



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. Moreira⁽¹⁾, **M. Oliva-Ramírez**⁽²⁾, **H. Wang**⁽²⁾ y **P. Schaaf**⁽²⁾

(1) Grupo de Ingeniería de Superficies. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Concepción del Uruguay. Ing. Pereira 676, E3264BTD, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

(2) Instituto de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Eléctrica y Tecnologías de la Información. Universidad Técnica de Ilmenau. Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693, Ilmenau, Thüringen, Alemania.

* Correo Electrónico (autor de contacto): ramiro171415@gmail.com

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

En este trabajo, se fabricaron capas finas esculturales de ITO en configuración de ángulo oblicuo mediante RF magnetron sputtering con dos composiciones de plasma distintas, argón y oxígeno, y solo argón. Las mismas presentaron alta transparencia en el espectro visible, una porosidad considerable y baja resistividad eléctrica. Se seleccionó un ángulo de deposición y se fabricaron capas en estructura chevron para su uso como electrodos electroquímicos. Al evaluar la actividad electrocatalítica, estas capas porosas mostraron mejor actividad en comparación con capas compactas, y a su vez las capas crecidas con argón y oxígeno superaron a las crecidas en sólo argón.

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, el uso de ITO ha ganado interés para otras aplicaciones en los últimos años, entre las que destacamos la electrocatálisis. La deposición a ángulo oblicuo (Oblique Angle Deposition - OAD) es una herramienta bien establecida y valiosa para la fabricación de capas delgadas porosas. En esta configuración el crecimiento de las capas está controlado por un efecto de sombra y da lugar a películas delgadas esculturales en forma de nano columnas inclinadas [2]. Este crecimiento presenta una alta porosidad y resulta interesante para aplicaciones electrocatalíticas, ya que es posible aumentar el área electroquímica activa. Existen muchos estudios que exploran la composición, las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas ITO preparadas por diferentes métodos de deposición. Sin embargo, estas propiedades para películas preparadas por Magnetron Sputtering de radio frecuencias (RF-MS) a OAD y su actividad electrocatalítica aún no han sido reportadas.

En el presente trabajo se utilizó un sistema de RF-MS para la deposición a temperatura ambiente de capas finas porosas en configuración OAD. Se utilizó un target cerámico de 90% In₂O₃ y 10% SnO₂, de 87 mm de diámetro y 6 mm de espesor, con una pureza de 99,99%. Los sustratos utilizados fueron Silicio (para el SEM), sílice fundida (para las propiedades ópticas, eléctricas y el XRD) y sustratos comerciales de vidrio recubiertos con 150nm de ITO compacto (para los experimentos de electrocatálisis). La cámara fue evacuada a una presión base de 5×10^{-7} mbar y las presiones de deposición fueron 2,1 y $8,8 \times 10^{-3}$ mbar, con una mezcla de gases argón y oxígeno para la primera y solo argón para la segunda. Con el fin de corregir el gradiente de espesor característico del OAD, los sustratos se giraron acimutalmente a mitad de deposición dando lugar a una estructura en forma de "V" denominada "chevron". La cristalinidad fue analizada por difracción de rayos X (XRD, Theta-Theta Siemens D5000). La morfología, el espesor y la composición química de las capas depositadas se observaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, Hitachi S4800 con detector EDX). La transmitancia óptica y la reflectancia se midieron en función de la longitud de onda en el rango de 200 a 3300 nm utilizando un espectrofotómetro para ultravioleta, visible e infrarrojos cercanos (UV-Vis-NIR) (Varian, Cary 5000). Las propiedades eléctricas se midieron utilizando un sistema de cuatro puntas. Las pruebas electrocatalíticas se llevaron a cabo en una celda electroquímica y se analizaron dos tipos de voltametría: Voltamperometría cíclica (CV) y Voltamperometría de barrido lineal (LSV) en reacción de evolución de hidrógeno; ambas en electrolito de 0.1M KOH.

Los difractogramas de las capas de ITO presentaron una buena correlación con los picos de difracción característicos del ITO cristalino de referencia. La composición química estudiada por EDX revela la presencia de los tres elementos característicos del ITO con una relación Sn/In acorde al target utilizado. La Figura 1 muestra imágenes SEM (sección transversal y vista superior) de capas chevron de ITO depositadas en atmósfera de (a) Ar y O₂ y (b) sólo Ar. Se observó que la morfología de las capas se ve alterada por la composición del plasma, presentando distinto agrupamiento e inclinación de las nano columnas. La deposición con sólo Ar, que fue llevada a cabo a mayor presión, muestra una menor inclinación de las columnas. Esto se debe a que la alta presión disminuye la direccionalidad de las partículas durante la deposición a causa del menor camino libre medio (Figura 1 (b)). El espesor aproximado de las capas fue de 500 nm.

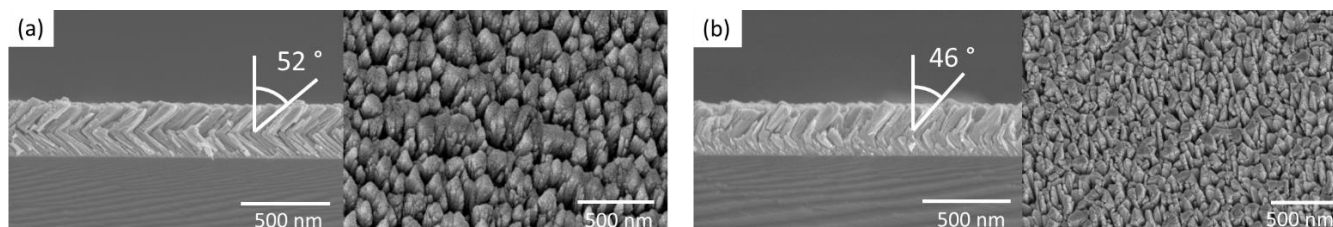


Figura 1: Imágenes SEM; cross section y top view de las dos condiciones de deposición: (a) Ar y O₂ (b) sólo Ar.

Los espectros de transmitancia y reflectancia mostraron que las capas presentan una alta transmitancia en el espectro visible y una reflectancia del 30% en la zona del infrarrojo. Las medidas eléctricas mostraron una resistividad de 1,5 y 2 × 10⁻² Ωcm, para las capas depositadas en Ar y O₂ y en sólo Ar respectivamente. Los experimentos electrocatalíticos mostraron que las capas fabricadas en Ar y O₂ poseen una mayor área bajo la curva de CV y LSV, lo que significa una mayor actividad electrocatalítica (Figura 2). Estas capas se compararon con capas compactas de ITO de espesores similares y fabricadas en las mismas condiciones de deposición. La actividad electrocatalítica fue mayor en las capas porosas y esto se atribuye a que la porosidad dar lugar a una mayor superficie y por lo tanto a una mayor área electrocatalítica, permitiendo así que el electrolito tenga mayor contacto con la superficie del electrodo y logrando un aumento de la reacción.

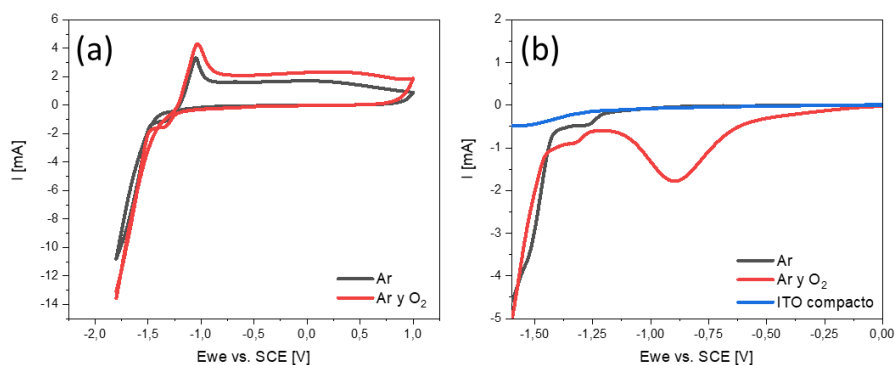


Figura 2: Test electrocatalíticos en 0.1M KOH: (a) curvas CV y (b) curvas LVS para las dos condiciones de deposición.

De acuerdo a los resultados puede concluirse que se obtuvieron capas delgadas porosas, cristalinas, transparentes y con buena conductividad eléctrica mediante la técnica de RF-MS. También se analizó y validó su uso como electrodos para electrocatalisis y se determinó que las capas depositadas en atmósfera de Ar y O₂ presentan una mejor actuación, en comparación con las fabricadas en solo Ar.

Agradecimientos: El autor de contacto desea agradecer al programa UTN-DAAD por el financiamiento durante un semestre en la Universidad Técnica de Ilmenau. Además, los autores desean agradecer al Instituto de Ingeniería de Materiales de la antes nombrada universidad, por su apoyo financiero para llevar a cabo este trabajo.

Referencias

- [1] B. Ren, X. Liu, M.Wang, Y. Xu, Preparation and characteristics of indium tin oxide (ITO) thin films at low temperature by r.f. magnetron sputtering, Rare Metals, 2006, p.137.
- [2] A. Barranco, A. Borrás, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films, Progress in Materials Science, 2016, 76, 59–153.