

CARACTERISTICAS MORFOLOGICAS DE LAMINAS DELGADAS DE ZnO:Al OBTENIDAS POR SPUTTERING DE RF

M.G. Furlani*¹ y R.H. Buitrago¹⁻²

1 Dpto. de Física, Facultad Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.

Santiago del Estero 2829 - (3000) - Santa Fe - Argentina

2 Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) - CONICET

Güemes 3450 - (3000) - Santa Fe - Argentina

e-mail:mfurlani@fiqus.unl.edu.ar

El óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) en forma de película delgada fue depositado por la técnica de sputtering de RF. Se modificó la geometría del reactor y las variables de operación tales como la temperatura del sustrato y la presión de argón, para depositar una serie de filmes con propiedades ópticas diversas. La transmitancia óptica se registró con un espectrofotómetro UV-Vis y se obtuvieron los espesores por el método de Swanepoel. Se estudió la morfología de la superficie incluyendo el crecimiento piramidal y la rugosidad de la superficie con un microscopio de fuerza atómica (AFM) y se correlacionó con el Haze calculado a partir de los datos de los espectros obtenidos de transmitancia directa y difusa. Se propone un método de cálculo para caracterizar la textura superficial del film depositado.

Al-doped zinc oxide (ZnO:Al) films have been deposited using RF sputtering. The geometry of the reactor and the operation variables as the temperature of the substrate and the pressure of argon were modified, to deposit a series of films with diverse optic properties. The optical transmittance of the films was registered using an UV-Vis spectrophotometer and the thicknesses were obtained by the method of Swanepoel. Surface morphology, including growth pyramids and rough surface was studied using an Atomic Force Microscope, and correlated with the Haze calculated starting from the data of the obtained spectra of direct and diffuse transmittance. A method to characterize the surface texture is proposed.

I. INTRODUCCIÓN

El actual interés en las películas delgadas tiene como eje una variedad de aplicaciones nuevas tales como espejos de extremos para láseres, capas antirreflectantes o transparentes para celdas solares, y recubrimientos para sistemas en los que se requiera conservar la energía, por mencionar algunos¹. En todas las aplicaciones de los filmes ópticos está involucrada la porción del espectro electromagnético dentro del rango del ultravioleta (UV) al infrarrojo (IR) y se enfoca con un particular énfasis la región visible.

Una teoría óptica común abarca los fenómenos que exhiben las variadas aplicaciones de recubrimientos de películas delgadas sin tomar en cuenta el rango de longitudes de ondas de operación. El concepto unificador para todas las propiedades ópticas es la interacción de la radiación electromagnética con los electrones asociados con los átomos y moléculas del material.

Los filmes delgados de TCO (Óxidos Conductores y Transparentes) deben ser altamente transparentes y conductores para ser utilizados como electrodo frontal en celdas de conversión fotovoltaica. Las películas que

reúnen estas condiciones son el ZnO:Al, el SnO₂:F y el óxido de indio y estaño (ITO).

Con la finalidad de lograr un mayor atrapamiento de la radiación electromagnética del espectro visible en las celdas solares, se trata de optimizar las superficies de los TCO a través de su textura o rugosidad. Esta se especifica en la tecnología fotovoltaica con el factor de textura denominado valor Haze, que es la relación entre la transmitancia difusa y la transmitancia total. En la actualidad los equipos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) proveen una información completa sobre la morfología de la superficie.

El material que se estudia en este trabajo es una lámina delgada policristalina de ZnO:Al depositado sobre un sustrato de vidrio. Algunas láminas delgadas presentan una apariencia de niebla (haze), y es por analogía que se aplica la teoría de Mie² (que originalmente se desarrolló para suspensiones coloidales de partículas pequeñas). Las propiedades de esparcir la luz por superficies texturadas para las cuales su rugosidad cuadrática media (h) es comparable con la longitud de onda del fotón, se pueden modelar por un conjunto de esferas no interactuantes donde las

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

propiedades de esparcimiento o dispersión de cada esfera están dadas por la teoría de Mie³.

En consecuencia los objetivos de este trabajo consisten en caracterizar morfológicamente la superficie de los filmes de ZnO:Al - mediante el cálculo del Haze a partir de los datos de los espectros de transmitancia directa y difusa obtenidos por la espectroscopía UV-Vis, y a través de la medida de la rugosidad cuadrática media (h), proporcionada por la AFM - además de proponer un modelo teórico que explique y corrobore los datos experimentales y que contribuya a establecer de ser posible una correlación entre el factor de textura Haze, la rugosidad cuadrática media (h) y el coeficiente de dispersión (S_T) aportado por el modelo.

II. EXPERIMENTAL

En este trabajo se utiliza el método de erosionado catódico de radio frecuencia que fuera desarrollado y explicado en un trabajo anterior⁴, para la obtención de filmes de un material semiconductor, el óxido de cinc dopado con aluminio ZnO:Al, sobre un sustrato de vidrio. El blanco fue una pastilla comercial de ZnO/Al₂O₃ con 97.1/2.9 % en peso. Se dispuso de una fuente de RF de 13,56 MHz con un amplificador de potencia de 50-300 W. Se usó argón de alta pureza como gas de reacción. Se preparó una serie de cuatro (4) muestras, que se denominaron ZAO1/4, modificando la temperatura del sustrato y manteniendo constantes las demás variables del proceso de erosionado catódico⁵.

La transmitancia difusa (T_{dif}) y total (T_{total}) de los filmes se midió con un Sistema espectrofotométrico modular básico marca Optronic Laboratories, Modelo OL750D equipado con esfera integradora, y la transmitancia directa (T_{dir}) se determinó con un espectrofotómetro UV-Visible Pharmacia LKB, Novaspec II, en ambos equipos se trabajó con un rango de longitudes de onda entre 350-900 nanómetros. El factor de textura denominado Haze fue calculado según

$$\text{Valor haze} = \frac{T_{dif}}{T_{dir} + T_{dif}} \times 100 = \frac{T_{dif}}{T_{total}} \times 100$$

$$T_{total} = T_{dir} + T_{dif}$$

Los espesores de los filmes se calcularon mediante el método de Swanepoel⁶. Las rugosidades cuadráticas medias se determinaron con la ayuda del software WSxM, mediante el tratamiento de las imágenes de AFM, obtenidas con un equipo AFM Nano Tec Electrónica usando el modo contacto de trabajo en aire. La resistencia R_□ se obtuvo por el método directo⁷.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran las propiedades de las láminas de ZnO:Al obtenidas a una presión constante de 2,7 Pa, una densidad de potencia de 823 mW/cm², una distancia entre electrodos de 20 mm y variando la temperatura del sustrato entre 323 y 618 K. Para ser

utilizado como electrodo transparente para las aplicaciones en celdas solares, un film de óxido conductor transparente (TCO) debe mostrar absorción baja (10%) en el rango de longitudes de onda de la sensibilidad de la celda y una resistencia de lámina de (10Ω/□). Las películas de ZnO:Al reúnen estos requisitos. Los espesores de las películas fueron de 1,5 a 2 μm y las resistencias de las láminas fueron de 360 a 35 Ω/□. Las superficies se presentan en forma similar a una pirámide según las imágenes de AFM y que se pueden ver en la Figura 1. Las rugosidades cuadráticas medias (h) variaron entre 60 y 30 nm.

TABLA 1: PROPIEDADES DE LOS FILMES DE ZnO:Al

A PRESION CONSTANTE (P = 2,7 Pa)

Muestra	Temperatura K	Espesor (nm)	Resistencia R _□ (Ω _□)
ZAO1	323	1453	360
ZAO2	423	1790	350
ZAO3	573	1814	140
ZAO4	618	2000	35

Las muestras tienen una apariencia lechosa y es por analogía que se puede aplicar la teoría de Mie⁸, originalmente desarrollada para suspensiones coloidales de partículas esféricas.

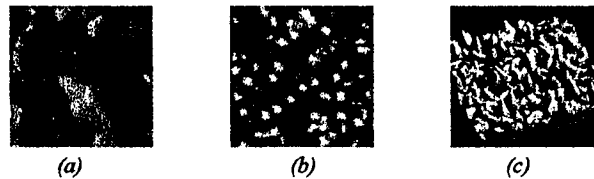


Figura 1: Muestra ZAO1 (a) Superficie de forma piramidal. (Tamaño del barrido 1 μm x 1 μm), (b) Vista 2D (Tamaño del barrido 5 μm x 5 μm), (c) Vista 3D (Tamaño del barrido 5 μm x 5 μm)

En el presente trabajo se busca una forma de modelar el esparcimiento de la luz que incide en los montículos de una superficie texturada. En la Figura 2 se muestra la superficie idealizada de la muestra, los filmes de TCO tienen espesor d, y los vértices que se presentan regularmente espaciados son de altura h y ancho b. Como una primera aproximación se reemplaza los montículos de alto h y ancho b, por esferas de radio a = h/2.

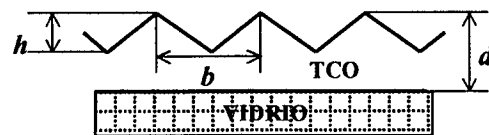


Figura 2: Geometría idealizada de la muestra. Los filmes de TCO tienen espesores d, y montículos de altura h y ancho b.

Mediante los datos de la eficiencia de la dispersión $Q(m, a/\lambda)$ - siendo m el índice de refracción relativo - en función de la longitud de onda (λ) obtenidos⁹ para el SnO_2 : F y con los valores de h y b adquiridos a partir del tratamiento de las imágenes de AFM, para la serie de muestras de ZnO :Al se calculan los coeficientes de dispersión integrados para la transmitancia, según la siguiente expresión:

$$S_T = \pi \left(\frac{a}{b} \right)^2 Q = \pi \left(\frac{a h}{h b} \right)^2 Q = C_0 Q(m, a/\lambda)$$

Se construye la curva del Coeficiente de dispersión integrado para la transmitancia (S_T) en función de la longitud de onda para el ZnO :Al, como se muestra en la Figura 3.

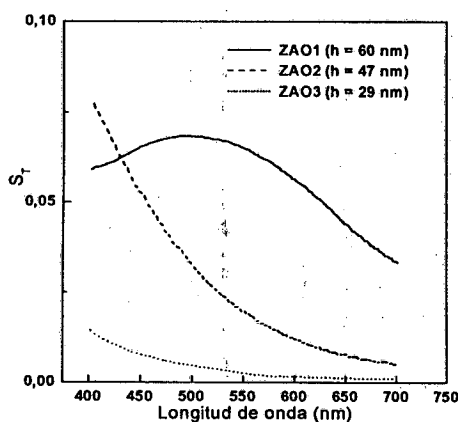


Figura 3: Coeficiente de dispersión integrado para la transmitancia (s_t) vs. la longitud de onda

Del análisis surge que tanto el coeficiente de dispersión integrado para la transmisión (S_T) obtenido mediante el modelo propuesto, como el factor de textura Haze calculado teniendo en cuenta la transmitancia difusa y la transmitancia total y como así también la rugosidad cuadrática media, constituyen una medida de la fracción de la radiación electromagnética incidente que se dispersa en la transmisión, cuando la radiación electromagnética incide en una superficie texturada.

Por esto se correlacionan el coeficiente de dispersión integrado, la rugosidad cuadrática media (h) y el valor Haze, para la serie de muestras ZAO1/2/3, para una longitud de onda de 500 nm, dando como resultado los gráficos que se observan en la Figura 4. Se establece una relación de directa proporcionalidad entre el Haze y el coeficiente de dispersión integrado y entre el Haze y la rugosidad cuadrática media.

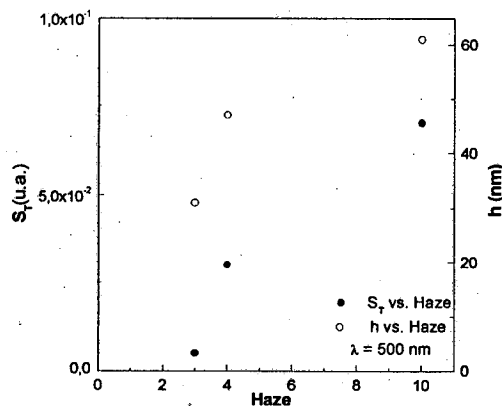


Figura 4: Correlación entre el valor Haze, el coeficiente de dispersión integrado para la transmisión (S_T) y la rugosidad cuadrática media (h).

IV. CONCLUSIONES

La eficiencia de la dispersión para la transmisión derivada de la Teoría de Mie, es coincidente con los coeficientes de dispersión integrados. Fue posible calcular los coeficientes de dispersión integrados para la serie de muestras de los filmes de ZnO :Al, depositados sobre vidrio, y realizar una correlación con los valores del factor de textura Haze y las rugosidades cuadráticas medias (h).

Se puede afirmar que existe una relación directamente proporcional entre el valor Haze y la rugosidad cuadrática media (h), como así también entre el Haze y el coeficiente de dispersión integrado para la transmitancia, a una longitud de onda λ , fija e igual a 500 nm.

Esto permite aseverar que el valor Haze es una buena medida de la textura superficial de los filmes, sumado a la simplicidad del método de cálculo a partir de los datos de la espectroscopia UV-Vis y a la amplia difusión del uso del mismo en la tecnología fotovoltaica.

Referencias

- 1 - Gordon, R.G., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 426 419-429 (1996).
- 2 - Bohren, C.F. and Huffman, D.R., Absorption and scattering of light by small particles, John Wiley & Sons, (1983).
- 3 - Tao, G., PhD thesis. Delft University of Technology, (1994).
- 4 - Furlani, M.G. y Buitrago, R.H. Anales AFA, Vol. 12, (2000).
- 5 - George, J.G., "Preparation of thin films". Cochin University of Science and Technology, M.Dekker, Inc. India (1992).
- 6 - Swanepoel, R. J. Phys. E. Sci. Instrum., Vol. 16 1214, (1983).
- 7 - Furlani, M.G. y Buitrago, R.H. Anales AFA, Vol. 13, (2001).
- 8 - Faughnan, B.W., J. Appl. Phys., Vol. 58(7), (1985).
- 9 - Schade, H. and Smith, Z.E., Applied Optics, Vol. 24, N° 19, (1985).