

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD QUERETARO

CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION

*“Efecto de los Tratamientos Térmicos sobre las
Propiedades Ópticas y Eléctricas de Películas de ITO”*

Tesis que presenta

Cuauhtémoc Trejo Cruz

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS

Director de la Tesis: *Dr. Arturo Mendoza Galván*

CLASIF.: TA 404.2.T79 2005
ADQUIS.: SSI-056
FECHA: 16-DIC-2005
PROCED.: DDN-2005
\$ _____

I.D. 121862-2001

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo que me brindó a través de una beca con número de registro 171590, que me permitió solventar mis necesidades económicas y así continuar con mis estudios de maestría en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN-Unidad Querétaro, que finalmente terminaron con la elaboración y presentación de la tesis titulada “Efecto de los Tratamientos Térmicos sobre las Propiedades Ópticas y Eléctricas de Películas de ITO”.

Agradezco al Dr. Arturo Mendoza Galván por su amistad sincera e incondicional que me brinda, por su apoyo académico durante mis estudios de maestría, y por la dedicación que me tuvo para la revisión de éste trabajo de tesis.

Agradezco al Dr. Miguel Gracia Jiménez por su amistad, paciencia y buena disposición que tuvo para poder realizar gran parte del trabajo experimental de ésta tesis, en su lugar de trabajo, el Instituto de Física de la Benemerita Universidad Autónoma de Puebla.

Agradezco a los Dres. Rafael Ramírez Bon y Sergio Joaquín Jiménez Sandoval por su apoyo en la revisión de mi trabajo de tesis, por sus sugerencias y comentarios al respecto.

Agradezco al auxiliar de investigación de ésta Unidad, Ing. Martín Adelaida Hernández, por su apoyo y disposición que mostró para la obtención de los patrones de difracción por rayos X.

Agradezco al auxiliar de investigación de ésta Unidad, Ing. Eleazar Urbina Álvarez, por su apoyo y disposición que mostró para la obtención de imágenes por microscopia de fuerza atómica.

Dedicatoria

*A mis padres Victorina y Alfonso
por el apoyo y confianza que me han brindado
para seguir con mis estudios académicos.*

Contenido

1. Introducción.....	1
1.1. Objetivo general y específicos.....	3
1.2. Descripción de los capítulos.	4
2. Antecedentes.....	5
2.1. Generalidades de semiconductores.....	5
2.1.1. Dopaje tipo n y tipo p.....	7
2.1.2. Óxidos transparentes conductores (OTC).....	8
2.2. Óxido de indio-estaño (ITO).....	9
2.2.1. Estructura cristalina.....	9
2.2.2. Propiedades ópticas.....	10
2.2.3. Propiedades eléctricas.....	23
2.2.4. Resistividad en metales a baja temperatura.....	26
2.2.5. Correlación entre propiedades ópticas y eléctricas.....	28
3. Procedimiento experimental y de análisis.....	35
3.1. Características de las muestras.....	35
3.2. Caracterización de las muestras.....	35
3.3. Técnicas de caracterización.....	37
3.3.1. Reflexión y Transmisión (Sistema FilmTek™ 3000).....	37
3.3.2. Reflexión y Transmisión (Sistema Bruker Equinox 55).....	41
3.3.3. Elipsometría (Elipsometro Jobin Yvon Uvisel-DH10).....	42
3.3.4. Difracción de rayos X (Difractometro Rigaku Dmax-2100).....	45

3.3.5. Microscopía de fuerza atómica. (Instruments Veeco-Dimensión 3100)...	48
3.3.6. Mediciones eléctricas (Sistema criogénico Air products).....	49
3.4. Modelos utilizados en la determinación de la función dieléctrica.....	52
3.4.1. Modelo del oscilador de Lorentz.....	52
3.4.2. Modelo del oscilador de Drude-Lorentz.....	53
3.4.3. Modelo SCI.....	53
3.4.4. Modelo Aproximación de Medio Efectivo (Bruggemann).....	54
4. Resultados y discusión.....	56
4.1. Microscopia de Fuerza Atómica.....	56
4.2. Elipsometría.....	59
4.3. Constantes ópticas: n y k	63
4.4. Reflectancia y Transmitancia: UV-Visible.....	66
4.5. Reflectancia y Transmitancia: NIR-MIR.....	70
4.6. Propiedades Eléctricas.....	73
4.7. Difracción de Rayos X.....	76
5. Conclusiones.....	81
Bibliografía.....	82

Resumen

Películas de óxido de indio-estaño (ITO) depositadas por erosión catódica sobre sustratos de vidrio con una resistencia de cuadro de $10\Omega/\square$, fueron sometidas a tratamientos térmicos en aire a temperaturas en el intervalo de 100 a 500 °C por una hora. El efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas se estudia utilizando técnicas espectroscópicas de elipsometría a diferentes ángulos de incidencia en la región espectral UV-visible (240-840 nm), así como reflectancia y transmitancia a incidencia normal en un intervalo amplio desde el UV-visible hasta el infrarrojo cercano y medio (240-25000 nm). Para estudiar el efecto sobre las propiedades eléctricas se realizaron mediciones de resistividad por el método de van der Pauw en el intervalo de temperatura de 25 a 300 K. Los cambios en los parámetros estructurales y morfología superficial fueron determinados por difracción de rayos X y microscopia de fuerza atómica, respectivamente. Los datos elipsométricos se analizaron considerando una expresión generalizada del oscilador de Lorentz para la función dieléctrica del ITO. Por su parte, los espectros de reflectancia y transmitancia en el infrarrojo fueron analizados utilizando la expresión de Drude para representar la absorción por portadores libres. De este modo, es posible evaluar el efecto del tratamiento térmico en términos de las constantes ópticas del ITO en todo el intervalo espectral considerado. En particular, se analiza el efecto sobre los bordes de absorción directo e indirecto, frecuencia de plasma y frecuencia de colisión. La relación entre las propiedades ópticas y eléctricas se establece al comparar las dos conductividades eléctricas, una calculada a través de los parámetros del análisis en el infrarrojo y otra obtenida de las mediciones eléctricas a temperatura ambiente. Adicionalmente, a partir del análisis de los datos de rayos X se determina el efecto sobre parámetros estructurales tales como tamaño de grano y esfuerzos internos. Finalmente, la variación de las propiedades ópticas y eléctricas con la temperatura de tratamiento se discute en términos de los cambios en el tamaño de grano, esfuerzos internos, concentración de portadores libres y defectos en las películas de ITO.

Abstract

Indium-Tin Oxide (ITO) thin films deposited by sputtering on glass substrates with a sheet resistance of $10\Omega/\square$, were annealed in air at temperatures in the range of 100 to 500 °C by one hour. The effect of thermal annealing on the optical properties was studied by spectroscopic techniques of variable angle ellipsometry in the UV-visible range (240-840 nm), as well as reflectance and transmittance at normal incidence in a wide range covering from the UV-visible to the near and mid infrared range (240-25000 nm). The study on the electrical properties was performed by resistivity measurements using the van der Pauw method in the temperature range of 25-300 K. Also, the changes on the surface morphology and structural parameters were determined using atomic force microscopy and X-ray diffraction, respectively. In order to analyze the ellipsometric spectra, the dielectric function of the ITO film was modeled with a generalized Lorentz oscillator expression. By another side, the reflectance and transmittance spectra in the infrared range were analyzed using the Drude expression to take into account the free carrier absorption. Thus, it is possible to evaluate the effect of thermal annealing in terms of the ITO optical constants along the whole spectral range considered. In particular, the effect on the direct and indirect band gaps, plasma frequency and collision frequency is analyzed. The relationship between the optical and electrical properties is established by comparing both electrical conductivities, one calculated with the parameters from the analysis in the infrared range and the other obtained directly from the electrical measurements at room temperature. Furthermore, analyzing the X-ray data the effect on structural parameters such as grain size and internal stress is obtained. Finally, the effect of thermal annealing on the optical and electrical properties is discussed on the basis of changes in grain size, internal stress, concentration of free carriers and defects in the ITO films.

Capítulo 1

Introducción

Las aplicaciones y aspectos fundamentales de películas delgadas transparentes semiconductoras es de mucho interés en la ciencia de materiales. Las propiedades características de tales recubrimientos son la baja resistividad eléctrica, alta transparencia en la región visible, y alta reflectividad en la región infrarroja del espectro electromagnético.

El primer conductor eléctrico y semitransparente en la región visible reportado en 1907, fue una película de óxido de cadmio (CdO). Aunque la investigación primaria en este tipo de películas fue realizada con solo un interés científico, pudieron llevarse a cabo grandes avances tecnológicos hasta después de 1940 [1].

Fue hasta al rededor del año 1980 cuando esas películas fueron usadas ampliamente en una variedad de aplicaciones, tales como sensores de gas, celdas solares, reflectores de calor, electrodos transparentes en el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos, guía de ondas ópticas basados en moduladores electro-ópticos, foto-cátodos en celdas foto-electroquímicas, capas superficiales antiestática sobre capas de control de temperatura en satélites orbitando y capas superficiales en aplicaciones electro-luminiscentes.

Un gran número de materiales, tales como óxido de indio (In_2O_3), óxido de estaño (SnO_2), y combinación de sus óxidos han sido utilizados en las aplicaciones antes mencionadas, además, se han empezado a utilizar por ejemplo óxido de zinc (ZnO), estannato de cadmio (Cd_2SnO_4), u óxido de indio-galio (GaInO_3) como semiconductores transparentes. Las propiedades básicas de estas películas más importantes para aplicaciones prácticas son su estructura y morfología, resistividad eléctrica y transmisión óptica, por lo que la combinación de buenas propiedades ópticas y eléctricas de los óxidos transparentes conductores es muy importante para el desarrollo de nuevos dispositivos opto-electrónicos.

Una de las principales razones por la que los semiconductores son usados en dispositivos electrónicos es que sus propiedades eléctricas pueden ser grandemente alteradas de manera controlable adicionando pequeñas cantidades de impurezas (átomos diferentes a los del

material). Esas impurezas llamadas dopantes adicionan electrones o huecos. Un semiconductor con electrones extra es llamado semiconductor tipo n, mientras que uno con huecos extra es llamado semiconductor tipo p. Si la cantidad de dopante es muy alta, la conductividad del semiconductor puede incrementarse hasta doce órdenes de magnitud. En circuitos integrados modernos el silicio policristalino es altamente dopado y se utiliza como sustituto de los metales.

Todas las películas de óxidos semiconductores presentan conductividad tipo n y la alta conductividad de esas películas resulta principalmente de su desviación estequiométrica. Los electrones de conducción en esas películas son provistos por sitios donadores asociados con vacancias de oxígeno o exceso de iones metálicos.

Por otra parte, las constantes ópticas del óxido de indio dopado con estaño (ITO, del inglés Indium Tin Oxide) han sido determinadas por espectroscopia elipsométrica considerando un gradiente en el índice de refracción con una variación lineal creciente desde el sustrato hacia la superficie, dividiendo la película en cinco capas [2]. En dicho trabajo se realizó una inversión numérica de las ecuaciones a diferentes ángulos de incidencia para ajustar los datos experimentales.

Se sabe que la micro-estructura del ITO cambia las propiedades ópticas y eléctricas de manera complicada. El ITO comúnmente crece con una micro-estructura gradual, lo cual introduce un gradiente en composición de la película que provoca variaciones en el índice de refracción a través del espesor, por lo que no se tiene un conjunto de constantes ópticas bien definido [3]; en éste trabajo se utiliza un modelo aun más complejo del tipo de oscilador de Lorentz con cuatro osciladores y un gradiente en composición para representar la inhomogeneidad de las películas de ITO.

Para películas depositadas por rf sputtering, la función dieléctrica se ha representado como la suma de tres contribuciones: electrones libres (modelo de Drude) con una frecuencia de colisión dependiente de la frecuencia; transiciones en el gap considerando densidades de estados parabólicas y colas exponenciales en las bandas de valencia y conducción (requiere Kramers-Kronig); transiciones entre bandas en la parte superior de la banda de conducción representadas por un oscilador armónico [4].

Se ha encontrado que los tratamientos térmicos a 400 °C por una hora en atmósfera reductora no modifican las propiedades ópticas. Para condiciones oxidantes el gap directo se corre a menores energías [5]. Los autores utilizan el modelo de Drude-Lorentz con un oscilador no encontrando una interpretación física de algunos parámetros.

En cuanto a películas depositadas por evaporación rápida (flash), se reporta una mejora en la conductividad eléctrica y T óptica bajo tratamientos post-depósito en diferentes ambientes de humedad [6].

Se han obtenido también películas por dc sputtering reactivo con flujos de O_2 y H_2O . En el primer caso se encuentra que la resistividad disminuye, mientras que en el segundo caso aumenta con tratamientos en N_2 para temperaturas de 200-600 °C [7].

Lo anterior muestra la necesidad de estudiar cada conjunto de películas, ya que en particular sus propiedades ópticas y eléctricas se ven influenciadas tanto por la técnica de obtención como por los tratamientos post-depósito.

1.1. Objetivo general y específicos.

Dado que en la gran mayoría de las aplicaciones en las que se utilizan las películas de ITO, sobre éstas se depositan otros materiales que requieren tratamientos térmicos, se establece como objetivo general del presente trabajo

- Estudiar de manera sistemática el efecto que producen los tratamientos térmicos sobre las propiedades ópticas y eléctricas del ITO.

Para llevar a cabo lo anterior se consideran los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las constantes ópticas de las películas de ITO con y sin los tratamientos térmicos.
- Determinar la conductividad eléctrica de las películas de ITO con y sin los tratamientos térmicos. Explicar el mecanismo de conducción.

1.2. Descripción de los capítulos

En el capítulo 2 del presente trabajo se describen en términos generales lo que son los óxidos transparentes conductores (TCO, del inglés Transparent Conducting Oxides), y las aplicaciones de éstos; se trata sobre el óxido de indio-estaño, su estructura cristalina, sus propiedades ópticas y eléctricas como función de la temperatura, así como sus aplicaciones.

El capítulo 3 está dedicado a la preparación de las muestras; se describen las técnicas de caracterización, el principio físico y las condiciones de medición de los equipos utilizados para tal fin. La caracterización se llevó a cabo por medio de Difracción de rayos x, Microscopia de Fuerza Atómica, Elipsometría, Reflexión y Transmisión en los intervalos espectrales ultra violeta- visible (UV-Visible) e infrarrojo cercano-medio (NIR-MIR), y mediciones eléctricas por el método de van der Pauw. Se describen también los modelos utilizados para determinar la función dieléctrica, como son el modelo del oscilador de Lorentz, el modelo del oscilador de Drude-Lorentz, el modelo SCI, y la aproximación de Medio Efectivo de Bruggemann.

Finalmente, en el capítulo 4 se presentan y analizan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras por las distintas técnicas, y la discusión de los mismos.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Generalidades de semiconductores.

Un semiconductor es un material que es un aislante a muy bajas temperaturas, pero el cual tiene una importante conductividad eléctrica a temperatura ambiente. La distinción entre un semiconductor y un aislante no está bien definida, pero rigurosamente, un semiconductor es un aislante con una banda de energía prohibida bastante pequeña, lo que permite que a temperatura ambiente sus estados electrónicos estén ocupados. Se puede definir también a un semiconductor y a un aislante como sólidos que a 0 K (y sin excitaciones) la banda superior de estados electrónicos de energía está completamente llena. Los semiconductores como el silicio o el germanio, cuando son extremadamente puros, exhiben cierta conductividad que es mucho menor que la del cobre, pero a la vez, considerablemente más alta con respecto a aislantes como el cuarzo. En este contexto, el término extremadamente puro implica la generación de portadores en la banda de valencia o de conducción al incrementar la temperatura.

En los semiconductores no existen estados vacíos contiguos al máximo de la banda de valencia (BV). Para hacerse libres, los electrones deben superar un intervalo prohibido de energía E_g para acceder a los primeros estados de energía de la banda de conducción (BC). Cuando los electrones son excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor, ambas bandas contribuyen a la conducción debido a que la conducción eléctrica puede ocurrir en alguna banda de energía parcialmente llena. Los electrones en la banda de conducción son conocidos como electrones libres. Los estados de energía libres en la banda de valencia son conocidos como huecos. Esto es posible únicamente si se suministra al electrón la energía equivalente a la diferencia entre dos estados, que es aproximadamente igual a E_g . En muchos materiales este intervalo prohibido tiene una anchura de aproximadamente varios electronvoltios (eV). A menudo la excitación energética proviene de una fuente no eléctrica tal como calor o luz, sobre todo la primera.

El número de electrones excitados térmicamente a la banda de conducción depende de E_g , así como de la temperatura. A una temperatura dada, cuanto mayor es E_g , menor es la probabilidad de que un electrón de valencia pase a un estado energético dentro de la banda de conducción, lo cual resulta en un número menor de electrones de conducción. En otras palabras, cuanto mayor es E_g , menor es la conductividad eléctrica para una determinada temperatura. Por consiguiente, la distinción entre semiconductores y aisladores reside en el valor de tal parámetro; en el caso de los semiconductores es pequeño. La Figura 2.1 muestra un esquema de la disposición de las bandas de energía en general de los materiales aislantes, semiconductores y conductores.

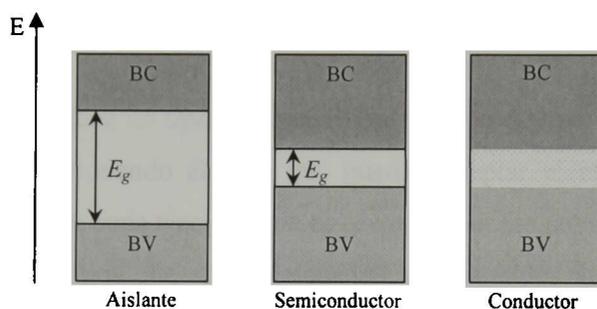


Figura 2. 1. Estructuras de bandas de energía en aislantes, semiconductores y conductores.

A grandes rasgos, en la Figura 2.1 se describe esquemáticamente la energía necesaria E_g que necesitan los electrones de la banda de valencia para acceder a los primeros estados de energía de la banda de conducción. En el caso del conductor, la banda a puntos representa que los estados electrónicos de las bandas de valencia y de conducción están lo suficientemente cerca, en términos de la energía asociada a éstos, como para que los electrones puedan ocuparlos.

Dentro de los semiconductores se pueden distinguir dos clases diferentes: los semiconductores *intrínsecos* y los *extrínsecos*. Los primeros son aquellos cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente al material puro. Cuando las características eléctricas están determinadas por átomos de impureza, entonces se dice que es un semiconductor extrínseco.

Virtualmente todos los semiconductores comerciales son extrínsecos; es decir, el comportamiento eléctrico está determinado por impurezas, las cuales, cuando están presentes en incluso pequeñas concentraciones, introducen electrones o huecos en exceso. Por ejemplo,

una concentración de impurezas de un átomo en 10^{22} es suficiente para convertir al silicio en extrínseco a temperatura ambiente.

2.1.1. Dopaje tipo n y tipo p.

El propósito del dopaje tipo n es producir una abundancia de electrones en el material. Estos electrones extra se encuentran débilmente ligados a los átomos y, en principio, todos ellos pueden ser excitados a la banda de conducción a temperatura ambiente. Dado que la excitación de tales electrones no resulta en la formación de un hueco, el número de electrones puede exceder en mucho al número de huecos en el material. En este caso los electrones son los portadores mayoritarios.

Por otra parte, también se tiene un tipo de dopaje llamado tipo p, cuyo propósito es crear una abundancia de huecos adicionando átomos que puedan aceptar electrones de la banda de valencia; de esta manera, por cada electrón que es aceptado por los átomos adicionados se esta creando un hueco. Los átomos que son adicionados son llamados átomos aceptores. Si se adiciona un gran número de aceptores, la cantidad de huecos sobrepasará al número de electrones excitados, y entonces los huecos serán los portadores mayoritarios. En la Figura 2.2 se presentan esquemas de la estructura de bandas de energía para semiconductores tipo n y p.

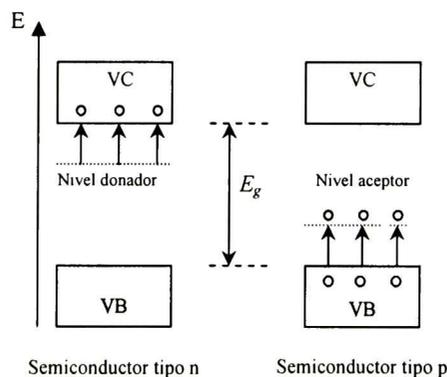


Figura 2. 2. Esquema de bandas de energía en semiconductores tipo n y p.

En un semiconductor con átomos aceptores, por ejemplo fósforo (P) en silicio (Si), el nivel donador se encuentra justo debajo de la banda de conducción. Los electrones (\odot), figura 2.2, son promovidos fácilmente a la banda de conducción y esto da lugar aun semiconductor tipo

n. En un semiconductor con átomos aceptores, por ejemplo aluminio (Al) en silicio (Si), el nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia; en éste caso, los electrones son promovidos fácilmente al nivel aceptor dejando huecos positivos (\circ) en la banda de valencia, y así se tiene un semiconductor tipo p.

2.1.2. Óxidos transparentes conductores (OTC)

La mayoría de la investigación para desarrollar películas delgadas altamente transparentes y conductoras se ha centrado en semiconductores tipo n que consisten de óxidos metálicos. Históricamente, las películas de óxidos conductores a base de compuestos binarios tales como SnO_2 (óxido de estaño), In_2O_3 (óxido de indio) y ZnO (óxido de zinc) fueron desarrolladas por medio de métodos físicos y químicos. Películas de estos óxidos dopados con impurezas, tales como $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$ o $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, son también usadas ampliamente. Además de los compuestos binarios, los ternarios, tales como Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 , y CdIn_2O_4 fueron desarrollados a principios de 1980, pero las películas delgadas de tales compuestos no han sido usadas ampliamente [8]

Es conocido que las películas delgadas de los óxidos binarios antes mencionados son semiconductores degenerados tipo n (el nivel de Fermi se encuentra en la banda prohibida, a varias unidades kT del borde de las bandas de valencia y de conducción), y que la concentración de electrones libres es del orden de 10^{20} cm^{-3} , que son aportados por los donadores nativos tales como vacancias de oxígeno y/o átomos metálicos intersticiales.

Aunque películas de $\text{CdO}:\text{In}$ han sido preparadas con una resistividad del orden de $10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$ para exhibidores de panel y celdas solares, dichas películas no son a menudo usadas por la toxicidad del cadmio. En la práctica, películas de óxidos conductores transparentes con una resistividad tan baja como $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ pueden ser obtenidas con óxido de indio-estaño preparadas por diferentes métodos [8]. El ITO es el óxido conductor transparente más usado en la mayoría de paneles exhibidores, cuya función básica es la de un electrodo transparente.

2.2. Oxido de indio-estaño (ITO)

2.2.1. Estructura cristalina

Los mono-cristales de In_2O_3 tienen una estructura cúbica tipo bixbyita como se muestra en la Figura 2.3(a), en la que los átomos de indio están representados por las esferas grandes y los de oxígeno por las pequeñas. El parámetro de red del In_2O_3 se encuentra en el intervalo de 10.12 a 10.31 Å. Se puede asumir que hay dos sitios de In cristalográficamente no equivalentes (cationes de los sitios A y B) [1]. El catión del sitio A está asociado con separaciones desiguales In-O de 2.13, 2.19 y 2.23 Å, y átomos de oxígeno casi en las esquinas de un cubo con dos esquinas desocupadas (vacancias de anión), opuestas por una diagonal a través de la cara del cubo; mientras que el catión del sitio B está asociado con una separación In-O de 2.18 Å, y átomos de oxígeno que se encuentran casi en las esquinas de un cubo opuestas por una diagonal a través del cuerpo del cubo, estando dos esquinas desocupadas, como lo muestra la Figura 2.3(b) [9]; los puntos negros representan átomos de oxígeno, los grises átomos de indio, y los blancos son sitios desocupados.

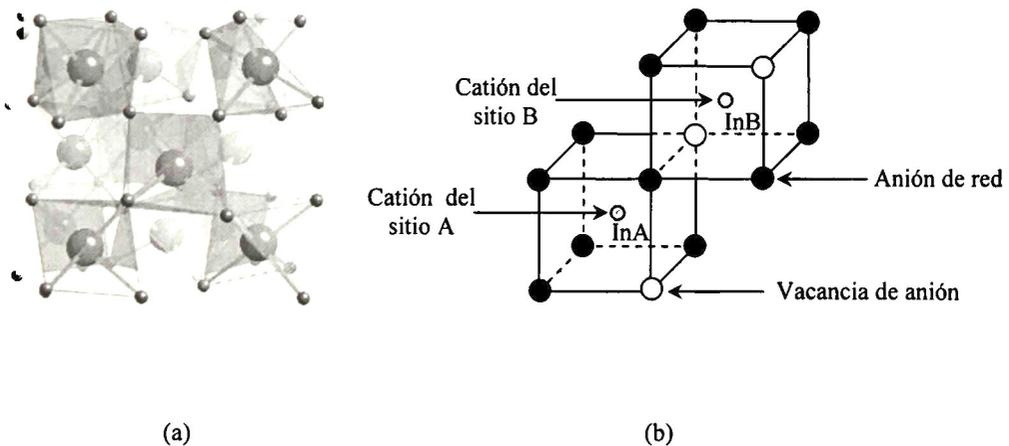


Figura 2. 3. (a) Estructura cúbica tipo bixbyita del óxido de indio, (b) Sitios no equivalentes de cationes.

Las características principales por las que se le conoce al óxido de indio (In_2O_3) son generalmente su alta transparencia óptica para luz en la región visible del espectro electromagnético y una alta conductividad eléctrica.

En la Figura 2.4 se muestra la celda unitaria del óxido de indio (In_2O_3); ésta contiene 80 átomos, y es relativamente grande debido a la no simetría que presenta en cuanto a las posiciones InA e InB mostradas en la Figura 2.3 (b).

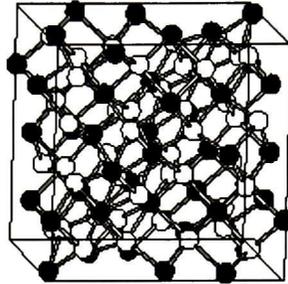


Figura 2. 4. Celda unitaria de la estructura cristalina bixbita del óxido de indio (In_2O_3), donde se muestra a los átomos de oxígeno en blanco y a los de indio en negro [10].

Para incrementar su conductividad eléctrica generalmente se dopa con estaño, y así el ITO esencialmente es formado de manera sustitucional dopando al In_2O_3 con Sn, el cual reemplaza los átomos In^{3+} de la estructura cúbica tipo *bixbita* del In_2O_3 . Las constantes de red y longitudes de enlace están en función de la concentración del dopante. Los iones Sn^{4+} ocupan sitios InA, aunque aproximadamente un 5% ocupan sitios InB. Mientras se incrementa la concentración de estaño, el dopaje ocurre en las posiciones InA e InB, y el oxígeno ocupa cualquier posición vacía en la estructura del In_2O_3 para formar enlaces O-Sn-O, figura 2.3 (b); es decir, el estaño forma enlaces intersticiales con el oxígeno y puede existir como SnO o SnO_2 , dependiendo de su valencia, +2 o +4, respectivamente [11].

2.2.2. Propiedades ópticas

La mayoría de los antecedentes concernientes a propiedades ópticas y eléctricas de películas de ITO fue tomada del libro mencionado en la referencia [1], ya que básicamente en éste se presentan estudios de las propiedades ópticas y eléctricas de películas de óxidos de estaño, de indio, de indio-estaño, de zinc, y algunos como Cd_2SnO_4 , entre otros. Se presentan resultados obtenidos de la caracterización de películas de los óxidos antes mencionados, obtenidas por diferentes técnicas y parámetros de deposición. Es por ello que la referencia mencionada sirve de fundamento para el presente trabajo.

Las propiedades ópticas de las películas de In_2O_3 son grandemente influenciadas por el dopaje. Aunque varios dopantes han sido probados, el más comúnmente usado para las películas de In_2O_3 es el estaño u óxido de estaño. El óxido de indio-estaño ha sido objeto de gran interés debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas. Muchos investigadores han estudiado las propiedades ópticas del ITO como función del dopaje con estaño y otros parámetros de crecimiento [1].

La estructura cristalina es muy complicada para cálculos de la estructura de bandas, los cuales aun no se han hecho, ya que como se comentó, la celda unitaria del óxido de indio contiene 80 átomos. Hamberg y Granqvist y, Fan y Goodenough han propuesto una estructura de bandas simple para explicar los mecanismos de conducción en el In_2O_3 [1]. De acuerdo a Hamberg y Granqvist, la estructura considerada tiene bandas parabólicas caracterizadas por una masa efectiva m_c^* para la banda de conducción y m_v^* para la banda de valencia. La banda prohibida directa denotada por E_{g0} es 3.75 eV. Las relaciones de dispersión para ambas las bandas de valencia y conducción son las siguientes:

$$\begin{aligned} E_v^o(k) &= -\hbar^2 k^2 / 2m_v^* \\ E_c^o(k) &= E_{g0} + \hbar^2 k^2 / 2m_c^* \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde k es el vector de onda. El súper índice denota bandas no perturbadas; es decir, para In_2O_3 sin dopar.

La banda prohibida directa de las películas de ITO es generalmente mayor que 3.75 eV, aunque valores desde 3.5 hasta 4.06 eV han sido reportados en la literatura. La alta transmitancia óptica, T , de estas películas es una consecuencia directa de que su banda de energía prohibida es muy ancha. El borde de absorción fundamental se encuentra generalmente en el ultravioleta, y cambia para longitudes cortas de onda con un incremento en la concentración de portadores de carga, N . Esto es porque la banda prohibida exhibe una dependencia $N^{2/3}$ debido al intercambio *Moss-Burstein*, [12].

La estructura de bandas del ITO es considerada de tipo parabólico, como se muestra en la Figura 2.5, en donde las regiones sombreadas representan estados electrónicos ocupados.

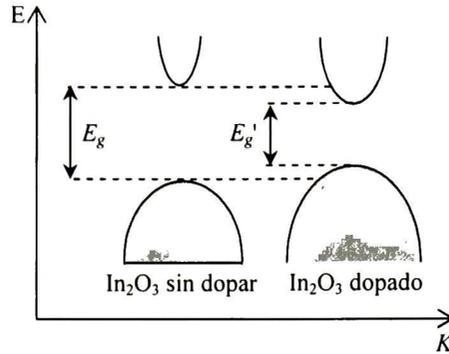


Figura 2. 5. Estructura parabólica de bandas del In_2O_3 sin dopar, y con el efecto del dopante [11].

El nivel de Fermi se localiza a la mitad de la banda de energía prohibida para el material sin dopar; adicionando el dopante estaño, resulta la formación de estados donadores justo debajo de la banda de conducción. Conforme la densidad de dopante se incrementa, los estados donadores pueden combinarse (traslaparse) con la banda de conducción a una densidad crítica, n_c , la cual ha sido calculada como $3.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ por Gupta et al, [11]. Las propiedades de electrones libres son exhibidas por el material cuando la densidad de electrones, desde los átomos donadores excede este valor. Como lo muestra la Tabla 2.1, todos los valores reportados de concentración de portadores es más grande que n_c . Por lo tanto se espera que las películas de ITO sean degeneradas por naturaleza. Una vez que el material llega a ser degenerado, el intercambio mutuo y las interacciones Coulombianas cambian de posición la banda de conducción, ahora hacia abajo, y la banda de valencia ahora hacia arriba — estrechándose estas de E_g a E_g' — como se muestra en la Figura 2.5. La banda de energía prohibida, incrementada por el intercambio Burstein-Moss, se compensa parcialmente por este efecto [11].

Técnica de deposición	Espesor [Å]	Movilidad Hall $\mu\text{H} [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	Portadores N [cm^{-3}]	Resistividad $\rho [\Omega\text{cm}]$	Transmitancia T [%]
r.f. Sputtering	7000	35	6×10^{20}	3×10^{-4}	90
r.f. Sputtering	5000	12	12×10^{20}	4×10^{-4}	95
r.f. Sputtering	4000	25	3×10^{20}	8×10^{-4}	–
Magnetron Sputtering	800	26	6×10^{20}	4×10^{-4}	85
d.c. Sputtering	1000	35	9×10^{20}	2×10^{-4}	85
Reactive Evaporation	2500	30	5×10^{20}	4×10^{-4}	91
Ion Beam Sputtering	600	26	2×10^{20}	12×10^{-4}	–
Spray Pyrolysis	3000	45	5×10^{20}	3×10^{-4}	85

Tabla 2. 1. Propiedades ópticas y eléctricas típicas de ITO obtenido por varias técnicas.

El valor reportado del índice de refracción del ITO es 1.96 a una longitud de onda de 400 nm aproximadamente. La T de las películas de ITO es también influenciada por un número menor de efectos, los cuales incluyen rugosidad de superficie e inhomogeneidad óptica en la dirección normal a la superficie de las películas. Se han reportado también películas caféas (translúcidas) metálicas de ITO. Esto ha sido atribuido a una no oxidación de granos metálicos de Sn en la superficie del ITO, como resultado de inestabilidad debida a la insuficiencia de oxígeno durante la deposición [11].

En cuanto a estudios de la banda de energía prohibida, se tiene que el efecto del dopaje del óxido de indio con estaño es incrementar el ancho en energía de la banda prohibida, tanto para transiciones directas e indirectas. La Figura 2.6 muestra la variación de la absorción con la energía del fotón como resultado del cambio en la concentración de portadores debido a la cantidad del dopante estaño [12].

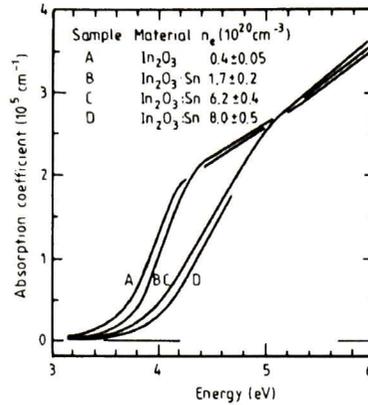


Figura 2. 6. Coeficiente de absorción para películas de ITO con diferentes concentraciones de portadores [12].

Puede observarse que el incremento en la concentración de portadores hace cambiar el borde de absorción hacia energías más altas. El efecto del dopante es sobre transiciones directas e indirectas en la correspondiente banda de energía prohibida. En las Figuras 2.7 y 2.8 se muestra a α^2 y $\alpha^{1/2}$ como función de $h\nu$ para diferentes concentraciones de portadores de películas de ITO obtenidas por RF sputtering reactivo.

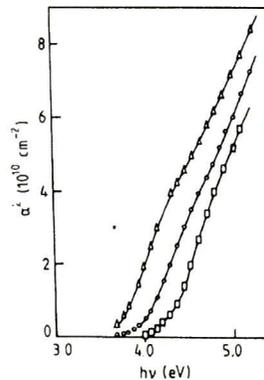


Figura 2. 7. α^2 en función de $h\nu$ para películas de ITO de concentraciones de portadores de: Δ , $3.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$; \circ , $3.24 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$; \square , $8.23 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, [1].

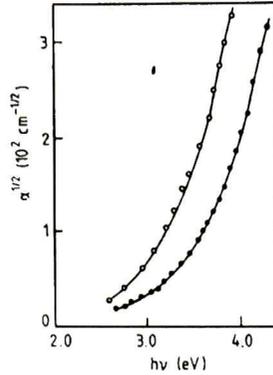


Figura 2. 8. $\alpha^{1/2}$ en función de $h\nu$ para películas de ITO de concentraciones de portadores de: O, $5.38 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y ●, $6.54 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, [1].

En la Figura 2.7 se muestra que la energía para las transiciones directas en la banda de energía prohibida cambia de $\approx 3.7 \text{ eV}$ a 4.2 eV cuando la concentración de portadores incrementa de 3.2×10^{19} a $8.23 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, mientras que en la Figura 2.8, caso de transiciones indirectas en la banda de energía prohibida, la energía cambia de 2.8 eV a 3.4 eV cuando la concentración de portadores incrementa de 5.38×10^{19} a $6.54 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. El cambio en energía del ancho de banda prohibida con la concentración de portadores se muestra en la Figura 2.9.

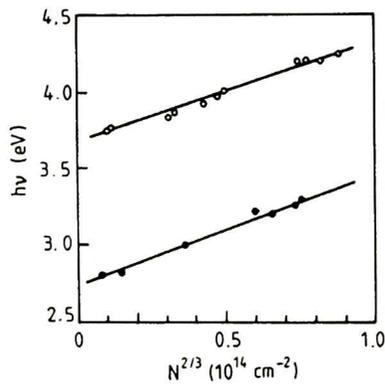


Figura 2. 9. Variación de la banda de energía prohibida, (O) directa e (●) indirecta, como función de $N^{2/3}$, [1].

La naturaleza lineal de las curvas muestra que el ensanchamiento de la banda de energía prohibida es proporcional a $N^{2/3}$. Una variación similar del ancho de la banda de energía prohibida con la concentración de portadores ha sido reportada por Bellingham *et al.*, para películas amorfas de ITO, Figura 2.10.

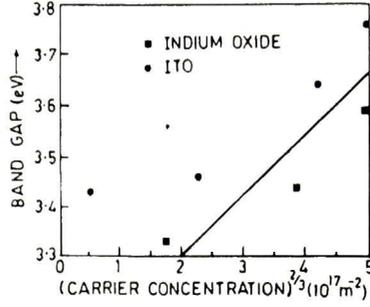


Figura 2. 10. Banda de energía prohibida como función de la concentración de portadores ($N^{2/3}$) para óxido de indio amorfo y películas de ITO. La línea sólida es la curva esperada para una masa efectiva de $0.3m_0$, [1].

Los resultados han sido discutidos en base al intercambio Burstein-Moss. Asumiendo que el intercambio Burstein-Moss es el efecto predominante, la energía de la banda prohibida puede ser representada como

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} \quad (2.2)$$

donde

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*} (3\pi^2 N)^{2/3}$$

y m_{vc}^* es la masa efectiva reducida dada por

$$\frac{1}{m_{vc}^*} = \frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*}. \quad (2.3)$$

De la Figura 2.10 se puede obtener el valor de m_{vc}^* a partir de la pendiente de la línea. Los valores de m_{vc}^* reportados varían de 0.5 a 1.2 m_0 , donde m_0 es la masa en reposo del electrón. El valor de m_{op} , el cual se asume que es m_c^* , es usualmente determinado usando el dato de la frecuencia de plasma. El valor de la masa efectiva está relacionado a la frecuencia de plasma por la relación

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_c^*} \quad (2.4)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y ϵ_∞ se asume que es la constante dieléctrica óptica, ϵ_{op} . La frecuencia de plasma es usualmente determinada experimentalmente a partir de la frecuencia correspondiente al máximo de la absorción por resonancia de plasma. Las

pendientes de las gráficas de ω_p^2 en función de N dan el valor de $\epsilon_{op} m_{op}^*$. Con objeto de determinar m_{op}^* , ϵ_{op} debe ser obtenido como una función de la concentración de portadores. ϵ_{op} es determinada por la extrapolación de la parte real de la constante dieléctrica ϵ_r a $\lambda = 0$, o calculando la pendiente de la curva de ϵ_r en función de λ_2 . Sustituyendo los valores de ϵ_{op} en $\epsilon_{op} m_{op}^*$, se puede encontrar la variación de m_{op}^* como función de la concentración de portadores. La Figura 2.11 muestra tal variación para películas de ITO. Los valores reportados de la masa óptica efectiva se encuentran entre 0.3 y 0.4 m_0 .

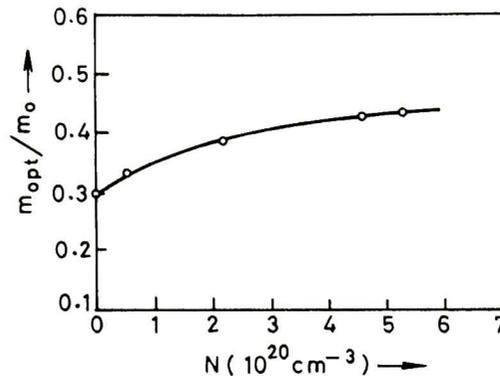


Figura 2. 11. Masa efectiva óptica como función de la concentración de portadores para películas de ITO, [1].

Asumiendo un valor nominal de $m_{vc}^* = 0.55 m_0$ y $m_c^* = m_{op} = 0.3 m_0$, la ecuación 2.3 da el valor de m_v^* , el cual es negativo. Este valor negativo indica que la curvatura de la banda de valencia concerniente a la transición directa es negativa, lo cual no es posible. Esta anomalía ha sido removida tomando en cuenta los efectos de angostura de la banda de energía prohibida en el ITO. Como fue discutido y también sugerido por Hamberg y Granqvist, y Roth *et al*, [1], además del ensanchamiento de la banda de energía prohibida, hay efectos de angostura de la banda de energía prohibida debido a las dispersiones electrón-electrón y electrón-impureza. Esos efectos son muy significantes en el ITO y deben tenerse en consideración. Esos efectos han sido estudiados y sus contribuciones han sido calculadas por Roth *et al*, Stern y Tolley, y Hamberg y Granqvist. El acotamiento de la banda de energía prohibida ha sido reportado como proporcional a $N^{2/3}$ y si esos efectos son tomados en cuenta, la pendiente de la línea mostrada en la Figura 2.9 reduce significativamente, típicamente de 0.49 m_0 a 0.22 m_0 . Después de poner el valor de $m_{vc}^* = 0.22 m_0$, uno obtiene el valor de m_v^* como positivo, lo que sugiere que uno puede asumir una estructura para el ITO con estructura de bandas

convencional; es decir, las curvas en la banda de conducción son ascendentes y en la banda de valencia descendentes.

Por otra parte, en cuanto al índice de refracción de las películas de ITO, se sabe que éste disminuye al aumentar la concentración de portadores. La reducción en el índice de refracción es esperada de acuerdo a la relación

$$n^2 = \epsilon_{op} - \frac{4\pi N e^2}{m^* \omega_0^2} \quad (2.5)$$

El incremento del contenido de estaño resulta en un incremento de la concentración de portadores y esto hace reducir el valor de n . Tal efecto de la concentración de estaño sobre el índice de refracción de películas de ITO ha sido mostrado en la Figura 2.12. Ohhata et al observaron que el valor de n varía de 2 hasta 1.7 con el incremento en la concentración de portadores de 0.2×10^{20} a $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

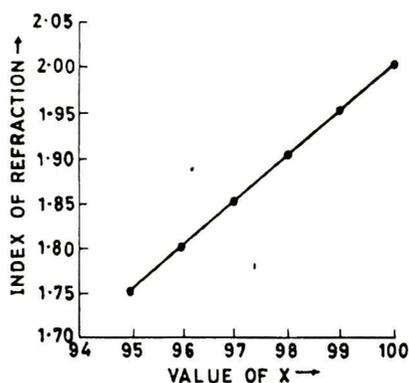


Figura 2. 12. Variación del índice de refracción de películas de $(\text{In}_2\text{O}_3)_x:\text{Sn}$ en función de x , [1].

La variación típica del índice de refracción y el coeficiente de extinción, como una función de la longitud de onda para películas de ITO preparadas por spray es mostrada en la Figura 2.13. Puede observarse que el valor de k es ≤ 0.03 en el intervalo de $0.5\text{-}1.0 \mu\text{m}$. Sin embargo, hay un gran ascenso en el valor de k para longitudes de onda menores que $0.5 \mu\text{m}$.

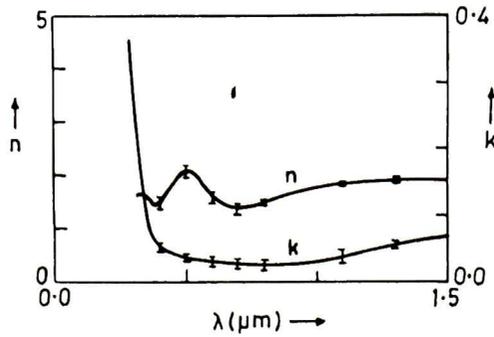


Figura 2. 13. Variación de n y k con la longitud de onda para películas de ITO obtenidas por la técnica de spray, [1].

Este comportamiento es similar a lo observado en el caso de películas de SnO_2 sin dopar, Figura 2.14, y dopadas con fluoruro, Figura 2.15. Este incremento en el valor de k a longitudes de onda más cortas es debido a transiciones inter-bandas.

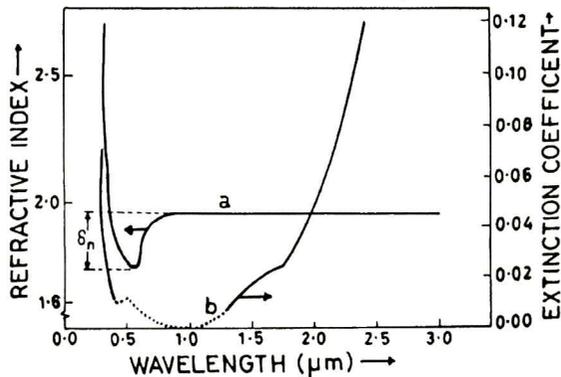


Figura 2. 14. Variación de n (curva a) y k (curva b) como función de la longitud de onda para películas de SnO_2 preparadas por spray, [1].

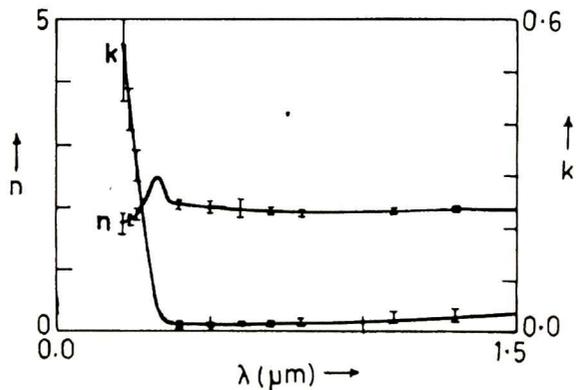


Figura 2. 15. Índice de refracción n y coeficiente de extinción k en función de λ para películas de $\text{SnO}_2:\text{F}$, [1].

Puede observarse en las Figuras 2.13, 2.14, y 2.15 que el valor de k empieza incrementando muy lento para longitudes de onda más largas que $1 \mu\text{m}$, debido a la contribución por la región de plasma. El valor de n es casi constante y tiene un valor alrededor de 2 en esta región, donde los efectos de dispersión debidos a absorción entre bandas no son dominantes. Adicionalmente, puede ser visto en esas figuras que el valor de n incrementa al decrecer la longitud de onda cercana al borde de absorción. Theuwissen y Declerck estudiaron en más detalle la variación del índice de refracción con la longitud de onda en la región de dispersión para películas de ITO. Ellos explicaron sus resultados en base a la relación general

$$n^2 = A + \frac{C}{\lambda^2 + B} \quad (2.6)$$

donde A , B y C son constantes. Ellos también estudiaron el efecto del tratamiento de películas de ITO en gas fórmico. La Figura 2.16 muestra la variación del índice de refracción con la longitud de onda para películas de ITO preparadas por sputtering tratadas en gas fórmico.

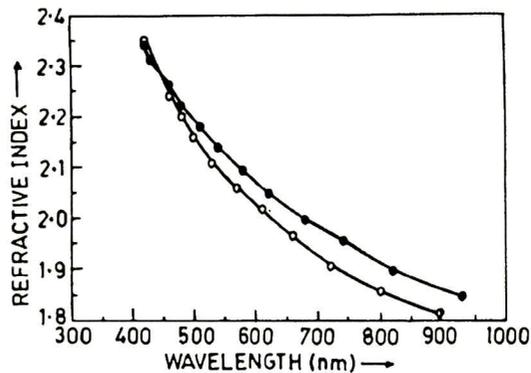


Figura 2. 16. Variación de n con longitud de onda para películas de ITO preparadas por sputtering, (●) antes y (○) después de un tratamiento en gas fórmico, [1].

El efecto del tratamiento hace que decrezca el índice de refracción, debido a que el tratamiento en gas fórmico incrementa la concentración de portadores libres y la conductividad, lo cual a su vez hace que decrezca el índice de refracción. Pommier *et al* estudiaron el efecto de la temperatura del sustrato sobre el índice de refracción para películas de ITO depositadas por spray. Sus resultados se muestran en la Figura 2.17.

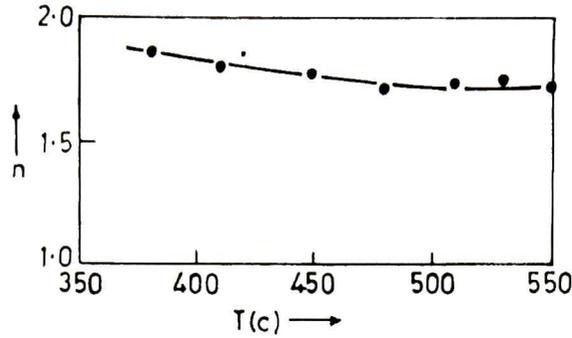


Figura 2. 17. Variación de n con la temperatura de sustrato para películas de ITO obtenidas por spray, [1].

Puede observarse que el índice de refracción no es una propiedad intrínseca del ITO, sino que depende de los parámetros de obtención. El decremento en el índice de refracción puede ser entendido en base a los resultados eléctricos. La resistividad de las películas decrece conforme la temperatura del sustrato aumenta, posiblemente debido a la remoción de otros sub-óxidos del indio, los cuales son altamente resistivos. El decremento en resistividad sugiere que un gran número de portadores libres es generado, los cuales son responsables de la disminución en el índice de refracción.

Se han hecho también estudios de R y T , con los que se hace notar, que en general, las películas de ITO son más lisas que las películas de óxido de estaño dopadas con fluor. En la Figura 2.18 se comparan las características de reflexión y transmisión de películas de óxido de indio dopadas con estaño y óxido de estaño dopadas con fluor.

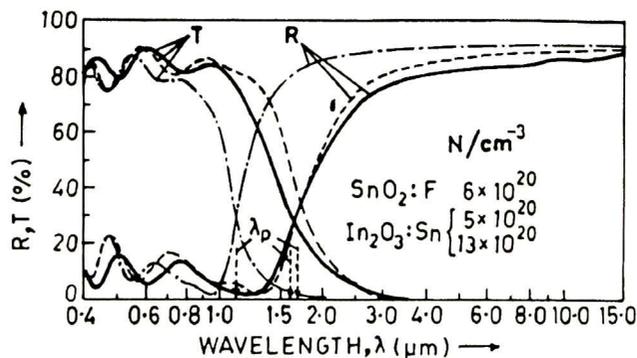


Figura 2. 18. R y T en función de λ para películas de: (—) $SnO_2:F$, y de ITO de concentraciones de portadores de (---) 5×10^{20} y (-.-.) $10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, [1].

Puede observarse que, aunque las características en transmisión en la región visible son comparables, las propiedades de reflexión en la región del infrarrojo son mejores para las películas de ITO que para las de óxido de estaño dopadas. En la Figura 2.19 se muestran las curvas típicas de reflexión y transmisión para películas de óxido de indio depositadas por spray, y películas dopadas con 4% mol de SnO₂.

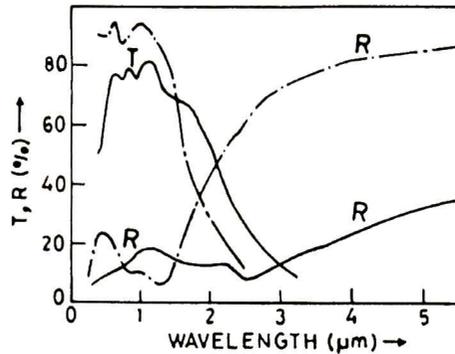


Figura 2. 19. Variación típica de R y T para películas de: (---) ITO obtenidas por spray, e (—) In₂O₃, [1].

Hay grandes cambios que ocurren como resultado del dopaje. Aunque la transmisión es reducida del 90 al 80%, el incremento en R es más que eso. En el intervalo del infrarrojo la R se incrementa de un 30 a un 90%. Ésta propiedad es la que hace más reflejantes a las películas de ITO en el infrarrojo. El borde de longitud de onda de plasma cambia hacia longitudes más cortas como resultado del dopaje. La Figura 2.20 muestra las características de reflexión y transmisión de películas de ITO depositadas por spray para dos diferentes concentraciones de portadores: 5×10^{20} y $13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

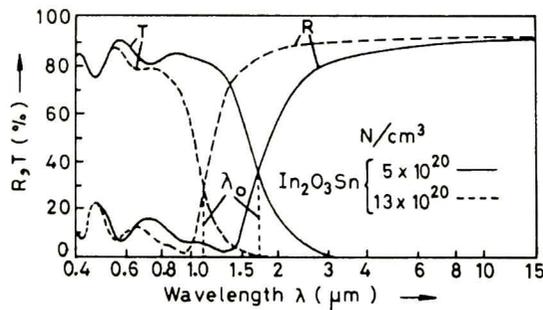


Figura 2. 20. Variación de R y T con λ para películas de ITO de concentración de portadores de: (—) 5×10^{20} y (---) $13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, [1].

2.2.3. Propiedades eléctricas

El ITO es una parte clave de las celdas solares y paneles exhibidores; en celdas solares, por ejemplo, el ITO puede ser la capa superior conductora y transparente que permita el paso de luz en la celda y sea generado un flujo de corriente eléctrica a la salida, [13].

Hasta ahora, la técnica de sputtering ha sido dominante para la producción de películas de óxidos conductores transparentes y circuitos eléctricos. El mecanismo de conducción en estas películas requiere un gran número de portadores de carga disponibles, en la forma de electrones libres y vacancias de oxígeno. Sin embargo, esta alta densidad de portadores de carga provoca un incremento en la absorción, lo que reduce la transmisión óptica, [1].

Se sabe que si un campo eléctrico E se aplica al material, una corriente eléctrica fluirá, cuya densidad J está dada por

$$J = \sigma E \quad (2.7)$$

donde σ es la conductividad eléctrica del material. El recíproco de la conductividad eléctrica es conocido como la resistividad ρ . Para una muestra en forma rectangular, como lo muestra la Figura 2.21, la resistencia R es dada por

$$R = \rho(l/bt) \quad (2.8)$$

donde l es la longitud, b es lo ancho y t es el espesor de la muestra.

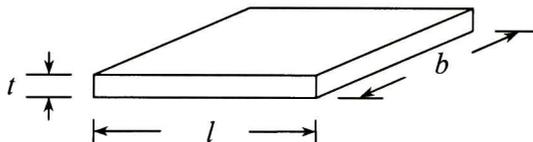


Figura 2. 21. Muestra de forma rectangular.

Si l es igual a b , de la ecuación 2.8 se tiene que

$$R = \rho/t = R_s. \quad (2.9)$$

La cantidad R_s es conocida como resistencia de hoja o resistencia de cuadro; esta es la resistencia de un cuadrado de la película, y es independiente del tamaño de tal cuadrado. La resistencia de cuadro es expresada en *ohms/cuadrado* (Ω/\square).

Las propiedades eléctricas están determinadas por la densidad N_{dc} y la movilidad de corriente directa μ_{dc} de los electrones libres en la banda de conducción. La relación fundamental para la conductividad eléctrica $\sigma = 1/\rho$ de un medio homogéneo es

$$\sigma = N_{dc}e\mu_{dc} \quad (2.10)$$

El valor máximo reportado de μ_{dc} es de $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ obtenido en cristales crecidos por flujo, o en películas evaporadas controlando el dopaje, mientras que en películas preparadas por sputtering, el valor máximo alcanzado ha sido de $70 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, [1].

Aunque la resistencia de una capa de un material puede ser tan baja como $10 \text{ } \Omega/\square$, la transmisión en la región visible será a lo más de 80%. Para una transmisión más alta que el 90%, la resistencia debe ser típicamente de $100 \text{ } \Omega/\square$ o mayor. Estas y otras propiedades de las películas de ITO son dependientes de los parámetros de deposición y composición inicial del blanco usado para erosionar.

Los sitios donadores de películas de óxidos transparentes pueden ser creados fácilmente por reducción química. Algunas veces un dopaje intencional con cloro cuando las películas de óxidos son crecidas por deposición de vapor químico o una técnica de spray pirolisis, también realza la conductividad eléctrica. Un dopaje intencional, por ejemplo con estaño en óxido de indio y antimonio o fluor en óxido de estaño, también ayuda a incrementar su conductividad. Más aun, la contaminación por iones del álcali del sustrato de vidrio puede tener un marcado efecto sobre la conductividad eléctrica, especialmente para capas no dopadas depositadas a altas temperaturas de sustrato mayores a los $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Existen trabajos sobre las propiedades eléctricas de estas películas, llevados a cabo por muchos investigadores, [1].

En el óxido de indio-estaño, la presencia de SnO (debido a Sn^{2+}) genera una reducción en la concentración de portadores dado que un hueco es creado y éste actúa como una trampa y disminuye la conductividad. Por otra parte, el predominio de SnO_2 (debido a Sn^{4+}) hace que actúe como donador tipo *n* liberando electrones a la banda de conducción; sin embargo, el estaño sustitucional y las vacancias de oxígeno contribuyen a la alta conductividad, y el material puede ser representado como $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-2x}$, [11].

La alta conductividad σ de las películas de ITO se ha asociado a una alta concentración N de portadores, más que a una alta movilidad Hall μ_H , teniendo en mente que la resistividad $\rho = 1/\sigma = 1/(qN\mu_H)$, de acuerdo a la ley de Ohm, [11].

La baja movilidad determinada para el ITO, comparada con el In_2O_3 en bulto, y su dependencia con la concentración de portadores y la temperatura, ha sido explicada en términos de mecanismos de dispersión debidos a impurezas ionizadas o fronteras de grano. La movilidad tiende a incrementar al incrementarse el grado de cristalinidad de las películas depositadas a altas temperaturas, [11].

En la Figura 2.22 se muestra la variación típica de la resistividad, movilidad Hall, y concentración de portadores libres en función de la concentración del dopante estaño, en películas de In_2O_3 preparadas por spray pirólisis.

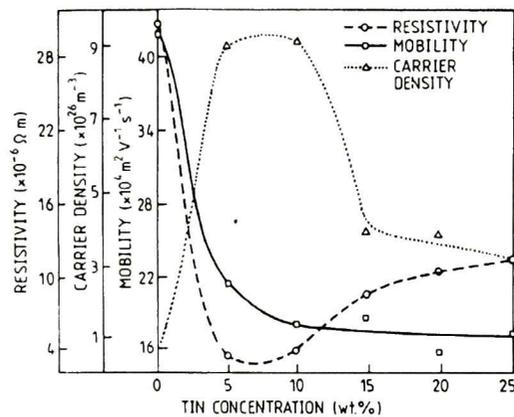


Figura 2. 22. Variación de la concentración N de portadores, movilidad μ , y la resistividad ρ de películas de ITO, como función de la concentración de estaño, [1].

En la Figura 2.22 se observa que la resistividad de las películas decrece al incrementar la cantidad del dopante hasta un 5%, pero incrementa para grandes cantidades de éste. Se observa además que la resistividad mínima es alrededor de $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, y se tiene que a éste valor le corresponde la cantidad óptima de dopante. Resultados similares se han reportado para películas de ITO depositadas por DC-sputtering, evaporación de haz de electrones, y evaporación térmica.

Se ha determinado que las propiedades eléctricas del semiconductor tipo n (ITO) pueden ser controladas en un intervalo de varios órdenes de magnitud por los átomos donadores de estaño

(Sn), y su desactivación por átomos de oxígeno que se encuentran en forma intersticial . En el estado del arte de la técnica de sputtering, se han alcanzado resistividades hasta de $150 \mu\Omega\text{cm}$, [4].

2.2.4. Resistividad en metales a baja temperatura

La regla de Matthiessen postula que los diferentes procesos de dispersión de electrones que contribuyen a la resistividad total (ρ_T) de un metal, lo hacen de manera independiente y aditiva; es decir,

$$\rho_T = \rho_{Th} + \rho_I + \rho_D \quad (4.3)$$

Donde ρ_{Th} , ρ_I , y ρ_D son la resistividad térmica, por impurezas, y por defectos, respectivamente. Los electrones que colisionan con átomos vibrando (fonones) desplazados desde su posición de equilibrio en la red, son la fuente de la contribución térmica o por fonones ρ_{Th} , la cual incrementa linealmente con la temperatura, [14]. Esto da lugar al conocido coeficiente de resistividad de temperatura positivo, señal de un comportamiento metálico.

Los átomos de impureza y defectos tales como vacancias y fronteras de grano, desordenan localmente el potencial eléctrico periódico de la red. Debido a la valencia de los átomos y diferencias de tamaños en esas singularidades, los electrones son dispersados; sin embargo, la contribución de ρ_I y ρ_D son independientes de la temperatura si la concentración de impurezas y defectos es pequeña, Figura 2.23.

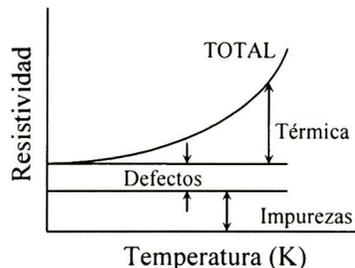


Figura 2. 23. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para un metal. Contribuciones a la resistividad total por ρ_I , (impurezas), ρ_D (defectos), y ρ_{Th} (térmica), [14].

Como una aplicación de la regla de Matthiessen, considérese el problema de determinación de la pureza y contenido de defectos de películas metálicas puras. Una medida de esas propiedades es la razón de resistividad residual o RRR ; esta es definida como $RRR = \rho_T(300\text{ K}) / \rho_T(4.2\text{ K})$ y es fácilmente determinada experimentalmente al medir la resistividad a las dos temperaturas indicadas. Para películas metálicas relativamente puras, tratadas a 300 K, $\rho_{Th} \gg \rho_I + \rho_D$.

Por otra parte, considerando que a 4.2 K las vibraciones de red están congeladas, se tiene que la dispersión térmica es dramáticamente reducida comparada a la dispersión por defectos e impurezas; es decir, $\rho_I + \rho_D > \rho_{Th}$. Por lo tanto, como buena aproximación se tiene

$$RRR \approx \rho_{Th}(300K) / \rho_I + \rho_D(4.2K), \quad (4.4)$$

y es claro que entre más pura y libre de defectos sea la película, más alta será la razón.

El cálculo de RRR para películas preparadas por sputtering, así como los blancos usados para tal fin ha sido una pieza clave para la determinación de su calidad. Algunos valores medidos de RRR van desde 10 hasta varios miles. Para películas extremadamente puras, los métodos por análisis químicos fallan debido a la limitación de su sensibilidad, y el valor de RRR es solo medido en la práctica para determinar pureza.

Una alternativa de la formulación de Matthiessen en términos del respectivo camino libre medio de los electrones (λ) entre colisiones, tiene la forma

$$1 / \lambda_T = 1 / \lambda_{Th} + 1 / \lambda_I + 1 / \lambda_D. \quad (4.5)$$

Este resultado postula, por la proporcionalidad directa entre σ y λ , que $\rho_i \propto 1 / \lambda_i$. La teoría ha sugerido que λ_T puede ser cientos o miles de ángstroms, cuya longitud es difícil de reconciliar con los modelos clásicos de átomos vibrando. Claramente, los efectos cuánticos están involucrados aquí. En películas de espesor d que son suficientemente delgadas, tal que $d < \lambda_T$, se presenta la posibilidad de una nueva fuente de dispersión debida a la superficie de la película que puede incrementar la resistividad de la película medida.

2.2.5. Correlación entre las propiedades ópticas y eléctricas

En el intervalo del infrarrojo, el fenómeno óptico puede ser entendido en base a la teoría de Drude para electrones libres en metales. La interacción de electrones libres con un campo electromagnético puede conducir a polarización del campo dentro del material, y de esta manera influenciar la permitividad relativa ε . De acuerdo a la teoría de Drude, para electrones libres en metales, ε puede ser expresada como

$$\varepsilon = (n - ik)^2$$

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \quad (2.11)$$

$$\varepsilon'' = 2nk = \frac{\omega_p^2 \gamma \varepsilon_\infty}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (2.12)$$

La frecuencia de resonancia de plasma está dada por

$$\omega_p = (4\pi N e^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_e^*)^{1/2} \quad (2.13)$$

donde ε_∞ y ε_0 representan las constantes dieléctricas del medio y del vacío, respectivamente. m_e^* es la masa efectiva de los portadores de carga y N es la concentración de portadores. γ es igual a $1/\tau$, donde τ es el tiempo de relajación, el cual se asume que es independiente de la frecuencia y está relacionado con la movilidad como

$$\gamma = 1/\tau = -e/m_e^* \mu. \quad (2.14)$$

Los valores de n y k determinan los valores de la absorbancia y T de la superficie.

En la teoría de Drude se discute sobre la correlación entre las constantes ópticas n y k con las cantidades eléctricas N y μ . La teoría de Drude está basada en la descripción clásica de la interacción entre la radiación y los electrones libres, bajo la suposición de que el tiempo de relajación $\tau = 1/\gamma$ es independiente de la frecuencia, [1].

Pueden distinguirse tres regiones diferentes en frecuencia para los portadores libres:

- (a) $0 < \omega\tau < 1$ (*región de absorción*)

En esta región, la parte imaginaria ε'' (ecuación 2.12) es mucho más grande que la parte real ε' (ecuación 2.11), de tal manera que las películas conductoras transparentes son altamente reflejantes.

En este caso, las ecuaciones (2.11) y (2.12) vienen a ser

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} (1 - \omega_p^2 \tau^2) \quad (2.15)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega} \gg 1. \quad (2.16)$$

Esto conduce a la relación Hagen-Rubén

$$n^2 = k^2 \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2 \tau}{2\omega}. \quad (2.17)$$

Cuando el espesor de la capa es más grande que la profundidad de penetración $\delta = \lambda/4\pi\gamma$, la reflectividad de la capa está dada por

$$R = \left(\frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \right). \quad (2.18)$$

Substituyendo (2.17) en (2.18) se obtiene

$$R = 1 - 2 \left(\frac{2\omega}{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2 \tau} \right)^{1/2}. \quad (2.19)$$

(b) $1/\tau < \omega < \omega_p$ (*región de reflectancia*)

Esta es la región de relajación, en la cual $\omega^2 \tau^2 > 1$, y el coeficiente de absorción cae rápidamente. En esta región, la parte real ε' es negativa y se tiene casi reflexión total. En este caso, las ecuaciones (2.11) y (2.12) toman la forma

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right] < 0 \quad (2.20)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} > 1. \quad (2.21)$$

Con esto se obtiene que

$$n = \frac{\omega_p \varepsilon_\infty^{1/2}}{2\omega^2 \tau} \quad (2.22)$$

y

$$k = \sqrt{\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 - 1} \approx \frac{\omega_p}{\omega} \varepsilon_\infty^{1/2}. \quad (2.23)$$

Cuando el espesor de la capa es más grande que la profundidad de penetración δ , la reflectividad está dada por

$$R = 1 - \frac{2}{\omega_p \tau \varepsilon_\infty^{1/2}}. \quad (2.24)$$

(c) $\omega > \omega_p$ (región de transparencia)

En esta región, la parte real ε' es positiva y la reflectividad es mínima; por lo que las películas vienen a ser transparentes. En este caso, las ecuaciones (2.11) y (2.12) toman la forma

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \right], \quad (2.25)$$

y

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \ll 1. \quad (2.26)$$

Esto conduce a

$$n \approx \varepsilon_\infty^{1/2} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \approx \varepsilon_\infty^{1/2} \quad (2.27)$$

y

$$k \approx \varepsilon_\infty^{1/2} \frac{\omega_p^2}{2\omega^3 \tau} \approx 0. \quad (2.28)$$

La Figura 2.24 muestra la variación de n y k con la longitud de onda para una película semiconductor transparente.

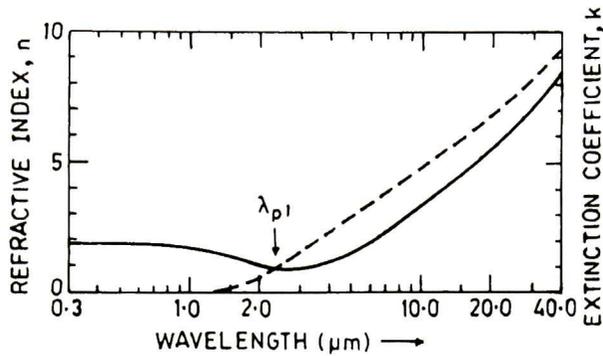


Figura 2. 24. Curvas típicas de (—) n y (---) k , para películas de SnO_2 , [1].

Para $\lambda < \lambda_{pl}$, la longitud de onda de resonancia de plasma, el valor de n es constante ($\approx \epsilon_{\infty}^{1/2}$). Cerca de λ_{pl} , el valor de n se aproxima a 1, lo que implica una R muy baja. Para $\lambda > \lambda_{pl}$, ambos n y k incrementan rápidamente, lo cual da lugar a una alta reflectividad, [1].

El efecto de la concentración N de portadores es de dos maneras. Primero, N determina la longitud de onda de plasma de acuerdo a la ecuación 2.13; entre mayor es N , mayor es la frecuencia de plasma, y menor es la longitud de onda de plasma. Segundo, N rige la reflectividad máxima alcanzada en el infrarrojo. La Figura 2.25 muestra una curva teórica de reflectividad en función de la concentración de portadores para una muestra con movilidad $\mu = 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y $m^* = 0.25m_0$. Puede ser observado que para valores altos de la concentración de portadores, la reflectividad se aproxima a 1.

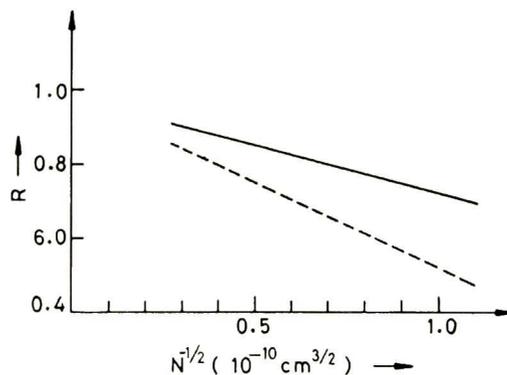


Figura 2. 25. Curvas teóricas de R en el IR en función de la concentración de portadores para dos longitudes de onda: (---) $10 \mu\text{m}$ y (—) $40 \mu\text{m}$, [1].

El efecto de la movilidad sobre la reflectividad en el infrarrojo de películas conductoras transparentes es similar; sin embargo, la longitud de onda de plasma no está directamente influenciada por el cambio en el valor de la movilidad.

El conocimiento de los valores de n y k en la región de resonancia de plasma a partir de datos ópticos, y N y μ a partir de datos eléctricos ayuda a estimar los valores de m_e^* con el uso de las ecuaciones (2.11)-(2.14). Además, la aproximación de Drude es utilizada para calcular la función dieléctrica en películas conductoras transparentes con el objetivo de estimar la densidad de electrones y la movilidad a partir de los datos ópticos. [1].

La validez de la teoría de Drude ha sido examinada por varios autores. En las Figuras 2.26, 2.27, y 2.28 se comparan resultados experimentales con los modelos teóricos basados en la teoría de Drude, para óxido de estaño, óxido de indio-estaño fluorurado, y óxido de indio-estaño, respectivamente.

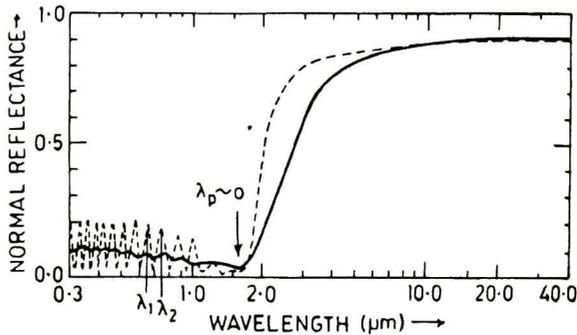


Figura 2. 26. Reflectancia normal, (---) en base a la teoría de Drude y (—) experimental, para películas de SnO₂ dopadas con fluor con $N = 3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $\mu = 46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, [1].

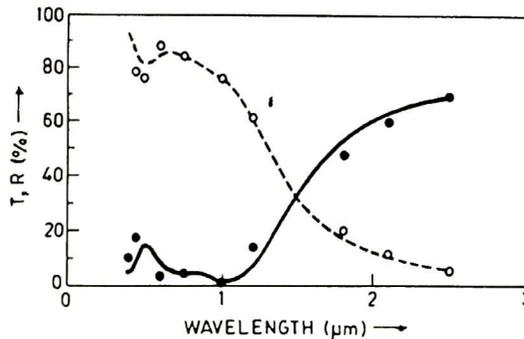


Figura 2. 27. R y T en función de λ para películas de ITO fluoruradas: (o, ●) experimentales y (---, —) calculadas, [1].

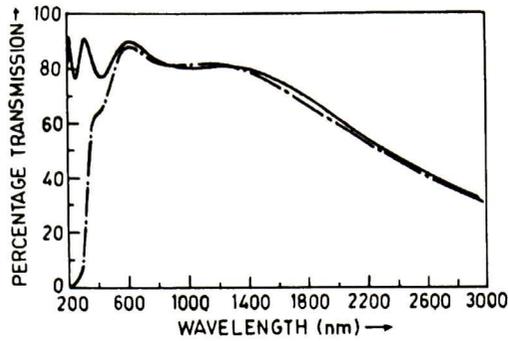


Figura 2. 28. Transmisión óptica para películas de ITO: (---) experimental y (—) con la teoría de Drude, [1].

Puede observarse que, en general, los resultados experimentales para T y R en esas películas se ajustan bien con la teoría de Drude. Aunque la teoría de Drude está de acuerdo para las longitudes de onda larga, esta teoría no explica totalmente los resultados experimentales cercanos a la longitud de onda de plasma, Figura 2.26. Hu y Gordon comparan los valores de densidad N de electrones y movilidad μ para películas de ZnO determinados a partir de estudios Hall y análisis óptico basado en el modelo de Drude, Tabla 2. Puede verse que la concordancia es buena para varias muestras, [1].

Muestra	Eléctrica		Óptica	
	$N (10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$\mu (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$N (10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$\mu (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
A	6.74	11.2	8.21	9.20
B	5.91	16.8	5.82	17.0
C	6.73	17.6	5.27	22.4
D	7.78	18.1	4.83	29.1
E	6.45	20.9	4.34	31.0

Tabla 2. 2. Comparación entre la densidad de electrones N y movilidad μ determinadas por mediciones Hall y análisis óptico de películas de ZnO dopadas con Al.

A partir de los resultados anteriores, se puede inferir que la teoría de Drude es adecuada para explicar los resultados satisfactoriamente solo cuando se aplica a una región espectral.

Esto puede ser debido a una limitación inherente de la teoría de Drude porque en esta se asume un tiempo de relajación constante sobre toda la región espectral, mientras que el tiempo de relajación depende de la frecuencia. Varios autores han intentado modificar la teoría de Drude con el objeto de explicar sus resultados sobre una región espectral mucho más ancha. Hamberg y Granqvist, Frank *et al* y Grosse *et al*, [1], sugieren que el tiempo de relajación es dependiente de la frecuencia porque hay muchas fuentes de dispersión de electrones, lo que puede tener influencia en las propiedades eléctricas. En esas fuentes se incluyen dispersión electrón-defecto, dispersión electrón-red y dispersión electrón-electrón. Usando ésta técnica, Frank *et al* y Grosse *et al*, [1], explicaron sus resultados de las propiedades ópticas de películas de SnO₂ dopadas, dentro de los intervalos de longitudes de onda del visible e infrarrojo cercano. Hanberg y Granqvist analizaron sus resultados de películas de ITO en el intervalo espectral 0.25-50 μm .

Capítulo 3

Procedimiento experimental y de análisis.

3.1. Características de las muestras

Los recubrimientos de ITO se adquirieron de la empresa **Delta Technologies Limited**. Los recubrimientos están depositados en vidrio aluminio-silicato (AS) por la técnica de sputtering.

Los sustratos de vidrio son preparados por varios componentes en cantidades controladas; en conjunto, todos los componentes son mezclados hasta que dicha mezcla llega al punto de fundición.

Los componentes de la mezcla para la obtención del vidrio AS proporcionados por el proveedor son los siguientes:

55.0% SiO₂, 7.0% B₂O₃, 10.4% Al₂O₃, 21.0% CaO, and 1.0% Na₂O

El vidrio AS tiene una densidad de 2.6 gr/cm³, un índice de refracción de 1.55, y un coeficiente de expansión térmica (TCE) menor a $60 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, lo que hace que pueda ser usado a altas temperaturas.

Los vidrios recubiertos para el presente estudio se cortaron en piezas de 10×25 mm. Los diferentes especímenes se sometieron a tratamientos térmicos en un intervalo de temperatura de 100 a 500 °C durante una hora en aire.

3.2. Caracterización de las muestras.

Sobre las diferentes muestras obtenidas se realizaron mediciones de reflexión y transmisión en la región UV-visible (240-840 nm) bajo incidencia normal en el sistema metrológico FilmTek™ 3000; midiendo en diferentes partes de las muestras se pudo determinar, a partir de la comparación de los espectros de R y T , la homogeneidad de dichas muestras. Las constantes ópticas del sustrato que se utilizaron en los modelos para la determinación de la

función dieléctrica fueron determinadas a partir de este tipo de mediciones. Se retiraron los recubrimientos de ITO de los substratos mediante un ataque químico que consistió de lo siguiente:

Solución acuosa de HCl 20 %(v/v), HNO₃ 5 %(v/v). Se sumergen las muestras, y la remoción del ITO se lleva a cabo a temperatura ambiente en aproximadamente 40 min. Una vez completado el proceso de ataque, se sumergen los substratos en una solución de Na₂CO₃ 10 %(p/v) para neutralizar algún residuo de ácido sobre la superficie, seguido por un proceso de limpiado en ultrasonido con agua desionizada y finalmente secando con gas nitrógeno, [15].

También se obtuvieron espectros de R y T en la región del infrarrojo cercano (NIR, 12000-5300 cm⁻¹), e infrarrojo medio (MIR, 7500-370 cm⁻¹), lo cual se llevo a cabo con un equipo Bruker Optics-Equinox 55.

Posteriormente se obtuvieron los espectros elipsométricos de Ψ y Δ a diferentes ángulos de incidencia en el intervalo espectral Uv-visible, con un elipsometro Jobin Yvon Uvisel-DH10. La reflexión proveniente de la parte posterior del substrato fue eliminada lijando tal cara, con lo cual se obtuvo una superficie rugosa con el objetivo de producir un esparcimiento de la luz y así eliminar su reflexión para evitar la interferencia con el haz de luz reflejado en la interfase película substrato de interés. Lo anterior contribuye a una detección más precisa de los cambios de fase debidos a la reflexión del haz incidente en la película.

Con el uso del difractometro de rayos X, Rigaku Dmax-2100, se obtuvieron los patrones de difracción, por medio de los cuales pudo determinarse el parámetro de red y tamaño de grano de las muestras, además se realizó un análisis de los esfuerzos internos de las películas que sirvió como fundamento para la explicación del mecanismo de conducción de las películas.

Se obtuvieron imágenes topográficas superficiales con el uso del microscopio de fuerza atómica (AFM, del ingles Atomic Force Microscopy) Dimension 3100, versión 4.43B, Digital Instruments Veeco Metrology System, siendo posible evaluar la rugosidad rms, rugosidad promedio y distancia valle pico, con el uso del equipo.

Posteriormente, considerando las diferentes regiones espectrales, se utilizaron las representaciones para la función dieléctrica compleja $\epsilon(E)$, del tipo oscilador de Lorentz, Drude-Lorentz, y SCI. En la elaboración del modelo se hizo uso de la teoría de medio efectivo de Bruggemann, incluyendo los datos de rugosidad antes determinados por AFM.

En cuanto a las mediciones eléctricas de las muestras, se consideró el método de van der Pauw para determinar su resistividad, y con esta, su conductividad, como función de la temperatura a la que fueron sometidas dichas muestras. Para ello se colocaron contactos de pintura de plata, y se obtuvieron datos de resistividad en el intervalo de temperatura $25 < T < 300$ K, lo que se llevó a cabo en un sistema criogénico marca Air Products. De acuerdo al comportamiento de la resistividad como función de la temperatura se propone el mecanismo de conducción de las películas de ITO, y cuya justificación tiene como base el análisis de los difractogramas por rayos X, y los espectros de R y T en las regiones espectrales NIR y MIR.

3.2. Técnicas de caracterización

3.3.1. Reflexión y Transmisión (Sistema FilmTek™)

Con el equipo FilmTek™ 3000 se obtiene la R y T de películas depositadas sobre sustratos transparentes, Figura 3.1. El equipo es adecuado para determinar espesores de recubrimientos de capas múltiples, índices de refracción [$n(\lambda)$], coeficiente de extinción [$k(\lambda)$], coeficiente de absorción, ancho de banda de energía prohibida (E_g), y rugosidad de superficie, entre otras cantidades, [16].

Especificaciones técnicas del sistema FilmTek™ 3000:

- Modo de operación: **Incidencia normal.**
- Cantidades medidas: **Reflectancia y Transmitancia.**
- Espesor de película: **3 nm a 350 μ m (5 nm a 150 μ m es lo estándar)**
- Intervalo espectral : **190 a 1700 nm (240 a 860 nm es lo estándar)**
- Tamaño del punto de medida: **5 mm a 5 μ m (5 mm es lo estándar)**
- Resolución espectral: **0.3 a 2 nm.**

- Tiempo de adquisición y análisis de datos: **5 seg.**

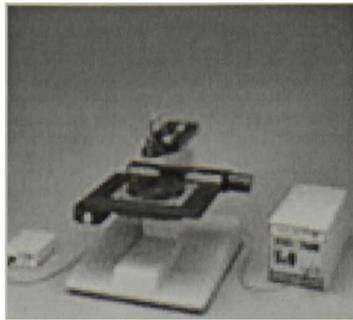


Figura 3. 1. Sistema FilmTek™ 3000.

En principio, todas las películas transparentes o semitransparentes con espesores entre los 100 y 1500 Å pueden ser medidas con alta precisión. El equipo FilmTek™ 3000 puede ser utilizado para el análisis de diferentes sistemas: materiales semiconductores y dieléctricos, recubrimientos ópticos de múltiples capas, recubrimientos ópticos antirreflejantes, materiales electro-ópticos, espejos para láseres, metales delgados. Como ejemplos de películas que pueden ser analizadas se tiene: SiO_x , SiN_x , a-Si, a-C:H, ITO, fotorresistencias, películas de baja constante dieléctrica. Los sustratos comúnmente más utilizados son: silicio, SOI, GaAs, SOS, vidrio, aluminio.

El principio físico en el que se basa el equipo FilmTek™ 3000 para proporcionar los datos de R y T es como se muestra en la Figura 3.2.

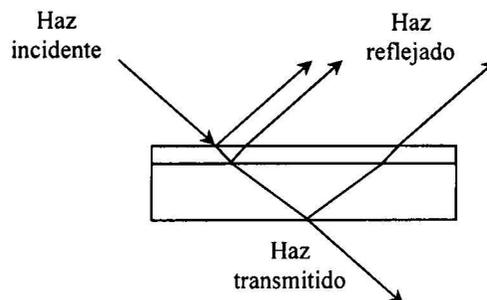


Figura 3. 2. Esquema de los haces incidente, reflejado y transmitido en una muestra.

Al incidir una onda electromagnética (i), cuyo vector de campo eléctrico es E_i , sobre la interfase entre dos medios, experimentalmente se tiene la existencia de una onda reflejada (r) y otra transmitida (t), cuyos vectores de campo eléctrico son E_r y E_t , respectivamente, [17].

Las tres ondas deben satisfacer las condiciones de frontera entre los dos medios de constantes dieléctricas complejas ϵ_1 y ϵ_2 , que se obtienen de las ecuaciones de Maxwell considerando lo siguiente:

- Continuidad de las componentes tangenciales de \mathbf{E} y \mathbf{H} : $E_{1t} = E_{2t}$, $H_{1t} = H_{2t}$.
- Continuidad en la componente normal de \mathbf{D} : $D_{1n} = D_{2n} \Rightarrow \tilde{\epsilon}E_{1n} = \tilde{\epsilon}E_{2n}$.
- Continuidad de la componente normal de \mathbf{D} : $B_{1n} = B_{2n}$.

Sean \mathbf{q}_i , \mathbf{q}_r y \mathbf{q}_t los vectores de las ondas planas incidente, reflejada y transmitida, respectivamente. Sea \mathbf{n} la normal unitaria a la interfase entre los dos medios no conductores, con índices de refracción n_1 y n_2 , Figura 3.3. Al exigir que se cumplan las condiciones de frontera, ates mencionadas, en toda la interfase y en todo tiempo, se encuentra que:

- Los vectores \mathbf{q}_i , \mathbf{q}_r , \mathbf{q}_t , y \mathbf{n} son coplanares, definiendo así el plano de incidencia.
- El ángulo de incidencia θ_i es igual al ángulo de reflexión θ_r , $\theta_i = \theta_r$.
- Se satisface la siguiente ecuación: $n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t$.

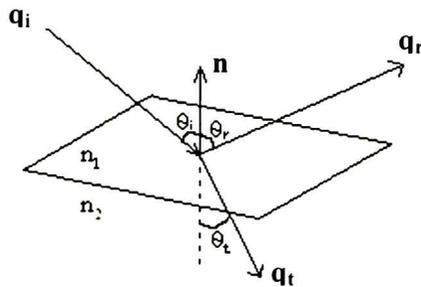


Figura 3. 3. Representación de los vectores de onda incidente, reflejado y transmitido por una interfase entre dos medios.

Aplicando las condiciones de frontera se puede establecer una relación entre las amplitudes de los campos incidente, reflejado y transmitido; dichas relaciones son llamadas coeficientes de Fresnel para reflexión r y transmisión t , para las cuales se tiene dos casos:

Caso 1. Vector de campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia (*polarización s*):

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (3.1)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (3.2)$$

Caso 2. Vector de campo eléctrico paralelo al plano de incidencia (*polarización p*):

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (3.3)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (3.4)$$

La R y T se definen como las componentes de los promedios temporales de los vectores de Poynting que son perpendiculares a la frontera, con respecto a la componente normal del vector de Poynting incidente. Las cantidades R y T se obtienen por separado para cada tipo de polarización en términos de los coeficientes de Fresnel:

$$R_p = r_p^2, \text{ y } T_p = \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} t_p^2 \quad (3.5)$$

$$R_s = r_s^2, \text{ y } T_s = \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} t_s^2 \quad (3.6)$$

De las ecuaciones 3.1- 3.6 se tiene que $R_p + T_p = 1$, y $R_s + T_s = 1$.

En el caso de que el medio incidente sea aire, con $n_1 = 1$, y el medio en el cual penetra la onda es conductor (*absorbente*) con índice de refracción complejo

$$N_2 = n_2 + ik_2, \quad (3.7)$$

los resultados obtenidos para dos medios no conductores son formalmente válidos, en éste caso, con la ley de Snell

$$n_1 \text{ sen } \theta_i = N_2 \text{ sen } \theta_t, \quad (3.8)$$

donde θ_t es un ángulo complejo. Los coeficientes de Fresnel resultan también ser complejos; éstos son dados como sigue:

$$\tilde{r}_s = |\tilde{r}_s| e^{i\alpha_s}, \quad \tilde{r}_p = |\tilde{r}_p| e^{i\alpha_p}, \quad (3.9)$$

y de manera similar para \tilde{t}_s y \tilde{t}_p .

De esta manera, la R para cada tipo de polarización es la siguiente:

$$R_s = |\tilde{r}_s|^2, \quad R_p = |\tilde{r}_p|^2. \quad (3.10)$$

3.3.2. Reflexión y Transmisión en el IR (Sistema Bruker Optics-Equinox 55)

Los espectros de T y R en la región del infrarrojo cercano (NIR, 12000-5300 cm^{-1}), e infrarrojo medio (MIR, 7500-370 cm^{-1}), fueron obtenidos por medio del equipo Bruker Optics-Equinox 55, Figura 3.4.

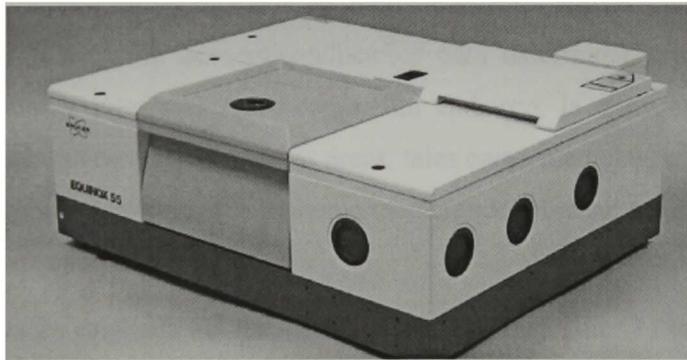


Figura 3. 4. Sistema Bruker Optics-Equinox 55.

Especificaciones técnicas del sistema Bruker Optics-Equinox 55, [18]:

- Modo de operación: **5° de incidencia en reflectancia, e incidencia normal para transmitancia.**
- Cantidades medidas: **Reflectancia y transmitancia.**
- Intervalo espectral : **NIR (12000-5300 cm^{-1}), y MIR (7500-370 cm^{-1}).**
- Tamaño del punto de medida: **7 mm.**

- Resolución espectral: **4 cm⁻¹**.
- Tiempo de adquisición y análisis de datos: **1 min.**

A diferencia del sistema FilmTek™3000, en el sistema Equinox 55 se hacen por separado las mediciones de reflexión y transmisión.

3.3.3. Elipsometría (Elipsómetro Jobin Yvon Uvisel-DH10)

La elipsometría es una técnica que usa luz polarizada para investigar las propiedades ópticas de una muestra. A través del análisis del estado de polarización de la luz que es reflejada desde la muestra, la elipsometría puede proporcionar información acerca de las capas que son más delgadas que la longitud de onda, de una capa atómica o menor.

Dependiendo de qué es lo que se conoce sobre la muestra, con la técnica se pueden investigar propiedades como espesores de capas, morfología, o composición química. El nombre de elipsometría es porque el estado de polarización más general es el elíptico. La técnica ha sido conocida por al menos un siglo, y hoy en día tiene muchas aplicaciones. Es muy usada en la investigación y fabricación de semiconductores para determinar propiedades de capas de películas delgadas e interfaces entre capas. Sin embargo, la elipsometría es también muy interesante para la investigación en otras áreas, tales como medicina y biología. En esas áreas se requieren cambios a la técnica, tales como mediciones sobre superficies de líquido inestable e imágenes microscópicas, [19].

La Figura 3.5 es un esquema del haz de luz polarizado incidente (1) sobre la superficie de la muestra, y el cambio de polarización que sufre después de la reflexión.

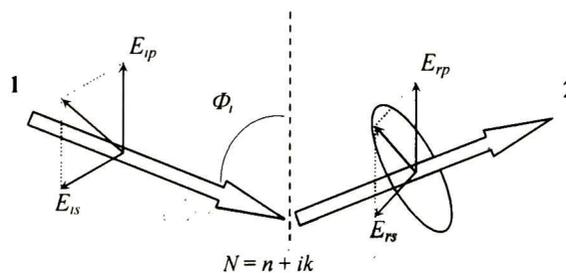


Figura 3. 5. Esquema del cambio de polarización de un haz incidente en la superficie de un material.

En la Figura 3.5, el haz incidente (1) posee un estado de polarización lineal bien definido, mientras que el haz reflejado por la muestra (2) posee un estado de polarización elíptico en general.

Lo que mide el elipsómetro es el cambio de polarización, expresado como Psi y Delta, con el objetivo de caracterizar películas delgadas. Psi y Delta están relacionados al cambio de polarización de la luz causado por su interacción con la muestra, ecuación 3.11.

Esos dos valores en si mismos no son muy útiles para caracterizar a la muestra, pues lo que realmente se quiere conocer es el espesor de la película, constantes ópticas, índice de refracción, rugosidad, composición, cristalinidad, anisotropía, uniformidad, o regiones interfaciales. Esas características pueden ser conocidas usando los valores medidos Psi y Delta en varias ecuaciones o algoritmos para producir un modelo que describa la interacción de la luz con la muestra. La elipsometría puede ser usada para determinar no solo las características anteriores, sino también algunos efectos físicos que inducen cambios en las propiedades ópticas del material. Esto hace de la elipsometría una técnica muy versátil.

Como se ha dicho, la elipsometría no mide las constantes ópticas o espesores de películas, sin embargo, Psi y Delta son funciones de esas características. El espesor de la película y constantes ópticas son conocidos a través de un análisis basado en un modelo que hace uso de los coeficientes de reflexión de Fresnel, la ley de Snell, etc. El proceso de modelamiento se ilustra en la Figura 3.6.

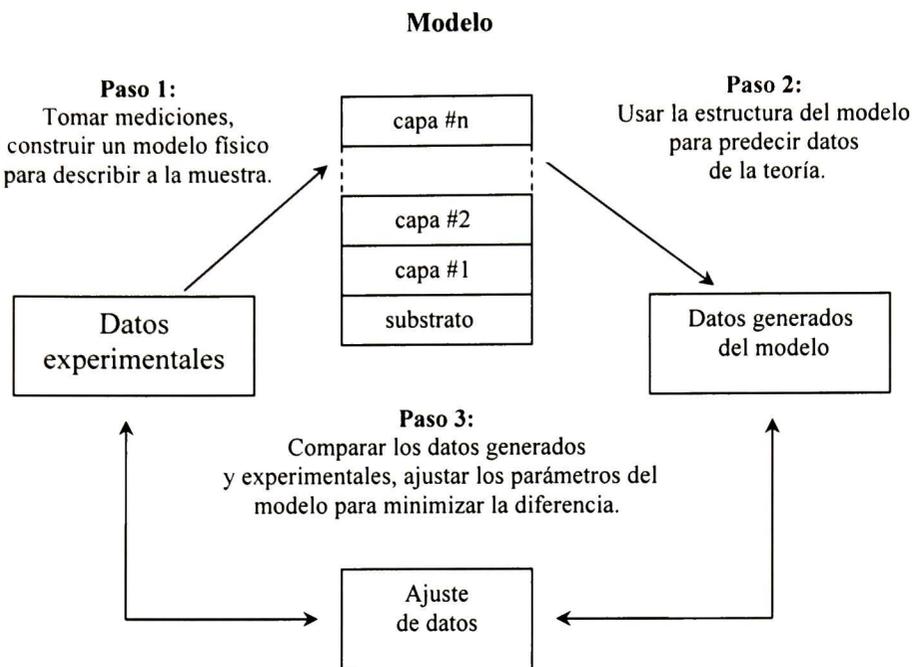


Figura 3. 6. Esquema general para el análisis de datos elipsométricos.

Los datos de Psi y Delta que son determinados por el elipsómetro se relacionan entre sí por medio de la ecuación

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.11)$$

donde r_p y r_s son los coeficientes de reflexión de Fresnel de la muestra para las componentes p (en el plano de incidencia) y s (perpendicular al plano de incidencia) de luz polarizada dados por las ecuaciones 3.10. Obsérvese que de la ecuación 3.11, los valores máximos y mínimos que puede tomar ψ ocurren entre 0 y 90°, mientras que Δ oscila entre 0 y 180°. Los coeficientes de Fresnel contienen la información deseada relacionada con las propiedades ópticas del material y dimensiones físicas. La espectroscopia elipsométrica (SE, del ingles Spectroscopic Ellipsometry) mide esta razón compleja como función de la longitud de onda. La espectroscopia elipsométrica de ángulo variable (VASE, del ingles Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry) realiza mediciones como función de la longitud de onda y ángulo de incidencia, [20].

Debido a que los elipsómetros miden razones de dos valores, estas son exactas y reproducibles, igualmente a niveles de longitudes de onda corta, y no se necesita un material de referencia. Los elipsómetros miden una diferencia de fase Delta, como una razón de amplitud, por lo que son sensibles a películas ultra finas (< 1 nm). Usando SE se tiene una alta sensibilidad a parámetros de películas múltiples, y se elimina el problema del periodo asociado con oscilaciones de interferencia en películas densas, [19].

VASE puede ser usada para optimizar la sensibilidad de la medición de los parámetros desconocidos. Cada nuevo ángulo provocará un cambio en la longitud de camino óptico a través de los varios materiales. Esto puede ser muy benéfico para sistemas de multi-capas, ya que las diferentes longitudes de camino óptico conducen a nueva información sobre la estructura.

Utilizando la técnica VASE se pueden hacer mediciones sobre un amplio intervalo espectral, y para un análisis cuantitativo de los datos, es necesario especificar las constantes ópticas del material sobre el rango espectral considerado. Siempre es posible describir la dispersión en las constantes ópticas al tabular los valores n y k (o equivalentemente las partes real e imaginaria de la función dieléctrica) a diferentes longitudes de onda. En la literatura se tienen modelos de dispersión que a menudo son usados en el análisis de datos elipsométricos, entre los que se tienen los modelos de Cauchy, Sellmeier, Harmonic Oscillators, Tauc-Lorentz, y otros, [19].

3.3.4. Difracción de rayos X (Difractometro Rigaku Dmax-2100)

El fenómeno de la difracción ocurre siempre que una onda encuentra un conjunto de objetos dispersores regularmente espaciados. La longitud de onda λ de la radiación incidente debe ser del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros dispersores. La difracción es debida fundamentalmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre 2 o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implican un cambio en la amplitud de las ondas difractadas.

El haz difractado por un cristal está constituido por rayos dispersados por todos los átomos del cristal que están en el camino del haz incidente. La difracción de rayos x monocromáticos tiene lugar sólo para algunos ángulos de incidencia que satisfacen la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.12)$$

donde n es un número entero positivo, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la separación interplanar, y θ es el ángulo de incidencia de la radiación, Figura 3.7.

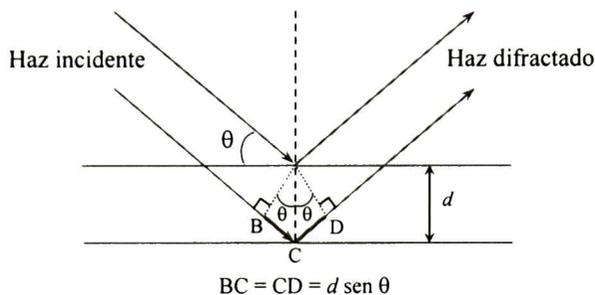


Figura 3. 7. Esquema de la difracción de los rayos x después de incidir en los planos cristalinos.

La intensidad del haz difractado es extremadamente pequeña comparada con la del haz incidente (incluso cuando el cristal es de una extraordinaria calidad).

Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg y por tanto sólo dependen del aspecto (estructura cristalina) y del tamaño de la celda unitaria del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo es posible conocer el aspecto y tamaño de la celda unitaria. Las intensidades de los haces difractados están determinadas por las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria, por lo que se deben medir las intensidades si se quiere obtener cualquier información sobre las posiciones atómicas.

Por ejemplo, para una celda cúbica, se tiene que

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3.13)$$

donde los números $(h k l)$ son los índices de Miller asociados a los planos de difracción.

Algunas de las aplicaciones del fenómeno de difracción de rayos X son las que se mencionan a continuación: análisis cualitativo y cuantitativo de fase de compuestos orgánicos e inorgánicos y materiales tales como: químicos, farmacéuticos, biomateriales, plásticos, metales, aleaciones, fundiciones, soldaduras, películas delgadas y recubrimientos para la industria de semiconductores. Determinación del alineamiento de los granos (textura) en

materiales policristalinos, determinación de la orientación cristalográfica en materiales monocristalinos, determinación de esfuerzos residuales, determinación de propiedades microestructurales (tamaño de cristales, distribución de tamaños, micro-deformaciones), determinación de la relación de fracciones amorfas y cristalinas, determinación de parámetros de red. En particular, el difractómetro Rigaku Dmax-2100 será utilizado para obtener los patrones de difracción, que por medio del análisis de éstos se lograrán determinar los parámetros de red, el tamaño de grano, y los esfuerzos internos en cada una de las películas de ITO.

Considerando que al ensanchamiento de los picos de difracción contribuyen tanto el tamaño de grano β_g y los esfuerzos internos β_s producidos por dislocaciones y defectos de la red en las películas de ITO, éstos fueron determinados a partir del ancho medio (*FWHM*, del inglés full width at half maximum) de los picos de difracción usando la ecuación de Scherrer, en la cual se toman en cuenta ambas contribuciones, [21].

$$FWHM(2\theta) = \beta_g + \beta_s = \frac{0.9 \times \lambda}{L \cos(\theta)} + S \times \tan(\theta) \quad (3.14)$$

donde L es el tamaño de grano, S la función de esfuerzos, θ el ángulo de Bragg en radianes, y con el factor 0.9 se considera que se tienen partículas de forma esférica.

El FWHM fue determinado ajustando cada pico por una curva Gaussiana o Lorentziana dependiendo del mejor ajuste; graficando $FWHM \cos(\theta)$ en función de $\sin(\theta)$ se determinó la contribución al ensanchamiento de los picos por parte del tamaño de grano al encontrar la intersección de la línea recta con el eje de las ordenadas, y la contribución por los esfuerzos se determinó a partir de la pendiente de la línea.

Por tamaño de grano debe entenderse como el diámetro equivalente del volumen promedio en la película que difracta coherentemente, y los esfuerzos están relacionados con distorsiones causadas por dislocaciones, defectos, y vacancias.

Especificaciones técnicas del Difractómetro Rigaku Dmax-2100, [22]:

- Potencia aplicada entre el ánodo (cobre) y cátodo (filamento de tungsteno), para la generación de rayos x, **es de 30kV.**
- La corriente que circula por el filamento **es de 16mA.**

- La longitud de onda de los rayos que se generan es **de 1.5406 Å**.
- El ángulo de incidencia del haz con la superficie de la muestra es **de $2\theta = 2$ grados**.
- El barrido que hace el goniómetro durante la detección es de **10 a 80 grados**.
- El paso del detector es **0.02 grados**, a una velocidad de **4.44 grados por minuto**.

3.3.5. Microscopia de fuerza atómica (Sistema Instruments Veeco Dimension 3100)

Actualmente, la técnica de caracterización AFM está siendo aplicada para resolver problemas de procesamiento de materiales en diferentes áreas tecnológicas, tales como electrónica, biológica y química, automotriz, y aeroespacial. Entre los materiales que están siendo investigados se encuentran películas de capa delgada y gruesa, cerámicos, membranas sintéticas y biológicas, metales, polímeros y semiconductores, entre otros. La técnica de AFM está siendo aplicada también en el estudio de fenómenos como abrasión, adhesión, corrosión, fricción, lubricación y pulido de superficies principalmente. En la Figura 3.8 se muestran los elementos principales que componen al microscopio de fuerza atómica.

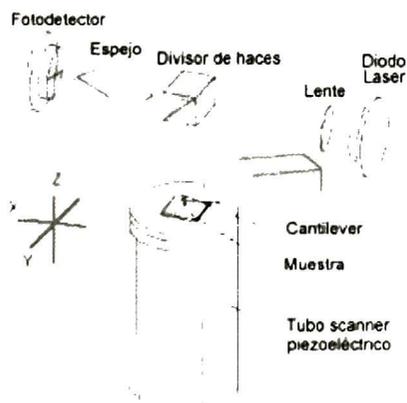


Figura 3. 8. Elementos principales que componen al microscopio de fuerza atómica.

Cuando se trabaja con la microscopia de fuerza atómica, la interacción es la fuerza de atracción/repulsión entre los átomos de la aguja en el cantilever y la muestra, pudiéndose operar tanto en la zona repulsiva (modo de contacto) como en la atractiva (modo de no-contacto).

La fuerza entre la aguja y la superficie de la muestra es muy pequeña, usualmente menor que 10^{-9}N . El sistema de detección no mide la fuerza directamente, éste mide la deflexión del cantilever, el cual es utilizado en un sistema óptico como uno de los espejos en la cavidad de un diodo láser, mientras que el movimiento del cantilever produce un efecto grande en la salida del láser, y así es usado como un detector de movimiento.

Haciendo uso del microscopio de fuerza atómica se pudieron obtener imágenes topográficas de la superficie de las películas de ITO en tres dimensiones, además de determinar la rugosidad rms de las mismas, la cual fue utilizada como un dato al hacer uso del modelo EMA descrito más adelante.

3.3.6. Mediciones eléctricas (Sistema criogénico Air Products)

La extensión del efecto Hall para películas delgadas fue desarrollada por *van der Pauw* para al determinación de la resistividad de una muestra de forma arbitraria, [23]. Dos geometrías comunes para el método de van der Pauw se muestran en la Figura 3.9. Este método es conveniente para una muestra de forma irregular, en la que la corriente pasa entre los contactos 2 y 3, mientras que el voltaje V_H se mide entre los contactos 1 y 4. La forma de la Figura 3.9(a) tiene la ventaja de que se mantiene el flujo de corriente lejos de los contactos donde se mide V_H .

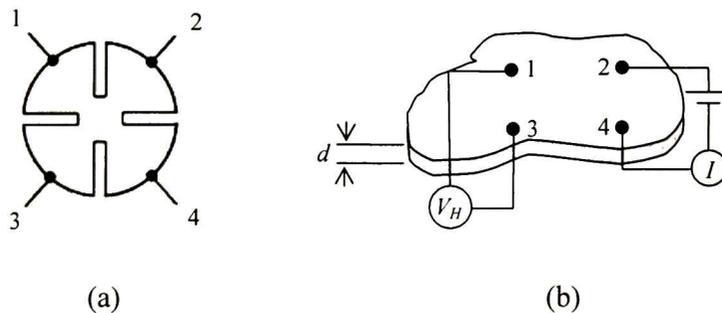


Figura 3. 9. Geometrías utilizadas por la técnica de van der Pauw.

La resistividad ρ de la muestra con el método de van der Pauw se mide de la siguiente manera: se hace pasar una corriente I por los contactos adyacentes 2 y 4, denotada como I_{24} , mientras que se mide el voltaje V_{13} a través de los contactos 1 y 3.

Se define la resistencia resultante como

$$R_{13,24} = \frac{|V_{13}|}{I_{24}}. \quad (3.15)$$

Se realiza otra medición, ahora haciendo pasar la corriente entre los contactos 1 y 2 (I_{12}), y midiendo el voltaje entre los contactos 3 y 4 (V_{34}) se obtiene entonces el valor de la resistencia resultante $R_{34,12}$. Entonces ρ se calcula con la expresión

$$\rho = \frac{\pi d (R_{13,24} + R_{34,12}) f}{\ln(4)}, \quad (3.16)$$

donde f es un factor que depende de la razón $r = R_{34,12}/R_{13,24}$; f es igual a 1 cuando la razón es exactamente 1, [24]. Cuando esta razón es igual a 10, f decrece a 0.7. Usualmente un valor alto de f no es deseable, y es indicativo de que no se tienen buenos contactos o que la muestra no está dopada de manera homogénea. La Figura 3.10 muestra el comportamiento de los valores de f en función de la razón r .

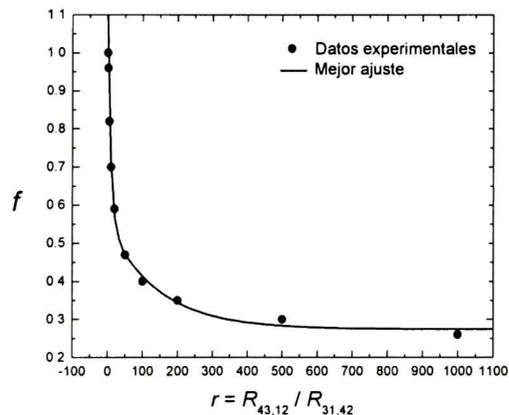


Figura 3. 10. Comportamiento de los valores de f como función de r .

La función de ajuste de los puntos en la Figura 3.10 es

$$f(r) = a_0 + a_1 \exp(-r/t_1) + a_2 \exp(-r/t_2), \quad (3.17)$$

donde a_0 , a_1 , a_2 , t_1 , y t_2 , son constantes cuyos valores son

$$\begin{aligned} a_0 &= 0.2744 & a_1 &= 0.5014 & a_2 &= 0.27664 \\ t_1 &= 9.27762 & t_2 &= 145.1432. \end{aligned}$$

Entonces, a partir de la ecuación 3.17 se puede calcular el valor de f para cualquier valor de r que se obtenga de las mediciones por el método de van der Pauw.

Siguiendo el método de van der Pauw se realizaron las mediciones de resistividad de las muestras con la siguiente metodología: se pusieron contactos de pintura de plata sobre cada una de la muestras, dejando secar estos por una hora al aire a temperatura ambiente. La disposición de los contactos en las muestras fue similar a como se muestra en la figura 3.9(b), con muestras en forma rectangular (10×25 mm). Posteriormente la muestra se introduce en la cámara de vacío del sistema criogénico. La presión de vacío a la que se hicieron las mediciones fue de 3×10^{-5} Torr. Entonces las mediciones se realizaron desde 300 hasta 25 K con intervalos de 20 K. La temperatura deseada puede ser controlada, y la estabilización del sistema a la temperatura programada se alcanza en unos 10 segundos. En la Figura 3.11 se muestra la disposición experimental para llevar a cabo las mediciones de resistividad en función de la temperatura; éste sistema se encuentra en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP).

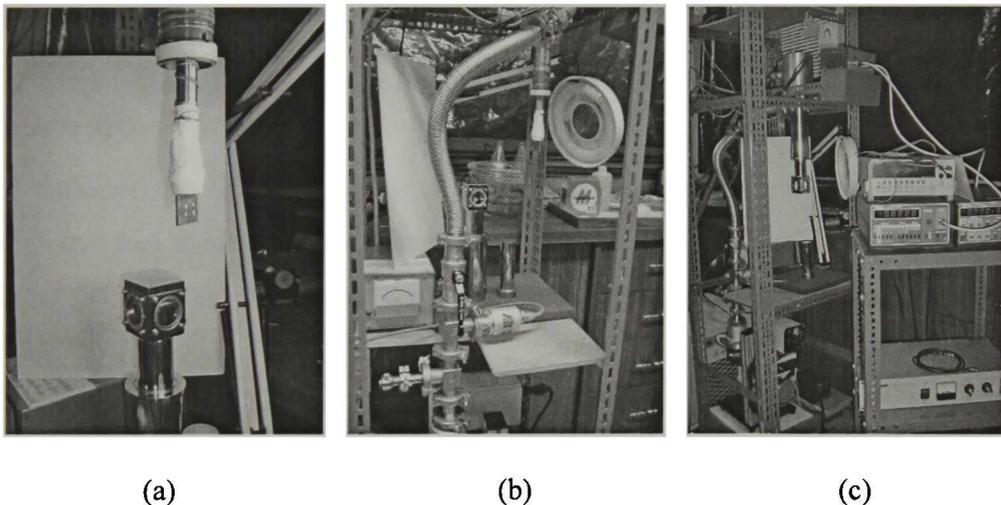


Figura 3. 11. Componentes del sistema criogénico donde se realizaron las mediciones eléctricas.

En la Figura 3.11(a) se muestra la posición de la muestra sobre un soporte que está protegido por la cubierta que se muestra en la parte inferior de la figura. En la Figura 3.11(b) se muestran algunas de las válvulas del sistema de vacío, junto con el medidor de presión, y en la Figura 3.11(c) se puede observar la disposición de la cubierta sobre la muestra, junto con los medidores de la corriente eléctrica y de voltaje.

Una vez realizadas todas las mediciones para una muestra, se fuerza al sistema a alcanzar la temperatura ambiente aumentando poco a poco la temperatura por medio del controlador, lo cual se logra en 70 minutos aproximadamente, y entonces se deja aumentar la presión en la cámara donde se encuentra la muestra, y finalmente ésta se retira.

3.4. Modelos utilizados en la determinación de la función dieléctrica

Para el análisis de los datos ópticos experimentales que se obtuvieron para las películas de ITO con y sin tratamiento térmico, se requirió de la elaboración de un modelo físico para determinar sus constantes ópticas. En la Figura 3.12 se muestra un esquema de dicho sistema considerado; entonces dependiendo de la región espectral considerada para el análisis de la muestra se hace uso de los modelos de dispersión que se mencionan a continuación.

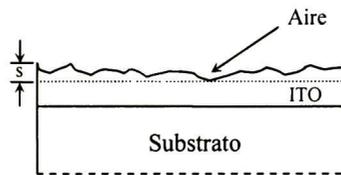


Figura 3. 12. Esquema del sistema físico considerado para la determinación de las propiedades ópticas y eléctricas del ITO.

En el sistema físico representado por la Figura 3.12 se considera una capa superficial rugosa de ITO, que será modelada como una película compuesta ITO y aire de espesor s , y la parte posterior del sustrato representada por la línea punteada indica que se tiene una superficie lijada.

3.4.1. Modelo del oscilador de Lorentz

El modelo del oscilador de Lorentz puede ser usado para modelar materiales semiconductores y cristalinos. El modelo de Lorentz trabaja bien especialmente donde la contribución (reststrahlen) de la dispersión de la red cristalina es importante; es decir, cuando $\omega_T \leq \omega \leq \omega_L$, donde ω_L y ω_T son las frecuencias angulares de los fonones ópticos longitudinales y transversales, respectivamente. Éste modelo puede ser usado para modelar constantes ópticas

en la región UV-Visible de GaAs, InP, InAs, GeO, Si, etc. La ecuación general usada por el software del equipo FilmTek™3000, que describe éste modelo es la siguiente:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \sum_{j=1}^M \frac{A_j^2}{(E_c)_j^2 - E(E - iv)} \right) \quad (3.18)$$

donde ε_{∞} es la constante dieléctrica de la red a alta frecuencia, M es el número de osciladores que va de 1 a 5, $(E_c)_j$, A_j y v_j son la energía central, la amplitud y la frecuencia de vibración, respectivamente, del j -ésimo oscilador, dadas en eV. El significado físico de la energía central depende del tipo de material e intervalo espectral que esté siendo considerado; por ejemplo, en materiales semiconductores la energía central esta relacionada con la frecuencia fonónica transversal. También, en materiales semiconductores, la amplitud esta relacionada con las frecuencias fonónicas transversales y longitudinales como $Amplitud = \sqrt{\omega_L^2 - \omega_T^2}$.

3.4.2. Modelo del oscilador de Drude-Lorentz

Este modelo es un tipo de generalización de los modelos de osciladores de Lorentz y Drude-Lorentz; ahora se incluye tanto el efecto de la contribución de los portadores de carga libres a la función dieléctrica, como la dispersión de la red (reststrahlen contribution of the lattice dispersion). La ecuación usada por el software del equipo FilmTek™3000 para describir osciladores desde éste tipo es la siguiente:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \sum_{j=1}^M \frac{A_j^2}{(E_c)_j^2 - E(E - iv)} - \frac{\omega_p^2}{E(E + iv)} \right) \quad (3.19)$$

donde ε_{∞} , M , A_j , $(E_c)_j$, E , y v , son como se ha definido anteriormente, y ω_p es la frecuencia de plasma.

3.4.3. Modelo SCI

Este modelo es una generalización del modelo del oscilador de Lorentz, en el cual todos los osciladores se consideran independientes entre sí, mientras que en el modelo SCI se permite

un acoplamiento entre dichos osciladores. En el límite, cuando los coeficientes de colisión tienden a cero, el modelo SCI converge al modelo del oscilador de Lorentz.

Ciertos materiales, tales como SiO y a-C no pueden ser descritos exactamente con el modelo de Lorentz. El acoplamiento que se da en el modelo SCI permite una simulación exacta de metales, semiconductores amorfos y cristalinos, y materiales dieléctricos, [25, 26].

3.4.4. Modelo: Aproximación de Medio Efectivo

Aproximación de medio efectivo (EMA, del inglés Effective Medium Approximation); con ésta se pueden modelar las propiedades ópticas de materiales heterogéneos o compuestos que son descritos más apropiadamente como una mezcla de hasta 5 materiales diferentes. Ejemplos típicos de materiales que pueden ser modelados por este método son:

- ✓ Películas metálicas, las cuales pueden ser descritas como una mezcla heterogénea de material y aire (efecto de fronteras de grano).
- ✓ Películas policristalinas, por ejemplo, poli silicio, el cual es una mezcla de silicio cristalino, silicio amorfo y aire.
- ✓ **Materiales con superficie rugosa, por ejemplo, el ITO obtenido por evaporación puede ser modelado como un sistema de dos capas, la capa superior (~5-20 nm) es una mezcla de ITO y aire, mientras la capa inferior es ITO.**
- ✓ Materiales porosos.
- ✓ Capas interfaciales entre varios materiales y/o aleaciones.
- ✓ Mezclas de materiales que reaccionaron de manera incompleta, por ejemplo, TiSi, WSi, etc.
- ✓ Materiales amorfos y vidrios.

Una ecuación general que describe el modelo de EMA es:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + Y\varepsilon_h} = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_h}{\varepsilon_j + Y\varepsilon_h} \quad (3.20)$$

donde ε_j y f_j son la función dieléctrica y la fracción de volumen del material o fase j . Las cantidades ε y ε_h son las funciones dieléctricas del sistema total y del material matriz, respectivamente. La cantidad m es el número de fases o materiales que son mezclados para formar el material EMA. El parámetro Y está relacionado con el factor de apantallamiento/depolarización, [26]. El valor asignado a la función dieléctrica del material matriz depende de qué modelo de EMA está siendo usado.

Por ejemplo, el modelo de Bruggeman se obtiene al hacer el cambio $\varepsilon_h = \varepsilon$, para éste caso, y de la ecuación 3.20 se obtiene

$$\sum_{j=1}^m f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_1}{\varepsilon_j + Y\varepsilon_1} = 0. \quad (3.21)$$

Por ejemplo, para el caso particular en que el compuesto que se trata de modelar sea isotrópico ($Y=2$) y consista de dos componentes A y B , la función dieléctrica efectiva es

$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon}{\varepsilon_A + 2\varepsilon} + (1 - f_A) \frac{\varepsilon_B - \varepsilon}{\varepsilon_B + 2\varepsilon} = 0 \quad (3.22)$$

donde f_A es la fracción relativa del volumen del material A , y de esta manera, $f_B = 1 - f_A$; ε_A y ε_B son las funciones dieléctricas de los materiales A y B , respectivamente, [26].

El modelo de Bruggemann es típicamente usado para modelar micro estructuras agregadas o aleatorias, lo cual es el caso en muchas películas delgadas, y en particular, es el caso del presente trabajo.

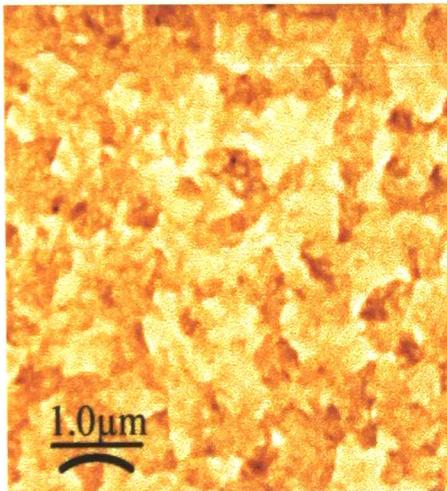
Al utilizar el modelo de Bruggemann se consideró una capa superficial rugosa compuesta de un 50 % ITO y 50% aire, como se muestra en la figura 3.8, y cuyo espesor s pudo ser determinado en base a éste modelo. El método de Bruggemann es numéricamente muy lento, especialmente si el material EMA está compuesto por más de dos materiales. En éste caso el software Film Wizard resuelve una ecuación no lineal para encontrar todas las raíces de la ecuación EMA y entonces selecciona las soluciones físicas o apropiadas para la función dieléctrica.

Capítulo 4

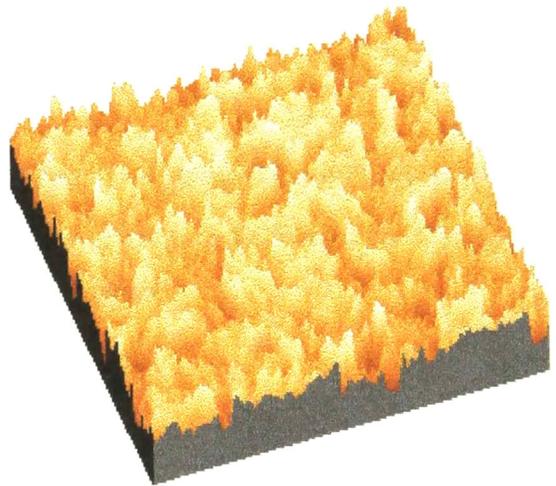
Resultados y discusión

4.1. Microscopia de Fuerza Atómica

En la Figura 4.1(a) se muestra una micrografía de la microestructura y topografía superficial de una película de ITO sin tratamiento, y la Figura 4.1(b) es su representación tridimensional.



(a)



(b)

Figura 4. 1. (a) Micrografía superficial de ITO sobre AS sin tratamiento, (b) representación tridimensional.

En la figura 4.2(a) se muestra la micrografía de una película de ITO tratada a 200 °C, y la Figura 4.2(b) es su correspondiente representación tridimensional.

En la Figura 4.1(a) se aprecian una especie de hojuelas relativamente bien definidas, mientras que en la Figura 4.2(a) éstas hojuelas presentan otra tonalidad que indica que se tienen cambios topográficos superficiales. Éstos cambios pueden apreciarse un poco mejor en la Figura 4.2(b), en la que se aprecia una estructura de granos mejor definida que en la figura 4.1(b). Estos cambios en la topografía no necesariamente implican algún cambio drástico de

espesor, y en éste caso así es, ya que en los espectros elipsométricos y de reflexión y transmisión los cambios no son significativos; ésto se analiza en las secciones 4.2 y 4.4.

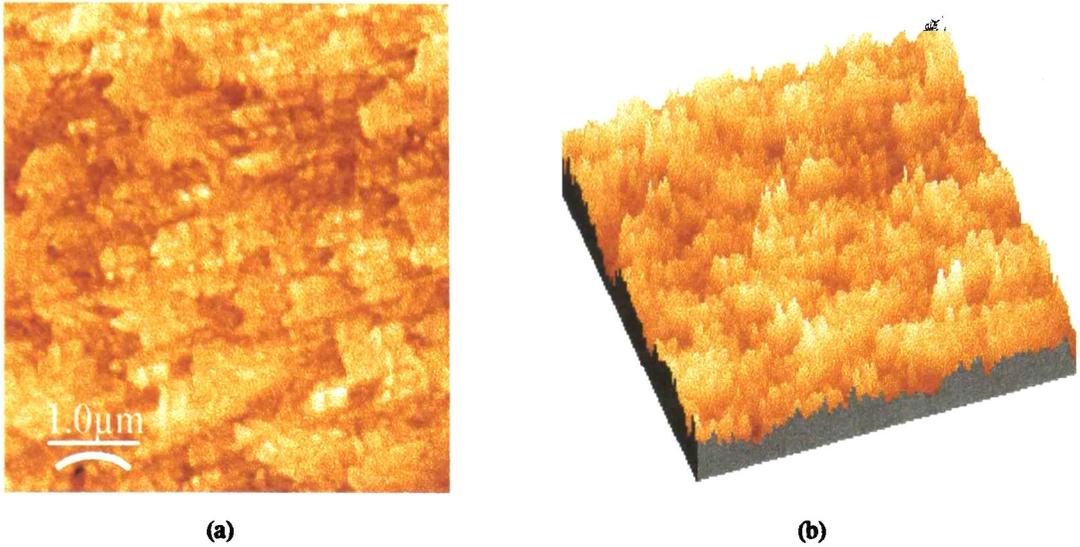


Figura 4. 2. (a) Micrografía superficial de ITO sobre AS tratada a 200 °C, (b) representación tridimensional.

En la Figura 4.3(a) se muestra una micrografía de la película de ITO tratada a 300 °C, y la Figura 4.3(b) es su representación topográfica tridimensional.

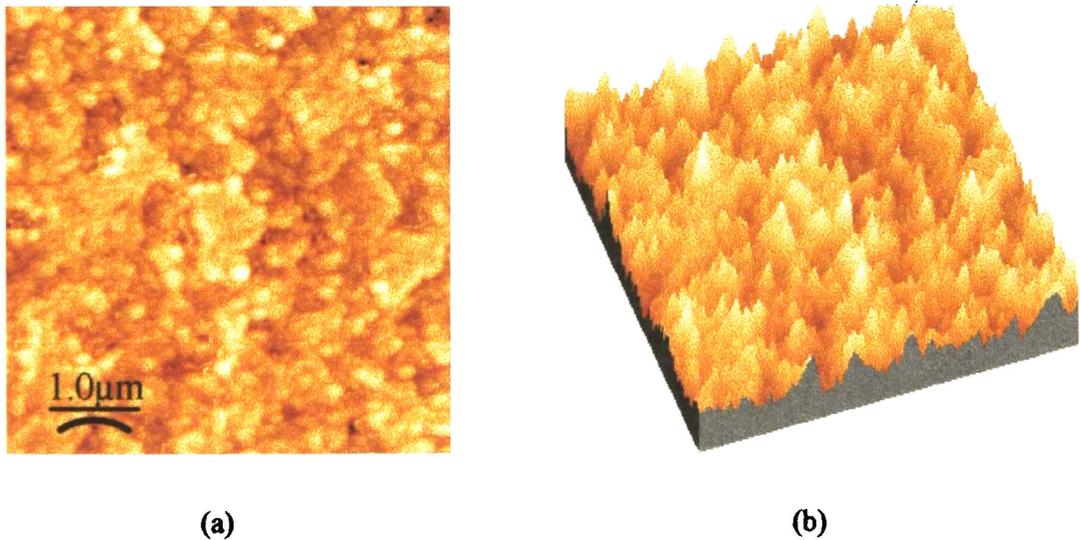


Figura 4. 3. Micrografía superficial de ITO sobre AS tratada a 300 °C, (b) representación tridimensional.

En la Figura 4.4(a) se muestra una micrografía de la muestra tratada a 500 °C, y la figura 4.4(b) es su correspondiente representación tridimensional.

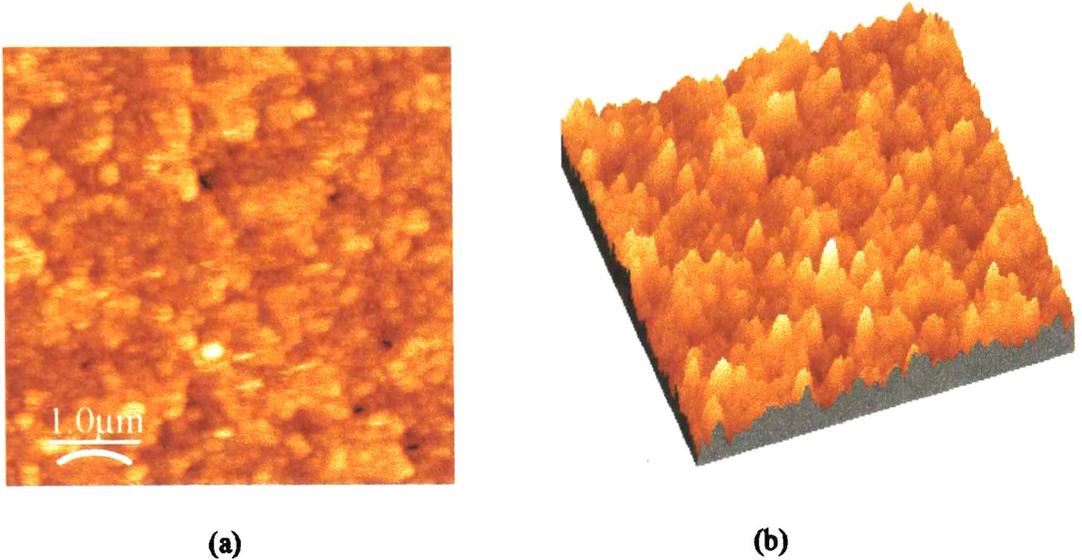


Figura 4. 4. Micrografías de ITO sobre AS, (a) tratada a 500 °C, (b) representación tridimensional.

Puede apreciarse que las Figuras 4.3(a) y 4.4(a) son muy similares entre sí, pero nótese que en la Figura 4.4(a) se aprecian zonas oscuras de mayor área en comparación con la figura 4.3(a); ésto puede deberse a efectos de esfuerzos internos, los cuales provocan que el tamaño de grano incremente, y el espacio entre fronteras de grano lo haga también, generando así esas zonas oscuras, y que al final se releja en una rugosidad mayor de las películas.

En la Figura 4.4(b) se aprecia una estructura granular mejor definida que en la Figura 4.3(b); sin embargo, éstos cambios siguen sin generar variaciones considerables en el espesor de las películas ni en su estructura cristalina, como podrá determinarse de los patrones de difracción de rayos X presentados más adelante.

Por otra parte, pudo determinarse la rugosidad rms de las muestra analizadas, lo cual será utilizado como un dato en la elaboración del modelo para determinar la función dieléctrica de las muestras; los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

Muestra	Sin tratar	200 °C	300 °C	500 °C
rms(nm)	2.737	2.295	5.624	9.107

Tabla 4. 1. Datos de rugosidad rms d las muestras analizadas.

Topográficamente, las muestras tratadas a 300 y 500 °C, ya no son muy similares a las muestras sin tratamiento y tratada a 200 °C; los esfuerzos internos en ellas han provocado éstos cambios, que a primera vista son cambios de tamaño de grano y de rugosidad superficial como lo muestran los datos de la Tabla 4.1.

En general, después de someter un recubrimiento de película delgada a un tratamiento térmico, el tamaño de grano de las películas aumenta y por lo tanto el valor rms también; sin embargo, en éste caso hasta los 200 °C los cambios no son muy notorios, como podrá observarse en los espectros elipsométricos y de reflexión y transmisión en las siguientes secciones, por lo que puede considerarse que los valores rms de las muestras sin tratamiento y tratada a los 200 °C sean similares entre sí.

En las secciones posteriores se comentará sobre los cambios que presentan las películas de ITO en sus propiedades ópticas, eléctricas, y estructurales con la temperatura de tratamiento al hacer un análisis de los difractogramas de rayos X presentados más adelante, pues hasta ahora se han señalado cambios de topografía superficial como se comentó anteriormente.

4.2. Elipsometría.

En muestras constituidas por películas y sustratos transparentes es necesario eliminar las reflexiones procedentes de la parte posterior del sustrato, Figura 4.5(a), ya que dichas reflexiones contribuirán a la intensidad de luz detectada. Aun éstas contribuciones podrían ser consideradas en el modelo, pero al no llevar información del sistema bajo estudio es mejor eliminarlas. Lo anterior se lleva a cabo lijando la parte posterior del sustrato, Figura 4.5(b), con lo cual la onda es dispersada y así no contribuye al haz detectado.

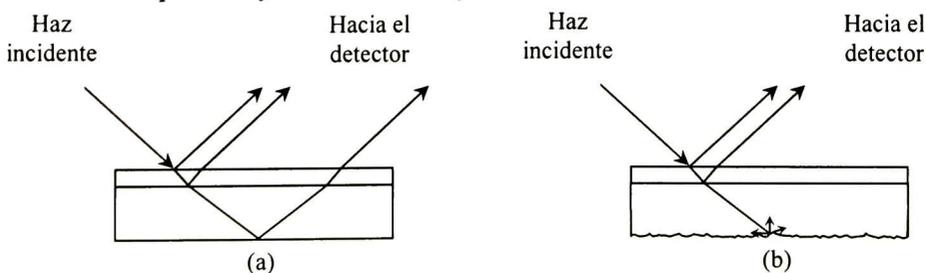


Figura 4. 5. Esquema de los haces incidente y reflejado en el sistema aire/película/sustrato con, (a) sustrato sin lijar, y (b) sustrato lijado.

En la Figura 4.6 se presentan los espectros elipsométricos de Delta (Δ) y Psi (ψ) para un ángulo de incidencia de 60° de la muestra sin tratamiento, antes de lijar la parte posterior del sustrato y ya lijada.

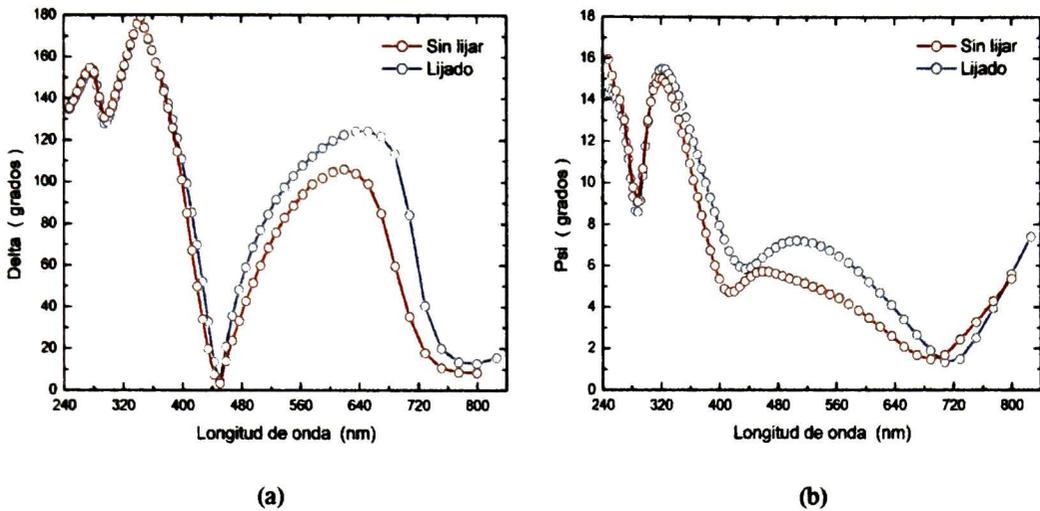


Figura 4. 6. Espectros elipsométricos (a) Δ , (b) ψ a un ángulo de incidencia de 60° .

En la Figura 4.6 pueden apreciarse los cambios en ambos espectros que son debidos a interferencia entre los haces reflejados de la parte posterior del sustrato y de la interfase película sustrato, para longitudes de onda mayores a los 350 nm.

Los datos adquiridos de ambos espectros al lijar el sustrato son los adecuados para la descripción del sistema físico considerado, ya que los valores Δ y ψ son determinantes para la determinación de las constantes ópticas del material de interés. En lo siguiente se presentan los datos experimentales adquiridos después de lijar la parte posterior del sustrato, por lo que ya no se hará referencia a esto.

Las graficas de la Figura 4.7 contienen los espectros elipsométricos de Δ y ψ para ángulos de incidencia de 60 , 65 , y 70° para una muestra sin tratamiento. Claramente se aprecian en la figura las diferencias que existen entre los espectros para los diferentes ángulos de incidencia. Nótese que a un ángulo de incidencia de 60° es cuando se tiene la mayor diferencia de fase relativa Δ entre las componentes p y s del haz incidente. Las posiciones de máximos y mínimos en Δ son las mismas para cada espectro, y lo que está cambiando es su amplitud. Es la medida exacta de Δ lo que permite la determinación del espesor e índice de refracción de la película.

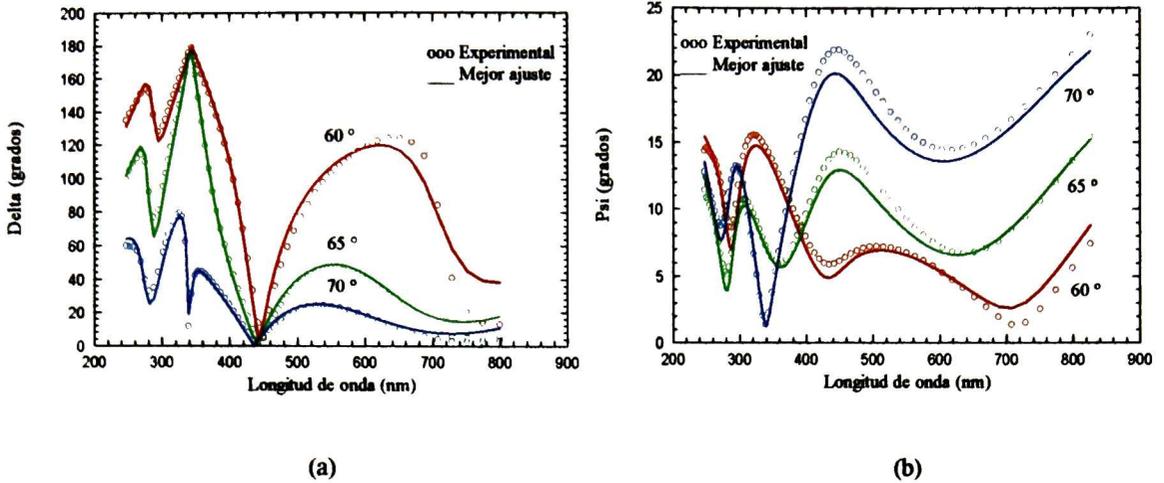
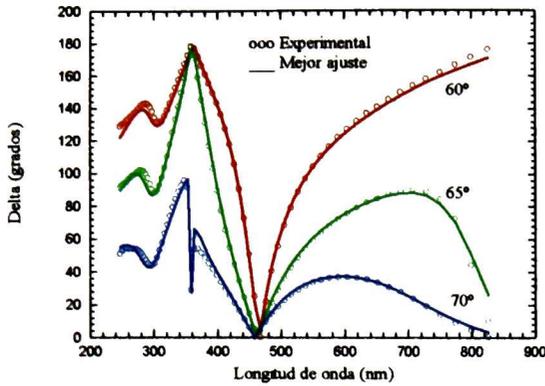


Figura 4. 7. Espectros elipsométricos experimentales y modelados, (a) Δ y (b) ψ , para la muestra sin tratamiento, a tres ángulos de incidencia, 60, 65, y 70°.

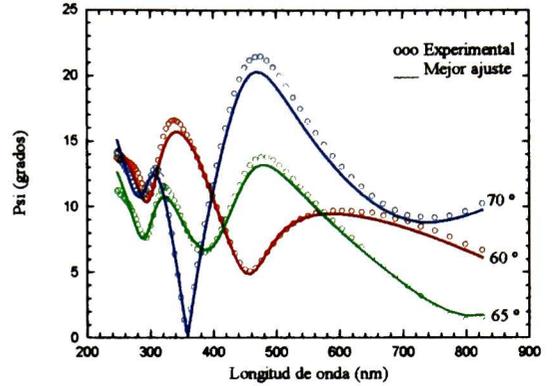
En la Figura 4.7 se aprecia que conforme aumenta el ángulo de incidencia, los valores de Δ son menores, esto es debido al hecho de que a mayor ángulo de incidencia, el haz de luz que incide sobre la muestra es más rasante a su superficie, y por lo tanto, la profundidad de penetración será menor y esto conduce a un menor cambio en la fase relativa Δ ; en general, al incidir la luz a diferentes ángulos sobre la muestra, esta recorrerá una longitud de camino óptico diferente, lo cual introduce un cambio de fase entre las componentes p y s del campo eléctrico incidente y esto genera los diferentes espectros para la misma muestra.

Aunque la posición del mínimo de ψ en el espectro depende del espesor y constantes ópticas de la película, así como de las del sustrato, su valor en el mínimo depende solo de las constantes ópticas del sustrato y no del espesor o constantes ópticas de la película. El valor de ψ en el máximo depende de las constantes ópticas del sustrato, película, y ángulo de incidencia.

En la Figura 4.8 se muestran los espectros elipsométricos de Δ y ψ para los diferentes ángulos de incidencia que se indican, para una muestra tratada a 300 °C. De manera similar a las gráficas de la Figura 4.7, se tienen diferencias muy marcadas entre los espectros para cada ángulo de incidencia, lo cual es indicativo de que las constantes ópticas de la película de ITO están cambiando por efecto del tratamiento térmico.



(a)



(b)

Figura 4. 8. Espectros elipsométricos experimentales y modelados, (a) Δ y (b) ψ , para la muestra tratada a 300 °C, a tres ángulos de incidencia, 60, 65, y 70°.

Las diferencias entre los espectros de ambas muestras, Figuras 4.7 y 4.8, pueden apreciarse mejor en la Figura 4.9, en la que se nota que para longitudes de onda menores a los 500 nm, se tiene un corrimiento de Δ hacia mayores longitudes de onda (aproximadamente 20 nm de corrimiento) con la temperatura de tratamiento, así como una gran diferencia en sus valores en el intervalo espectral de 520 a 840 nm. Del mismo modo, el corrimiento también se tiene en ψ , donde se tienen diferencias significativas para ambas muestras en todo el intervalo espectral considerado.

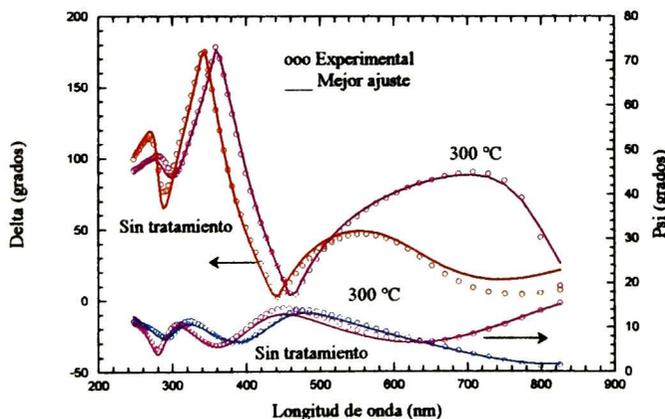


Figura 4. 9. Comparación de espectros elipsométricos entre las muestras sin tratar y tratada a 300 °C, para un ángulo de incidencia de 65°. Puede notarse las diferencias entre los espectros debidas al tratamiento térmico.

Dado que la diferencia de fase esta directamente relacionada con la longitud de camino óptico, y el índice de refracción de la película, de lo que es indicativo la gran diferencia en los valores de Δ en el rango espectral de 650 a 840 nm para ambas muestras, es que para la muestra tratada a 300 °C el índice de refracción es mayor, y éste es el que provoca que la diferencia de fase entre las componentes p y s de la onda incidente sea mayor; el espesor de la película permanece constante después del tratamiento como se comenta en la sección 4.3; por lo tanto, el camino óptico de la luz en las muestras es el mismo para un ángulo de incidencia dado.

El valor de ψ oscila entre cero y 90°; si el ángulo de incidencia es exactamente el ángulo de Brewster para el sustrato, es posible que ψ alcance el valor de cero, aunque típicamente, ψ nunca es cero o 90°. Conforme uno va hacia longitudes de onda más largas, la separación entre los extremos incrementa. Para Δ los máximos y mínimos ocurren a cero o 180°, como se aprecia en las Figuras 4.6-4.9.

Existe un reporte en la literatura, por Tobias Gerfin y Michael Grätzel [5], en el que se presentan resultados de la caracterización por espectroscopia elipsométrica en la región espectral UV-visible, de películas de ITO preparados por la técnica de sputtering, y donde además de los espectros experimentales de Δ y Ψ , se presentan los correspondientes espectros calculados y constantes ópticas en base al modelo de dispersión clásico, donde se incluye un término tipo Drude y un solo oscilador.

Para el caso de los espectros elipsométricos calculados presentados en las figuras 4.4-4.6, se utilizó el modelo SCI descrito en la sección 3.4.3, utilizado en el intervalo espectral UV-Visible. También se consideró una rugosidad de 4 nm modelada con la aproximación de Bruggeman. Puede observarse que los ajustes siguen bastante bien a los datos experimentales, lo que en conjunto con las consideraciones físicas introducidas en el modelo hace que éste sea adecuado para la determinación de las constantes ópticas de interés de las películas de ITO.

4.3. Constantes ópticas: n y k .

En la Figura 4.10 se muestran los espectros de n y k que fueron calculados en base al modelo utilizado en el intervalo espectral UV-Visible para todas las muestras analizadas. Obsérvese

que cambios significativos en n y k se dan a partir de los 300°C de tratamiento. A esta temperatura de tratamiento, el índice de refracción es mayor hasta prácticamente los 4.5 eV, lo que esta de acuerdo a lo que se comentó en base a los espectros de R , de que una mayor amplitud de las oscilaciones de interferencia es indicativo de que el índice de refracción es mayor.

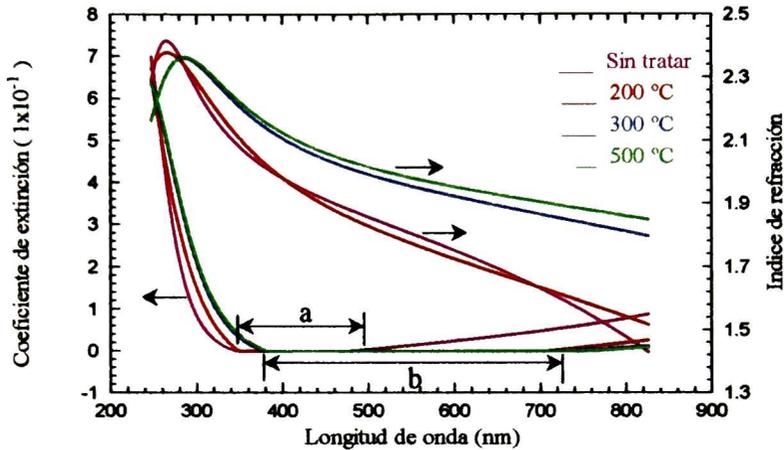


Figura 4. 10. Espectros de las constantes ópticas n y k calculados, para las películas analizadas.

En la Figura 4.10 puede observarse que la zona de transparencia para la película sin tratamiento es aproximadamente en el intervalo de longitudes de onda de 340-500 nm (a), mientras que después del tratamiento, el intervalo de la zona de transparencia se incrementa, de 380-730 nm (b). Nótese también que a partir de los 300 °C de tratamiento es cuando se tienen diferencias considerables en el valor del índice de refracción; esto se debe a una disminución de la concentración de portadores N .

En base a los datos de k obtenidos por el modelo, se puede calcular el valor del gap de cada una de las películas en términos del coeficiente de absorción α y la energía E de la radiación incidente; en la Figura 4.11 se muestra este procedimiento.

La expresión para calcular el valor del gap directo en semiconductores con bandas de valencia y de conducción parabólicas es

$$\alpha \hbar \nu \propto (\hbar \nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

donde $\hbar \nu$ es la energía E del haz incidente, E_g es el valor del gap, el cual se calcula al graficar $(\alpha \hbar \nu)^2$ en función de $\hbar \nu = E$.

Similarmente, el valor del gap indirecto se puede calcular por medio de la siguiente expresión

$$\alpha \hbar \nu \propto (\hbar \nu - E_g)^2. \quad (4.2)$$

Entonces, graficando $(\alpha \hbar \nu)^{1/2}$ en función de $\hbar \nu = E$ se obtiene el valor del gap indirecto.

Las ecuaciones 4.1 y 4.2 proporcionan un valor aproximado del gap, ya que en particular, la primera es aplicable para el caso en el que la estructura de bandas de energía que se tenga sea similar a la mostrada en la figura 2.5 cuando se tiene un material sin dopar, lo cual no es el caso, pues la estructura propuesta es la mostrada en la figura 2.5 correspondiente al In_2O_3 dopado con estaño. Por su parte, la ecuación 4.2 es también una aproximación, ya que al no tener conocimiento de la estructura de bandas del ITO, no se conoce de manera exacta la posición de las transiciones indirectas.

Puede observarse en la Figura 4.11 que la posición del gap directo depende de la temperatura de tratamiento, desplazándose en general, hacia energías menores. Esto también podrá notarse en los espectros de T con el corrimiento de éstos hacia mayores longitudes de onda.

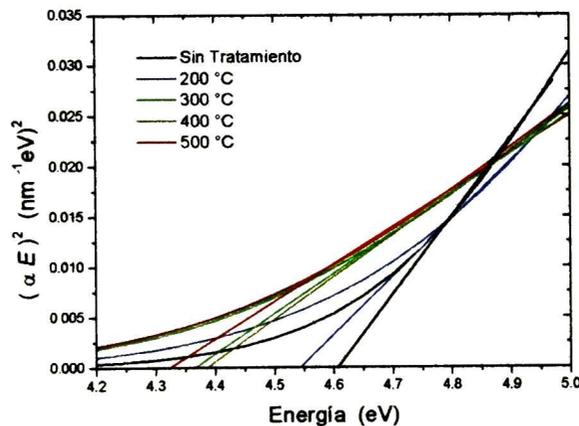


Figura 4. 11. Grafica de $(\alpha E)^2$ como función de la energía.

La Figura 4.12 muestra la posición del gap indirecto en función de la energía; nótese que ésta cambia hacia menores energías con la temperatura de tratamiento.

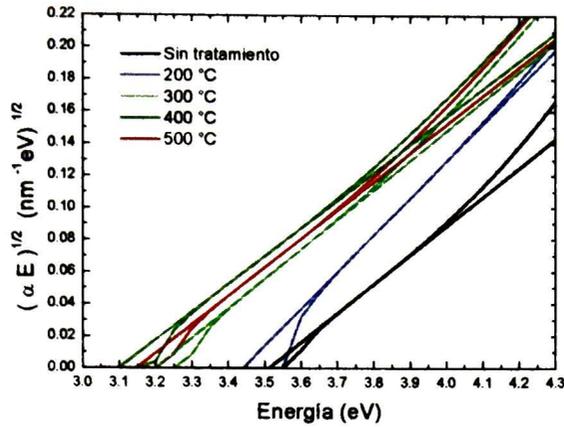


Figura 4. 12. Grafica de $(\alpha E)^{1/2}$ en función de la energía.

En la Figura 4.13 se muestra que la variación de los valores del gap directo e indirecto con la temperatura de tratamiento es similar.

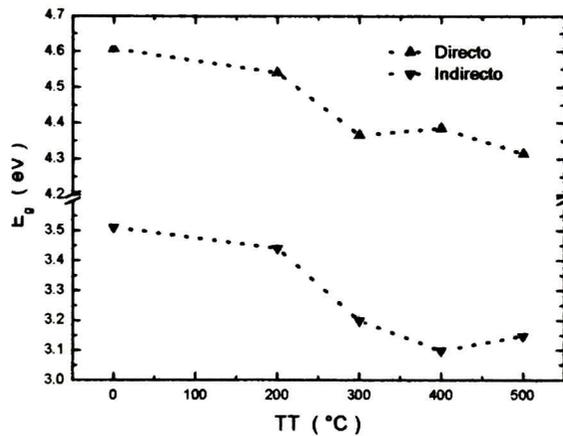


Figura 4. 13. Variación del gap directo e indirecto como función de la TT.

Debe notarse en la Figura 4.13 que la diferencia en energía entre el gap directo e indirecto es aproximadamente 1 eV, similar a lo reportado en la literatura, ver Fig. 2.9 [1].

4.4. Reflectancia y transmitancia: UV-Visible.

Es conocido que las propiedades físicas de las películas de ITO cambian significativamente con el tratamiento térmico en atmósferas oxidantes y reductoras. Sin embargo, Higuchi y colaboradores, [5], han mostrado que los cambios de resistividad ocurren a los 300 °C de

tratamiento en atmósfera oxidante, mientras que no se registran cambios después de un tratamiento en atmósfera reductora.

En los espectros de R y T que se muestran en la Figura 4.14, se aprecia que se tiene un corrimiento del espectro de T hacia mayores longitudes de onda con la temperatura de tratamiento, y dichos cambios se tienen a los 300 °C como apuntan M. Higuchi y colaboradores, [5]. Este comportamiento fue observado también por G. Frank and H. Köstlin, y L. Bárdos and M. Libra, [5], y ha sido explicado mediante una difusión de oxígeno conducido a las trampas de la capa de ITO. De esta manera, la densidad de portadores de carga y movilidad cambia.

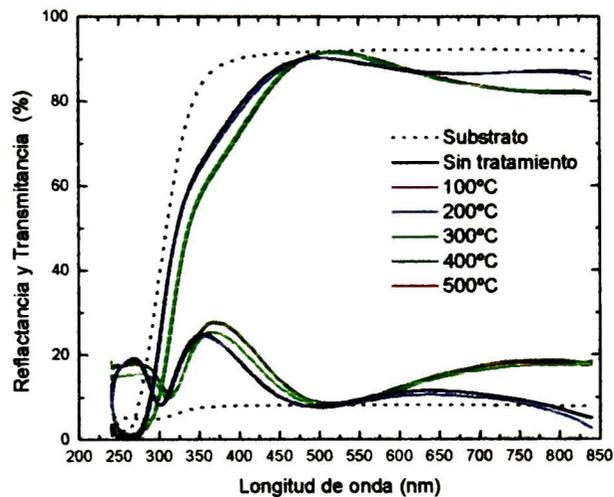


Figura 4. 14. Espectros de R y T obtenidos en el rango espectral UV-Visible.

Los máximos y mínimos que se tienen en los espectros de R y T corresponden a oscilaciones de interferencia de los haces reflejados por la superficie superior de la película y la interfase película sustrato; los máximos corresponden a cuando la diferencia de fase de los haces reflejados es cero, mientras que los mínimos corresponden a la interferencia destructiva que tiene lugar cuando dichos haces están desfasados en 180°.

Los espectros de R y T se encuentran por encima y por debajo de la R y T correspondiente al sustrato, lo que indica que la película de ITO tiene un índice de refracción mayor al del sustrato.

La rugosidad de la superficie tiene efecto sobre la T de las películas de ITO; se mostró que topográficamente dichas películas no son lo bastante rugosas como para producir efectos de

esparcimiento en su superficie, ya que los valores de rugosidad rms obtenidos son relativamente bajos en relación a las longitudes de onda del intervalo espectral considerado; por el contrario, éstas son lo suficientemente lisas para ser usadas en aplicaciones optoelectrónicas.

Se sabe que el espesor de la película puede ser calculado directamente de los espectros de R , haciendo uso de la posición espectral de dos máximos consecutivos, y de los espectros mostrados, la posición de los máximos para todas las muestras es prácticamente el mismo, lo que indica que el espesor de la película de ITO no cambia después del tratamiento, pero no así su índice de refracción porque la amplitud de dichos máximos cambia; a mayor temperatura de tratamiento la amplitud es mayor, y por lo tanto el índice de refracción también lo es.

Nótese además que el borde de absorción que presentan los espectros está cerca de los 300 nm, y es en ésta región donde el vidrio absorbe fuertemente; para diferenciar cual es el efecto neto debido a la película de ITO, lo que se tiene que hacer es calcular la absorbancia del sistema película/substrato y del substrato solamente, y hacer una resta entre ambas.

La absorbancia A se calcula por medio de la relación

$$A = 100 - R - T, \quad (4.3)$$

para cada sistema, y al hacer la resta entre ambas se obtiene la absorbancia neta debida a la película. En la Figura 4.15(a) se presentan los valores de A calculados de ésta forma para todas las muestras analizadas, y la Figura 4.15(b) muestra la absorbancia debida solamente a las películas de ITO calculada por al relación $\Delta A = A_{\text{muestra}} - A_{\text{substrato}}$.

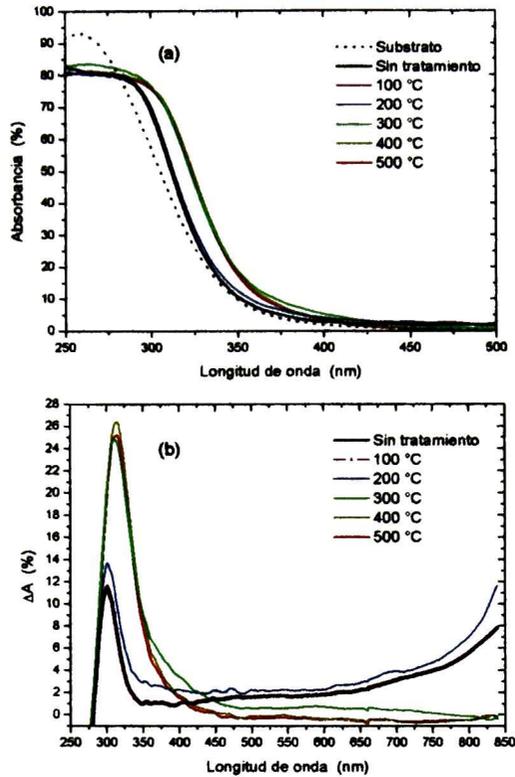


Figura 4. 15. (a) Espectros de absorbancia, (b) absorbancia neta debida a cada una de las películas de ITO.

De la Figura 4.15(a) puede apreciarse que es menos transparente el sistema película/substrato alrededor de los 300 nm para las temperaturas de tratamiento de 300, 400 y 500 °C, lo cual puede apreciarse mejor en la Figura 4.15(b); en ésta figura puede notarse además que las muestras sin tratamiento y tratadas a 100 y 200 °C presentan la “cola” de absorción por portadores libres aproximadamente en la región de los 600-840 nm, mientras que el resto de las muestras no la presentan. Este comportamiento es debido a portadores libres del ITO, y desaparece después del tratamiento térmico a 300 °C, lo cual proporciona evidencia de que disminuye la conductividad eléctrica de las películas.

Se sabe que conforme la cantidad del dopante estaño se incrementa, los estados donadores pueden combinarse (traslaparse) con la banda de conducción a una densidad crítica, n_c , la cual ha sido calculada como $3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ por Gupta et al [11]; por lo tanto, se espera que la concentración de portadores en las películas de ITO analizadas exceda éste valor, ya que las propiedades de electrones libres son exhibidas por el material cuando la densidad de electrones, desde los átomos donadores exceden este valor.

4.5. Reflectancia y Transmitancia: NIR-MIR.

En la Figura 4.16 se presentan los espectros de T y R en los intervalos espectrales 840-5000 nm y 840-25000 nm, respectivamente, para las muestras sin tratar y tratada a 300 °C. El intervalo espectral para la T llega hasta los 5000 nm porque a mayores longitudes de onda el vidrio absorbe totalmente la radiación incidente.

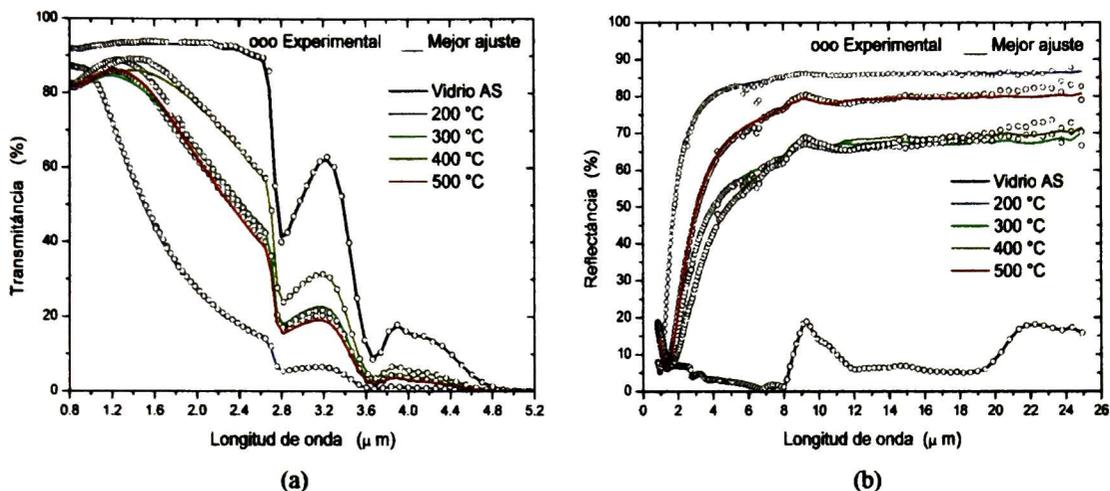


Figura 4. 16. Espectros experimentales y mejores ajustes de las muestras sin tratamiento, y tratada a 300 °C en el rango espectral IR; (a) T y (b) R .

Puede apreciarse en la Figura 4.16(a) que la T es mayor en la muestra tratada a una temperatura de 300 °C, y su correspondiente R es menor; puede también apreciarse que se tiene un corrimiento de los espectros hacia mayores longitudes de onda, y como cerca de los 1.10 y 1.20 μm para las muestras sin tratar y tratada a 300 °C, respectivamente, se tiene un aumento abrupto en la R , lo que está relacionado con la frecuencia de plasma del ITO, la que se encuentra entre los 1.00 y 1.20 μm; es decir, a mayor temperatura de tratamiento se tiene un corrimiento en la frecuencia de plasma hacia menores energías.

En la Figura 4.16(b) no se aprecian bien las características de los espectros en el intervalo espectral de 1000-2000 nm (1.0-2.0 μm), por lo que en la Figura 4.17 se muestra una ampliación de este intervalo. Nótese como el mínimo en los espectros se desplaza hacia mayores longitudes de onda con la temperatura de tratamiento; es decir, la energía asociada con la frecuencia de plasma disminuye.

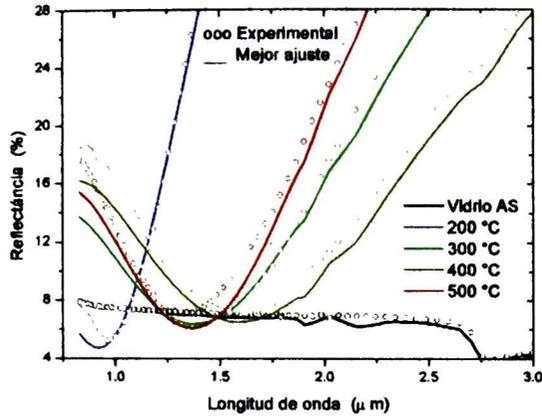


Figura 4. 17. Ampliación de los espectros de R alrededor de la región de frecuencia de plasma.

La respuesta dieléctrica de las películas de ITO para ésta región espectral se modeló con la expresión de Drude,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)} \quad (4.4)$$

donde ε_{∞} es la constante dieléctrica de alta frecuencia, ν la frecuencia de colisión y ω_p la frecuencia de plasma.

De acuerdo a la ecuación 2.13, se tiene que entre mayor es N , mayor es la frecuencia de plasma, y por consiguiente, menor es la longitud de onda de plasma. Por otra parte, N rige la reflectividad máxima alcanzada en el infrarrojo, pues ésta disminuye al disminuir N .

Puede observarse que los espectros calculados en base al modelo SCI para la región espectral UV-Vis, y en base al modelo de Lorentz-Drude para la región espectral del infrarrojo cercano y medio siguen adecuadamente a los espectros experimentales.

Existen reportes en la literatura, como por ejemplo el de J. Ederth y colaboradores [27], en el que se presentan ajustes en base a los espectros de R y T de las muestras, usando la teoría de medio efectivo como se describió en la sección 3.4.4, y considerando mecanismos de dispersión por impurezas ionizadas. Puede observarse en dicho reporte que los ajustes no son muy adecuados en la región de los 2.5 a 30 μm , y son un poco más aproximados a los experimentales en la región de los 0.25 a 2.5 μm para todas las muestras que los autores reportan.

Los ajustes que se efectuaron para los datos experimentales del presente trabajo, siguen muy bien el comportamiento de éstos en las regiones espectrales antes mencionadas, por lo que se considera que los modelos utilizados son adecuados para la descripción de la interacción de la radiación con las muestras que se tienen. Es entonces en base a los datos obtenidos por los modelos, que se calculan los demás parámetros de interés de las muestras.

En la Figura 4.18 se muestran los espectros de n y k que fueron calculados en base a los modelos utilizados en los intervalos espectrales UV-Visible y NIR-MIR, para todas las muestras analizadas. A la temperatura de tratamiento de 300 °C, el índice de refracción es mayor hasta prácticamente los 4.5 eV, lo que esta de acuerdo a lo que se comentó en base a los espectros de R , de que una mayor amplitud de las oscilaciones de interferencia es indicativo de que el índice de refracción es mayor.

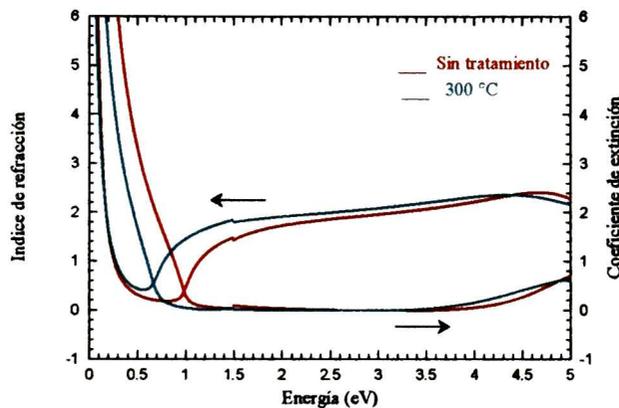


Figura 4. 18. Constantes ópticas n y k de dos muestras analizadas.

Claramente se observa en la Figura 4.18 un buen comportamiento de los espectros de n y k en los límites comunes (1.5 eV) de las dos regiones espectrales consideradas, IR y UV-Visible.

Por otra parte, en la literatura se presentan espectros calculados de n y k en el intervalo de energía 1.5 a 3.5 eV, [27], que son bastante similares a los presentados en la figura 4.18 en el correspondiente intervalo de energía, lo cual es indicativo de que el modelo que se utilizó en el presente trabajo es adecuado. El modelo reportado en [27] es el modelo de dispersión clásico, donde se incluye un término tipo Drude y un solo oscilador, y donde los espectros de n y k presentados son bastante similares a los presentados en éste trabajo, para los que se

utilizó el modelo SCI, que es una generalización del modelo reportado en [27]; esto es indicativo de que los resultados obtenidos son bastante aceptables para éste caso.

4.6. Propiedades eléctricas

La resistividad obtenida para las muestras por el método de van der Pauw como una función de la temperatura se describió en la sección 3.2.6, y los resultados obtenidos se muestran en seguida.

En la Figura 4.19 se muestran las curvas de resistividad de todas las muestras analizadas como función de la temperatura; el intervalo de temperatura fue de 25-300 K.

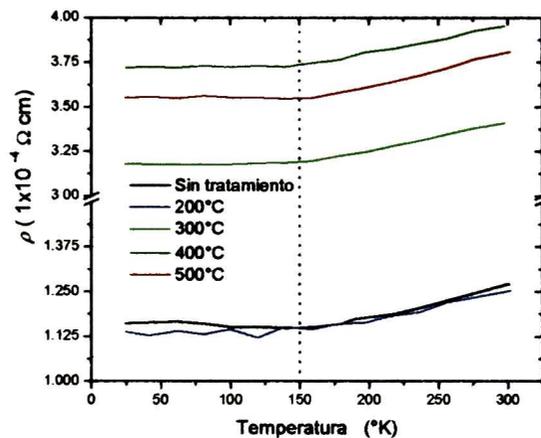


Figura 4. 19. Mediciones de la resistividad eléctrica DC en función de la temperatura, de la película sin tratamiento, y las tratadas a 200, 300, 400, y 500 °C.

En la Figura 4.19 puede apreciarse que la resistividad de las muestras está aumentando con la temperatura de tratamiento; el comportamiento es el mismo para todas las muestras, y solo se observa un desplazamiento de las curvas hacia valores mayores.

Nótese que en el intervalo de 25-150 K la resistividad se mantiene casi constante, para las muestras tratadas a 300, 400 y 500 °C, mientras que las muestras sin tratamiento y tratada 200 °C presentan un comportamiento tipo oscilatorio en éste intervalo de temperatura; éste comportamiento podría mostrar la incertidumbre de las mediciones. En el intervalo de 150-300 K la resistividad aumenta con la temperatura, y en éste caso, su dependencia es casi lineal.

El aumento de la resistividad con temperatura es propio de los metales, sin embargo, en el trabajo de J. Ederth y colaboradores [27], se reportan las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de nanopartículas de ITO, en las que se tienen tamaños de cristal de ~16 nm, hasta de ~30 nm. En dicho trabajo, la dependencia de la resistividad con la temperatura fue medida en el intervalo de $77 < T < 300$ K, y las muestras tratadas en el intervalo de temperatura $573 < T < 923$ K exhiben un comportamiento semiconductor con un coeficiente de resistividad de temperatura negativo (TCR, de sus siglas en inglés, temperature coefficient of the resistivity) ; para estas muestras, los datos fueron ajustados con un modelo de fluctuaciones de voltaje inducidas por tunelamiento, indicando que en las muestras se tienen grandes cúmulos de nanopartículas conductores separados por barreras aislantes. Se reporta también una muestra que fue tratada a 1073 K, que exhibe un comportamiento metálico y no presenta barreras aislantes; dicha muestra presenta un TCR positivo a $T > 130$ K, y negativo para $T < 130$ K. Los autores discuten que ésta muestra tiene tal comportamiento a $T > 130$ K debido a que los cúmulos conductores se han sinterizado y han formado *caminos conductores* a través de toda la muestra, lo que produce un comportamiento metálico. Se tiene además que a 130 K el TCR cambia de signo, y desafortunadamente, la temperatura mínima que se tiene son 77 K, lo que hace difícil el análisis de la resistividad a $T < 130$ K; sin embargo, se espera que a bajas temperaturas la resistividad sea dominada por dispersión de impurezas ionizadas de acuerdo al análisis óptico que los autores hacen.

Se sabe que el borde de absorción fundamental cambia hacia longitudes cortas de onda al incrementar la concentración de portadores de carga, [1] por lo que es de esperar que al aumentar la temperatura de tratamiento en las películas analizadas, la concentración de portadores disminuya, ya que la frecuencia de plasma se corre hacia longitudes de onda largas; esto da como resultado películas más resistivas.

En la Figura 4.20 se presentan los valores de la conductividad a temperatura ambiente de las diferentes muestras; σ_{DC} se determinó a partir de las mediciones por el método de van der Pauw, y σ_{IR} con la ecuación

$$\sigma_{IR} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty \omega_p^2}{\hbar \nu}, \quad (4.5)$$

a partir de los valores de ϵ_∞ , ω_p y ν obtenidos del modelo.

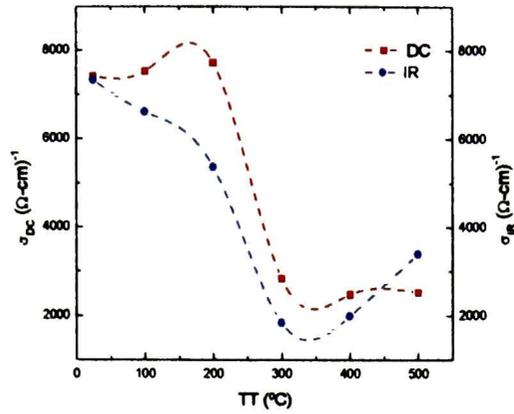


Figura 4. 20. Comparación entre la conductividad DC medida y la calculada a partir de mediciones en el IR, como función de la temperatura de tratamiento.

El valor del espesor que se obtuvo para las películas de ITO fue de 130 nm. Los valores de los parámetros de Drude obtenidos después del ajuste de los espectros experimentales de T y R por el modelo de Drude-Lorentz en el intervalo espectral NIR-MIR se muestran en la tabla 4.

Parámetro	Sin tratar	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
ϵ_{∞}	3.89	3.55	3.75	3.90	4.12
ω_p (eV)	0.99	0.99	0.67	0.58	0.70
ν (eV)	0.069	0.087	0.122	0.091	0.080

Tabla 4. 2. Valores de ϵ_{∞} , ω_p y ν obtenidos con el modelo de Drude-Lorentz para todas las muestras analizadas.

4.7. Difracción de rayos X.

En la Figura 4.21 se muestran los patrones de difracción para las muestras analizadas.

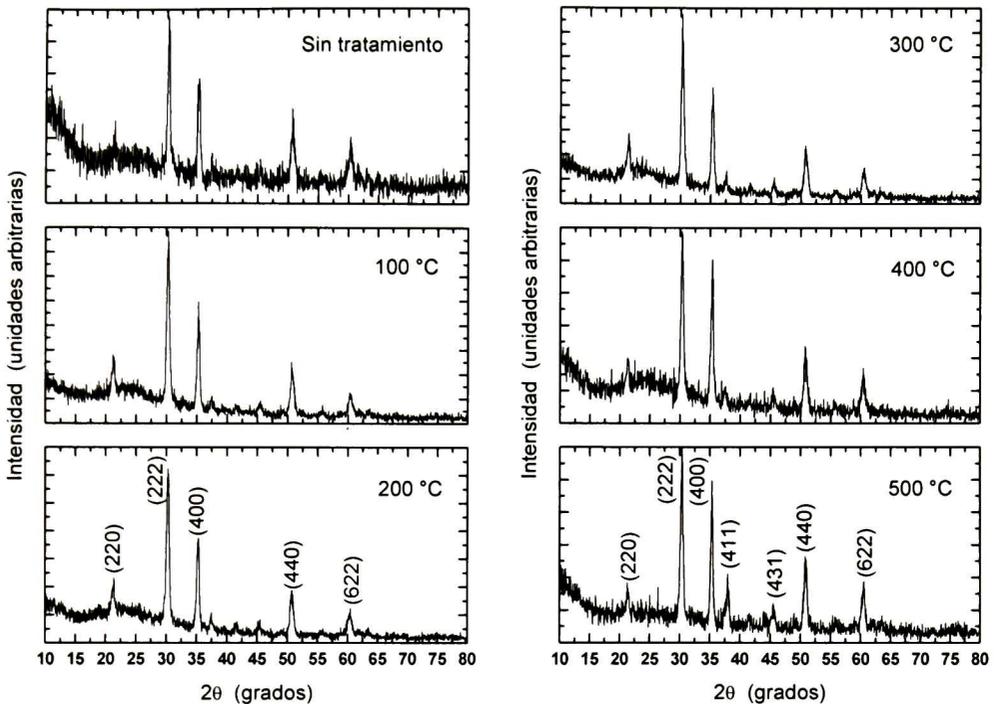


Figura 4. 21. Patrones de difracción obtenidos para las muestras.

Obsérvese que los difractogramas de la figura 4.21 no presentan grandes diferencias en cuanto a la posición de los picos se refiere. Comparando los difractogramas anteriores con el presentado en la Figura 4.22, el cual es el patrón de difracción del óxido de indio, se puede observar que la estructura cristalina de las películas es la correspondiente a dicho óxido.

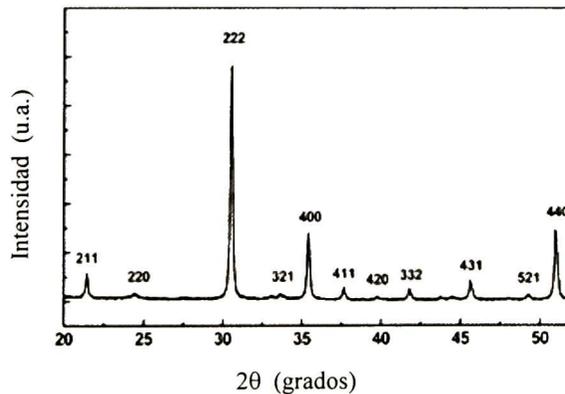


Figura 4. 22. Patrón de difracción del óxido de indio.

En la Figura 4.23 se muestran las líneas de ajuste del análisis de los difractogramas de rayos X en cuanto al tamaño de grano y esfuerzos internos. Cada línea es el ajuste de tres coordenadas ($FWHM \cdot \cos(\theta)$, $\sin(\theta)$) correspondientes a tres de los picos en las direcciones de difracción (222), (400) y (440) de cada difractograma.

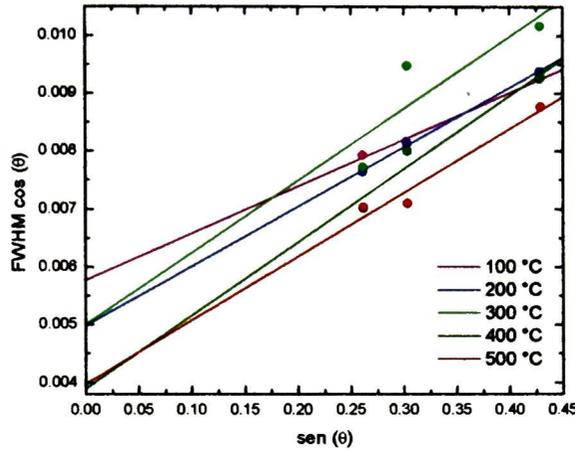


Figura 4. 23. Ajustes para calcular el tamaño de grano de las películas.

Multiplicando la ecuación 3.14 por $\cos(\theta)$ se tiene

$$FWHM \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{L} + S \sin(\theta). \quad (4.6)$$

Del intercepto con el eje de las ordenadas se obtiene L , y la pendiente corresponde a S . A partir de los ajustes presentados en la Figura 4.23, se pudo calcular el tamaño de grano de las películas y los esfuerzos internos en las mismas; los resultados son presentados en la tabla 4.3.

En la Figura 4.24 se muestran gráficamente los valores del parámetro de red de las películas, el cual fue calculado en base a las ecuaciones 3.12 y 3.13. Substituyendo la ecuación 3.13 en 3.12 y considerando $n = 1$, se tiene

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin(\theta)}. \quad (4.7)$$

Para cada muestra se consideraron los picos en los planos (222), (400) y (440), con lo que se obtuvieron tres valores de a para cada muestra y de los cuales se tomó un promedio. Los resultados son dados en la tabla 4.3.

Muestra ITO/AS (T.T)	a (Å)	L (Å)	S
Sin tratamiento	10.18214	240.3000	0.0078
100 °C	10.1851	240.3015	0.0081
200 °C	10.18248	278.4216	0.0103
300 °C	10.17302	277.8637	0.01286
400 °C	10.16613	356.4370	0.01267
500 °C	10.16049	349.2544	0.01104

Tabla 4. 3. Resultados obtenidos del análisis de los difractogramas.

La disminución del parámetro de red con la temperatura, de acuerdo a la Figura 4.24(b), está relacionado con la contribución al ensanchamiento S , pues al comparar ésta con la Figura 4.24(a) se observa que mientras mayores son los esfuerzos internos, menor es el parámetro de red. La Figura 4.24(c) muestra la variación del tamaño de grano con la temperatura, cuya variación ésta de acuerdo con la variación de los esfuerzos internos; mayores esfuerzos generan un tamaño de grano mayor.

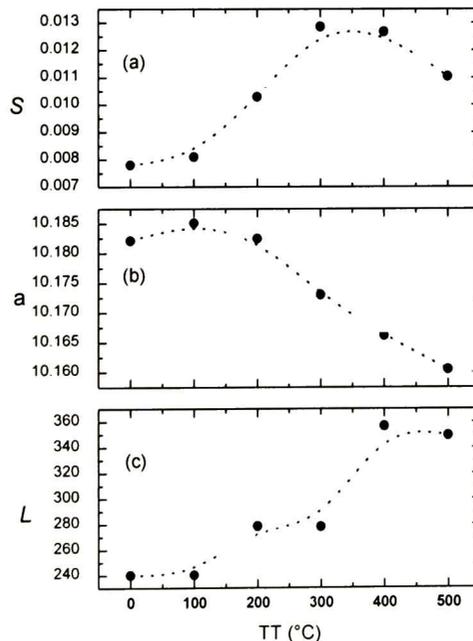


Figura 4. 24. Variación con temperatura de tratamiento de (a) esfuerzos internos, (b) parámetro de red, y (c) tamaño de grano.

En general, a partir de la Figura 4.24, se tiene que al aumentar la temperatura de tratamiento, aumentan los esfuerzos internos, el tamaño de grano, y disminuye el parámetro de red; esto puede ser intuitivo, pero además, no se tienen cambios de fase ya que los patrones de difracción no presentan cambios significativos, Figura 4.21, y tampoco se tienen cambios de espesor en las películas, como puede determinarse a priori de los espectros de R y T de la Figura 4.14.

En la Figura 4.25 se muestran gráficas de la contribución al ensanchamiento (S), la frecuencia de plasma ω_p , y la frecuencia de colisión ν como función de la temperatura de tratamiento de las muestras; en la figura, la temperatura 0 °C representa a la de la muestra sin tratamiento.

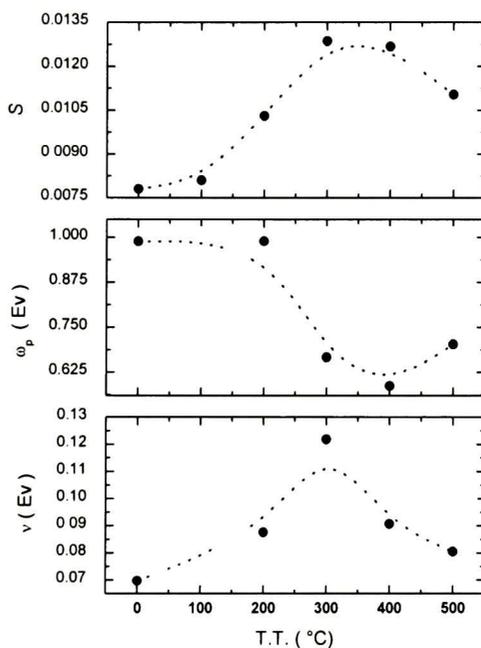


Figura 4. 25. Representación de los parámetros S , ω_p , y ν en función de la temperatura de tratamiento.

En la Figura 4.25 puede apreciarse que a la temperatura de los 300 °C es cuando los cambios son mayores; de ésta figura puede determinarse que la resistividad de las películas aumenta significativamente a los 300 °C debido a que la frecuencia de colisión es mayor, figura 4.25(c), además de que la contribución al ensanchamiento de los picos de difracción también lo es, figura 4.25(a), lo cual indica que se tienen más defectos en la red cristalina.

La Figura 4.25(b) indica que la frecuencia de plasma se corre hacia menores energías con la temperatura de tratamiento, lo cual quiere decir que el número de portadores de carga disminuye y ésto contribuye a un aumento en la resistividad de las películas.

Capítulo 5

Conclusiones

- En la región UV-Visible, el tratamiento térmico provoca un aumento en los valores de n para longitudes de onda largas. Esto va acompañado de un marcado aumento de la ventana de transparencia, eliminando la “cola” de absorción por portadores libres.
- La disminución del valor de E_g con la temperatura de tratamiento, se relaciona con la disminución de la concentración de portadores libres N debido al efecto Burstein-Moss, aunque las interacciones electrón-electrón y electrón-impureza son importantes.
- Dicha disminución de N se desprende de la disminución de ω_p con el tratamiento térmico.
- El aumento de la frecuencia de colisión con el tratamiento térmico indica un incremento en la concentración de defectos, los cuales a su vez provocan un aumento en los esfuerzos internos en los cristalitos.
- El mecanismo de conducción es de tipo metálico de acuerdo a la dependencia de la resistividad con la temperatura. Por ello la conductividad eléctrica está limitada por los defectos.
- Una vez conocidos los efectos del tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de ITO, es posible estudiar las propiedades de sistemas del tipo **aire/película₍₂₎/ITO₍₁₎/vidrio**, y que estén sujetos a tratamientos térmicos, donde las propiedades de la película (2) son desconocidas.
- Se ha obtenido la respuesta dieléctrica del ITO en un intervalo espectral amplio, IR-Visible-UV, representando apropiadamente los mecanismos de absorción en cada región espectral.

Bibliografia

- [1] H. L. Hartnagel *et al*, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Ed. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995.
- [2] John A. Woollam, W. A. McGahan and B. Johs, "Spectroscopic ellipsometry studies of indium tin oxide and other flat panel display multilayer materials", *Tin Solid Films*, 241 (1994) 44-46.
- [3] R.A. Synowicki, Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants, *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 397-398.
- [4] D. Mergel and Z. Qiao, "Dielectric modeling of optical spectra of thin $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 794-801.
- [5] Tobias Gerfin and Michael Grätzel, "Optical Properties of tin-doped indium oxide determined by spectroscopic ellipsometry", *J. Appl. Phys.* 79 (3), 1 February 1996.
- [6] N.G. Patel and B.H. Lashkari, *J. Mater. Sci.* 27, 3026 (1992).
- [7] M. Rottmann and K.-H. Heckner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28, 1448 (1995).
- [8] Tadatsugu Minami, *New n-Type Transparent Conducting Oxides*, MRS/Bulletin, August 2000.
- [9] G. D. McMeeking, *Techniques for the deposition of optimum tin-doped indium oxide films*, 2000.
- http://ppewww.ph.gla.ac.uk/~kmthiesn/areaKM2/retinal/ITO_electrical_properties.doc**
- [10] Scott H. Brewer, Stefan Franzen, "Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory", *Chemical Physics* 300 (2004) 285-293.
- [11] "Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices" Ph.D. thesis by Shabbir A Bashar, University of London Regulations for the Degrees of M.Phil. and Ph.D., October 1997.

- [12] I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows", *J. Appl. Phys.* 60(11) 1, December (1986) R123-R160.
- [13] Colleen Nehl, "Investigation of the Amorphous to Crystalline Transition in Indium Tin Oxide", Office of Science, Energy Research Undergraduate, August 2003.
<http://www.nrel.gov/docs/gen/fy01/NN0027.pdf>
- [14] Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Limited, 1991.
- [15] <http://www.delta-technologies.com/products.htm>
- [16] Manual de usuario del Sistema FilmTek™3000.
- [17] Reitz J. R., Milford F. J., Christy R. W., *Fundamentos de la teoría electromagnética*, Ed., Addison-Wesley Iberoamericana (1996).
- [18] Manual de usuario del Sistema Bruker Equinox 55.
- [19] <http://www.jawoollam.com>
- [20] Harland G. Tompkins, William A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [21] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [22] Manual de usuario del Difractometro Rigaku DMax-2100.
- [23] L. van der Pauw: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.* 13, 1-9 (1985).
- [24] K. Seeger: *Semiconductor Physics*, 5th ed., Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 40 (Springer, Berlin, Heidelberg 1991).
- [25] Emad Zawaideh (Scientific Computing Internacional), United States Patent, patent 5,999,267.
- [26] *Optical Thin Film Software: a user's guide*, Scientific Computing Internacional.
- [27] J. Ederth *et al*, "Electrical and optical properties of thin films consisting of tin-doped indium oxide nanoparticles", *Physical Review B* 68, 155410 (2003).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. CUAUHTÉMOC TREJO CRUZ TITULADA: "EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DE ITO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 18 DÍAS DEL MES DE FEBRERO DE 2005.



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000008064