

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
Facultad Regional Concepción del Uruguay



INGENIERIA ELECTROMECHANICA

PROYECTO FINAL DE CARRERA
(P F C)

“Deposición, caracterización y actividad electro-catalítica de capas delgadas de ITO fabricadas a ángulo oblicuo por RF Magnetron Sputtering”

Autor: Moreira, Ramiro D.

Proyecto N°: PFC 1906A

Tutor: Dr. Oliva-Ramírez, Manuel
Co Tutor: Dra. Sonia P. Brühl

Año 2020

Dirección de Proyectos:
Ing. Puente, Gustavo
Ing. Aníbal de Carli

Agradecimientos

A mi familia, por su apoyo incondicional y a mis amigos.

A la Facultad Regional Concepción del Uruguay de la Universidad Tecnológica Nacional.

Al Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS) y a todo su equipo, en especial a la Dra. Sonia Brühl y Dra. Eugenia Dalibón que me brindaron su experiencia y apoyo a lo largo del proceso de elaboración de este trabajo. También agradecerles por hacerme conocer el campo de la investigación.

Al programa UTN-DAAD (Universidad Tecnológica Nacional y el Servicio Alemán de Intercambio Académico) por la posibilidad de realizar una beca en Alemania.

Al grupo de investigación Werkstoffe der Elektrotechnik (WET) y a la Technische Universität Ilmenau por la posibilidad de estudiar y formar parte del grupo de investigación, en donde realicé la parte experimental del trabajo. Al Prof. Peter Schaaf por recibirme y permitirme trabajar en su equipo.

A mi tutor Dr. Manuel Oliva-Ramírez por su apoyo incondicional desde el grupo WET de Alemania, él me acompañó y me guio a lo largo de todo el proceso de elaboración de este trabajo.

Resumen

Las capas finas de óxido mixto de indio y estaño (Indium Tin Oxide - ITO) han recibido mucha atención tanto científica como tecnológica debido a su alta transparencia en el espectro visible, alta reflectancia en el rango infrarrojo y baja resistividad eléctrica. Gracias a estas propiedades, las películas ITO se han utilizado ampliamente en dispositivos optoelectrónicos tales como celdas solares, LED's o LCD's. Estas capas también tienen aplicaciones en electrocatálisis, donde la actividad electroquímica se ve modificada por la morfología de la superficie, lográndose mayores reacciones para superficies porosas. La deposición de capas finas a ángulo oblicuo (Oblique Angle Deposition - OAD) permite obtener capas nanoestructuradas de alta porosidad de forma directa, lo que resulta atractivo para las aplicaciones antes nombradas.

En el presente trabajo se utilizó un sistema de pulverización catódica de magnetrón activado por plasma de radiofrecuencias (Radio Frequency Magnetron Sputtering - RF-MS) para la deposición de capas finas de ITO. La deposición se realizó con distintas composiciones de plasma, utilizando una mezcla de gases argón y oxígeno, y se depositó a diferentes ángulos con el fin de obtener varias microestructuras. Se analizó cristalinidad, morfología, transmitancia óptica, reflectancia y propiedades eléctricas de las capas para caracterizar su rendimiento.

Como resultado se lograron capas delgadas cristalinas de espesores 400 nm, 750 nm y 1000 nm para tres grupos de muestras utilizadas en el estudio: "gamma o", "delta o" y "beta i", respectivamente. Las capas presentaron transmitancias superiores al 80% en el visible para las muestras más porosas, y reflectancias de hasta el 40% en la zona de NIR. Las propiedades eléctricas se vieron afectadas por la porosidad, lográndose valores de 18 a 50 Ω/sq para las menos porosas.

Para los test electrocatalíticos se seleccionaron las condiciones de deposición que cumplieran con la mejor relación porosidad/conductividad eléctrica. Para estos experimentos, se fabricó una estructura en forma de "V" denominada "chevron" para cada ángulo. La estructura chevron se integró a un sustrato compuesto de una capa compacta de ITO sobre vidrio y se generó un sistema que actúa como electrodo. Las pruebas que se realizaron sobre los electrodos incluyeron voltametría cíclica y reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno.

Por último, los experimentos electrocatalíticos mostraron que las capas porosas de ITO fabricadas por OAD poseen mayor actividad electrocatalítica que sus homólogas compactas gracias a su porosidad, y, además, se determinó qué condiciones de deposición proporcionan capas con mayor actividad catalítica y con mejor resistencia estructural.

Palabras clave:

Óxido de indio y estaño (ITO), magnetron sputtering, radio frecuencia (RF), deposición a ángulo oblicuo (OAD), propiedades eléctricas, propiedades ópticas, conductores eléctricos transparentes, electrocatálisis.

Abstract

Thin films of mixed indium tin oxide (ITO) have received much scientific and technological attention due to their high transparency in the visible spectrum, high reflectance in the infrared range and low electrical resistivity. Due to these properties, ITO films have been widely used in optoelectronic devices such as solar cells, LED's or LCD's. These films have also applications in electrocatalysis, where the electrochemical activity is modified by the surface morphology, achieving higher reactions for porous surfaces. The deposition of thin layers at oblique angle (Oblique Angle Deposition - OAD) allows to obtain directly nanostructured layers with high porosity, which is attractive for the applications mentioned above.

In this work, a magnetron sputtering system activated by radio frequency plasma (RF-MS) was used for the deposition of thin ITO films. The deposition was performed with different plasma compositions, using a mixture of argon and oxygen gases, and the films were deposited at different angles in order to obtain different microstructures. Crystallinity, morphology, optical transmittance, reflectance and electrical properties of the layers were analyzed in order to characterize the film performance.

As a result, thin crystalline films were obtained, with thicknesses of 400 nm, 750 nm and 1000 nm for the three groups of samples used in this study: "gamma o", "delta o" and "beta i", respectively. The most porous layers presented transmittances higher than 80 % in the visible region and reflectance up to 40 % in the NIR zone. The electrical properties were affected by the porosity, achieving values from 18 to 50 Ω/sq for the less porous ones.

For the electrocatalytic tests, the deposition conditions which met the best porosity/electrical conductivity ratio were selected. For these experiments, a V-shaped structure called "chevron" was developed for each angle. The chevron structure was integrated into a substrate composed of a compact ITO layer over a glass, building a system that acts as an electrode. The tests performed on the electrodes included cyclic voltammetry, and hydrogen and oxygen evolution reactions.

Finally, the electrocatalytic experiments showed that the porous ITO films manufactured by OAD have higher electrocatalytic activity than their compact counterparts, due to their porosity. Furthermore, the deposition conditions that provided films with a larger catalytic activity in combination with a better structural resistance were determined.

Keywords:

Indium tin oxide (ITO), magnetron sputtering, radio frequency (RF), oblique angle deposition (OAD), electrical properties, optical properties, transparent electrical conductors, electrocatalysis.

Contenido

1. Capítulo 1: Introducción	8
1.1.Motivación e importancia del problema	8
1.2.Objetivos	9
1.3.Alcances.....	9
1.4.Metodología general	9
1.5.Marco institucional.....	9
1.6.Layout del proyecto.....	10
2. Capítulo 2: Marco teórico de referencia y estado del arte	11
2.1.Electrocatalisis	11
2.2.Óxidos conductores transparentes.....	12
2.2.1. Óxido de indio y estaño (ITO)	14
2.3.Physical Vapor Deposition (PVD) – Sputtering.....	15
2.3.1. Introducción a PVD	15
2.3.2. ¿Qué es el Magnetron Sputtering (MS)?	15
2.3.3. ¿Por qué usar Magnetron sputtering?	18
2.4.Deposición a ángulo oblicuo.....	19
3. Capítulo 3: Metodología	22
3.1.Fabricación de las capas de ITO por OAD	22
3.1.1. El equipo LA440 Magnetron Sputtering	22
3.1.2. Configuración de la deposición.....	25
3.1.3. Parámetros de la deposición	26
3.1.4. Sustratos.....	27
3.2.Técnicas de caracterización	27
3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	27
3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	29
3.2.3. Espectrofotometría (UV-Vis-NIR).....	31
3.2.4. Propiedades eléctricas por el método de las cuatro puntas.....	34
3.2.5. Tests electrocatalíticos	35
4. Capítulo 4: Resultados y discusión.....	37
4.1.Microestructura de las capas.....	37
4.2.Composición química y estructura cristalina de las películas	41
4.3.Propiedades eléctricas de las capas	44
4.4.Propiedades ópticas de las capas	46
4.4.1. Transmitancia T%.....	46
4.4.2. Reflectancia R%	50
4.4.3. Simulaciones y cálculos de porosidad de las capas.....	51
4.5.Actividad electrocatalítica	53

4.5.1. Voltametría cíclica	54
4.5.2. Voltametría de barrido lineal.....	55
5. Capítulo 5: Conclusiones.....	58
5.1.Síntesis de resultados	58
5.2.Conclusiones.....	59
5.4.Perspectivas futuras	60
6. Referencias	62
7. Anexo	65

1. Capítulo 1: Introducción

En este capítulo se plantea la problemática abordada en este proyecto final de carrera, los objetivos, alcances, metodología general, marco institucional y por último un layout del proyecto.

1.1. Motivación e importancia del problema

La electroquímica es el campo de la fisicoquímica donde la electricidad participa en una reacción química como parte de los reactivos o productos. Estas reacciones ocurren en una celda electroquímica, la que consiste en dos electrodos hechos de materiales conductores, separados por un medio llamado electrolito, donde los iones pueden moverse libremente. Los materiales electrocatalíticos influyen en la velocidad de una reacción electroquímica que se produce en la superficie de un electrodo, específicamente en la interfaz electrodo-electrolito. Por lo tanto, encontrar un electrodo de alta superficie puede reducir eficientemente el sobrepotencial requerido para conducir una reacción electroquímica específica, y lograrlo de manera rápida y efectiva es uno de los retos en la ciencia de los materiales.

Hoy en día, la actividad electrocatalítica de un material puede mejorarse de varias formas, entre ellas, una de las más populares es aumentar la superficie del electrodo, de manera que el área electroquímicamente activa sea sustancialmente mayor que el área geométrica del electrodo. Este hecho abre muchas oportunidades para los métodos de fabricación de nanomateriales, que desempeñan un papel clave en el desarrollo de nuevos materiales electroquímicos. Por esta razón, las capas delgadas y altamente porosas de materiales conductores son interfaces electrolíticas muy atractivas. Además, las películas delgadas porosas pueden actuar como “host” de nanopartículas en el sistema, lo que también mejora la actividad electrocatalítica de la interfaz.

Las capas finas de óxido de indio y estaño (Indium Tin Oxide - ITO) han ganado mucha atención debido a su alta transparencia en el espectro visible, alta reflectancia en el rango infrarrojo y baja resistividad eléctrica [1]. Debido a estas propiedades, las películas ITO han sido ampliamente utilizadas en dispositivos optoelectrónicos tales como celdas solares, LED's, LCD's. Además de estas, en los últimos años el ITO ha ganado interés como electrodo para aplicaciones electrocatalíticas [2,3].

Se han empleado varios métodos para la deposición de ITO, tales como la evaporación por cañón de electrones, la deposición química en fase vapor, procesos sol-gel, la pirólisis por pulverización y las técnicas de pulverización física como el Magnetron Sputtering (MS) [4–8]. Estas últimas presentan un mayor interés tecnológico debido a su escalabilidad y reproducibilidad, y los sistemas para la producción en línea ya están bien establecidos en la industria. Además, durante muchos años el ITO se ha fabricado por diferentes técnicas sobre sustratos a alta temperatura (>300°C) [9]. Sin embargo, la obtención de capas finas de ITO de alta calidad a baja temperatura del sustrato es muy importante para evitar tratamientos posteriores en la producción industrial, lo que conlleva a menores gastos productivos.

La deposición en ángulo oblicuo (Oblique Angle Deposition - OAD) es una herramienta bien establecida y valiosa para la fabricación de capas delgadas porosas. Esta configuración es controlada por un efecto de sombra y produce películas delgadas esculturales en forma de nano columnas inclinadas, lo que resulta interesante para aplicaciones electrocatalíticas debido a la alta porosidad y superficie específica del conjunto. Sin embargo, esta técnica presenta una desventaja en cuanto a la homogeneidad en el espesor de las capas, debido a que el posicionamiento a ángulo oblicuo del sustrato con respecto al flujo de material incidente provoca que llegue más material a unas zonas que a otras.

Existen muchos estudios que exploran la composición y las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas de ITO preparadas por diferentes métodos de deposición. Sin embargo, estas propiedades junto con su comportamiento electrocatalítico aún no han sido reportados para películas delgadas porosas de ITO preparadas por RF-MS.

1.2. Objetivos

Los objetivos del presente proyecto final de carrera son:

- La fabricación de capas delgadas de ITO con alta porosidad mediante RF-MS en configuración OAD sin calentamiento de los sustratos.
- La caracterización morfológica de las capas incluyendo su composición química.
- La comprobación/medida de las propiedades eléctricas y ópticas.
- La evaluación del comportamiento electrocatalítico de estas películas porosas y su comparación con ITO compacto comercial.

1.3. Alcances

El presente proyecto final de carrera tiene los siguientes alcances:

- Determinar los parámetros y configuración de deposición óptimos para la fabricación de capas delgadas, porosas y conductoras eléctricas de ITO, es decir, composición del plasma, tasa de deposición y configuración geométrica.
 - Caracterizar óptica y eléctricamente las películas delgadas de ITO fabricadas.
 - Evaluar la actividad electrocatalítica del ITO poroso.
- No queda contemplado la escalabilidad del proceso a nivel industrial.

1.4. Metodología general

En primer lugar, se realizó una revisión bibliográfica sobre la deposición de capas finas de ITO mediante Magnetron Sputtering con el fin de determinar los parámetros preliminares a utilizar, así como también la configuración OAD de la deposición y las técnicas de caracterización adecuadas para describir las propiedades de estas capas.

Los sustratos utilizados fueron de silicio (Si), sílice fundida (SiO_2) y vidrio recubierto con una capa delgada de ITO compacto. Durante la deposición los sustratos se dispusieron perpendicularmente a la fuente de ITO (target) soportados en ángulos de aluminio fabricados para lograr la configuración OAD.

La deposición de las películas se realizó sin calentamiento intencional de los sustratos, con distintas composiciones de plasma y a diferentes presiones. Además, las muestras se colocaron en varias posiciones en el porta muestras para obtener diferentes ángulos oblicuos de deposición.

Una vez fabricadas, se estudió la morfología, composición química, estructura cristalina, propiedades ópticas y eléctricas de las capas finas. Conjuntamente, se testeó la actividad electrocatalítica de las capas.

Por último, se realizó un análisis de resultados y evaluación crítica de los mismos.

1.5. Marco institucional

El presente trabajo se desarrolló en dos partes, la primera fue el trabajo experimental realizado en Alemania, debido a la participación como becario en el grupo de investigación en Materiales de Ingeniería Eléctrica, Instituto de Ingeniería de Materiales e Instituto de Micro y Nanotecnologías Macronano®, en la Universidad Técnica de Ilmenau. En estos institutos se encuentran todos los equipos utilizados en el trabajo de investigación. La participación en el grupo de investigación formó parte de una beca por un semestre, financiada por el Servicio Alemán de Intercambio Académico (Deutscher Akademischer Austauschdienst, DAAD) y de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN), siendo ésta una excelente oportunidad para adquirir experiencia en el campo de la investigación. Además, la posibilidad de manipular los equipos para realizar las deposiciones y caracterización de las películas delgadas. La segunda parte consistió en el análisis de los resultados y la redacción de este proyecto final de carrera, realizado en Argentina en el Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS) de la Facultad Regional Concepción del Uruguay de la UTN.

1.6. Layout del proyecto

El proyecto se redactó siguiendo la estructura utilizada para la escritura de trabajos científicos, compuesto por capítulos: con una introducción, un marco teórico de referencia y estado del arte, metodología, resultados y discusión, para finalizar con una conclusión.

El primer capítulo es la *introducción*, en donde se presenta el tema, luego se enumeran los objetivos, alcances y la metodología general. El siguiente es el *marco teórico de referencia y estado del arte*, el cual resume la teoría utilizada para el estudio y comprensión de los temas principales en los cuales se basa este proyecto, asimismo se exponen los conocimientos actuales sobre el tema. A continuación, en el capítulo de *metodología*, se describe la fabricación de las películas delgadas de ITO, las técnicas de caracterización y los ensayos realizados para el estudio de éstas. En los *resultados y discusión* se analizan los resultados en base a la caracterización de las películas y los experimentos realizados. Por otro lado, se busca también relacionar estos resultados con los rasgos característicos de estas capas. En el último capítulo, la *conclusión* expone un análisis crítico de los resultados y las futuras perspectivas del proyecto.

Por último, se encuentran las referencias bibliográficas y publicaciones científicas utilizadas, así como también el poster que se presentó en el 7mo encuentro de Jóvenes Investigadores en ciencia y tecnología de los Materiales JIM 2019, el cual recibió el premio al mejor poster para la categoría *fin de carrera de grado*.

2. Capítulo 2: Marco teórico de referencia y estado del arte

En este capítulo se describen los conceptos teóricos principales que fueron utilizados para el desarrollo de esta tesis, como la electrocatálisis, las capas finas de ITO y su fabricación.

2.1. Electrocatálisis

En la electroquímica ocurren reacciones químicas en donde interviene la electricidad, electrodos y un electrolito; y, la velocidad de estas reacciones puede modificarse por medio de materiales electrocatalíticos. La electrocatálisis estudia la cinética de una reacción en función de parámetros como potencial aplicado al electrodo, concentración, y temperatura. Cuando se coloca una superficie sólida en un electrolito, se forma espontáneamente una doble capa eléctrica en la interfase, lo que puede afectar a los aspectos físicos de la electroquímica [10,11]. Esta doble capa eléctrica, llamada “Stern Layer”, consiste en moléculas de disolvente e iones adsorbidos en la superficie del electrodo [10]. Más allá de esta capa, se encuentra la capa difusa, que se extiende hasta la mayor parte del electrolito y está formada por iones disueltos que interactúan débilmente con la superficie del electrodo.

El objetivo principal de la electrocatálisis es explicar el efecto del material del electrodo sobre la cinética de la reacción, con el propósito de encontrar una mayor velocidad de la reacción y así, minimizar las pérdidas de potencial resultantes de la polarización del electrodo. Hoy en día, la ciencia de los materiales se encarga del estudio de la modificación de la superficie del electrodo con el fin de aumentar la velocidad de la reacción electroquímica, ya sea aumentando el área electrocatalítica, encontrando el material adecuado o una combinación de ambas.

Estas reacciones ocurren en una celda electroquímica (Figura 2.1), que consta de tres electrodos hechos de materiales conductores: el electrodo de trabajo “WE” (de las siglas Working Electrode), el electrodo de referencia “RE” y el contra electrodo “CE”, separados por un medio electrolítico, donde los iones pueden moverse libremente. Esta celda se conecta a un potencióstato que aplica un potencial en función del tiempo entre el CE y WE, mide el potencial entre el WE y el RE y mide también la corriente que fluye entre los dos primeros. A partir de la recolección y análisis de estos datos, se puede caracterizar la reacción electrocatalítica y determinar la actuación de los electrodos.

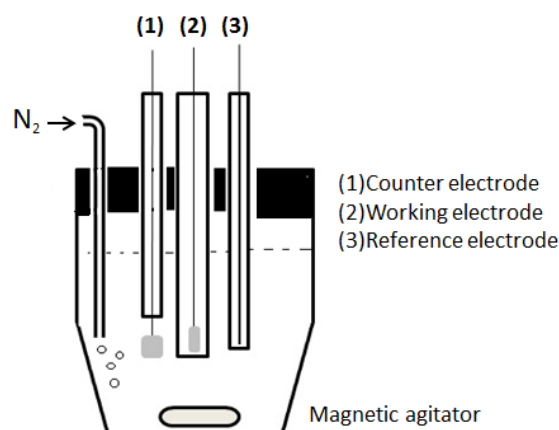


Figura 2.1: Arreglo de celda electroquímica. Extraído de la referencia [12]

La electrocatálisis ofrece muchas oportunidades para el campo de la nanotecnología debido a que se pueden fabricar estructuras en la nano escala que resultan muy atractivas, y en los últimos años han despertado el interés de muchos investigadores, tanto por sus técnicas de fabricación como por su caracterización. Estas estructuras y sus métodos de fabricación permiten confeccionar superficies casi a medida como es el caso de un electrodo con una superficie electrocatalítica mucho mayor que su

área geométrica, como se puede observar en la Figura 2.2. De este modo, para aplicaciones electrocatalíticas, el electrodo (b) tendrá una actividad superior debido a que presenta mayor área en contacto con el electrolito.

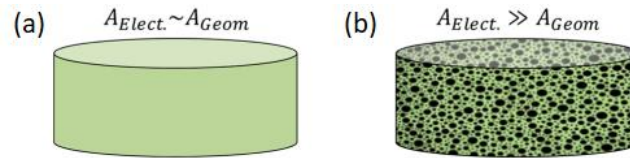


Figura 2.2: (a) superficie de un electrodo convencional, (b) superficie de electrodo nanoestructurado. Extraído de la referencia [13].

2.2. Óxidos conductores transparentes

Los óxidos conductores transparentes (llamados TCO “Transparent Conductive Oxides”), son usados actualmente en un amplio rango de aplicaciones, como, por ejemplo: ventanas de baja emisión, contactos transparentes en celdas solares, displays planos, LCD, OLED, pantallas táctiles, etc.

Estos materiales muestran una alta transmisión de la luz en el espectro visible y exhiben una baja resistividad eléctrica. Los TCO son muy comunes hoy en día porque combinan dos propiedades que en la mayoría de los materiales son incompatibles [14]. Los materiales transparentes son mayormente aislantes eléctricos, como es el caso de los vidrios. Por otro lado, los materiales conductores eléctricos presentan color metálico o un color oscuro. Por lo tanto, para obtener este tipo de material es necesario transformar un aislador transparente en un semiconductor con alta conductividad eléctrica, sin producir cambios en su coloración.

Para una mejor comprensión de las propiedades de este material transparente conductor, es de gran ayuda revisar la conducción eléctrica de los materiales. Atendiendo a su *conductividad eléctrica*, la cual es intrínseca para cada material, podemos clasificar los materiales en metales, semiconductores y aisladores. La Figura 2.3 muestra la conductividad eléctrica de algunos materiales y en ella los TCOs, que son por definición: *semiconductores de óxidos transparentes dopados* y se ubican entre los metales y los semiconductores.

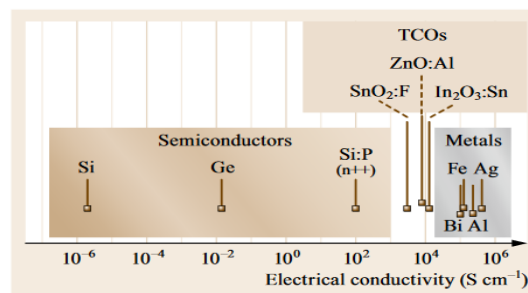


Figura 2.3: Conductividad eléctrica de distintos materiales. Extraído de la referencia [14].

Las magnitudes que nos permiten entender la conductividad eléctrica (σ) de los materiales y a clasificarlos son: la *concentración de portadores de carga* (n) y la *movilidad de los portadores* (μ), que según el modelo clásico se relacionan según la expresión: $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$, donde “e” es la carga del electrón. La Tabla 1 presenta los valores de estas magnitudes para materiales representativos de cada categoría.

Tabla 1: Propiedades eléctricas de distintos materiales. Extraído de la referencia [14].

Materials	σ^a (S cm ⁻¹)	n^b (cm ⁻³)	μ^c (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Ag	6.80×10^5	5.76×10^{22}	72
Si:P n	10^{-2}	10^{14}	1500
Si:P n++	10^2	10^{19}	100
ITO	10^4	$10^{20} - 10^{21}$	20–80

^a Conductivity, ^b Carrier concentration, ^c Mobility

Como ejemplo de metal, la Plata tiene una concentración de portadores muy alta y presenta una alta conductividad eléctrica, aunque su movilidad es pequeña. El Silicio, que es semiconductor, tiene una concentración de portadores mucho menor que la Plata, pero es conductor eléctrico (aunque mucho peor que la plata) gracias a su alta movilidad. Como TCO, el ITO muestra una conductividad casi en el rango de la Plata gracias a que presenta una movilidad similar y una concentración de portadores solo 1 orden de magnitud menor.

Por otro lado, se puede interpretar por qué los materiales TCOs son transparentes analizando sus espectros de transmitancia. Los Óxidos tienen una transparencia de aproximadamente 75% en el rango de longitud de onda de 0.3 μm a 10 μm , por ende, en el rango visible son prácticamente transparentes. La Figura 2.4 ilustra el espectro de transmitancia de un cristal simple de Óxido, en donde se pueden observar los dos límites de su transparencia. En la zona de longitudes de onda cortas (Ultravioleta) tenemos un límite de absorción que depende de la transición de la banda de valencia a la banda de conducción. En cambio, en la zona de longitudes de onda largas (Infrarrojos) el borde de absorción es controlado por la vibración de la red cristalina [14].

Esta propiedad de ser transparente puede ser explicada a partir de la *oscilación de plasma* (en inglés “plasma oscillation”), que es la frecuencia a la cual los portadores de carga de un material resultan excitados por una onda electromagnética. En los conductores, la luz es capaz de excitar los portadores de carga, provocando la “plasma oscillation” y, por lo tanto, la reflexión de ésta. En cambio, para los TCOs (que tienen una concentración de carga menor), esta excitación ocurre para frecuencias más bajas, logrando transparencia en el espectro visible [14].

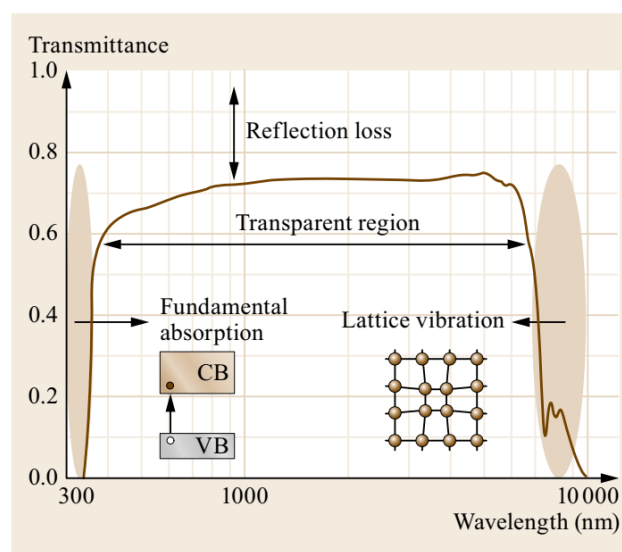


Figura 2.4: Espectro de transmitancia de un Óxido. Extraído de la referencia [14].

La Figura 2.5 compara los espectros de reflectancia del ITO con un metal como el aluminio. La frecuencia de plasma para el Aluminio se encuentra ubicada a una longitud de onda más corta (mayor

frecuencia) que el ITO, en el ultravioleta, y esta es la razón por la cual los metales tienen brillo. En contraste, el ITO tiene una concentración de portadores un orden de magnitud menor que el Al, por lo que su frecuencia de plasma se ve desplazada a mayores longitudes de onda cayendo en la zona del infrarrojo y resultando transparente en el espectro visible.

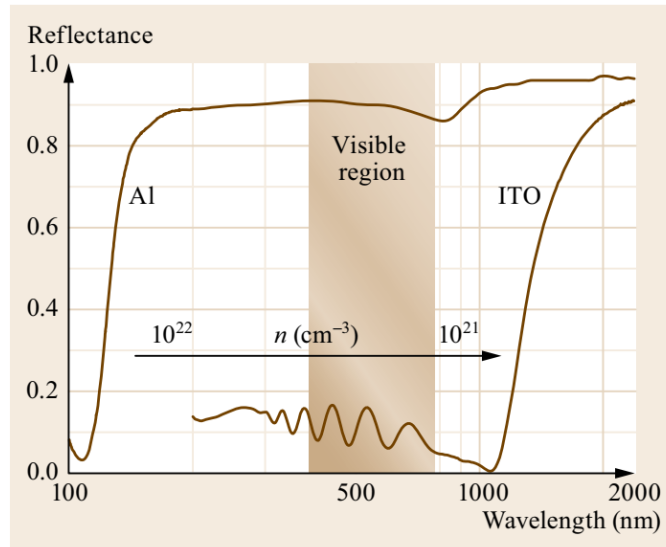


Figura 2.5: Espectro de reflectancia del Aluminio y del ITO. Extraído de la referencia [14].

2.2.1. Óxido de indio y estaño (ITO)

El ITO es una composición ternaria de indio (In), estaño (Sn) y oxígeno (O), y es uno de los óxidos conductores transparentes (TCO) más importantes. Se encuentra normalmente como una composición saturada de oxígeno con una formulación de aproximadamente 74% In, 18% O y 8% Sn en peso. Su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo tipo bixbyíta, perteneciente al óxido de indio (In_2O_3), en donde se produce un dopaje por sustitución con estaño (Sn), el cual reemplaza los átomos de In^{3+} . La Figura 2.6 muestra los sitios de dopaje de estaño (Sn) en una red de óxido de indio (In_2O_3) [15]. El átomo de Sn ocupa un sitio intersticial y contribuye con un electrón a la concertación del portador, convirtiendo el óxido de indio dopado en ITO.

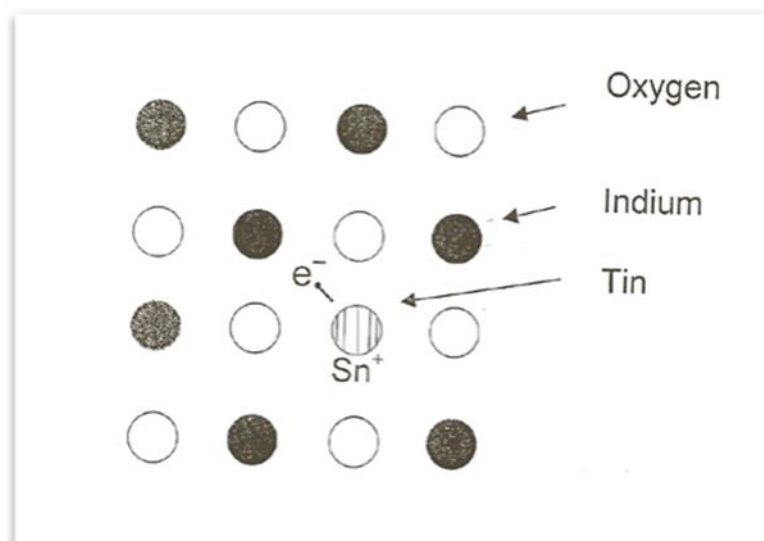


Figura 2.6: Sitios de dopaje de Sn en una red de In_2O_3 . Extraído de la referencia [15].

El ITO es transparente cuando se presenta como capas delgadas, mientras que a tamaños macroscópicos tiene una coloración de amarillento a gris. Otra particularidad es que en el espectro infrarrojos se comporta como un espejo metálico. Debido a su composición variable el ITO tiene un punto de fusión entre 1500 y 1900 °C, y una densidad aproximada 7100 kg/m³ a 20 °C.

Las capas finas ITO han ganado mucha atención debido a su alta transparencia en el espectro visible, alta reflectancia en el rango infrarrojo y baja resistividad eléctrica [1]. En la literatura se han reportado resistividades de $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ y transmitancias superiores al 90% [16]. Es por estas propiedades, que las películas ITO han sido y son ampliamente utilizadas en dispositivos optoelectrónicos tales como celdas solares, LED's, LCD's. Sin embargo, se busca hoy en día, encontrar nuevas aplicaciones para estas capas.

Las propiedades atractivas de estas películas de ITO dependen fuertemente de parámetros de fabricación como la velocidad de la deposición, la composición de la atmósfera durante su crecimiento, la temperatura del sustrato y el tratamiento térmico posterior. Es por lo antedicho, que, en cualquier capa delgada de material transparente y conductor, un compromiso entre conductividad y transparencia debe encontrarse, ya que incrementando el espesor de la capa se obtiene una mayor conductividad eléctrica, pero se pierde consecuentemente transparencia.

Se han empleado muchos métodos para la deposición de películas delgadas de ITO, sin embargo, la Deposición Física en fase Vapor (Physical Vapor Deposition, PVD) por Magnetron Sputtering toma mucha importancia debido a su bajo calentamiento del sustrato, reproducibilidad y escalabilidad industrial. Por esta razón, en este trabajo se utilizó el método de MS por radiofrecuencias para la fabricación de las capas delgadas de ITO.

2.3. Physical Vapor Deposition (PVD) – Sputtering

2.3.1. Introducción a PVD

La pulverización de materiales, que comenzó como una curiosidad científica, se utiliza cada vez más para producir recubrimientos finos. El Magnetron Sputtering, en particular, muestra cómo la aplicación de principios físicos simples ha llevado a una tecnología comercial exitosa.

Existen varios métodos de deposición física en fase vapor para producir recubrimientos en un ambiente de vacío y estos pueden ser separados en dos grupos principales: i) los que utilizan técnicas de evaporación térmica, en las que el material se calienta en vacío hasta que su presión de vapor es superior a la presión ambiente, y ii) los que utilizan métodos de pulverización iónica, en los que los iones de alta energía golpean un sólido y desprenden átomos de la superficie. Las técnicas de pulverización iónica incluyen pulverización de diodos, pulverización de haz de iones y Magnetron Sputtering. Nos centraremos específicamente en las técnicas de pulverización catódica en las que los iones se derivan de un plasma de un gas a baja presión entre dos electrodos.

Una variante mejorada de la pulverización de diodos, se conoce como Magnetron Sputtering y consiste en controlar el flujo de iones magnéticamente. La pulverización por MS es una técnica de recubrimiento al vacío de alta velocidad utilizada para depositar metales, aleaciones, óxidos y compuestos de una amplia gama de materiales con espesores de hasta aproximadamente 5 μm (pico metros). Exhibe varias ventajas importantes sobre otras técnicas de recubrimiento al vacío, como una alta tasa de deposición y bajo calentamiento del sustrato, entre otras. Lo antedicho, ha llevado al desarrollo de varias aplicaciones comerciales que van desde la fabricación de microelectrónica hasta los recubrimientos decorativos simples.

2.3.2. ¿Qué es el Magnetron Sputtering (MS)?

El Sputtering (o pulverización) es el proceso por el cual los átomos o moléculas de un material son expulsados de un blanco (o comúnmente llamado target) debido al bombardeo de partículas con alta energía. Más significativamente, el bombardeo catódico es el proceso en el que el bombardeo es por iones positivos derivados de una descarga eléctrica en un gas.

El proceso de sputtering comienza cuando en una cámara de vacío que contiene un gas inerte - generalmente argón - se aplica una carga negativa a un material (target) haciendo que el plasma se encienda. De este target saldrá un flujo de material que se depositará en la cámara y en los sustratos convenientemente situados.

Los electrones libres fluyen en el ambiente del plasma desde el sustrato al target cargado negativamente y chocan con la capa electrónica externa de los átomos de gas argón presente en la cámara. Este choque desprende electrones de los átomos del gas inerte, los cuales se convierten en iones cargados positivamente. Los iones son atraídos al target (cargado negativamente) a una velocidad muy alta que "desprende" partículas de tamaño atómico del material del target. Estas partículas atraviesan la cámara de deposición y se depositan como una fina película de material en la superficie del sustrato a recubrir. La Figura 2.7 exhibe una cámara de deposición, en la cual se observa un plasma de argón encendido, en donde los iones de argón chocan con el target y desprenden átomos que se dirigen al sustrato.

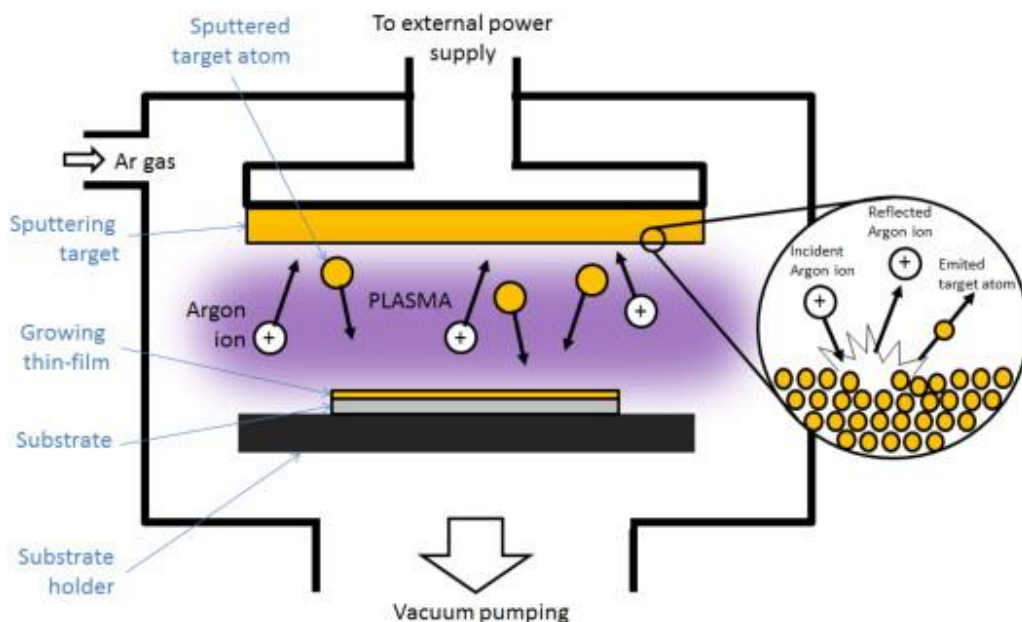


Figura 2.7: Esquema de deposición por Sputtering. Extraído de la referencia [17].

El sputtering sólo tiene lugar cuando la energía cinética de las partículas de bombardeo es extremadamente alta, muy superior a las energías térmicas convencionales ($\gg 1$ eV). Esto puede permitir una deposición de película delgada mucho más pura y precisa a nivel atómico de lo que se puede lograr mediante la fusión de un material fuente con energías térmicas convencionales.

Lo que sucede a escala atómica en el sputtering puede verse en la ampliación de la Figura 2.7 y es explicado más detalladamente a continuación. El evento que ocurre es una colisión atómica en cascada (Figura 2.8) en la que el ion incidente expulsa los átomos de sus sitios de equilibrio en la superficie del target, causando así que estos átomos se muevan a través del material, sufran colisiones adicionales, y eventualmente causen la eyección de átomos a través de la superficie de éste [18].

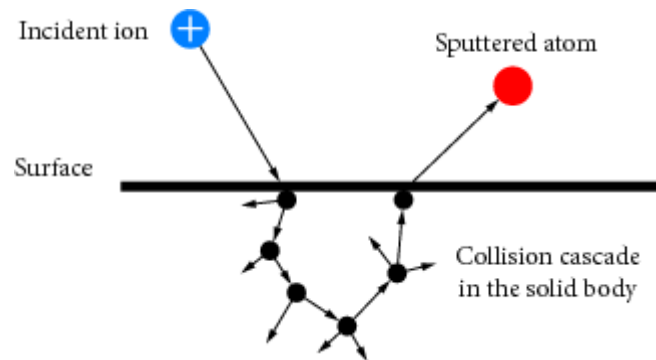


Figura 2.8: Colisión en cascada para el sputtering. Extraído de la referencia [18].

Esta colisión en cascada depende de la energía de las partículas incidentes. Todos estos procesos requieren una descarga de plasma para funcionar, el cual puede ser generado por una fuente de corriente directa (en inglés Direct Current, DC) o por radio frecuencias (en inglés Radio Frequency, RF). A su vez, se pueden utilizar cámaras de deposición con imanes permanentes para lograr una colisión concentrada de los iones en la superficie del target.

El MS es básicamente un sputtering asistido magnéticamente, el cual aplica un campo magnético de forma especial para dirigir el bombardeo iónico a un target. Al igual que en las disposiciones de sputtering normal, el cátodo tiene un polo negativo y el sustrato un polo positivo, por lo que entre ellos hay un campo eléctrico perpendicular a la superficie del blanco. Un imán permanente debajo del target crea líneas de flujo magnético perpendiculares a este campo eléctrico y paralelas a la superficie del target. El campo magnético concentra e intensifica el plasma en el espacio inmediatamente por encima del target como resultado de la captura de electrones cerca de la superficie del target. El efecto del magnetron da como resultado un mayor bombardeo iónico y mayores velocidades de pulverización para descargas tanto de DC como de RF. En general, una descarga de magnetron es mucho más eficiente, ya sea con excitación de DC o de RF, que una que no utilice atrapamiento magnético (también llamado “trapping” en inglés).

¿Cómo funciona este “trapping” magnético? La respuesta es que hay una desviación de los electrones en la dirección:

$$\vec{E} \times \vec{B}$$

lo cual es el producto cruz entre el campo eléctrico y el campo magnético. Entonces, se produce el efecto “Hall” como se observa en la Figura 2.9 (a), y éste da lugar a un movimiento cicloidal como se observa en la Figura 2.9 (c). De esta manera, en estos sistemas de sputtering existe un confinamiento muy efectivo de electrones a unos pocos milímetros cerca del target. La Figura 2.9 (b) muestra una de las configuraciones típicas de MS de target circular.

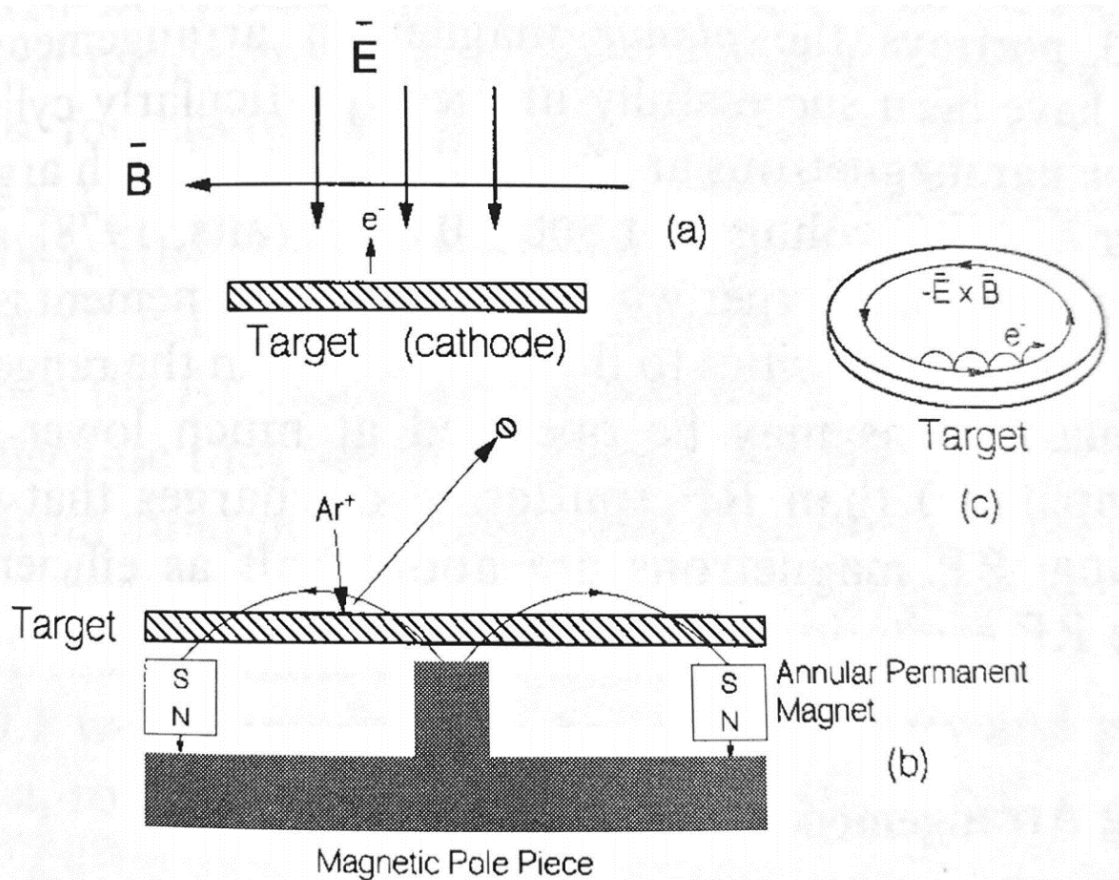


Figura 2.9: Esquema de funcionamiento del magnetron sputtering. Extraído de la referencia [19].

2.3.2.1. Magnetron Sputtering por DC y RF

En las aplicaciones más simples, el MS se utiliza para depositar materiales metálicos por pulverización de DC. Este proceso es más económico que el RF debido a que las fuentes de alimentación de DC son más fáciles de fabricar. En la pulverización de DC, los electrones que son expulsados del cátodo son acelerados lejos del mismo y no son usados eficientemente para mantener la descarga. Por lo tanto, mediante la aplicación adecuada de un campo magnético, los electrones pueden ser desviados para permanecer cerca de la superficie del objetivo y, mediante una disposición apropiada de los imanes, los electrones pueden hacer que circulen por un camino cerrado en la superficie del blanco. Este alto flujo de electrones crea un plasma de alta densidad del cual se pueden extraer iones para bombardear el material del blanco. La principal ventaja de la configuración de MS es que se puede formar un plasma denso cerca del cátodo a bajas presiones, de modo que los iones pueden acelerarse desde el plasma al cátodo sin pérdida de energía debido a colisiones físicas y de intercambio de carga.

Los magnetrones de DC no funcionarán si se utiliza un blanco aislante, porque no puede fluir corriente a través de él. La solución a este problema es utilizar una corriente alterna a alta frecuencia. El sputtering por excitación de RF fue desarrollado para permitir el sputtering de materiales dieléctricos y tiene la doble ventaja de que también se puede utilizar para la deposición de metales. Las fuentes de RF son por lo general de 13.56 MHz, que es un valor establecido para estas aplicaciones [20].

2.3.3. ¿Por qué usar Magnetron sputtering?

La pulverización por MS ha surgido para complementar otras técnicas de recubrimiento en vacío, como la evaporación térmica y la evaporación por haz de electrones, que presentan ciertas

desventajas. Por ejemplo, las aleaciones y los metales refractarios causan problemas debido a las diferencias en las presiones de vapor de los constituyentes de las aleaciones y sus altos puntos de fusión (la necesidad de utilizar fuentes muy calientes, afectando así a los sustratos recubiertos). Además, los compuestos pueden disociarse en sus constituyentes químicos a las bajas presiones de evaporación utilizadas. La pulverización por MS supera estos problemas y ofrece muchas otras ventajas:

- ✓ altas tasas de deposición.
- ✓ posibilidad de depositar fácilmente cualquier metal, aleación o compuesto.
- ✓ películas de alta pureza.
- ✓ adhesión extremadamente alta de las películas a los sustratos.
- ✓ capacidad de recubrir sustratos sensibles a la temperatura.
- ✓ fácil de automatizar.
- ✓ excelente uniformidad en sustratos de gran superficie, por ejemplo, vidrio arquitectónico.

2.4. Deposición a ángulo oblicuo

La deposición a ángulo oblicuo, más conocida en inglés como Oblique Angle Deposition (OAD), se refiere a una configuración de deposición en la que el flujo de material llega a la superficie del sustrato formando ángulo oblicuo. En esta configuración, la posición del sustrato puede ser modificada a elección con el fin de lograr estructuras columnares sofisticadas, como se observa en la Figura 2.10.

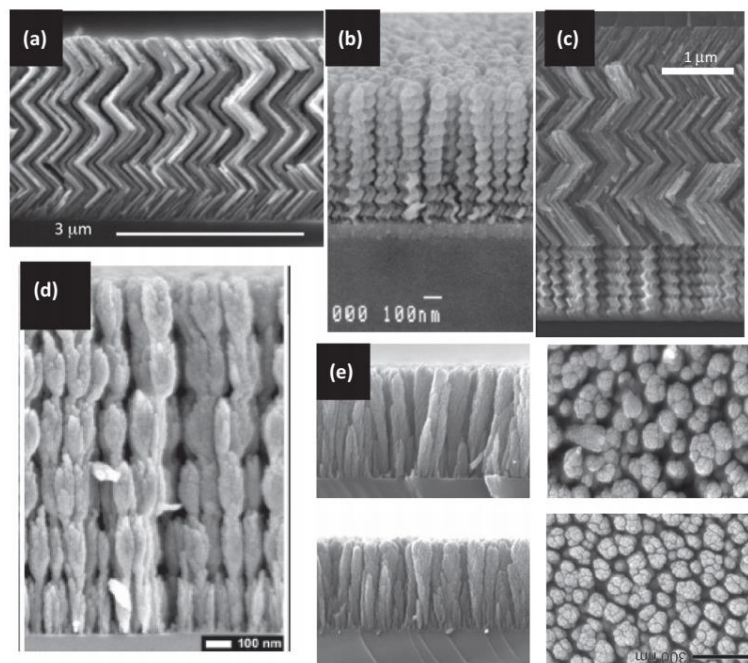


Figura 2.10: Imágenes SEM de capas delgadas de TiO_2 obtenidas por OAD mediante movimiento azimutal de los sustratos durante la deposición. Extraído de la referencia [21].

Este tipo de estructuras tienen una multitud de aplicaciones ya estudiadas y algunas bajo investigación, que incluyen:

- dispositivos ópticamente activos o pasivos, que utilizan una gran diversidad de materiales, generando un sistema que permite polarizar la luz.
- dispositivos para sensores (de presión, resonancia óptica, humedad, etc.).
- dispositivos energéticos (super capacitores, micro baterías, celdas de combustible, conversión de energía solar).

Durante una deposición convencional, el flujo de material llega al sustrato perpendicularmente y se depositan formando una capa sólida y compacta. En la configuración OAD los sustratos se encuentran inclinados formando un ángulo oblicuo con respecto al flujo de material incidente. De esta forma, cuando las partículas llegan y se condensan en la superficie se forman núcleos microscópicos. Durante el subsecuente crecimiento de la capa, un “efecto de sombra” (en inglés, shadowing effect) previene que las partículas incidentes se condensen detrás de estos núcleos, causando así el crecimiento de las películas en forma de columnas inclinadas en la dirección del flujo de material. La Figura 2.11 (a) muestra el inicio de la formación aleatoria de los núcleos microscópicos, para un ángulo “ α ” de incidencia de las partículas. En (b) se muestra el crecimiento de los núcleos, produciendo el efecto sombra y (c) exhibe la evolución del crecimiento columnar. La Figura 2.11 (d) ilustra el crecimiento columnar a ángulo oblicuo, en donde se observan que pequeñas columnas se extinguen debido al crecimiento competitivo que se produce por el efecto de sombra de sus columnas vecinas.

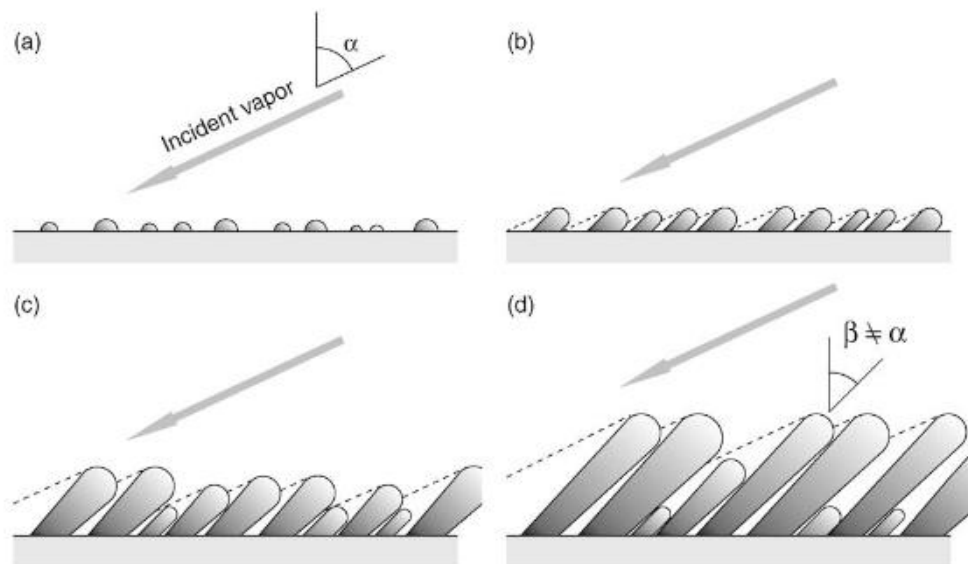


Figura 2.11: Vista esquemática del crecimiento de una capa por OAD. Extraído de la referencia [22].

En la dirección perpendicular al flujo de material (eje que iría hacia adentro en el plano de la figura 2.11), este efecto de sombra no ocurre, por lo que las columnas se “apilan” en esa dirección. Este apilamiento se conoce como “bundling effect” y suele acompañar al efecto de sombreado. El “bundling” da lugar a una anisotropía estructural que se traduce en anisotropía en las propiedades físicas de la capas como pueden ser la conductividad eléctrica y la birrefringencia óptica [23,24]. Además, las capas fabricadas mediante OAD presentan un gradiente de espesor debido a que una parte del sustrato se encuentra más cerca de la fuente y por tanto recibe más material. Mediante la orientación del sustrato respecto al flujo de material se puede sintonizar el efecto de sombreado y el apilamiento para dar lugar a capas nanoestructuradas como las presentadas en la Figura 2.10.

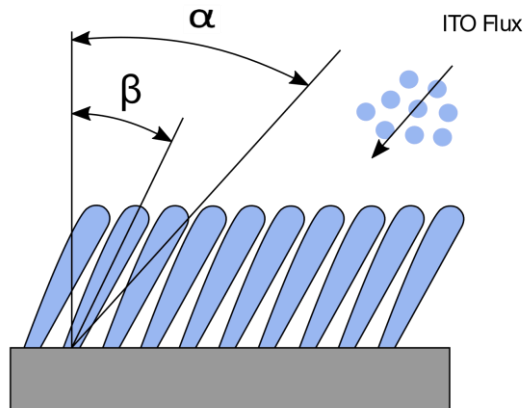


Figura 2.12: Vista conceptual de la técnica OAD, en donde se pueden observar los ángulos representativos.

Diferentes autores han explicado el crecimiento de las capas en configuración OAD por medio de dos ángulos. La Figura 2.12 exhibe una vista conceptual de una deposición OAD. El flujo de material incidente llega a la superficie del sustrato con un ángulo “ α ” con respecto a la normal, mientras que el crecimiento de las columnas inclinadas es a un ángulo “ β ”. La relación entre los ángulos de inclinación está dada por dos reglas llamadas: “regla de la tangente” [25] y “regla del coseno” [26] :

$$\tan(\alpha) = 2 \tan(\beta)$$

$$\beta = \alpha - \arcsin(1 - \cos(\alpha))/2$$

Sin embargo, el ángulo de inclinación de las columnas es también dependiente del material a depositar, por lo tanto, el crecimiento no puede atribuirse solamente a relaciones geométricas simples.

Existen diferentes aspectos que modifican la morfología de las capas creadas por OAD, como la tasa de deposición, el calentamiento del sustrato, la presión de deposición y composición del plasma. Por ejemplo, la tasa de deposición permite controlar la difusión y relocalización de las partículas, mientras que la temperatura produce cambios en la microestructura debido a la mayor movilidad de las partículas [21]. Sin embargo, no existen todavía estudios teóricos que expliquen la evolución cuantitativa de estos cambios.

3. Capítulo 3: Metodología

En este capítulo se describe la metodología experimental empleada en este trabajo, incluyendo la fabricación de las capas finas de ITO, el equipo utilizado, los sustratos, las técnicas de caracterización y ensayos realizados.

3.1. Fabricación de las capas de ITO por OAD

En este trabajo las capas finas de ITO se depositaron por RF MS sobre diferentes sustratos. Las deposiciones y algunas de las técnicas de caracterización que en las siguientes secciones se detallarán, se realizaron en una “Sala Limpia” (llamada comúnmente en inglés “Clean Room”) ubicada en el campus de la TU Ilmenau, precisamente en el Instituto de Ingeniería de Materiales e Instituto de Micro y Nanotecnologías, Macronano®.

Una sala limpia, o sala blanca, es un laboratorio de procesos y está especialmente diseñado para reducir los niveles de contaminación durante la fabricación de materiales. Estas salas tienen estrictamente controlados la mayor cantidad de parámetros ambientales como son: partículas en aire, temperatura, humedad, flujo de aire, presión interior del aire e iluminación. Este control estricto se debe a que existen muchas fuentes de contaminación, entre otras, el aire exterior, el personal, los materiales y residuos de los mismos procesos.

Algunas de las características específicas son:

- El aire que ingresa a la sala es filtrado para eliminar la mayor cantidad de partículas en suspensión. Varias veces por hora es renovado completamente. El movimiento del aire es de arriba hacia abajo.
- Las paredes son especiales y los rincones suelen ser redondeados para no acumular polvo.
- Las presiones en las salas suelen ser algo mayores a la exterior, de forma que cuando se abren puertas el aire salga, y así evitar ingreso de partículas.
- Las superficies son con acabados lisos, los pisos, escritorios y superficies horizontales poseen agujeros para que el aire pueda limpiar todas las superficies.
- Los operadores deben vestir un traje especial para no ingresar contaminantes a la sala limpia.

3.1.1. El equipo LA440 Magnetron Sputtering

Las capas delgadas de ITO fueron fabricadas con el equipo de MS “Von Ardenne Laboratory System LA440” ubicado en una sala limpia en la TU Ilmenau (Figura 3.1). Este equipo consta básicamente de una cámara cilíndrica, un sistema de alto vacío, fuentes de DC y RF para sputtering, fuente de ISE (las siglas en inglés de Inverse-Sputtering-Etching), gabinete de control y controlador de flujo de gases. La Tabla 2 exhibe una lista de las partes generales del mismo.

Tabla 2: Partes generales del MS.

Nombre	
1	Cámara
2	Circuito de agua caliente/fría
3	Visor
4	Bomba de vacío turbo molecular
5	Motor para rotación de los substratos
6	Controlador de flujo de gases
7	Medidor de presión
8	Controlador de las bombas
9	Controlador del agua caliente/fría
10	Controlador de temperatura
11	Controlador de rotación del porta muestras
12	Fuente de DC + ISE
13	Fuente de DC target 1
14	Fuente de DC target 2
15	Fuente de voltaje BIAS ¹
16	Fuente de RF target 3

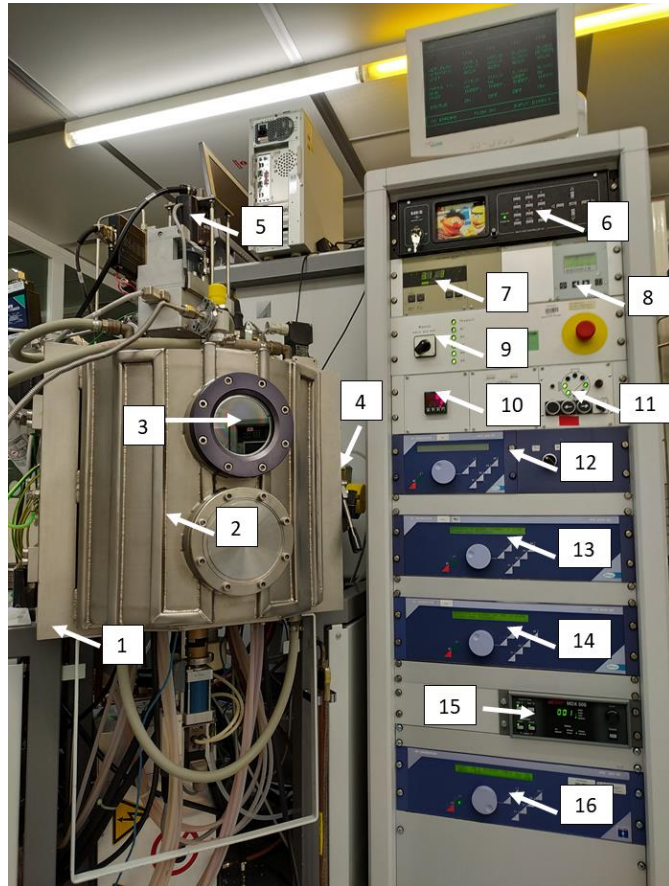


Figura 3.1: Fotografía del equipo LA440 disponible en la TU Ilmenau.

a) Cámara de procesos

La cámara de procesos consiste en un cilindro de acero inoxidable, con paredes que permiten la circulación de agua caliente y fría. Durante la deposición, la cámara debe permanecer fría, mientras que en estado de reposo o a la hora de abrirla, el agua caliente debe estar circulando para evitar condensaciones de humedad en las superficies interiores. Dentro de la misma el montaje es vertical, donde el modo de deposición es con los sustratos posicionados hacia abajo, colocados en cuatro porta muestras que pueden rotar alrededor del eje axial central del cilindro. El equipo cuenta con tres fuentes de MS, una de RF y dos de DC, y cuenta además con una fuente de ISE y con un calentador de porta muestras.

¹ Fuente que aplica un voltaje adicional a las muestras, para generar distintos efectos en la deposición.

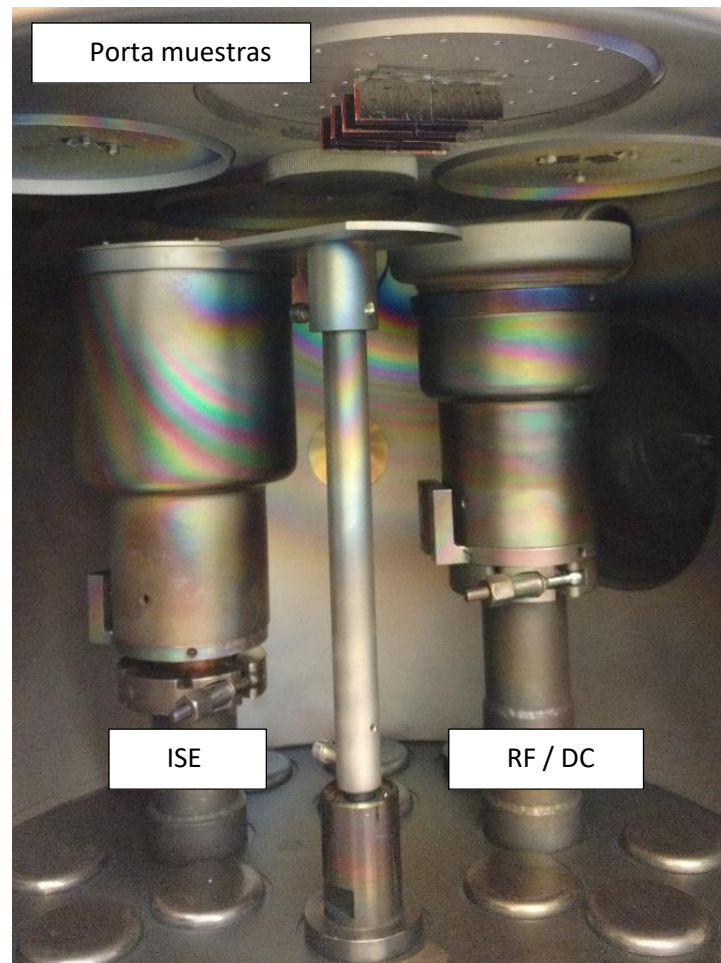


Figura 3.2: Interior de la cámara del equipo LA440. Fuente: Ramiro.

b) Sistema de alto vacío

El alto vacío es alcanzado por medio de una bomba de vacío turbo molecular en serie con una bomba mecánica rotatoria. En la unión entre la cámara y la bomba turbo molecular existe una válvula que permite la reducción del caudal de gases extraídos, con el fin de evitar un arrastre elevado de gases durante de la deposición.

c) Generador de RF y matchbox (caja de ajuste)

El generador de RF es un equipo de la marca HÜTTINGER (ahora TRUMF – Hüttinger) modelo PFG-600-RF, totalmente transistorizado y controlado por micro capacitores, recomendado por su robustez, fiabilidad y fácil mantenimiento. El mismo posee una potencia de hasta 600 W, recomendado para cargas de 50 Ω y la frecuencia de funcionamiento es de 13.56 MHz. El generador de RF PFG-600-RF debe funcionar juntamente con una matchbox.

El fabricante del generador de RF recomienda el uso de la PFM-1500-A de la misma marca, la cual es una matchbox de sintonía activa, que garantiza una “carga óptima” de la fuente de potencia RF en condiciones de carga variable. Debido a que los procesos de plasma son siempre a cargas complejas variables y el generador de RF está diseñado para 50 Ω , esta matchbox es necesaria. La misma permite transformar la carga compleja variable del proceso en una carga resistiva estable de 50 Ω , para ello la matchbox utiliza una bobina de carga variable, además de dos condensadores variables de aire. Este sistema compensa las variaciones de impedancia en el proceso de plasma con el fin de minimizar la potencia reflejada. Este proceso de sintonía puede realizarse manual o automáticamente. La Figura 3.3 muestra un diagrama de conexión de la fuente y matchbox.

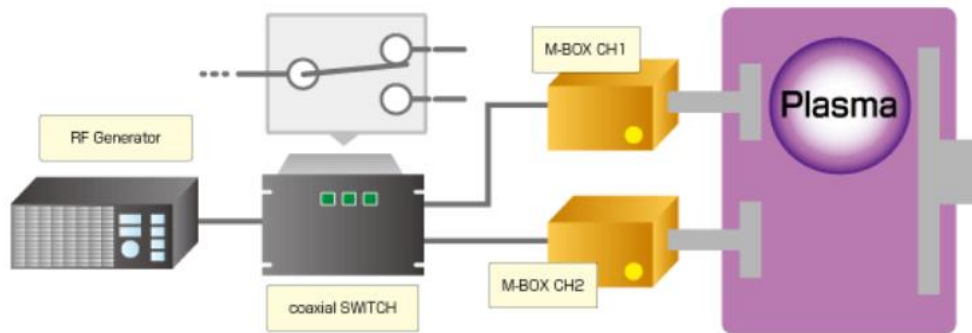


Figura 3.3: Esquema de conexión de un sistema de generación de RF para sputtering con Matchbox. Fuente: NRF technologies.

d) Gabinete de control

El gabinete de control está equipado con todos los controles necesarios para el proceso, los cuales son:

- Sensores de presión.
- Controlador de las bombas de vacío.
- Controlador de flujos máxicos de gases (hasta 4 gases).
- 3 fuentes de DC.
- 1 fuente de RF.
- 1 fuente de ISE.
- Controlador del calentador de sustratos con sensor de temperatura.
- Controlador de voltaje BIAS.
- Controlador de giro del porta muestras.
- Controlador del agua de calentamiento/enfriamiento de la cámara.

3.1.2. Configuración de la deposición

Los sustratos fueron colocados en una posición perpendicular al target mediante ángulos de aluminio fabricados exclusivamente para la deposición por OAD. La Figura 3.4 exhibe la disposición de los sustratos, la cual se realizó a distintas distancias para lograr diferentes ángulos de incidencia de las partículas.

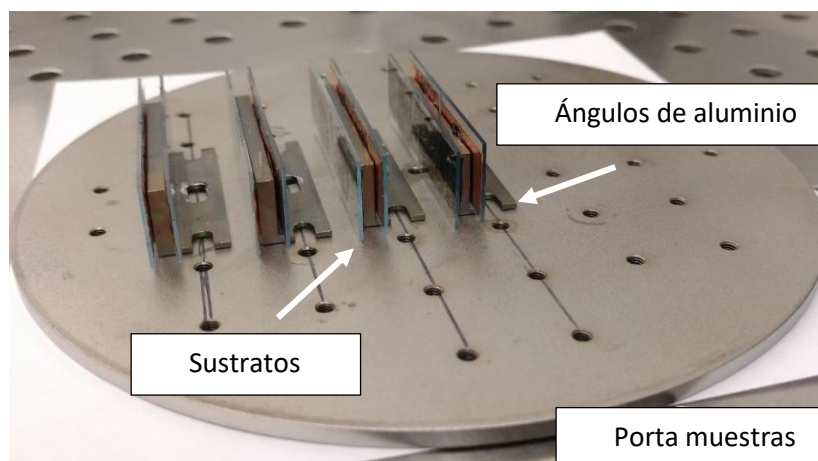


Figura 3.4: Disposición de los sustratos en el porta muestras para OAD.

Con el fin de generar una nomenclatura para las muestras, se eligió un sistema de nombres en letras griegas, además como por cada posición existían dos muestras, se les agregó el subíndice “o” e “i” siendo el primero “outside” y el segundo “inside” indicando que la muestra miraba hacia el exterior o interior del porta muestras (Figura 3.5). De esta forma en la deposición preliminar se fabricaron muestras a ocho configuraciones distintas.

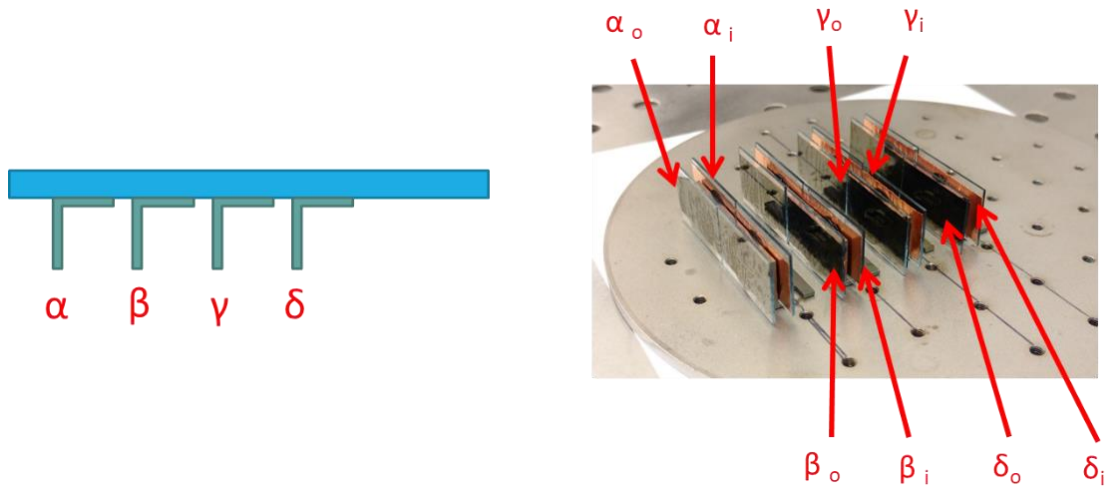


Figura 3.5: Numeración de las muestras.

3.1.3. Parámetros de la deposición

En el presente trabajo se utilizó un sistema de RF-MS para la deposición de las capas finas de ITO por OAD, sin calentamiento intencional de los sustratos. El target utilizado fue un target cerámico de 90% In_2O_3 y 10% SnO_2 , de 87 mm de diámetro y 6 mm de espesor, con una pureza de 99,99% fabricado por la empresa “Kurt J. Lesker”. La cámara se evacuó a una presión base de 5×10^{-7} mbar y para la deposición se utilizó una mezcla de gases argón y oxígeno, y sólo argón, ambos de alta pureza. La Tabla 3 muestra las condiciones de deposición utilizadas, junto con la tasa de deposición específica (calculada de forma experimental) y la nomenclatura adoptada.

Tabla 3: Condiciones de deposición.

Deposición	Ar [sccm]	O ₂ [sccm]	RF Potencia [W]	Tasa de dep. [nm/s W]	Presión [$\cdot 10^{-3}$ mbar]	Nomenclatura
1	5	5	100	0,001555	2,1	5/5
2	80	0	100	0,008833	8,8	80/0
3	80	5	100	0,004562	9,4	80/5

Con el fin de corregir el gradiente de espesor característico de la deposición por OAD, la misma se realizó en dos etapas. Primero se depositó la mitad del espesor y después los sustratos se giraron 180° en el porta muestras y se completó la deposición. De esta forma se obtuvo una capa delgada de espesor homogéneo de ITO, a la cual se denominó “chevron” por su estructura en forma de “V” (Figura 3.6).



Figura 3.6: Ilustración de la deposición Chevron.

El tiempo de deposición se ajustó para lograr un espesor de 400 nm en la muestra “gamma o”. Además, no se utilizó calentamiento intencional de los sustratos durante la deposición y tampoco se realizó a las capas ningún tratamiento térmico posterior.

3.1.4. Sustratos

Los sustratos utilizados para la deposición fueron de tres tipos: silicio monocristalino dopado (tipo n) para los análisis mediante microscopía electrónica de barrido, sílice fundida (SiO_2) para el estudio de las propiedades ópticas, eléctricas y para el análisis estructural; y por último sustratos de vidrio con una capa de 150 nm de ITO compacto comercial (sustratos comprados) para ser usados como electrodos en las pruebas electrocatalíticas. Los sustratos utilizados eran rectangulares de 15 mm x 25 mm, y 1 mm de espesor.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (conocido por sus siglas en inglés SEM de “Scanning Electron Microscope”) utiliza un haz de electrones para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras. Las señales que derivan de las interacciones electrón-muestra revelan información sobre la misma, incluyendo la morfología externa y la composición química. En la mayoría de los casos, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie de la muestra y se genera una imagen bidimensional que muestra las variaciones espaciales de estas propiedades. Las áreas bajo estudio, que pueden comprender desde centímetros a centenas de nanómetros de ancho, pueden ser visualizadas en modo de escaneo usando técnicas de SEM convencionales (ampliación de 20X a aproximadamente 30.000X, resolución espacial de 10 a 100 nm).

En un SEM se tiene un filamento que genera electrones que mediante campos magnéticos y eléctricos son enfocados y acelerados hasta alcanzar cantidades significativas de energía cinética. Cuando los electrones inciden en la muestra se desaceleran y esa energía es disipada de distintas formas debido a las distintas interacciones electrón-muestra. El principio de funcionamiento del SEM se basa en el análisis de estas señales, que se pueden ver en la Figura 3.7 e incluyen entre otras: electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE, “Back Scattered Electrons”) y fotones (rayos X característicos que se usan para análisis elementales). Los electrones secundarios y los electrones retrodispersados se utilizan comúnmente para obtener imágenes de muestras: los electrones secundarios son más valiosos para mostrar la microestructura y morfología de las muestras, y los electrones retrodispersados son mejores para ilustrar los contrastes en la composición de las muestras multifásicas (es decir, para la distinción rápida de fases).

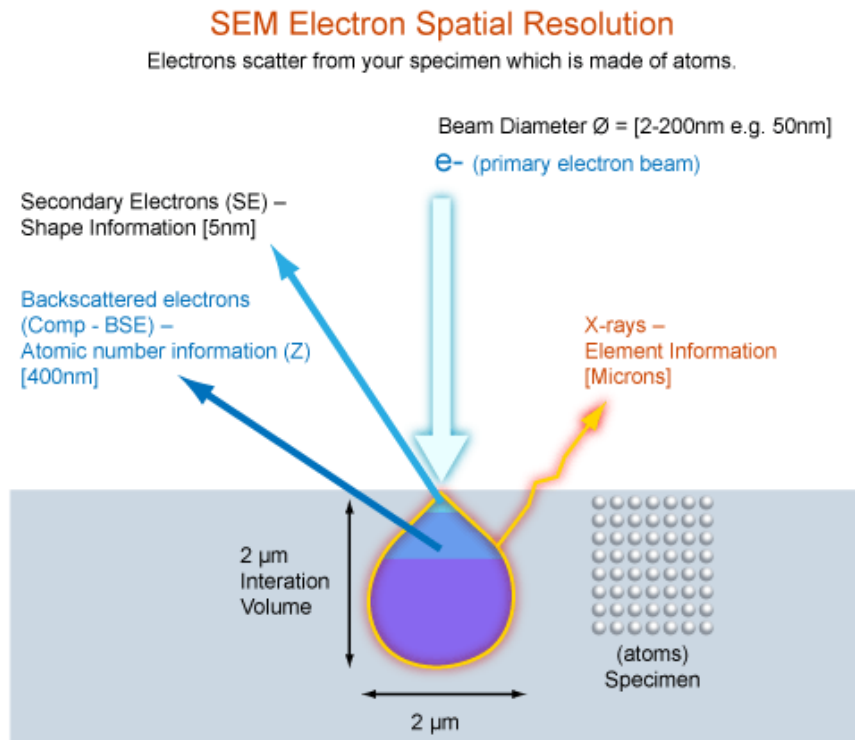


Figura 3.7: Señales generadas debido a la interacción electrón-muestra. Extraído de la referencia [27].

Por lo general, muchos los equipos SEM incluyen un detector de energía dispersiva de rayos X (conocido por EDS, del inglés Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) que permite captar los rayos X generados por las colisiones inelásticas de los electrones incidentes con los electrones de los orbitales de los átomos en la muestra. Cuando los electrones excitados retornan a un estado de energía más bajo, rayos X característicos son emitidos, con una longitud de onda característica de cada elemento químico. Además, el detector permite medir la intensidad de energía que poseen estos rayos X, lo cual se relaciona con la concentración de ese elemento químico detectado. Como resultado, se obtiene un análisis cuantitativo de los elementos químicos que posee la muestra analizada. Cabe destacar, que el análisis por EDX es una técnica rápida y efectiva sólo para el análisis cuantitativo de elementos químicos con número atómico mayor a 11.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca HITACHI modelo S4800 que cuenta con un detector de rayos X por energía dispersiva (EDX Thermo Scientific Ultra Dry). La Figura 3.8 muestra el equipo con su detector ampliado en la imagen insertada, el SEM se encuentra en una sala limpia ubicada en la TU Ilmenau.

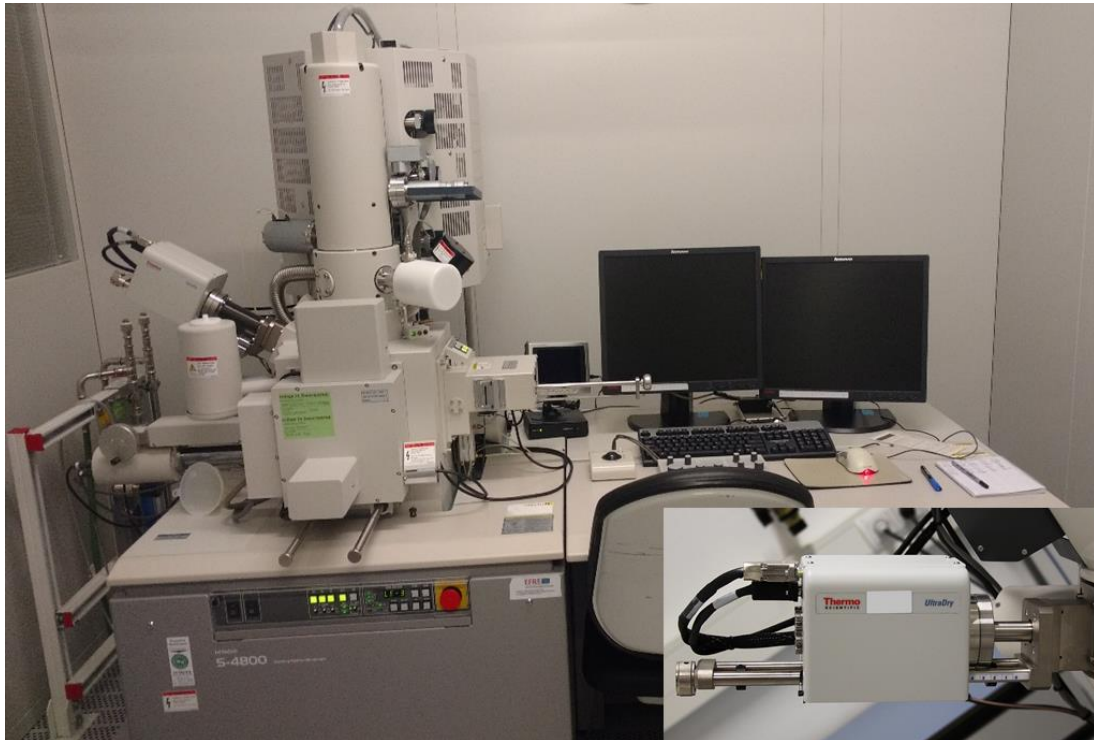


Figura 3.8: Microscopio electrónico de barrido (SEM) con detector EDX en TU Ilmenau. El añadido abajo a la derecha muestra el detector de EDX ampliado.

Mediante SEM se tomaron imágenes de vistas superiores y secciones transversales (a partir del corte de las muestras depositadas sobre silicio) de las muestras con el fin de estudiar la morfología y poder medir los espesores de las capas. Con el detector EDX se realizó el análisis de composición química para las distintas condiciones de deposición.

3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (DRX o XRD de sus siglas “X Ray Diffraction”) es una técnica experimental muy utilizada para investigar la estructura cristalina de los materiales. Tiene como objetivo obtener diferente información, como los parámetros de red, tamaño de grano, orientación preferencial de los cristales, distancia interplanar, macro tensiones y micro tensiones [28].

Cuando los rayos X, que son una onda electromagnética, inciden sobre un material cristalino, los átomos producen una dispersión de estos rayos sin cambios en su longitud de onda. Sin embargo, este fenómeno ocurre sólo para unas condiciones geométricas específicas dadas por la Ley de Bragg (Figura 3.9), y es, cuando los rayos X interaccionan con los planos atómicos paralelos de un material cristalino. El resultado es un patrón de difracción de rayos X dado por un conjunto de picos que aparecen a diferentes posiciones angulares, y que se dan cuando se cumple la condición de Bragg.

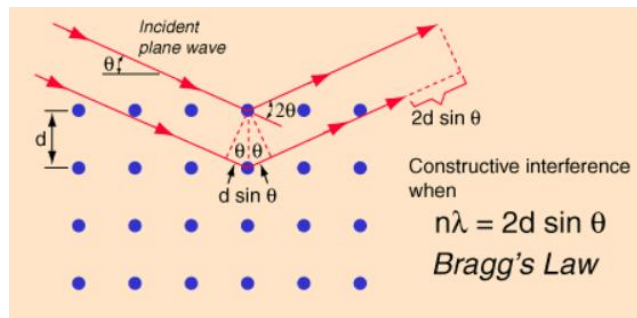


Figura 3.9: Esquema de la interacción de los rayos x con los planos atómicos, en donde se puede visualizar la difracción de los rayos incidentes. Además, se ilustra la Ley de Bragg utilizada para los análisis por XRD. Extraído de la referencia [29].

El patrón de difracción que se obtiene barriendo a distintos ángulos, tiene varias líneas que corresponden a distintas distancias interplanares, situados en distintas orientaciones. Este patrón de líneas, también conocido como difractograma, permite obtener información para identificar materiales, ya que cada material tiene un patrón único, como una huella dactilar. Existe una extensa base de datos conocida, que reúne una infinidad de patrones de difracción para los distintos materiales, que permiten una comparación y análisis del difractograma obtenido.

El equipo utilizado para el análisis de la estructura cristalina fue un difractómetro Theta-Theta Siemens D5000 (Figura 3.10). Las muestras se disponían en posición horizontal en un porta muestras de sujeción magnética, el cual puede rotar para evitar la influencia del sustrato en las mediciones. Las muestras se midieron en configuración Bragg-Brentano y se usó un ánodo de cobre para obtener la radiación característica $\text{Cu}\alpha_1$, que presenta una longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Las mediciones se realizaron para coleccionar el diagrama de difracción con ángulo 2θ desde 20° a 100° y con un paso de $0,02^\circ$.



Figura 3.10: Difractómetro Siemens D5000 en TU Ilmenau.

3.2.3. Espectrofotometría (UV-Vis-NIR)

En el estudio de las capas delgadas es muy común y efectivo caracterizar las mismas en términos de su espectro óptico, como su transmitancia y reflectancia, tanto en el espectro visible (Vis), ultravioleta (UV) o infrarrojo cercano (NIR, del inglés Near Infra Red). Para ello se utiliza la espectrofotometría.

La espectrofotometría da una medida cuantitativa de las propiedades de reflexión o transmisión de un material en función de la longitud de onda de la luz [30]. En un espectrofotómetro se genera luz de diferentes longitudes de onda que puede transmitirse o reflejarse en la muestra, la misma es luego recogida por un detector que la separa en longitud de onda y cuantifica. Estos equipos pueden trabajar en distintos rangos de longitudes de onda, comprendiendo desde el ultra violeta hasta el infrarrojo, pasando por el espectro visible (desde aproximadamente 390 nm hasta 750 nm de longitud de onda). Usualmente cuentan con diferentes detectores para analizar los distintos rangos de longitudes de onda y, junto con un software dan los espectros de reflectancia o transmitancia de una muestra.

3.2.3.1. Mediciones de transmitancia

Es una de las técnicas más directas y consiste en medir qué cantidad de una luz incidente, de potencia conocida (P_0), pasa a través de la muestra, en función de la longitud de onda de la luz [31]. Esto suele ser expresado como un porcentaje:

$$T = \frac{P_T}{P_0} \cdot 100$$

donde P_T es la potencia de la luz luego de atravesar la muestra, y T es la transmitancia.

Esta medición puede lograrse con el montaje mostrado en la Figura 3.11, en donde el detector es capaz de detectar el haz de referencia y el haz a medir.

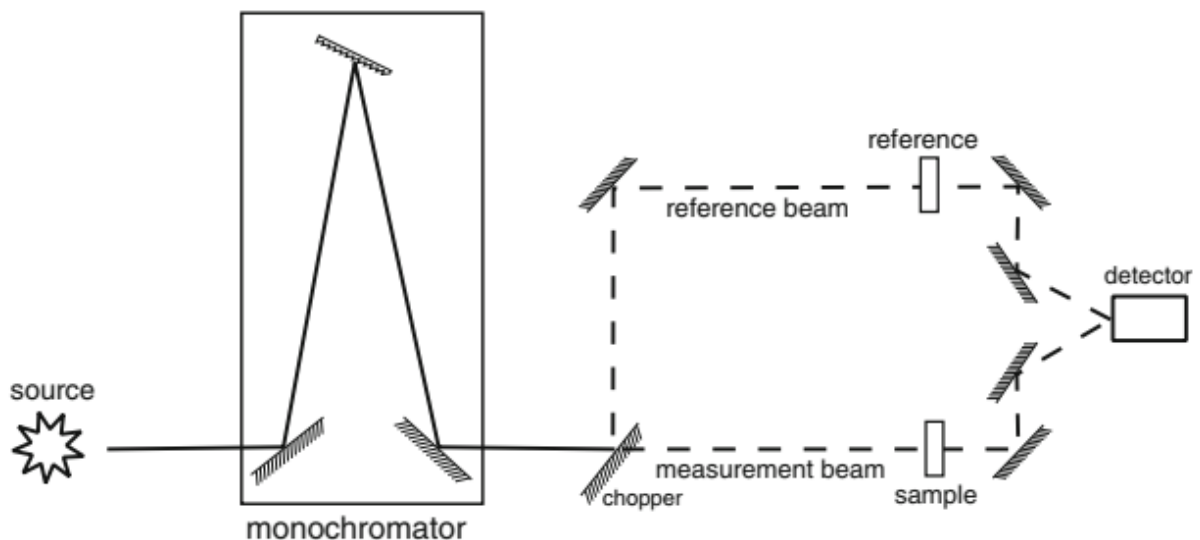


Figura 3.11: Esquema de un espectrofotómetro de doble haz funcionando en modo transmitancia. Extraído de la referencia [31].

Los espectros de transmitancia son muy interesantes ya que pueden revelar información adicional de las capas finas, como su espesor (de acuerdo con la cantidad de oscilaciones del espectro), índice de refracción (de acuerdo con la amplitud de las oscilaciones) y comportamiento eléctrico (de acuerdo con el comportamiento del espectro en la zona del NIR). Es por lo antedicho, que un análisis detallado de estos espectros permite comparar de forma rápida y directa las capas en cuanto a estas propiedades.

3.2.3.2. Mediciones de reflectancia

En este caso la luz que llega al detector es la reflejada por la superficie de la muestra. Los dos modos de medición más populares son: reflectancia difusa, donde se colecta la luz reflejada por la muestra en todas direcciones, y reflectancia especular, en donde solo se colecta la luz que se refleja en la muestra a un ángulo igual al ángulo de incidencia (llamada reflectancia tipo espejo, o en inglés “mirror-like reflectance”).

3.2.3.3. Equipo utilizado

En el presente trabajo se utilizó un espectrofotómetro de la marca Varian, modelo Cary 5000 (UV-Vis-NIR) para la medición de transmitancia y reflectancia, lo que lo hace una herramienta poderosa para la investigación en ciencia de materiales (Figura 3.12 a). Su detector permite medir desde 175 nm a 3300 nm de longitud de onda de la luz. El equipo se encuentra junto con su computadora, la cual contiene el software Cary WinUV, que permite la realización del análisis y control de una serie de accesorios opcionales.

Para la medición de reflectancia se utilizó un porta muestra de incidencia cercana a la normal para reflectancia especular, el cual se puede visualizar en la Figura 3.12 b). Para la medición de la transmitancia se utilizó un porta muestras estático (ver Figura 3.12 c). Para el caso de transmitancia la medición de la línea base se realizó en aire y para reflectancia se utilizó un espejo de plata.

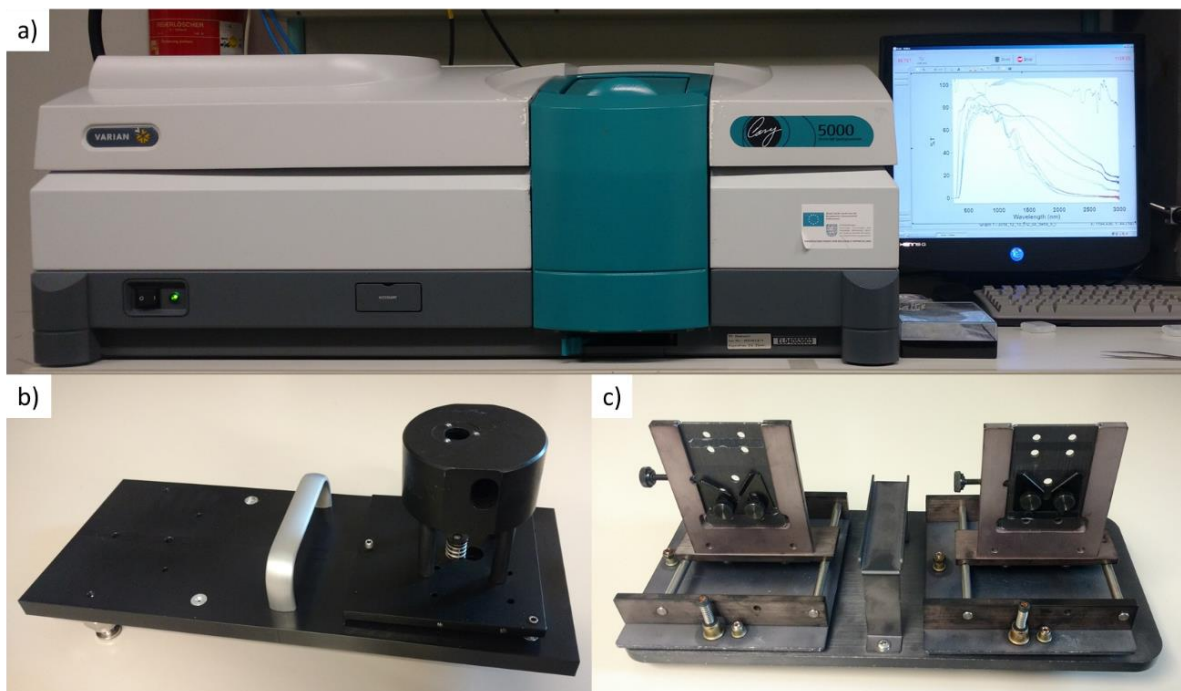


Figura 3.12: Fotografías del (a) espectrofotómetro Varian Cary 5000, (b) porta muestra para medición de reflectancia y (c) porta muestra para la medición de transmitancia; ubicado en TU Ilmenau.

3.2.3.4. Simulaciones con software OPTIFIT

OPTIFIT es un software capaz de analizar la transmitancia óptica de películas delgadas en el rango UV-Visible y realizar un ajuste paramétrico del espectro, permitiendo el cálculo del índice de refracción y el coeficiente de extinción de la película en función de la longitud de onda. Las características más destacadas del software incluyen una interfaz gráfica que permite la selección del rango de longitud de onda para el ajuste, y la incorporación de un procedimiento automatizado para la estimación aproximada del índice de refracción y el espesor de la película [32]. En la Figura 3.13 se puede observar la interfaz del software, en donde en azul se observa el espectro experimental y en rojo el espectro

aproximado. En este trabajo se tiene una capa fina con porosidad en el rango de los nanómetros, por lo que sus propiedades ópticas vendrán descritas por un índice de refracción efectivo, que será la combinación del material (ITO) y de los poros (aire). Los parámetros relevantes a considerar en OPTIFIT son, por lo tanto: el índice de refracción y el espesor de las capas. Éste último se determinó a partir de las imágenes de SEM y fue utilizado para calcular el índice de refracción efectivo. A partir de éste se estimó la porosidad de las capas como se detalla en la siguiente sección.

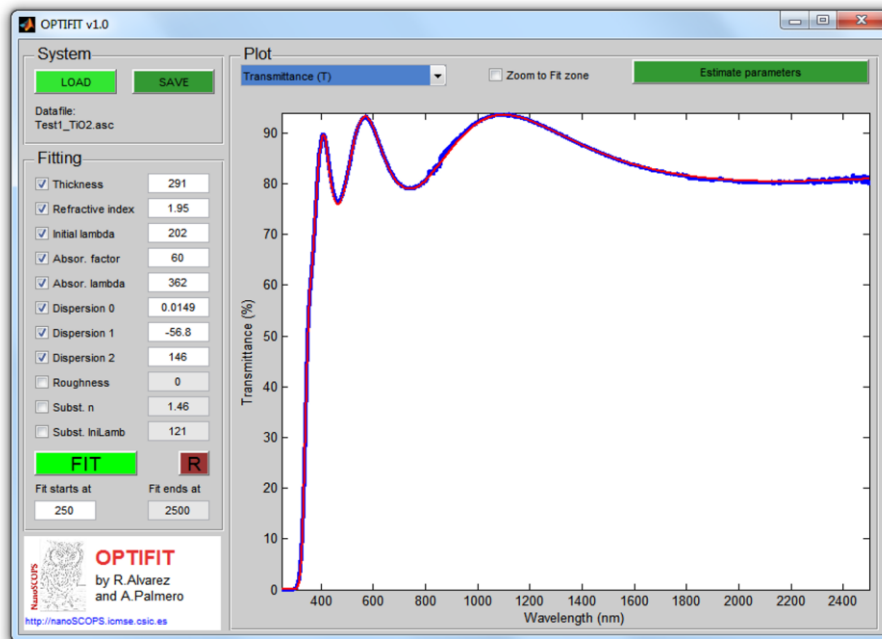


Figura 3.13: Imagen de la interfaz del software OPTIFIT.

a) Cálculos de porosidad

A partir de los datos obtenidos con el software OPTIFIT, principalmente el índice de refracción efectivo, se realizaron cálculos con la ecuación de aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett (M-G).

La ecuación de Maxwell-Garnett es:

$$\left(\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2 \cdot \epsilon_m} \right) = \delta_i \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2 \cdot \epsilon_m} \right),$$

donde ϵ_{eff} es la constante dieléctrica efectiva del medio obtenida mediante el software, es la de las inclusiones (en este caso es el aire), es la de la matriz (en este caso el ITO); es la fracción de volumen de las inclusiones (en este caso la buscada porosidad).

La constante dieléctrica se relaciona con el índice de refracción de la siguiente forma:

$$\epsilon = n^2,$$

donde “n” es el índice de refracción.

Los cálculos se realizaron con el índice de refracción del aire $n_i = 1,000293$, el índice de refracción del ITO $n_m = 1,89071$ [33] y el índice de refracción efectivo del software. Estos dos últimos a 589,29 nm de longitud de onda, ya que el software da información del índice a esa longitud de onda específica.

b) Mediciones con polarizadores

Las mediciones de transmitancia con luz polarizada se realizaron colocando un polarizador lineal entre la salida de la luz y la muestra en el espectrofotómetro. De esta forma, la luz llega polarizada a la muestra. Así, se midió la transmitancia de las muestras con respecto a sus ejes ópticos principales y se llamó 0° a la orientación en la que el eje de polarización es paralelo al “bundling” y 90° a cuando es

perpendicular. De esta forma se puede poner de manifiesto la anisotropía morfológica de la muestra a partir de la anisotropía óptica.

3.2.4. Propiedades eléctricas por el método de las cuatro puntas

El método de las cuatro puntas es un método muy versátil que permite obtener información de las propiedades eléctricas de capas delgadas. Principalmente permite medir la “Resistencia de la capa” o en inglés “Sheet Resistance” y consecuentemente la resistividad a partir del espesor de la película. La importancia del método reside en que permite medir las propiedades eléctricas de un material independientemente de las resistencias de los contactos eléctricos entre punta-superficie. Lo antedicho se debe a la construcción del circuito de medición, que mediante la disposición de las cuatro puntas elimina la contribución de las resistencias de los contactos. La resistencia de capa o lámina se utiliza para caracterizar las películas delgadas de materiales conductores y es una medida de la resistencia lateral a través de un cuadrado delgado de material. La principal ventaja es que permite comparar directamente entre diferentes muestras y materiales ya que es independiente del tamaño de la muestra [34].

La configuración típica de medición es en línea recta como muestra la Figura 3.14, con cuatro puntas separadas 1 mm entre ellas, se hace circular una corriente entre las exteriores (1 y 4) y se mide la tensión entre las interiores (2 y 3).

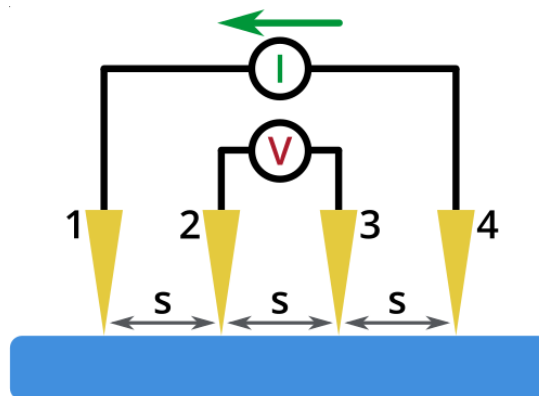


Figura 3.14: Esquema de medición por el método de las cuatro puntas, en configuración lineal. Extraído de la referencia [34].

La resistencia de la capa se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I} ,$$

donde el factor $\frac{\pi}{\ln(2)}$ es debido al efecto de extensión de la corriente. Luego si es espesor de la capa es conocida, la resistividad será:

$$\rho = R_S \cdot d ,$$

donde “d” es el espesor de la película.

En el presente trabajo se realizaron mediciones con 0,1 mA y una máxima tensión de 5 V. Para analizar la existencia de anisotropía en las capas, se midió en dos direcciones perpendiculares (coincidiendo con los ejes principales de la muestra) al igual que en las mediciones de transmitancia con polarizadores. El software utilizado permitía la corrección para analizar diferentes tamaños de muestras. Previo a cada medición se realizó un test de contacto para verificar el apoyo correcto de las puntas sobre la superficie.

3.2.5. Tests electrocatalíticos

Para los tests electrocatalíticos se utilizó la voltametría, que es un método electroanalítico. Consiste en obtener información de las muestras a partir de la medición de la corriente en función del potencial aplicado. Se utilizaron dos tipos de voltametría:

- Voltametría Lineal de Barrido (o en inglés “Linear Sweep Voltammetry” LSV).
- Ciclovoltametría (o en inglés “Ciclyc Voltammetry” CV).

Para la medición con cualquiera de estos métodos se necesita una celda electroquímica como la mostrada en la Figura 2.1, junto con un potenciostato y una computadora con software específico.

a) Voltametría Lineal de Barrido (LSV)

En la voltametría lineal de barrido un potencial específico dentro de un rango es aplicado, sin embargo, el voltaje es aplicado desde un límite inferior a un límite superior, como se observa en la Figura 3.15 a). La Figura 3.15 b) muestra una curva o voltamograma típico de LSV, en donde está indicado el potencial catódico máximo alcanzado. Las curvas se grafican en dos ejes: eje “y” de corriente y eje “x” de voltaje, y a partir de estas curvas se analiza la actividad electrocatalítica de cada electrodo.

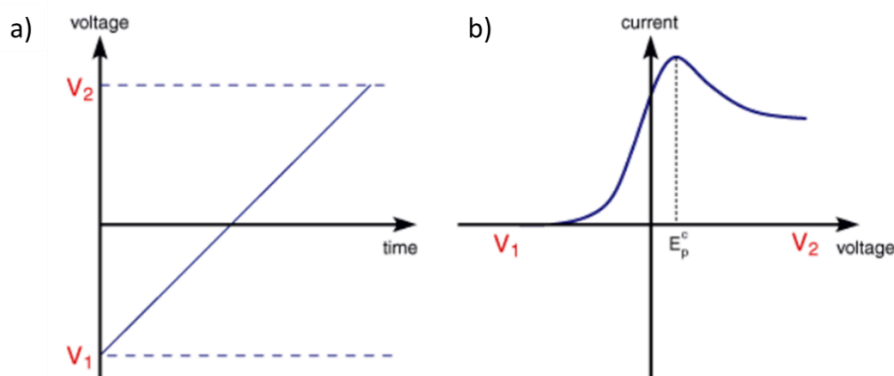


Figura 3.15: Curvas de voltametría lineal de barrido (LSV), (a) potencial aplicado y (b) corriente versus potencial. Extraído de la referencia [35].

La LVS permite realizar dos análisis interesantes en estas capas delgadas, los cuales son la reacción de evolución de hidrógeno (en inglés: Hydrogen Evolution Reaction, HER) y la reacción de evolución de oxígeno (en inglés: Oxygen Evolution Reaction, OER).

La reacción de evolución del hidrógeno ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) es la reacción catódica en la separación electroquímica del agua. El HER es un ejemplo clásico de una reacción de transferencia de dos electrones con un intermediario catalítico, y ofrece el potencial para producir H_2 , un reactivo químico crítico y combustible.

La reacción de evolución del oxígeno ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$) es la media reacción anódica complementaria en la separación electroquímica del agua. Al requerir cuatro transferencias de protones y electrones por molécula de oxígeno, es la más compleja de las dos medias reacciones y, por consiguiente, es responsable de la mayor parte de la ineficiencia de los dispositivos electrolizadores.

b) Ciclovoltametría (CV)

La ciclovoltametría es muy similar a la LSV, pero se diferencian en que el voltaje es barrido entre dos potenciales en los dos sentidos, ida y vuelta, entre V_1 y V_2 como se observa en la Figura 3.16 (a). Un voltamograma típico es mostrado en la Figura 3.16 (b), en donde se observa la característica cíclica de este método.

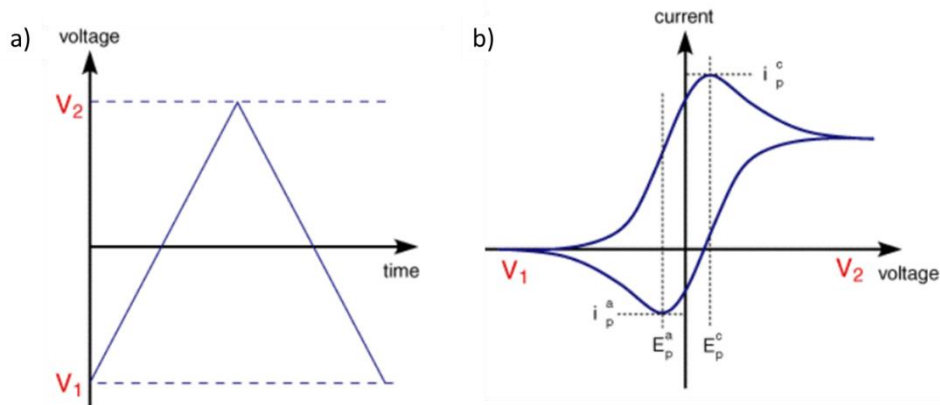


Figura 3.16: Curvas de ciclo voltametría (CV), (a) potencial aplicado y (b) corriente versus potencial 29. Extraído de la referencia [35].

c) *Equipo de trabajo*

En este trabajo se utilizó una celda electroquímica con tres electrodos (ver Figura 3.17 a):

1. Electrodo de trabajo (en inglés Working Electrode WE) que eran las muestras de ITO.
2. Electrodo de referencia (en inglés Reference Electrode RE) que era un Electrodo de Calomel saturado (en inglés Saturated Calomel Electrode SCE).
3. Contra electrodo (CE) que era una lámina de Platino.

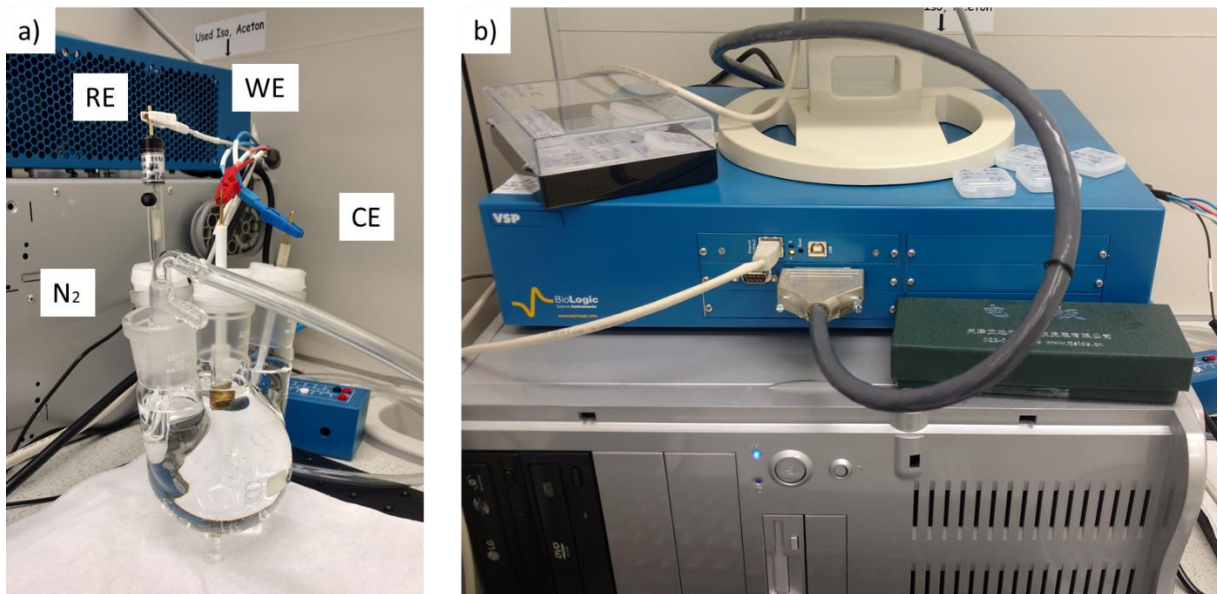


Figura 3.17: a) Celda electroquímica con sus partes, b) potenciostato BioLogic modelo VSP. Ubicados en TU Ilmenau.

La celda contaba con un electrolito de 0.1 M de Hidróxido de Potasio (KOH) saturado en nitrógeno y con pH=13. Para los test de LSV dos reacciones fueron evaluadas: HER y OER. Se utilizó un potenciostato de la marca BioLogic Science Instruments, modelo VSP y el software que permitía realizar los ensayos es de la misma empresa, modelo ECLab.

La metodología de los test de CV consistió en realizar una preparación previa de los electrodos, que se basó en 50 ciclos a 200 mV/s. Posteriormente se realizaron 300 ciclos a 50 mV/s desde 0 V a -1 V. En el caso de los test de LSV, se realizaron 3 tests a 5 mV/s y desde 0 V a -1.8 V para HER y desde 0 V a 1.8 V para OER. Las muestras utilizadas fueron “gamma o”, “delta o”, “beta i” y “Plano”, donde este último es ITO depositado de forma normal sin la técnica de OAD, con 600 nm de espesor.

4. Capítulo 4: Resultados y discusión

En este capítulo se presentarán los resultados del trabajo, junto con una discusión acerca de ellos. Además, en algunos casos se expondrán conclusiones parciales, exponiendo teorías para explicar los comportamientos observados.

En primer lugar, se depositaron capas de ITO en todas las configuraciones de deposición (ver Figura 3.5 de la sección 3.1.2.) y se analizó su porosidad y espesor mediante SEM para determinar las configuraciones en las que se obtiene una mejor relación de porosidad y espesor de capa. Los análisis indicaron que las muestras que las configuraciones de deposición “gamma o”, “delta o” y “beta i” cumplen la mejor relación porosidad/espesor y por ellos fueron seleccionadas para realizar los sucesivos experimentos.

4.1. Microestructura de las capas

La Figura 3.18 muestra las imágenes SEM de las vistas superiores y secciones transversales de las capas delgadas de ITO chevron fabricadas en la condición 5/5 (ver Tabla 3 de la sección 3.1.3.). El espesor de las películas fue de 400 nm, 750 nm y 1000 nm para “gamma o”, “delta o” y “beta i”, respectivamente. Las imágenes muestran claramente la estructura chevron lograda por el giro de 180 ° de las muestras. Cabe destacar también que la estructura chevron no afectó a la estabilidad mecánica de las capas. La variación de espesor entre las muestras se debe a la cantidad de material que les llega, que varía según el ángulo de deposición. Las figuras (a), (b) y (c) exponen la morfología de las muestras para los diferentes ángulos, mostrando que la “gamma o” presenta una mayor distancia entre columnas por lo que se le atribuye una mayor porosidad. Esto es consecuencia directa de su mayor ángulo de deposición, que da lugar a un mayor efecto de sombra y a una mayor inclinación de las nano columnas (52 °) (figura d). Las figuras (e) y (f) muestran que la inclinación de las nano columnas y la porosidad, que inferimos a partir del espaciado entre columnas, disminuyen con el ángulo de deposición. Además, se observó que existe un agrupamiento lateral de las nano columnas, conocido como *bundling effect* en inglés, que corresponde a la dirección perpendicular al flujo de partículas que se depositan. Este agrupamiento se visualiza claramente en la dirección horizontal para todas las imágenes de las vistas superiores.

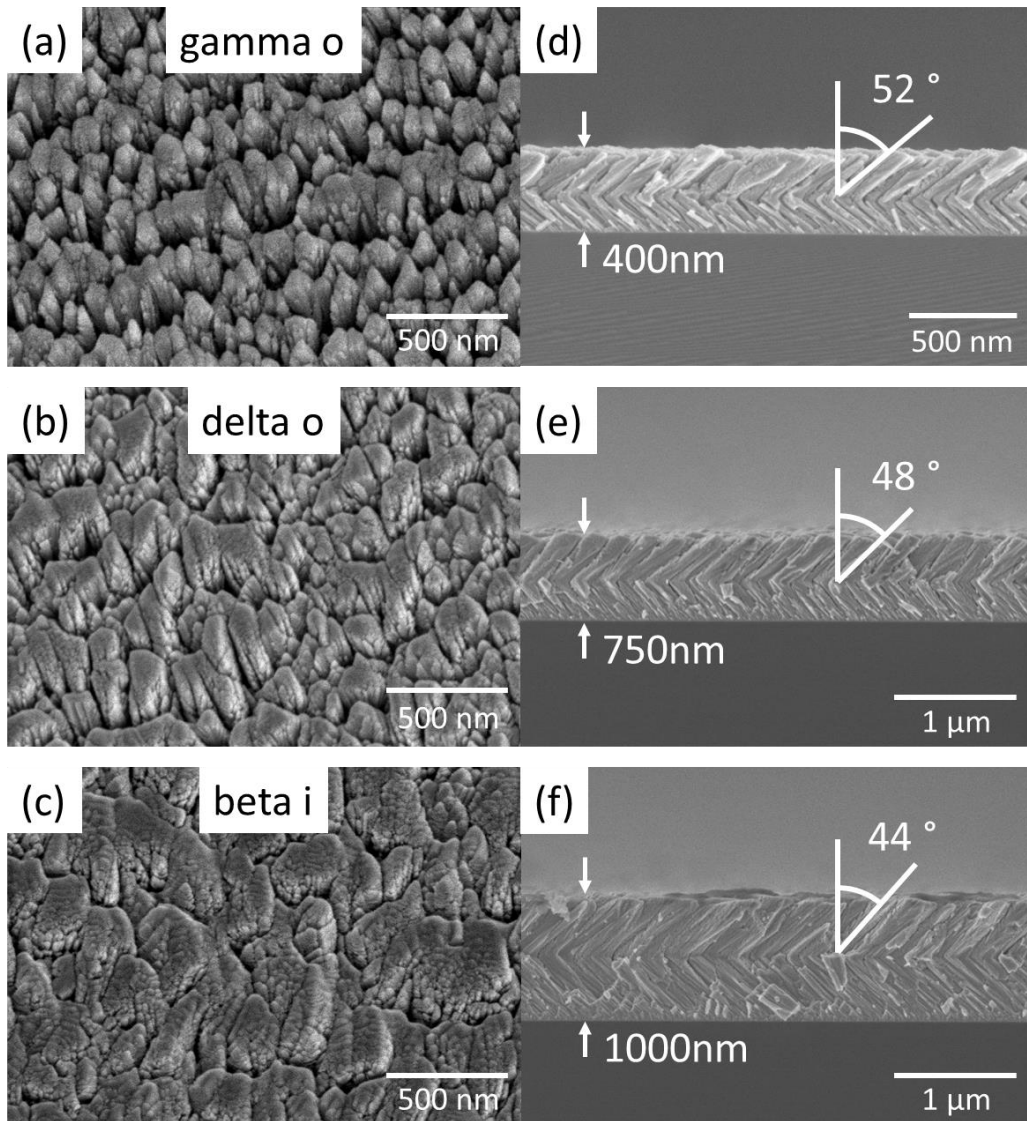


Figura 3.18: Imágenes SEM de las muestras de la deposición 5/5. Vistas superiores (a), (b) y (c); y vistas de las secciones transversales (d), (e) y (f).

Las Figuras 3.19 y 3.20 son análogas a la 4.1 y muestran imágenes SEM de las películas de ITO chevron para las condiciones de deposición: 80/0 y 80/5, respectivamente. Para estas condiciones de deposición se observó también que el aumento en el ángulo de deposición permite que el efecto de sombra sea más significativo y por consiguiente la porosidad de las muestras sea mayor. En el caso de la deposición sin oxígeno (Figura 3.19) no se aprecia agrupamiento lateral de las nano columnas, en cambio para la deposición 80/5 sí se observó este comportamiento, pero en menor medida en comparación con el caso 5/5 [36]. Como en el caso anterior (5/5), a medida que disminuye el ángulo de inclinación de las nano columnas, la porosidad disminuye.

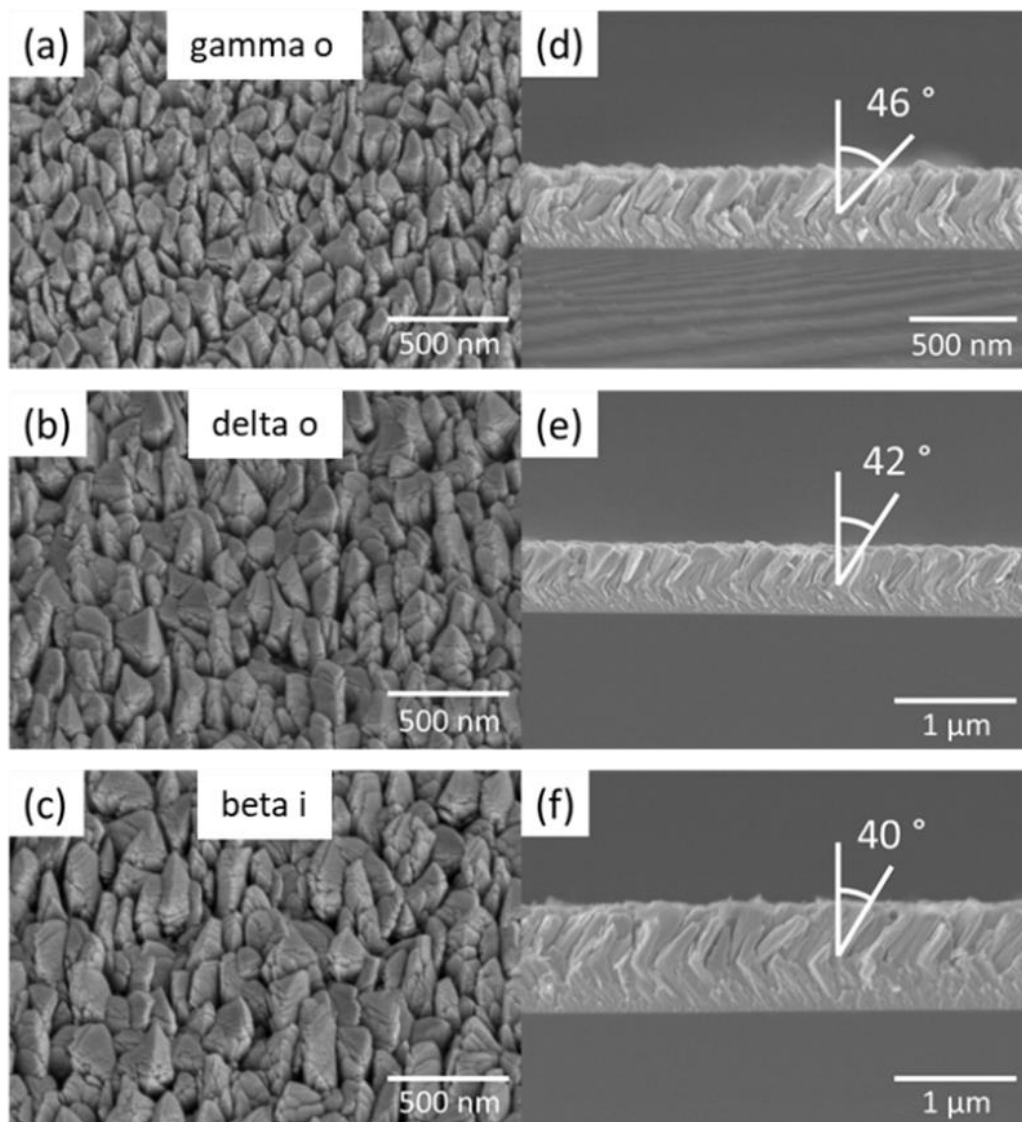


Figura 3.19: Imágenes SEM de las muestras de la deposición 80/0. Vistas superiores (a), (b) y (c); y vistas de las secciones transversales (d), (e) y (f).

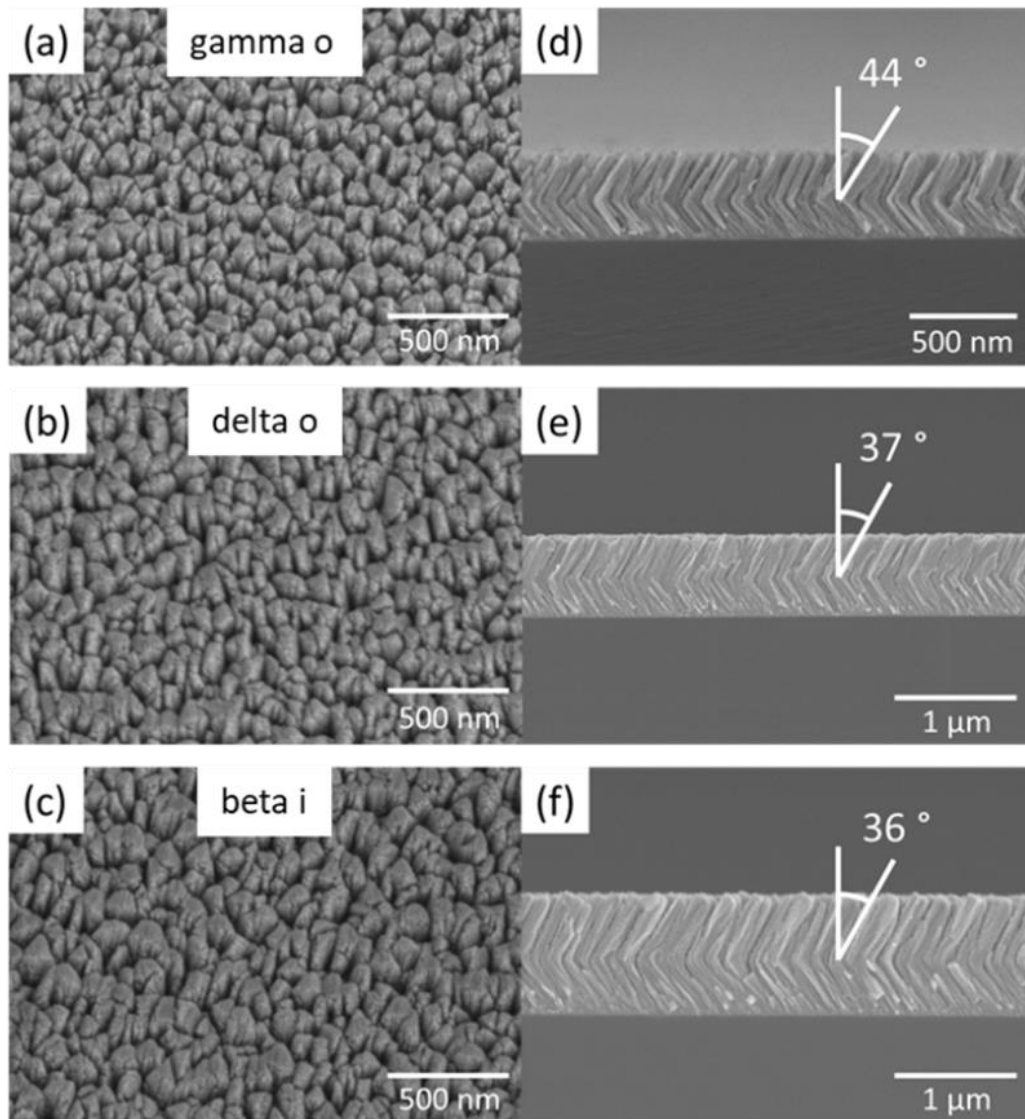


Figura 3.20: Imágenes SEM de las muestras de la deposición 80/5. Vistas superiores (a), (b) y (c); y vistas de las secciones transversales (d), (e) y (f).

Una comparación de las vistas superiores y secciones transversales de las muestras más porosas (gamma o) se muestran en la Figura 3.21, para las diferentes condiciones de deposición. En esta figura, de izquierda a derecha, la presión de deposición aumenta de acuerdo con el mayor flujo de gases. Se observó que el ángulo de las columnas disminuye con una presión más alta y este efecto se atribuye a la disminución en el recorrido libre medio de las partículas. Al ser menor el recorrido libre medio de las partículas, ellas pierden direccionalidad y se “olvidan” de donde están llegando, es decir, ya no llegan a un ángulo oblicuo propuesto por la configuración de la deposición, sino que lo hacen a ángulos menores. Sin embargo, se observa que para diferentes composiciones de plasma la porosidad se ve afectada, en donde las muestras depositadas con oxígeno (5/5 y 80/5) presentaron mayor porosidad. Lo antedicho indica que la presencia de oxígeno promueve la formación de una capa más porosa, en acuerdo con lo dicho por otros autores [37]. Consecuentemente, las muestras depositadas en la condición 80/0 presentaron una estructura más densa.

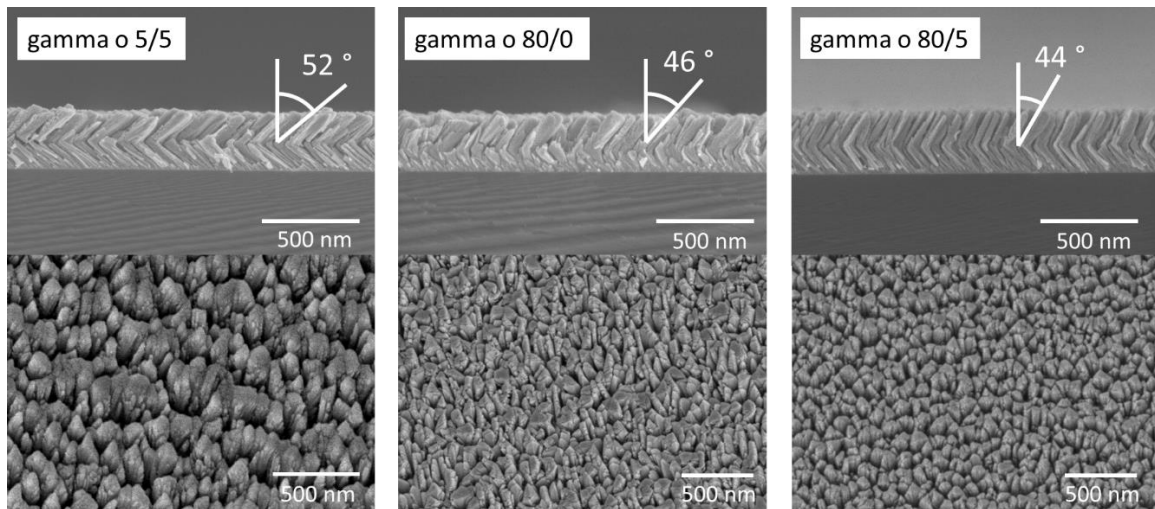


Figura 3.21: Imágenes SEM que compara las diferentes condiciones de deposición, para la muestra "gamma o".

La Figura 3.22 muestra las vistas superiores de la Figura 1.4, en donde se observa la morfología de las muestras "gamma o" para las tres condiciones de deposición. Para los tres casos mostrados en las imágenes, el flujo incidente de partículas de ITO proviene de la parte superior y se indica con las flechas blancas. Se puede observar que en la figura a) y c), la presencia de oxígeno en la composición del plasma resulta en aumento considerable del agrupamiento lateral de las nano columnas (identificado rodeado en rojo), es decir, en dirección perpendicular a las partículas incidentes. Los resultados indican que la condición 5/5, de menor presión de deposición y con mayor porcentaje de oxígeno, presenta el mayor agrupamiento lateral. Lo antedicho puede deberse a que la presencia de oxígeno en la composición del plasma permite una mayor difusión en la superficie, y por consiguiente una mayor movilidad de las partículas que llegan a la misma. En el caso de la deposición en atmosfera de sólo argón, no se encontró agrupamiento significativo en los dos sentidos, lo cual se atribuye a que las partículas tienen menor difusión en la superficie y no son capaces de agruparse. Se puede concluir que este agrupamiento lateral confiere a las capas finas de ITO presentadas aquí, la anisotropía en el plano perpendicular al de incidencia de las partículas, que es característica del crecimiento OAD [21].

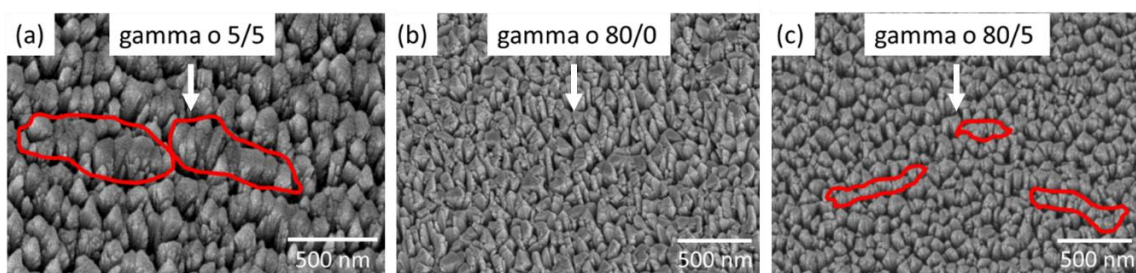


Figura 3.22: Imágenes SEM de las muestras "gamma o" para las tres condiciones de deposición, en donde se puede ver en rojo el agrupamiento horizontal de las nano columnas. Las flechas blancas indican la dirección de incidencia del flujo de partículas de ITO.

4.2. Composición química y estructura cristalina de las películas

Los análisis por EDX realizados para las muestras "gamma o" y las distintas condiciones de deposición mostraron la presencia de los tres elementos químicos característicos del ITO: indio, estaño y oxígeno. La Figura 3.23 muestra un espectro típico obtenido por el análisis EDX.

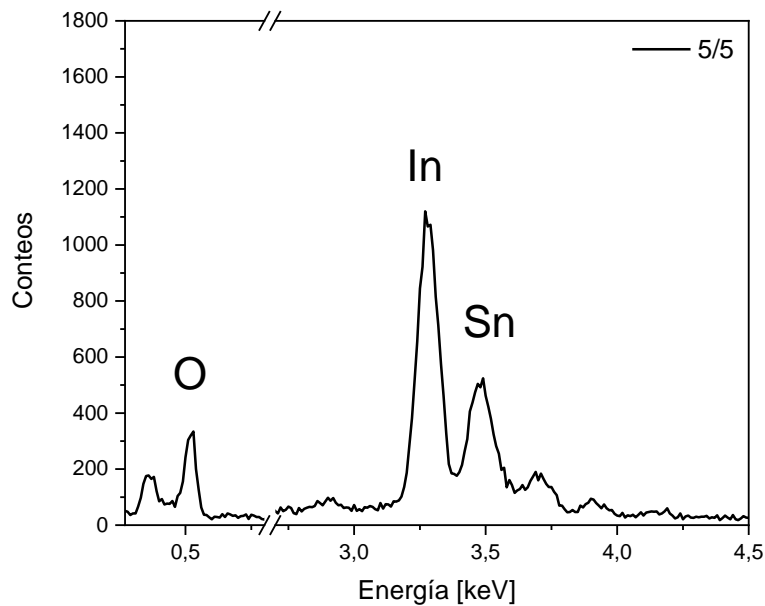


Figura 3.23: Espectro EDX para la muestra "gamma o" de la condición de deposición 5/5, en donde se observan los tres elementos químicos característicos del ITO.

La Tabla 4 exhibe los resultados cuantitativos del análisis por EDX de las muestras en cuanto al porcentaje en peso. Debido a que la técnica por EDX solo es efectiva para cuantificar elementos químicos con número atómico mayor a 11 [38], se analizaron los porcentajes de indio y estaño y su relación.

Tabla 4: Resultados cuantitativos del análisis por EDX de las muestras "gamma o" (análisis en peso %) y las tres condiciones de deposición.

Elemento	Peso [%]		
	5/5	80/0	80/5
O	28	29,26	43,17
In	65,7	63,6	50,33
Sn	6,3	7,14	6,5

La relación entre estaño e indio (ver Tabla 5) mostró que, al aumentar la presión de deposición, la relación aumenta, es decir, se deposita más cantidad de estaño que de indio. Al comparar con la relación Sn/In del target, la deposición 80/0 presentó la composición más similar.

Tabla 5: Relación estaño/indio para las distintas condiciones de deposición.

Deposición	Sn/In	P [$\cdot 10^{-3}$ mbar]
5/5	9,56	2,1
80/0	11,22	8,8
80/5	12,91	9,4
Target	11,11	-

La Figura 3.24 (a, b y c) muestra los difractogramas de las capas finas de ITO depositadas sobre sílice fundida, para las tres condiciones de deposición y las tres configuraciones. Las posiciones de los picos presentan una buena correlación con los del ITO de referencia. Los picos de difracción exhiben una orientación preferencial en los planos (222), (400), (440) y (622), además la presencia de más de un pico de difracción indica una naturaleza policristalina. Puede observarse que en la figura (a), las muestras "gamma o" depositadas en la condición 5/5 poseen dos picos de difracción de mayor

intensidad, mientras que las demás, solo uno. En el caso de las muestras “delta o”, la condición 80/5 muestra una mayor intensidad para (400) (figura (b)); sin embargo, solo muestran un pico de difracción predominante. La figura (c) muestra nuevamente que la condición 5/5 posee un pico intenso en la dirección (400) y una moderada elevación en el (222), mientras que las demás muestras sólo exhiben un pico elevado. A partir de los resultados previamente descritos, se puede concluir que la presencia de oxígeno y baja presión en la deposición promueven el crecimiento de una capa de ITO con dos direcciones cristalográficas preferenciales. Mientras que para presiones más altas se encuentra una dirección preferencial.

Por último, en la figura (d) se exhiben los difractogramas de las tres muestras para la condición 5/5 y el mismo tiempo de deposición, lo cual muestra que el ángulo de inclinación del flujo incidente de partículas juega un rol muy importante en la intensidad de los picos. A medida que el ángulo de incidencia se incrementa (desde “beta” hasta “gamma”), los picos de difracción presentan menor intensidad, lo que puede atribuirse al mayor espesor de las capas para menores ángulos de deposición. Además, cabe destacar que la muestra “beta i” es la de mayor espesor, por lo tanto, era esperado encontrar picos de difracción más intensos en el difractograma.

La diferencia existente entre las distintas muestras es característica de las capas fabricadas por OAD, ya que las muestras que se encuentran en la misma cámara de deposición, pero a diferentes ángulos de incidencia, presentan diferentes estructuras cristalinas, como también han reportado otros autores [21].

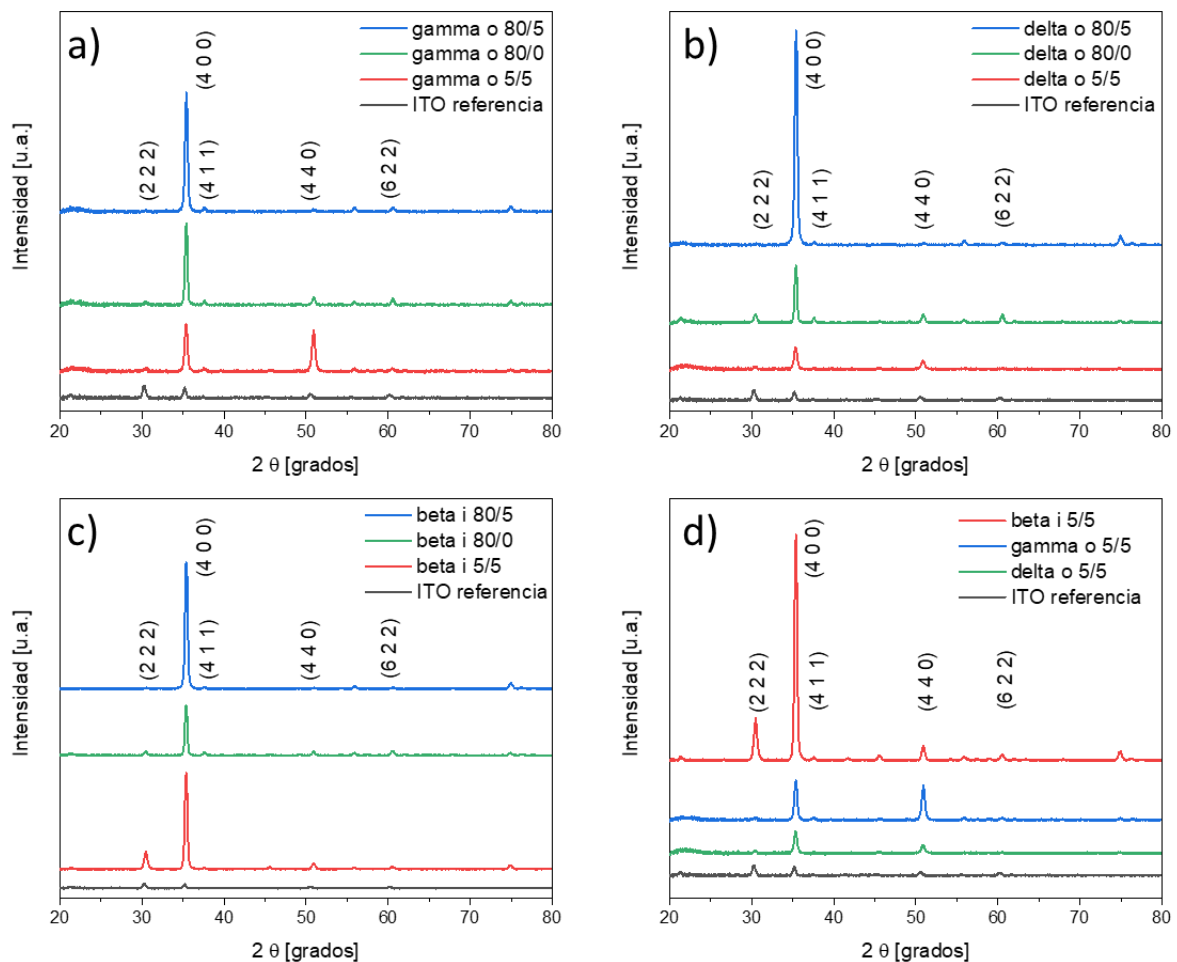


Figura 3.24: Difractogramas para las tres condiciones de deposición y las siguientes muestras: (a) gamma o, (b) delta o, (c) beta i. La figura (d) exhibe todas las muestras de la condición 5/5. (ITO referencia PDF 89-4599).

4.3. Propiedades eléctricas de las capas

La Tabla 6 exhibe los resultados de las propiedades eléctricas de las capas de ITO chevron, medidos mediante el método de las cuatro puntas, siendo ellos el valor promedio de las mediciones en la dirección del bundling y perpendicular a él (como fue explicado en la sección 3.2.3 parte 5).

Se colorearon en naranja los resultados de la condición 80/5, ya que sus valores resultaron muy elevados y marcan una limitación para futuras aplicaciones que se verán en la última sección de este capítulo. Estos resultados indican que una deposición con oxígeno y a presión más elevada da lugar a capas con menor conductividad eléctrica.

Tabla 6: Resistividad y resistencia de película para todas las capas delgadas de ITO chevron y las tres condiciones de deposición. En naranja los valores que serán descartados por ser muy elevados.

Muestra y condición	Resistividad [Ω cm]	Resistencia de película [Ω /sq]
gamma o 5/5	0,01448	362,10515
gamma o 80/0	0,01945	486,37091
gamma o 80/5	0,1339	3347,40861
delta o 5/5	0,00387	51,53977
delta o 80/0	0,00268	35,76897
delta o 80/5	0,08008	1067,67619
beta i 5/5	0,00438	43,78491
beta i 80/0	0,00187	18,72409
beta i 80/5	0,05181	518,10613

A continuación, la Figura 3.25 muestra en gráficos de barras los resultados de las condiciones 5/5 y 80/0, con el fin de realizar un análisis más detallado de las condiciones de deposición con menor resistividad. La *figura a)* indica que las muestras “delta o” y “beta i” no poseen gran diferencia en cuanto a la resistividad, lo mismo indica la *figura b)* en cuanto a la resistencia de película. Sin embargo, al comparar estas anteriores con la “gamma o” existe una diferencia más significativa, en donde éstas presentan una resistividad más elevada. Esta menor conductividad eléctrica se atribuye a la mayor porosidad de la capa, que conduce a una menor conectividad entre las nano columnas de ITO. Además, al comparar “gamma o” para 5/5 y 80/0, ésta última posee una resistividad mayor, lo que se atribuye también a la baja conectividad en las columnas (que también fue observado en las imágenes SEM, donde no hay presencia de agrupamiento de las columnas). Los valores obtenidos de resistencia de película para “delta o” y “beta i” (entre 18 y 50 Ω /sq) son comparables con los obtenidos por otros autores, también para capas porosas [39].

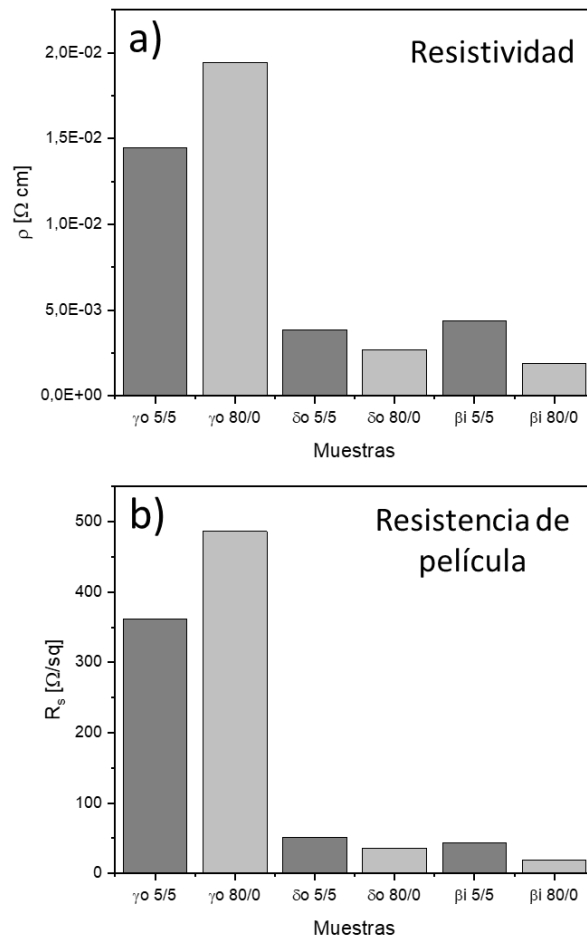


Figura 3.25: Gráficos de barras de las propiedades eléctricas de las capas de ITO chevron. a) Resistividad, b) Resistencia de película.

La Figura 3.26 muestra las resistividades de las tres muestras de ITO chevron en las dos direcciones: perpendicular “x” y paralela “l” al bundling. Los resultados exponen que estas capas no tienen las mismas propiedades eléctricas en los dos sentidos, lo que indica que las nano columnas tienen mayor conectividad en el sentido “l”. Además, la presencia de oxígeno en la composición del plasma conlleva a una mayor diferencia en las mediciones, lo que indica que la anisotropía es mayor. Como se puede ver en el gráfico de barras, las condiciones 5/5 y 80/5 poseen la mayor diferencia, en comparación con la 80/0 que presenta aproximadamente la misma resistividad en las dos direcciones.

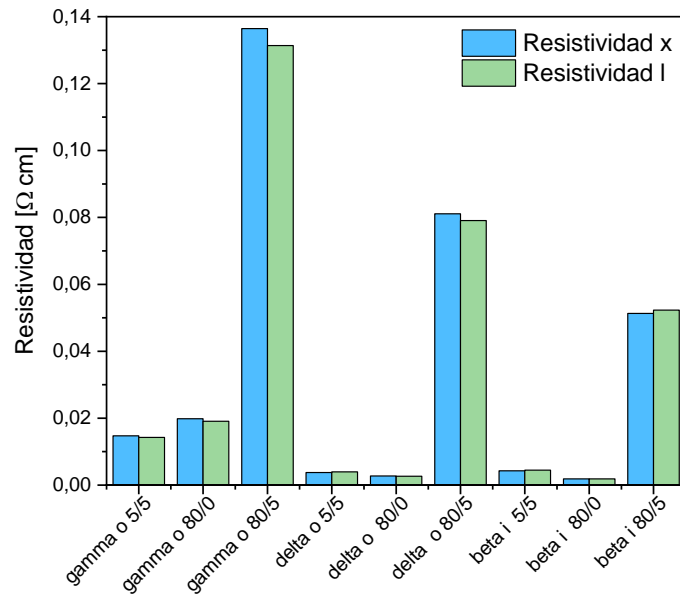


Figura 3.26: Resistividades para todas las muestras, medidas en las dos direcciones, "x" y "l".

La Figura 3.27 muestra las resistividades de las condiciones 5/5 y 80/0 en las direcciones paralela y perpendicular al agrupamiento de columnas con el fin de evaluar la influencia de la microestructura. Se determinó que para las muestras “gamma o” la condición 80/0 tiene mayor anisotropía eléctrica en comparación con la condición 5/5. Sin embargo, en las muestras “delta o” y “beta i”, la condición 80/0 exhibe menor anisotropía.

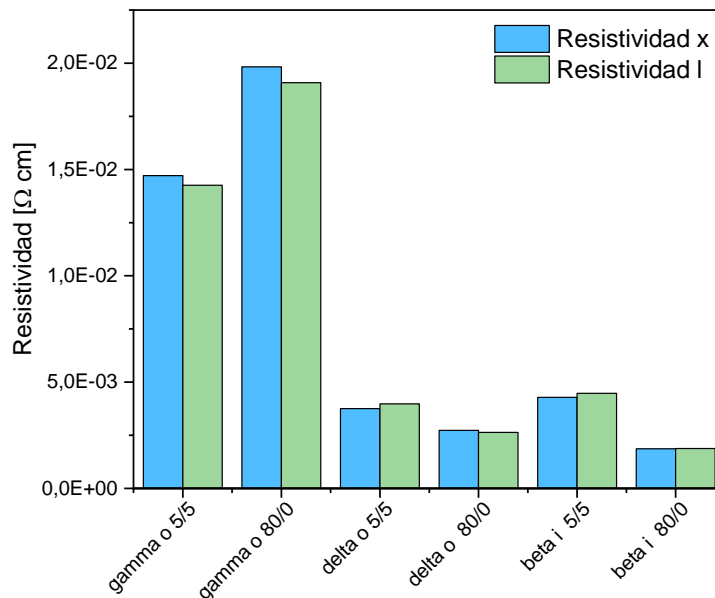


Figura 3.27: Resistividades para las muestras de las condiciones 5/5 y 80/0, medidas en las dos direcciones, "x" y "l".

4.4. Propiedades ópticas de las capas

4.4.1. Transmitancia T%

Los análisis de transmitancia de las capas finas de ITO, mostraron una transmitancia alta en la región visible del espectro óptico y baja transmitancia en la zona de los infrarrojos cercanos.

La Figura 3.28 muestra el espectro de transmitancia de las películas de ITO chevron depositadas sobre SiO₂ para las tres atmósferas y los tres ángulos de deposición. Para todas las condiciones, la

transmitancia en el rango visible es superior al 80 %, valor acorde a los reportados por otros autores [40]. Sin embargo, para todas las muestras la condición 80/5 mostró la transmitancia más alta con un máximo de 95 %, indicando que al depositar en presencia de oxígeno y a mayor presión la transparencia de las capas aumenta. Por otro lado, se observó una diferencia en la zona de NIR, donde la condición 80/5 mostró una mayor transmitancia en comparación con las otras. Esta baja transmitancia en la zona de NIR se debe a que parte de la luz es reflejada, al ser nuestro ITO depositado conductor eléctrico. El comportamiento óptico en la zona de NIR está relacionado con la concentración de electrones libres (referencia [41]) y por lo tanto con la conductividad eléctrica. Si el material es buen conductor eléctrico, en la zona del NIR presentará alta reflectancia y por lo tanto baja transmitancia. Lo antedicho puede relacionarse con los datos obtenidos en las mediciones de propiedades eléctricas, en donde las muestras de la condición 80/5 mostraron alta resistividad.

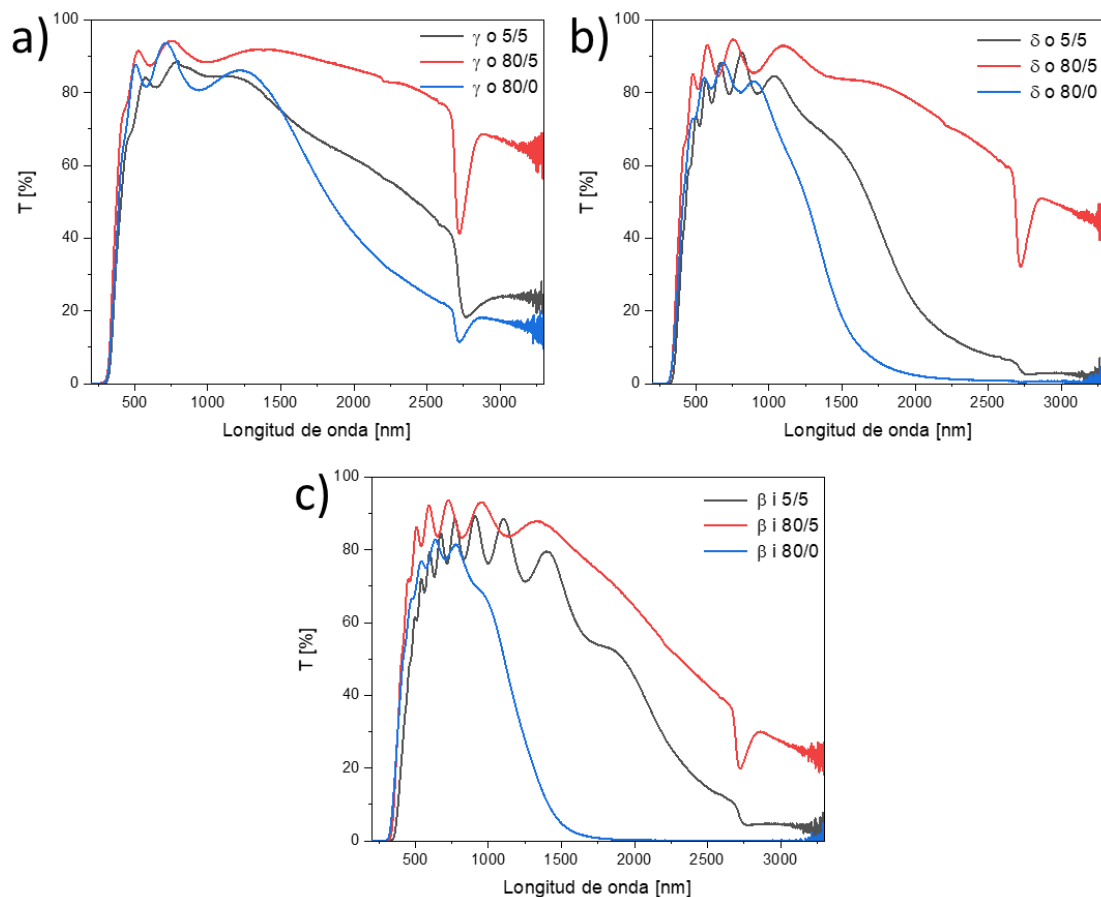


Figura 3.28: Espectros de transmitancia para las tres condiciones de deposición y las siguientes muestras: a) “gamma o”, b) “delta o” y c) “beta i”.

Un análisis detallado de los espectros para una misma muestra reveló que, atendiendo al número de oscilaciones en el rango del visible, que es similar, las capas presentaron el mismo espesor. Por otro lado, al tener índices de refracción diferentes, presentan diferencias en la amplitud de las oscilaciones, según lo indica la *relación de dispersión* de Sellmeier en cuanto a la posición de los máximos y mínimos [41]. Además, mediante la relación de Maxwell-Garnett para medios efectivos, se puede relacionar el índice de refracción con la porosidad de la capa: una menor amplitud de las oscilaciones implica menor índice de refracción, y por consiguiente mayor porosidad de la capa fina de ITO. De esta manera, la Figura 3.28 a) exhibe que la muestra “gamma o” de la condición 80/5 presenta la mayor porosidad, debido a que la amplitud de sus oscilaciones son menores y consecuentemente una mayor transmitancia.

Con el objetivo de comparar analíticamente la transmitancia de todas las muestras, se calculó la transmitancia promedio, que se obtuvo como la media aritmética de los valores para todo el espectro (de 200 nm a 3300 nm de longitud de onda). Este parámetro permite evaluar que composición de plasma produce la mayor transmitancia. La Figura 3.29 ilustra las transmitancias promedio de todas las muestras y las tres condiciones de deposición, en donde se encontró una tendencia marcada, la cual confirma lo dicho al principio de esta sección, en donde la deposición con oxígeno y a mayor presión logra la mayor transmitancia, seguida por la deposición con oxígeno y a menor presión.

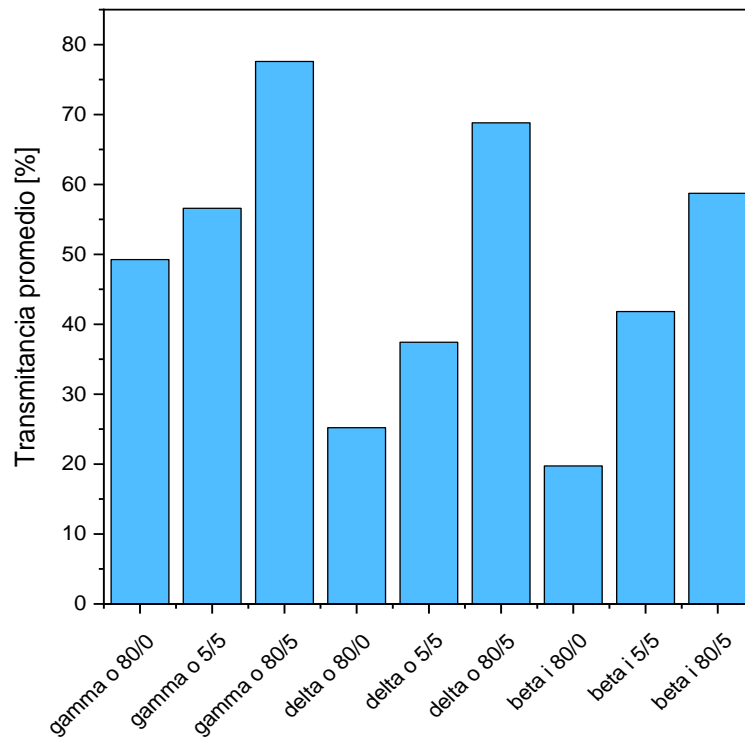


Figura 3.29: Transmitancia promedio porcentual de todas las muestras para las tres condiciones de deposición.

La Figura 3.30 (a, b y c) muestra los espectros de transmitancia con luz polarizada para las muestras de la condición 5/5. Las muestras se midieron en las direcciones paralela “l” y perpendicular “x” con respecto al bundling y se observó una disminución de la transmitancia en el visible para la dirección “l”. Para este análisis se eligió este conjunto de muestras debido a que presentan el bundling más pronunciado según las imágenes SEM. Estos resultados indican que en la dirección “l” la luz encuentra más material, debido al agrupamiento lateral (dirección horizontal en la Figura d)), lo que se refleja en una menor transmitancia. Esta diferencia en la respuesta óptica respalda la anisotropía morfológica de las capas. A su vez, al comparar con la Figura 3.27, se observa que la mayor diferencia de resistividades se da para las muestras “gamma o”, y en la Figura 3.30 (a) ellas son las que muestran una pequeña diferencia de transmitancia en la zona de los NIR, lo cual indica que los resultados de propiedades eléctricas con ópticas se corresponden.

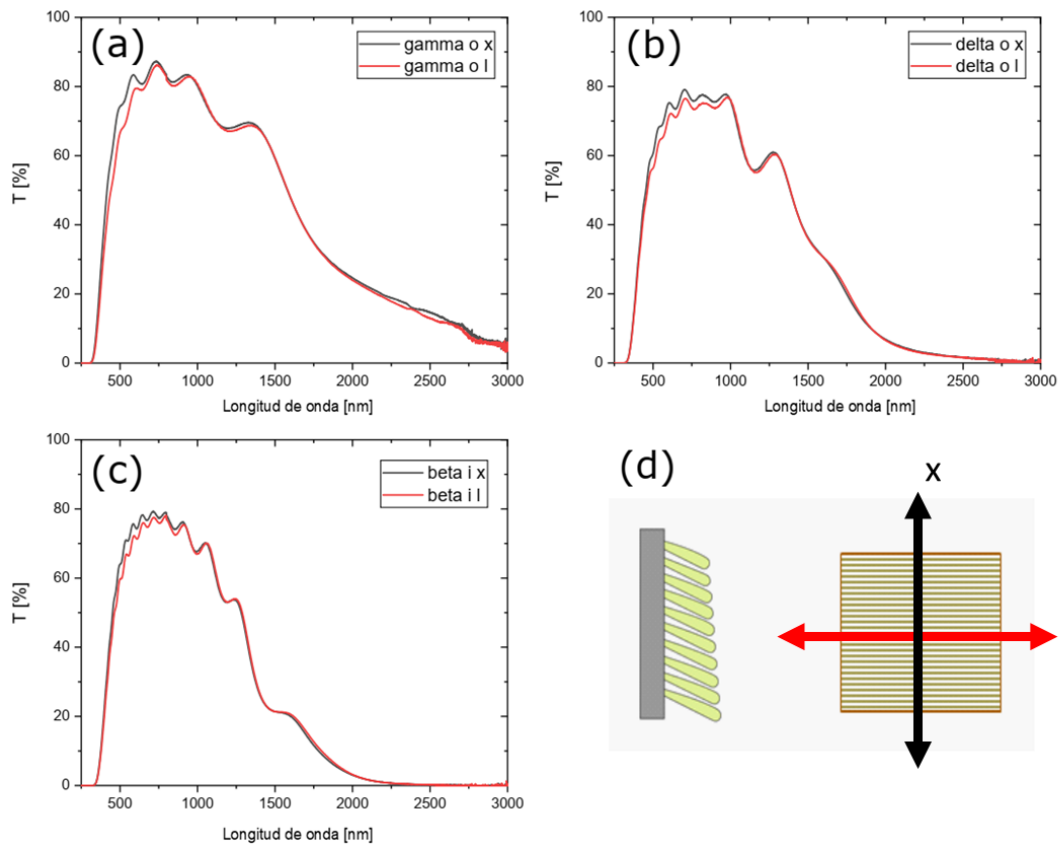


Figura 3.30: Espectros de transmitancia para las muestras de la condición 5/5 en las dos direcciones de polarización "x" y "l". Figura a), b) y c): "gamma o", "delta o" y "beta i", respectivamente. La figura d) es un esquema ilustrativo del agrupamiento lateral.

La Figura 3.31 exhibe la relación existente entre las propiedades eléctricas y transmitancia en la zona de NIR, en donde la diferencia que se encuentra en la transmitancia es consecuencia de la variación en la conductividad eléctrica de las muestras. Las muestras "delta o" y "beta i" presentan una transmitancia en el NIR similar, lo que se correlaciona con una resistividad similar. En cambio, las muestras "gamma o" presentan alta transmitancia en el NIR y, por ende, mayor resistividad. Se concluye que este comportamiento se debe a la mayor porosidad que presentan las muestras "gamma o" y una peor conectividad entre las nano columnas.

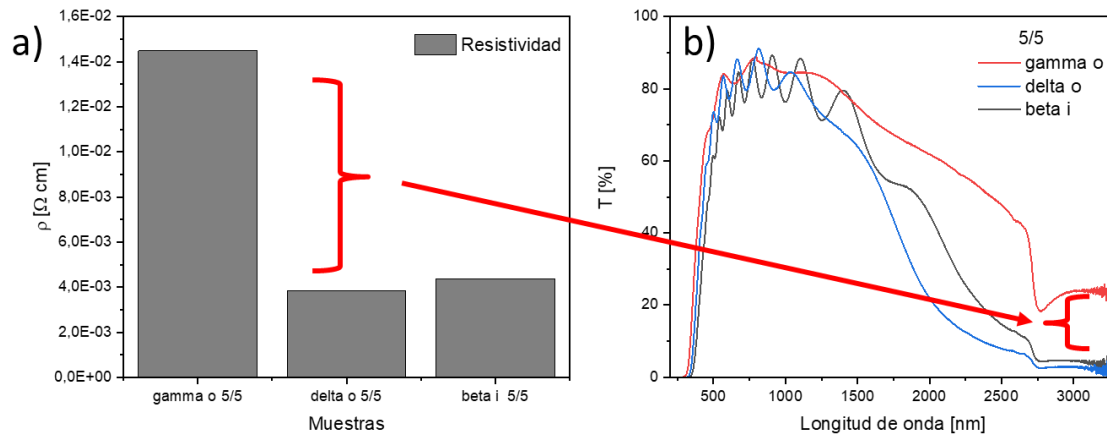


Figura 3.31: Relación entre los resultados de propiedades eléctricas y ópticas, en donde se observa la diferencia entre las muestras "gamma o" y "delta o" y "beta i". La figura a) muestra las resistividades de la condición 5/5 y la figura b) muestra el espectro de transmitancia de la condición 5/5.

4.4.2. Reflectancia R%

En el apartado anterior se atribuye la baja transmitancia de las muestras en el infrarrojo a la reflectividad de las muestras por ser conductoras eléctricas. Parte de la luz que no es transmitida puede ser reflejada, como también absorbida o dispersada, por lo que es importante estudiar estos espectros de reflectancia para comprobar nuestra hipótesis.

La Figura 3.32 exhibe los espectros de reflectancia para las tres muestras y las tres condiciones de deposición. Se observó, como era esperado, un aumento de las oscilaciones en el espectro visible a medida que aumenta el espesor de las capas desde la figura (a) de menor a la (c) de mayor espesor. La máxima reflectancia obtenida fue de 46 % para la muestra "beta i" en la condición 80/0 (Figura 3.32(c)), resultado que se complementa con los obtenidos en los espectros de transmitancia, en donde la misma muestra mostró una transmitancia nula para la zona de NIR (Figura 3.28 (c)). Esta alta reflectancia, y por ello, baja transmitancia en el NIR, indica una buena conductividad eléctrica de la capa fina de ITO, en relación con las demás (ver Figura 3.27). El mismo comportamiento se encontró para las demás muestras de la condición 80/0, las cuales poseen una reflectancia superior al 30 % en la zona de NIR. La reflectancia más baja en los NIR la posee la condición 80/5, que se relaciona con la alta transmitancia en los NIR y con una peor conductividad eléctrica (ver Figura 3.26).

Con el fin de comparar analíticamente las reflectancias obtenidas, se calculó la reflectancia promedio, un parámetro análogo a la transmitancia promedio calculada anteriormente. Este parámetro, obtenido en la zona de NIR (promedio entre 800 y 2500 nm), permite afirmar la relación entre la reflectancia y las propiedades eléctricas y afirmar lo expuesto en la teoría. La Figura 3.33 muestra los resultados de resistividad y reflectancia promedio en la zona de NIR. Las muestras "delta o" y "beta i" presentan una reflectancia promedio en el NIR mayor que la "gamma o", lo que se corresponde con la menor resistividad en la figura a). Analizando "delta o" y "beta i", la primera presenta menor resistividad, lo que también se relaciona con la mayor reflectancia promedio observada en la figura b).

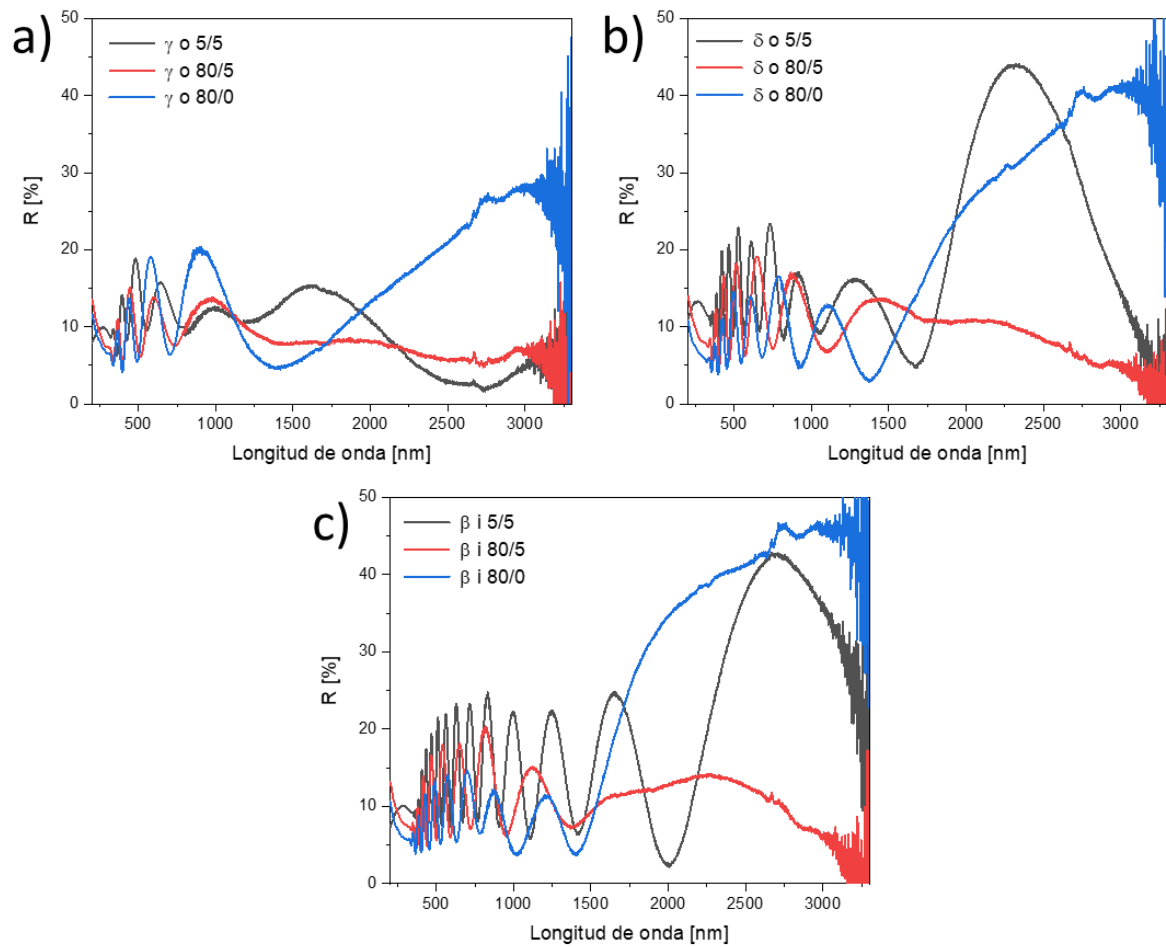


Figura 3.32: Espectros de reflectancia para las tres condiciones de deposición y las muestras: a) “gamma o”, b) “delta o” y c) “beta i”.

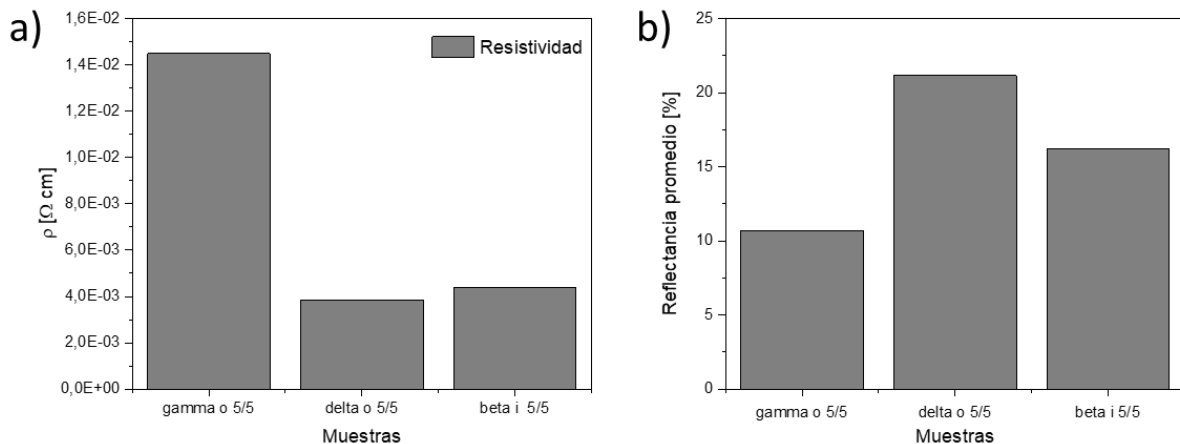


Figura 3.33: Relación entre los resultados de propiedades eléctricas y ópticas, en donde se observa la diferencia entre las muestras “gamma o” y “delta o” y “beta i”. La figura a) muestra las resistividades de la condición 5/5 y la figura b) muestra la reflectancia promedio para la condición 5/5.

4.4.3. Simulaciones y cálculos de porosidad de las capas

La Figura 3.34 muestra los espectros simulados mediante el software OptiFit y los experimentales obtenidos por las mediciones de transmitancia de la condición 5/5. Las simulaciones se realizaron fijando los valores de espesor (obtenidos por SEM) y se aproximaron sucesivamente los demás factores

(índice de refracción, absorción y dispersión) con el fin de ajustar el espectro. Se puede observar que la simulación produce una buena aproximación de los espectros. Sin embargo, dependiendo de la complejidad de los mismos, el software no logra ajustar perfectamente las curvas y puede introducir algunos errores en el cálculo del índice de refracción. Lo antes expuesto se debe a que el software usa la aproximación de medio efectivo de Bruggeman que considera una porosidad homogénea e igualmente distribuida mientras que estas capas presentan una estructura columnar con disposición chevron, que es mucho más compleja que el modelo simplificado usado por el software.

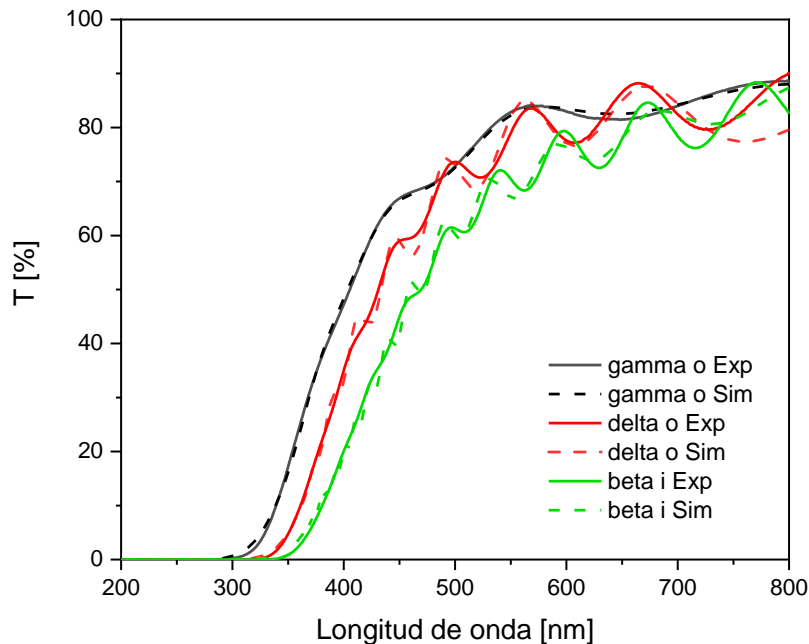


Figura 3.34: Espectros de transmitancia para las muestras de la condición 5/5, en donde las líneas continuas corresponden al espectro experimental (“Exp”) y las líneas de trazos corresponden al espectro aproximado simulado (“Sim”) por el software.

Los resultados obtenidos de los cálculos de porosidad con la ecuación de Maxwell-Garnett se exhiben en el gráfico de barras de la Figura 3.35. Se observa que las muestras depositadas con oxígeno (5/5 y 80/5) presentan mayor porosidad que la depositada sin oxígeno, resultados que son comparables con las imágenes SEM obtenidas (ver Figura 3.21). Sin embargo, se observa una discrepancia entre los resultados de las muestras 80/5 y 5/5 con lo obtenido con las imágenes SEM y espectros de transmitancia, ya que previamente se encontró que la muestra más porosa es la 80/5. Con lo antedicho se confirma que el software no puede ajustar los espectros de transmitancia de manera correcta, debido a la complejidad de la estructura chevron, introduciendo consecuentemente errores en los resultados.

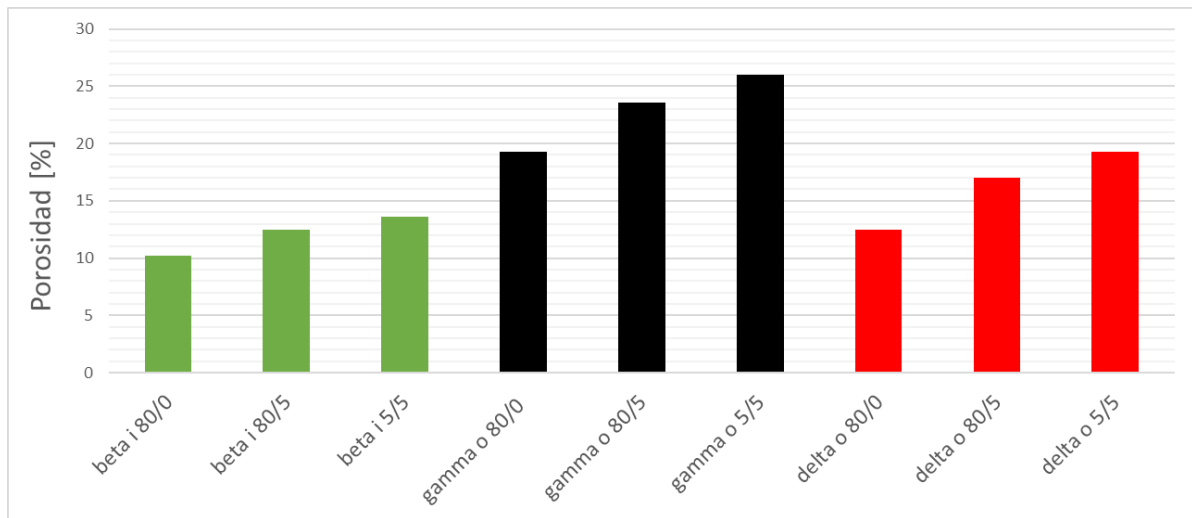


Figura 3.35: Resultados de los cálculos de porosidad para todas las muestras y las tres condiciones de deposición.

4.5. Actividad electrocatalítica

En esta sección se investigó la actividad electrocatalítica de las estructuras nano columnares de ITO actuando como electrodos. Con el fin de lograr capas porosas de espesor homogéneo, para estos experimentos se utilizaron capas fabricadas con microestructura chevron. La Figura 3.36 presenta las estructuras chevron en un esquema del electrodo usado para los experimentos, donde la capa de ITO compacto comercial tiene 150 nm.

Para la evaluación de la actividad electrocatalítica se seleccionaron capas de las dos condiciones de deposición que mejor cumplen los requisitos de un buen electrodo, es decir, aquellas que presentan mejor compromiso entre porosidad alta y resistividad eléctrica baja, siendo estas propiedades de gran interés para obtener una mejor actuación en las reacciones. Las dos condiciones de deposición elegidas fueron la 5/5 y 80/0, destacando la primera por presentar mayor porosidad, y la última por baja resistividad.

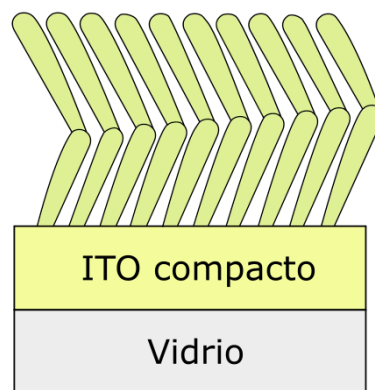


Figura 3.36: Electrodo formado por la deposición de ITO chevron sobre el sustrato de ITO compacto.

Tras un primer test, la muestra de la condición 80/0 se delaminó y la capa de ITO se desprendió del sustrato en el transcurso del experimento como se observa en la Figura 3.37. Por lo antedicho, no se continuó con los tests en las muestras 80/0, ya que se pierde parte de la muestra durante el experimento y da resultados que no son comparables.

Debido a la falta de estabilidad de las muestras 80/0 durante los test electrocatalíticos, de aquí en adelante el análisis se centrará en las capas fabricadas con la condición 5/5.

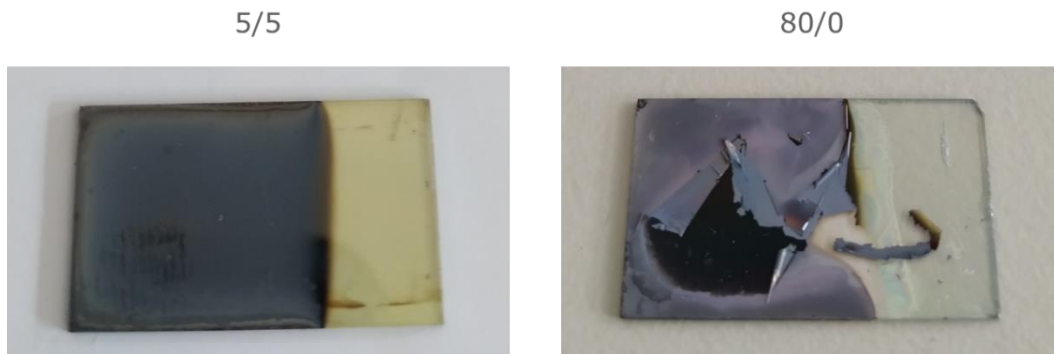


Figura 3.37: Muestras tras los test electrocatalíticos., La muestra 80/0 se delaminó durante el proceso.

4.5.1. Voltametría cíclica

La Figura 3.38 presenta los resultados de los tests de voltametría cíclica para los electrodos de la condición 5/5 con cuatro microestructuras diferentes, las tres chevron y una compacta usada de referencia. Los voltamogramas muestran una tendencia similar, pero se puede observar que los que integran capas nanoestructuradas describen una curva con un área encerrada mucho más extensa. En estas curvas, una mayor área indica una mejor actuación en cuanto a la reacción química ocurrida en los electrodos, lo que se traduce como una mejor actividad electrocatalítica. Para el 1° ciclo, el sistema “beta i” exhibe la mayor actividad electrocatalítica, sin embargo, tras 300 ciclos el “delta o” muestra una mayor actividad, presentando mejor resistencia a la degradación.

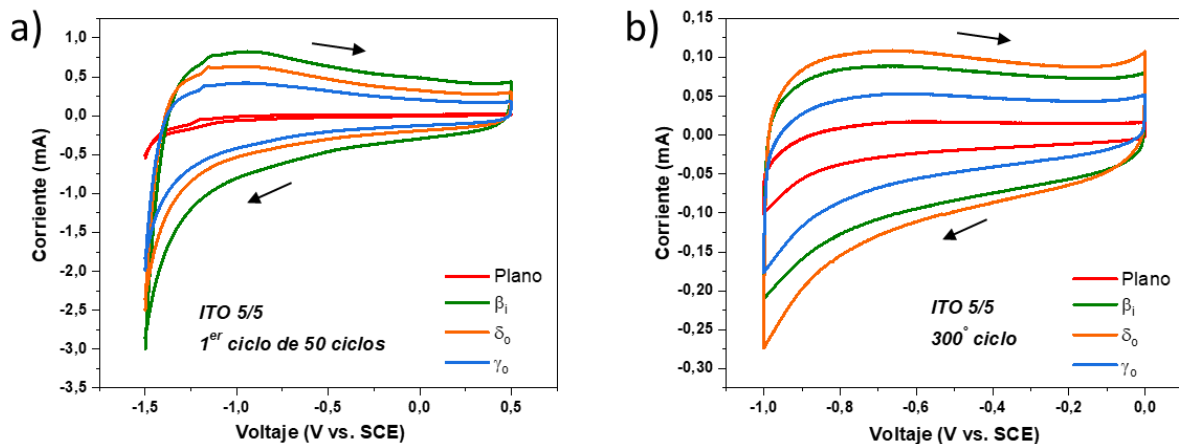


Figura 3.38: Voltamogramas cíclicos de las muestras “gamma o”, “delta o”, “beta i” y “plano”, para a) 1^{er} ciclo de 50 y b) 300° ciclo. Electrolito de 0.1M KOH y velocidad de barrido de 50 mV/s. Las flechas indican el sentido del experimento.

Con el fin de realizar una comparación independiente del espesor de cada capa chevron, la corriente se normalizó por el espesor correspondiente a cada muestra, i.e., 400 nm para “gamma o”, 750 nm para “delta o”, 1000 nm para “beta i” y 600 nm para la compacta. De este modo se evalúa la actividad intrínseca de los electrodos al soslayar la influencia del espesor.

La Figura 3.39 muestra los voltamogramas divididos por el espesor de cada muestra. Los resultados del 1° ciclo (Figura a) indican que la muestra “gamma o” tiene una mejor actividad electrocatalítica en comparación con las demás. Sin embargo, en el 300° ciclo (figura b), la muestra “delta o” encierra un área ligeramente más extensa que la “gamma o”. Comparando las curvas del 1° y 300° ciclo, se observa que para el 300° los resultados de corriente sobre espesor son menores en todos los casos, aproximadamente un orden de magnitud. Lo antedicho se debe a que tras 300 ciclos los sistemas se degradan y pierden actividad electrocatalítica y por ello este test se realiza para evaluar la degradación por uso de los sistemas.

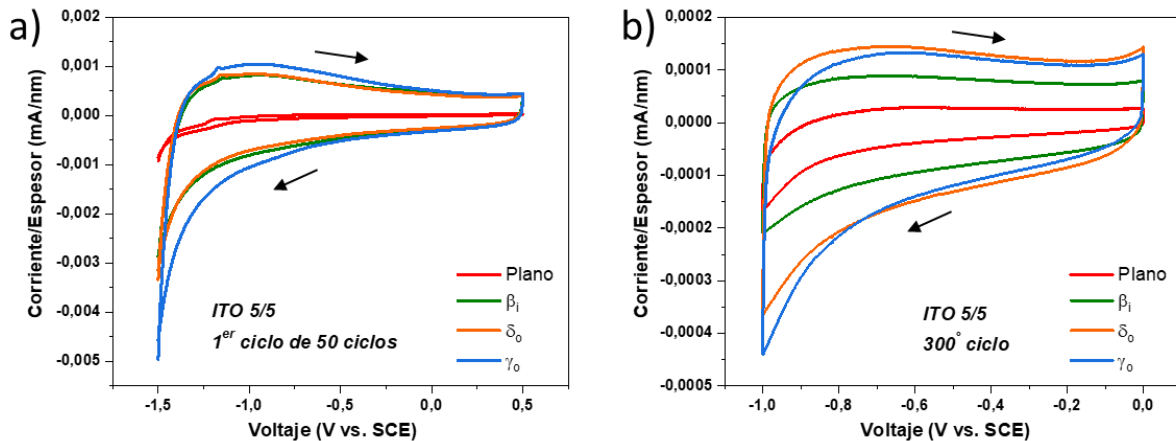


Figura 3.39: Voltamogramas cíclicos divididos por el espesor de las capas, de las muestras "gamma o", "delta o", "beta i" y "plano", para a) 1^{er} ciclo de 50 y b) 300^o ciclo. Electrolito de 0.1M KOH y velocidad de barrido de 50 mV/s. Las flechas indican el sentido del experimento.

Como conclusión: los resultados anteriores indican que la nanoestructura "gamma o" posee al principio una actividad electrocatalítica superior a las demás y se lo atribuye a su mayor porosidad, lo cual le confiere una mayor área químicamente activa y por consiguiente una actuación superior en los tests. De estos resultados también se extrae que la capa "delta o" presenta una menor degradación por uso, ya que tras 300 ciclos su actividad electrocatalítica supera a las demás.

4.5.2. Voltametría de barrido lineal

a) Reacción de evolución de hidrógeno (HER)

La Figura 3.40 presenta los voltamogramas de barrido lineal para la reacción HER de las muestras analizadas en el apartado anterior. Se puede observar que al comienzo de la reacción (cuando comienza a aumentar la corriente a valores negativos) las muestras depositadas con la técnica de OAD presentan una mayor corriente para el mismo potencial. Esto indica que la reacción es mayor debido a la porosidad proporcionada por las nano columnas.

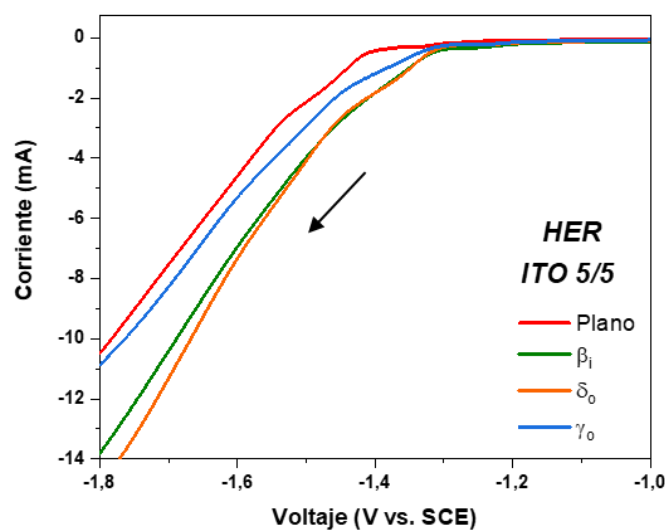


Figura 3.40: Voltamogramas de barrido lineal de todas las muestras para la reacción HER. Electrolito de 0.1M KOH y velocidad de barrido de 5 mV/s. La flecha indica el sentido del experimento.

Como se realizó anteriormente, se normalizó la corriente por el espesor de cada capa, con el fin de comparar la actividad específica de cada nanoestructura. La Figura 3.41 muestra los resultados de los

experimentos, en donde se observa que la muestra “gamma o” tiene mejor performance (curva azul) al presentar mayores corrientes para menores voltajes. Esto indica que hay una mayor reacción electroquímica de evolución de hidrógeno por unidad de espesor para esta muestra, lo que significa que la condición “gamma o” es intrínsecamente la capa más electrocatalítica para la reacción HER.

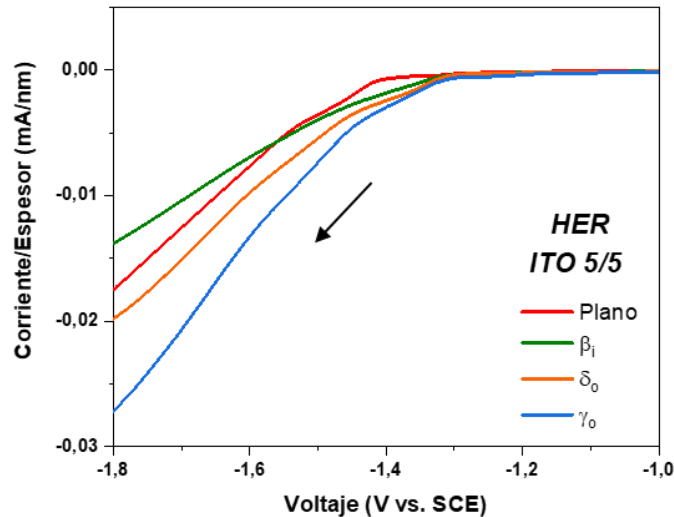


Figura 3.41: Voltamogramas de barrido lineal dividido por el espesor de las capas, de todas las muestras para la reacción HER. Electrolito de 0.1M KOH y velocidad de barrido de 5 mV/s. La flecha indica el sentido del experimento.

b) *Reacción de evolución de Oxígeno (OER)*

La Figura 3.42 presenta los LSV para la reacción OER de los 4 electrodos. Se puede observar que al comienzo de la reacción (cuando comienza a aumentar la corriente a valores positivos) las muestras depositadas con la técnica de OAD presentan una mayor corriente para el mismo potencial. Esto indica que la reacción es mayor de nuevo gracias a la porosidad que confieren la microestructura columnar.

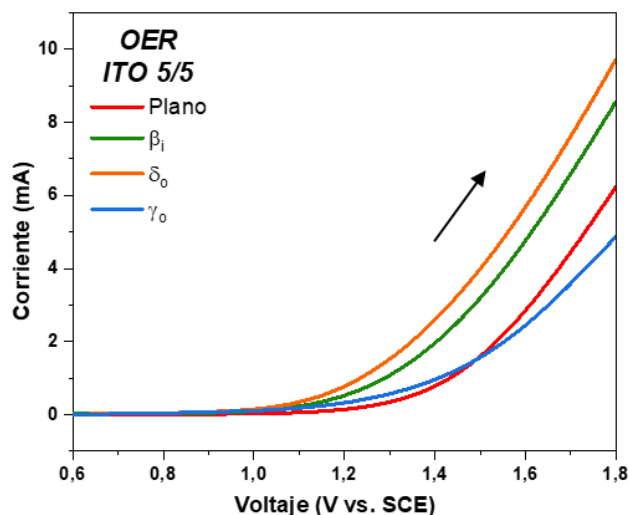


Figura 3.42: Voltamogramas de barrido lineal de todas las muestras para la reacción OER. Electrolito de 0.1M KOH y velocidad de barrido de 5 mV/s. La flecha indica el sentido del experimento.

Al normalizar la corriente por el espesor de cada capa (Figura 3.43) se encuentra que, en este caso, la mejor actuación se da para la muestra “delta o” (curva naranja), lográndose mayores corrientes a menores potenciales.

A diferencia de la HER, en donde la muestra “gamma o” tuvo la mayor actividad electroquímica, en OER “delta o” mostró la mejor actuación.

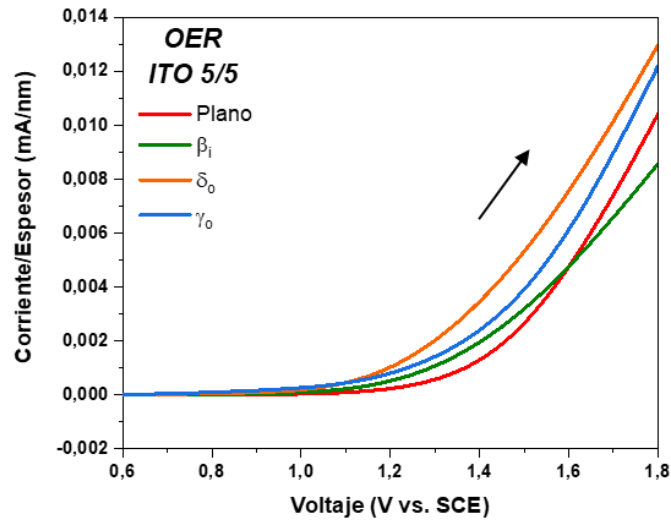


Figura 3.43: Voltamogramas de barrido lineal dividido por el espesor de las capas, de todas las muestras para la reacción OER. Electrolito de 0.1M KOH y velocidad de barrido de 5 mV/s. La flecha indica el sentido del experimento.

5. Capítulo 5: Conclusiones

En los capítulos anteriores se abordó la parte teórica, metodología, procedimiento experimental y resultados; en este capítulo se expondrá una síntesis de resultados y las conclusiones obtenidas a partir de los resultados encontrados en el capítulo anterior.

5.1. Síntesis de resultados

Con el desarrollo de este trabajo se pudo fabricar, analizar y estudiar capas delgadas de ITO fabricadas mediante deposición a ángulo oblicuo (OAD), en atmósferas de diferentes combinaciones de gases y a diferentes ángulos de deposición. Se analizó la influencia de los gases y ángulos en la microestructura, morfología, porosidad, propiedades ópticas y eléctricas. Además, se fabricaron capas con microestructura *chevron* para conseguir espesores homogéneos, corrigiendo así el gradiente de espesor característico del método OAD. También, se integraron las capas *chevron* como electrodo para los tests electrocatalíticos.

Pudo observarse que la configuración OAD genera capas delgadas con nanoestructura en forma de columnas inclinadas, en donde las diferentes composiciones del plasma afectaron la morfología de las capas. A menores presiones y con mezcla de Ar/O₂ se logró una mayor inclinación de las nano columnas debido a la mayor direccionalidad del flujo de material durante la deposición. Además, la deposición con oxígeno ayudó a obtener mayor porosidad, lo cual se confirmó con las imágenes SEM. Otro efecto encontrado en las vistas superiores de las imágenes SEM fue la presencia de *bundling* de las nano columnas en la dirección perpendicular a la llegada de material, lo cual se realizó cuando se depositó con oxígeno en el plasma.

Las imágenes SEM de las secciones transversales permitieron determinar el espesor de las capas, logrando 400 nm, 750 nm y 1000 nm para las muestras “gamma o”, “delta o” y “beta i”, respectivamente (ver figura 3.5 en sección 3.1.2.). Lo antedicho se logró fabricando las tres muestras en el mismo proceso, fijando para “gamma o” 400 nm, y se obtuvo mayor espesor para las demás, debido a que se encontraban a menores ángulos, permitiendo la llegada de más material a la superficie.

Los análisis de EDX y XRD indicaron la presencia de los elementos químicos constituyentes del ITO y de los picos de difracción característicos de este material. Se destaca la obtención de una capa delgada cristalina fabricada sin calentamiento intencional de los sustratos durante la deposición ni un tratamiento térmico posterior, lo cual resulta interesante para permitir la fabricación sobre sustratos poliméricos en procesos continuos de rollo a rollo (en inglés: *roll to roll*).

En cuanto a las propiedades eléctricas, las muestras depositadas a menor presión, con y sin oxígeno, presentaron los mejores resultados de acuerdo con requerimientos de estas capas. Las muestras “delta o” y “beta i” mostraron la mayor conductividad eléctrica (resistencia de película entre 18 y 50 Ω/sq) en comparación a la “gamma o”, lo cual se atribuye a la menor porosidad y por consiguiente mejor conectividad de las nano columnas. La medición en las dos direcciones “x” e “y” confirmaron la existencia de una anisotropía estructural de la capa debida al *bundling*, que se traduce como una pequeña anisotropía eléctrica.

En cuanto a las propiedades ópticas, la transmitancia de las muestras “gamma o” fue superior a las demás, para todas las condiciones de deposición logrando valores superiores al 80 % en el rango visible. Al comparar los distintos ángulos de deposición, las muestras de mayor ángulo exhibieron la mayor transmitancia, lo cual se atribuye a la mayor porosidad y al menor espesor. En todas las muestras la condición 80/5 (ver Tabla 3 de la sección 3.1.3.) presentó la mayor transmitancia, lo cual se atribuye a la mayor porosidad. Se pudo confirmar la relación entre la transmitancia y las propiedades eléctricas dada por otros autores, comprobando que una mayor transmitancia en la zona del NIR, indica una menor conductividad eléctrica.

La reflectancia mostró valores de hasta 40 % para la zona de NIR, lo cual confirma la conductividad eléctrica de las muestras. Al comparar las reflectancias en la zona NIR (desde 800 a 2500 nm) la muestra

“gamma o” presenta la menor reflectancia, lo que está en buen acuerdo con su menor conductividad eléctrica con respecto a las demás muestras.

Para los tests electrocatalíticos se descartaron las capas de la condición 80/5 debido a su baja conductividad eléctrica, realizando así, tests para las demás composiciones de plasma. La realización de test electrocatalíticos preliminares a las muestras de la condición 5/5 y 80/0 permitió determinar la inestabilidad de las capas de la última condición (80/0), las cuales presentaron delaminación y desprendimiento del film durante el ensayo. Se analizaron entonces los resultados para la condición 5/5, mostrando en CV un rendimiento superior de las muestras preparadas por OAD frente a las capas compactas, lo que se atribuye a su porosidad. La alta porosidad lograda por las nano columnas inclinadas permite un aumento del área electroquímicamente activa, mejorando así la actuación en los ensayos. Al comparar las diferentes muestras, la “gamma o” presentó los mejores resultados, indicando que con una mayor porosidad da lugar a una mejor respuesta electrocatalítica. En los test de LSV para HER ocurrió lo mismo, sin embargo, para OER las muestras “gamma o” quedaron en segundo lugar, superadas por las “delta o”.

5.2.Conclusiones

- Las posiciones de deposición a OAD que presentan una buena relación de espesor y porosidad para la fabricación de capas nanoestructuradas son las “gamma o”, “delta o” y “beta i”.
- Se logró fabricar capas finas de ITO de alta porosidad con forma de nano columnas inclinadas mediante OAD.
- La composición de los gases del plasma y en consecuencia la presión de deposición, afecta directamente a la morfología de las capas. La presencia de oxígeno realza el efecto de bundling y la baja presión da lugar a una mayor porosidad.
- Se fabricaron capas policristalinas sin calentamiento intencional de los sustratos durante ni tras la deposición.
- La resistividad eléctrica de las capas se ve afectada por la porosidad, mayor porosidad implica mayor resistividad.
- La deposición por OAD de capas de ITO permite obtener capas porosas con transmitancias mayores al 80% en el espectro visible y reflectancias del 40% en el NIR.
- Las propiedades ópticas en la zona de NIR se correlacionaron con la conductividad eléctrica de las capas.
- A partir de los espectros de transmitancia se estimó la porosidad de las capas cualitativa y cuantitativamente, determinando que la muestra “gamma o” de la condición 80/5 presenta la mayor porosidad.
- Para los test electrocatalíticos se seleccionaron las muestras con mejor relación conductividad eléctrica/porosidad (80/0 y 5/5).
- Las muestras de la condición 80/0 se delaminaron como resultado de tests electrocatalíticos preliminares, por lo que fueron descartadas.
- Los tests electrocatalíticos en las muestras de la condición 5/5 indican que el ITO nanoestructurado fabricado por OAD se puede utilizar como parte integral de un electrodo para aplicaciones electrocatalíticas, logrando actividades electrocatalíticas muy superiores a una capa de ITO compacto.
- Los resultados de voltametría cíclica para corriente normalizada por espesor indican que las muestras “gamma o” poseen la mayor actividad electrocatalítica, lo que se atribuye a su porosidad.
- Para los test de tiempo prolongado (mayor cantidad de ciclos), la muestra “delta o” presenta mayor resistencia.
- De los experimentos de LSV, en la HER la muestra “gamma o” exhibe la mayor reacción electroquímica, mientras que en la OER la muestra “delta o” tuvo la mejor actuación.

- Para aplicaciones electrocatalíticas en donde se requiera la mínima utilización de espacio, es conveniente el electrodo compuesto por “gamma o”, debido a su gran actividad electroquímica para su bajo espesor. Sin embargo, para aplicaciones que permitan mayor utilización de espacio y mayor resistencia a usos prolongados, es más conveniente la “delta o”, debido a su mayor actividad electrocatalítica.

En la Tabla 7 se muestra una valoración de las propiedades más importantes, en donde:

- “+++” = excelente
- “++” = muy bueno
- “+” = bueno
- “-” = malo
- “0” = no considerado

Tabla 7: Valoración de las propiedades más importantes, para la muestra "gamma o" y las tres condiciones de deposición.

gamma o	5/5	80/0	80/5
Porosidad	++	+	+++
Cristalinidad	+	+	+
Transparencia	++	+	+++
Conductividad eléctrica	++	++	-
Actividad electrocatalítica	++	-	0

5.3. Grado de cumplimiento de los objetivos y valoración de los resultados

Con el presente trabajo se cumplieron todos los objetivos propuestos en el proyecto final de carrera, fabricando exitosamente capas delgadas de ITO mediante RF-MS en configuración OAD y evaluando su comportamiento electrocatalítico.

Los resultados encontrados son relevantes para ampliar el conocimiento científico en el área de la ciencia de materiales y la ingeniería de superficies y en particular de las capas delgadas de ITO nanoestructurado. Si bien capas compactas de ITO ya están bien establecidas desde hace tiempo en la industria, no ocurre así en el caso de capas porosas y de espesor homogéneo. Además, hasta la fecha hay pocos casos que reporten la fabricación de ITO poroso por RF-MS y su aplicación en el campo de la electrocatalisis. Cabe destacar lo anterior, ya que en los últimos años se ha vuelto muy trascendente la utilización del *water splitting* para la generación de hidrógeno, de utilización para combustibles. Además, la implementación del ITO permite agregar a esta técnica la capacidad de ser realizada por acción de la energía solar en celdas, resultado aún más atractivo.

También, cabe destacar que se han fabricado capas cristalinas sin necesidad de un calentamiento intencional durante o tras la deposición, lo que resulta conveniente ya que no se generan gastos adicionales en la fabricación y se puede ampliar la gama de materiales a utilizar como sustrato, en concreto sustratos poliméricos que pueden ser incluidos en procesos *roll-to-roll*. Por otro lado, fabricar capas delgadas porosas con la técnica de RF-MS posibilita una escalabilidad a nivel industrial, ya que es un método directo, reproducible y escalable.

5.4. Perspectivas futuras

Con este trabajo se logró cumplir con los objetivos planteados, sin embargo, el estudio de estas capas delgadas de ITO podría continuar por una línea que incluya algunas mejoras en cuanto a la actividad electrocatalítica. Es así que previo al retorno a Argentina, se fabricó un nuevo sistema de capas delgadas, gracias a la iniciativa del grupo de investigación de la TU Ilmenau.

El nuevo sistema consiste en depositar las capas con la configuración *chevron*, pero añadiendo nano partículas de Platino que aumenten la actividad electrocatalítica. La Figura 5.1 siguiente ilustra los dos sistemas fabricados, en donde se depositaron nano partículas de la siguiente forma:

- A la izquierda: se depositaron nano partículas encima de las columnas de ITO una vez fabricada la estructura chevron.
- A la derecha: se depositaron nano partículas sobre las columnas en dos ocasiones, tras depositar la primera mitad del chevron y una vez terminada la estructura.

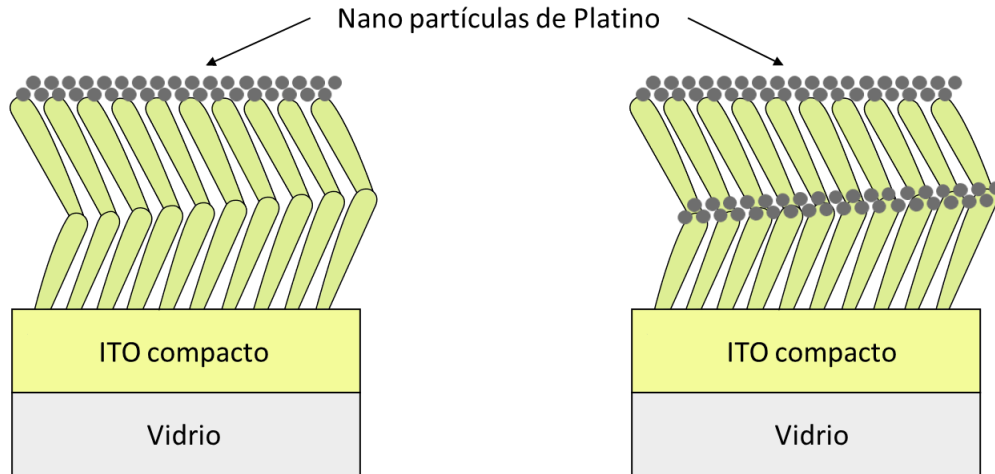


Figura 5.1: Sistema de electrodos compuesto por un sustrato de vidrio, una capa fina de ITO compacto y luego por la estructura chevron con nano partículas de platino.

El trabajo que incluye la caracterización y experimentos quedará a cargo del Grupo de Investigación Werkstoffe der Elektrotechnik (WET) de Alemania, que seguirían las mismas etapas experimentales que se realizaron en el presente trabajo. Se debería evaluar cómo afectan las nanopartículas a la transmitancia de éstas, dado que se desea mantener la transparencia de estas, aumentando la conductividad eléctrica. Esto último influye directamente en la actividad electrocatalítica.

6. Referencias

1. Preparation and characteristics of indium tin oxide (ITO) thin films at low temperature by r.f. magnetron sputtering. *Rare Metals* **2006**, *25*, 137–140.
2. Seo, M.; Bae, J.H.; Hwang, D.W.; Kwak, B.; Yun, J.; Lim, S.Y.; Chung, T.D. Catalytic Electron Transfer at Nanoporous Indium Tin Oxide Electrodes. *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 90–97.
3. Elkholy, A.E.; Heikal, F.E.-T.; El-Said, W.A. Improving the electrocatalytic performance of Pd nanoparticles supported on indium/tin oxide substrates towards glucose oxidation. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *580*, 28–33.
4. George, J.; Menon, C.S. Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films. *Surface and Coatings Technology* **2000**, *132*, 45–48.
5. Maruyama, T.; Fukui, K. Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **1991**, *70*, 3848–3851.
6. Kim, S.-S.; Choi, S.-Y.; Park, C.-G.; Jin, H.-W. Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts. *Thin Solid Films* **1999**, *347*, 155–160.
7. Benamar, E.; Rami, M.; Messaoudi, C.; Sayah, D.; Ennaoui, A. Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1999**, *56*, 125–139.
8. May, C.; Strümpfel, J. ITO coating by reactive magnetron sputtering—comparison of properties from DC and MF processing. *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 48–52.
9. Askari, H.; Fallah, H.; Askari, M.; Mohammadiyeh, M.C. Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings. **2014**.
10. Yamada, Y.; Tsung, C.-K.; Huang, W.; Huo, Z.; Habas, S.E.; Soejima, T.; Aliaga, C.E.; Somorjai, G.A.; Yang, P. Nanocrystal bilayer for tandem catalysis. *Nat Chem* **2011**, *3*, 372–376.
11. Bruix, A.; Rodriguez, J.A.; Ramírez, P.J.; Senanayake, S.D.; Evans, J.; Park, J.B.; Stacchiola, D.; Liu, P.; Hrbek, J.; Illas, F. A New Type of Strong Metal–Support Interaction and the Production of H₂ through the Transformation of Water on Pt/CeO₂(111) and Pt/CeO_x/TiO₂(110) Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8968–8974.
12. Cardoso, L.M.; Mainier, F.B.; Itabirano, J.A.P. Analysis Voltammetry of Cyanide and Process Electrolytic Removal of Cyanide in Effluents. *American Journal of Environmental Engineering* **2014**, *4*, 182–188.
13. Voiry, D.; Chhowalla, M.; Gogotsi, Y.; Kotov, N.A.; Li, Y.; Penner, R.M.; Schaak, R.E.; Weiss, P.S. Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials. *ACS Nano* **2018**, *12*, 9635–9638.
14. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*; Kasap, S., Capper, P., Eds.; Springer Handbooks; 2nd ed.; Springer International Publishing, 2017; ISBN 978-3-319-48931-5.
15. Sze, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*; John Wiley & Sons, 1981; ISBN 978-0-471-05661-4.
16. Leem, J.W.; Yu, J.S. Glancing angle deposited ITO films for efficiency enhancement of a-Si:H/ μ -Si:H tandem thin film solar cells. *Opt. Express, OE* **2011**, *19*, A258–A269.
17. Pessoa, R.S.; Fraga, M.A.; Santos, L.V.; Galvão, N.K.A.M.; Maciel, H.S.; Massi, M. 18 - Plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings: An overview. In *Anti-Abrasive Nanocoatings*; Aliofkhaezrai, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2015; pp. 455–479 ISBN 978-0-85709-211-3.
18. *Handbook of Thin Film Technology*; Frey, H., Khan, H.R., Eds.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2015; ISBN 978-3-642-05429-7.
19. Mahan, J.E. *Physical Vapor Deposition of Thin Films*; 2000;
20. José María Albella *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*; Editorial CSIC - CSIC Press, 2003; ISBN 978-84-00-08166-9.

21. Barranco, A.; Borrás, A.; Gonzalez-Elipe, A.R.; Palmero, A. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. *Progress in Materials Science* **2016**, *76*, 59–153.
22. Taschuk, M.T.; Hawkeye, M.M.; Brett, M.J. Glancing Angle Deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*; Elsevier, 2010; pp. 621–678 ISBN 978-0-8155-2031-3.
23. van Popta, A.C.; Cheng, J.; Sit, J.C.; Brett, M.J. Birefringence enhancement in annealed TiO₂ thin films. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 013517.
24. Oliva-Ramirez, M.; Barranco, A.; Löffler, M.; Yubero, F.; González-Elipe, A.R. Optofluidic Modulation of Self-Associated Nanostructural Units Forming Planar Bragg Microcavities. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1256–1264.
25. Lewis, B.; Campbell, D.S. Nucleation and Initial-Growth Behavior of Thin-Film Deposits. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1967**, *4*, 209–218.
26. Tait, R.N.; Smy, T.; Brett, M.J. Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films. *Thin Solid Films* **1993**, *226*, 196–201.
27. Generation of X-rays in the Electron Microscope | MyScope Available online: <https://myscope.training/legacy/analysis/eds/xraygeneration/> (accessed on Mar 27, 2019).
28. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales / William D. Callister versión española por Pere Molera Solá y Marc J. Anglada Gomila. Available online: [https://www.biblio.uade.edu.ar/client/es_ES/biblioteca/search/detailnonmodal/ent:\\$002f\\$002fSD_ILS\\$002f0\\$002fSD_ILS:316648/ada?qu=INGENIERIA&ic=true&ps=300](https://www.biblio.uade.edu.ar/client/es_ES/biblioteca/search/detailnonmodal/ent:$002f$002fSD_ILS$002f0$002fSD_ILS:316648/ada?qu=INGENIERIA&ic=true&ps=300) (accessed on Mar 27, 2019).
29. Bragg's Law Available online: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html> (accessed on Mar 27, 2019).
30. Corey, P.L. Spectrophotometry Available online: <https://www.nist.gov/programs-projects/spectrophotometry> (accessed on Mar 28, 2019).
31. Sardela, M. *Practical Materials Characterization*; Springer, 2014; ISBN 978-1-4614-9281-8.
32. OPTIFIT – nanoSCOPS Available online: <http://nanoscops.icmse.csic.es/software/optifit/> (accessed on Mar 28, 2019).
33. Refractive Index of ITO, Indium Tin Oxide, InSnO for Thin Film Thickness Measurement Available online: <https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/ITO/Indium-Tin-Oxide-InSnO> (accessed on Apr 2, 2019).
34. Sheet Resistance: A Guide to Theory Available online: <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory> (accessed on Mar 28, 2019).
35. kla29@cam.ac.uk Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles — Department of Chemical Engineering and Biotechnology Available online: <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles> (accessed on Mar 28, 2019).
36. Huang, J.; Jah, Y.-T.; Yau, B.-S.; Chen, C.-Y.; Lu, H.-H. Reactive magnetron sputtering of indium tin oxide films on acrylics – morphology and bonding state. *Thin Solid Films* **2000**, *370*, 33–37.
37. Cui, H.-N.; Teixeira, V.; Meng, L.-J.; Martins, R.; Fortunato, E. Influence of oxygen/argon pressure ratio on the morphology, optical and electrical properties of ITO thin films deposited at room temperature. *Vacuum* **2008**, *82*, 1507–1511.
38. Quantitative EDS X-ray microanalysis using SEM | MyScope Available online: <https://myscope.training/legacy/analysis/eds/quantitative/> (accessed on Jul 22, 2019).
39. Promros, N.; Noymaliwan, P.; Charoenyuenyao, P.; Chaleawpong, R.; Porntheeraphat, S.; Saekow, B.; Chaikereee, T.; Samransuksamer, B.; Nuchuay, P.; Chananonawathorn, C.; et al. Study of Annealing Influence on Basic Properties of Indium Tin Oxide Nanorod Films Deposited Using Glancing Angle Ion-Assisted Electron Beam Evaporation. *J Nanosci Nanotechnol* **2019**, *19*, 1432–1438.

40. Tien, C.-L.; Lin, H.-Y.; Chang, C.-K.; Tang, C.-J. Effect of Oxygen Flow Rate on the Optical, Electrical, and Mechanical Properties of DC Sputtering ITO Thin Films Available online: <https://www.hindawi.com/journals/acmp/2018/2647282/> (accessed on Apr 12, 2019).
41. Tatian, B. Fitting refractive-index data with the Sellmeier dispersion formula. *Appl. Opt.*, **AO 1984**, *23*, 4477–4485.

7. Anexo

7mo encuentro de jóvenes investigadores en ciencia y tecnología de los materiales
5 y 6 de septiembre de 2019
Rosario, Santa Fe, Argentina

DEPOSICIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD ELECTRO-CATALÍTICA DE CAPAS DELGADAS DE ITO FABRICADAS A ÁNGULO OBLICUO POR RF MAGNETRON SPUTTERING

R. D. Moreira¹, M. Oliva-Ramírez², H. Wang², P. Schaaf²

¹Grupo de Ingeniería de Superficies, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay.
²Instituto de Ingeniería de Materiales, Universidad Técnica de Ilmenau. Facultad de Ingeniería Eléctrica y Tecnologías de la Información.

Tópico: T6. Ciencia y tecnología de superficies. **Categoría:** C2. Fin de Carrera de Grado.

INTRODUCCIÓN

Indium Tin Oxide (ITO): óxido mixto de indio y estaño, transparente y conductor de la electricidad.

Deposición a ángulo oblicuo (OAD): técnica que logra capas porosas formadas por nanocolumnas.

Magnetron sputtering: deposición física en fase vapor asistida por campos magnéticos.

Electrocatalisis: electrodos de ITO para water splitting.

Problema: capas de espesor no homogéneo y deposición a altas temperaturas.

OBJETIVOS

- Lograr capas porosas y homogéneas.
- Evitar el calentamiento de sustratos.
- Caracterizar las capas.
- Evaluar la actividad electro-catalítica.

METODOLOGÍA

RESULTADOS

Imágenes SEM: sección transversal (estructura *chevron*) y vista superior.

Espectros de transmitancia (con transmitancia promedio) y reflectancia.

Difractogramas con sus picos característicos (a) y resistividad (b).

Voltamogramas cíclicos (a) y de barrido lineal (b). Electrolyto de 0.1 M KOH.

CONCLUSIONES

- ✓ Se obtuvieron capas delgadas, porosas y cristalinas sin calentamiento adicional de los sustratos.
- ✓ La deposición con Ar y O₂ mostró una mayor porosidad y agrupamiento lateral de las nanocolumnas.
- ✓ La deposición con oxígeno incrementa: T% promedio, R% y T% en los NIR; y disminuye la resistividad.
- ✓ La actividad electro-catalítica fue mayor para la deposición con oxígeno.

CONTACTO

Ramiro D. Moreira
Grupo GIS, Universidad Tecnológica Nacional,
Fac. Reg. Concepción del Uruguay, Entre Ríos.
moreirar@frcu.utn.edu.ar