

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS**

**"Propiedades Ópticas y Eléctricas de Películas Delgadas de  
Óxido de Indio Dopado con Estaño"**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO FÍSICO**

**ELABORADO POR:  
MIGUEL PIÑEIRO SALES**

**ASESOR:  
DR. JORGE ANDRES GUERRA TORRES**

**LIMA-PERÚ**

**2020**

*La vida pide a cada individuo una contribución, y le corresponde a ese individuo descubrir lo que debería ser.*

**Viktor Frankl**

*Dedico este trabajo a mis padres,  
hermanos y amigos por mostrarme  
el camino hacia la superación.  
Esto es posible gracias a ustedes.*

# Agradecimientos

La presente tesis se encuentra enmarcada en una investigación financiada por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (Concytec) con contrato 147-2017-FONDECYT. Al mismo tiempo agradecer al director del Centro de Microanálisis (CAM) de la PUCP por la asistencia en el uso de equipos de laboratorio durante la realización de esta tesis y a mi asesor doctor Jorge Andrés Guerra Torres por su confianza y constante apoyo por permitirme participar en este proyecto.

Al Dr. Rolf Grieseler y al Dr. Amaru Töefflinger por su asesoría y consejos durante el desarrollo del proyecto.

A mi gran amigo Paul, por sus innumerables asesorías, a Carlos Torres, Roger Quispe, Luis Conde, Betty Flores, Francisco, Erick Serquen, Maria del Carmen, Jorge Dulanto, Midori Sanchez y José Angulo por su gran apoyo a lo largo de este tiempo. En general a todo el personal del grupo MatER-PUCP, por el apoyo y confianza que han hecho posible el desarrollo de esta tesis.

# Resumen

En este trabajo, se presenta un estudio sistemático de la influencia del tratamiento térmico postdeposición sobre las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas delgadas de óxido de indio dopadas con estaño. Los tratamientos térmicos de recocido se llevaron a cabo en una atmósfera de argón y de aire. Estas películas fueron depositadas a través de la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia sobre sustratos de sílice fundida con un target de ITO de alta densidad (90wt. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  y 10wt. %  $\text{SnO}_2$ ). El recocido en argón y en aire aumentan el tamaño de grano con el incremento de la temperatura. Tanto el recocido en argón como en aire disminuyeron la resistividad eléctrica hasta después de tratamientos térmicos a  $400^\circ\text{C}$ . A más de  $400^\circ\text{C}$ , el recocido en aire aumenta la resistividad mientras que el recocido en argón disminuye la resistividad del material. De esta forma se evalúa el impacto de la atmósfera y temperatura de recocido en la resistividad eléctrica. La resistividad más baja obtenida en este trabajo fue de  $2,5 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ , después de calentar en argón a  $500^\circ\text{C}$ . La transmitancia de la película en el rango visible no presentó ninguna diferencia notable tanto en el recocido en argón como en aire. No obstante, los parámetros ópticos, como el índice de refracción, coeficiente de absorción, ancho de banda y energía de Urbach son evaluados en función de la temperatura de recocido.

# Abstract

In this work, a systematic study of the influence of post-deposition heat treatment on the structural, electrical and optical properties of tin-doped indium oxide thin films is presented. The annealing was carried out in an argon and air atmosphere. These films were deposited through the radio frequency sputtering technique on fused silica substrates with a high-density ITO target (90wt. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  and 10wt. %  $\text{SnO}_2$ ). Annealing in argon and in air increases the grain size with increasing temperature. Both argon and air annealing decreased electrical resistivity until after heat treatments at  $400^\circ\text{C}$ . At over  $400^\circ\text{C}$ , annealing in air increases the resistivity while annealing in argon decreases the resistivity of the material. In this way, the impact of the atmosphere and annealing temperature on electrical resistivity is evaluated. The lowest resistivity obtained in this work was  $2,5 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ , after heating in argon at  $500^\circ\text{C}$ . The transmittance of the film in the visible range did not show any noticeable difference in both argon and air annealing. However, the optical parameters, such as the refractive index, absorption coefficient, band gap and Urbach energy are evaluated according to the annealing temperature.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>3</b>
2.1. Estructura Cristalina . . . . .	3
2.2. Propiedades eléctricas . . . . .	5
2.2.1. Conductividad eléctrica de los metales . . . . .	6
2.2.2. Densidad de portadores libres . . . . .	7
2.2.3. Movilidad de portadores libres . . . . .	10
2.3. Propiedades ópticas . . . . .	11
2.3.1. Coeficiente de absorción . . . . .	12
2.3.2. Coeficiente de absorción en metales y semiconductores degenerados . . . . .	13
2.3.3. Coeficiente de absorción para semiconductores directos . . . . .	14
2.3.4. Coeficiente de absorción para semiconductores indirectos . . . . .	15
2.3.5. Estructura de bandas . . . . .	19
2.3.6. Corrimiento de Burstein-Moss . . . . .	20
<b>3. Métodos y Detalles Experimentales</b>	<b>22</b>
3.1. Deposición y tratamiento de películas delgadas . . . . .	23

3.1.1. Pulverización catódica de radio frecuencia . . . . .	23
3.1.2. Recocido . . . . .	24
3.1.3. Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS) . . .	25
3.2. Caracterización óptica por transmitancia UV-VIS . . . . .	26
3.3. Método de Van der Pauw . . . . .	28
3.4. Análisis estructural por difracción de rayos-X (XRD) . . . . .	31
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>33</b>
4.1. Estructura cristalina y análisis elemental . . . . .	33
4.2. Propiedades eléctricas . . . . .	39
4.3. Propiedades ópticas . . . . .	42
<b>5. Conclusiones</b>	<b>48</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>50</b>

# Índice de figuras

2.1. Localización de los cationes en la estructura cristalina del $\text{In}_2\text{O}_3$ . . . . .	4
2.2. Absorción de fotones en un semiconductor directo. . . . .	15
2.3. Representación de las transiciones entre bandas indirectas con absorción y emisión de fonones. . . . .	16
2.4. Diagrama de una transición indirecta . . . . .	17
2.5. Supuesta estructura de banda parabólica de $\text{In}_2\text{O}_3$ sin dopar y el efecto del dopaje de Sn sobre la estructura. . . . .	20
3.1. Esquema del equipo usado para la producción de películas delgadas. . . . .	24
3.2. Esquema del horno tubular. . . . .	25
3.3. Espectro EDS de la muestra de ITO de 280 nm de espesor depositada en sílice fundida medida a un voltaje de 6.5 kV . . . . .	26
3.4. Espectros de transmitancia óptica de películas delgadas de ITO depositadas sobre sílice fundida para diferentes espesores y las líneas punteadas representan la transmitancia del sustrato. Las líneas solidas representan los ajustes usando el método Guerra <i>et al.</i> AG significa “As Grown” o sin tratamiento. . . . .	27



3.5. Variación del índice de refracción respecto a la longitud de onda para películas delgadas de ITO (a). El cuadrado del producto de la energía del fotón con el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón (b). Las líneas sólidas representan los ajustes usando el modelo de fluctuaciones de banda para semiconductores directos, ver ecuación 3.1. Las líneas punteadas simbolizan el comportamiento lineal de la absorción fundamental en la escala $(\alpha\hbar\omega)^2$ . . . . .	28
3.6. Características Corriente-Voltaje de la película de ITO de 249 nm recocida en un ambiente de argón por 1 hora a 500°C. . . . .	30
3.7. Ajuste de Rietveld para la película delgada de ITO de 249 nm de espesor recocido en un ambiente de argón por 1 hora a 500°C. . . . .	32
4.1. Difractogramas correspondientes a películas delgadas de ITO después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas en un ambiente (a) de aire por 3 h con un espesor de 280 nm y (b) Ar por 1 h con un espesor de 243 nm. . . . .	34
4.2. Coeficiente de textura relativa de películas delgadas de ITO a diferentes temperaturas de recocido en un ambiente de (a) aire y (b) Ar. . . . .	35
4.3. Tamaño de grano de películas delgadas de ITO versus la temperaturas de recocido en un ambiente de aire (a) y Ar (b). . . . .	36
4.4. Parámetro de red de películas delgadas de ITO, sometidas a tratamiento térmico en un ambiente de aire (a) y Ar (b), para distintas temperaturas de tratamiento térmico. . . . .	37
4.5. Variación de la concentración atómica porcentual de In, Sn y O para diferentes películas delgadas de ITO con espesores distintos . . . . .	38
4.6. Variación de los elementos de In, Sn y O <sub>2</sub> en función de la temperatura de recocido ( $T_A$ ) para diferentes ambientes una en aire (a) y la otra en Ar (b). . . . .	39

4.7. Comparación entre la variación de la resistividad eléctrica de las películas de ITO en función de la temperatura de recocido en diferentes ambientes. La razón de concentración de O respecto al In y Sn esta graficada por motivos de comparación. . . . .	41
4.8. Espectros de transmitancia óptica de ITO sobre sustratos de sílice fundida después del proceso de deposición y recocidos en una atmósfera de aire (a) y argón (b). . . . .	44
4.9. Transmitancia total en el rango visible (400-800 nm) e infrarojo cercano (800-1500 nm) para las películas de ITO recocidas en diferentes ambientes en función de la temperatura de recocido $T_A$ . . . . .	45
4.10. Variación de $E_g$ respecto a la temperatura de recocido en diferentes ambientes aire (a) y argón (b). Energía de Urbach en función de la temperatura de recocido en un ambiente de aire (c) y argón (d). (e) Variación del ancho de banda en función de la energía de Urbach . Las líneas rojas son una guía de orientación para la vista. . . . .	47

# Índice de tablas

2.1. Ancho de banda de diferentes materiales . . . . .	19
3.1. Valores correspondientes a la composición elemental de la muestra de ITO de 280 nm de espesor que se muestra en la figura 3.3. . . . .	25

# Capítulo 1

## Introducción

Los recubrimientos de óxidos conductores transparentes (TCO) desempeñan un papel importante en aplicaciones optoelectrónicas, como contactos eléctricos transparentes para varios tipos de pantallas (LCDs), diodos emisores de luz, ventanas transparentes que reflejan el calor, calentadores de superficie para ventanas de automóviles, piezoeléctricos y sensores de gas [1–3]. Uno de los más destacados TCO es el óxido de indio dopado con estaño, conocido también como óxido de indio y estaño o ITO [4]. Este presenta un alto coeficiente de transmisión en el rango espectral visible. Debido a la presencia de defectos cargados como vacancias de oxígeno y al dopaje con estaño, este material posee una baja resistividad eléctrica de  $2,0 - 4,0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [5, 6]. El ITO es un semiconductor degenerado que se caracteriza por ser de tipo n con un ancho de banda de entre 3.5 y 4.3 eV.

Las películas delgadas de ITO se pueden depositar mediante diversas técnicas, como pulverización catódica [6–11], deposición por láser pulsado [12], rociado pirolítico [13], deposición química de vapor [14, 15] y métodos sol-gel [16, 17]. Entre estos métodos, la pulverización catódica de radio frecuencia se utiliza con mayor frecuencia para depositar películas delgadas de ITO de alta calidad [18], ya que muestra una mejor uniformidad y una mejor adhesión a los sustratos de vidrio.

Las propiedades de las películas delgadas de ITO depositadas por pulverización catódica de radio frecuencia son sensibles a los parámetros de deposición, estos son, la

temperatura del sustrato [8, 19], la potencia de deposición [20], el contenido de oxígeno en la cámara [21], la distancia del sustrato al objetivo, la presión en la cámara y el tratamiento térmico después del proceso de deposición [6, 15, 22, 23].

En la presente tesis, películas delgadas de ITO fueron depositadas por pulverización catódica de radio frecuencia en una atmósfera de argón UHP a partir de un objetivo de ITO de alta pureza. El sustrato fue enfriado activamente con el fin de generar un material amorfo-policristalino y así poder manipular sus propiedades a través de tratamientos térmicos postdeposición. El objetivo del trabajo se centró en evaluar el impacto de estos tratamientos cuando son realizados en una atmósfera de argón y de aire, así como evaluar el efecto de la temperatura de recocido en las distintas propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

Este capítulo analiza cómo la estructura del ITO se relaciona con las características eléctricas y ópticas de la película. La sección 2.1. describe la estructura cristalina del ITO. La sección 2.2 contiene información sobre los mecanismos de conducción del óxido de indio sin dopar y el óxido de indio dopado con estaño, respectivamente. La conducción del caso no dopado se rige por las vacancias de oxígeno y los átomos intersticiales, mientras que la conducción de la película dopada está dominada por la contribución del dopante. Dentro de la sección 2.3 se abarca las propiedades ópticas de la película de ITO.

### 2.1. Estructura Cristalina

El  $\text{In}_2\text{O}_3$  puro cristaliza en una gran celda unitaria cúbica tipo bixbyite (conocida como estructura sesquióxido de tierra rara tipo-c) con grupo espacial número 206,  $Ia\bar{3}$ ,  $a = 10,117\text{Å}$ , que contiene 80 átomos. La estructura del  $\text{In}_2\text{O}_3$  esta relacionada a la fluorita, la cual carece de un cuarto de los aniones (átomos de oxígeno) ubicados a lo largo de los cuatro ejes  $\langle 111 \rangle$ . Dando como resultado una estructura bastante compleja con vacancias de oxígeno [24]. Los cationes (átomos de indio) se encuentran en dos sitios diferentes como se muestra en la figura 2.1, el cual representa un esquema de la estructura cristalina. Los cationes estan etiquetados en los sitios "b" y "d".

Hay 8 iones de  $\text{In}^{3+}$  localizados en el centro de octaedros de oxígenos distorciónados tetragonalmente (sitio b) y 24 iones de  $\text{In}^{3+}$  restantes ubicados en el centro de los octaedros más distorciónados (sitio d).

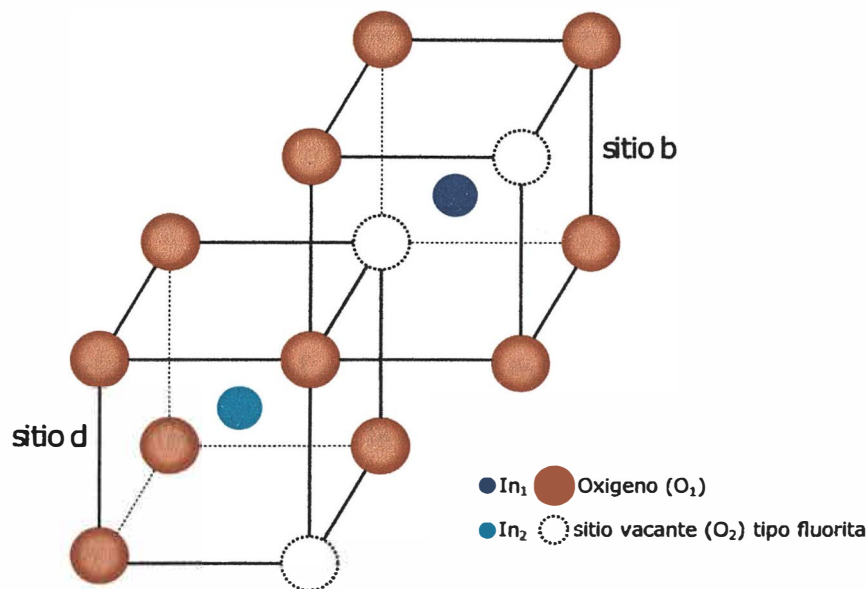


Figura 2.1: Localización de los cationes en la estructura cristalina del  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

El ITO es esencialmente formado por  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado con Sn que reemplaza los átomos de  $\text{In}^{3+}$  de la estructura bixbyite cúbica de óxido de indio. Además, se sabe que los átomos de estaño ocupan preferentemente los sitios de red b menos distorciónados en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  expandida como lo indica Nadaud *et al* [25]. Para fines prácticos, en el estudio mencionado, se usó una celda unitaria primitiva que contenía 40 átomos. Para el análisis del  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado con Sn se usó una celda unitaria primitiva similar a la del  $\text{In}_2\text{O}_3$  cristalino para el cálculo de la supercelda. Uno de los átomos de indio ya sea del sitio 8b o 24d fue reemplazado por un átomo de Sn, lo que condujo a un sistema con un 2.5 at. % de concentración de Sn y aproximadamente  $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$  de electrones libres deberían haber aparecido si todos los átomos de Sn sustituidos hubieran donado electrones libres. Este resultado teórico concuerda con las películas de ITO con muy baja resistividad, que se sabe tienen una concentración de electrones libres de aproximadamente  $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$  por algunos métodos experimentales como señalan Shigesato *et al* [26], Frank y Köstlin *et al* [27]. Eso implica que este

modelo de supercelda parece ser una buena aproximación de la película real de ITO con muy baja resistividad. Adicionalmente, Nadaud *et al* [25] detectaron que la concentración de estaño entre 5 - 6 % permite un incremento en el parámetro de red de aproximadamente 0,05 % aunque el radio iónico del  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0,71\text{\AA}$ ) sea más pequeña que el del  $\text{In}^{3+}$  ( $0,81\text{\AA}$ ).

## 2.2. Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica del  $\text{In}_2\text{O}_3$  se atribuye a las vacancias de oxígeno y átomos de dopaje intersticiales en la red cristalina del óxido de indio. En lugar de la estructura estequiométrica  $(\text{In}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ , la deficiencia de oxígeno crea una estructura no estequiométrica, o subestekiométrica. El mecanismo de conducción para el sistema de óxido de indio se explica típicamente por su química de defectos. La película de óxido de indio no estequiométrica sin dopar se puede expresar como  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{V}_o)_x e_{2x}^-$  donde  $x$  representa el número de vacantes de oxígeno doblemente cargados,  $(\text{V}_o)$ , y es típicamente menos que 0,01, dependiendo del estado de oxidación, y la  $e^-$  representa los electrones necesarios para la neutralidad de la carga. Esto da como resultado una conducción de tipo n en el material. Se ha reportado en la literatura que la concentración de portadores de carga para las películas de óxido de indio es de aproximadamente  $10^{19} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$  [28]. A bajas temperatura la conductividad esta fuertemente relacionada a las vacancias de oxígeno. El ancho de banda es de aproximadamente 3,75 eV para el  $\text{In}_2\text{O}_3$  [29], y es demasiado grande para permitir una excitación significativa para que la conducción intrínseca tenga efecto. El mecanismo de conducción intrínseca implica la excitación directa de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. A temperaturas de aproximadamente  $800^\circ\text{C}$ , se ha demostrado que la conducción intrínseca es dominante.

Las propiedades eléctricas de las películas de ITO pueden ser caracterizadas por la densidad de portadores libres  $n$ , la movilidad de portadores  $\mu$ , y la conductividad eléctrica  $\sigma$  (o la resistividad  $\rho$ ). La relación entre estas cantidades para metales y



semiconductores degenerados es

$$\sigma = n\mu e, \quad (2.1)$$

con

$$\sigma = 1/\rho, \quad (2.2)$$

donde  $e$  es la carga del electrón. Típicamente, una alta conductividad, se alcanza con una alta densidad de carga sin comprometer la movilidad de los portadores de carga.

### 2.2.1. Conductividad eléctrica de los metales

La conductividad eléctrica de los metales es descrita por el modelo de Drude. Este modelo asume que los electrones se mueven libremente en los metales usando la teoría cinética de los gases de Boltzmann. Para un gas de electrones ideal en un campo externo  $E$ , la dinámica de los electrones es descrito por la ecuación clásica del movimiento

$$m\dot{v} + \frac{m}{\tau}v_D = -eE \quad (2.3)$$

El efecto disipativo de la dispersión se explica por el término de fricción  $mv_D/\tau$  donde  $v_D = v - v_{term}$  es la velocidad de arrastre. Donde  $v$  es la velocidad adicional debido al campo, esta velocidad se relaja exponencialmente hasta la velocidad térmica  $v_{term}$  con un tiempo constante  $\tau$  después de suspender el campo.  $\tau$  también es conocido como el tiempo de relajación. Para el caso estacionario ( $\dot{v} = 0$ ) se tiene:

$$v_D = -\frac{e\tau}{m}E \quad (2.4)$$

y además la densidad de corriente  $j$  es

$$j = -env_D = ne\mu E = \frac{e^2\tau n}{m}E \quad (2.5)$$

$n$  es la concentración de todos los electrones y  $\mu$  es la movilidad que esta definida como una constante de proporcionalidad entre la velocidad de arrastre y el campo externo. En el modelo de Drude, la conductividad eléctrica es

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{e^2n\tau}{m} \quad (2.6)$$

entonces la movilidad eléctrica es

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (2.7)$$

en este modelo todos los electrones contribuyen a la corriente, lo cual es muy contradictorio debido al principio de exclusión de Pauli [30].

## 2.2.2. Densidad de portadores libres

### 1. Modelos de defectos

En las películas de ITO, los portadores libres vienen de dos diferentes mecanismos: átomos de estaño tetravalente sustitucional y vacancias de oxígeno divalentes. La densidad de portadores libres esta gobernada por defectos introducidos en la estructura bixbyite. El trabajo más famoso sobre este tema fue realizado por Frank y Köstlin *et al* [27]. Ellos realizaron extensos experimentos y análisis en películas con diferentes contenidos de Sn preparados por deposición química de vapor (rociado pirolítico) y tratados en atmósferas oxidantes y reductoras. Según sus resultados, se resumen los siguientes cinco defectos dominantes de la red:

#### a) Iones de impurezas - estaño sustitucional (Sn\*)

El estaño actúa como un dopante catiónico en la red cristalina del  $\text{In}_2\text{O}_3$  y sustituye al indio. En el  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ya que el indio tiene valencia tres, el dopaje de estaño da como

y además la densidad de corriente  $j$  es

$$j = -env_D = ne\mu E = \frac{e^2\tau n}{m} E \quad (2.5)$$

$n$  es la concentración de todos los electrones y  $\mu$  es la movilidad que esta definida como una constante de proporcionalidad entre la velocidad de arrastre y el campo externo. En el modelo de Drude, la conductividad eléctrica es

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{e^2 n \tau}{m} \quad (2.6)$$

entonces la movilidad eléctrica es

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (2.7)$$

en este modelo todos los electrones contribuyen a la corriente, lo cual es muy contradictorio debido al principio de exclusión de Pauli [30].

## 2.2.2. Densidad de portadores libres

### 1. Modelos de defectos

En las películas de ITO, los portadores libres vienen de dos diferentes mecanismos: átomos de estaño tetravalente sustitucional y vacancias de oxígeno divalentes. La densidad de portadores libres esta gobernada por defectos introducidos en la estructura bixbyite. El trabajo más famoso sobre este tema fue realizado por Frank y Köstlin *et al* [27]. Ellos realizaron extensos experimentos y análisis en películas con diferentes contenidos de Sn preparados por deposición química de vapor (rociado pirolítico) y tratados en atmósferas oxidantes y reductoras. Según sus resultados, se resumen los siguientes cinco defectos dominantes de la red:

#### **a) Iones de impurezas - estaño sustitucional (Sn\*)**

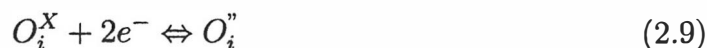
El estaño actúa como un dopante catiónico en la red cristalina del  $\text{In}_2\text{O}_3$  y sustituye al indio. En el  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ya que el indio tiene valencia tres, el dopaje de estaño da como

resultado el dopaje de tipo n de la red al proporcionar un electrón a la banda de conducción. Por lo tanto, se conserva la neutralidad de carga general.



donde \* representa la carga positiva.

**b) Defecto neutral ( $Sn_2^*O_i''$ )** Cuando dos iones de  $Sn^{4+}$  que no están en las posiciones vecinas más cercanas se unen libremente a un anión de oxígeno intersticial, se forma un compuesto neutro de  $Sn_2^*O_i''$ . Este defecto intersticial se disocia en el recocido en condiciones reductoras y  $O_i$  puede salir ( $Sn_2^*O_i'' \Leftrightarrow 2Sn^* + 2e^- + 1/2O_2^g$ ). Entonces este tipo de defecto no es perjudicial.



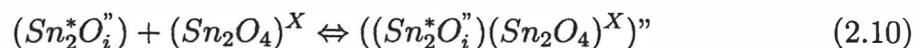
Aquí,  $O_i^X$  representa el oxígeno intersticial y '' representa dos cargas negativas.

**c) Defecto neutral ( $Sn_2O_4$ )<sup>X</sup>**

Cuando dos iones  $Sn^{4+}$  vecinos cercanos se unen a tres vecinos cercanos en sitios de aniones regulares y un ion de oxígeno intersticial adicional en el sitio de cuasianión más cercano, se forma el  $(Sn_2O_4)^X$  que tiene una estructura similar a  $Ca_2F_4$ . Este caso ocurre a un nivel alto de dopaje. Debido a que el enlace Sn-O es fuerte, no puede reducirse mediante tratamiento térmico. Por lo tanto, es un efecto perjudicial.

**d) Defecto ( $Sn_2^*O_i''$ )( $Sn_2O_4$ )<sup>X</sup>**

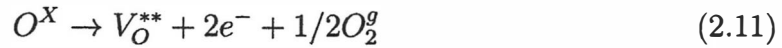
El cual es un compuesto asociado por los dos defectos mencionados anteriormente, que contienen oxígeno excedente débilmente y fuertemente unido. Este defecto neutral es un fenómeno común en un sistema muy altamente dopado.



**e) Vacancias de oxígeno  $V_O^{**}$**

Las vacancias de oxígeno actúan como donantes doblemente ionizados y contribuyen

como máximo con dos electrones a la conductividad eléctrica como se muestra en la siguiente ecuación [28]:



La deposición en una atmósfera rica en oxígeno dará como resultado una película que está saturada con oxígeno. El aumento de la temperatura desplazará tanto la ecuación de equilibrio 2.9 y 2.10 a la izquierda, creando electrones libres y disolviendo oxígeno intersticial y estaño sustitucional. El oxígeno intersticial ( $O_i$ ) puede difundirse a través de la red del ITO y alcanzar las fronteras de grano. El oxígeno absorbido ( $O_2(a)$ ) se puede formar y difundir en las fronteras de grano. Por supuesto, dependiendo del ambiente, las reacciones también pueden revertirse.

## 2. Limitaciones de la densidad de portadores libres

En las películas de ITO la densidad máxima de portadores teórico  $N_e$  debido al dopaje de Sn es  $N_e = N_{In} \times c$ , donde  $N_{In} = 3,0 \times 10^{22} cm^{-3}$  es la concentración de átomos de indio,  $c$  es la concentración de estaño. Köstlin *et al* [31] reporta que solamente a muy bajas concentraciones de Sn ( $c < 4$  at. %) la densidad de portadores libres sigue una línea recta respecto a la concentración de Sn. Esto indica que cada átomo de Sn sustitucional actúa como un donador el cual entrega un electrón libre a la matriz. Por otra parte, para altas concentraciones de Sn, la densidad de portadores libres se incrementa hasta un máximo de 10 at. % de Sn, y luego disminuye con un aumento adicional de  $c$  cumpliendo con la función  $N_e = N_{In} \times c(1 - c)^8$ . Esto implica que una porción del Sn está desactivada a un alto nivel de dopaje porque cuanto mayor es el contenido de estaño, más probable es que los iones de estaño ocupen los sitios de los aniones vecinos más cercanos. Lo que lleva a la formación de defectos neutros ( $Sn_2O_4$ ) como se mencionó anteriormente. Por lo tanto, incrementar la densidad de portadores libres mediante el dopaje de Sn resultaría autolimitante.

### 2.2.3. Movilidad de portadores libres

#### 1. Mecanismos de dispersión

Para las películas de ITO que son utilizadas como electrodos transparentes, es necesario hacer un compromiso entre la conductividad eléctrica y la transmitancia óptica. La reducción de la resistividad implica un aumento en la concentración de portadores o en la movilidad. Sin embargo, aumentar el primero también conduce a un aumento de la absorción visible debido a la absorción de los portadores de carga libre. En consecuencia, aumentar la movilidad es muy importante para que las películas de ITO logren altas propiedades eléctricas y ópticas. La movilidad de portadores libres  $\mu$  puede ser definido como:

$$\mu = e\tau/m_{eff} \quad (2.12)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación,  $m_{eff}$  es la masa de electrones efectiva en la banda de conducción. Existen muchas fuentes de dispersión de electrones que pueden influir en la movilidad, como la dispersión de impurezas ionizadas, la dispersión de impurezas neutras, la dispersión por las fronteras de granos y la superficie exterior, la dispersión acústica de fonones, dispersión de defectos debido a la red cristalina, etc. Se espera que los mecanismos de dispersión mencionados anteriormente desempeñen diferentes roles en las películas delgadas de ITO. Para las películas de ITO que presentan una mayor cristalinidad, se puede despreciar la dispersión resultante del trastorno estructural. Como no se observó una notable dependencia de la temperatura entre 100 y 500°C [28], la dispersión de fonones acústicos aparentemente es de poca importancia en las películas de ITO. Se sabe que los límites de grano actúan como sitios para la difusión de impurezas y estos sitios actúan como centros de dispersión para los portadores. Sin embargo, para un semiconductor muy degenerado, el camino libre medio de los electrones es mucho más pequeño que el tamaño del cristalito [29]. Por lo tanto, la dispersión de la frontera de grano probablemente no sea importante a altas densidades de electrones libres. Además, se conoce que la

densidad de centros de dispersión neutros incrementan con la concentración del Sn, y estos defectos se basan en Sn como se menciona en la anterior sección [27, 28].

## 2. Limitaciones de la movilidad de portadores

Sin embargo, hay un mecanismo que no puede ser despreciado, es la dispersión debido a las impurezas de los donantes ionizados. Según el mecanismo de dopaje, estos iones son esenciales para preservar la neutralidad en las películas dopadas. La interacción de Coulomb entre estas impurezas y los electrones libres proporciona una fuente de dispersión que es intrínseca a los materiales dopados. Por lo cual, la dispersión de impurezas ionizadas establece un límite inferior para la movilidad del portador, independientemente de los otros mecanismos de dispersión descritos anteriormente, el cual depende más de los detalles precisos del procedimiento de preparación. La contribución a la resistividad debido a las impurezas ionizadas fueron calculadas sobre la base de la interacción de Coulomb y la siguiente relación ha sido utilizada por varios autores para describir los efectos de los centros de dispersión ionizada sobre la movilidad  $\mu_i$  de los semiconductores degenerados [28]:

$$\mu_i = [24\pi^3(\epsilon_0\epsilon_r)^2\hbar^3n]/[e^3m^{*2}g(x)Z^2N_i] \quad (2.13)$$

donde  $n$  es la concentración de portadores,  $N_i$  es la densidad numérica del centro de impurezas con carga  $Ze$ ,  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre,  $m^*$  es la masa efectiva de los electrones libres,  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa a bajas frecuencias, y  $g(x)$  es la función de apantallamiento. En el caso del ITO ( $Z = 1$  y  $N_i = n$ ), cuando los valores  $m^*$  y  $\epsilon_r$  fueron tomados como  $0,3m_0$  y 9, respectivamente [27].

## 2.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas del ITO en el rango espectral de interés, de 200 nm a  $3 \mu m$ , son controlados por 3 tipos de excitaciones electrónicas: transiciones cerca del límite de absorción fundamental, transiciones entre bandas, y las transiciones dentro de la



misma banda de los electrones libres en la banda de conducción. En consecuencia, hay tres regiones diferentes que pueden ser distinguidas por la curva de transmisión: en el rango ultravioleta, un fuerte borde de absorción es encontrada. Este borde de absorción es llamado borde de banda el cual esta determinado por el ancho de banda del material y el alineamiento de los extremos de las bandas de valencia y conducción. En la región visible, la transmitancia es muy alta y muestra extremos mínimos y máximos que se modifican por efecto de la interferencia propia de una película delgada iluminada con la luz visible. En la región infrarroja, la película entra en un régimen absorbente/reflectante con propiedades metálicas. El fuerte aumento de la región de absorción y reflexión se llama borde del plasma, que se asocia con la excitación de los electrones libres en la banda de conducción. En consecuencia, la ventana de transmitancia está limitada hacia longitudes de onda más altas por el borde del plasma y hacia longitudes de onda más bajas por la absorción fundamental.

### 2.3.1. Coeficiente de absorción

En las mediciones de absorción óptica, se examina la absorción de las ondas electromagnéticas cuando estas atraviesan un material de espesor  $z$ . De acuerdo con la ecuación de Lambert, la intensidad de la onda electromagnética  $I(z)$  esta descrita como:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha_{abs}(\omega)z} \quad (2.14)$$

definiendo así el coeficiente de absorción  $\alpha_{abs}(\omega)$  como:

$$\alpha_{abs}(\omega) = 2\omega\tilde{k}(\omega) \quad (2.15)$$

donde el factor resulta de la definición del  $\alpha_{abs}(\omega)$  en términos de la intensidad de la onda electromagnética. Esta expresión nos indica que el coeficiente de absorción es proporcional a  $\tilde{k}(\omega)$ , el cual es la parte imaginaria del índice complejo de la



refracción [32].

### 2.3.2. Coeficiente de absorción en metales y semiconductores degenerados

Para la absorción en semiconductores, se utiliza la siguiente función dieléctrica compleja ( $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega} \quad (2.16)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la constante dieléctrica y  $\sigma(\omega)$  es la conductividad eléctrica dependiente de la frecuencia que es igual a:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m^*(1 - i\omega\tau)} \quad (2.17)$$

para semiconductores, la constante dieléctrica  $\varepsilon_0$  es típicamente un número grande ( $\varepsilon \gg 1$ ) y el rango de frecuencia típico está por encima de la frecuencia del fonón. De lo cual, la parte imaginaria de la función dieléctrica es:

$$\varepsilon_2(\omega) = 2\tilde{n}(\omega)\tilde{k}(\omega) = 2\sqrt{\varepsilon_0}\tilde{k}(\omega) = \frac{\varepsilon_0\omega_p^2}{\omega^3\tau} \quad (2.18)$$

donde la frecuencia de plasma  $\omega_p$  es igual a  $\frac{ne^2}{m^*\varepsilon_0}$  y es dada por la desaparición de  $\varepsilon_1$ . Por lo tanto el coeficiente de absorción para semiconductores puede ser escrito como:

$$\alpha_{abs}(\omega) = 2\omega\tilde{k}(\omega) = 2\omega\frac{\varepsilon_0\omega_p^2}{2\sqrt{\varepsilon_0}\omega^3\tau} = \frac{\sqrt{\varepsilon_0}\omega_p^2}{\omega^3\tau} \quad (2.19)$$

y  $\alpha_{abs}$  es proporcional a  $\frac{1}{\omega^3}$ , para el caso que  $\omega\tau \gg 1$  y  $\omega \gg \omega_p$  [32].

### 2.3.3. Coeficiente de absorción para semiconductores directos

Para calcular el coeficiente de absorción para transiciones entre bandas directas (ver figura 2.2) la cual esta definida como la potencia eliminada del haz incidente por unidad de volumen por unidad de flujo incidente de energía electromagnética:

$$\alpha_{abs} = \frac{\hbar\omega \times \text{número de transiciones/unidad de volumen/unidad de tiempo}}{\text{flujo incidente de energía electromagnética}} \quad (2.20)$$

puede ser calculado por la siguiente ecuación:

$$\alpha_{abs}(\omega) = \frac{(\hbar\omega) \left[ \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e}{m} \right)^2 |A|^2 |\langle v|p|c \rangle|^2 \rho_{cv}(\hbar\omega) \right] [f(E_v) - f(E_c)]}{|A|^2 \omega \tilde{n} \omega / 2} \quad (2.21)$$

donde  $A$  es el vector potencial,  $p$  es el momento del electrón,  $m$  es la masa del electrón,  $\tilde{n}$  indica el índice de refracción y  $\langle v|p|c \rangle^2$  son estados emparejados con el mismo vector de onda  $k$  para un electrón en la banda de valencia y de conducción, incluimos la función Fermi  $f$  que representa la ocupación de los estados y  $\rho_{cv}$  se denota como la densidad de estados donde:

$$\rho_{cv}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_{vc}^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (2.22)$$

$m_{vc}^*$  es la masa reducida para las bandas de valencia y conducción, y  $E_g$  es la diferencia de energía entre la banda de conducción mínima y la banda de valencia máxima. Por lo tanto, el coeficiente de absorción para transiciones entre bandas directas es dependiente de la frecuencia  $\omega$  como se muestra en la siguiente expresión [32]:

$$\alpha_{abs} \propto \frac{1}{\omega} \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (2.23)$$

También existen otros modelos que toman en cuenta el efecto del desorden y/o la temperatura del sólido. Estos efectos producen la llamada cola de Urbach, absorción debida a la presencia de estados localizados debajo de los límites de movilidad [33].

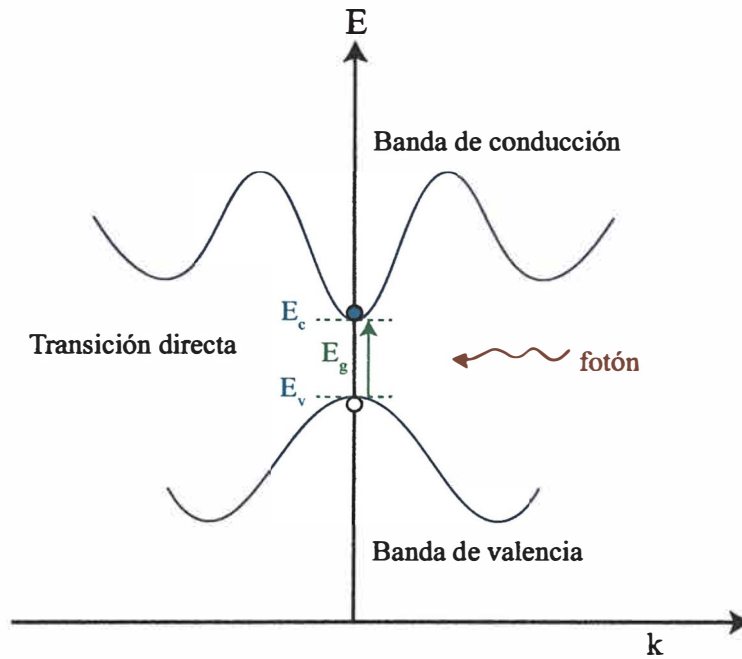


Figura 2.2: Absorción de fotones en un semiconductor directo.

#### 2.3.4. Coeficiente de absorción para semiconductores indirectos

Al hacer transiciones indirectas, el semiconductor puede emitir o absorber un fonón de energía  $\hbar\omega_q$

$$\hbar\omega = E_f - E_i \pm \hbar\omega_q \quad (2.24)$$

en el cual  $E_f$  y  $E_i$  son las energías de los estados electrónicos final e inicial, respectivamente. El signo  $\pm$  corresponde a la emisión (+) o absorción (-) de un fonón. Debido a este mecanismo, un fotón puede excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción con la ayuda de un fonón tal como se muestra en la figura 2.3.

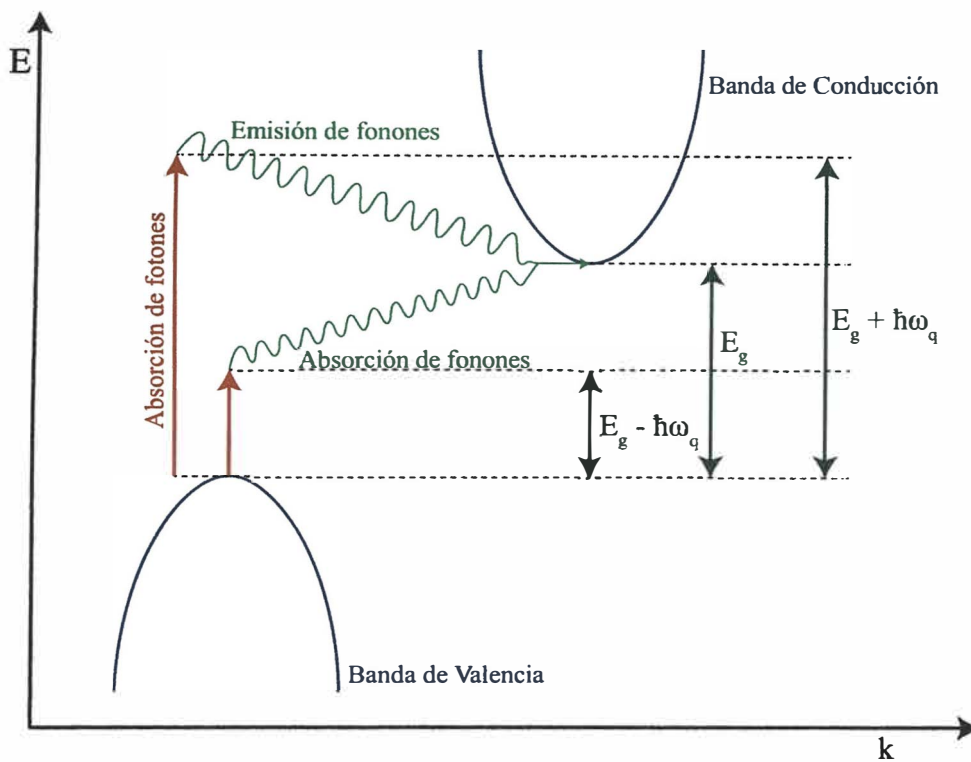


Figura 2.3: Representación de las transiciones entre bandas indirectas con absorción y emisión de fonones.

De acuerdo al principio de conservación de la energía que se aplica al proceso total, el cual consiste en la transición óptica directa y la absorción de un fonón inducido  $\hbar\omega_q$  generando:

$$\hbar\omega = E_g - \hbar\omega_q + \frac{\hbar^2(k_n - k_c)^2}{2m_n} + \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m_p} \quad (2.25)$$

donde el signo negativo en la energía del fonón  $\hbar\omega_q$  corresponde a la absorción del fonón en el proceso.  $\hbar(k_n - k_c)$  se refiere a la diferencia entre el momento del cristal  $\hbar k_n$  de un electrón excitado en la banda de conducción y el momento del cristal  $\hbar k_c$  en la banda de conducción mínima. Así, la energía cinética de un electrón excitado con momento de cristal  $\hbar k_n$  es:

$$E_n - E_c = \frac{\hbar^2(k_n - k_c)^2}{2m_n} \quad (2.26)$$

donde  $E_n$  es la energía arriba de la banda de conducción mínima  $E_c$ , y  $m_n$  es la

masa efectiva de un electrón cerca de la banda de conducción mínima. La banda de valencia extrema esta en  $k = 0$ , donde  $\hbar k_p$  es el momento del cristal para el agujero que se crea cuando el electrón es excitado, correspondiente a la energía  $E_p$  debajo de la banda de valencia máxima  $E_v$  como:

$$E_p = \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m_p} \quad (2.27)$$

Se toma la energía máxima en la banda de valencia como 0 (ver figura 2.4).

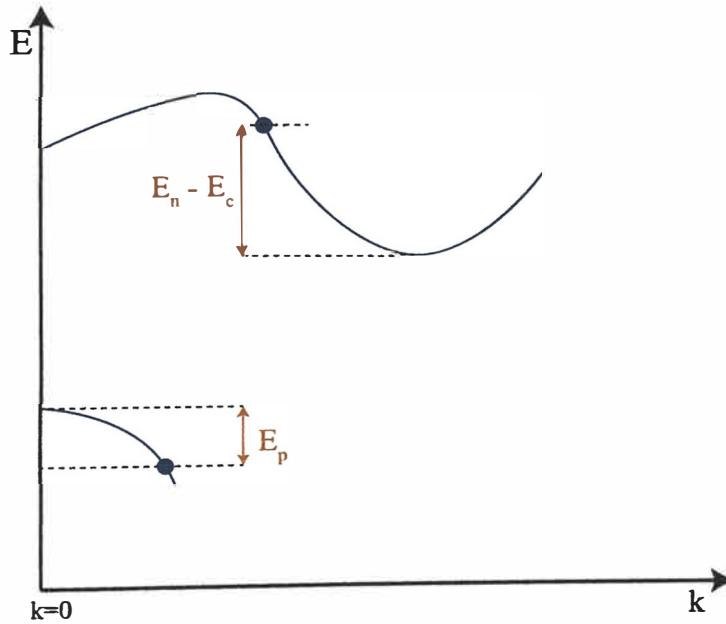


Figura 2.4: Diagrama de una transición indirecta

Luego, de la consevarción de energía se genera:

$$\hbar\omega = E_g - \hbar\omega_q + (E_n - E_c) + E_p \quad (2.28)$$

y la conservación de momento se define como:

$$q = k_n - k_p \quad (2.29)$$

donde q es el vector de onda para el fonón absorbido. Considerando la transición de algún estado inicial  $E_p$  a un estado final  $E_n$ . La densidad de estados  $\rho_c(E_n)$  para el

estado final tiene una dependencia dada por:

$$\rho_c(E_n) \propto (\hbar\omega - E_g - E_p + \hbar\omega_q)^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

Así vemos que las transiciones a un estado  $E_n$  suceden desde un rango de estados iniciales, ya que  $E_p$ , puede variar entre  $E_p = 0$ , donde toda la energía cinética se le entrega al electrón, y en el lado opuesto donde  $E_n - E_c = 0$ , toda la energía cinética se le entrega al agujero. Sea la energía  $\delta$  como el rango de posibles energías de la banda de valencia entre estos límites:

$$\delta = \hbar\omega - E_g + \hbar\omega_q \quad (2.31)$$

La densidad de estados iniciales para la banda de valencia tiene una dependencia dada por:

$$\rho_v(E_p) \propto E_p^{1/2} \quad (2.32)$$

usando  $E_v = 0$ ,  $E_p$  desaparece en la parte superior de la banda de valencia.

Por lo cual, la densidad efectiva de estados para el proceso de absorción de fonones se calcula sumando todos los valores de  $E_p$  que conservan energía,

$$\rho(\hbar\omega) \propto \int_0^\delta \rho_c(E_n)\rho_v(E_p)dE_p \propto \int_0^\delta \sqrt{\delta - E_p}\sqrt{E_p}dE_p \quad (2.33)$$

Sustituyendo 2.31 en 2.33 y resolviendo la integral por partes se tiene:

$$\rho(\hbar\omega) \propto \frac{\pi}{8}(\hbar\omega - E_g + \hbar\omega_q)^2 \quad (2.34)$$

el cual produce la dependencia de la frecuencia para las transiciones indirectas entre bandas que comprenden la absorción de fonones. Por lo tanto, la forma del

coeficiente de absorción llega ser [32]:

$$\alpha_{abs}(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_q)^2 \quad (2.35)$$

En la tabla 2.1 se muestra la energía de ancho de banda y el tipo de transición entre bandas para diferentes materiales.

Tabla 2.1: Ancho de banda de diferentes materiales [32].

Material	Ancho de banda (eV)	tipo de transición
ZnO	3,2	directo
PbSe	0,27	indirecto
ZnS	3,6	-
CdS	2,42	directo
SnTe	0,18	directo
Si	1,11	indirecto
Ge	0,66	indirecto
InAs	0,36	directo
GaAs	1,43	directo

### 2.3.5. Estructura de bandas

El  $\text{In}_2\text{O}_3$  es un material semiconductor con un ancho de banda directo de 3,75 eV [29] y un ancho de banda indirecto de 1,1 eV. [34]. Las propiedades optoelectrónicas de los materiales están dominadas por la estructura eléctrica cerca del ancho de banda. El entendimiento de la estructura de banda del ITO se basa en la teoría del  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Algunos investigadores han trabajado en la estructura electrónica de las películas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e ITO [34, 35]. Según el cálculo teórico realizado por Odaka *et al* [35] sobre la estructura electrónica de ITO, la sustitución del átomo de Sn no destruye significativamente la forma de la densidad de estados alrededor del fondo de la banda de conducción. La única banda de impurezas localizada en la banda de conducción tiene la misma simetría tipo *s* que la banda de conducción. Por lo tanto, la forma parabólica supuesta tanto para la banda de valencia como para la banda de conducción alrededor del intervalo de banda se retiene casi independientemente de la concentración de Sn sustitucional. En la literatura, se han usado varios tipos

de modelos para modelar las transiciones del ancho de banda en el  $\text{In}_2\text{O}_3$  o en ITO. Todos ellos incorporaron transiciones directas permitidas. Se supuso que el mínimo de la banda de conducción estaba en  $k = 0$  [36]. Para dar cuenta del inicio gradual de la absorción, los autores asumieron una cola de Urbach [36] o transiciones prohibidas indirectas. En el modelo de transiciones directas, la figura 2.5 muestra la supuesta estructura de banda parabólica del  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Para películas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  no dopadas, el nivel de Fermi  $E_F$  se encuentra en el centro del ancho de banda. La banda de conducción esta vacía. Con la introducción de una baja densidad de donadores, estados donantes son formados justo debajo de la banda de conducción. Y la  $E_F$  permanece entre el nivel donador y el mínimo de la banda de conducción. Para aumentar la densidad de donadores, los estados donadores se fusionan con la banda de conducción a cierta densidad crítica  $n_c$ . Cuando  $n_e > n_c$  se espera que el material exhiba propiedades de electrones libres. La brecha intrínseca de la banda semiconductor es 3,75 eV [36].

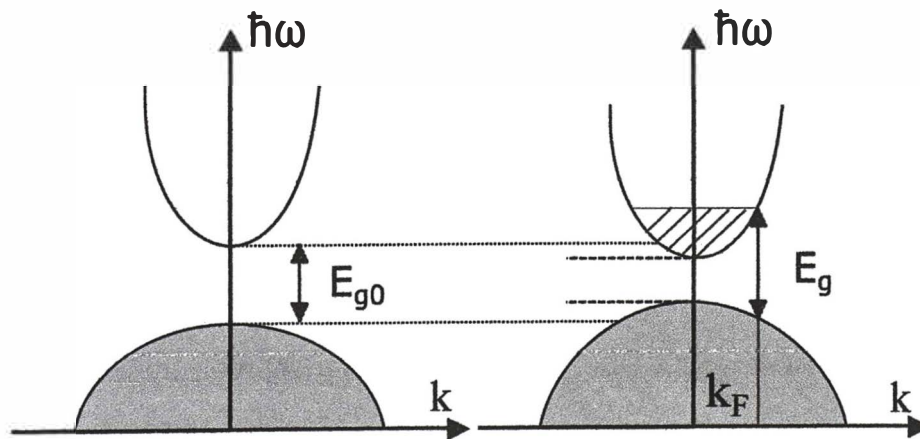


Figura 2.5: Supuesta estructura de banda parabólica de  $\text{In}_2\text{O}_3$  sin dopar y el efecto del dopaje de Sn sobre la estructura.

### 2.3.6. Corrimiento de Burstein-Moss

En las películas de ITO, el borde de absorción fundamental se desplaza hacia energía más altas a medida que aumenta la densidad de portadores. El aumento del ancho de banda debido al incremento de  $n$  es conocido como desplazamiento de Burstein-



Moss [37]. Para los bordes de banda parabólica, el desplazamiento de Burstein-Moss puede ser modelado por:

$$\Delta E_g^{BM} = \left( \frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*} \right) (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (2.36)$$

donde  $n_e$  es la densidad de electrones en la banda de conducción y  $m_{vc}^*$  es la masa efectiva reducida, definida por:

$$\frac{1}{m_{vc}^*} = \frac{1}{m_v^{eff}} + \frac{1}{m_c^{eff}} \quad (2.37)$$

donde  $m_v^{eff}$  y  $m_c^{eff}$  son las masas efectivas de la banda de conducción y valencia, respectivamente. El ensanchamiento del ancho de banda es parcialmente compensado por muchos efectos como la dispersión electrón-electrón y la dispersión electrón-impureza para cálculos más exactos [36].

# Capítulo 3

## Métodos y Detalles Experimentales

En este capítulo, se describen brevemente los equipos y técnicas experimentales para la elaboración y caracterización de las películas delgadas de ITO. Las películas delgadas de ITO fueron depositadas por pulverización catódica de radio frecuencia en una atmósfera de argón. Posteriormente, estas fueron recocidas en un horno tubular en una atmósfera de argón y aire a distintas temperaturas. Tras la preparación de las muestras, se llevaron a cabo diferentes técnicas de caracterización para evaluar sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas. La estructura cristalina de las muestras fue caracterizada utilizando un sistema de difracción de rayos X. De los difractogramas se extrajo el coeficiente de textura relativo (RTC), el tamaño de grano ( $\langle D \rangle$ ) y el parámetro de red ( $a$ ). La composición elemental de las muestras ( $\eta$ ) fueron medidas a través del microscopio electrónico de barrido (SEM) y usando el microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS). Las propiedades eléctricas de las muestras fueron medidas por el método de Van der Pauw obteniendo la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) de cada muestra. Las medidas de los espectros de transmitancia óptica se realizaron usando un espectrofotómetro UV-visible. A partir de estas medidas se obtuvo el índice de refracción, espesor, coeficiente de absorción, ancho de banda ( $E_g$ ) y la energía de Urbach ( $E_u$ ) [38]. El promedio de la transmitancia en los rangos espectrales visible e infrarrojo cercano ( $T$ ) también fueron calculados.

## 3.1. Deposición y tratamiento de películas delgadas

### 3.1.1. Pulverización catódica de radio frecuencia

La pulverización catódica es un proceso de deposición física de vapor, y es una de las técnicas más populares debido a su simplicidad, gran área y baja temperatura de deposición [39]. Pulverizar significa expulsar material de un objetivo (target) que posteriormente es depositado en un sustrato (ver figura 3.1). El proceso de pulverización ocurre en una cámara de vacío, donde típicamente se evacua el aire a presiones entre  $1 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-6}$  mba. Luego se introduce un gas de alta pureza en la cámara con un flujo controlado. Este gas es ionizado aplicándole un alto voltaje y generando un plasma. Los iones de gas cargados positivamente generados en la región del plasma son atraídos al objetivo, el cual es sometido a un potencial negativo, a una velocidad muy alta. Esta colisión da como resultado una eyección continua de átomos hacia sus alrededores y los grupos de iones pulverizados desde el objetivo, experimentan colisiones y dispersiones con los átomos de gas pulverizados antes de llegar al sustrato. Estas especies expulsadas finalmente se depositan como una película delgada en la superficie de los sustratos.

En esta tesis, películas delgadas de ITO fueron depositadas sobre sustratos de sílice fundida (fused silica) de  $10 \times 10$  mm y  $500 \mu\text{m}$  de espesor por el método de pulverización catódica de radio frecuencia. Estos sustratos fueron limpiados con acetona por 10 minutos en un equipo de ultrasonido y luego con alcohol isopropílico por 10 minutos, finalmente fueron secados. La composición del target de ITO fue de 90 wt%  $\text{In}_2\text{O}_3$  y 10 wt%  $\text{SnO}_2$ , cuyo tamaño es de 2,0 inch de diámetro  $\times \frac{1}{8}$  inch de espesor. La distancia entre el target de ITO y el sustrato fue fijada en  $\sim 75$  mm. La cámara de vacío fue evacuada a una presión de  $1,5 \times 10^{-6}$  mbar antes de cada proceso de deposición. Luego, argón de alta pureza (99,999%) fue introducido dentro de la cámara con un flujo de 30 sccm controlado por un controlador de flujo. Con el objetivo de remover impurezas, el target fue sometido a un pre-sputtering en un ambiente de argón por 15 minutos antes de comenzar el proceso de deposición de

las películas.

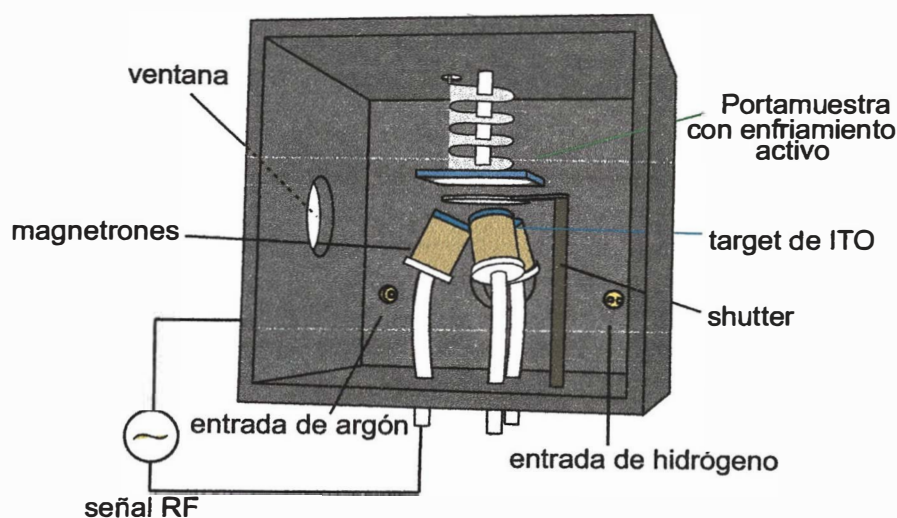


Figura 3.1: Esquema del equipo usado para la producción de películas delgadas.

La potencia de la deposición fue de 140 W, con una presión de trabajo de  $1,0 \times 10^{-2}$  mbar por un tiempo de aproximadamente 150 minutos. Durante la deposición la temperatura del sustrato se mantuvo a  $25^{\circ}\text{C}$ .

### 3.1.2. Recocido

Después de la deposición, dos muestras fueron tratadas térmicamente en un horno que cuenta con 3 calentadores y controladores PID (ver figura 3.2) en diferentes ambientes. Primero la muestra de 280 nm de espesor fue colocada en un tubo de cuarzo e insertado dentro del horno como se aprecia en la figura 3.2, que cuenta con 3 diferentes calentadores. Estos calentadores pueden llegar hasta  $1200^{\circ}\text{C}$ . Una vez alcanzada la temperatura deseada, el tubo de cuarzo conteniendo la muestra fue movido rápidamente dentro del horno. El proceso de recocido a cada temperatura fue de 3 horas en un ambiente en aire empezando en  $100^{\circ}\text{C}$  hasta  $800^{\circ}\text{C}$  con un intervalo de  $100^{\circ}\text{C}$ . De la misma manera, la muestra de 243 nm fue insertada en el tubo de cuarzo que fue evacuado hasta  $4 \times 10^{-5}$  mbar. Seguidamente, se hizo ingresar argón de ultra alta pureza hasta una presión de  $4 \times 10^{-1}$  mbar, luego fue colocado en el horno inmediatamente y recocido por 1 hora de  $100^{\circ}\text{C}$  a  $550^{\circ}\text{C}$  con un paso de

50°C.

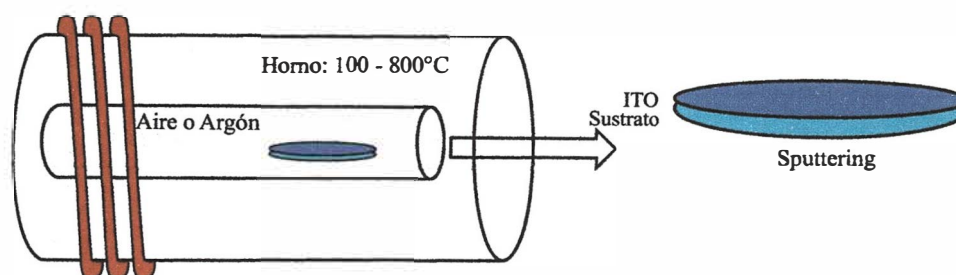


Figura 3.2: Esquema del horno tubular.

### 3.1.3. Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS)

La composición elemental de las películas delgadas de ITO fue determinada por EDS. El sistema de análisis por dispersión de energía de rayos-X por lo general está conectado a un sistema de microscopio electrónico de barrido (SEM). En el presente trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca FEI, modelo Quanta 650, que está equipado con un filamento de tungsteno, un detector de electrones de retro dispersión concéntrico y un accesorio para el análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS). El EDS es una técnica analítica que utiliza rayos X emitidos por la muestra cuando es bombardeada por el haz de electrones para identificar y cuantificar la composición elemental de la muestra. Las líneas de excitación de los elementos In, Sn y O fueron registradas y a partir del porcentaje en peso atómico del indio y estaño, se tiene una relación de 4:1 como la del target de ITO. El espectro típico de EDS se muestra en la figura 3.3 y los valores correspondientes valores son mostrados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Valores correspondientes a la composición elemental de la muestra de ITO de 280 nm de espesor que se muestra en la figura 3.3.

Elemento	Rayos - X	W %	A %	Error
O	K	16,59	58,89	9,41
In	L	74,76	36,97	7,53
Sn	L	8,64	4,14	20,04
Total		100,00	100,00	

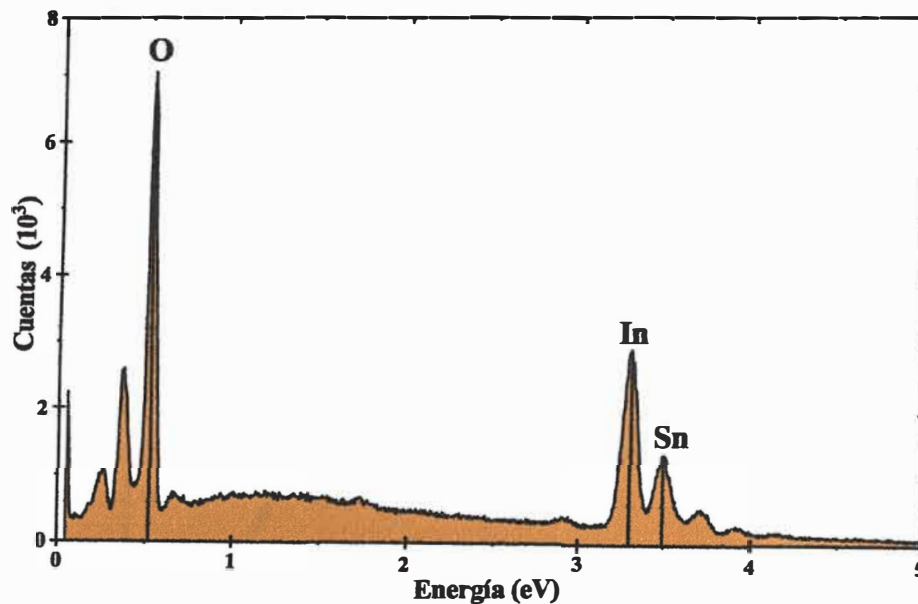


Figura 3.3: Espectro EDS de la muestra de ITO de 280 nm de espesor depositada en sílice fundida medida a un voltaje de 6.5 kV

### 3.2. Caracterización óptica por transmitancia UV-VIS

En esta tesis, las mediciones de transmitancia y absorbancia fueron analizadas usando un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer, modelo Lambda 950 y cuenta con dos fuentes de radiación. Una lámpara de deuterio la cual emite luz con longitudes de onda que van desde 175 y 400 nm, y otra lámpara de halógeno-tungsteno que va desde 360 hasta 3300 nm con una resolución espectral de 1 nm.

En la espectroscopia de transmisión, la luz atraviesa la muestra ya sea sólida, líquida o gaseosa. La intensidad de luz transmitida  $I_T$  es comparada con la incidente  $I_0$  con lo que se obtiene la transmitancia  $T = I_T/I_0$ . Los resultados dependen del camino óptico o espesor de la muestra, el coeficiente de absorción, la reflectividad de la muestra, el ángulo de incidencia y la polarización de la radiación incidente. El espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción de las películas delgadas fueron determinados por el método de las envolventes modificado [38]. Este método



mejora el método de la envolvente de Swanepoel *et al* [40], ya que utiliza un modelo para el índice de refracción donde el coeficiente de absorción es calculado del promedio geométrico de las envolventes [41]. La figura 3.4 presenta 3 espectros de transmitancia típicos de las muestras estudiadas. Las líneas sólidas son el ajuste de curva realizada con el método mencionado [42].

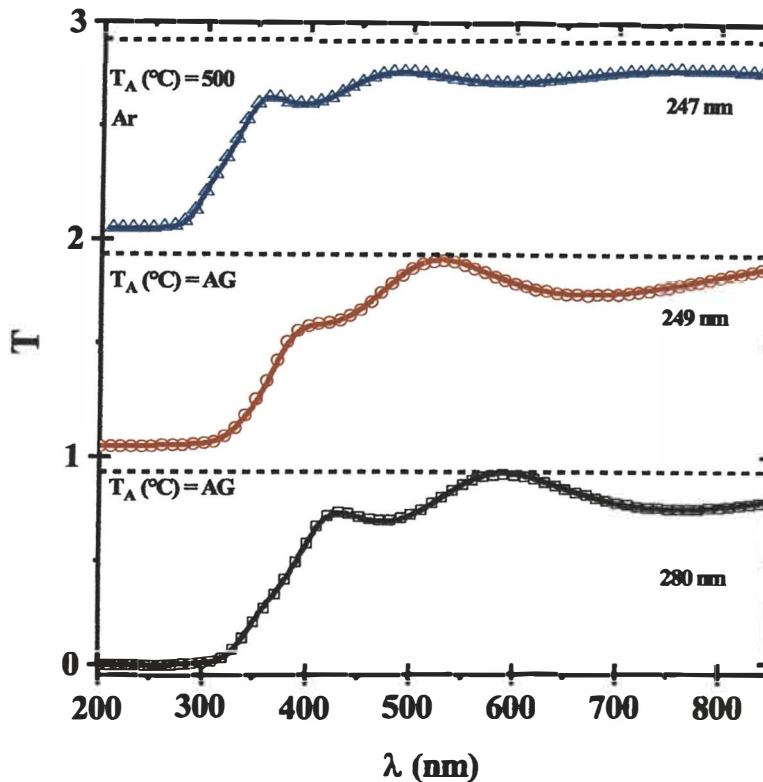


Figura 3.4: Espectros de transmitancia óptica de películas delgadas de ITO depositadas sobre sílice fundida para diferentes espesores y las líneas punteadas representan la transmitancia del sustrato. Las líneas sólidas representan los ajustes usando el método Guerra *et al* [38]. AG significa “As Grown” o sin tratamiento.

A partir del coeficiente de absorción, se calcula el ancho de banda óptico ( $E_g$ ) y la energía de Urbach ( $E_u$ ). Para esto se hizo uso del modelo de fluctuaciones de bandas para materiales directos recientemente desarrollado por Guerra *et al* [42], el cual utiliza el modelo de transiciones directas entre bandas vista anteriormente. El modelo es representado por la ecuación 3.1 y describe la cola de Urbach y el borde

de absorción simultáneamente en una sola ecuación.

$$\alpha(\hbar\omega) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_0}{\hbar\omega} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \text{Li}_{1/2}(-e^{\beta(\hbar\omega - E_0)}) \quad (3.1)$$

Donde  $\hbar\omega$  es la energía del fotón,  $\alpha_0$  es una constante relacionada al elemento de matriz de transición electrónica,  $\beta$  es la pendiente de Urbach, cuyo inverso es la  $E_u$ , y  $E_0$  es la energía del ancho de banda entre los bordes de movilidad.  $\text{Li}^{1/2}(z)$  es la función polilogaritmo de orden 1/2 de  $z$  [33]. En la figura 3.5 se muestra el índice de refracción y el coeficiente de absorción de 4 diferentes muestras de ITO junto con los ajustes mencionados anteriormente.

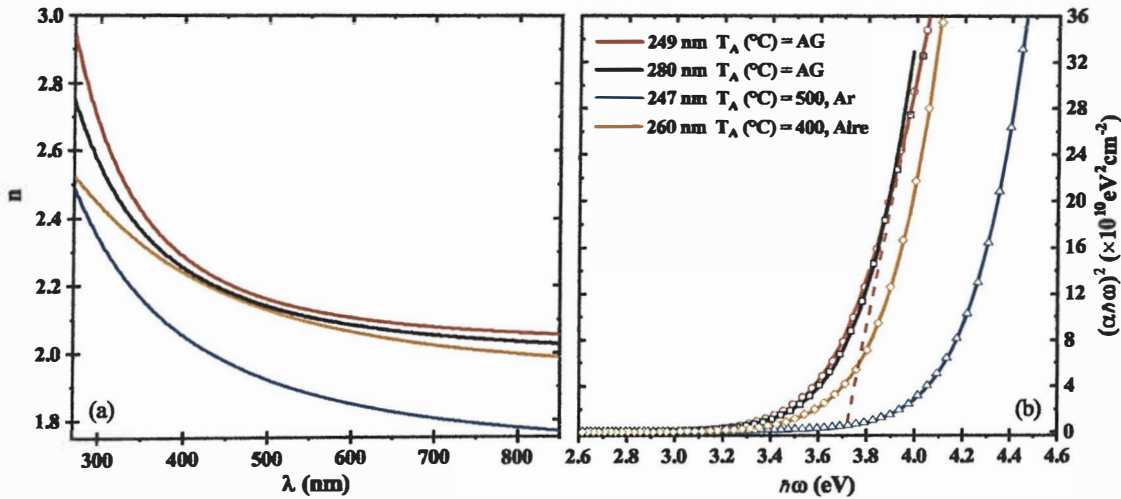


Figura 3.5: Variación del índice de refracción respecto a la longitud de onda para películas delgadas de ITO (a). El cuadrado del producto de la energía del fotón con el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón (b). Las líneas sólidas representan los ajustes usando el modelo de fluctuaciones de banda para semiconductores directos, ver ecuación 3.1. Las líneas punteadas simbolizan el comportamiento lineal de la absorción fundamental en la escala  $(\alpha\hbar\omega)^2$  [37].

### 3.3. Método de Van der Pauw

La técnica de Van der Pauw permite determinar la resistividad eléctrica de muestras arbitrarias bajo ciertas condiciones. Las mediciones de resistividad se pueden realizar simultáneamente midiendo el voltaje a lo largo de los bordes o diagonales de la



muestra. La resistividad de las películas de ITO fueron medidas mediante la técnica Van der Pauw, esta fue implementada en el marco de este trabajo de tesis. Las condiciones necesarias para aplicar la técnica son [43]:

1. La muestra debe tener un espesor uniforme a lo largo de toda su superficie.
2. Los contactos deben ser lo suficientemente pequeños.
3. Los contactos deben estar ubicados en las periferias.
4. La muestra no debe contener agujeros aislados en su interior.

Las mediciones de resistividad se pueden realizar midiendo el voltaje a lo largo de los bordes de la muestra. La resistividad se determinó a partir de 8 mediciones de voltaje, 2 por cada lado, donde se invierte la dirección de la corriente y los terminales del voltímetro para cada borde. La reiteración de las mediciones permite comprobar la calidad de los contactos y la uniformidad de la muestra. De las primeras cuatro mediciones se obtiene la resistencia  $R_A$  y de las otras cuatro  $R_B$ .

$$R_A = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4} \quad (3.2)$$

$$R_B = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{41,32} + R_{14,23}}{4} \quad (3.3)$$

La resistividad  $\rho = R_s d$  son determinadas de las dos resistencias características, resolviendo numericamente la ecuación de Van der Pauw:

$$e^{-\frac{\pi t}{R_s} R_A} + e^{-\frac{\pi t}{R_s} R_B} = 1 \quad (3.4)$$

donde  $R_s$  es la resistencia de la superficie y  $d$  el espesor de la muestra.

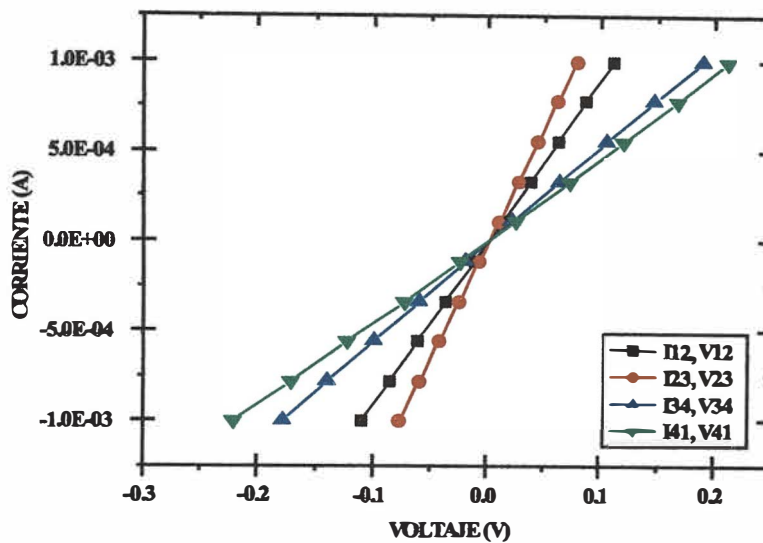


Figura 3.6: Características Corriente-Voltaje de la película de ITO de 249 nm recocida en un ambiente de argón por 1 hora a 500°C.

Con el fin de considerar el efecto de la homogeneidad en el espesor, se introduce un factor de corrección  $f$  que esta en función de la resistencias características

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{12,43} + R_{23,14}}{2} f \left( \frac{R_{12,43}}{R_{23,14}} \right) \quad (3.5)$$

donde  $f$  debe satisfacer la siguiente relación:

$$\frac{R_{12,43} - R_{23,14}}{R_{12,43} + R_{23,14}} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left( \frac{e^{\ln 2/f}}{2} \right) \quad (3.6)$$

para una buena medición se debe comprobar que:

$$R_{21,34} = R_{12,43}R_{43,12} = R_{34,21}R_{32,41} = R_{23,14}R_{23,14} = R_{23,14} \quad (3.7)$$

o al menos estas igualdades deben ser valores muy próximos [44]. En la figura 3.6 se muestra las curvas I-V obtenidas de los contactos el cual se comprueba que son del tipo óhmico, por su carácter lineal.

### 3.4. Análisis estructural por difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X es una técnica no destructiva que es utilizada principalmente para determinar una gama de características físicas y químicas de los materiales. Esta técnica es ampliamente usada en todos los campos de la ciencia y la tecnología. Dentro de las aplicaciones tenemos análisis de fases (el tipo y la cantidad de fases presentes en la muestra), la celda unitaria y la estructura cristalina, el texturado, tamaño de grano, la tensión y deformación, también la función de la distribución radial de los electrones [45]. La técnica fue desarrollada por Bragg en 1913, cuando ellos descubrieron la interferencia constructiva de los rayos-X reflejados por los planos cristalinos a ciertas longitudes de onda y ángulos incidentes. La ley de Bragg describe un modelo para la difracción

$$2d \times \sin \theta_B = n\lambda \quad (3.8)$$

donde  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos,  $\theta_B$  es el ángulo de Bragg y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente de rayos-X.  $n$  es un número entero que representa el orden de la reflexión, con lo cual las características de los materiales puede ser evaluado en detalle [46].

La estructura cristalina de las películas delgadas de ITO fueron caracterizadas usando un sistema de difracción de rayos-X (Brucker D8 Discover) en una configuración de Bragg-Brentano empleando una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) bajo un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los difractogramas fueron analizadas por el programa DIFFRACTOPAS utilizando el método de refinamiento de Rietveld.

El refinamiento de Rietveld es un método usado para calcular los parámetros de los difractogramas de materiales policristalinos en una geometría de Bragg-Brentano. Durante el refinamiento de Rietveld, las posiciones de los átomos, la temperatura y los factores de ocupación, el factor de escala, los parámetros de la celda unitaria y los

coeficientes de fondo, a lo largo de los parámetros de perfil describiendo los anchos y formas de los picos, son variados en un procedimiento de mínimos cuadrados hasta que coincida con el patrón de polvo, basados en el modelo de la ecuación 3.10, que coincide con el mejor difractograma.

$$\sum_i \frac{(y_i - y_{ci})^2}{y_i} \rightarrow \min \quad (3.9)$$

donde  $y_i$  es el valor medido y  $y_{ci}$  es el valor calculado. Los valores  $y_{ci}$  son calculados de acuerdo a

$$y_{ci} = S \sum_i M_i P L_i |F_i|^2 \Phi(\Theta_i) p_i + y_{bi} \quad (3.10)$$

con el factor de escala  $S$ , la multiplicidad  $M_i$ , el factor de polarización de Lorentz  $P L_i$ , el factor de estructura  $F_i$ , la función de perfil  $\Phi(\Theta)$ , la función de textura  $p_i$  y la corrección de fondo  $y_{bi}$  [47]. El refinamiento de Rietveld de nuestra película delgada de ITO se representa en la figura 3.7.

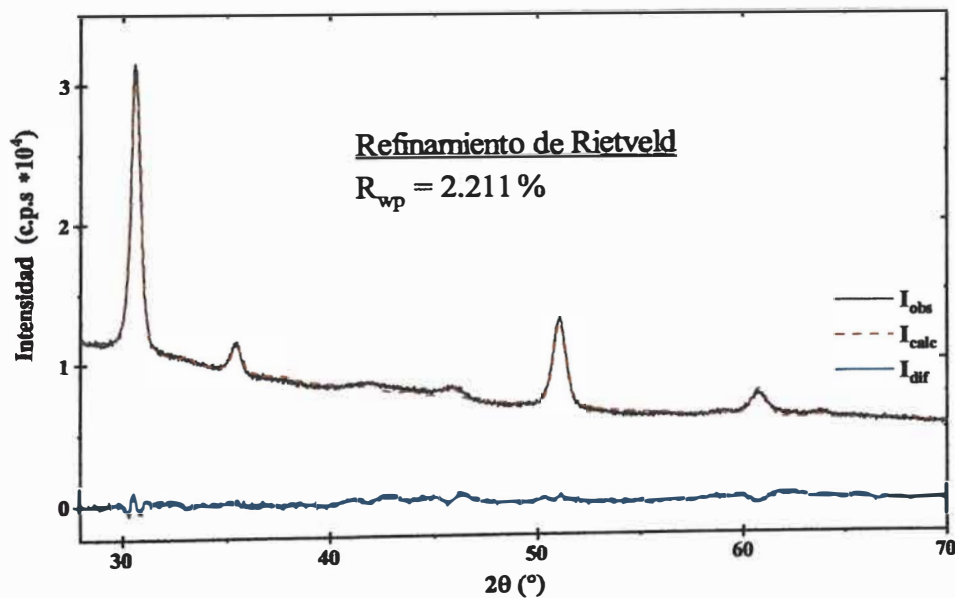


Figura 3.7: Ajuste de Rietveld para la película delgada de ITO de 249 nm de espesor recocido en un ambiente de argón por 1 hora a 500°C.

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

### 4.1. Estructura cristalina y análisis elemental

Para estudiar la microestructura de las películas delgadas de ITO, depositadas a temperatura ambiente y después tratadas térmicamente en un ambiente en aire o argón, se ha realizado un análisis de difracción de rayos-X. Este análisis revela que la microestructura y orientación de la película fueron sensibles al tratamiento térmico. Las figuras 4.1.a y 4.1.b muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de ITO después de calentarlas en un ambiente en aire y en argón a temperaturas que van de 100°C a 800°C. Además, que para ambos casos las películas preparadas de ITO son policristalinos teniendo picos en  $2\theta \sim 30,5^\circ, 35,4^\circ, 50,9^\circ, 60,5^\circ$  asociados con los planos de difracción (222), (400), (440), (622), respectivamente. Todos los picos de difracción en los difractogramas se indexaron de acuerdo al PDF 89-4598 de ITO. Estos resultados confirman la formación de películas delgadas de óxido de indio dopadas con estaño (ITO) por pulverización catódica de radio frecuencia. Estos picos de difracción indican una estructura de cristal cúbica que existe en la mayoría de películas delgadas de ITO tratadas térmicamente después de ser depositadas.

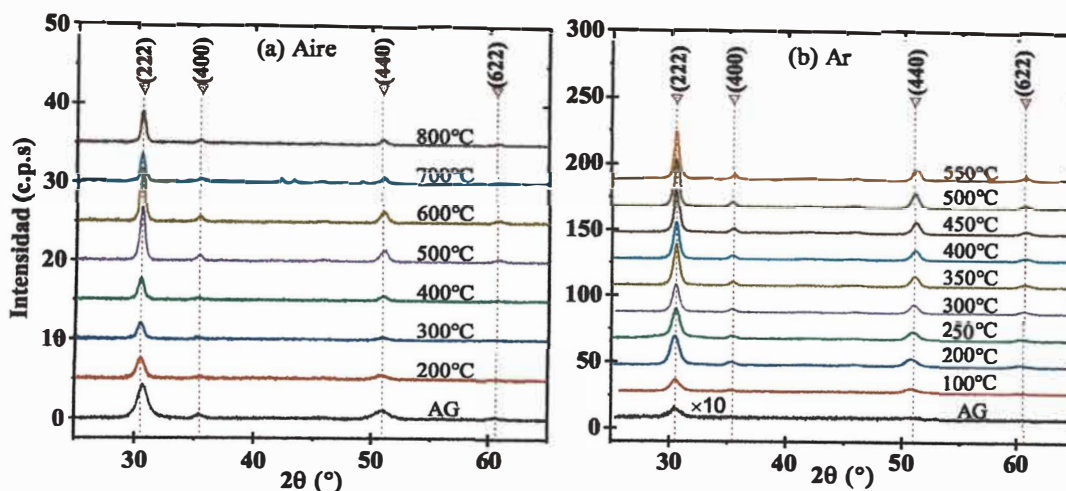


Figura 4.1: Difractogramas correspondientes a películas delgadas de ITO después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas en un ambiente (a) de aire por 3 h con un espesor de 280 nm y (b) Ar por 1 h con un espesor de 243 nm.

La orientación (o textura) preferida (hkl) se refiere al caso en el que varios granos dentro de una película crecen en una dirección cristalográfica similar a la del plano de la película. Si la película tiene una orientación preferida, la probabilidad del plano (hkl) aparezca en la superficie de una película es alta [48]. Los resultados de la caracterización DRX se muestran en términos del coeficiente de textura relativa (RTC). Las figuras 4.2.a y 4.2.b calentadas a diferentes temperaturas de recocido ( $T_A$ ) en aire y argón presentan una orientación preferencial en la dirección [111] [10, 49]. A diferencia de la película de ITO con un espesor de 243 nm después de haberlo depositado (temperatura de recocido AG) presenta una estructura policristalina, el cual no se aprecia en la muestra de ITO de 280 nm de espesor, ya que presenta claramente una orientación preferencial [111] postdeposición. La orientación preferencial [111] de las películas de ITO usualmente están presentes cuando la película tiene un espesor menor a 330 nm [50] y han sido depositadas con temperaturas de sustratos bajas [19]. Consecuentemente, el plano de difracción (222) es el plano con menor energía [51]. Por otra parte, Jadhavar *et al* [52] encontró una orientación preferencial [100] para una película delgada de 1300 nm de espesor preparada por pulverización catódica de radio frecuencia, mientras que Kerkache *et al* [53] y Li *et*



al [49] presentan una textura [111] para un espesor de 862 nm y 200 nm respectivamente. Esto indica que la incorporación de oxígeno causa un decrecimiento en la orientación preferencial [100] [54]. La textura [111] puede estar relacionada a una gran cantidad de átomos de oxígeno intersticiales [10]. Por esta razón, la orientación preferencial en películas delgadas de ITO para un espesor determinado depende del método, las condiciones de deposición y el espesor de la película.

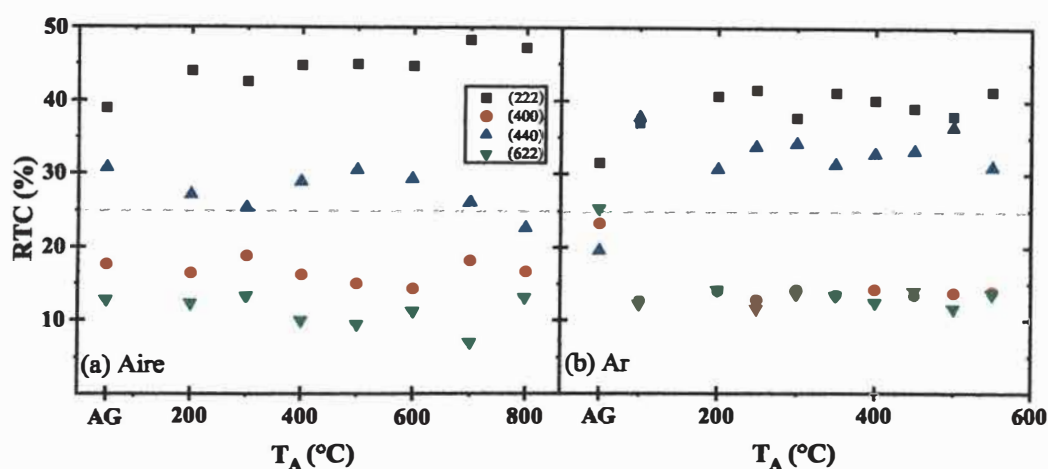


Figura 4.2: Coeficiente de textura relativa de películas delgadas de ITO a diferentes temperaturas de recocido en un ambiente de (a) aire y (b) Ar.

El tamaño de grano ( $\langle D \rangle$ ) y parámetro de red ( $a$ ) se dedujeron del refinamiento de Rietveld de los perfiles de difracción de rayos X, que se representan en las figuras 4.3 y 4.4. Los resultados muestran que el tamaño de grano de los microcristales tratados térmicamente en aire crecen abruptamente (ver fig 4.3.a) y son más grandes que 29 nm, al aumentar la temperatura de recocido hasta 300°. En comparación con la muestra de ITO calentada en un ambiente de argón, cuyo tamaño de grano crece lentamente, aumentando la temperatura de recocido hasta 550° con un tamaño de grano de 24 nm (ver fig 4.3.b). Parida *et al* [22] muestra que el tamaño de grano como una función de la temperatura de recocido, calentadas en un ambiente de nitrógeno hasta 950° con un tamaño de grano  $\sim 46$  nm, tienen el mismo comportamiento que las muestra de ITO tratadas térmicamente en un ambiente de aire. Este se debe a que el tratamiento térmico favorece el crecimiento del tamaño de grano a la formación de

estructuras cristalinas con menos defectos. Además, se observa de la figura 4.3 que a medida que crece el espesor de la película de ITO de 243 nm a 280 nm, también aumenta el tamaño de grano de 4,7 nm a 6,8 nm, el mismo comportamiento se reporta en Liang *et al* [55]. Los resultados señalan que el tratamiento térmico puede efectivamente eliminar los límites de granos, de modo que se puedan formar granos más grandes.

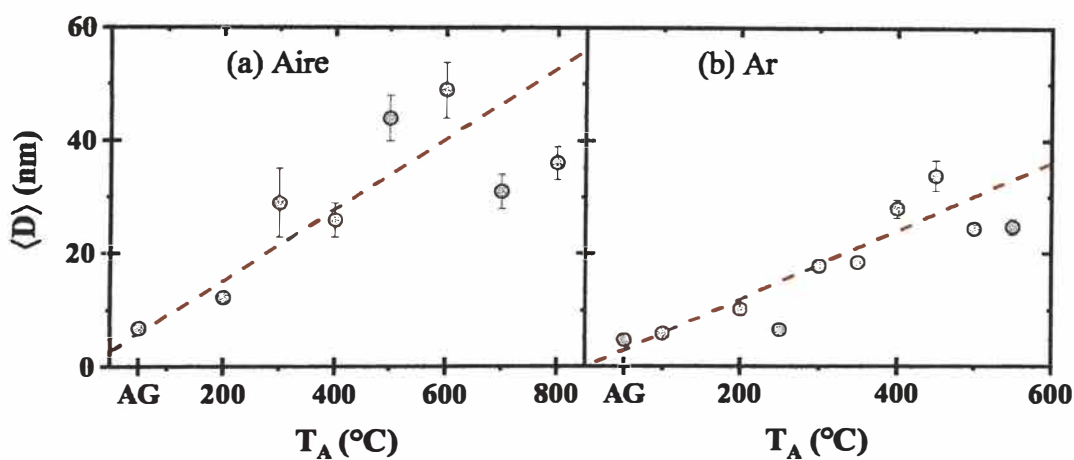


Figura 4.3: Tamaño de grano de películas delgadas de ITO versus la temperaturas de recocido en un ambiente de aire (a) y Ar (b).

En la figura 4.4, se muestra la variación del parámetro de red (a) con la temperatura de recocido  $T_A$ . El parámetro de red decrece con el tratamiento térmico y se acerca al parámetro de red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  en polvo ( $a_o$ ) el cual es igual a  $10,117 \text{ \AA}$  [24]. Esto indica que al inicio la película de ITO se encuentra tensionada, y que al ser calentada en aire y argón como se muestran en las figuras 4.4.a y 4.4.b respectivamente se aprecia un relajamiento. Efectivamente, para una  $T_A = 400^\circ\text{C}$  el parámetro de red es igual al valor del  $\text{In}_2\text{O}_3$  en polvo para ambos casos. Los mismos resultados fueron reportados por Joshi *et al* [11] y Kerkache *et al* [53]. Además, el parámetro de red continúa decreciendo debajo del valor del polvo a temperaturas de recocido mayores a  $400^\circ\text{C}$  ( $a < a_o$ ) obligando a que la estructura sea comprimida. Esto indica que la tensión en la estructura cristalina puede ser balanceada incrementando la temperatura de recocido. Algunos autores sugieren que al calentar la muestra, el oxígeno puede salir



de la red, reduciendo el parámetro de red [56].

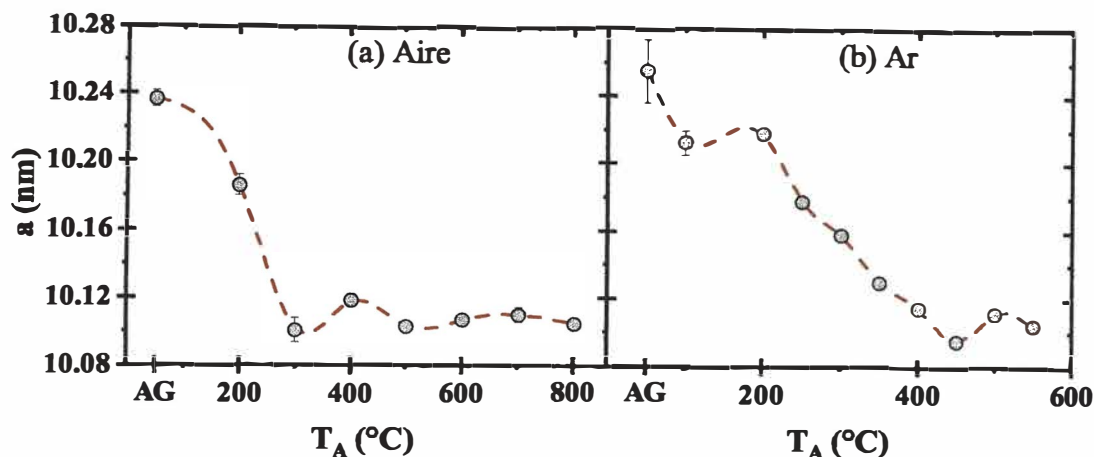


Figura 4.4: Parámetro de red de películas delgadas de ITO, sometidas a tratamiento térmico en un ambiente de aire (a) y Ar (b), para distintas temperaturas de tratamiento térmico.

Las fronteras de granos, los intersticios, y los defectos alrededor de las fronteras de grano desempeñan un papel fundamental en la movilidad de portadores de las películas delgadas de ITO, que influiría significativamente en las propiedades eléctricas de las películas.

La composición elemental del In, Sn y  $O_2$  fueron analizados por EDS. Este estudio se realizó seleccionando dos puntos diferentes en la superficie de las películas delgadas de ITO para investigar la distribución del In, Sn y  $O_2$  en la muestra de ITO. Una distribución uniforme de estos elementos en las películas delgadas, específicamente del dopante Sn dentro de la red cristalina mejoraría las propiedades ópticas y eléctricas de la película de ITO, lo que las hará útiles en dispositivos optoelectrónicos. En la figura 4.5 se muestra la composición elemental ( $\eta$ ) en función del espesor ( $d$ ) de la película. Las concentraciones en porcentaje atómico (*at. %*) del In, Sn y  $O_2$  son  $\sim$  a 35 *at. %*, 4 *at. %* y 59 *at. %* respectivamente y cuyas equivalencias en peso (*wt. %*) son 74 (*wt. %*) de In, 8.76 (*wt. %*) de Sn y 17 (*wt. %*) de  $O_2$ , las cuales se mantienen constantes para diferentes espesores depositados a una potencia de 140 W. Torres *et al* [57] señala que esta relación en los porcentajes atómicos, corresponde a una mez-

cla de 90 % de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y 10 % de  $\text{SnO}_2$ . Este resultado muestra concordancia con los criterios de depósito por pulverización catódica dados para las películas de ITO [20] y muestra que las películas de ITO uniformes y cristalizadas podrían depositarse a 140 W de potencia a temperatura ambiente. Además, confirman la formación de películas de ITO casi estequiométricas  $\text{In}_9\text{SnO}_{17}$  [57].

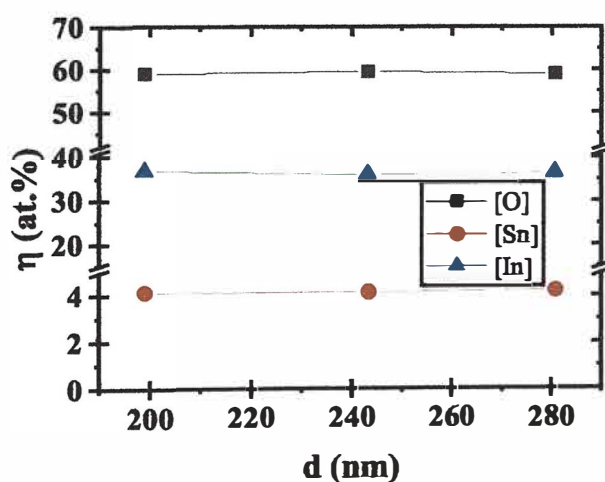


Figura 4.5: Variación de la concentración atómica porcentual de In, Sn y O para diferentes películas delgadas de ITO con espesores distintos

La figura 4.6.a muestra el análisis de composición elemental para la película delgada de ITO después de tratamientos térmicos a distintas temperaturas de recocido en un ambiente de aire. La concentración del Sn fue relativamente baja después del calentamiento y como la muestra fue calentada en aire, la concentración del oxígeno aumenta. El contenido de In decrece con el incremento de la  $T_A$ . Este aumento de oxígeno se puede deber a la incorporación y difusión del oxígeno. Tal como lo indica Wang *et al* [58], cuando la  $T_A$  aumenta, los átomos de oxígeno residuales dentro del película, en la superficie y en la interfaz entre la película y el sustrato pueden interactuar

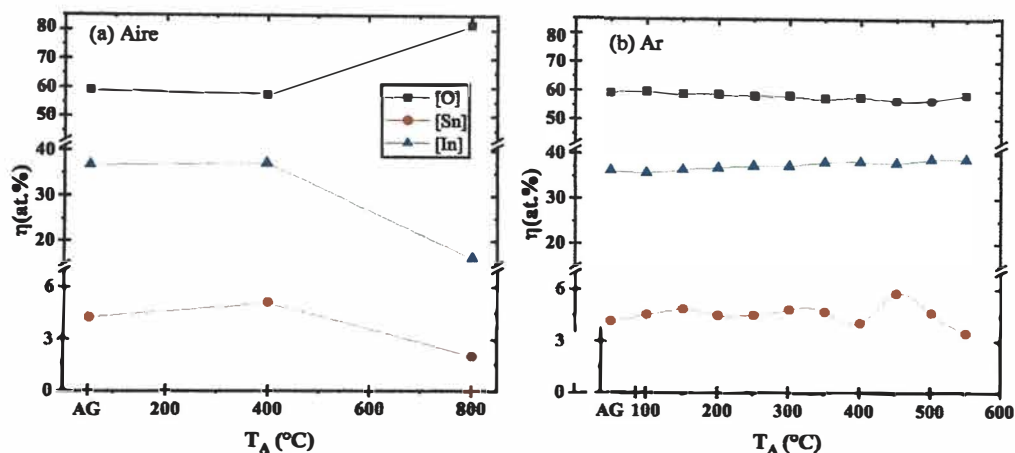


Figura 4.6: Variación de los elementos de In, Sn y O<sub>2</sub> en función de la temperatura de recocido ( $T_A$ ) para diferentes ambientes una en aire (a) y la otra en Ar (b).

con los átomos de indio para formar las fases  $In_2O_{3-x}$  e  $In_2O_3$ . En la figura 4.6.b se muestra la película de ITO tratada térmicamente en un ambiente de argón. El contenido de Sn es relativamente constante. La concentración del In se incrementa y el contenido del oxígeno sufre una lenta reducción a medida que la  $T_A$  aumenta, el cual puede estar atribuido a las vacancias de oxígeno que se incorporan en la película de ITO. Esto sugiere que el oxígeno se difunde de la masa a la superficie. Un resultado similar ha sido reportado por Wang *et al* [58] después de calentar la película de ITO en un ambiente de argón.

## 4.2. Propiedades eléctricas

La variación en la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) de las películas delgadas de ITO en función de la temperatura de recocido, y la concentración de oxígeno respecto al In y Sn, están representadas en la figura 4.7.a y 4.7.b para ambientes en aire y argón, respectivamente. Se observa que la tendencia general es una disminución de la resistividad después del tratamiento térmico. Con el recocido, el cambio de la resistividad en aire es diferente al del recocido en argón. A 200°C, la resistividad después de calentar en un ambiente en aire y argón decrece con el incremento de  $T_A$ , pero a partir de 400°C

la resistividad incrementa con la  $T_A$  en aire, pero continúa decreciendo en el caso del recocido en argón. La resistividad más baja después de sufrir tratamiento térmico fue de  $2,5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ , para un espesor de 243 nm después del calentamiento en argón a  $500^\circ\text{C}$ . Además, el comportamiento de la variación de la resistividad y la  $T_A$  y la variación del ratio  $\text{O}/(\text{In}+\text{Sn})$  tienen un comportamiento muy similar.

La resistividad eléctrica depende de la concentración de portadores y de la movilidad  $\sigma = q/\mu n$  [28]. Han *et al* [59] indican que la concentración de portadores dependen fuertemente del tipo de gas que se utiliza para el recocido y muestra que la concentración de portadores de las películas de ITO recocidas en aire son más bajas que las recocidas en  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Uekusa *et al* [23] señala que la resistividad depende de la concentración de portadores ya que la movilidad en su caso tiende a crecer todo el tiempo con el aumento de  $T_A$  recocidas en aire. Morgan *et al* [60] también reporta lo mismo para películas de ITO depositadas por pulverización catódica de radio frecuencia, posteriormente recocidas en aire. La primera observación de la figura 4.7 es el papel que cumple el oxígeno en la resistividad eléctrica de la película de ITO, siendo la presencia del oxígeno en el aire y su ausencia en la atmósfera de Ar crucial en el impacto de los tratamientos térmicos. Considerando que el oxígeno influye sobre la resistividad [21,61]. La difusión del oxígeno desde el ambiente de aire hacia la película de ITO ocurre a temperaturas mayores de  $400^\circ\text{C}$ . Uno de estos efectos es incrementar la resistividad. Las películas de ITO depositadas por el método de pulverización catódica consisten principalmente de  $\text{In}_2\text{O}_{3-X}$ , donde X representa las vacancias de oxígeno. [23] Las vacancias de oxígeno generan electrones libres, ya que donan dos electrones por cada vacancia. Al difundirse oxígeno dentro de la película de ITO origina que las vacancias de oxígeno disminuyan, se podría suponer que la concentración de portadores estaría decreciendo en tal situación. Por esta razón, los electrones de conducción decrecen, incrementando la resistividad, que al igual fueron observados por otros autores [62]. En el caso del ITO recocido en argón, la resistividad estaría dependiendo de la movilidad de portadores como lo indica Li *et al* [49] y no de la concentración de portadores.

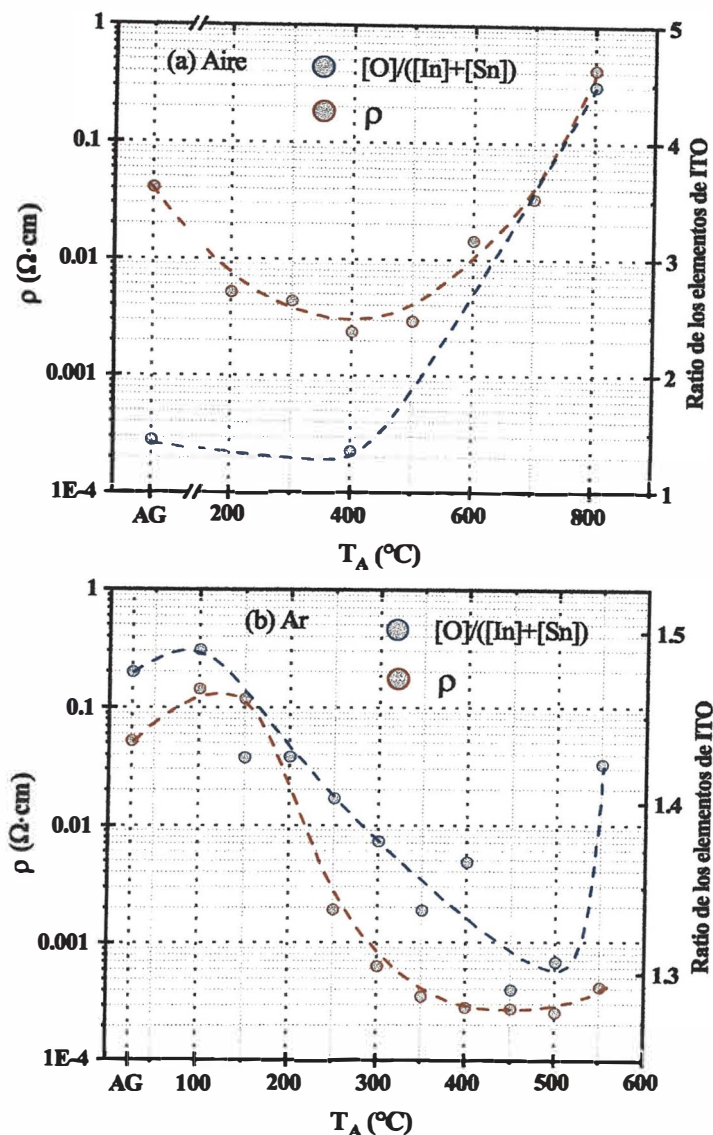


Figura 4.7: Comparación entre la variación de la resistividad eléctrica de las películas de ITO en función de la temperatura de recocido en diferentes ambientes. La razón de concentración de O respecto al In y Sn esta graficada por motivos de comparación.

Por lo general, la movilidad es influenciada por 4 mecanismos de dispersión, estos son, dispersión de la red cristalina, dispersión de impurezas ionizadas, dispersión de impurezas neutras y finalmente la dispersión del límite de grano [10]. La película de ITO recocido a 100 $^{\circ}C$  en argón sufre un incremento de la resistividad. Este se puede deber a la incorporación de oxígeno dentro de la red cristalina inducida por el recocido y variaciones estructurales. A medida que se va incrementando  $T_A$ , a



partir de 150°C la resistividad decrece, debido a la difusión de oxígeno fuera de la película. Adicionalmente, de acuerdo con [58] el recocido genera la creación de nuevas vacancias de oxígeno. A medida que el tamaño de grano crece con la  $T_A$ , suponemos que la movilidad de portadores crece. Algunos átomos de oxígeno escapan de la superficie, causando el incremento de la concentración de portadores. Esto implica el incremento de la movilidad la cual contribuye al incremento de la concentración de portadores, y a la disminución de la resistividad. Hasta este punto medidas de efecto Hall son necesarias para confirmar este supuesto. No obstante Shigesato *et al* [26] reporta que hay dos tipos de fuentes que podrían generar electrones libres estos son, las vacancias de oxígeno y el  $Sn^{4+}$ . Una de las causas de la caída de la resistividad por la  $T_A$  se puede deber a la activación del estaño, ya que puede encontrar sitios de sustitución por la cristalización. Estos resultados demuestran que las películas de ITO recocidas en aire no son apropiadas para mejorar la conductividad, o en todo caso tienen el comportamiento descrito en la figura 4.7 con un mínimo en 400°C. En cambio las muestras tratadas térmicamente en argón favorecen la conductividad de las películas delgadas de ITO, no obstante comprometiendo su transparencia óptica como veremos más adelante. Por ejemplo, Morgan *et al* [60] obtuvo una muy baja resistividad de  $2,3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , recocida en nitrógeno a 500°C. Kerkache *et al* [53] lograron una resistividad de  $1,6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , calentada en aire a 500°C.

### 4.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de ITO fueron estudiadas mediante mediciones de transmitancia. La transmitancia óptica fue medida en función de la longitud de onda en el rango de 200 - 1500 nm como se puede apreciar en la figura 4.8. Las figuras 4.8.a y 4.8.b muestran los espectros obtenidos del sustrato de sílice fundida y de las correspondientes películas de ITO, antes y después del recocido en aire y argón, respectivamente. Como se puede ver en la figura 4.8, las películas de ITO presentan una alta transparencia postdeposición. Para un tratamiento térmico

adicional en aire o argón no se observa ninguna diferencia de la transparencia de la película en el rango visible. En la región del infrarrojo cercano, el recocido en argón arriba de 250°C resulta en un decrecimiento de la transparencia con la longitud de onda. En las cercanías de la región fundamental de la absorción, en la región del UV cercano, se observa un desplazamiento hacia energías más altas, indicando un ensanchamiento del ancho de banda con la temperatura de recocido. El ancho de banda ( $E_g$ ) y el borde de absorción para los óxidos semiconductores degenerados así como el ITO son asociados a dos mecanismos: el primero es el estrechamiento del ancho de banda debido a los efectos del electrón-electrón y electrón-impurezas sobre la banda de valencia y conducción, el segundo mecanismo es el ensanchamiento del ancho de banda, por el efecto de Burstein-Moss, debido al bloqueo de los estados más bajos de la banda de conducción por medio del exceso de electrones [10, 63]. Los valores de energía del ancho de banda ( $E_g$ ) y la energía de Urbach de las películas de ITO recocidas en aire o argón fueron obtenidas de ajustar el coeficiente de absorción con el modelo de absorción fundamental para semiconductores directos como se explica en la ecuación 3.1. En la figura 4.8 se puede notar que el recocido produce un corrimiento del borde de absorción a longitudes de ondas más cortas. Esto indica una menor densidad de defectos cerca del borde de banda, y esta relacionado al crecimiento del tamaño de grano respecto a la  $T_A$ . En las regiones de longitudes de ondas más largas, la transmitancia óptica es más dependiente de la  $T_A$ . La transmitancia óptica en la región del infrarrojo de las películas de ITO son directamente relacionadas a la interacción de los electrones libres con la radiación incidente. Esto ocurre debido al alto número de electrones en la película delgada de ITO como lo señala Kim *et al* [64], confirmando el incremento de la conductividad eléctrica debido al incremento de los portadores de carga libres .

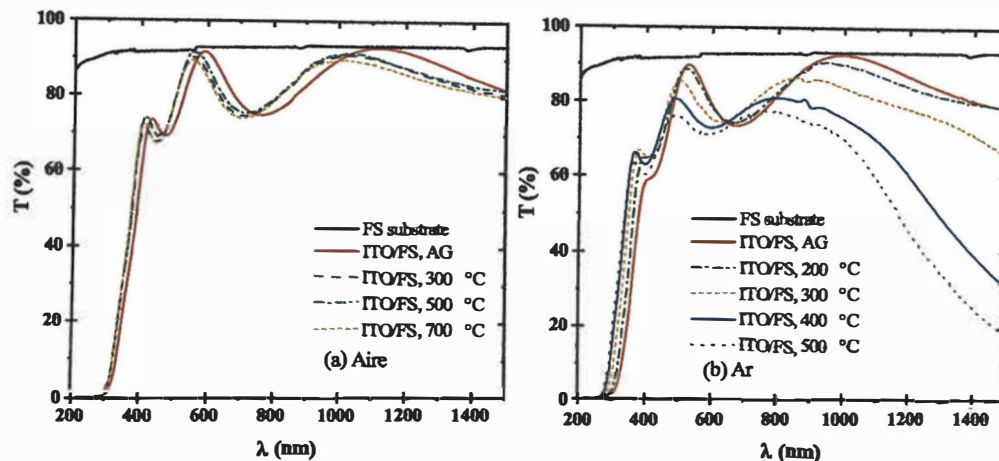


Figura 4.8: Espectros de transmitancia óptica de ITO sobre sustratos de sílice fundida después del proceso de deposición y recocidos en una atmósfera de aire (a) y argón (b).

En la figura 4.9 se muestra el promedio de la transmitancia óptica de las películas de ITO en el rango visible (400 - 800 nm) e infrarrojo cercano (800 - 1500 nm) en función de la temperatura de recocido  $T_A$  en aire o argón. La transmitancia promedio en el rango visible es de 78 % ( $\pm 1$  %) para las películas de ITO postdeposición, que se mantienen constantes después del tratamiento térmico en aire o argón. En el rango del infrarrojo cercano el promedio de la transmitancia es 87 % ( $\pm 1$  %) para las películas de ITO postdeposición y tratadas térmicamente en aire. Por el contrario, las películas de ITO recocidas en argón decrecen a partir de 200°C. Eso quiere decir, que la transmitancia óptica en el rango infrarrojo cercano depende del contenido de oxígeno en la película y de la atmósfera de recocido.

Guillén *et al* [10] señalan que un incremento en la concentración de portadores debido al incremento de vacancias de oxígeno puede decrecer la transmitancia en las longitudes de ondas más largas. Wu *et al* [65] y Cruz *et al* [66] reportan que la causa dominante por la pérdida de la transmitancia en la región infrarroja cercana fue por la reflexión. Hu *et al* [62] ha reportado que un recocido en una atmósfera de aire mejora la transmitancia de las películas de ITO e indica que esto es gracias a la baja concentración de portadores. Mientras que Neubert *et al* [67] reporta un decrecimiento de la transmitancia con el aumento de la temperatura de recocido en



vacío y un crecimiento de la transmitancia recocida en aire.

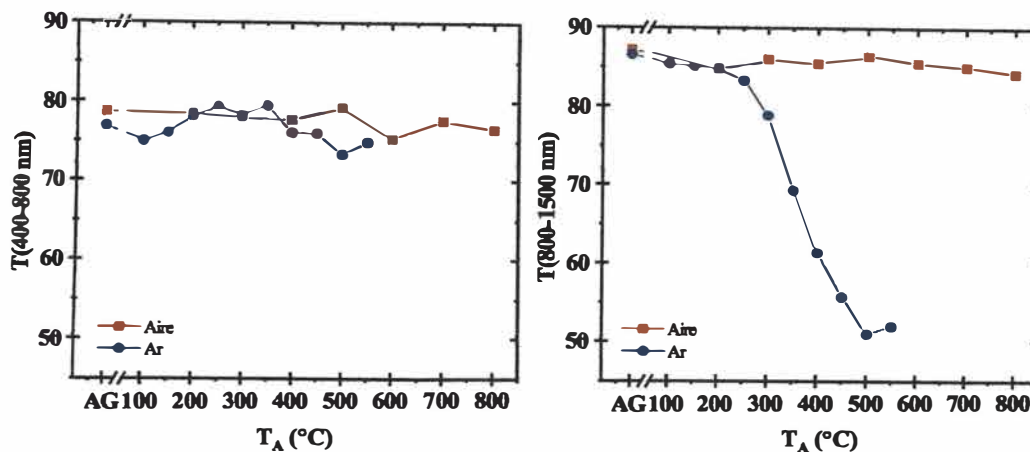


Figura 4.9: Transmitancia total en el rango visible (400-800 nm) e infrarojo cercano (800-1500 nm) para las películas de ITO recocidas en diferentes ambientes en función de la temperatura de recocido  $T_A$ .

El efecto de la temperatura de recocido ( $T_A$ ) sobre el ancho de banda ( $E_g$ ) y la energía de Urbach ( $E_u$ ) para diferentes atmósferas de recocido puede ser vista en la figura 4.10. En esta figura se muestra que el  $E_g$  y la  $E_u$  tienen el mismo comportamiento a medida que la  $T_A$  aumenta. La dependencia de  $E_g$  y  $E_u$  para la película de ITO recocidas en una atmósfera de aire presenta dos etapas. La primera es la reducción de  $E_g$  y  $E_u$  desde 200°C ( $E_g = 4,45 \pm 0,07eV$  y  $E_u = 304 \pm 3meV$ ) a 500°C ( $E_g = 4,02 \pm 0,02eV$  y  $E_u = 271 \pm 3meV$ ). Luego, hay un incremento de  $E_g$  y  $E_u$  para temperaturas más elevadas. Dado que  $E_u$  es una medida del desorden del material, la estructura de las películas preparadas a 500°C puede considerarse como la que tiene el mayor orden estructural. Además, se puede ver que el tamaño de grano aumentó a 200°C, y tanto el  $E_g$  como la  $E_u$  aumentan. Esto indica que se producen muchos defectos y se reordenan gradualmente mediante el recocido de 200 a 500°C. El recocido adicional de 500 a 800°C hace que  $E_g$  y  $E_u$  aumenten nuevamente debido a la incorporación de oxígeno dentro de la muestra, lo que indica que los defectos inducidos térmicamente aumentan con el aumento de la  $T_A$ . Para el caso del recocido en argón, las figuras 4.10.b y 4.10.d muestran un aumento de  $E_g$  y

$E_u$  con el incremento de  $T_A$ . El crecimiento de  $E_g$  y  $E_u$  es atribuida por el aumento del tamaño de grano y por la disminución de oxígeno dentro de la muestra. Esto explica el hecho que los electrones libres se encuentren atrapados en las fronteras de grano. Cuando el tamaño de grano aumenta, la densidad de las fronteras de grano disminuyen. Como resultado los portadores de carga ya no quedan atrapados en las fronteras de grano. Lo cual lleva a incrementar la movilidad de portadores, lo que significa una mayor conductividad [68]. Algunos autores han reportado que  $E_g$  depende más de la cristalización de la muestra como lo señalan Gulen *et al* [63], Meng *et al* [69] y Sathiaraj *et al* [70]. En semiconductores degenerados como el ITO y el ZnO, el ancho de banda óptico ( $E_g$ ) puede incrementar o decrecer por la concentración de portadores [66,71]. En nuestro caso,  $E_g$  se ensancha por el aumento de vacancias de oxígeno debido a la reducción de oxígeno en nuestra muestra. El ancho de banda se desplaza a energías más altas esto se podría deber al incremento de la concentración de portadores debido al efecto Burstein-Moss. Esto generaría un cambio en la estructura de banda de las películas. La banda de conducción del ITO se llena parcialmente con electrones y resultaría en un bloqueo de los estados más bajos [69]. Asimismo, se podría suponer que el nivel de Fermi se encuentra cerca de la parte inferior de la banda de conducción o ubicarse incluso dentro de la banda de conducción. La  $E_u$  se podría interpretar como el ancho de las colas de los estados localizados dentro de la región prohibida. La  $E_u$  se incrementa con la reducción de oxígeno dentro de la película de ITO. Es decir puede crear algunos defectos en  $E_g$  y estos defectos producen estados localizados dentro del  $E_g$ . Esta reducción de oxígeno sería responsable del ancho de los estados localizados dentro de la banda óptica de la película. Lo cual causaría un incremento en el ancho de energía de los estados localizados, afectando el  $E_g$ . La  $E_u$  es el resultado de las impurezas o desorden, y de cualquier otro defecto. Granqvist *et al* [72] reporta que el origen de las colas de Urbach está asociado a la existencia de  $\text{Sn}^+$ , el cual actúa como una impureza ionizada. Ali *et al* [73] reporta que la  $E_u$  decrece linealmente y el  $E_g$  aumenta con el incremento de la  $T_A$  recocido en aire. El cual atribuye al incremento del

tamaño de grano. Con la finalidad de averiguar el efecto de las modificaciones de la microestructura inducida térmicamente en las propiedades ópticas,  $E_g$  se representa gráficamente versus  $E_u$  en la figura 4.10.e para las películas de ITO recocidas en aire o argón. Para ambos casos la  $E_u$  aumenta conforme aumenta el  $E_g$ , es decir el grado de desorden aumenta al aumentar el ancho de banda. Por el contrario, Ali *et al* reporta que  $E_g$  incrementa con el decrecimiento de  $E_g$ . Por su parte, Torres *et al* [57] señala que  $E_u$  aumenta conforme el  $E_g$  disminuye.

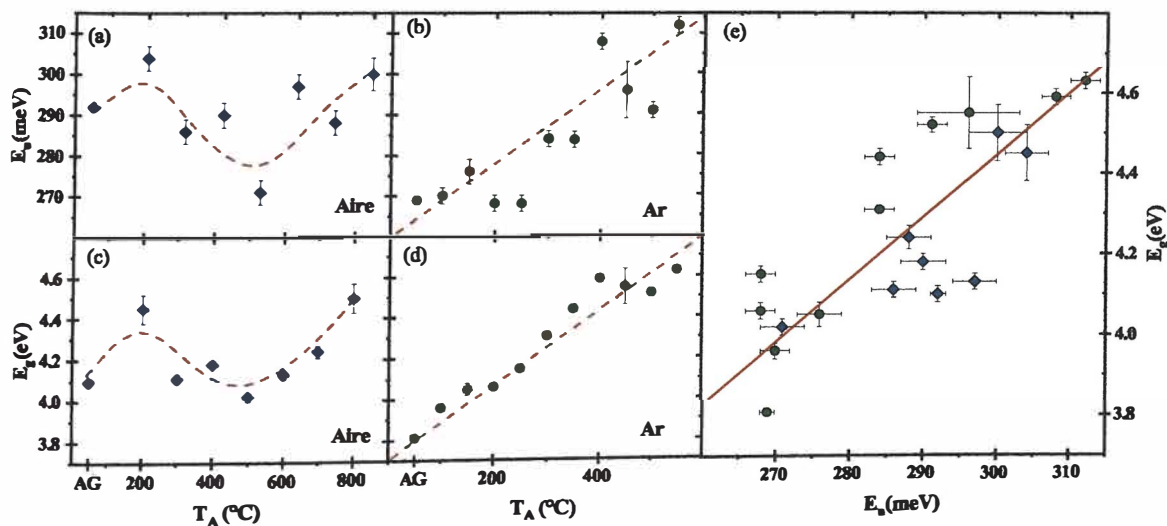


Figura 4.10: Variación de  $E_g$  respecto a la temperatura de recocido en diferentes ambientes aire (a) y argón (b). Energía de Urbach en función de la temperatura de recocido en un ambiente de aire (c) y argón (d). (e) Variación del ancho de banda en función de la energía de Urbach . Las líneas rojas son una guía de orientación para la vista.

Las propiedades ópticas, para las películas recocidas en aire o argón, exhiben una alta transmitancia en el rango visible. En este trabajo la principal causa de la variación de  $E_g$  recocidas en aire es la incorporación de oxígeno, como lo señala Wang *et al* [58]. Mientras que para el recocido en argón es la reducción del oxígeno. La variación de  $E_u$  recocidas a  $T_A \leq 500^\circ\text{C}$  en aire se debe al reordenamiento de la película y no a la cristalización. Finalmente,  $E_u$  recocida en argón dependen más del aumento de vacancias de oxígeno, ya que relaja la red cristalina.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En esta tesis se analiza cómo la temperatura y la atmósfera de recocido afecta las diferentes propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas delgadas de ITO producidas por pulverización catódica de radio frecuencia. En particular estas películas fueron producidas enfriando el porta sustratos con el fin de tener mayor capacidad de manipulación de sus propiedades a través de los tratamientos térmicos. Para la caracterización sistemática de las muestras, se realizaron medidas de DRX, EDS, UV-VIS y Van der Pauw. Los resultados obtenidos indican que las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las películas dependen en gran medida de la temperatura de recocido y del ambiente al cual fueron calentadas postdeposición. A continuación, se presenta un resumen de los siguientes hallazgos. De la DRX, se observa que las películas delgadas tratadas térmicamente en argón y en aire tienen una orientación preferencial [111], demostrando que el tratamiento térmico no cambia significativamente la orientación preferencial (ver figura 4.2). Con el incremento de la temperatura de recocido, el tamaño de grano crece (ver figura 4.3) debido a la disminución de las fronteras de grano. En cambio el parámetro de red disminuye acercándose al parámetro de red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  en polvo (ver figura 4.4). Indicando que la tensión en la estructura cristalina pueda ser balanceada incrementando la temperatura de recocido. El análisis de la resistividad de las películas de ITO respecto a las diferentes temperaturas de recocido, revela que el recocido en aire arriba de  $400^\circ\text{C}$

incrementa la resistividad, causando un aumento en la concentración de oxígeno. Al ingresar oxígeno en el material reducimos las vacancias, como consecuencia de esto la resistividad aumenta. El recocido en argón decrece la resistividad con el incremento de la temperatura de recocido (ver figura 4.7). Este comportamiento se debe a la variación de portadores y la movilidad. La mínima resistividad obtenida fue de  $2,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  de una película de ITO recocida en argón a  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora. Se han establecido conexiones entre las propiedades ópticas y eléctricas, mostrando que la resistividad y la transmitancia en la región del infrarrojo cercano decrecen cuando la concentración de oxígeno decrece, esto último de acuerdo con el modelo de Drude para un gas de Fermi. El rango de la energía del ancho de banda óptico para las películas de ITO están entre 3,8 eV y 4,7 eV para las películas recocidas en aire y en argón. Para la muestra recocida en aire no se observa ninguna correspondencia entre la energía del ancho de banda y la temperatura de recocido. Lo mismo sucede con la energía de Urbach. Todo lo contrario con la película recocida en argón, que tanto la energía del ancho de banda como la energía de Urbach crecen con el incremento de la temperatura de recocido (ver figura 4.10). Basados en esta afirmación, se propone que un aumento de los defectos en los estados de cola dependen más del aumento de las vacancias de oxígeno, debido a la relajación de los enlaces distorsionados. Comparadas con los resultados de las películas recocidas en aire, las propiedades eléctricas y ópticas de las películas recocidas en argón son mejores para aplicaciones optoelectrónicas que requieran activar materiales o dispositivos térmicamente. En conclusión, la temperatura de recocido y la atmósfera de recocido deben elegirse cuidadosamente para optimizar la incorporación de oxígeno con respecto a una conductividad y transmitancia máxima de las películas delgadas de ITO.

# Bibliografía

- [1] E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Uv light activation of tin oxide thin films for no<sub>2</sub> sensing at low temperatures,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 78, no. 1-3, pp. 73–77, 2001.
- [2] G. Bräuer, “Large area glass coating,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, no. 1-3, pp. 358–365, 1999.
- [3] F. O. Adurodija, L. Semple, and R. Brüning, “Crystallization process and electro-optical properties of in<sub>2</sub>o<sub>3</sub> and ito thin films,” *Journal of materials science*, vol. 41, no. 21, pp. 7096–7102, 2006.
- [4] T. Minami, “Present status of transparent conducting oxide thin-film development for indium-tin-oxide (ito) substitutes,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 17, pp. 5822–5828, 2008.
- [5] K. Chopra, S. Major, and D. Pandya, “Transparent conductors—a status review,” *Thin solid films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, 1983.
- [6] J. Park, C. Buurma, S. Sivananthan, R. Kodama, W. Gao, and T. Gessert, “The effect of post-annealing on indium tin oxide thin films by magnetron sputtering method,” *Applied Surface Science*, vol. 307, pp. 388–392, 2014.
- [7] L. Álvarez-Fraga, F. Jiménez-Villacorta, J. Sánchez-Marcos, A. De Andrés, and C. Prieto, “Indium-tin oxide thin films deposited at room temperature on glass and pet substrates: Optical and electrical properties variation with the h<sub>2</sub>-ar sputtering gas mixture,” *Applied Surface Science*, vol. 344, pp. 217–222, 2015.



- [8] E. Terzini, P. Thilakan, and C. Minarini, "Properties of ito thin films deposited by rf magnetron sputtering at elevated substrate temperature," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 77, no. 1, pp. 110–114, 2000.
- [9] D. Das and L. Karmakar, "Further optimization of ito films at the melting point of sn and configuration of ohmic contact at the c-si/ito interface," *Applied Surface Science*, vol. 481, pp. 16–24, 2019.
- [10] C. Guillén and J. Herrero, "Structure, optical, and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by sputtering at room temperature and annealed in air or nitrogen," *Journal of applied physics*, vol. 101, no. 7, p. 073514, 2007.
- [11] R. Joshi, V. Singh, and J. McClure, "Characteristics of indium tin oxide films deposited by rf magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 257, no. 1, pp. 32–35, 1995.
- [12] Y. Wu, C. Maree, R. Haglund Jr, J. Hamilton, M. Morales Paliza, M. Huang, L. C. Feldman, and R. Weller, "Resistivity and oxygen content of indium tin oxide films deposited at room temperature by pulsed-laser ablation," *Journal of applied physics*, vol. 86, no. 2, pp. 991–994, 1999.
- [13] P. Manoj, B. Joseph, V. Vaidyan, and D. S. D. Amma, "Preparation and characterization of indium-doped tin oxide thin films," *Ceramics International*, vol. 33, no. 2, pp. 273–278, 2007.
- [14] T. Gerfin and M. Grätzel, "Optical properties of tin-doped indium oxide determined by spectroscopic ellipsometry," *Journal of applied physics*, vol. 79, no. 3, pp. 1722–1729, 1996.
- [15] D. Raoufi, A. Kiasatpour, H. R. Fallah, and A. S. H. Rozatian, "Surface characterization and microstructure of ito thin films at different annealing temperatures," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 23, pp. 9085–9090, 2007.

- [16] T. O. L. Sunde, E. Garskaite, B. Otter, H. E. Fosheim, R. Sæterli, R. Holmestad, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, "Transparent and conducting ito thin films by spin coating of an aqueous precursor solution," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 31, pp. 15740–15749, 2012.
- [17] M. Mirzaee and A. Dolati, "Effects of tin valence on microstructure, optical, and electrical properties of ito thin films prepared by sol–gel method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 75, no. 3, pp. 582–592, 2015.
- [18] N. Yasrebi, B. Bagheri, P. Yazdanfar, B. Rashidian, and P. Sasanpour, "Optimization of sputtering parameters for the deposition of low resistivity indium tin oxide thin films," *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 27, no. 2, pp. 324–330, 2014.
- [19] Y. Chen, Y. Zhou, Q. Zhang, M. Zhu, and F. Liu, "The correlation between preferred orientation and performance of ito thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 18, no. 1, pp. 411–414, 2007.
- [20] V. Malathy, S. Sivaranjani, V. Vidhya, J. J. Prince, T. Balasubramanian, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, "Amorphous to crystalline transition and optoelectronic properties of nanocrystalline indium tin oxide (ito) films sputtered with high rf power at room temperature," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, no. 28-30, pp. 1508–1516, 2009.
- [21] H.-Y. Yeom, N. Popovich, E. Chason, and D. C. Paine, "A study of the effect of process oxygen on stress evolution in dc magnetron-deposited tin-doped indium oxide," *Thin Solid Films*, vol. 411, no. 1, pp. 17–22, 2002.
- [22] B. Parida, Y. Gil, and H. Kim, "Highly transparent conducting indium tin oxide thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering and thermal annealing," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 19, no. 3, pp. 1455–1462, 2019.



- [23] M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano, and K. Yokogawa, "Postdeposition annealing influence on sputtered indium tin oxide film characteristics," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 1R, p. 302, 1994.
- [24] O. Warschkow, D. E. Ellis, G. B. González, and T. O. Mason, "Defect structures of tin-doped indium oxide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 10, pp. 1700–1706, 2003.
- [25] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove, and T. Roisnel, "Structural studies of tin-doped indium oxide (ito) and  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 135, no. 1, pp. 140–148, 1998.
- [26] Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranoh, "Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 7, pp. 3356–3364, 1992.
- [27] G. Frank and H. Köstlin, "Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers," *Applied Physics A*, vol. 27, no. 4, pp. 197–206, 1982.
- [28] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 5, pp. 2631–2645, 1998.
- [29] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Optical, structural, and electrical properties of indium oxide thin films prepared by the sol-gel method," *Journal of applied physics*, vol. 82, no. 2, pp. 865–870, 1997.
- [30] H. Ibach and H. Lüth, "Motion of electrons and transport phenomena," in *Solid-State Physics*, pp. 241–290, Springer, 2009.
- [31] H. Köstlin, R. Jost, and W. Lems, "Optical and electrical properties of doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films," *physica status solidi (a)*, vol. 29, no. 1, pp. 87–93, 1975.
- [32] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. B. Cronin, and A. G. Souza Filho, "Solid state properties," 2018.

- [33] J. Guerra, A. Tejada, J. Töfflinger, R. Grieseler, and L. Korte, “Band-fluctuations model for the fundamental absorption of crystalline and amorphous semiconductors: a dimensionless joint density of states analysis,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 52, no. 10, p. 105303, 2019.
- [34] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, and K. Albe, “Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap,” *Physical review B*, vol. 75, no. 15, p. 153205, 2007.
- [35] H. Odaka, Y. Shigesato, T. Murakami, and S. Iwata, “Electronic structure analyses of sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 5R, p. 3231, 2001.
- [36] I. Hamberg and C. G. Granqvist, “Evaporated sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows,” *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 11, pp. R123–R160, 1986.
- [37] Y. Peter and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [38] A. Tejada, L. Montañez, C. Torres, P. Llontop, L. Flores, F. De Zela, A. Winkacker, and J. Guerra, “Determination of the fundamental absorption and optical bandgap of dielectric thin films from single optical transmittance measurements,” *Applied Optics*, vol. 58, no. 35, pp. 9585–9594, 2019.
- [39] H. Frey and H. R. Khan, *Handbook of thin film technology*, p. 133. Springer, 2015.
- [40] R. Swanepoel, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon,” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, no. 12, p. 1214, 1983.

- [41] Jorge Andrés Guerra Torres, *Determination of the optical bandgap of thin amorphous (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> films produced by radio frequency dual magnetron*. PhD thesis, Pontificia Universidad Católica del Perú, 2010.
- [42] J. Guerra, A. Tejada, L. Korte, L. Kegelmann, J. Töfflinger, S. Albrecht, B. Rech, and R. Weingärtner, "Determination of the complex refractive index and optical bandgap of ch<sub>3</sub>nh<sub>3</sub>pbi<sub>3</sub> thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 17, p. 173104, 2017.
- [43] O. Philips'Gloeilampenfabrieken, "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Res. Rep*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 1958.
- [44] L. Angel and C. Mendoza, *Implementación de un sistema de medición de resistividad eléctrica en películas delgadas semiconductoras por el método de Van der Pauw*. PhD thesis, PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ, 2017.
- [45] G. Will, *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*, p. 1. Springer Science & Business Media, 2006.
- [46] W. F. Smith, J. Hashemi, G. N. Cázares, and P. A. González-Caver, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, pp. 105–111. McGraw-Hill México, DF, 2006.
- [47] M. Quaas, C. Eggs, and H. Wulff, "Structural studies of ito thin films with the rietveld method," *Thin Solid Films*, vol. 332, no. 1-2, pp. 277–281, 1998.
- [48] M. Camargo, U. Schmidt, R. Grieseler, M. Wilke, and A. Bund, "Electrodeposition of zn-tio<sub>2</sub> dispersion coatings: Study of particle incorporation in chloride and sulfate baths," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, no. 4, pp. D168–D175, 2014.

- [49] Q. Li, W. Mao, Y. Zhou, C. Yang, Y. Liu, and C. He, "Defects evolution and their impacts on conductivity of indium tin oxide thin films upon thermal treatment," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 2, p. 025304, 2015.
- [50] H.-C. Lee and O. O. Park, "The evolution of the structural, electrical and optical properties in indium-tin-oxide thin film on glass substrate by dc reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 80, no. 8, pp. 880–887, 2006.
- [51] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun, and L. Ozyuzer, "High quality ito thin films grown by dc and rf sputtering without oxygen," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 5, p. 055402, 2010.
- [52] A. Jadhavar, A. Bhorde, V. Waman, A. Funde, A. Pawbake, R. Waykar, D. Patil, and S. Jadkar, "Synthesis of indium tin oxide (ito) as a transparent conducting layer for solar cells by rf sputtering," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, pp. 126–130, 2015.
- [53] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, and D. Remiens, "Physical properties of rf sputtered ito thin films and annealing effect," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 1, p. 184, 2005.
- [54] C. Guillén and J. Herrero, "Polycrystalline growth and recrystallization processes in sputtered ito thin films," *Thin solid films*, vol. 510, no. 1-2, pp. 260–264, 2006.
- [55] C.-H. Liang, S.-C. Chen, X. Qi, C.-S. Chen, and C.-C. Yang, "Influence of film thickness on the texture, morphology and electro-optical properties of indium tin oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 1, pp. 345–350, 2010.
- [56] D. Mergel, W. Stass, G. Ehl, and D. Barthel, "Oxygen incorporation in thin films of  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Sn prepared by radio frequency sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 5, pp. 2437–2442, 2000.

- [57] C. E. T. Fernández, *Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de óxido de indio dopadas con estaño y terbio*. PhD thesis, PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ, 2018.
- [58] R. Wang, C. Beling, S. Fung, A. Djurišić, C. Ling, and S. Li, “Influence of gaseous annealing environment on the properties of indium-tin-oxide thin films,” *Journal of applied physics*, vol. 97, no. 3, p. 033504, 2005.
- [59] H. Han, J. Mayer, and T. Alford, “Effect of various annealing environments on electrical and optical properties of indium tin oxide on polyethylene naphthalate,” *Journal of applied physics*, vol. 99, no. 12, p. 123711, 2006.
- [60] D. Morgan, Y. Aliyu, R. Bunce, and A. Salehi, “Annealing effects on optoelectronic properties of sputtered and thermally evaporated indium-tin-oxide films,” *Thin Solid Films*, vol. 312, no. 1-2, pp. 268–272, 1998.
- [61] C. G. Choi, K. No, W.-J. Lee, H.-G. Kim, S. O. Jung, W. J. Lee, W. S. Kim, S. J. Kim, and C. Yoon, “Effects of oxygen partial pressure on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide film prepared by dc magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 258, no. 1-2, pp. 274–278, 1995.
- [62] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao, and T. Wang, “Effects of heat treatment on properties of ito films prepared by rf magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 75, no. 2, pp. 183–188, 2004.
- [63] M. Gulen, G. Yildirim, S. Bal, A. Varilci, I. Belenli, and M. Oz, “Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ito films produced by sputtering,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, no. 2, pp. 467–474, 2013.
- [64] H. Kim, a. C. Gilmore, A. Pique, J. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. Kafafi, and D. Chrisey, “Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices,” *Journal of applied physics*, vol. 86, no. 11, pp. 6451–6461, 1999.

- [65] W.-F. Wu and B.-S. Chiou, "Properties of radio-frequency magnetron sputtered ito films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing," *Thin Solid Films*, vol. 247, no. 2, pp. 201–207, 1994.
- [66] L. Cruz, C. Legnani, I. Matoso, C. Ferreira, and H. Moutinho, "Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of rf magnetron sputtered ito thin films," *Materials Research Bulletin*, vol. 39, no. 7-8, pp. 993–1003, 2004.
- [67] T. Neubert, F. Neumann, K. Schiffmann, P. Willich, and A. Hangleiter, "Investigations on oxygen diffusion in annealing processes of non-stoichiometric amorphous indium tin oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 513, no. 1-2, pp. 319–324, 2006.
- [68] T. M. Hammad, "Effect of annealing on electrical, structural, and optical properties of sol-gel ito thin films," *physica status solidi (a)*, vol. 206, no. 9, pp. 2128–2132, 2009.
- [69] L.-j. Meng and M. Dos Santos, "Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature," *Thin solid films*, vol. 322, no. 1-2, pp. 56–62, 1998.
- [70] T. Sathiaraj, "Effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of ito films by rf sputtering under low vacuum level," *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 12, pp. 1444–1451, 2008.
- [71] H. Han, J. Mayer, and T. Alford, "Band gap shift in the indium-tin-oxide films on polyethylene naphthalate after thermal annealing in air," *Journal of applied physics*, vol. 100, no. 8, p. 083715, 2006.
- [72] C. G. Granqvist and A. Hultåker, "Transparent and conducting ito films: new developments and applications," *Thin solid films*, vol. 411, no. 1, pp. 1–5, 2002.

- [73] D. Ali, M. Butt, I. Muneer, F. Bashir, and M. Saleem, "Correlation between structural and optoelectronic properties of tin doped indium oxide thin films," *Optik*, vol. 128, pp. 235–246, 2017.
- [74] V. Nandanathangam, "Application of functional nanoparticle finishes on cotton textiles," *Trends in Textile Engineering & Fashion Technology*, vol. 3, 07 2018.