módulos de PECVD para el depósito de semiconductores amorfos y módulos de Sputtering para el depósito de materiales conductores transparentes. Sin embargo, el desarrollo de estas tecnologías requiere un estudio profundo de los procesos de depósito que permita controlar las propiedades optoelectrónicas de los materiales que a su vez puedan ser aplicados en dispositivos.

El óxido de indio dopado con estaño (ITO) es un óxido conductor transparente del tipo n, altamente degenerado, con band-GAP ancho y con una alta densidad de portadores libres por lo cual posee alta transmitancia para luz visible de hasta 95%, alta reflectancia para rango IR y baja resistividad eléctrica ($1.5-2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$) y su borde de absorción fundamental generalmente se encuentra en el rango ultravioleta del espectro. Debido a estas características el conductor ITO resulta ser buen candidato para ser utilizado como electrodo transparente en celdas solares.

En este trabajo se estudió el proceso de depósito de películas ITO por medio de sputtering con la finalidad de obtener una metodología propia del INAOE para el desarrollo de óxidos conductores transparentes con baja resistencia eléctrica y alta transmitancia óptica para ser aplicados en celdas solares.

1.2 Objetivo.

Estudio del proceso de depósito por sputtering de películas delgadas de ITO y el efecto de parámetros de fabricación en las características optoelectrónicas de las películas para su aplicación en celdas solares.

1.2.1 Metas y tareas.

- Estudiar la influencia del tipo de descarga (RF o DC) en las características de películas delgadas de ITO depositadas por Sputtering.

- Estudiar la influencia de la variación de la presión en la cámara de depósito en las características de películas delgadas de ITO depositadas por Sputtering.
- Estudiar la influencia de la concentración de oxígeno en las características de películas delgadas de ITO depositadas por Sputtering para la reducción de resistividad eléctrica.
- Estudiar la influencia de la temperatura de sustrato en las características de películas delgadas de ITO depositadas por Sputtering.
- Estudiar la diferencia entre el depósito en ambiente en oxígeno y/o tratamiento post-depósito en ambiente de oxígeno en las características de películas delgadas de ITO depositadas por Sputtering, para incrementar la transmitancia y reducir la resistencia de hoja de un proceso fabricado en ausencia de oxígeno
- Estudiar la influencia del sustrato en la morfología de películas delgadas de ITO depositadas por Sputtering.
- Fabricar celdas solares híbridas p-i-n utilizando como contacto inferior las películas de ITO fabricadas en la instalación de sputtering de INAOE.

1.3 Estructura de la tesis.

Esta tesis: “Fabricación y caracterización de óxidos conductores transparentes depositados por medio de sputtering para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos” está estructurada en cinco capítulos.

Capítulo 1: Introducción. En este capítulo se describen los objetivos y tareas a realizar, además de justificar la realización de este trabajo.

Capítulo 2: Conceptos fundamentales y análisis de literatura. En este capítulo se revisan conceptos de óxidos conductores transparentes, métodos de depósito de películas delgadas profundizando en el método de sputtering que es el utilizado en este trabajo, se describen las características del óxido de indio dopado de estaño y cómo estas características dependen de los parámetros de depósito de películas delgadas y finalmente se habla sobre la aplicación de óxidos conductores transparentes en dispositivos fotovoltaicos.

Capítulo 3: Procesos experimentales para fabricación y caracterización de películas delgadas de ITO depositadas por plasma. En este capítulo se explican los procesos de fabricación y de caracterización de las películas delgadas depositadas para la realización de esta tesis, así como los equipos y los arreglos

experimentales utilizados en estos procesos; además se describen los parámetros eléctricos, ópticos, morfológicos y de rendimiento de celdas solares híbridas a estudiar en el capítulo 4.

Capítulo 4: Resultados de fabricación y caracterización de películas delgadas de ITO depositadas por plasma.

En este capítulo se describen los parámetros de fabricación de las películas depositadas y sus características y se realiza una discusión sobre los resultados obtenidos.

Capítulo 5: Conclusiones y trabajos futuros. Por último se mencionan las conclusiones de acuerdo a los resultados obtenidos y opciones de futuros trabajos

Capítulo 2

Conceptos fundamentales y análisis de literatura

En esta tesis se describen los procesos de fabricación y caracterización de películas delgadas de ITO depositadas por sputtering, por lo que es importante conocer algunos conceptos fundamentales. En este capítulo se realiza una introducción a óxidos conductores transparentes y se revisan algunos de los diferentes métodos de depósito que existen para fabricar películas delgadas. El método de Sputtering que fue el utilizado en este trabajo se muestra con detalle en la sección 2.3, mientras que en la sección 2.4 se profundiza sobre el óxido de indio dopado de estaño realizando un análisis de la literatura en el cual se revisan las características ópticas y eléctricas de las películas delgadas de este material. Finalmente, en la sección 2.5 se muestran las aplicaciones de óxidos conductores transparente en dispositivos fotovoltaicos.

2.1 Óxidos conductores transparentes.

Los óxidos conductores transparentes (TCOs) son materiales conductores eléctricos con una baja absorción de ondas electromagnéticas en la región visible del espectro, estos son preparados con tecnologías de capa delgada y se usan en dispositivos opto-eléctricos como celdas solares, pantallas, interfaces opto-eléctricas y circuitería. Las fibras de vidrio son conductores de luz, casi sin pérdidas, pero son aisladores eléctricos; en el silicio y los compuestos semiconductores la conducción de luz depende de la longitud de onda de la luz y son conductores eléctricos dependientes de dopantes del material. Los óxidos conductores transparentes son estados intermedios altamente flexibles en ambas características. Su conductividad se puede ajustar de aislante a semiconductor, al igual que su transparencia y existen de tipo n y de tipo p.

Los TCOs están compuestos por una parte no metálica que es el oxígeno que en combinación con un metal o una combinación de metales componen un semiconductor con diferentes características optoelectrónicas. Estas características pueden ser modificadas por dopantes que pueden ser metales, metaloide y no metales. Los metales pueden formar parte del semiconductor o pueden ser dopantes. [2.1]. Además de los conductores transparentes también se fabrican películas delgadas de metales, sulfuros, seleniuros, nitruros, los compuestos de nanotubos, grafenos y polímeros en base de óxidos metálicos tradicionales.

Los principales materiales que se han utilizado en TCOs son el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de indio (In_2O_3) y el óxido de zinc (ZnO), sin embargo, existe un amplio rango de TCOs. En la figura 2.1 se muestran algunos óxidos conductores y sus dopantes típicos.

Material	Dopant or compound
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
In_2O_3	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Mo, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
Ga_2O_3	
ZnO-SnO_2	Compounds Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3
$\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
CdO-SnO_2	Cd_2SnO_4 , CdSnO_3
$\text{CdO-In}_2\text{O}_3$	CdIn_2O_4
MgIn_2O_4	
GaInO_3 , $(\text{Ga, In})_2\text{O}_3$	Sn, Ge
CdSb_2O_6	Y
$\text{Zn-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
$\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	$\text{CdIn}_2\text{O}_4\text{-Cd}_2\text{SnO}_4$
$\text{ZnO-CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	

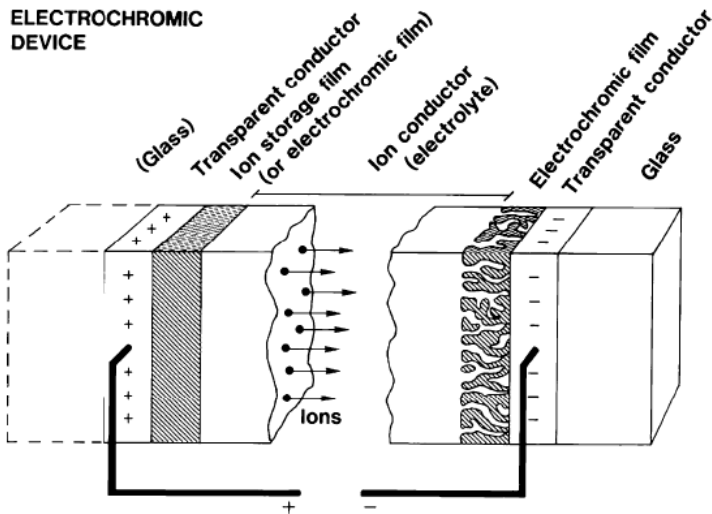
^aFrom Minami, Semiconductor Science and Technology 20, S35 (2005)

Figura 2.1 Lista de óxidos conductores transparentes y sus dopantes típicos.

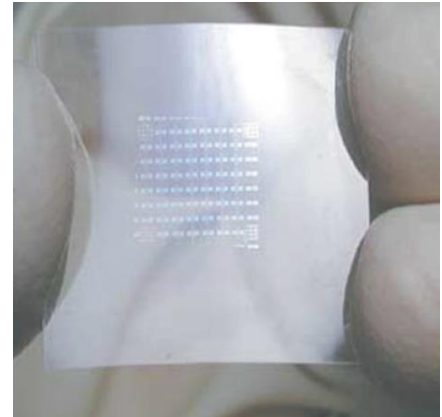
Los TCOs son utilizados en una gran gama de aplicaciones, una de ellas son los transistores transparentes de película delgada (TTFTs). Los TCOs tradicionales se puede combinar con TCO de alta movilidad semi-aislante amorfos para crear una alternativa viable a los TFT de Si amorfos convencionales usados actualmente en las pantallas planas. Esto tiene el potencial de crear una nueva clase de componentes electrónicos transparentes que puedan ser fabricados en vidrio o plástico flexible (Figura 2.2). Otra aplicación importante son espejos retrovisores y ventanas inteligentes con transmisión ajustable electrónicamente. Para esto se necesita ya sea una capa TCO para aplicaciones reflectantes o dos capas para aplicaciones tales como transmisores en ventanas (Figura 2.2).

El funcionamiento de pantallas de cristal líquido se basa en el cambio en el índice de refracción del cristal líquido cuando se aplica una tensión. Basándose en este efecto, se realiza un arreglo de contactos para aplicar un voltaje variable a través de un cristal líquido con lo que se forma una red óptica en fase, para el funcionamiento de estos dispositivos se requiere un contacto transparente a la longitud de onda de funcionamiento, por ejemplo,

para telecomunicaciones se requiere una longitud de onda de 1500 nm, además de una alta movilidad y TCOs con baja concentración de portadores para obtener suficiente transparencia IR. [2.2].



Estructura de una ventana inteligente



TFT en sustrato flexible

Figura 2.2 Aplicaciones de óxidos conductores transparentes

2.2 Métodos de depósito de películas delgadas.

Existen diversas tecnologías para el depósito y formación de materiales, en particular para formar películas delgadas. Una película delgada es una capa de un material la cual tiene un espesor en el orden de nanómetros a decenas de micras, los métodos para depositar dichas películas se pueden clasificar como métodos de evaporación, métodos de descarga y métodos con procesos químicos [2.3].

2.2.1 Métodos de depósito de películas delgadas por evaporación

Estas técnicas consisten en hervir o sublimar un material para generar un vapor, dicho vapor es transportado de una fuente a un sustrato y se condensa formando una película sólida en la superficie del sustrato, una técnica evaporación es por *haz de electrones* la cual consiste en calentar el contenedor donde se encuentra el material que se desea depositar con un haz de electrones que puede provenir de un filamento o cañón, cuando se logra la temperatura de fusión este se sublima, para después condensarse y formar la película delgada. Una cámara de evaporación típica se muestra en la figura 2.3. La principal ventaja que nos ofrece el sistema de evaporación por haz de electrones es que la formación del flujo de vapor es uniforme y su dirección hacia el sustrato es controlable [2.4].

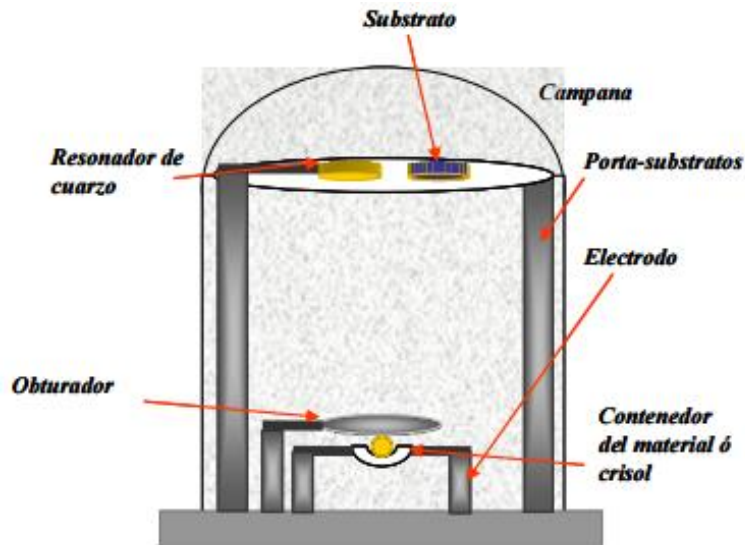


Figura 2.3 Diagrama de cámara de depósito de películas delgadas por evaporación [2.4].

2.2.2 Métodos de depósito de películas delgadas por pulverización catódica.

Estas técnicas consisten en la interacción de un electrodo y un gas lo cual producen bombardeo de iones, con lo que se puede formar una película delgada. De estas técnicas destacan dos: *Sputtering (RF/ DC)* el cual se detalla en la sección 2.3 y *Deposito por haz de iones* la cual consiste en pulverizar con un haz de iones los átomos de un target los cuales llegaran al sustrato para forma una película delgada. Un esquema de un sistema de depósito por haz de iones se muestra en la imagen 2.4. Una ventaja que presenta esta técnica es que la energía y dirección de los iones incidentes en el target son definidas. Las desventajas de esta técnica es que el área depósito es pequeña y la velocidad de depósito es baja comparada con otras técnicas. [2.5, 2.6]

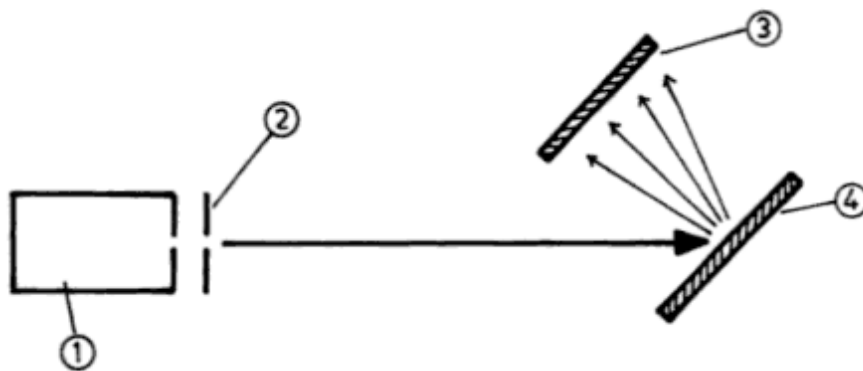


Figura 2.4 Diagrama de sistema de depósito de películas delgadas por pulverización catódica por haz de iones: (1) fuente de haz de iones, (2) electrodo, (3) sustrato, (4) target. [2.5]

2.2.3 Métodos de depósito de películas delgadas con procesos químicos.

Son procesos de síntesis de materiales donde los componentes de un vapor o un líquido reaccionan químicamente cerca de la superficie de un sustrato para formar una película delgada sólida. Para procesos con vapor la técnica más utilizada es *Depósito Químico en Fase Vapor (CVD)*, este proceso consiste en un reactor dentro del cual se coloca el sustrato, se introducen los gases reactivos, para activar estos gases y se produzca una reacción se necesita un estímulo el cual puede ser temperatura, plasma, radiación electromagnética, etc. Este método es utilizado ampliamente debido a que se puede utilizar para depositar una amplia gama de materiales, además de poder controlar la composición de material y preparación de materiales compuestos. Este sistema se muestra en la figura 2.5 [2.6]

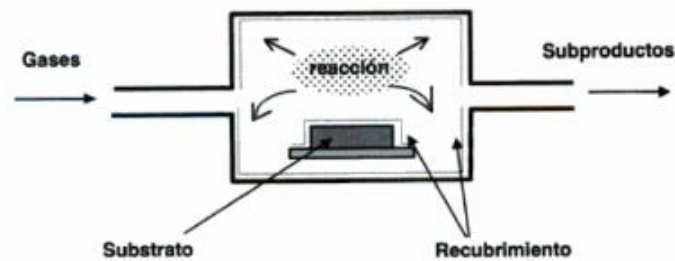


Figura 2.5 Diagrama de sistema de depósito de películas delgadas por procesos químicos con vapor [2.6].

En cuanto a procesos químicos con líquidos para el depósito de películas delgadas destaca el método *Pirolisis por pulverización*. El depósito de película delgada, utilizando la técnica de pirolisis por pulverización, consiste en la pulverización de una solución de sal metálica sobre un sustrato caliente, las gotas impactan en la superficie del sustrato, se extienden en una estructura en forma de disco y se someten a la descomposición térmica. El equipo para realizar esta técnica se muestra en la figura 2.6 y se compone de un atomizador, una solución, un calentador de sustrato, y un controlador de temperatura [2.7].

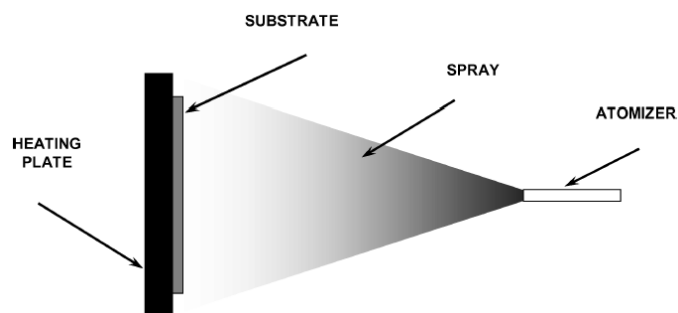


Figura 2.6 Diagrama de sistema de depósito de películas delgadas por procesos químicos con líquido [2.7].

2.3 Sputtering como método de depósito de películas delgadas.

El sistema de Sputtering presenta frente a otros sistemas algunas ventajas como: tasa de depósito alta, existe la posibilidad de utilizarse en grandes superficies (sistemas de uso comercial) y sus procesos tienen buena reproducibilidad. El diagrama de un sistema Sputtering se muestra en la figura 2.7 y consiste en una cámara de vacío, una fuente RF o DC, un portasustratos y un target del material que se desea utilizar.

La muestra es colocada dentro de la cámara de vacío, el proceso de Sputtering consiste en:

- Introducir el flujo de gas deseado a la cámara de vacío, en este trabajo se utilizó Ar y Ar+O₂
- Generación de plasma con fuente DC o RF.
- Aceleración/colisión con target de iones de gas (bombardeo iónico).
- Desprendimiento de átomos, transporte y formación de película delgada sobre el sustrato.

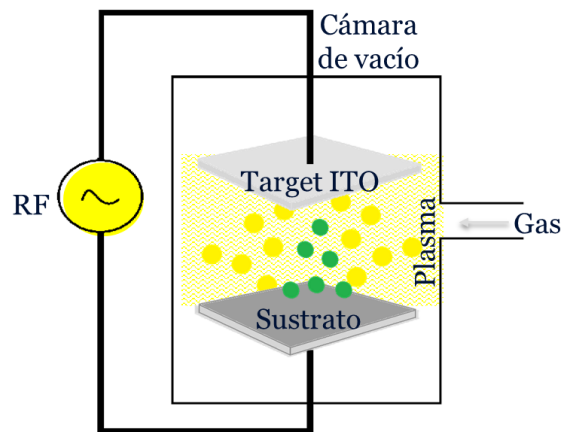


Figura 2.7 Diagrama de sistema de depósito de películas delgadas por Sputtering RF.

El proceso de formación de una película delgada comienza con el bombardeo iónico (Figura 2.8), cuando un ion el cual es llamado *ion incidente* choca con la superficie del material a depositar ocurren los siguientes fenómenos:

- El ion incidente puede ser reflejado o implantado, como un ion neutralizado y con una gran pérdida de energía.
- El impacto del ion incidente, provoca una colisión en cascada y las capas superficiales del material sufren un reordenamiento estructural.
- El impacto del ion en el target puede provocar la expulsión de un electrón secundario.

- El ion incidente provoca una serie de colisiones entre los átomos del target y uno de esos átomos es expulsado, este proceso es llamado *Sputtering*. Una vez expulsado el átomo, este viaja al sustrato.

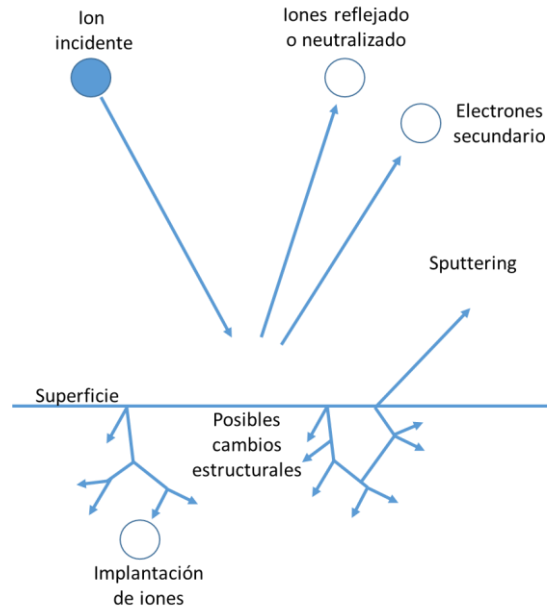


Figura 2.8 Representación esquemática de fenómenos ocurridos durante el bombardeo iónico.

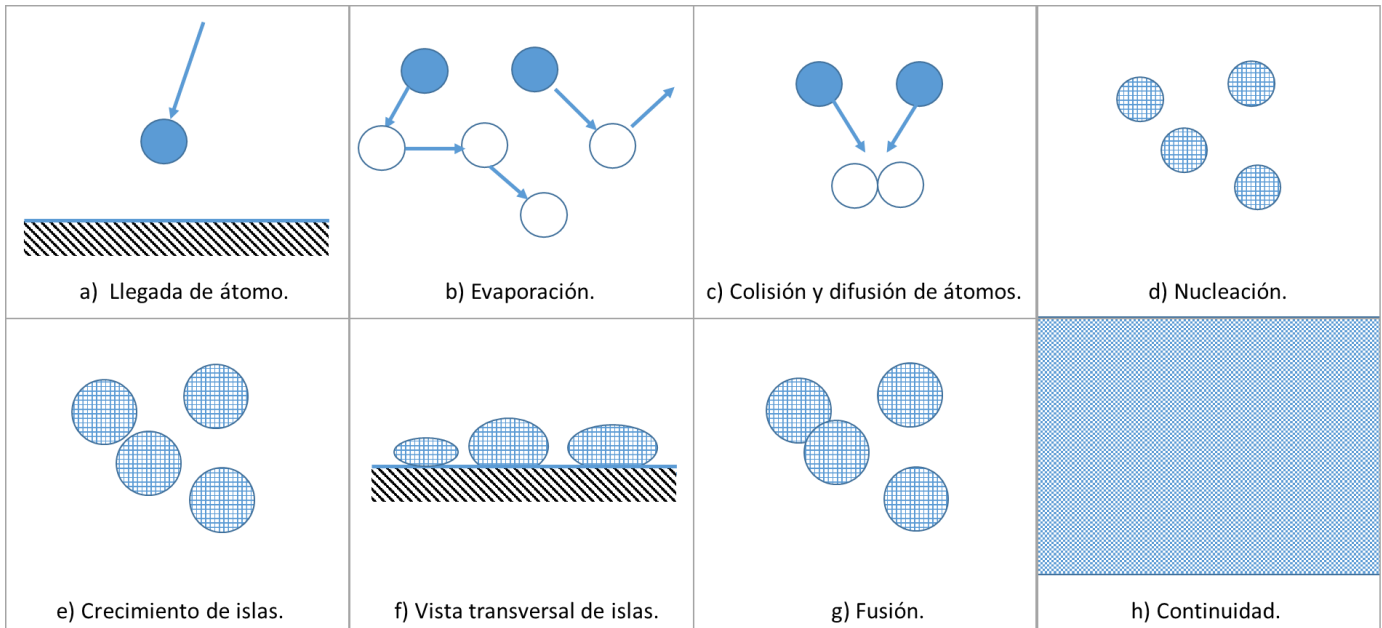


Figura 2.9 Diagrama del proceso de formación de películas delgadas por el método de Sputtering.

El átomo expulsado llega a la superficie del sustrato, después de un tiempo este átomo se puede evaporar de la superficie o bien difundirse con otro átomo para formar un doblete, el cual es más estable que un átomo. Para posteriormente formar tripletes, cuádruples y así sucesivamente este proceso es llamado nucleación del crecimiento de la película, eventualmente los átomos forman islas cuasi-estables que contienen decenas o centenas de átomos, las islas comienzan a crecer en tamaño (etapa de crecimiento de la islas), cuando las islas son lo suficiente grandes para tocarse entre ellas estas comienza la etapa de aglomeración o fusión, esto se repite hasta producir una película continua. El proceso se puede observar en la imagen 2.9 [2.8].

2.4 Óxido de indio dopado de estaño

El ITO (óxido de indio dopado con estaño) es un óxido conductor transparente del tipo n, altamente degenerado, con band-GAP ancho y con una alta densidad de portadores libres por lo cual posee alta transmitancia para luz visible de hasta 95%, alta reflectancia para rango IR y baja resistividad eléctrica ($1.5-2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$). La resistividad en el caso de ITO es proporcional al producto de movilidad de portadores y la densidad de portadores en el material, por lo que depende de la nanoestructura del material, la cual es fuertemente influenciada por el método de depósito utilizado para generar la película delgada [2.9].

Debido a sus características el ITO es utilizado en diversas aplicaciones, algunas de ellas son: elementos de calefacción transparentes de ventanas en aviones y coches, revestimientos antiestáticos sobre pantallas de instrumentos electrónicos, espejos reflectores de calor, recubrimientos anti reflectantes, sensores de gas de alta temperatura y dispositivos optoelectrónicos.

Algunos dispositivos optoelectrónicos que utilizan ITO son matrices CCD, pantallas de cristal líquido y como electrodos transparentes en diversos dispositivos. En este trabajo son utilizados como electrodos transparentes para celdas solares híbridas p-i-n, aunque pueden ser utilizadas también en diodos emisores de luz, fotodiodos, fototransistores y láseres. [2.10]

2.4.1 Estructura y propiedades generales de ITO.

Con películas metálicas muy delgadas se puede lograr una conductividad aceptable y una transmitancia parcial, sin embargo no es posible obtener alta conductividad y alta transmitancia al mismo tiempo en materiales intrínsecos, la manera de lograrlo es a través de la degeneración del band-gap del material a través de introducción de dopantes apropiados, esto se puede observar en materiales como ITO.

La formación de ITO consiste dopar el óxido de indio con estaño, este dopaje consiste en que el estaño Sn sustituye a los átomos de Indio In^{3+} , en la estructura del óxido de indio In_2O_3 el cual tiene una estructura bixbyte [2.11]. Durante el dopaje se producen enlaces de Sn y el oxígeno, formando SnO (para valencia+2) o SnO_2 (para valencia +4). Si predomina el SnO se produce reducción de concentración de portadores, debido a que se crean huecos 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 conducción produciendo que la conductividad sea alta. La estructura es similar al oxido de indio y su parámetro de red (lattice) se encuentra en el rango de 10.12-10.31 [2.12].

La descripción de la estructura de la banda de ITO se propuso como una forma parabólica como se muestra en la Figura 2.10. En 1984 se propuso un modelo de bandas para ITO, en este diagrama la banda de conducción está curvado hacia arriba, la banda de valencia está curvada hacia abajo, como se muestra en la figura 2.8. Para el material no dopado In_2O_3 el nivel de Fermi se encuentra por la mitad de la banda prohibida E_g . Después de que el óxido de indio es dopado se forma un nivel de donadores justo debajo de la banda de conducción E_g' , por lo que se disminuye la banda prohibida, conforme crece la densidad de dopaje esta se va acercando cada vez más a la banda de conducción y cuando se une con la banda de conducción tenemos una densidad critica N_c (reportada con un valor de $N_c=2.3e19 \text{ cm}^{-3}$ [2.13]). Las propiedades de electrones libres se exhiben cuando la densidad de electrones de los átomos donantes excede este valor, los valores de concentración de portadores siempre son mayores que N_c , por lo que se espera que todas las películas de ITO sean degeneradas.

La alta conductividad de las películas de ITO se debe tanto a una alta concentración de portadores (N) como a una alta movilidad μ [2.14] teniendo en cuenta que la resistividad, $\rho = 1/\sigma = 1/qN\mu$ de acuerdo con la ley de Ohm. Las películas de ITO tienen un band-gap directo cuyo valor es generalmente mayor que 3,75 eV aunque un intervalo de valores de 3,5 a 4,06 eV también se han reportado en la literatura [2.11, 2.15]. La alta transmitancia óptica de las películas de ITO es una consecuencia directa el band-gap ancho. La transmitancia de películas ITO también está influenciada por un número de efectos secundarios que incluyen rugosidad superficial y la falta de homogeneidad óptica en la dirección normal a la superficie de la película; se han reportado películas crecidas de color marrón oscuro de ITO, esta opacidad se ha atribuido a granos de Sn no oxidados en la superficie de ITO debido a la ausencia de suficiente oxígeno durante el depósito [2.11, 2.16].

El borde de absorción fundamental generalmente se encuentra en el rango ultravioleta del espectro y cambia a longitudes de onda más cortas a medida que aumenta la concentración de portadores. Esto es porque el intervalo de banda presenta una dependencia $N^{2/3}$ debido al cambio de Moss-Burstein [2.13]. El valor registrado para el índice de refracción de ITO es 1,96 [2.17].

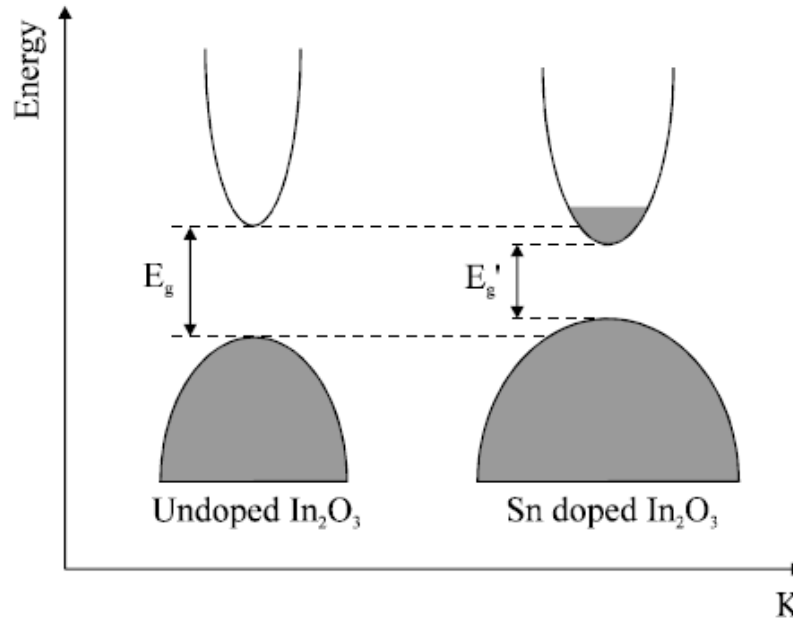


Figura 2.10 Diagrama de bandas de óxido de indio e ITO [2.13].

El óxido de indio dopado de estaño puede ser depositado por diferentes técnicas y con muchas variables en los parámetros de fabricación, en Tabla 2.1 se muestran las características de películas delgadas depositadas por distintos métodos de fabricación.

Tabla 2.1 Características de películas de ITO de acuerdo a su método de fabricación.

Técnica de deposito	Espesor (nm)	Movilidad (cm ² /V s)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistencia (Ω/□)	Transmitancia (%)	Ref.
Sputtering(RF)	300	19	5.9 x 10 ²⁰	20	88.1	[2.18]
Sputtering(DC)	300	19	6.3 x 10 ²⁰	26	84.6	[2.18]
Laser pulsado	40	24	8 x 10 ²⁰	45	85	[2.19]
Magnetron S.	200	35.7	3.4 x 10 ²⁰	17.5	88	[2.20]
Pirolisis por p.	160	12.4	6.3 x 10 ²⁰	50	85	[2.21]

2.4.2 Influencia de los parámetros de fabricación en las características de películas delgadas de ITO.

Los parámetros de fabricación de las películas delgadas afectan de manera importante en las características de ITO. A continuación se muestra cómo afecta el tipo de fuente utilizada, la presión dentro de la cámara de depósito, la concentración de oxígeno durante el depósito, la temperatura del sustrato, los tratamientos térmicos post-depósito y el espesor obtenido.

Influencia del modo de generación de plasma (DC/ RF) en las características de las películas delgadas de ITO.

El método de Sputtering puede ser utilizado con una fuente DC o RF, el modo de generación de plasma (DC o RF) produce distintas estructuras cristalinas y morfologías en las películas delgadas. A temperatura ambiente, con una fuente DC obtenemos usualmente películas amorfas con alta resistividad. Con una fuente RF aunque existe cristalización esta es insuficiente para obtener estructuras y propiedades eléctricas buenas, sin embargo se forma la estructura cubica bixbyte [2.18].

Influencia de la presión en las características de las películas delgadas de ITO.

Una de los parámetros de fabricación que más influye en modificación de las características de las películas delgadas es la presión en la cámara de depósito, las películas fabricadas a bajas presiones son cristalinas y tienen mayor conductividad que las que son depositadas a altas presiones, las fabricadas a altas presiones son amorfas pero pueden ser cristalinas a través de tratamientos térmicos. Cuando la presión de depósito aumenta la velocidad de depósito V_d disminuye, además a bajas presiones de depósito se forman películas con baja resistencia esto es debida a que la movilidad y la densidad de portadores se incrementa.

El comportamiento descrito previamente se puede observar en la figura 2.11, conforme la presión va disminuyendo la velocidad de depósito aumenta y la resistencia disminuye, en la figura 2.12 se observa que la película depositada a alta presión es amorfa y la depositada a menor presión es cristalina y tiene orientación preferencial [2.22].

Electrical properties of ITO films deposited at 40 W, under different Ar pressures

p (10^{-2} Torr)	r ($\text{\AA}/\text{s}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	n (10^{20} cm^{-3})	R (Ω/square)
1.50	1.5	13.3	0.7	205
0.78	1.6	22.0	1.6	57
0.32	2.0	26.9	2.7	29

Note: p = deposition pressure; r = deposition rate; μ = mobility; n = carrier concentration; and R = sheet resistance.

Figura 2.11 Influencia de la presión de depósito en las características de películas de acuerdo a Ref. [2.22].

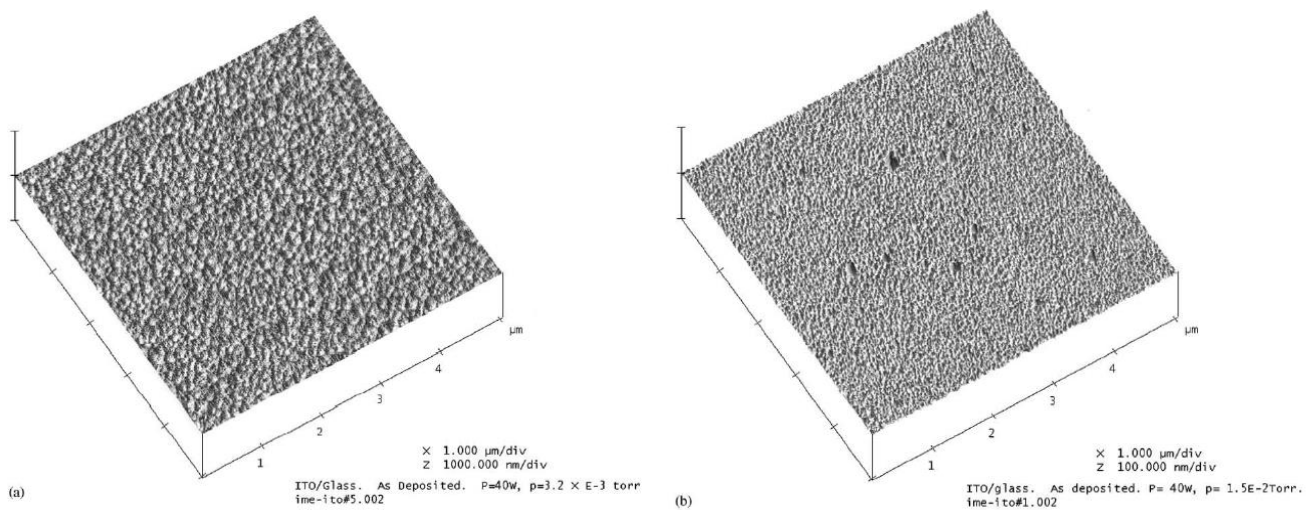


Figura 2.12 Imágenes AFM de películas de ITO depositadas a 3.2mTorr y 0.15mTorr a Ref. [2.22]

Influencia de la concentración de oxígeno en las características de las películas delgadas de ITO.

Es bien sabido que la transparencia de las películas de ITO es directamente proporcional y la conductividad de la hoja es inversamente proporcional al contenido de oxígeno del plasma en la cámara de Sputtering [2.17, 2.23, 2.24]. Resultados similares también se han reportado para estas películas crecidas por otras técnicas tales como pulverización por haz de iones [2.25] y por pirolisis [2.26]. En la figura 2.13 se muestra dicha dependencia de acuerdo al trabajo realizado por Shabbir A. Bashar [2.27] donde deposita películas de ITO a distintas concentraciones de oxígeno con fuente RF a 150W, se observa claramente que la resistencia de hoja depende de la concentración de oxígeno. La transmitancia en el rango de 520-2000nm para películas con alto contenido de oxígeno se encuentra en 90%, conforme se reduce se decremento hasta 60% y en ausencia total fue de 50%

mostrando un color marrón oscuro. La transmitancia de películas de ITO aumenta rápidamente al aumentar la concentración de oxígeno, mientras que la conductividad disminuye con el aumento de concentración de oxígeno, principalmente porque ocurre una reducción en la concentración de portadores causada por la ocupación de vacantes de oxígeno, en lugar de debido a dopaje de estaño, es decir las películas con alto contenido de oxígeno tienen una transmitancia alta y una alta resistividad [2.28].

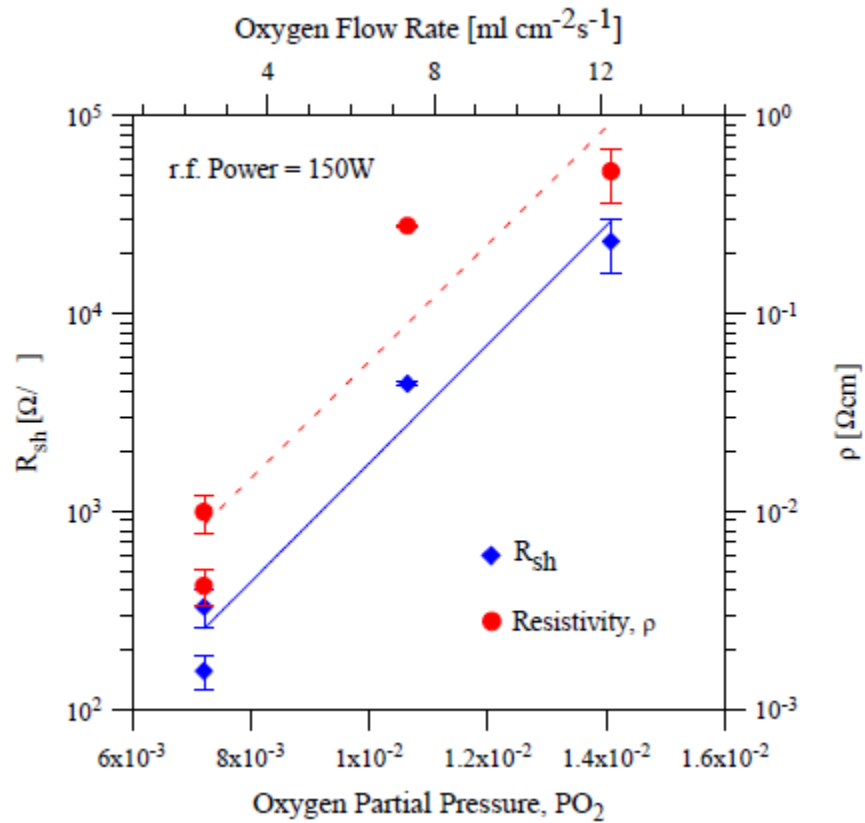


Figura 2.13 Dependencia de la resistencia de la presión parcial de oxígeno ref. [2.27].

Influencia de la temperatura del sustrato en las características de las películas delgadas de ITO.

La movilidad de ITO comparada con la de In₂O₃ es baja y tiene una fuerte dependencia de la concentración de portadores y de la temperatura del sustrato, esto se puede atribuir a los mecanismos de dispersión de las impurezas ionizadas y los límites de los granos. La movilidad puede aumentar cuando las películas son más cristalinas, lo cual se puede lograr cuando las películas son depositadas a alta temperatura [2.29]. Estudio en películas depositadas por Sputtering RF sobre sustratos de vidrio sugieren que las películas fabricadas a

temperatura ambiente tienen grandes efectos de apilamiento y su estructura es amorfa [2.16]. Si la temperatura es mayor a 200°C la estructura que se obtiene es policristalina. Además, se ha encontrado que los tratamientos térmicos post-deposito ayudan a mejorar las características de grano y uniformidad de la película.

Influencia de los tratamientos térmicos post-deposito en las características de las películas delgadas de ITO.

La densidad de defectos en el interior de las películas disminuye gradualmente con el aumento de la temperatura de recocido, la cristalinidad mejora y disminuye la densidad de defectos en el borde de la banda de energía; lo anterior se ve reflejado principalmente en la reducción de la resistencia de hoja cuando estos tratamientos se realizan a una temperatura mayor a 200-250°C. A partir de esta temperatura la concentración de portadores aumenta cuando la temperatura de recocido aumenta, esto ocurre porque la temperatura puede modificar la densidad de portadores por medio del cambio en el estado de activación, esto está relacionado con la incorporación del Sn en lugar del In lo que asegura la existencia de electrones libres en la red. [2.30].

En la figura 2.14 se puede observar una película depositada a alta presión con tratamiento térmico de 200°C y 300°C respectivamente. Se puede observar que al incrementar la temperatura la morfología de la superficie es más lisa y uniforme, ya que estos tratamientos térmicos son muy efectivos para desaparecer o disminuir aglomeraciones. En la figura 2.15 se puede observar que cuando ocurre un incremento en la temperatura del tratamiento térmico aumenta concentración de portadores y disminuye resistencia de hoja [2.22].

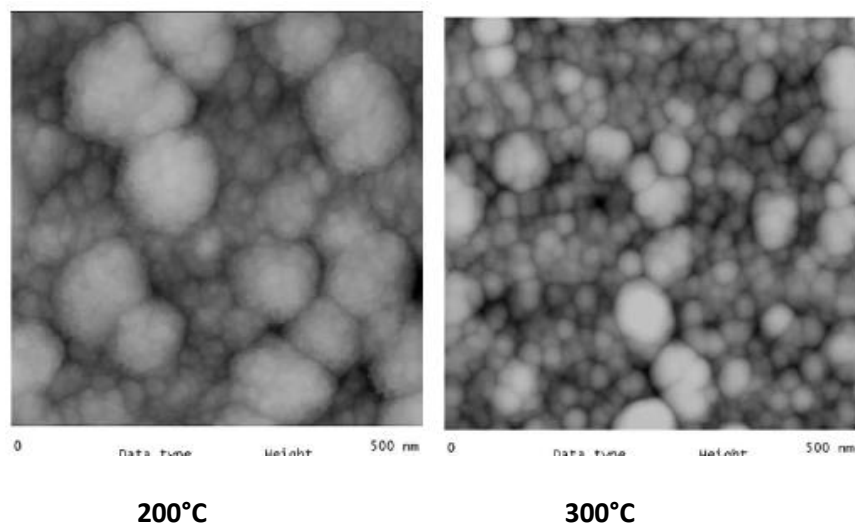


Figura 2.14 Películas amorfa sometida después de tratamiento térmico de 200°C y 300°C [2.22].

Properties of ITO films deposited at 40 W and 1.50×10^{-2} Torr, as a function of the annealing temperature

T (K)	μ (cm ² /V s)	n (10^{20} cm ⁻³)	R (Ω /square)	E_g (eV)
As deposited	13.3	0.7	205	3.51
473	20.6	0.8	122	3.48
523	17.0	3.9	31	4.14
573	17.3	4.0	30	4.09

Note: T = annealing temperature; μ = mobility; n = carrier concentration; R = sheet resistance; and E_g = bandgap energy.

Figura 2.15 Propiedades de películas de ITO a distintas temperaturas de recocido 200°C, 250°C y 300°C [2.22].

Cuando la temperatura del tratamiento térmico (recocido) aumenta, la difusión del átomo de oxígeno fuera del ITO conduce a un aumento en la conductividad eléctrica de la película. En las películas de ITO cualquier cambio en la concentración de oxígeno en la película dará lugar a un cambio en la conductividad eléctrica de la película [2.28].

Influencia del espesor de la película delgada en las características de ITO.

El espesor de la película de ITO es otro parámetro que influye en las propiedades de esta, la transmitancia de la película de ITO disminuye al aumentar el espesor, cuando el espesor de la película aumenta el tamaño del grano también provoca dispersión en luz, los granos de gran tamaño también están relacionados con la baja resistividad de las películas. Además existe absorción de portadores lo cual incrementa la concentración de portadores y provoca mayor absorción de luz [2.31]. En la figura 2.18 se muestra como incrementa el tamaño del grano conforme se va incrementando el espesor, en la 2.16 se pueden observar las propiedades eléctricas de las mismas películas y finalmente se muestran en la 2.17 la dependencia de la transmitancia del espesor.

Thickness (nm)	Crystal size (nm)	R_s (Ω /Sq)	$\rho \times 10^{-4}$ (Ω cm)
200	23	87	17.4
250	32	45	11.25
300	37	22	6.6
350	49	15	5.25
400	63	10	4

Figura 2.16 Propiedades eléctricas de películas de ITO con distinto espesores [2.31].

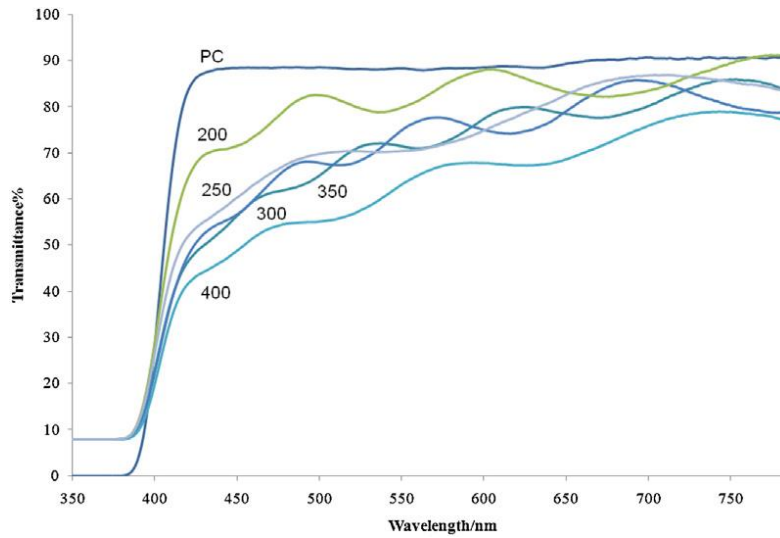


Figura 2.17 Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas delgadas de ITO de distintos espesores (a) 200nm (b) 250nm (c) 300nm (d) 350nm (e) 400nm [2.31].

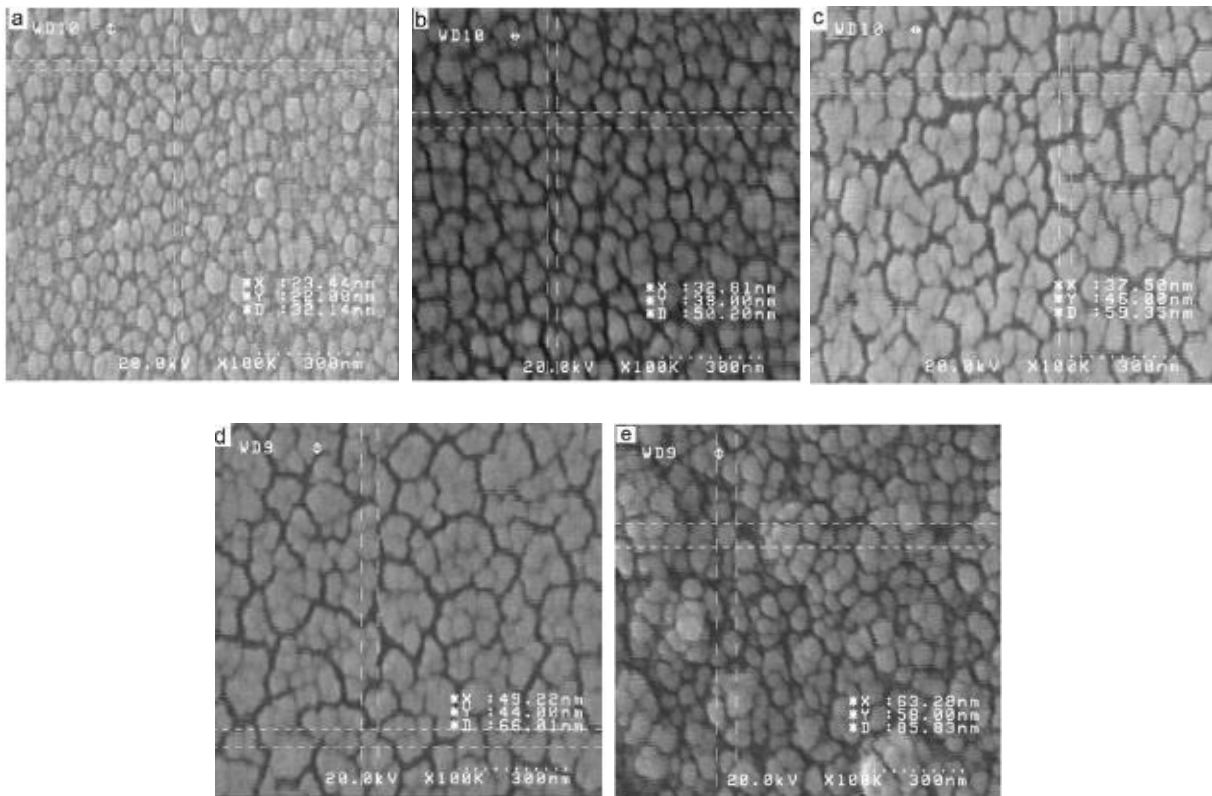


Figura 2.18 Imágenes SEM de películas delgadas de ITO de distintos espesores (a) 200nm (b) 250nm (c) 300nm (d) 350nm (e) 400nm [2.31].

2.5 Óxidos conductores transparentes en aplicaciones fotovoltaicas.

Existen tres tipos de materiales que combinan la transparencia óptica sobre la mayor parte del espectro solar con conductividad eléctrica razonable: películas muy delgadas de metales, polímeros orgánicos altamente dopados y óxidos o semiconductores degenerados. En dispositivos fotovoltaicos que requieren al menos un electrodo transparente y conexión eléctrica con baja resistencia, los TCOs son los más utilizados debido a características propias como son función de trabajo, la alineación de la banda, compatibilidad de materiales y el procesamiento.

Los TCOs permiten el paso libre del espectro solar, las ondas cortas (UV) corresponden al intervalo de banda fundamental del material, mientras que las ondas largas (IR) corresponden con la frecuencia de resonancia de los portadores libres del plasma. Estas propiedades ópticas críticas están directamente influenciadas por la densidad de portadores y de la movilidad [2.32]. En general, para que un material sea transparente en el espectro visible, su banda prohibida debe ser superior a 3eV para permitir la transmisión hasta el ultravioleta cercano y su resonancia de absorción de portadores libres debe ser cercana a infrarrojo o más largas. El aumento de densidad de portadores no sólo disminuye la resistividad sino que también desplaza el borde de absorción IR hacia el visible, estrechando así la ventana de transmisión. Este cambio en el extremo IR del espectro está determinada por la oscilación de los portadores libres que detectan la onda electromagnética incidente a través de transiciones dentro de la banda de conducción. La longitud de onda característica (λ_p) de reflexión de IR en ITO es predicho por el modelo de Drude. La posición del borde de UV depende, en parte, de la densidad de portadores libres en el material. Análisis simple de la densidad de estados en la banda de conducción revela que el borde UV se desplazará hacia longitudes de onda más cortas al aumentar la densidad de portadores, ya que el cambio en el intervalo de banda óptica (E) aumenta con la densidad de portadores como $N^{3/2}$, como se mencionó previamente. En la figura 2.19 se muestran los TCOs típicos empleados en varios tipos de celdas solares.

Existen celdas solares a base de semiconductores orgánicos, los cuales han atraído atención de manera considerable en la última década debido a sus excelentes propiedades de absorción de la luz y la compatibilidad para producir tecnología para celdas solares rentables, cuya fabricación se realice por medio de procesos de impresión [2.32]. Por otro lado, el silicio hidrogenado (Si: H) preparado por PECVD es un semiconductor inorgánico ampliamente conocido que se ha aplicado con éxito en varios dispositivos electrónicos y

optoelectrónicos comerciales, incluyendo la energía fotovoltaica [2.34]. El Si: H y semiconductores presentan frente a sus contrapartes orgánicas ventajas, una de ellas son sus excelentes propiedades fotogeneración y de transporte, posibilidad de variar su band-gap en el rango de 1,2 a 3 EV y son estables para los productos comerciales bajo irradiación prolongada al sol.

Table 1. TCOs employed in photovoltaic cells (after Fortunato [5]).

Cell Type	TCO	Dopants
a-Si:H [§]	SnO ₂	F, Sb
μc-Si:H [§]	In ₂ O ₃	Sn
HIT-Si:H [§]	ZnO	Al, In, Ga
Cu(In,Ga)Se ₂	In ₂ O ₃	Sn
	ZnO	Al, In, Ga
CdTe	SnO ₂	F, Sb
	Cd ₂ SnO ₄	-
Dye-sensitized Graetzel	TiO ₂ *	-
	SnO ₂	F, Sb
	In ₂ O ₃	Sn
OPV	high work-function [‡]	-

[§] a-Si: amorphous silicon, μc: microcrystalline, HIT:

Figura 2.19 Óxidos conductores transparentes usados típicamente en fabricación de celdas solares. [2.33]

Las celdas solares orgánicas basadas en polímeros conjugados como materiales donadores de electrones mezclados con molécula sensibilizador como un aceptor de electrones han logrado 7%-9% de eficiencia de conversión de potencia en dispositivos de área pequeña utilizando una única estructura de heterounión mayor [2.35-2.38]. La eficiencia de una sola unión Si: H celda solar es de alrededor de 10%, incluso con la configuración óptima de textura para dispositivos comerciales [2.39].

En la actualidad se busca combinar las propiedades de los materiales orgánicos e inorgánicos, para así obtener las propiedades deseables de cada uno de ellos, los dispositivos en los que se realiza este tipo de unión (heterounión silicio-orgánicos) son llamados celdas solares híbridas [2.40-2.46]. Con este concepto se amplían las posibilidades para mejorar las características de las celdas: mejorar rendimiento, obtener mejores

propiedades de interfaz y diseño. En este tipo de estructuras es posible ajustar parámetros importantes estructurales y electrónicos (tales como grado de orden, ancho de banda óptico, movilidades, posición del nivel de Fermi, etc.) del material que a su vez afecta a la característica del dispositivo, en particular el voltaje de circuito abierto y la corriente de cortocircuito. Por lo tanto, la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos sería una solución potencial para desarrollar nuevos tipos de celdas solares de bajo costo y eficientes.

Es importante recalcar las características que tienen los TCOs que son importantes en una interfaz orgánica incluyendo su función de trabajo, la estabilidad en una superficie flexible, la capacidad de proteger la capa de la OPV de la atmósfera, y baja resistividad. Por lo anterior los TCOs inorgánicos ofrecen la posibilidad de aprovechar al máximo la interfaz orgánica/inorgánica, minimizan el impacto de las difusiones en la disociación del excitón y la colecta de portadores de carga.

Un TCO ideal para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos debe tener una función de trabajo alta para optimizar el voltaje de circuito abierto y facilitar la inyección de carga. Además, deberá tener una gran movilidad y alta densidad de portadores cuando la formación de la película delgada se realiza sin vacío y a baja temperatura, por lo que se requiere una gran optimización en los procesos de fabricación de TCOs.

Referencias.

- [2.1] A. Stadler, "Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview", *Materials*, vol. 5, no. 12, pp. 661-683, 2012.
- [2.2] D. Ginley, *Handbook of transparent conductors*. New York: Springer, 2010.
- [2.3] K. Schuergraf, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*.. United States, 1998.
- [2.4] L. Martínez Pérez, "Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc", Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, 2005.
- [2.5] J. George, *Preparation of thin films*. New York: M. Dekker, 1992.
- [2.6] J. Albella Martín, O. Sánchez and I. Jiménez, *Láminas delgadas y recubrimientos*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [2.7] D. Perednis and L. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis", *J Electroceram*, vol. 14, no. 2, pp. 103-111, 2005.
- [2.8] B. Chapman, *Glow discharge processes*. New York: Wiley, 1980.

- [2.9] C. Herrera Rodriguez, "Optoelectronic Properties of Tin Doped Indium Oxide Films Fabricated by DC Magnetron Sputtering with Post Annealing in Oxygen Atmosphere", Maestría, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, 2014.
- [2.10] M. Chuang, "ITO Films Prepared by Long-throw Magnetron Sputtering without Oxygen Partial Pressure", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 26, no. 7, pp. 577-583, 2010.
- [2.11] J. Fan and J. Goodenough, "X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films", *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, p. 3524, 1977.
- [2.12] P. Nath and R. Bunshah, "Preparation of In₂O₃ and tin-doped In₂O₃ films by a novel activated reactive evaporation technique", *Thin Solid Films*, vol. 69, no. 1, pp. 63-68, 1980.
- [2.13] L. Gupta, A. Mansingh and P. Srivastava, "Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films", *Thin Solid Films*, vol. 176, no. 1, pp. 33-44, 1989.
- [2.14] K. Chopra, S. Major and D. Pandya, "Transparent conductors—A status review", *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1-46, 1983.
- [2.15] N. Balasubramanian and A. Subrahmanyam, "Electrical and optical properties of reactively evaporated indium tin oxide (ITO) films-dependence on substrate temperature and tin concentration", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 22, no. 1, pp. 206-209, 1989.
- [2.16] K. Sreenivas, T. Sudersena Rao, A. Mansingh and S. Chandra, "Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films", *J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 2, p. 384, 1985.
- [2.17] J. Szczyrbowski, A. Dietrich and H. Hoffmann, "Optical and electrical properties of RF-sputtered indium-tin oxide films", *Physica Status Solidi (a)*, vol. 78, no. 1, pp. 243-252, 1983.
- [2.18] F. Kurdesau, G. Khripunov, A. da Cunha, M. Kaelin and A. Tiwari, "Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 9-20, pp. 1466-1470, 2006.
- [2.19] H. Kim, J. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z. Kafafi, C. Gilmore and D. Chrisey, "Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films", *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 10, p. 6021, 2000.
- [2.20] M. Chuang, "ITO Films Prepared by Long-throw Magnetron Sputtering without Oxygen Partial Pressure", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 26, no. 7, pp. 577-583, 2010.
- [2.21] M. Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda and M. Abd-Lefdil, "Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis", *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 7, pp. 1458-1461, 2009.

- [2.22] L. CRUZ, "Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films", *Materials Research Bulletin*, vol. 39, no. 7-8, pp. 993-1003, 2004.
- [2.23] M. Buchanan, J. Webb and D. Williams, "The influence of target oxidation and growth-related effects on the electrical properties of reactively sputtered films of tin-doped indium oxide", *Thin Solid Films*, vol. 80, no. 4, pp. 373-382, 1981.
- [2.24] A. Mansingh and C. Vasant Kumar, "R.f.-sputtered indium tin oxide films on water-cooled substrates", *Thin Solid Films*, vol. 167, no. 1-2, pp. L11-L14, 1988.
- [2.25] J. Bregman, Y. Shapira and H. Aharoni, "Effects of oxygen partial pressure during deposition on the properties of ion-beam-sputtered indium-tin oxide thin films", *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 8, p. 3750, 1990.
- [2.26] V. Vasu and A. Subrahmanyam, "Photovoltaic properties of indium tin oxide (ITO)/silicon junctions prepared by spray pyrolysis-dependence on oxidation time", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 320-323, 1992.
- [2.27] S. Bashar, "Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices", Doctorado, University of London, 1998.
- [2.28] D. Maurya, "Effects of post-thermal treatment on the properties of rf reactive sputtered ITO films", *Microelectronics Journal*, vol. 38, no. 1, pp. 76-79, 2007.
- [2.29] N. Balasubramanian and A. Subrahmanyam, "Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of reactively evaporated indium tin oxide films", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 1, no. 3-4, pp. 279-281, 1988.
- [2.30] C. Yang, S. Lee, S. Chen and T. Lin, "The effect of annealing treatment on microstructure and properties of indium tin oxides films", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 129, no. 1-3, pp. 154-160, 2006.
- [2.31] A. Eshaghi and A. Graeli, "Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO) nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates "thickness effect"", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 125, no. 3, pp. 1478-1481, 2014.
- [2.32] M. Pagliaro, G. Palmisano and R. Ciriminna, *Flexible solar cells*. Weinheim [2.Germany]: Wiley-VCH, 2008.

- [2.33] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono and D. Paine, "Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics", *MRS Bull.*, vol. 32, no. 03, pp. 242-247, 2007.
- [2.34] A. Aberle, "Thin-film solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 4706-4710, 2009.
- [2.35] C. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. Amb, S. Tsang, T. Lai, J. Reynolds and F. So, "High-efficiency inverted dithienogermole–thienopyrrolodione-based polymer solar cells", *Nature Photonics*, vol. 6, no. 2, pp. 115-120, 2011.
- [2.36] H. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu and G. Li, "Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency", *Nature Photonics*, vol. 3, no. 11, pp. 649-653, 2009.
- [2.37] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray and L. Yu, "For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%", *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. E135-E138, 2010.
- [2.38] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu and Y. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure", *Nature Photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 593-597, 2012.
- [2.39] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Chichester: Wiley, 2003.
- [2.40] V. Gowrishankar, S. Scully, A. Chan, M. McGehee, Q. Wang and H. Branz, "Exciton harvesting, charge transfer, and charge-carrier transport in amorphous-silicon nanopillar/polymer hybrid solar cells", *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 6, p. 064511, 2008.
- [2.41] Z. Zhang, Z. He, C. Liang, A. Lind, A. Diyaf, Y. Peng and J. Wilson, "A preliminary development in hybrid a-silicon/polymer solar cells", *Renewable Energy*, vol. 63, pp. 145-152, 2014.
- [2.42] A. Adikaari, D. Dissanayake, R. Hatton and S. Silva, "Efficient laser textured nanocrystalline silicon-polymer bilayer solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 20, p. 203514, 2007.
- [2.43] Y. Peng, Z. He, A. Diyaf, A. Ivaturi, Z. Zhang, C. Liang and J. Wilson, "Manipulating hybrid structures of polymer/a-Si for thin film solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 10, p. 103903, 2014.
- [2.44] J. Kim, Z. Hong, G. Li, T. Song, J. Chey, Y. Lee, J. You, C. Chen, D. Sadana and Y. Yang, "10.5% efficient polymer and amorphous silicon hybrid tandem photovoltaic cell", *Nature Communications*, vol. 6, p. 6391, 2015.
- [2.45] K. Nagamatsu, S. Avasthi, J. Jhaveri and J. Sturm, "A 12% Efficient Silicon/PEDOT:PSS Heterojunction Solar Cell Fabricated at $100\text{ }^\circ\text{C}$", *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 260-264, 2014.

[2.46] H. Hwan Jung, D. Ho Kim, C. Su Kim, T. Bae, K. Bum Chung and S. Yoon Ryu, "Organic-inorganic hybrid thin film solar cells using conducting polymer and gold nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 18, p. 183902, 2013.

Capítulo 3

Procesos experimentales para fabricación y caracterización de películas delgadas de ITO depositados por plasma.

En este trabajo se realizaron depósitos de películas delgadas de ITO utilizando el método de Sputtering. El proceso de Sputtering, así como las características del equipo utilizado se describen en la sección 3.1. El proceso de depósito de películas de TCO se presenta la sección 3.2. Las metodologías de caracterización (óptica, eléctrica, morfológica y estructural) se describen en la sección 3.3. De las muestras fabricadas, se seleccionaron dos depósitos de ITO para ser implementados como contactos frontales en celdas solares híbridas, cuyo proceso de fabricación se muestra en la sección 3.4.

3.1 Proceso de Sputtering utilizado en la fabricación de películas de ITO

El equipo utilizado para realizar los depósitos de las películas de ITO es el ATC Orion Sputtering System of AJA International Inc (Fig. 3.1). Este equipo puede ser utilizado con fuente RF o DC, cuenta con el controlador de temperatura OGDEN ETR-9300 el cual es estable de 150-300°C. Consta de dos cámaras de vacío independientes: cámara de carga y cámara de depósito. La cámara de depósito utiliza Ar y Ar+O₂, la cantidad de flujo requerida se puede configurar con el controlador de flujos MKS M100B00421CS1BV.

Para realizar un depósito se inicia el vacío en la cámara de depósito hasta tener aproximadamente 1mTorr de presión y se enciende el controlador de temperatura, la muestra se introduce en la cámara de carga sobre el porta muestras y se inicia el vacío hasta alcanzar la misma presión inicial en ambas cámaras. Una vez teniendo estas condiciones la muestra se pasa a la cámara de depósito, la muestra permanece durante 10 minutos para alcanzar la temperatura de depósito deseada, se abren los flujos de Ar y/o Ar+O₂ deseados. Posteriormente se enciende la fuente, se inicia y estabiliza el plasma y finalmente se abre el shutter correspondiente al material que se quiere depositar, iniciando en este último paso el reloj que marca el tiempo de depósito. Una vez transcurrido el tiempo de depósito establecido, se cierra el shutter, se apaga la fuente y flujo de gases, se retira la muestra siguiendo el proceso inverso. El target utilizado es de ITO con diámetro de 2", espesor de 0.125" y pureza de 99.99%.

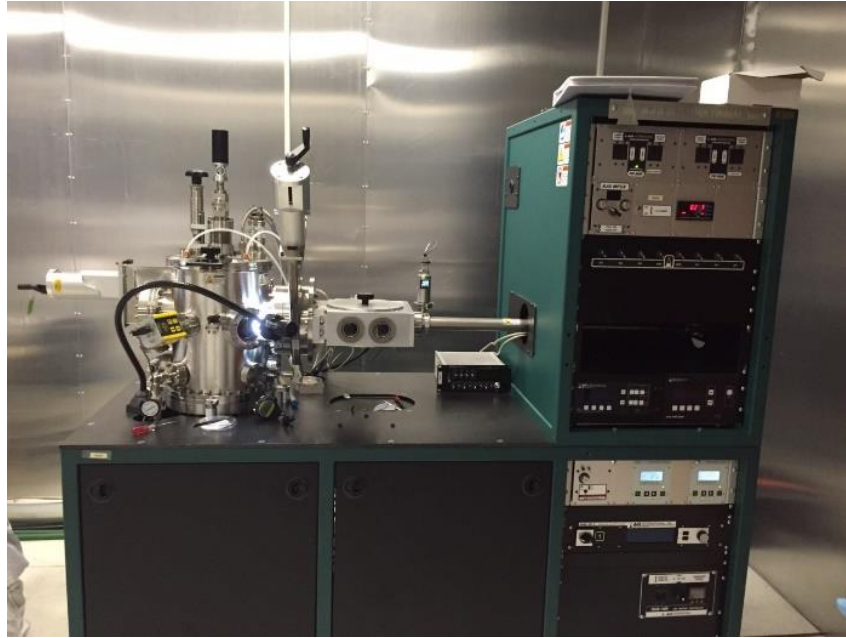


Figura 3.1 Sistema de sputtering utilizado para fabricación de películas delgadas de ITO: ATC Orion de AJA International Inc

3.1.1 Tratamiento térmico

En algunos casos posterior al depósito, se realiza un tratamiento térmico en ambiente de oxígeno, el cual consiste en interrumpir el flujo de Argón, incrementar la temperatura a 300°C (25°C por minuto), y una vez estabilizada se inicia el flujo de Ar+O₂ a 1sccm, con a una presión de 1.5mTorrs con la válvula casi cerrada durante 60 minutos.

3.2 Proceso de fabricación

Para poder realizar un depósito debemos realizar los siguientes pasos:

1. Elección del sustrato: el tipo de sustratos que se utilizaron son:
 - Porta muestras de la marca Corning
 - Eagle XG de la marca Precision Glass & Optics.
 - Obleas de Silicio Addison grado Prime, Tipo N, dopante: Fosforo, resistividad: 2.3-10 Ω-cm, grosor de 250 a 300 μm y de orientación cristalina (100) con un diámetro de 2 pulgadas.

2. Limpieza del sustrato: el sustrato se coloca durante 10 minutos en Tricloroetileno (TCE) y 10 minutos en acetona en el vibrador ultrasónico, se enjuaga con agua DI y se seca en centrifuga. En el caso de los sustratos de silicio se realiza una limpieza 7:1 para eliminar el óxido nativo.
3. Depósito de películas de ITO: este proceso se encuentra descrito en la sección 3.1.
4. Caracterización de películas fabricadas sustrato: los métodos de caracterización son detallados en la sección 3.3.

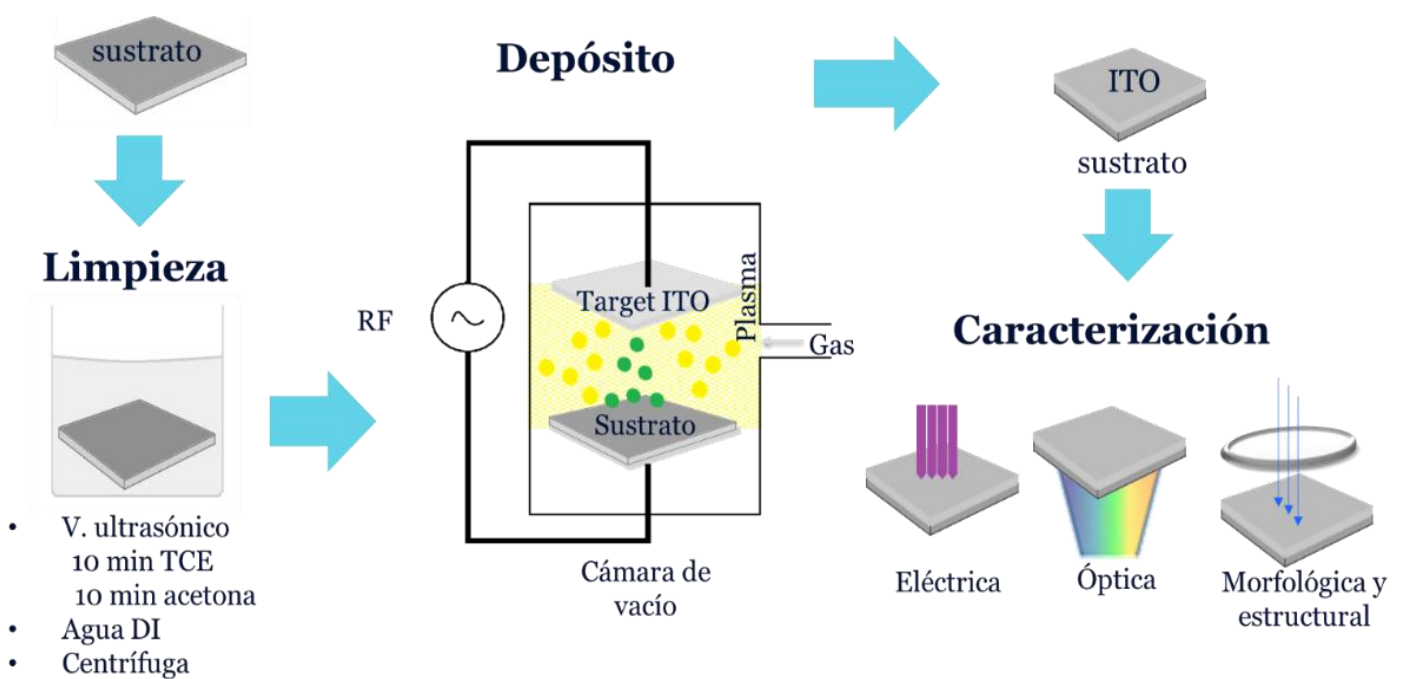


Figura 3.2 Descripción esquemática de los pasos principales de procesos de limpieza, depósito y caracterización.

3.3 Métodos de caracterización

3.3.1 Caracterización óptica: transmitancia.

Las mediciones de transmitancia se realizan con un arreglo experimental como el que se muestra en la figura 3.3, este arreglo está compuesto por una lámpara de halógeno, tres filtros (200-430nm, 360-730nm, 660nm-1230nm), un monocromador “Triax” 320, un fotodiodo UV-005 de “OSI Optoelectronics” y un electrómetro

“Keithley” 6517A. Este arreglo está conectado a una interfaz de Labview por medio de GPIB (General Purpose Interface Bus).

La medición consiste en iluminar la muestra, realizando un barrido de 200nm a 1230nm, en pasos de 10nm. El fotodiodo realiza mediciones de intensidad, dicha intensidad depende de la longitud de onda con la que se esté iluminando la muestra. Estos datos son procesados gracias al arreglo experimental y a la interfaz de Labview.

Para obtener la transmitancia debemos medir un vidrio de referencia, igual al utilizado para el depósito de ITO, y medir las muestras con película de ITO. Una vez obtenidos estos datos la transmitancia se calcula a partir de:

$$T = \frac{I_{muestra}}{I_{referencia}} \quad (3.1)$$

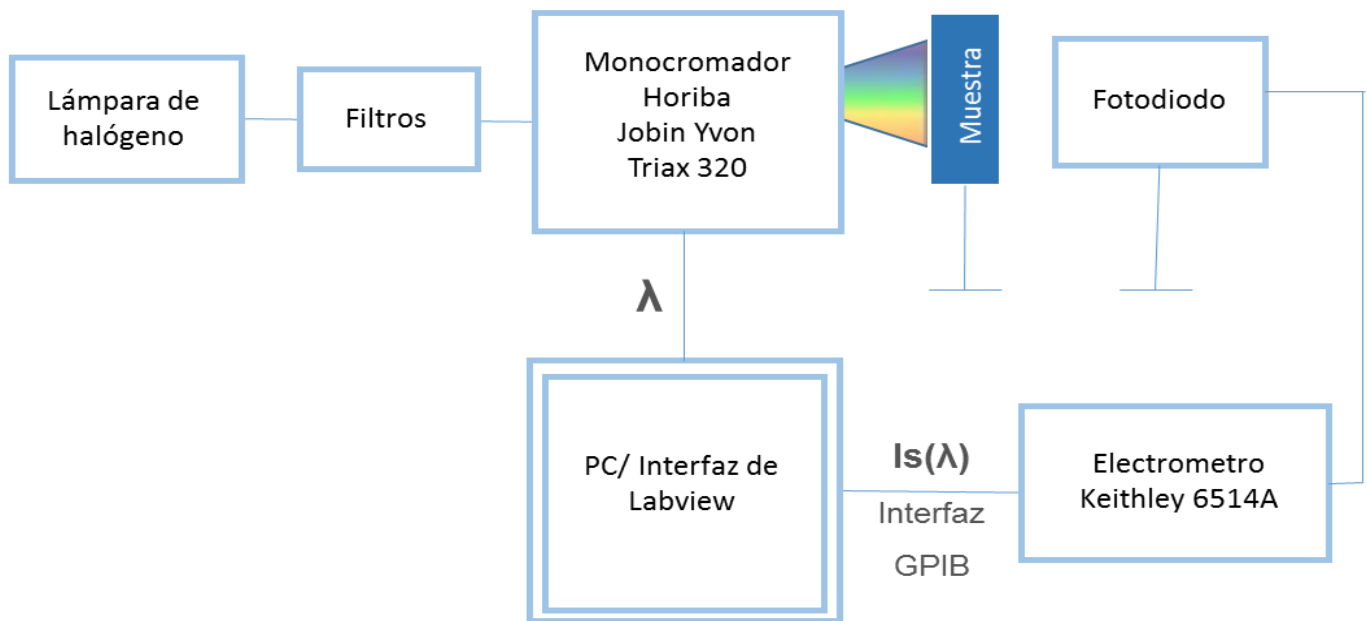


Figura 3.3 Arreglo experimental utilizado para la para medición de transmitancia de películas delgadas de ITO.

Las gráficas de transmitancia que obtenemos para las muestras de ITO en este trabajo son similares a la mostrada en la figura 3.4, en la cual podemos observar la dependencia que tiene la transmitancia de acuerdo a la longitud de onda. En este trabajo, con fines de comparación de esta característica en diferentes muestras, el resultado de la transmitancia de cada muestra será el promedio de la transmitancia en el rango visible (450-700nm).

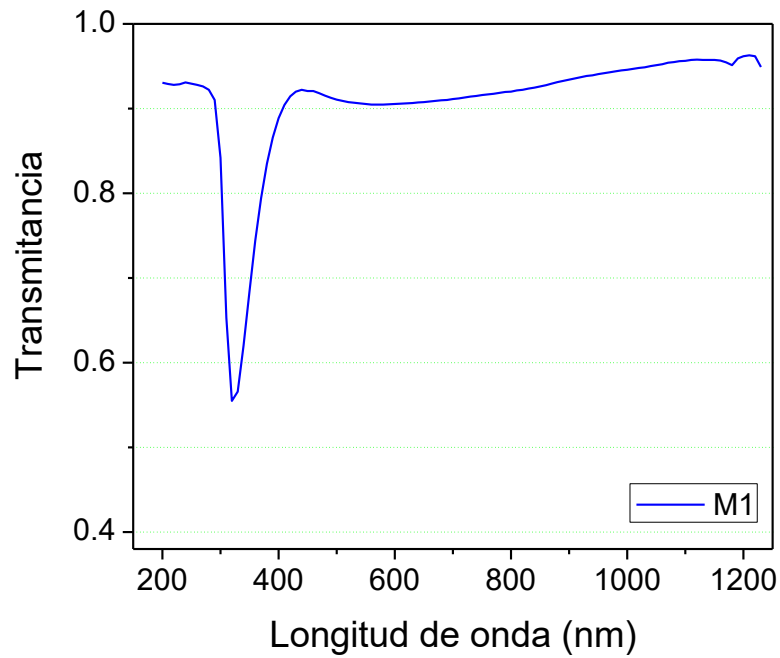


Figura 3.4 Dependencia espectral típica de la transmitancia óptica de películas de ITO.

3.3.2 Caracterización eléctrica: resistencia de hoja

La resistencia de hoja se midió con el equipo Keithley's Series 2400 Source Measure Unit (SMU) Instruments, este equipo puede ser configurado para mediciones de dos y cuatro puntas según se requiera, en este trabajo se utilizó el método de cuatro puntas.

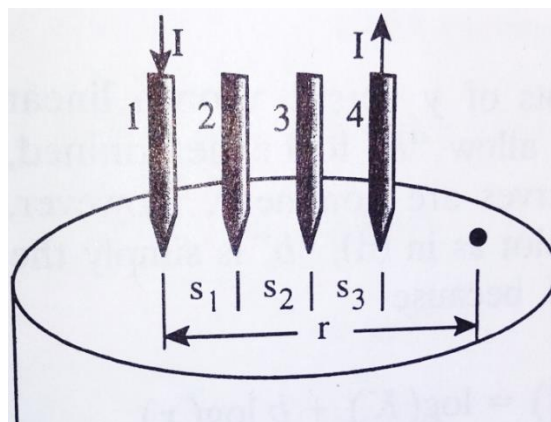


Figura 3.5 Arreglo de medición de resistencia de hoja utilizando el método de cuatro puntas [3.1].

La prueba de cuatro puntas es el método más común para medir resistividad en películas delgadas de semiconductores, el arreglo utilizado lo podemos observar en la Figura 3.5. El método consiste en colocar las 4 puntas sobre la película delgada que deseamos medir, se hace fluir una corriente I entre las puntas de prueba 1 y 4, generando una diferencia de potencial V , la cual es medida con las puntas 2 y 3. Las puntas se encuentran equidistantes y en un arreglo colineal. Bajo estas condiciones, la resistividad ρ se puede obtener como:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4.532t \frac{V}{I} \quad (3.2)$$

Donde t es el espesor de la película. La ecuación 3.2 es válida cuando el tamaño de la muestra es mucho mayor que la separación entre las puntas de medición. El parámetro de interés a medir en este trabajo es la resistencia de hoja la cual es obtenida a partir de:

$$R_s = \frac{\rho}{t} = 4.532 \frac{V}{I} \left(\frac{\Omega}{\square} \right) \quad (3.3)$$

Las mediciones del espesor de la película se realizan en el perfilómetro Dektak XT de la compañía Bruker con un escaneo estándar de valles y crestas, con 3mg de fuerza, una distancia de 2000 μ m y una resolución de 222nm/pt [3.1].

3.3.3 Caracterización de estructura y morfología.

Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica - AFM por sus siglas en inglés- es una técnica cuyo principio de funcionamiento se muestra esquemáticamente en la figura 3.6. Como podemos observar hay un cantiléver con la punta en posición vertical, esta interactúa con los átomos que se encuentran en la superficie de la película. Dicha interacción provoca deflexión en la punta la cual es monitoreada por un sistema óptico. El sistema óptico, como se puede observar en la figura 3.6, consiste en hacer reflejar el haz de un láser sobre el cantiléver para hacerlo llegar a un fotodiodo dividido en cuatro secciones, que registrara el cambio de posición. Con esta técnica conseguimos imágenes de topografía de la superficie [3.2]. Existen dos modos de medición: contacto y semicontacto. En este trabajo se utiliza el modo contacto.

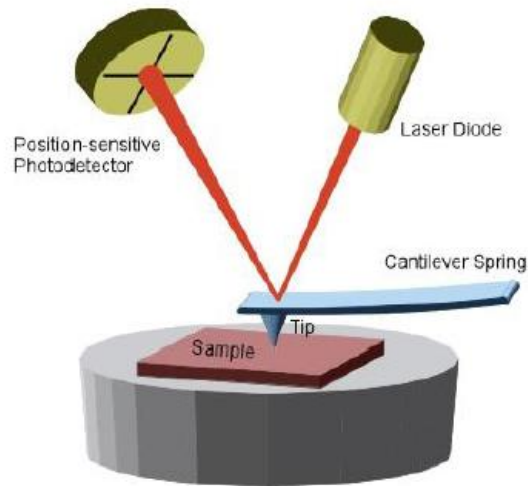


Figura 3. 6 Diagrama esquemático del de funcionamiento de AFM [3.2].

En el modo de contacto la punta de prueba está en contacto directo con la superficie, y la fuerza que actúa entre los átomos, la punta y la muestra es el contrapeso de la fuerza elástica producida por el cantiléver, la fuerza en z permanece constante por lo que la imagen de AFM para una medición de este tipo describe la distribución espacial de la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. Este se muestra en la figura 3.7 [3.3].

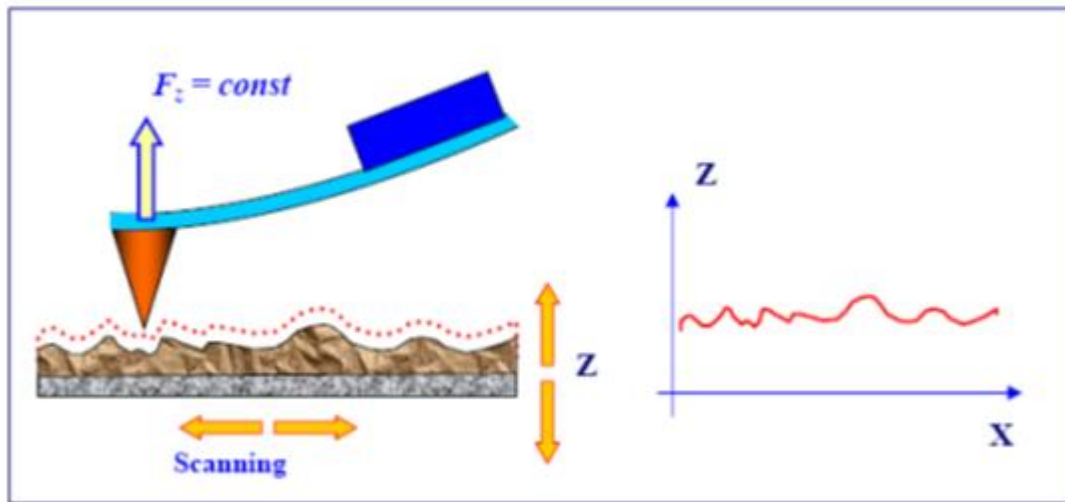


Figura 3.7 Representación esquemática de mediciones AFM modo contacto [3.3].

Realizando el análisis estadístico de las imágenes utilizando el software específico de acuerdo a referencia [3.4] podemos obtener parámetros para el análisis de la morfología. Estos parámetros son:

- Rugosidad RMS: Describe las variaciones de altura de superficie, tomando como referencia una altura superficial media. La superficie es más rugosa para R_{RMS} con valores grandes.
- Rugosidad media: Es el promedio aritmético de las alturas.
- Asimetría: Describe la falta de simetría alrededor de una altura superficial media. Cuando el signo es positivo los puntos más alejados se encuentran más arriba de dicho nivel, cuando es negativo los puntos se encuentran más abajo.
- Curtosis: La curtosis es la agudeza de la función de altura, se define a partir de la diferencia que existe de una distribución gaussiana la cual tiene una curtosis de 3. Si esta es mayor la distribución tendrá picos agudos y si es menor a 3 estos serán suaves.

El microscopio utilizado para obtener las imágenes AFM es INTEGRA Probe NanoLaboratory de NT-MDT y el software para obtener los parámetros es WSxM 5.0 de Nanotec Electronica S.L.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Este tipo de microscopio electrónico, es uno de los instrumentos más versátiles para la caracterización de la estructura morfológica de la superficie de objetos sólidos, utiliza un haz de electrones de energía relativamente baja. Este instrumento funciona como una sonda que explora la superficie de un material.

La formación de las imágenes en SEM depende de la adquisición de señales producidas por la interacción del haz de electrones y la muestra que se analiza. Cuando el haz de electrones interactúa con los átomos de la muestra, estimula emisión de electrones dispersados de alta energía y secundarios de baja energía; así como rayos X y luz visible. Las señales adquiridas contienen información acerca de la morfología y composición de la muestra [3.5]. La interacción de del haz de electrones con la muestra se muestra en la Figura 3.8.

El microscopio utilizado Scios, de la compañía FEI. Se colocan muestras de 1cmX1cm en una base cada uno y se les coloca pintura de plata, una vez que la pintura se encuentra seca se introducen las muestras y se realizan las mediciones. La mediciones se realizaron a una distancia de trabajo de 3.9 mm con una magnificación de 100000x y 200000x.

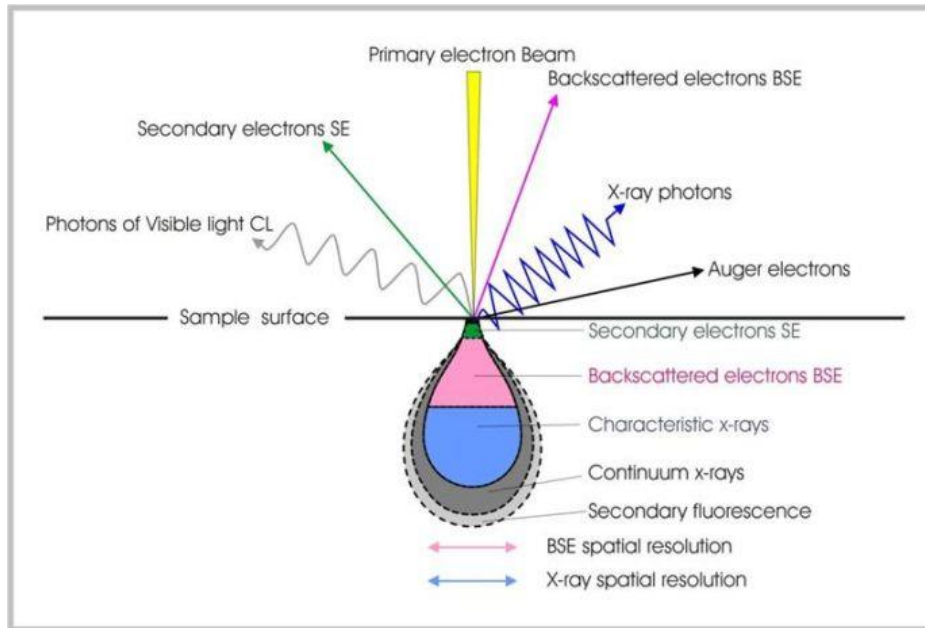


Figura 3.8 Diagrama de interacciones de haz de electrones y muestra en un equipo SEM [3.6].

3.4 Fabricación y caracterización de celdas solares híbridas p-i-n.

3.4.1 Fabricación de celdas solares híbridas p-i-n.

Una estructura de una celda solar híbrida p-i-n se muestra en la figura 3.9, para este trabajo se utilizó como contacto inferior películas delgadas de ITO y como contacto superior electrodos de plata.

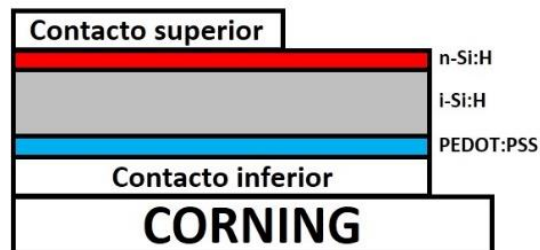


Figura 3.9 Estructura de la celda solar híbrida estructura pin [3.7].

Una vez que se tiene el depósito de ITO el proceso de fabricación (Figura 3.10) es el siguiente:

1. La película de ITO se graba con ácido clorhídrico, para definir el electrodo inferior.
2. Se realiza limpieza con acetona y alcohol isopropílico en el vibrador ultrasónico.

3. Se realiza el depósito de la mezcla PEDOT: PSS (1:6) en el spinner con una velocidad de spin de 2500rpm en ambiente de nitrógeno, obteniendo un espesor de 45nm. Los componentes de la mezcla son de "Ossila Ltd." y son filtrados con un filtro PVDF con poros de 0.45 μm .
4. Se realiza el depósito de las películas inorgánicas en el sistema PECVD de "MVSystem Inc." con descarga RF a una frecuencia $f=13.56\text{Mhz}$ con las siguientes características:
 - La película de i-Si: H de 220nm se deposita a 550mTorr, en un gas 10%SiH₄ + 90%H₂.
 - La película de n-Si: H de 20nm se deposita a 550mTorr, en un gas 0.01%PH₃ + 9.9%SiH₄ + 90.09% H₂ a 160°C y 3Watt de potencia.
5. El contacto superior de plata se deposita por evaporación durante 600s
6. Se encapsularon las muestras con epoxi.
7. Se realiza un tratamiento térmico de 130°C por 30 minutos.

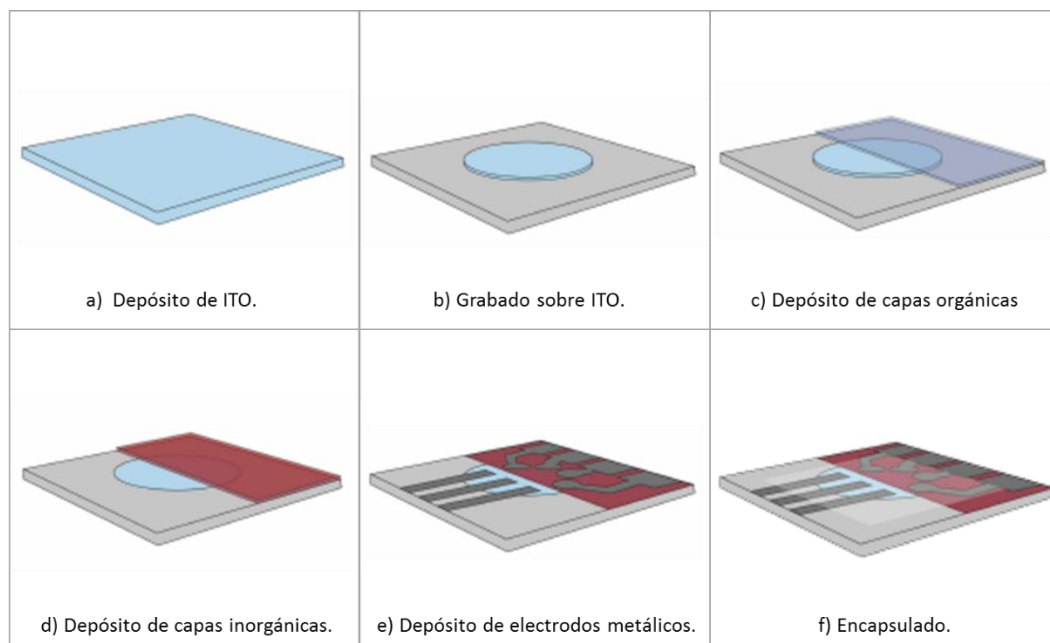


Figura 3.10 Descripción esquemática del proceso de fabricación de una celda solar híbrida p-i-n.

3.4.2 Caracterización de celdas solares híbridas

La caracterización de dispositivos fotovoltaicos nos proporciona datos sobre el desempeño de la estructura llamados parámetros de rendimiento. Los parámetros de rendimiento más importantes son:

- La **corriente de corto circuito (J_{sc})** es la corriente que fluye a través del dispositivo bajo iluminación, cuando no existe resistencia externa; por lo que es la corriente máxima que un dispositivo es capaz de producir.
- El **voltaje de circuito abierto (V_{co})** es el voltaje máximo aprovechable en este tipo de dispositivos, este voltaje bajo iluminación y sin presencia de corriente.
- El **factor de llenado (FF)** está definido como la relación de la potencia máxima de la estructura por el potencial de salida, cuando la corriente y el voltaje están al máximo.
- La **eficiencia de conversión de energía (PCE)** es la relación entre la potencia que la celda produce y la potencia incidente.
- Una celda solar p-i-n, se puede representar con el diagrama de la figura 3.11, donde tenemos una fuente de corriente foto generada, un diodo ideal y dos resistencias: la **resistencia en serie R_s** y la **resistencia shunt R_{sh}** . La relación entre estas resistencias y los parámetros anteriores se muestra en la tabla 3.1

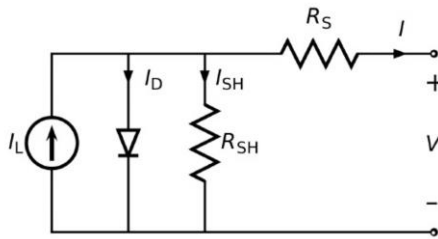


Figura 3.11 Modelo eléctrico para representar estructuras fotovoltaicas p-i-n [3.7].

Tabla 3.1 Relación entre R_s y R_{sh} con el comportamiento de la estructura.

Condiciones	Comportamiento de la estructura
Si $R_s = 0$ y $R_{sh} \rightarrow \infty$	Bajo estas condiciones la corriente suministrada es J_{sc} .
Si $R_s > 0$ y $R_{sh} < \infty$	R_s aumenta y R_{sh} disminuye, hasta llegar a FF el valor máximo potencia.
Si $R_s \rightarrow \infty$ y $R_{sh} = 0$	Bajo estas condiciones el voltaje obtiene su valor máximo V_{co} .

Los parámetros de rendimiento se obtienen a partir de la curva de densidad de corriente que fluye a través del dispositivo contra voltaje. La técnica utilizada para obtener estos datos en este trabajo es una de las más utilizadas, en la figura 3.12 se observa el arreglo experimental que se utiliza para obtener las mediciones la cual consiste en un electrómetro Keithley 6517A y un simulador solar Oriol Sol2A [3.7].

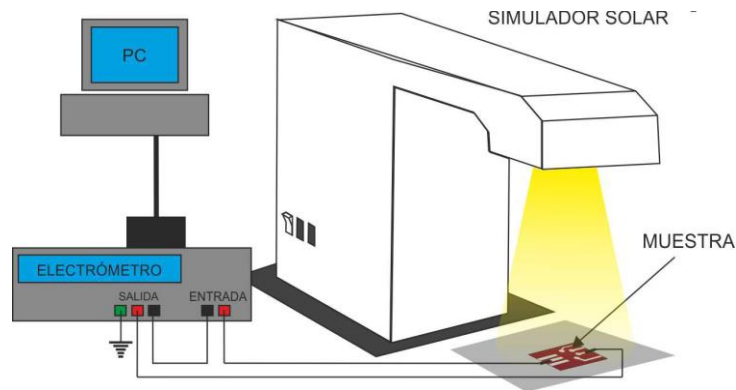


Figura 3.12 Instalación experimental de mediciones de corriente contra voltaje en oscuro e iluminación [3.7].

REFERENCIAS.

- [2.47] D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. New York: Wiley, 1998.
- [2.48] "Methods and Techniques", *www3.physik.uni-greifswald.de*, 2016. [Online]. Available: <http://www3.physik.uni-greifswald.de/emethod.htm>.
- [2.49] V. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Russia, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [2.50] C. Ospina Ocampo, "Estudio de las características electrónicas de las películas de a-SiGe:H y pm-SiGe:H depositadas por plasma sobre sustratos de plástico", Maestría, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, 2013.
- [2.51] "Scanning electron microscope (SEM) | instrument", *Encyclopedia Britannica*, 2016. [Online]. Available: <https://global.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>.
- [2.52] "University of Glasgow - Schools - School of Geographical and Earth Sciences - Research - Research Facilities - ISAAC: Imaging Spectroscopy and Analysis Centre - Services - Scanning Electron Microscopy", *Gla.ac.uk*, 2016. [Online]. Available: <http://www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/>.
- [2.53] A. Olivares Vargas, "Fabricación y caracterización de celdas solares híbridas basadas en películas delgadas orgánicas e inorgánicas de silicio amorfo", Maestría, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, 2015.

Capítulo 4

Resultados de fabricación y caracterización de películas delgadas de ITO depositados por plasma.

La resistividad, la transmitancia, el tamaño y la forma del granulado de una película delgada son modificados por factores como el tipo de fuente utilizada (RF o DC), presión, temperatura, concentración de oxígeno y tratamientos térmicos post-deposito. En este trabajo se realizaron películas de ITO depositadas por plasma, las cuales se caracterizaron: obteniendo resistencia de hoja, transmitancia y espesor, se observó su morfología; además de ser implementadas en celdas solares híbridas p-i-n. En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización de películas de ITO de procesos de fabricación en los cuales se varía el tipo de fuente, la presión, la temperatura, la concentración de oxígeno y se realiza tratamiento térmico en uno de los procesos; y se muestra su implementación en celdas solares.

En la sección 4.1 se describe los resultados de la fabricación y caracterización obtenidos de utilizar fuente RF o DC, en las secciones 4.2, 4.3, 4.4 se presentan los resultados de variación de presión, concentración de oxígeno y temperatura en los procesos respectivamente. En la sección 4.5 se comparan las características obtenidas en un proceso con tratamiento térmico y uno sin este.

Las características de los procesos previamente descritos se compararon con la finalidad de elegir dos muestras para ser caracterizadas por microscopia y aplicadas en dispositivos fotovoltaicos. Las muestras elegidas son las correspondientes a los procesos V13 Y V24, las cuales, se fabricaron en distintos sustratos y se sometieron a pruebas AFM y SEM para conocer la influencia del sustrato en su morfología y estructura, estos resultados se muestran en la sección 4.6. Las muestras V13 y V24 fueron utilizadas en la fabricación de celdas solares híbridas de estructura p-i-n, los parámetros de rendimiento J_{sc} , V_{oc} , R_s , R_{sh} , FF y PCE se muestran en la sección 4.7. Finalmente en la sección 4.8 se realiza la discusión sobre los resultados obtenidos de la caracterización de las películas delgadas de ITO y la influencia que tienen los parámetros de caracterización.

4.1 Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con fuente DC y RF.

Los primeros procesos se realizaron para establecer condiciones iniciales de depósito, principalmente para conocer las condiciones de ignición de plasma (presión, potencia, etc.) y valores iniciales de depósito (como tasa de depósito), así como características optoelectrónicas del ITO. Los parámetros de fabricación se muestran en la tabla 4.1. El sustrato utilizado es portamuestras Corning.

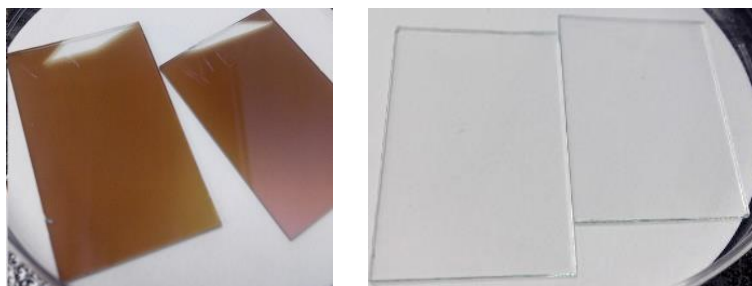
Tabla 4.1 Parámetros de fabricación de procesos V1 y V2.

Parámetros de fabricación						
Proceso	Fuente	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Flujo (sccm)		Tiempo (min)
				Ar	Ar+ O ₂	
V1	DC	7.5	100	12	0	25
V2	RF	24	100	9	2.5	25

Como podemos observar en la tabla 4.2, para el proceso realizado con fuente DC (V1) obtenemos un alto valor de resistencia de hoja $6.27\text{K}\Omega/\square$ y una transmitancia baja (alrededor de 60%). Para el proceso realizado con fuente RF (V2) las condiciones de proceso no resultaron en depósito, esto se puede atribuir a las condiciones de presión que se utilizaron, por lo que se buscará obtener un depósito disminuyendo la presión, lo cual provocará que la tasa de depósito se aumente. De acuerdo a literatura con fuente RF se pueden obtener mejores estructuras y propiedades en una película de ITO, por lo que se continuó el trabajo con RF porque se busca obtener películas nanoestructuradas. En la figura 4.1, podemos observar las muestras obtenidas V1 (DC) y V2 (RF).

Tabla 4.2 Resultados de procesos V1 y V2.

Resultados		
Proceso	Resistencia (Ω/\square)	Transmitancia (450-700nm)
V1	6.27K	0.42
V2	No hubo depósito	



V1

V2

Figura 4.1 Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas con fuente DC (V1) y RF (V2).

4.2 Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con variación de presión.

Con la finalidad de producir un incremento en la tasa de depósito, se realizaron cuatro procesos en los cuales la presión utilizada se fue decrementando, iniciando en 20mTorr hasta 6mTorr, inicialmente se programó realizar dos depósitos adicionales con presión de 3 y 2mTorr respectivamente, sin embargo a esa presión la generación del plasma no fue posible. El resto de los parámetros se muestran en la tabla 4.3, todos son realizados a temperatura ambiente. En estos procesos ya existe depósito, lo cual se puede observar en las muestras obtenidas (Fig. 4.2).

Tabla 4.3 Parámetros de fabricación de procesos V3-V6.

Parámetros de fabricación						
Proceso	Fuente	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Flujo (sccm)		Tiempo (min)
				Ar	Ar+ O ₂	
V3	RF	20	150	9	2.5	25
V4	RF	15	150	9	2.5	25
V5	RF	10	150	9	2.5	25
V6	RF	6	150	9	2.5	25

Las características (grosor) de las muestras fueron medidas en el perfilómetro Alfa-Step, obteniendo el espesor de las películas. Con esta información se calculó la velocidad de depósito V_d y como se puede observar en la Fig. 4.3 la velocidad de depósito aumenta conforme la presión disminuye, obteniendo una tasa $V_d=1.17 \text{ \AA/s}$ con 6mTorr, por lo que esta presión fue elegida para continuar con los ajustes de parámetros.

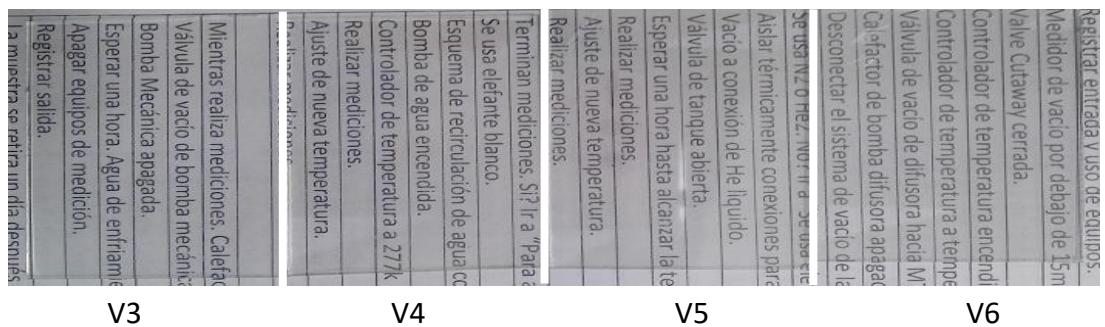


Figura 4.2 Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas a distintas presiones: 20mTorr (V3), 15mTorr (V4), 10mTorr (V5) y 6mTorr (V6).

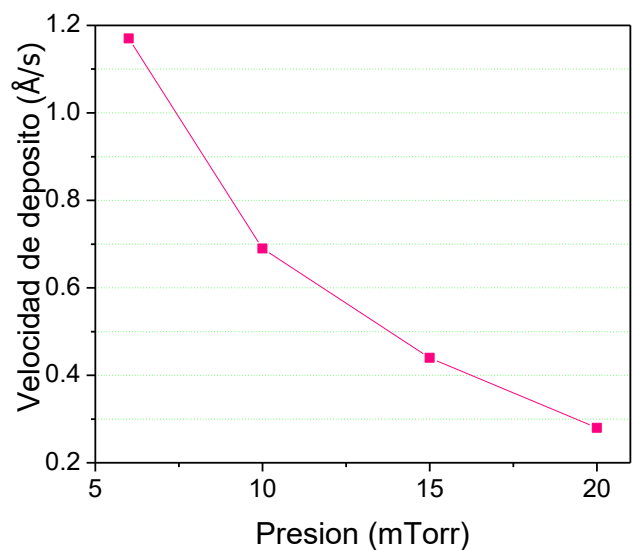


Figura 4.3 Gráfica de dependencia de $V_d(p)$ para depósitos de películas delgadas de la variación de presión (procesos V3-V6).

Para caracterizar propiedades ópticas de las películas depositadas se midió la dependencia espectral de la transmitancia óptica (Figura 4.4), donde se puede observar que todas las muestras tienen una transmitancia muy cercana al 90%.

La resistencia fue medida con el método de cuatro puntas, sin embargo no se pudieron obtener resultados, ya que la resistencia es muy alta lo cual puede ser inducido por la alta concentración de oxígeno. El resumen de las características de estas muestras se puede observar en la tabla 4.4.

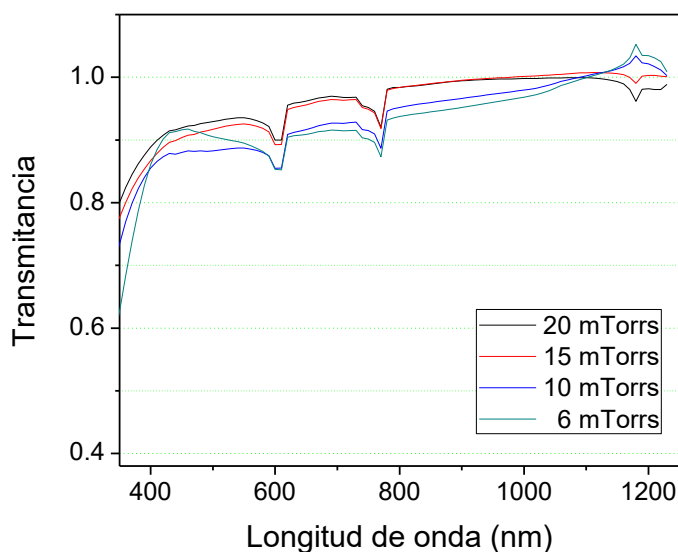


Figura 4.4 Dependencia espectral de la transmittancia óptica de películas de ITO depositados con fuente RF a distintas presiones con flujos de Ar y Ar+O₂

Tabla 4.4 Resultados de procesos V3-V6.

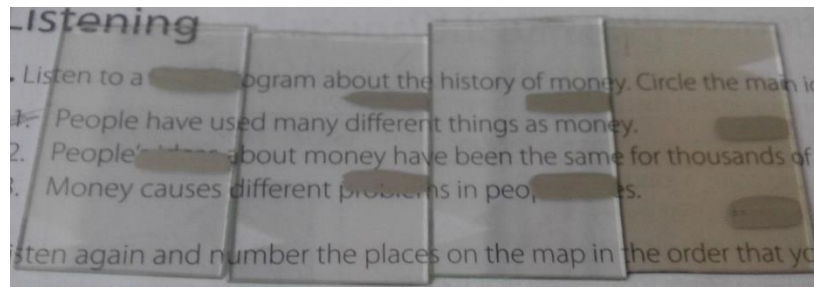
RESULTADOS:				
Muestra	Presión (mTorr)	Velocidad de depósito (Å/s)	Transmittancia (450-700nm)	Resistencia
V3	20	0.28	0.93	MUY ALTA NO MEDIBLE
V4	15	0.44	0.92	
V5	10	0.69	0.89	
V6	6	1.17	0.9	

4.3 Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con variación de concentración de oxígeno.

Se realizaron cuatro procesos modificando la concentración de oxígeno (%O₂) en la cámara de depósito con el objetivo de mejorar la resistencia de las películas depositadas. Además, se añadió un parámetro de fabricación: temperatura del sustrato, en particular en este proceso el depósito se realizó a 175°C. Los parámetros utilizados para la fabricación se encuentran en la tabla 4.5. Las imágenes de películas depositadas se muestran en la figura 4.5.

Tabla 4.5 Parámetros de fabricación V9-V12.

Parámetros de fabricación								
Proceso	Fuente	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Flujo (sccm)		% O ₂	Tiempo (min)
					Ar	Ar+ O ₂		
V9	RF	6	150	175	9	2	1.81	25
V10	RF	6	150	175	9	1	1	25
V11	RF	6	150	175	9	0.5	0.52	25
V12	RF	6	150	175	9	0	0	25



V9 V10 V11 V12

Figura 4.5 Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas en atmosfera parcial de oxígeno para distintas concentraciones de O₂: 1.81%(V9), 1%(V10), 0.52%(V11) y 0%(V12)

En la tabla 4.6 se resumen los resultados de características fotoeléctricas de las películas de ITO que corresponden a los procesos V9-V12. Es importante destacar que la resistencia de las películas ya se encuentra en el rango de sensibilidad de equipo de medición. La transmitancia se encuentra en el rango de 88-91% a excepción de la muestra sin oxígeno, la cual presenta una transmitancia mucho menor. En la gráfica 4.6 se puede observar claramente que la transmitancia se reduce a 78% cuando la concentración de oxígeno es 0%.

Tabla 4.6 Resultados de procesos V9-V12.

RESULTADOS:				
Muestra	% O ₂	Velocidad de depósito (Å/s)	Transmitancia (450-700nm)	Resistencia (Ω/□)
V9	1.81	0.84	0.88	1.2K
V10	1	0.88	0.91	19.6K
V11	0.52	0.7	0.90	6.48K
V12	0	0.73	0.78	122

Uno de los parámetros de mayor interés es la resistencia de las películas de TCO. En la figura 4.7 se muestra la dependencia de la resistencia como función de la concentración de oxígeno. Podemos observar que la resistencia de hoja aumenta al incrementar concentración de O_2 , tiene el máximo para 1% de O_2 y después vuelve a disminuir. Entre 0% y 0.5% se observan valores de resistencia entre 122Ω y $6.8\text{ K}\Omega$. Por lo anterior se elige la concentración de 0.25% de O_2 para continuar con ajuste de parámetros.

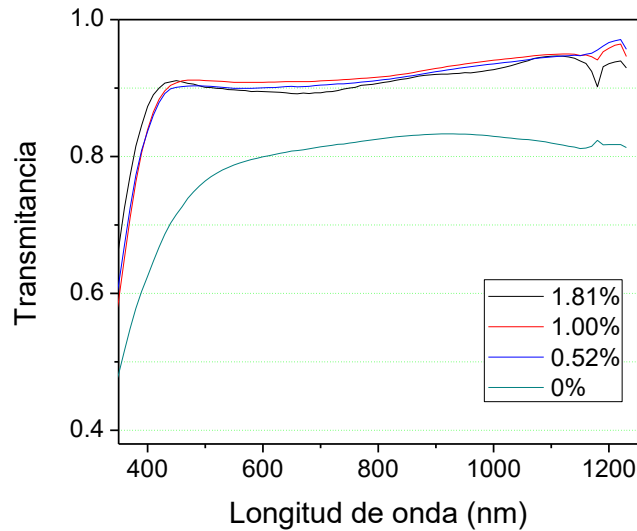


Figura 4.6 Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas de ITO depositadas con fuente RF a distintas concentraciones de oxígeno.

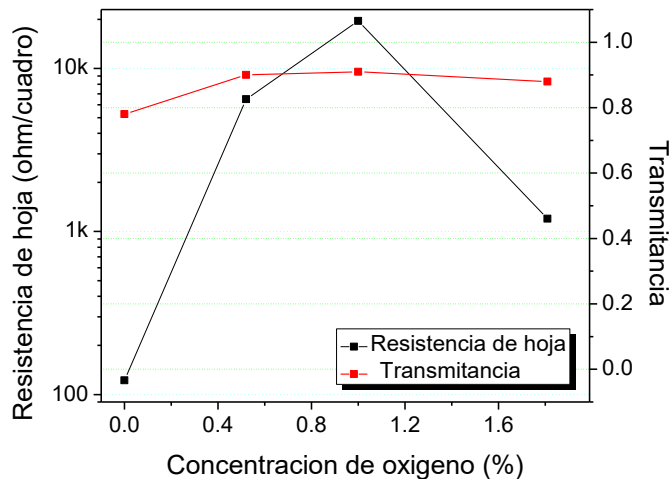


Figura 4.7 Gráfica R_s ($\%O_2$) de procesos V3-V6.

4.4 Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con variación de temperatura.

Un parámetro de fabricación que puede modificar las características de una película delgada es la temperatura de sustrato durante el proceso de depósito, por lo que se realizaron seis depósitos incrementando la temperatura de 175°C a 300°C en pasos de 25°C, con una concentración de oxígeno de 0.25%. Los parámetros utilizados para fabricación de esta serie de muestras (V13-V18) se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Parámetros de fabricación V13-V18.

Parámetros de fabricación								
Proceso	Fuente	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Flujo (sccm)		% O ₂	Tiempo (min)
					Ar	Ar+ O ₂		
V13	RF	6	150	175	19	0.5	0.25	25
V14	RF	6	150	200	19	0.5	0.25	25
V15	RF	6	150	225	19	0.5	0.25	25
V16	RF	6	150	250	19	0.5	0.25	25
V17	RF	6	150	275	19	0.5	0.25	25
V18	RF	6	150	300	19	0.5	0.25	25

Los resultados obtenidos para esta serie de depósitos se muestran en la tabla 4.8. Se observa que los valores de resistencia se encuentran en el rango de 0.74 – 0.52 KΩ a excepción de la muestra fabricada a 175°C cuya resistencia excede 1 KΩ. Para transmitancia los resultados son muy similares para todas las muestras, los valores de transmitancia varían en el rango de 0.89-0.92. En cuanto a la velocidad de depósito vemos una disminución de tasa de depósito (hasta 0.56 Å/s) para la muestra depositada a 300°C. En la figura 4.9 se puede observar la similitud entre las muestras en cuanto a transmitancia y las curvas de transmitancia se muestran en la figura 4.8.

Tabla 4.8 Resultados de procesos V13-V18.

RESULTADOS:				
Muestra	Temperatura (°C)	Velocidad de depósito (Å/s)	Transmitancia (450-700nm)	Resistencia (Ω/□)
V13	175	0.75	0.92	1.1K
V14	200	0.76	0.92	602
V15	225	0.73	0.91	530
V16	250	0.75	0.92	741
V17	275	0.74	0.89	520
V18	300	0.56	0.91	529

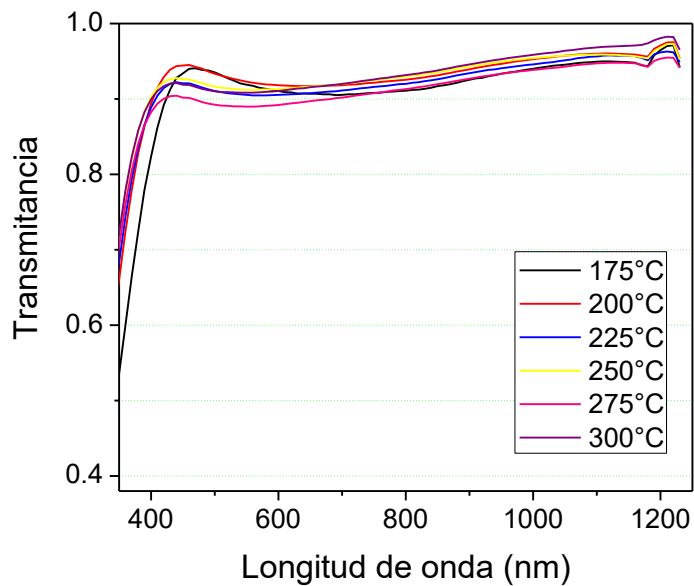


Figura 4.8 Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas de ITO depositadas con fuente RF a distinta temperatura.

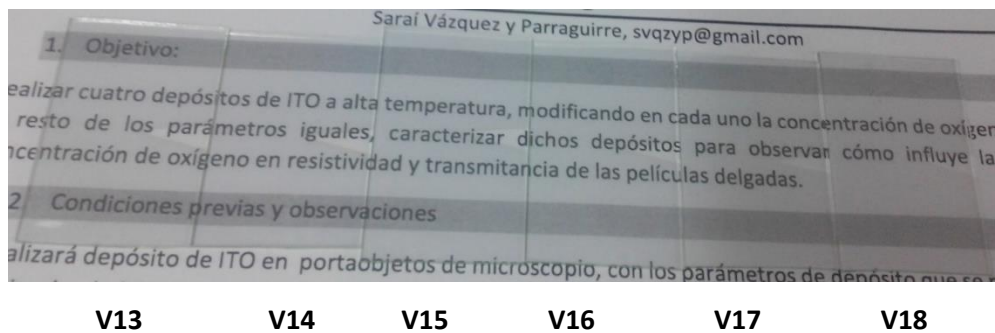


Figura 4.9 Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas a distintas temperaturas: 175°C (V13), 200°C(V14), 225°C(V15), 250°C(V16), 275°C(V17) y 300°C(V18).

4.5 Características de películas delgadas de ITO depositadas por plasma con tratamiento térmico.

En lo siguiente se estudia la influencia de tratamiento térmico en las propiedades de película de ITO. Se realizó un depósito de ITO con los parámetros de fabricación utilizados en el proceso V12. Al finalizar el depósito se realizó el tratamiento térmico en atmosfera de oxígeno descrito en la sección 3.1.1. Se eligió esta muestra ya que es la que presenta menor resistencia, y con el tratamiento térmico se busca incrementar la transmitancia. Los principales parámetros del proceso de fabricación se muestran en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Parámetros de fabricación V24.

Parámetros de depósito procesos V24.							
Muestra	Fuente	Presión	Potencia	Temperatura	Tiempo	Flujo	Tratamiento térmico
V24	RF	6mTorr	150W	175°C	1500 seg.	Ar: 9 sccm	60 minutos a 300°C, con 1sccm de Ar+ O ₂ y 1.6mTorr

La muestra se caracterizó y se realizó una comparación con la muestra V12 (los resultados se muestran en la tabla 4.10), donde se puede observar la disminución drástica de la resistencia de hoja de la película V24 la cual es 100Ω menor, así como el aumento significativo alrededor de un 20% de valores de la transmitancia óptica.

Tabla 4.10 Comparación de características de películas V12 y V24.

Comparación de características de procesos V12 y V24				
Muestra	Resistencia de hoja (Ω/□)	Transmitancia (450-700nm)	Espesor (nm)	Tasa de depósito (Å/s)
V12	130	0.78	110	0.73
V24	27.3	0.95	118	0.78

Las imágenes fotográficas de las películas V12 y V24 se muestran en la figura 4.10, donde se puede apreciar mayor transparencia óptica de la película V24. En la figura 4.11 se muestra la curva de transmitancia, donde se observa las diferencias en la dependencia espectral de transmitancia entre las muestras V12 y V24.

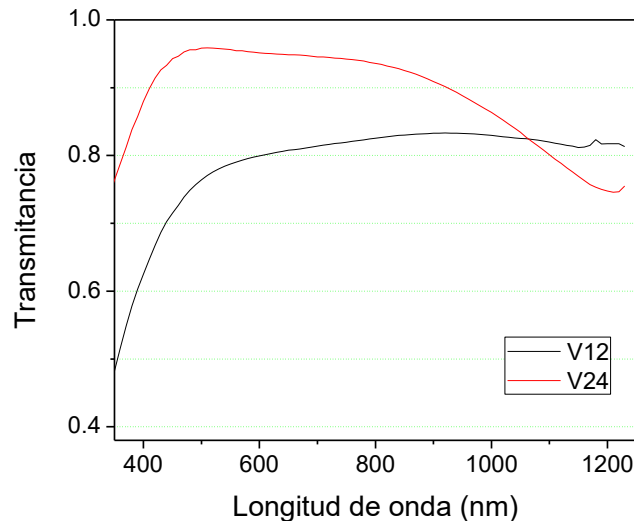


Figura 4.10 Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas de ITO depositadas en atmósfera libre de oxígeno: sin tratamiento térmico (V12) y con tratamiento térmico (V24).

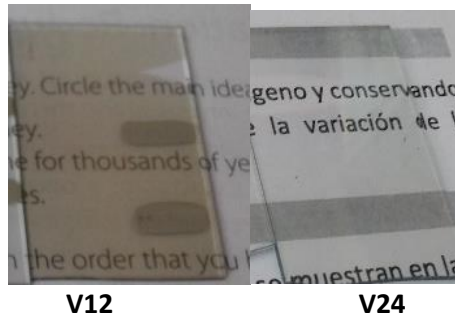


Figura 4.11 Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas en atmosfera libre de oxígeno: sin tratamiento térmico (V12) y con tratamiento térmico (V24).

4.6 Estructura y morfología de películas delgadas de ITO fabricadas por plasma en distintos sustratos.

La estructura y morfología, de las películas V13 y V24 se analizaron utilizando los métodos de microscopia de escaneo de prueba, microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia de electrónica (SEM). Las películas de ITO estudiados fueron depositados sobre tres tipos de sustratos: Corning, Eagle y oblea de Silicio, con los parámetros de fabricación mostrados en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Parámetros de fabricación de procesos V13 y V24.

Parámetros de depósito procesos V13 y V24.							
Muestra	Fuente	Presión	Potencia	Temp.	Tiempo	Flujo	Tratamiento térmico
V13	RF	6m Torr	150W	175 °C	25 min	Ar:19 Ar+O ₂ : 0.5	
V24	RF	6mTorr	150W	175°C	25 min	Ar: 9 sccm	60 minutos a 300°C, con 1sccm de Ar+ O ₂ y 1.6mTorrs

Las imágenes AFM y SEM son mostradas en la figura 4.12 para el proceso V13 y en la figura 4.13 para el proceso V24. Las imágenes AFM son de 2x2 μm, mientras que las SEM son de 1.4X2μm. En estas imágenes podemos observar que los resultados obtenidos con SEM y AFM, son muy similares aunque se tiene mayor definición en las imágenes SEM, además de una resolución mayor los granos de ITO los cuales se muestran en la figura 4.14, donde observamos un cuadro de 0.85*1.2μm, con una magnificación de 200 000x.

En las imágenes se puede observar para el proceso 13 que el grano no se ve definido para los sustratos Corning y Eagle, mientras que para Silicio se tiene una clara definición del grano. El tamaño de grano va aumentado de acuerdo al sustrato, teniendo el menor tamaño Corning y el mayor Silicio. Se realizó un análisis de un cuadro de

300nm*300nm el cual contiene 20 granos, obteniendo un tamaño promedio de 61.125nm. El grano más pequeño que se observa es de 17.5nm y el de mayor tamaño es de 90nm.

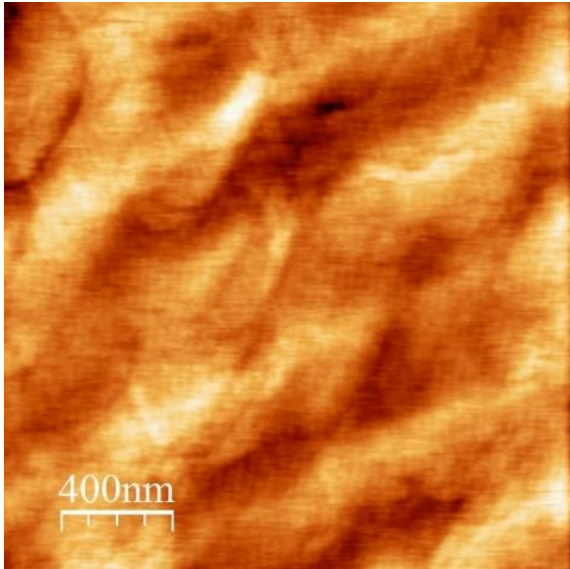
Para el proceso 24 se observa la mejor definición para el sustrato Eagle, mientras que para Corning y Silicio la definición y el tamaño de grano es menor. En el caso de este proceso no fue posible realizar mediciones de tamaño de grano.

A partir del análisis estadístico de imágenes AFM se obtienen los parámetros de análisis de morfología de las muestras, estos datos se pueden ver en la tabla 4.12.

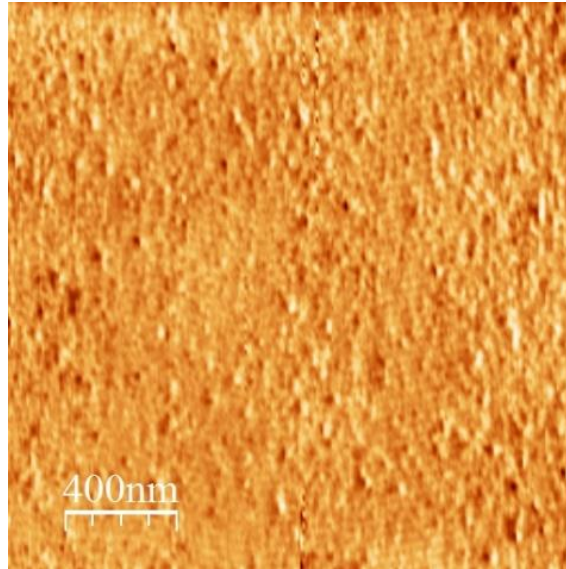
Las muestras tienen una rugosidad baja, la que presenta una rugosidad mayor es el proceso 13 sobre sustrato de silicio; presentan una alta simetría alrededor de la altura media especialmente la muestra 13 sobre Corning. La muestra 24 en Corning posee un perfil de curvas suaves, la muestra 13 sobre Eagle posee una superficie con picos agudos.

Tabla 4.12 Análisis de características morfológicas de procesos V13 y V24.

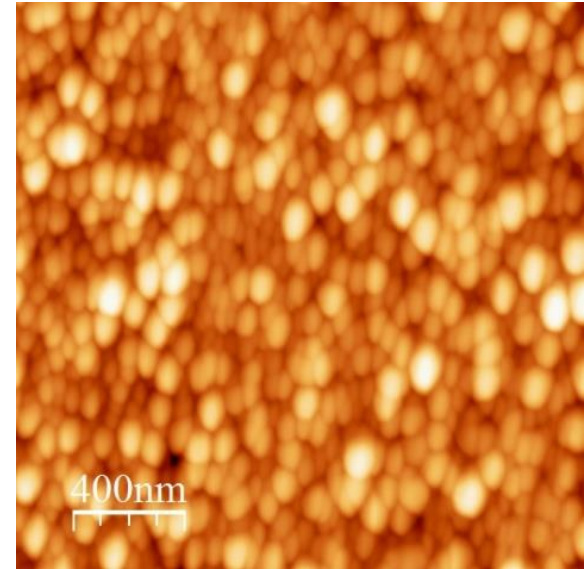
Muestra	R_{RMS} (nm)	Asimetría	Curtosis
13-Corning	0.4701	0.2294	3.2998
13-Eagle	1.8889	-0.1750	4.0871
13-Silicio	6.0333	0.4776	3.1789
24-Corning	1.4355	-0.3222	2.9110
24-Eagle	2.3942	0.4333	3.5065
24-Silicio	0.9953	0.4377	3.4855



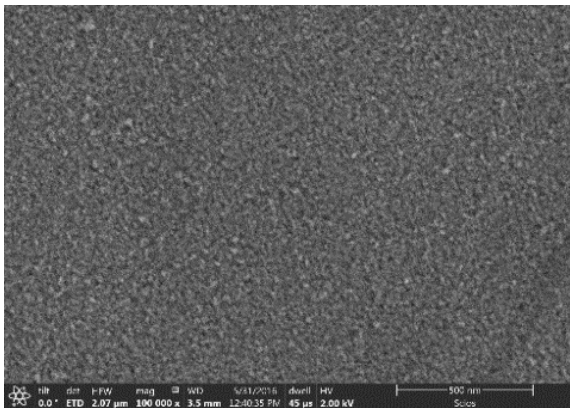
a) AFM-Corning



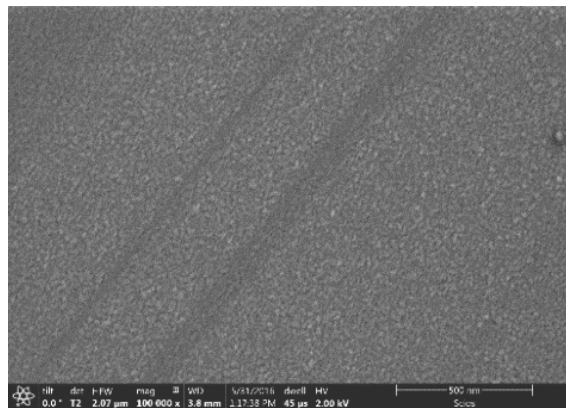
b) AFM-Eagle



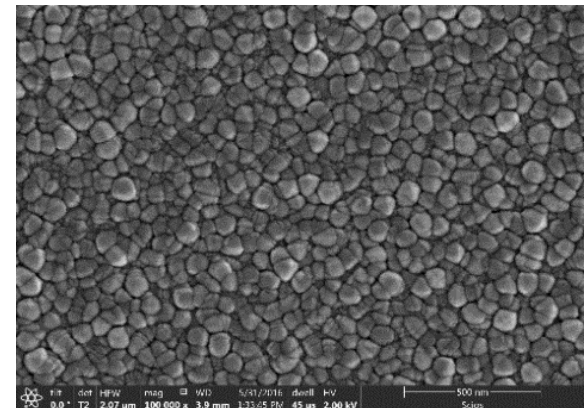
c) AFM-Silicio



d) SEM-Corning

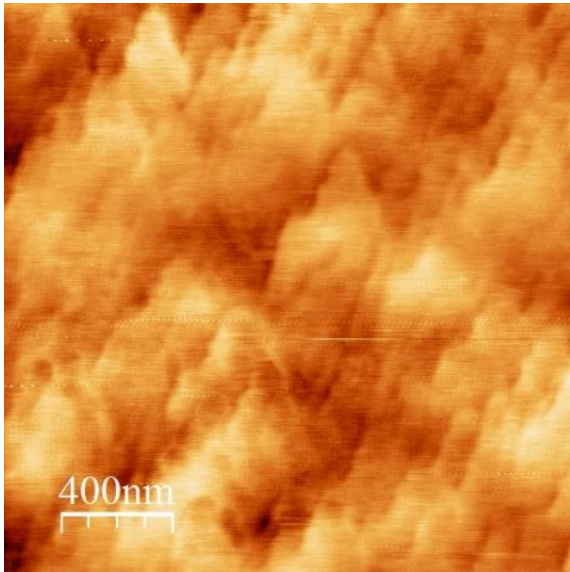


e) SEM-Eagle

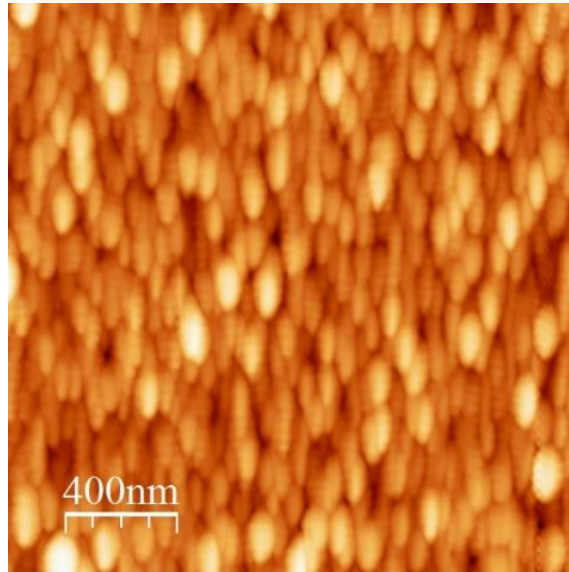


f) SEM-Silicio

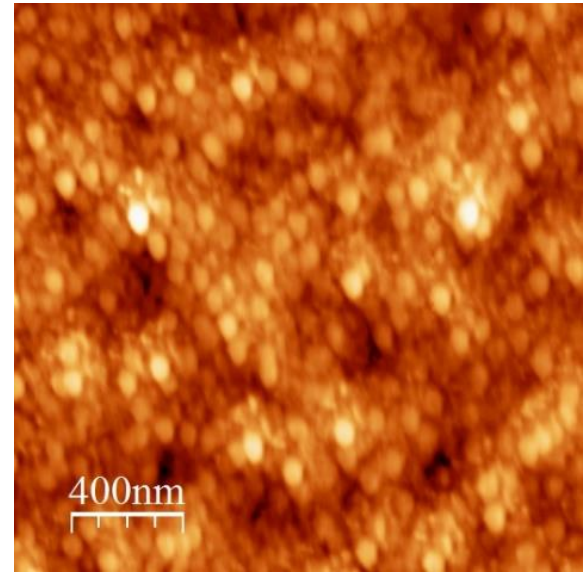
Figura 4.12. Imágenes SEM y AFM de muestras V13 en distintos sustratos.



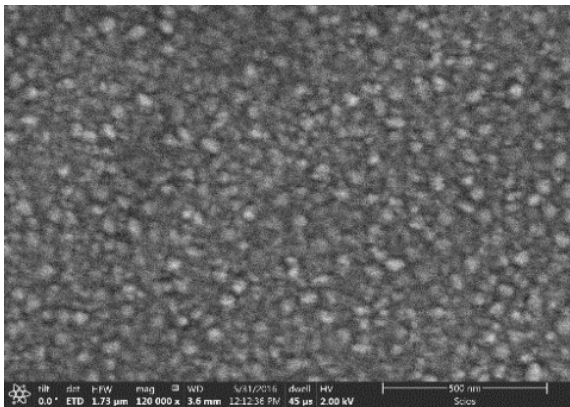
a) AFM-Corning



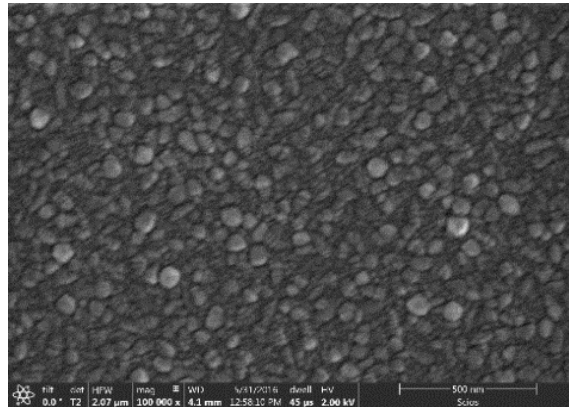
b) AFM-Eagle



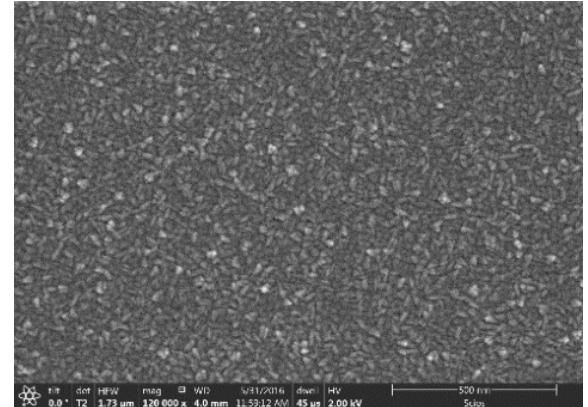
c) AFM-Silicio



d) SEM-Corning

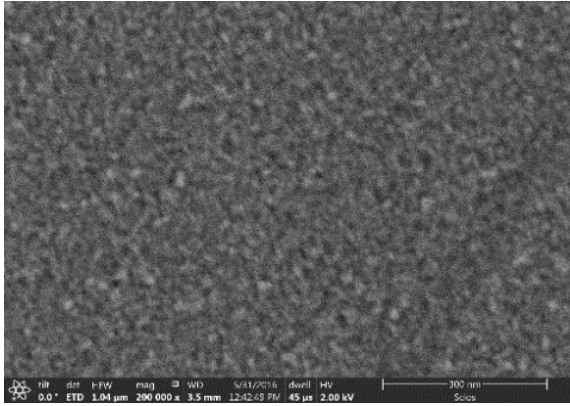


e) SEM-Eagle

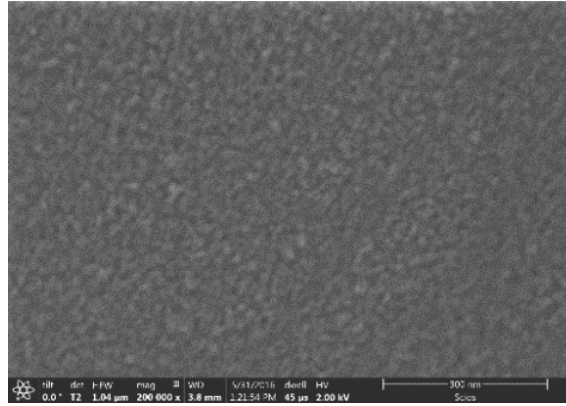


f) SEM-Silicio

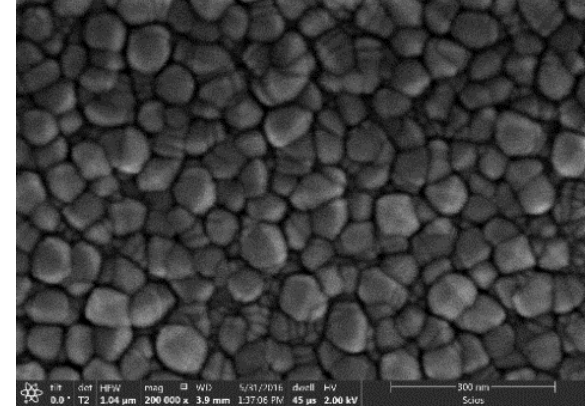
Figura 4.13 Imágenes SEM y AFM de muestras V24 en distintos sustratos.



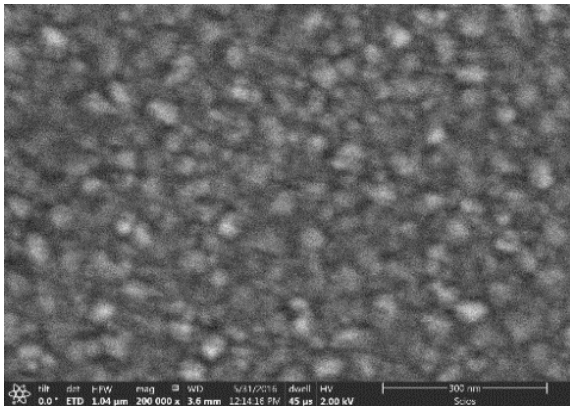
a) V13-Corning



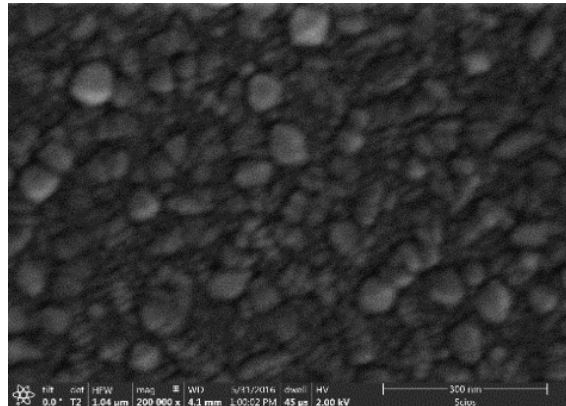
b) V13-Eagle



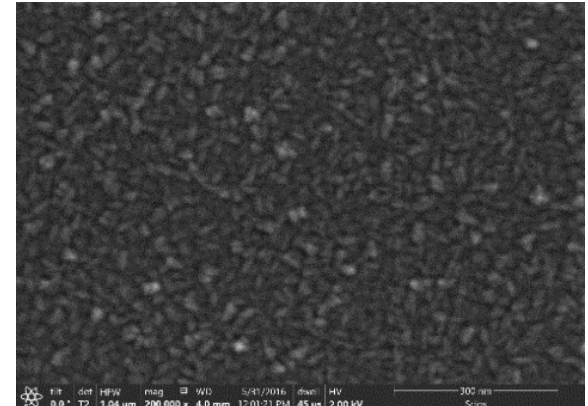
c) V13-Silicio



d) V24-Corning



e) V24-Eagle



f) V24-Silicio

Figura 4.14 Imágenes SEM con magnificación 200 000x.

4.7 Aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Las películas de ITO fabricadas en este trabajo, fueron utilizadas en la fabricación de celdas solares híbridas con estructura p-i-n. Para fines de comparación se fabricaron al mismo tiempo los dispositivos utilizando también películas de ITO comerciales. El resumen de las características de las películas de ITO se muestra en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Características de películas de ITO utilizados para fabricación de dispositivos fotovoltaicos híbridos.

Muestra	TCO	Resistividad ITO Ω/\square
H69	ITO comercial	18
*H73	ITO Sputtering-V13	1.1K
H74	ITO Sputtering -V24	27

Los dispositivos fabricados fueron caracterizados obteniendo las curvas corriente voltaje J-V, (Fig. 4.15), a partir de las cuales se obtuvieron los correspondientes parámetros de rendimiento J_{sc} , V_{oc} , R_s , R_{sh} , FF y PCE. El resumen de características de rendimiento para los dispositivos con distintos electrodos frontales se muestra en la tabla 4.13.

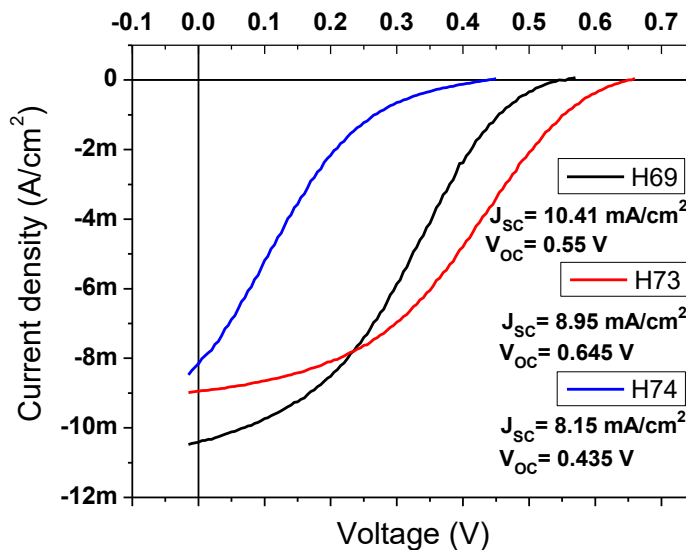


Figura 4.15 Curvas J-V para las muestras para los dispositivos híbridos fabricados con películas de ITO comercial (H69), proceso V13 (H73) y proceso V24 (H74).

Tabla 4.14. Parámetros de rendimiento de dispositivos híbridos.

Muestra	Jsc	Voc	FF	PCE	Rs	Rsh
	(mA/cm ²)	(V)		(%)	(KΩ)	(KΩ)
H69	10.41	0.555	0.327	1.87	3.45	2.6
H73	8.95	0.645	0.369	2.13	1.93	4.32
H74	8.15	0.435	0.156	0.55	5.61	0.59

En la tabla se puede observar que la mayor corriente de corto circuito fue obtenida para la estructura H69 fabricada con ITO comercial, sin embargo el mayor voltaje de circuito abierto, el mayor factor de llenado y la resistencia en serie más baja se obtienen para la estructura H73 la cual utiliza ITO del proceso 13 fabricado en este trabajo, teniendo esta los mejores parámetros entre las 3 estructuras fabricadas.

4.8 Discusión

Los parámetros de fabricación de las películas delgadas de ITO depositadas en este trabajo se fueron ajustando de acuerdo a la caracterización de estas, el primer trabajo que se realizó fueron dos depósitos con diferente fuente de generación de plasma DC y RF. El depósito con DC se realizó con una presión de 7.5mTorr y con un flujo de 12sccm de Argón; el depósito con RF con 24mTorr y con flujos de 9sccm y 2.5sccm de Ar y Ar+O₂ respectivamente. Ambos depósitos con una potencia de 100W y un tiempo de depósito de 25 minutos, a temperatura ambiente. En las condiciones de presión potencia, temperatura y condiciones de oxígeno, las características obtenidas en este proceso no fueron las deseadas, para la fuente DC (V1) se obtuvo Rs= 6.27KΩ/□ y Tr=60% con un color marrón oscuro y para el proceso RF (V2) las condiciones de proceso no resultaron en depósito, esto se pudo observar en la caracterización. Las mediciones de resistencia que se encontraron en el orden de MΩs, que es la resistencia que presenta un sustrato sin depósito; mientras que las mediciones de transmitancia mostraron una dependencia espectral de la transmitancia óptica igual a la de un sustrato sin depósito.

En literatura en la referencia [2.18] se muestra un estudio comparativo de películas de ITO depositadas DC y RF a temperatura ambiente. La mejor muestra obtenida en este trabajo en DC fue fabricada a 45.6 W, 7.5mTorr, en ausencia de oxígeno durante 5 minutos, obteniendo Rs=26Ω/□ y Tr=84.6. Para RF se fabricó a 68.4W, 6mTorr, con 3% de oxígeno durante 15 minutos, obteniendo Rs=20Ω/□ y Tr=88.1. Obteniendo mejores características en RF.

Cuando utilizamos una descarga DC para depósito de películas delgadas por Sputtering para un material aislante y lo colocamos a una descarga de continua, la superficie se cargará hasta que el flujo de iones y los electrones de la superficie se vuelvan iguales. Estos iones y electrones se recombinan en la superficie, bajo estas condiciones no se puede conducir corriente, por lo que la descarga de DC se extinguirá. En cambio, cuando utilizamos RF el bombardeo de iones se producirá sólo en la mitad de cada ciclo como máximo y las cargas positivas son neutralizadas por el bombardeo de electrones, pudiendo tener una descarga casi continúa.

La fuente de generación de plasma que se eligió para continuar con el ajuste de parámetros es fuente RF, la metodología que se siguió fue disminuir la presión del depósito, ya que como se menciona en el capítulo 2 cuando la presión de depósito aumenta la velocidad de depósito V_d disminuye, y viceversa, además a bajas presiones de depósito se forman películas con baja resistencia por incremento de movilidad y densidad de portadores [2.22]. Para esto se realizaron cuatro depósitos en condiciones de a baja presión: 20mTorr, 15mTorr, 10mTorr y 6mTorr (V3-V6); con una potencia de 150W, durante 25 minutos y con flujos de Ar: 9 sccm y Ar+O₂: 2.5 sccm.

Como resultado de la caracterización de estos depósitos se reafirmó que la dependencia de la velocidad de depósito aumenta cuando la presión disminuye, se obtienen muestras con espesores de 42nm, 66nm, 103.5nm y 175.5nm que corresponden a una velocidad de depósito de 0.28 Å/s, 0.44 Å/s, 0.69 Å/s y 1.17 Å/s respectivamente, pero con una resistencia no medible. En [2.22] se estudia esta influencia de presión, se realizan películas de ITO a con presiones de 15mTorr, 7.8mTorr y 3.2mTorr con condiciones de temperatura ambiente y potencia de 40W donde se sigue la misma tendencia de este trabajo obteniendo tasas de depósito de 1.5 Å/s, 1.6 Å/s y 2 Å/s, respectivamente.

Es bien sabido que la transparencia de las películas de ITO es directamente proporcional al contenido de oxígeno del plasma en la cámara de Sputtering mientras que la resistencia de hoja es inversamente proporcional, lo cual principalmente ocurre porque al incrementar la concentración de oxígeno se reduce la concentración de portadores por la ocupación de vacantes de oxígeno en lugar del debido dopaje de Sn [2.17, 2.23, 2.24, 2.28]. Por lo que el siguiente ajuste de parámetros que se realiza es la concentración de oxígeno, se buscó encontrar una concentración en la cual la transmitancia sea alta y la resistencia baja. Se decidió continuar con este parámetro debido a que la concentración de oxígeno utilizada en procesos anteriores es de 2.17%, y a esto se atribuye la alta resistencia de las películas. Las películas se fabricaron a concentración de oxígeno de 1.81%, 1%,

0.52%, y 0%; con 6 mTorr de presión, 150W de potencia durante 25 minutos a 175°C con un flujo de Ar: 9sccm y el flujo de Ar+O₂ fue de 2sccm, 1sccm, 0.5sccm y se cerró para el último depósito.

Las películas depositadas bajo estas condiciones disminuyeron su resistencia, obteniendo resistencias medibles en el rango de 1.2k Ω/\square -19.6k Ω/\square , a excepción de la muestra que se depositó sin oxígeno con la cual se obtuvo una resistencia de 128 Ω/\square . La transmitancia de las muestras con oxígeno se encuentra entre el 88% y 91%, y cae considerablemente para la muestra sin oxígeno hasta un 78% en el rango de 450-700nm, estos resultados coinciden con los resultados esperados basados en otros trabajos. En el trabajo realizado por F. Kurdesau et al. [2.18] se comparan dos muestras depositadas en RF a 100W, a 6mTorr, por 15 minutos a temperatura ambiente una de ellas depositada sin oxígeno y una depositada a 3% de concentración de oxígeno, en la muestra sin oxígeno obtienen $R_s=9.1 \Omega/\square$ y $T_r=3.7\%$, mientras que para la muestra depositada con oxígeno se obtienen $R_s=15.3 \Omega/\square$ y $T_r=23.2\%$, siguiendo la misma tendencia de comportamiento que en este trabajo.

De acuerdo a estudios realizados, la movilidad puede aumentar cuando las películas son más cristalinas, lo cual se puede lograr cuando las películas son depositadas a alta temperatura [29]. Al querer conocer cuál era la influencia de la temperatura en las propiedades de las películas, se realizaron seis depósitos de 175°C-300°C con paso de 25°C; con 6 mTorr de presión, 150W de potencia, los flujos utilizados son de Ar: 19sccm y de Ar+O₂: 0.5sccm, durante 25 minutos. Esta serie de muestras presenta características muy similares entre sí, transmitancia en el rango de 89%-92% y resistencias entre 500 Ω/\square y 750 Ω/\square , a excepción de las muestras fabricadas a los 175°C con una resistencia de 1.1 k Ω/\square .

Los resultados de estos últimos depósitos presentan aun una resistencia alta a pesar de tener buena transmitancia, se ha demostrado en [2.30] que el post-tratamiento térmico disminuye la densidad de defectos en el interior de las películas, disminuye gradualmente con el aumento de la temperatura de recocido, la cristalinidad mejora y disminuye la densidad de defectos en el borde de la banda de energía; lo anterior se ve reflejado principalmente en la reducción de la resistencia de hoja y al incrementar la presencia de oxígeno, se mejora transmitancia. Tomando en cuenta los beneficios que aporta realizar un post-tratamiento térmico, se decidió realizar un tratamiento térmico post-deposito a una muestra depositada sin oxígeno a 175°C, a 6mTorr de presión, 150W de potencia durante 25 minutos y un flujo de argón de 9sccm. El tratamiento térmico se aplicó a la muestra durante una hora a 300°C con un flujo de Ar+O₂ a una presión de 1.6mTorr. La muestra sin tratamiento térmico tiene una resistencia de 130 Ω/\square y una transmitancia de 78% en el rango visible. Los

resultados después del tratamiento térmico fueron los esperados, la resistencia disminuyó a $27 \Omega/\square$ y la transmitancia aumento a 95% en el rango visible. En el trabajo realizado en la referencia [2.22] se realizan tratamientos térmicos a 200°C , 250°C y 300°C reportan que la transmitancia en el rango visible no tiene un cambio substancial en rango visible comparando con la muestra sin recocido, sin embargo, en cuanto a la resistencia de hoja reportan una disminución al aumentar la temperatura de recocido. La muestra sin tratamiento térmico que reportan tiene una $R_s=205 \Omega/\square$, y con tratamiento térmico de 200°C obtienen $R_s=122 \Omega/\square$, para 250°C $R_s=31 \Omega/\square$ y para 300°C $R_s=30 \Omega/\square$.

Se fabricaron dos muestras para estudiar la influencia del sustrato en la morfología de las películas, se fabricaron en tres sustratos distintos (Corning, Eagle y Silicio). V13 y V24 ambas series fabricadas con presión de 6mTorr, potencia 150W, a 175°C , un tiempo de depósito de 25 minutos. Para V13 con flujos de Ar: 19sccm y Ar+O₂: 0.5sccm y para V24 flujo de Ar: 9sccm. Las muestras V24 se sometió a un tratamiento térmico post-deposito durante 60 minutos a 300°C , con 1sccm de Ar+O₂ y a presión de 1.6mTorr. Las muestras del proceso 13 se pueden ver mejor definidas que las del 24, especialmente la depositada sobre silicio donde se obtuvo un tamaño de grano promedio de 61.125nm. Para el proceso 24 la obtención del tamaño del grano no fue posible debido a que el tamaño del grano es muy pequeño y no se encuentra muy bien delimitado. El análisis estadístico de las muestras AFM, no nos muestra una tendencia de comportamiento relacionada con el sustrato en el cual se realizaron los depósitos.

Finalmente se fabricaron tres estructuras de celdas solares híbridas p-i-n, las películas de ITO utilizadas como contacto inferior son: una muestra comercial con $R_s=18 \Omega/\square$, una muestra del proceso V13 con $R_s=1.1\text{K}\Omega/\square$ y una muestra del proceso V24 con $R_s=27 \Omega/\square$, utilizadas en los procesos H69, H73 y H74. Los parámetros de rendimiento son: la mayor corriente de corto circuito $10.41 \text{ mA}/\text{cm}^2$ se obtiene con la estructura H69 fabricada con ITO comercial, sin embargo el mayor voltaje de circuito abierto 0.645V, el mayor factor de llenado 0.369 y la resistencia en serie más baja $1.93\text{K}\Omega$ se obtienen para la estructura H73 la cual utiliza ITO del proceso 13 fabricado en este trabajo, teniendo ésta los mejores parámetros entre las 3 estructuras fabricadas, es interesante hace notar que la mejor estructura no es la que utiliza el ITO con menor resistencia, por el contrario es con la que presenta una mayor resistencia. Esto podría explicarse suponiendo un efecto de barreras beneficioso entre la interface de ITO y PEDOT y la relación entre sus funciones de trabajo, podemos suponer esto porque la mejor estructura tiene el mejor Voc. Sin embargo, es necesario realizar un estudio más profundo de estas estructuras para determinar el verdadero motivo.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajos futuros.

5.1 Conclusiones.

CONCLUSIONES PARTICULARES.

Se realizó la investigación experimental del proceso de fabricación de películas delgadas de ITO depositadas por sputtering variando parámetros como presión, temperatura y concentración de oxígeno. Los principales resultados de esta investigación son:

- Al disminuir la presión en la cámara de depósito, la velocidad de depósito aumenta.
- La disminución de concentración de oxígeno (en depósitos realizados a 175°C) tiene como efecto disminución de resistencia y transmitancia.
- Los mejores parámetros obtenidos en este estudio se observaron en muestras depositadas en ausencia de oxígeno y sometidas a tratamiento térmico post-depósito en atmósfera de oxígeno.

CONCLUSIONES GENERALES.

- El estudio de proceso de fabricación de películas delgadas de ITO depositadas por sputtering permitió reducir la resistencia de hoja desde del orden de $M\Omega/\square$ hasta $27 \Omega/\square$ y aumentar la transmitancia de $Tr= 42 \%$ a $Tr= 95 \%$.
- Las mejores características optoelectrónicas en películas ITO obtenidas en este trabajo son comparables con parámetros reportados en películas de ITO comercial (*ACG Solar* $Rs=14 \Omega/\square$ y $Tr=85\%$).
- Las celdas solares híbridas fabricadas con películas obtenidas en este trabajo mostraron rendimiento superior ($VOC=0.65V$, $FF=0.33$ y $PCE=2.1\%$) que celdas solares fabricadas con películas ITO comerciales ($VOC=0.55V$, $FF=0.37$ y $PCE=1.8\%$).

Como resultado de este trabajo el INAOE ahora cuenta con la competencia necesaria para el desarrollo de tecnología en el depósito de películas ITO por sputtering, como parte de desarrollo institucional de dispositivos fotovoltaicos.

5.2 Trabajos futuros.

- Continuar el estudio de las propiedades optoelectrónicas de las películas depositadas con métodos avanzados analíticos.
- Estudiar la influencia de los parámetros de depósito en la función de trabajo de las películas de ITO para su aplicación en interfaces en celdas solares.
- Estudio del depósito por sputtering de nuevos materiales y su caracterización optoelectrónica.
- Estudio de la influencia de morfología de las películas delgadas en las propiedades electrónicas.

Índice de figuras

Figura 2.1	Lista de óxidos conductores transparentes y sus dopantes típicos.	5
Figura 2.2	Aplicaciones de óxidos conductores transparentes	6
Figura 2.3	Diagrama de cámara de depósito de películas delgadas por evaporación [2.4].	7
Figura 2.4	Diagrama de sistema de depósito de películas delgadas por pulverización catódica por haz de iones: (1) fuente de haz de iones, (2) electrodo, (3) sustrato, (4) target. [2.5]	7
Figura 2.5	Diagrama de sistema de depósito de películas delgadas por procesos químicos con vapor [2.6].	8
Figura 2.6	Diagrama de sistema de depósito de películas delgadas por procesos químicos con líquido [2.7].	8
Figura 2.7	Diagrama de sistema de depósito de películas delgadas por Sputtering RF.	9
Figura 2.8	Representación esquemática de fenómenos ocurridos durante el bombardeo iónico.	10
Figura 2.9	Diagrama del proceso de formación de películas delgadas por el método de Sputtering.	10
Figura 2.10	Diagrama de bandas de óxido de indio e ITO [2.13].	13
Figura 2.11	Influencia de la presión de depósito en las características de películas de acuerdo a Ref. [2.22].	15
Figura 2.12	Imágenes AFM de películas de ITO depositadas a 3.2mTorr y 0.15mTorr a Ref.[2.22]	15
Figura 2.13	Dependencia de la resistencia de la presión parcial de oxígeno ref. [2.27].	16
Figura 2.14	Películas amorfas sometidas después de tratamiento térmico de 200 ° C y 300 ° C [2.22].	17
Figura 2.15	Propiedades de películas de ITO a distintas temperaturas de recocido 200°C, 250°C y 300°C [2.22].	18
Figura 2.16	Propiedades eléctricas de películas de ITO con distinto espesores [2.31].	18
Figura 2.17	Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas delgadas de ITO de distintos espesores (a) 200nm (b) 250nm (c) 300nm (d) 350nm (e) 400nm [2.31].	19
Figura 2.18	Imágenes SEM de películas delgadas de ITO de distintos espesores (a) 200nm (b) 250nm (c) 300nm (d) 350nm (e) 400nm [2.31].	19
Figura 2.19	Óxidos conductores transparentes usados típicamente en fabricación de celdas solares. [2.33]	21
Figura 3.1	Sistema de sputtering utilizado para fabricación de películas delgas de ITO: ATC Orion de AJA International Inc	28

Figura 3.2	Descripción esquemática de los pasos principales de procesos de limpieza, depósito y caracterización.	29
Figura 3.3	Arreglo experimental utilizado para la para medición de transmitancia de películas delgadas de ITO.	30
Figura 3.4	Dependencia espectral típica de la transmitancia óptica de películas de ITO.	31
Figura 3.5	Arreglo de medición de resistencia de hoja utilizando el método de cuatro puntas [3.1].	31
Figura 3.6	Diagrama esquemático del de funcionamiento de AFM [3.2].	33
Figura 3.7	Representación esquemática de mediciones AFM modo contacto [3.3].	33
Figura 3.8	Diagrama de interacciones de haz de electrones y muestra en un equipo SEM [3.6].	35
Figura 3.9	Estructura de la celda solar hibrida estructura pin [3.7].	35
Figura 3.10	Descripción esquemática del proceso de fabricación de una celda solar hibrida p-i-n.	36
Figura 3.11	Modelo eléctrico para representar estructuras fotovoltaicas p-i-n [3.7].	37
Figura 3.12	Instalación experimental de mediciones de corriente contra voltaje en oscuro e iluminación [3.7].	38
Figura 4.1	Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas con fuente DC (V1) y RF (V2).	41
Figura 4.2	Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas a distintas presiones: 20mTorr (V3), 15mTorr (V4), 10mTorr (V5) y 6mTorr (V6).	42
Figura 4.3	Gráfica de dependencia de $V_d(p)$ para depósitos de películas delgadas de la variación de presión (procesos V3-V6).	42
Figura 4.4	Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas de ITO depositados con fuente RF a distintas presiones con flujos de Ar y Ar+O ₂ .	43
Figura 4.5	Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas en atmosfera parcial de oxígeno para distintas concentraciones de O ₂ : 1.81%(V9), 1%(V19), 0.52%(V11) y 0%(V12).	44
Figura 4.6	Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas de ITO depositadas con fuente RF a distintas concentraciones de oxígeno.	45
Figura 4.7	Gráfica R_s (%O ₂) de procesos V3-V6.	45
Figura 4.8	Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas de ITO depositadas con fuente RF a distinta temperatura.	47
Figura 4.9	Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas a distintas temperaturas: 175°C (V13), 200°C(V14), 225°C(V15), 250°C(V16), 275°C(V17) y 300°C(V18).	47
Figura 4.10	Dependencia espectral de la transmitancia óptica de películas de ITO depositadas en atmósfera libre de oxígeno: sin tratamiento térmico (V12) y con tratamiento térmico (V24).	48

Figura 4.11	Imágenes de películas delgadas de ITO depositadas en atmosfera libre de oxígeno: sin tratamiento térmico (V12) y con tratamiento térmico (V24).	49
Figura 4.12	Imágenes SEM y AFM de muestras V13 en distintos sustratos.	51
Figura 4.13	Imágenes SEM y AFM de muestras V24 en distintos sustratos.	52
Figura 4.14	Imágenes SEM con magnificación 200 000x.	53
Figura 4.15	Curvas J-V para las muestras para los dispositivos híbridos fabricados con películas de ITO comercial (H69), proceso V13 (H73) y proceso V24 (H74).	54

Índice de tablas.

Tabla 2.1	Características de películas de ITO de acuerdo a su método de fabricación.	13
Tabla 3.1	Relación entre R_s y R_{sh} con el comportamiento de la estructura.	37
Tabla 4.1	Parámetros de fabricación de procesos V1 y V2.	40
Tabla 4.2	Resultados de procesos V1 y V2.	40
Tabla 4.3	Parámetros de fabricación de procesos V3-V6.	41
Tabla 4.4	Resultados de procesos V3-V6.	43
Tabla 4.5	Parámetros de fabricación V9-V12.	44
Tabla 4.6	Resultados de procesos V9-V12.	44
Tabla 4.7	Parámetros de fabricación V13-V18.	46
Tabla 4.8	Resultados de procesos V13-V18.	46
Tabla 4.9	Parámetros de fabricación V24.	48
Tabla 4.10	Comparación de características de películas V12 y V24	48
Tabla 4.11	Parámetros de fabricación procesos V13 y V24.	49
Tabla 4.12	Análisis de características morfológicas de procesos V13 y V24.	50
Tabla 4.13	Características de películas de ITO utilizados para fabricación de dispositivos fotovoltaicos híbridos.	54
Tabla 4.14	Parámetros de rendimiento de dispositivos híbridos.	55