

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS DE ÓXIDO DE INDIO DOPADAS CON ESTAÑO Y
TERBIO**

Tesis para optar el grado de Magíster en Física

presentada por

Carlos Enrique Torres Fernández

ASESOR

Dr. Jorge Andrés Guerra Torres

LIMA-PERÚ

2018

*El SEÑOR es bueno, un refugio seguro cuando
llegan dificultades. Él está cerca de los que confían en él*

Nahum 1:7

*Este trabajo está dedicado a mi
compañera de pacto, mi amada Elvita.*



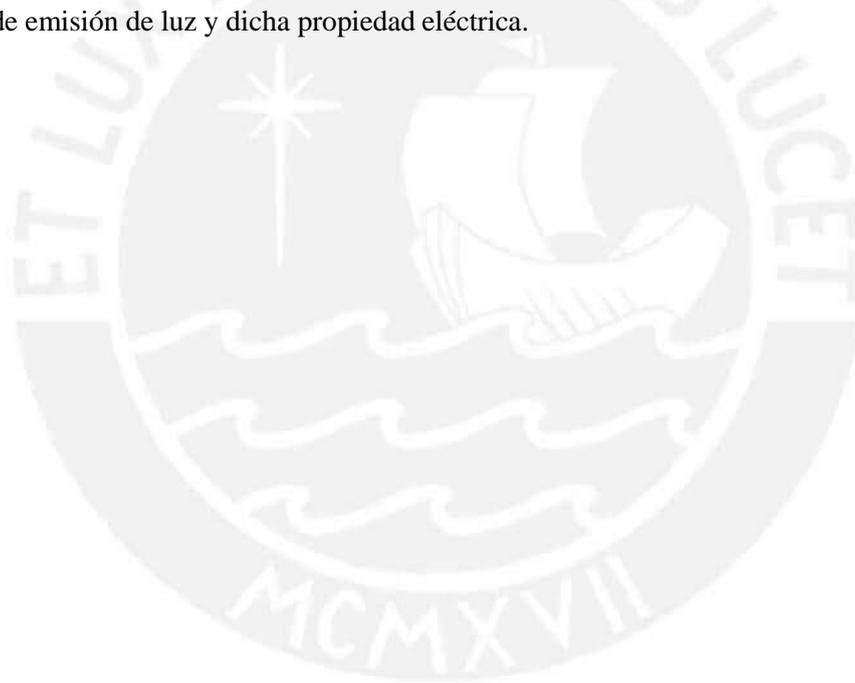
Agradecimientos

La presente tesis se encuentra enmarcada en una investigación financiada por la dirección de gestión de investigación (DGI), el programa de apoyo a la investigación de posgrado (PAIP) de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). El autor expresa su agradecimiento al director del centro de microanálisis (CAM) de la PUCP por la asistencia en el uso de equipos de laboratorio durante la realización de esta tesis y a los profesores Jorge Andrés Guerra, Roland Weingärtner, Rolf Grieseler y Amaru Töfflinger por sus acertadas discusiones y aportes. Finalmente, el autor manifiesta su gratitud a los compañeros Luis Conde, Jorge Dulanto, Paul Llontop y Luis Pretell por sus ayudas en distintas partes de esta tesis.



Resumen

El efecto del dopaje de terbio sobre las propiedades ópticas, eléctricas y luminiscentes de películas delgadas de óxido de indio dopadas con estaño fue estudiado para distintas temperaturas de recocido. Las películas fueron depositadas a través de la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia sobre sustratos de silicio y sílice fundida manteniendo una alta transmitancia en el espectro visible y una resistividad del orden de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Con el fin de inducir la activación de los iones de terbio en la matriz de óxido de indio dopado con estaño, películas delgadas con distintas concentraciones de terbio fueron calentadas previamente desde 180°C hasta 650°C en atmósfera de aire. La variación del ancho de banda en función de la concentración de terbio y la temperatura de recocido fue evaluada. La variación de la intensidad en la emisión de luz asociada a los iones de terbio en función de la concentración de terbio y la temperatura de recocido también fue registrada, exhibiendo una mayor intensidad a 550°C . La resistividad eléctrica después de cada proceso de recocido fue registrada con el fin de observar y evaluar el compromiso entre la intensidad de emisión de luz y dicha propiedad eléctrica.



Índice General

Resumen.....	4
Índice de Figuras.....	7
Índice de tablas.....	10
Capítulo 1. Introducción.....	11
Capítulo 2. Marco Teórico.....	12
2.1 Luminiscencia de tierras raras.....	12
2.1.1. Luminiscencia y procesos no radiativos.....	18
• Transferencia debido a una relajación cruzada.....	18
• Transferencia de energía por conversión ascendente (up-conversion).....	19
• Absorción de estado excitado (ESA).....	19
• Extinción por concentración (concentration quenching) debido a fluorescencia.....	19
2.2 Propiedades ópticas en semiconductores.....	20
2.2.1 Semiconductores cristalinos y amorfos.....	20
2.2.2 Absorción fundamental en semiconductores.....	24
2.3 Oxido de indio dopado con estaño (ITO).....	28
2.3.1 Estructura.....	28
2.3.2 Propiedades ópticas de In_2O_3 y ITO.....	31
2.3.3 Propiedades eléctricas.....	33
Capítulo 3. Métodos experimentales.....	35
3.1 Pulverización catódica por radio frecuencia.....	35
3.2 Caracterización óptica por Transmitancia UV-Vis.....	37
3.3 Caracterización de emisión de Luz – Fotoluminiscencia.....	39
3.4 Análisis de composición elemental SEM-EDX.....	41
3.5 Medidas de resistividad por el método de Van der Pauw.....	43
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	46
4.1 Análisis composicional.....	46
4.2 Transmitancia óptica.....	52

4.3 Fotoluminiscencia	62
4.3 Propiedades eléctricas	70
4.4.1. Correlación entre la resistividad y la composición elemental de las películas delgadas de ITO:Tb ³⁺	73
Capítulo 5. Conclusiones.....	75
Bibliografía	78



Índice de Figuras

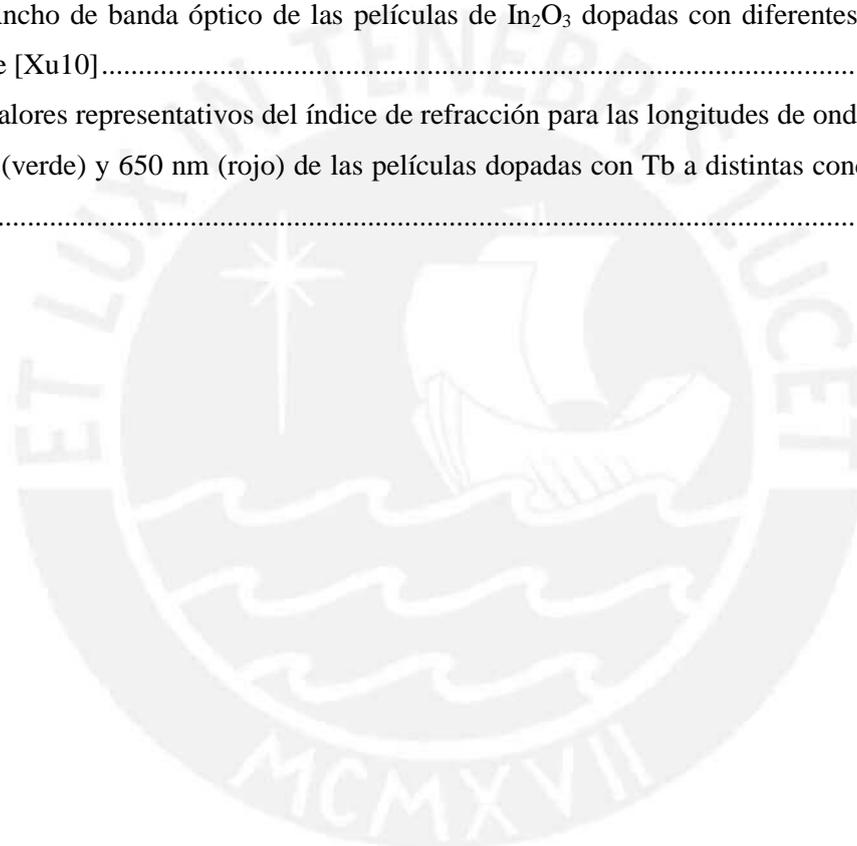
Figura 1. Función de distribución radial para los orbitales 4f, 5s y 6s calculados para el Gd^{3+} usando el método de Hartree-Fock. Este cálculo fue realizado por Freeman y Watson [Fre62]. La figura anterior muestra un esquema de los orbitales electrónicos extraídos de [Riv12]	13
Figura 2. Diagrama de niveles de energía para las tierras raras de europio (Eu^{3+}), terbio(Tb^{3+}), iterbio (Yb^{3+}) y erbio (Er^{3+}). Figura extraída de [Gue17].....	14
Figura 3. Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles de energía debido a las distintas interacciones estudiadas en los iones de Tb^{3+} [Mal03]	16
Figura 4. Mecanismos de transferencia de energía en los iones de Tb^{3+} . Figura extraída de [Gue17]	20
Figura 5. Ilustración acerca de los defectos en un material cristalino y un material amorfo [Str91]	21
Figura 6. Esquema de la densidad de estados electrónicos para un semiconductor cristalino a) y un semiconductor amorfo b). En el caso de un semiconductor amorfo, se puede apreciar tres regiones i) las bandas de valencia y de conducción que vendrían a ser los estados extendidos, ii) los estados de cola que vendrían a ser los estados localizados y iii) los estados generados por defectos electrónicos. Figura extraída de [Gue17].....	22
Figura 7. a) Distribución de las densidades de estados en las proximidades del borde de la banda para un semiconductor amorfo. El límite de movilidad separa los estados extendidos de los estados localizados. Figura extraída de [Str91]. b) Típica curva de absorción para semiconductores amorfos $Ln(\alpha)$	23
Figura 8. Estructura cristalina de In_2O_3 donde se observa los sitios que ocupan los átomos de indio y oxígeno. Figura extraída de [Nad98].....	29
Figura 9. Difractograma de películas de ITO depositadas en un ambiente de argón a distintas densidades de potencia RF mostrando una orientación preferencial en 400 para 2 W/cm ² de potencia Gráfico extraído de [Ter00]	30
Figura 10. Variación del parámetro de red con respecto a la concentración de estaño para una muestra de ITO cerámico sinterizado a 1400°C por 3 horas en una atmosfera de oxígeno. Datos extraídos de [Nad98]	31
Figura 11. a) Estructura de banda del In_2O_3 sin dopar en la vecindad del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. b) efecto del dopaje de Sn en el In_2O_3 , la banda de valencia se desplaza ligeramente hacia arriba mientras la banda de conducción se desplaza hacia abajo. El área ploma representa los niveles ocupados por los portadores de carga	32
Figura 12. Variación de la concentración de portadores de carga en función de la concentración de estaño. Extraído de [Kos75]	33

Figura 13. a) Esquema del arreglo de los magnetrones usados en la deposición de las películas delgadas de ITO dopado con Terbio. b) Foto durante la deposición de una película semiconductor usando dos magnetrones.....	36
Figura 14. Esquema del sistema óptico del espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 950 [Guía del hardware del equipo Perkin Elmer]	37
Figura 15. a) Esquema del sistema óptico dentro del espectrómetro que se encuentra integrado a un microscopio. b) Imagen del sistema óptico del espectrómetro del sistema Renishaw. 39	
Figura 16. a) Ilustración del funcionamiento de la rejilla ubicada en la parte trasera superior del espectrómetro [Ber17]. b) Imagen de la última zona óptica del espectrómetro donde se encuentra la rejilla, el prisma y los lentes descritos anteriormente.....	40
Figura 17. Señales generadas debido a la interacción entre un haz de electrones y la materia a). Espectro donde se puede observar los picos relacionados con rayos-X característicos y el fondo de rayos-X continuo relacionado a la radiación Bremsstrahlung b).....	41
Figura 18. Configuraciones para el método de Van der Pauw	43
Figura 19. Posibles formas de muestras y posicionamientos de los contactos para el método de Van der Pauw.	44
Figura 20. Variación de los elementos de In, Sn y O ₂ en función de la concentración de iones de Tb ³⁺ . Las líneas discontinuas son una referencia para la vista	47
Figura 21. Variación de diferentes ratios entre los elementos constituyentes de las películas delgadas de ITO:Tb ³⁺ en función a la concentración de Tb. Las líneas entrecortadas son solamente una guía para la vista.....	50
Figura 22. Gráfica de las ratios Sn: In y O: (Sn+In+Tb) en función de la concentración de Tb 51	
Figura 23. Espectros de transmitancia a) y gráfica de $(\alpha E)^{1/2}$ vs E b) de películas de ITO:Tb ³⁺ a diferentes concentraciones de iones de Tb ³⁺	52
Figura 24. Variación del ancho de banda óptico versus la concentración de Tb.....	53
Figura 25. a) Ajuste de los espectros de transmitancia para películas delgadas de ITO:Tb ³⁺ a distintas concentraciones de Tb. b) Variación del índice de refracción respecto a la longitud de onda para películas delgadas de ITO:Tb ³⁺ con diferentes concentraciones de Tb.....	56
Figura 26. Difractogramas correspondientes a películas delgadas de ITO puro y ITO:Tb ³⁺ preparadas por pulverización catódica de radiofrecuencia. Los difractogramas muestran el carácter cristalino en las películas de ITO sin dopar a diferencia de las películas de ITO:Tb ³⁺ que evidencian una estructura amorfa.	57
Figura 27. Variación del ancho de banda óptico a) y de la energía de Urbach b) en función de la temperatura de recocido de una película delgada de ITO:Tb ³⁺ a una concentración de 2.0 at. %	58
Figura 28. Estados de cola formados debajo del mínimo de la banda de conducción en la gráfica densidad de estados versus energía	61

Figura 29. Variación del ancho de banda (E_g) respecto a la energía de Urbach (E_u) para las películas de ITO a) e ITO:Tb ³⁺ b). Las líneas rojas son una guía de orientación.....	62
Figura 30. Espectros de luminiscencia de películas delgadas de ITO:Tb ³⁺ a dos concentraciones de iones de Tb ³⁺ (1.6 y 3.7 at. %).....	63
Figura 31. Curva que describe el comportamiento de calentamiento en función del tiempo. La temperatura de recocido alcanzado fue de 470°C y corresponde a la temperatura crítica en la que se activa los iones de Tb ³⁺	64
Figura 32. Espectro de luminiscencia normalizada para la película delgada de ITO:Tb ³⁺ a una concentración de 1.6 at. %. Se observa el desdoblamiento de los picos debido al efecto del campo cristalino producido por los iones dentro de la matriz de ITO.....	65
Figura 33. Espectros de luminiscencia de ITO:Tb ³⁺ a 1.6 at. %. La gráfica corresponde a la variación de la intensidad de fotoluminiscencia normalizada en función de la longitud de onda.	66
Figura 34. Intensidad de luminiscencia integrada y normalizada versus la temperatura de recocido de las películas delgadas de ITO:Tb ³⁺ para concentración de Tb 1.6 at. %.....	67
Figura 35. Intensidad de luminiscencia integrada y normalizada versus la temperatura de recocido de las películas delgadas de ITO:Tb ³⁺ para concentración de Tb 3.7 at. %.....	68
Figura 36. a) Intensidad de luminiscencia normalizada de películas delgadas de ITO dopadas a diferentes concentraciones de Tb, previamente calentadas a 550°C. b) Variación de la intensidad de luminiscencia integrada y normalizada en función de la concentración de Tb para las películas de ITO:Tb ³⁺	69
Figura 37. Variación de la resistividad de películas delgadas de ITO e ITO:Tb ³⁺ en función de la concentración de Tb a) y en función de diferentes temperaturas de recocido b).....	72
Figura 38. Comparación entre la variación de la resistividad de las películas delgadas de ITO:Tb ³⁺ en función de la concentración de Tb y ciertas de los elementos de ITO:Tb ³⁺	73

Índice de tablas

Tabla 1. Elementos que forman el grupo de tierras raras conocidas como lantánidos.	12
Tabla 2. Escala de desdoblamiento de los niveles de energía de las diferentes contribuciones. Extraído de [Liu99.]	18
Tabla 3. Correlación entre la estructura atómica y las propiedades electrónicas. Extraído de [Str91]	22
Tabla 4. Formula estequiométrica para las películas delgadas de ITO:Tb ³⁺ en función de la concentración de Tb.	47
Tabla 5. Radios iónicos de los elementos metálicos que conforman las películas en estudio. ..	49
Tabla 6. Ancho de banda óptico de las películas de In ₂ O ₃ dopadas con diferentes TRs. Datos extraídos de [Xu10].....	53
Tabla 7. Valores representativos del índice de refracción para las longitudes de onda de 450 nm (azul), 550 (verde) y 650 nm (rojo) de las películas dopadas con Tb a distintas concentraciones de Tb.....	58



Capítulo 1. Introducción

Los materiales hechos en base de óxidos, transparentes y conductores (ingl.: Transparent Conductive Oxides: TCOs), han recibido un gran interés en la comunidad científica debido a sus múltiples aplicaciones en la industria. Sus atributos de alta transparencia y baja resistividad los hacen apropiados para aplicaciones en celdas solares, paneles de control sensibles al tacto, sensores de gases, pantallas planas, ventanas inteligentes, entre otros. El óxido de indio dopado con estaño (ITO), sigue siendo el TCO más relevante, debido a que posee las mejores propiedades ópticas y eléctricas [Sta12] a pesar del alto costo del indio en el mercado [kra11] (el precio del indio es alrededor de 240 USD/kg, mientras que el del Aluminio es 2.24 USD/kg, y del oro es 43000 USD/Kg). En la presente tesis, películas delgadas de ITO fueron depositadas por pulverización catódica de radio frecuencia. Un grupo de muestras fueron dopadas con terbio (Tb), con el fin de introducir propiedades luminiscentes y tener un material novedoso que le permita tener un mayor rango de aplicabilidad, como por ejemplo en dispositivos electroluminiscentes. Adicionalmente, pocos artículos de investigación han reportado la fabricación de películas delgadas de ITO dopado con Tb [Sun14, Skj13], y no hay reportes que muestren emisión de luminiscencia en dichas películas. Los resultados de este trabajo; muestran la capacidad de incluir Tb en una matriz de ITO y estudiar su efecto en las propiedades ópticas y eléctricas. Respecto a las propiedades eléctricas, se mostró que las películas de ITO dopadas con bajas concentraciones de Tb, mantienen una baja resistividad en un rango similar a las películas sin Tb. La resistividad aún puede ser minimizado con tratamientos térmicos de recocido después del proceso de deposición hasta una temperatura de recocido de 270°C. Con respecto a las propiedades ópticas, se mostró que las películas de ITO:Tb³⁺ tienen una transparencia mayor que las películas de ITO sin dopar y que el ancho de banda varía linealmente con la concentración de Tb; sin embargo, la alta transparencia y la modulación del ancho de banda depende principalmente de la concentración de oxígeno y no de la concentración de Tb. Lo anterior puede ser entendido debido a la fuerte afinidad química que hay entre los átomos de oxígeno y terbio. Además, después de tratamientos térmicos de recocido, se observó la emisión de luz asociada a los iones de Tb³⁺ embebidos en la matriz, donde la máxima intensidad se da en a 548 nm (color verde), bajo la excitación de fotones en el rango UV (325 nm). Un resultado interesante es que, se observó que la emisión de luz correspondiente a diferentes transiciones electrónicas de los iones de Tb³⁺ puede ser potencialmente modulada a través de la temperatura de recocido, abriendo la posibilidad de obtener más de un color de emisión y una variación de tonalidades con una sola tierra, Tb, en la matriz de ITO.

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo, primero, se revisa los conceptos fundamentales asociados a la luminiscencia de las tierras raras, especialmente cuando la introducimos en una matriz anfitriona. Segundo, se describe los procesos no radiativos que envuelve incorporación de iones de Tb en la matriz anfitriona. Tercero, las propiedades ópticas en semiconductores tanto cristalinos y amorfos y el cálculo del coeficiente de absorción fundamental en semiconductores a fin de poder determinar el valor del ancho de banda óptico. Cuarto, se revisa las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de ITO a fin de tener antecedentes adecuados para la discusión de resultados de películas delgadas de ITO dopadas con Tb.

2.1 Luminiscencia de tierras raras

La luminiscencia de tierras raras ha sido intensamente estudiada a partir de la segunda mitad del siglo pasado debido a sus múltiples aplicaciones. Luego de que fuera posible sintetizar óxidos de tierras raras de alta pureza, se desarrollaron las primeras aplicaciones, como por ejemplo, el uso de fósforos activados con Eu^{3+} como componentes emisores de luz roja en los tubos de televisión a colores o el reemplazo de los fósforos que utilizaban las lámparas clásicas: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl}):\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ por una mezcla de tres fósforos, todos ellos activados por tierras raras [Bla93]. Para entender los procesos de luminiscencia de las tierras raras embebidos en diversos materiales, se considera algunos aspectos fundamentales referentes a estos elementos químicos. Las tierras raras comúnmente conocidas como lantánidos están formados por elementos químicos cuyos números atómicos varían desde 58 hasta 71 tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Elementos que forman el grupo de tierras raras conocidas como lantánidos.

Número atómico	Elemento	Símbolo	Configuración electrónica
58	Cerio	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$
59	Praseodimio	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$
60	Neodimio	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$
61	Prometio	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$
62	Samario	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$
63	Europio	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$
64	Gadolinio	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$
65	Terbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$
66	Disproso	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$
67	Holmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$
68	Erbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
69	Tulio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$

70	Iterbio	Yb	[Xe]4f ¹² 6s ²
71	Lutecio	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

La Tabla 1 nos muestra que los lantánidos presentan dos tipos de configuraciones electrónicas: [Xe]4fⁿ6s² y [Xe]4fⁿ⁻¹5d¹6s², donde [Xe] representa la configuración electrónica del xenón y n varía de 1 a 14. Además, se observa que en la medida que el número atómico se incrementa, son los orbitales 4f los que se van llenando con electrones conocidos como electrones de valencia. Esto implica que los electrones ópticamente activos se encuentran dentro del orbital 4f. Por otro lado, en la función de distribución radial para diversos orbitales atómicos, tal como se muestra en la Figura 1, se observa que los orbitales 5s, 5p y 6s generan un apantallamiento de los electrones de valencia 4f. Esto implica que los electrones 4f al estar profundamente embebidos en el núcleo del átomo de la tierra rara, no contribuyen a la conducción ni tampoco participan en algún enlace químico [Hua10].

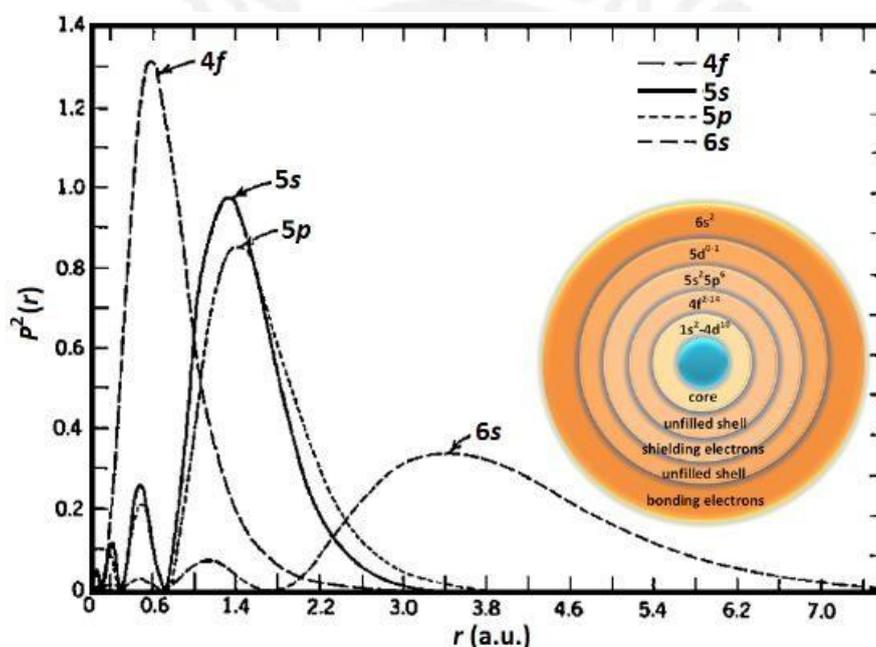


Figura 1. Función de distribución radial para los orbitales 4f, 5s y 6s calculados para el Gd³⁺ usando el método de Hartree-Fock. Este cálculo fue realizado por Freeman y Watson [Fre62]. La figura anterior muestra un esquema de los orbitales electrónicos extraídos de [Riv12]

Además, las tierras raras (TR) pueden encontrarse en los estados de oxidación (TR)²⁺, (TR)³⁺, (TR)⁴⁺. Es decir, cuando el átomo de terbio (Tb) está en el estado de oxidación (TR)²⁺, los electrones que dona interiormente pertenecen a la capa 6s y cuando está en el estado de oxidación (TR)³⁺, el electrón adicional que dona se encuentra en el orbital 5d o 4f. La tendencia de las tierras raras cuando forman complejos es de adquirir el estado (TR)³⁺ [Die68] y por lo tanto casi la mayoría de sus óxidos forman compuestos del tipo TR₂O₃ (sesquióxido). En el caso del Tb, el estado más estable de oxidación es 3+ es decir generalmente cede tres electrones, mientras que el estado de oxidación del oxígeno es 2- debido a que acepta dos electrones; de esta manera, por el

principio de conservación de cargas se concluye que dos átomos de terbio reaccionan con tres átomos de oxígeno, formando Tb_2O_3 . Sin embargo, también hay óxido de Tb que ocurre naturalmente como Tb_4O_7 y que se transforma en TbO_2 bajo una presión de oxígeno positiva [Pet08].

Cuando las TRs son introducidas dentro de una matriz cristalina o amorfa que actúa como huésped o anfitrión, los niveles electrónicos de sus electrones de valencia son casi insensibles a la influencia de los iones vecinos que provienen de la matriz. Además, las TRs generalmente se presentan como iones formando enlaces con los electrones más externos. De esta manera, cuando la matriz es excitada, los electrones pertenecientes a la capa 4f, los cuales son apantallados por los electrones más externos, pueden experimentar transiciones $4f \rightarrow 4f$ en una gran variedad de huéspedes tal como nitruro de aluminio amorfo (a-AlN), nitruro de silicio amorfo (a-SiN) entre otros [Gue15]. Estas transiciones son casi totalmente independientes del huésped debido a la pequeña diferencia en los niveles de energía perturbados como consecuencia de la interacción entre los iones de la matriz y los iones de TRs, y se presentan con picos bien definidos que caracterizan las líneas de emisión de una determinada TR. La Figura 2 muestra las diferentes líneas de emisión características para cuatro TRs.

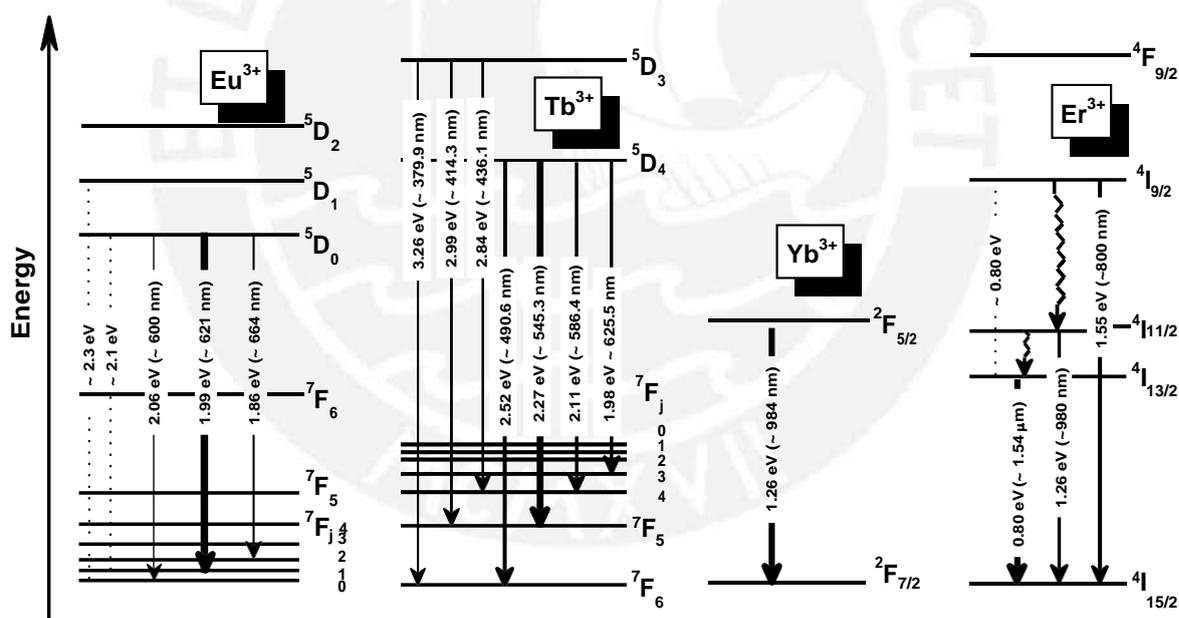


Figura 2. Diagrama de niveles de energía para las tierras raras de europio (Eu^{3+}), terbio (Tb^{3+}), iterbio (Yb^{3+}) y erbio (Er^{3+}). Figura extraída de [Gue17]

Si bien es cierto, las transiciones $4f \rightarrow 4f$ son transiciones prohibidas debido a la conservación de momento angular, generalmente conocida como la regla de selección de Laporte, estas transiciones prohibidas pueden ser parcialmente relajadas cuando los iones de TRs ocupan sitios “específicos” dentro de la matriz anfitriona. En el caso de una matriz cristalina, estos sitios “específicos” reciben el nombre de sitios de red no-centro simétricos. Para entender estos sitios

“específicos” debemos considerar que cuando el ión de TR se introduce en la matriz, está rodeada de iones vecinos formados por los átomos que conforman la matriz. Estos iones vecinos que tienen una distribución de carga generan un campo eléctrico conocido como “campo cristalino” que interactúa con el ion de TR. Este campo cristalino puede parcialmente relajar las transiciones prohibidas y su efecto será mayor cuando menor sea el grado de simetría [Jud62, Of62]. Por lo tanto, estos sitios no-centro simétricos son sitios de menor grado de simetría. En conclusión, La probabilidad de estas transiciones prohibidas depende fuertemente del medio en el que se encuentra el ión de TR.

Si bien es cierto, los niveles de energía asociados a los iones de TRs dependen débilmente de la matriz huésped, la intensidad de dichas emisiones depende fuertemente de dicha matriz [Gue15, Zan09].

Para entender este comportamiento, aproximaremos al ión de TR como si fuera un ión libre. Es decir, consideraremos el hamiltoniano del ión libre como el hamiltoniano del ión de TR que describe los niveles de energía de los electrones en el orbital incompleto 4f.

$$H_o = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1.1)$$

El primer término de H_o describe la energía cinética de los electrones, el segundo término describe la interacción atractiva entre el núcleo y los electrones y el tercer término describe la interacción repulsiva entre los electrones. Es decir, H_o describe la interacción de coulomb entre el electrón, el núcleo y los electrones que se encuentran en los orbitales más cercanos. Para resolver este tipo de problemas con más de un electrón, necesitamos considerar la aproximación del campo central, que señala que el potencial que el electrón siente puede ser modelado como una función simétrica esférica [Sla60, Har57] En esta aproximación, el electrón se mueve independientemente de los demás electrones de su capa, en un potencial repulsivo efectivo $U(r_i)$. Es decir, tenemos la siguiente ecuación:

$$H_o = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + U(r_i) \right) \quad (2.1.2)$$

Donde

$$\sum_{i=1}^N U(r_i) = \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (2.1.3)$$

El desarrollo de este hamiltoniano es posible usando el método de Hartree-Fock para N electrones. Sin embargo, las soluciones de la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano descrito anteriormente, son caracterizadas por los números cuánticos $n=4$ y $l=3$ correspondiente a los electrones de la capa 4f. Es decir, este hamiltoniano no puede describir la estructura de los iones de TRs ya que sus niveles están degenerados (ver Figura 3).

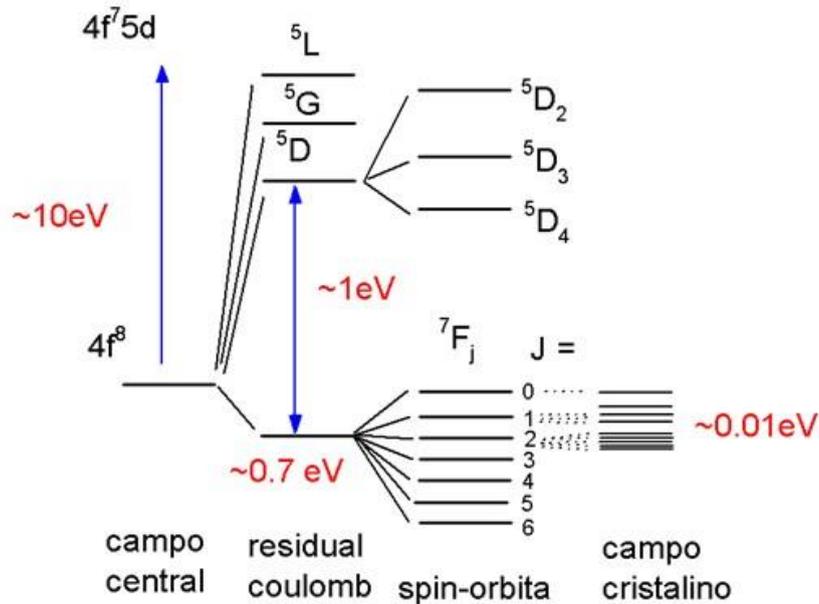


Figura 3. Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles de energía debido a las distintas interacciones estudiadas en los iones de Tb³⁺ [Mal03]

Hasta ahora, hemos considerado la interacción del electrón con todos los electrones que se encuentran en los orbitales más próximos; sin embargo, no todas las interacciones repulsivas han sido consideradas ya que

$$\sum_{i < j = N}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \neq \left\langle \sum_{i < j = N}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (2.1.4)$$

Esta interacción de coulomb residual proviene de la interacción con los electrones del orbital incompleto y es lo suficientemente pequeña como para ser tratada como una perturbación.

Por lo tanto, para romper la degeneración anterior (ver Figura 3) es necesario considerar la contribución de los electrones en los orbitales incompletos considerándolos como interacciones cuyo potencial no tiene simetría esférica y que pueden ser representados por el hamiltoniano

$$H_{e-e}$$

$$H_{e-e} = -e^2 \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (2.1.5)$$

Usando la expansión en los polinomios de Legendre y el teorema de adición armónico esférico, es posible expresar H_{e-e} en la forma de un operador tensorial [Jud97]

$$H_{e-e} = -e^2 \sum_i \sum_{j>i} \frac{r_i^k}{r^{k+1}} (u_i^{(k)} u_j^{(k)}) \langle f | C^{(k)} | f \rangle \quad (2.1.6)$$

$$H_{e-e} = e^2 \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k \quad (2.1.7)$$

Donde f_k son los operadores y F^k las integrales de Slater de la forma.

$$F^k \equiv e^2 \iint_{\substack{0 < r_i < r_j \\ r_i < r_j}} \frac{r_i^k}{r^{k+1}} R^2(r_i) R^2(r_j) dr_i dr_j \quad (2.1.8)$$

Al desarrollar esta perturbación (ecuación 2.1.5), la descripción de los estados cuánticos del átomo se lleva a través del vector momento angular total, L, y el momento spin total, S, de tal manera que los distintos estados tienen la notación ^{2s+1}L , donde L toma valores como S=0, P=1, D=2, F=3, y la energía de cada estado presenta una degeneración dada por $(2L+1)(2S+1)$.

La otra interacción que debe ser tomada en cuenta es la interacción spin-orbita, H_{s-o} , que describe la interacción que experimenta el electrón con el campo magnético que percibe.

$$H_{s-o} = \sum_i \xi_i s \cdot l_i \quad (2.1.9)$$

Donde s es el spin del electrón, l es el momento angular, ξ es una constante que depende de la posición del electrón. En esta perturbación, la descripción de los estados cuánticos es a través de $J=L+S$ debido a que ni L o S conmutan con H_{s-o} , de esta manera la nueva notación es $^{2s+1}L_J$. Es decir, en esta base, la interacción H_{s-o} tratada como una perturbación, puede romper parcialmente la degeneración de los niveles de energía en $(2J+1)$ niveles degenerados.

Hasta ahora no se ha considerado el efecto de la matriz huésped sobre los iones de TRs. Esta interacción denominada interacción del campo cristalino puede romper parcialmente la degeneración en los estados $^{2s+1}L_J$ y la intensidad de dicha interacción es fuertemente influenciada por las posiciones no centro-simétricas descritas anteriormente.

A continuación, en la Tabla 2, se presenta el orden de las energías envueltas en las distintas interacciones [Liu99]. Además, en la Figura 3, se muestra una representación esquemática del desdoblamiento de los niveles de energía en relación a las diferentes interacciones presentes en el ión de Tb³⁺.

Tabla 2. Escala de desdoblamiento de los niveles de energía de las diferentes contribuciones. Extraído de [Liu99.]

Interacción	Energía (eV)
Campo central	10
Interacción de Coulomb residual	1
Interacción spin-orbita	0.1
Interacción campo cristalino	0.001

2.1.1. Luminiscencia y procesos no radiativos

Un parámetro que caracteriza los materiales luminiscentes es el tiempo de vida media, τ . Las TRs se caracterizan por tener tiempo de vida media largo, del orden de milisegundos [Die68, Tan10]. El tiempo de vida media depende tanto de los procesos radiativos como los procesos no radiativos, una expresión apropiada para el tiempo de vida media, τ , es la siguiente[Tan10]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2.1.10)$$

Donde la componente no radiativa comprende tanto los procesos no radiativos inter-iónicos como los procesos no radiativos intra-iónicos, es decir, por medio de relajaciones multi-fonónicas.

Por otro lado, cuando la concentración del ión de TR es baja, los iones son distribuidos en distancias de separación inter-iónicas largas, previniendo interacciones entre los mismos iones. Sin embargo, cuando la concentración de dichos iones se incrementa, puede ocurrir que se formen precipitados, como por ejemplo entre los iones de TR y los átomos de oxígeno presentes en la matriz o también puede ocurrir que interaccionen dos iones debido a la reducida distancia inter-iónica. Las interacciones inter-iónicas permiten la transferencia de energía entre iones, entre las diversas transferencias de energía no radiativas, tenemos:

- **Transferencia debido a una relajación cruzada.**

Esta transferencia se da cuando un ión excitado ópticamente conocido como ión donador cede energía a otro ión conocido como ión aceptor. Esta transferencia de energía entre un ión excitado y un ión cercano, promueve al ión aceptor a un nivel de energía mayor, mientras que el ión donador pasa a un nivel de energía menor. El ión aceptor no necesariamente está en el estado fundamental, puede estar en un estado excitado (en ese caso la relajación cruzada recibe el nombre de conversión ascendente, “up conversión”). La única condición para que este mecanismo de

transferencia de energía entre iones ocurra es que ambos iones tengan dos niveles de energía con la misma diferencia de energía, es decir la transferencia de energía debe ser resonante. Cuando los iones involucrados son de diferentes especies, al ión donador se le denomina “sensibilizador” (ingl. sensitizer) mientras que al ión aceptor, se le denomina “activador” (ingl. Activator). Sin embargo, el ión donador y aceptor pueden ser de la misma especie, en ese caso se requiere que el ión tenga dos pares de niveles de energía igualmente espaciadas. Si hay una diferencia entre los niveles de energía del ión aceptor y donador, esta puede ser compensada ya sea por la absorción o emisión de fonones. Este tipo de transferencia de energía donde existe la participación de un fonón se denomina transferencia asistida por fonones. Estos mecanismos de transferencia de energía donde se requiere la emisión de fonones son procesos exotérmicos y son mucho más rápidos que los mecanismos de transferencia de energía donde se requiere la absorción de fonones [Min01]

- **Transferencia de energía por conversión ascendente (up-conversion)**

Este es un caso particular de la transferencia de energía por relajación cruzada, donde el ión donador transfiere parte o toda su energía al ión aceptor vecino, promoviendo al ión aceptor a un nivel de energía mayor y el ión donador a un nivel fundamental. Finalmente, el ión aceptor podría relajarse radiativamente o no-radiativamente a niveles menores de energía. Otra posibilidad es que el ión aceptor se relaje radiativamente al estado fundamental emitiendo fluorescencia a un nivel de energía mayor que la luz incidente inicial. Al igual que el anterior caso, cualquier diferencia de energía entre los niveles puede ser compensado por la absorción o emisión de energía.

- **Absorción de estado excitado (ESA)**

En este proceso, iones con múltiples niveles de energía pueden absorber dos o más fotones de baja energía de manera sucesiva, lo que trae como resultado, que el ión que previamente fue excitado, vuelve a absorber energía, promoviéndolo a un nivel de mayor energía. En este proceso participa un simple ión por lo que es independiente de la concentración de iones. Finalmente, estos estados excitados pueden relajarse emitiendo fotones de alta energía. [Sun15]

- **Extinción por concentración (concentration quenching) debido a fluorescencia**

En este proceso, el sensibilizador transfiere energía al activador; sin embargo, el activador no flúorese ni se relaja a través de ningún proceso no radiativo. Es decir, el activador actúa como un sumidero de energía llamado “des-activador”. Como consecuencia, hay una reducción en la eficiencia cuántica de la transición a medida que se incrementa la concentración. Este proceso puede ocurrir en combinación con los procesos mencionados anteriormente.

De lo visto anteriormente, se deduce que los mecanismos de transferencia no radiativa son variados. Guerra [Gue17] en su análisis de mecanismos de migración de energía relacionado al ión de Tb^{3+} planteó posibles mecanismos que se ilustran en la Figura 4. Por ejemplo, en la Figura 4.I se observa una posible migración de energía resonante entre los niveles ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$. En este caso la gran diferencia de energía entre ambos niveles favorece su ocurrencia debido a que disminuye la probabilidad de una emisión de multi-fonones. Otro mecanismo de migración de energía se da entre las transiciones ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ y ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$. La energía de esta transición es aproximadamente 0.72 eV (ver Figura 4. II).

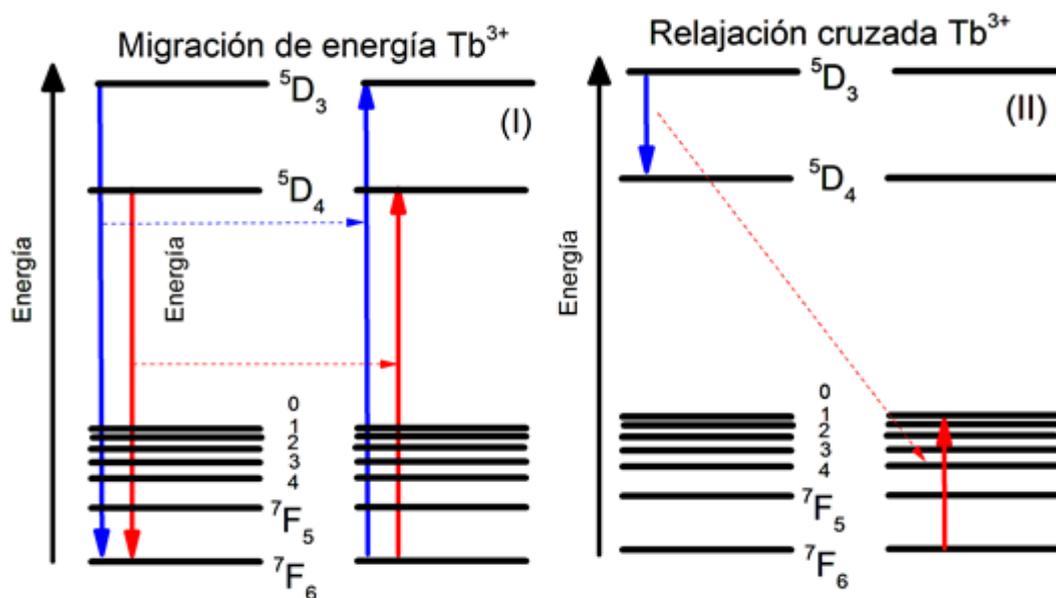


Figura 4. Mecanismos de transferencia de energía en los iones de Tb^{3+} . Figura extraída de [Gue17].

Una consecuencia de la migración de energía entre iones es el efecto de quenching por concentración que consiste en la reducción de la intensidad de la emisión de luz visible asociada a la TR debido a que la probabilidad de pérdida de energía a través de canales no radiativos aumenta [Gue17]. Es decir, cuando se reduce el espaciado inter-iónico, la energía que se transfiere entre los iones puede terminar en un canal de decaimiento no radiativo, tal como un defecto entre otros [Gue17].

2.2 Propiedades ópticas en semiconductores

2.2.1 Semiconductores cristalinos y amorfos

Para entender el origen del ancho de banda en un semiconductor, debemos tener en cuenta la clasificación dada a los semiconductores según el grado de desorden que poseen en su estructura atómica: semiconductores cristalinos y amorfos. En física de estado sólido, es más fácil estudiar los semiconductores cristalinos debido a que se le puede modelar gracias a la periodicidad de su estructura atómica. Como consecuencia de esta periodicidad, y a partir de la aproximación del

electrón libre y del teorema de Bloch, podemos describir a los portadores de carga, es decir electrones y huecos a través de funciones de onda que se extienden a través del espacio con estados cuánticos definidos por su momento. Sin embargo, la ausencia de una estructura atómica ordenada en semiconductores amorfos, exige una descripción teórica diferente que parte esencialmente del análisis de los enlaces químicos entre los átomos.

El desorden en la estructura atómica se puede deber a variaciones en las longitudes y ángulos de enlace causando la localización de los portadores de carga, así como dispersiones fuertes de estos portadores. Además, los defectos estructurales como enlaces rotos son considerados como estados electrónicos dentro del ancho de banda prohibido [Str91]. Según Street, el término “defecto” en un material cristalino puede ser referido a un átomo fuera de su lugar (vacancias), intersticios o dislocaciones (ver figura 5). Sin embargo, en un material amorfo, una manera de caracterizar en cierto grado la red aleatoria es través de la coordinación de un átomo con sus vecinos (ver Figura 5). En ese caso, un defecto sería cuando un átomo puede variar la cantidad de enlaces producto de haberse adaptado a la red aleatoria, dicho defecto recibe el nombre de defecto de coordinación.

El ancho de banda en un material amorfo puede ser descrito por el desdoblamiento del enlace en estados enlazantes y anti-enlazantes de los enlaces covalentes. En este sentido, las bandas son fuertemente influenciadas por enlaces de corto alcance y la ausencia de periodicidad es considerada una pequeña perturbación. Weaire and Thorpe describieron estos enlaces para el caso de silicio usando un hamiltoniano que solo describía enlaces de corto alcance y no de largo alcance. Sin embargo, esta descripción era aplicable tanto a silicio amorfo como cristalino y permitía deducir la separación entre las bandas de valencia y de conducción [Wea71, Tho71]

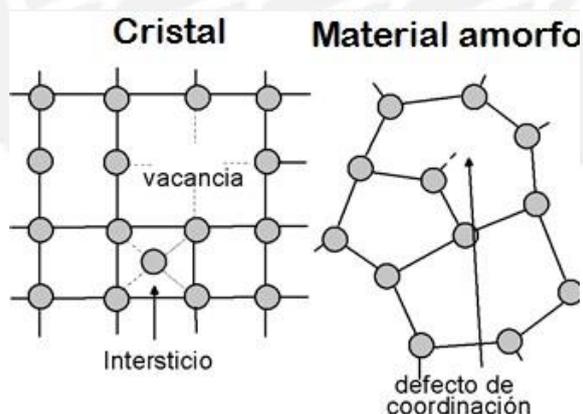


Figura 5. Ilustración acerca de los defectos en un material cristalino y un material amorfo [Str91]

En la estructura de un semiconductor amorfo se debe considerar tres características. Enlaces de corto alcance, desorden de largo alcance y los defectos de coordinación [Str91]. En el marco de enlaces de corto alcance, se puede describir tanto las estructuras electrónicas de los materiales cristalinos y amorfos. La distribución de la densidad de estados para un semiconductor amorfo

difiere de uno cristalino en ciertos aspectos: i) los bordes de banda abruptos de un cristal son reemplazados por colas que resultan en la ampliación de los estados extendidos dentro del ancho de banda prohibidas. Estas “colas” tienen su origen en las variaciones de la longitud y ángulos de enlace característicos de un desorden estructural de largo alcance [Tau87], es decir, su origen es intrínseco. Debido a que las propiedades electrónicas ocurren en los bordes de las bandas, la presencia de estas colas afecta notoriamente las propiedades electrónicas de los materiales amorfos (ver Tabla 3).

Tabla 3. Correlación entre la estructura atómica y las propiedades electrónicas. Extraído de [Str91]

Estructura	Propiedades electrónicas
Desorden en los enlaces	Colas de banda, localización, dispersión
Defectos estructurales	Estados electrónicos en el ancho de banda prohibido
Configuraciones de enlace alternativos	Estados metaestables inducidos electrónicamente

Los estados electrónicos ubicados dentro del ancho de banda prohibida tienen su origen en las desviaciones de la red ideal, tal como los defectos de coordinación, impurezas o enlaces incompletos (ingl. dangling bonds). Son estos defectos lo que determinan las propiedades electrónicas ya que pueden actuar como trampas y ser lugares de recombinación.

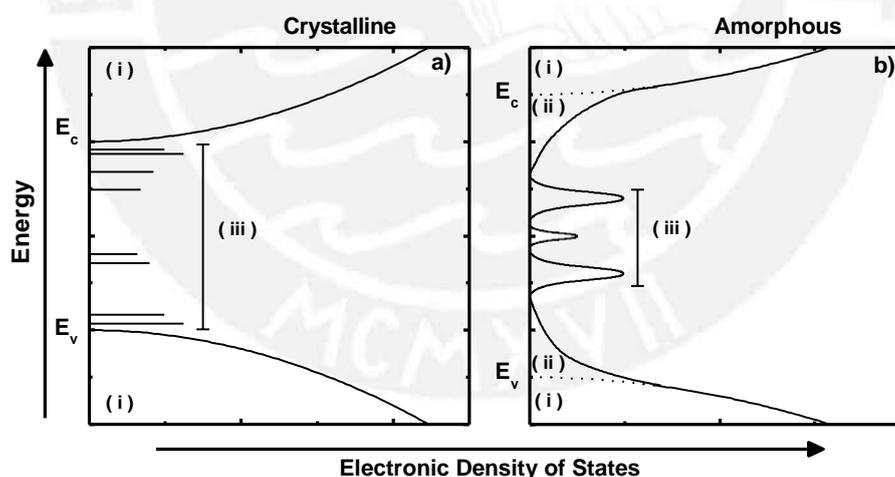


Figura 6. Esquema de la densidad de estados electrónicos para un semiconductor cristalino a) y un semiconductor amorfo b). En el caso de un semiconductor amorfo, se puede apreciar tres regiones i) las bandas de valencia y de conducción que vendrían a ser los estados extendidos, ii) los estados de cola que vendrían a ser los estados localizados y iii) los estados generados por defectos electrónicos. Figura extraída de [Gue17]

En resumen, los semiconductores amorfos tienen estados electrónicos localizados y extendidos. Los estados extendidos caen profundamente dentro de las bandas, mientras que los estados localizados originan las colas de bandas en la densidad de estados (DOS) (ver Figura 7.a). Las

bandas de energía son también caracterizadas por la presencia de un borde que separa los estados extendidos de los estados de cola, este borde es llamado “borde de movilidad”.

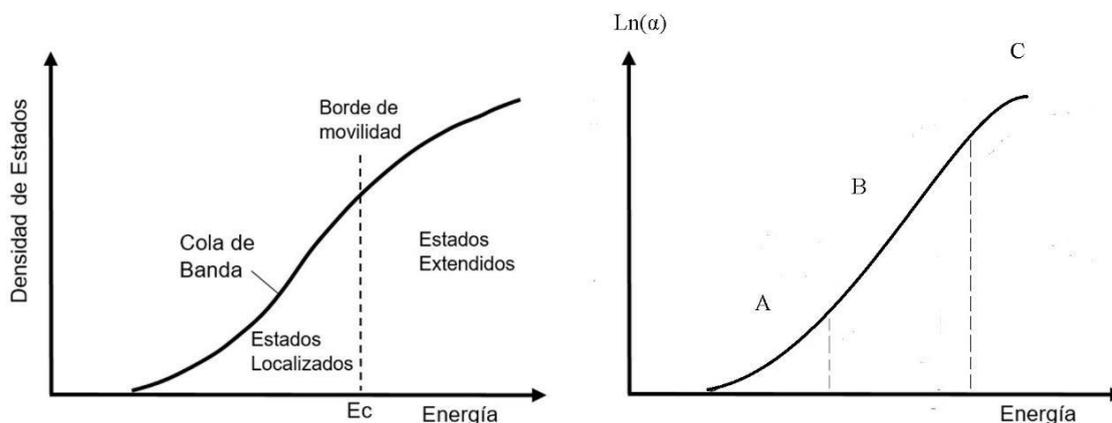


Figura 7. a) Distribución de las densidades de estados en las proximidades del borde de la banda para un semiconductor amorfo. El límite de movilidad separa los estados extendidos de los estados localizados. Figura extraída de [Str91]. b) Típica curva de absorción para semiconductores amorfos $\text{Ln}(\alpha)$

Por otro lado, el coeficiente de absorción para semiconductores amorfos es descrito usualmente por la gráfica $\log(\alpha)$ vs energía del fotón (ver figura 7.b). En esta gráfica se distinguen tres regiones. En la región A, se observa una absorción fuerte que está relacionada con transiciones entre estados extendidos, es decir, transiciones electrónicas de banda a banda. En la región B, la absorción observada está relacionada con las colas de bandas y por lo tanto con transiciones entre estados de cola y estados extendidos y en la región C, la absorción observada lleva información de las transiciones entre los defectos y estados extendidos.

Se puede demostrar que la forma de la curva que describe el comportamiento de la distribución de la densidad de estados en función de la energía del fotón es similar a la curva que describe el coeficiente de absorción en dependencia de la energía de los fotones.

Respecto a la absorción en la región B denominada la absorción de Urbach, el coeficiente de absorción decae exponencialmente con la energía según la ecuación 2.2.1. Una característica de esta región es que la energía de los fotones absorbida es un poco menor que la energía del ancho de banda. Esta cola exponencial es conocida como borde de Urbach debido a que fue observado por Urbach en cristales de haluro alcalino en 1953 [Urb53]. Debido a que este comportamiento es encontrado en todos los semiconductores amorfos, el borde de Urbach fue relacionado con semiconductores amorfos. Sin embargo, este comportamiento exponencial también ha sido observado en semiconductores cristalinos y está asociado al desorden inducido térmicamente.

$$\alpha = \alpha_0 e^{\beta(\hbar\omega - E_0)} \quad (2.2.1)$$

Donde β es la inversa de la energía de Urbach cuyos valores varían de 10 meV a 200 meV, α_0 y E_0 describen la coordenada del foco de Urbach [Cod81]. Debido a la presencia de los estados tipo cola, la definición del ancho de banda para semiconductores cristalinos no es aplicable para semiconductores amorfos. Sin embargo, se pueden hacer ciertas modificaciones al cálculo del coeficiente de absorción de semiconductores cristalinos para adaptarlo al caso de semiconductores amorfos. Por ejemplo, en vez de describir el coeficiente de absorción en términos del vector de onda, se usa la densidad de estados electrónicos, donde se asume que la forma de dichas densidades de estados corresponde al modelo de Tauc [Tau68]. Esto es debido a que, en un semiconductor amorfo, la falta de simetría traslacional, no permite aplicar el teorema de Bloch, teniendo como consecuencia, que la definición del vector de red recíproco no sea aplicable para describir la conservación de momento.

De esta manera, se obtiene el ancho de banda de Tauc y la pendiente de Tauc que se determina de la pendiente de la gráfica $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ en función de la energía del fotón $\hbar\omega$ [Tes95]. La pendiente de Tauc es usada para evaluar el ancho de banda de un semiconductor amorfo,

2.2.2 Absorción fundamental en semiconductores

El ancho de banda de un semiconductor cristalino se halla a través del cálculo de su coeficiente de absorción, α . Por lo tanto, en esta parte se presenta de manera general la derivación de dicho coeficiente α [Yu04, Mor99].

Para la descripción de la interacción luz-materia, se utiliza una aproximación semiclásica que consiste en considerar el campo electromagnético externo (fotones) de una manera clásica, es decir, descrito por el vector potencial, $\mathbf{A}(r,t)$, y que interactúa con los electrones en la banda de valencia y conducción descritos por los electrones de Bloch [Yu04]. El hamiltoniano perturbado por el fotón en el gauge de coulomb viene dado por

$$H = \frac{1}{2m}[\mathbf{p} + e\mathbf{A}]^2 + V(r) \quad (2.2.2)$$

Donde \mathbf{p} es el momento del electrón libre, $V(r)$ es el potencial periódico del semiconductor cristalino. Desarrollando la expresión anterior y teniendo en cuenta que \mathbf{p} y \mathbf{A} son operadores cuánticos llegamos a la siguiente expresión

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.2.3)$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (2.2.4)$$

Donde el término H_0 describe el hamiltoniano de un electrón no perturbado y el otro término describe la perturbación del campo electromagnético debido a la interacción entre la radiación y los electrones de Bloch.

Asumimos que \mathbf{A} es lo suficientemente débil tal que podemos aplicar la teoría de perturbación dependiente del tiempo de tal manera que podemos calcular la probabilidad de transición entre las bandas de valencia y de conducción P_{cv} . Es decir, considerando las siguientes expresiones.

$$\mathbf{A}(r, t) = \frac{E}{2\hat{q}} \{e^{i(q.r - \omega t)} + e^{-i(q.r - \omega t)}\} \quad (2.2.5)$$

$$|v\rangle = u_{c,k_c}(r) e^{ik_c.r} \quad (2.2.6)$$

$$|c\rangle = u_{c,k_v}(r) e^{ik_v.r} \quad (2.2.7)$$

Donde, el vector \mathbf{A} es el vector potencial modelado como una onda plana y $|v\rangle$, $|c\rangle$ son los estados de Bloch para el electrón en la banda de valencia y de conducción respectivamente.

P_{cv} se puede expresar de la siguiente manera. Detalles de la derivación pueden ser encontrados en Cohen, Yu Cardona [Coh77, Yu04].

$$P_{cv} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' H_{cv} e^{\frac{i(E_c - E_v)t'}{\hbar}} \right|^2 \quad (2.2.8)$$

Donde H_{cv} , es el elemento de Matriz de la perturbación producida por la interacción entre la radiación y los estados de Bloch estacionarios de la banda de valencia y la banda de conducción, es decir:

$$H_{cv} = \langle c | \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | v \rangle \quad (2.2.9)$$

Luego de considerar la aproximación del dipolo eléctrico, obtenemos la expresión final para la probabilidad de transición.

$$P_{cv} = \frac{2\pi t}{\hbar} \left(\frac{E_0 e}{\omega \hbar} \right)^2 \sum_{k_c k_v} |M_{cv}| \{ \delta(E_{cv} - \hbar\omega) - \delta(E_{cv} + \hbar\omega) \} \delta_{k_v k_c} \quad (2.2.10)$$

La tasa de transición por unidad de volumen R_{cv} está definido por la derivada de la probabilidad de transición, es decir $R_{cv} = \frac{d p_{cv}}{dt}$, de tal manera que:

$$R_{cv} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{E_0 e}{2m} \right)^2 \sum_{k_c k_v} |M_{cv}| \{ \delta^2(E_{cv} - \hbar\omega) - \delta(E_{cv} + \hbar\omega) \} \delta_{k_v k_c} \quad (2.2.11)$$

Esta ecuación, es la aplicación de la regla de oro de Fermi para los electrones de Bloch para transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y conducción.

Debido a la interacción del campo electromagnético con la materia, la energía de los fotones es absorbida por los electrones que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. La ley de conservación de la energía, exige que la tasa de densidad de energía que pierde la onda electromagnética, W_R , debe ser igual a la tasa de densidad de energía que absorbe el material W_M .

W_R puede ser expresado como $W = -\frac{d\langle U \rangle}{dt}$, donde $\langle U \rangle$ es la densidad de energía de la onda electromagnética. Por otro lado, la intensidad luminosa de la radiación también puede ser definida en términos de dicha densidad de energía, $I = \frac{c\langle U \rangle}{n}$, donde n es el índice de la refracción del medio donde viaja la onda electromagnética. Dicha intensidad también puede ser escrita en términos del coeficiente de absorción mediante la ley de Lambert-Beer, $I = I_0 e^{-\alpha x}$, donde α es el coeficiente de absorción. De estas relaciones obtenemos la expresión $W_R = \alpha I$. Considerando que la intensidad de radiación en términos de la amplitud del campo eléctrico es $I = \frac{c n \epsilon_0}{2} |E|^2$.
Tenemos una expresión final para la tasa de densidad de energía que pierde la onda electromagnética W_R en relación con el coeficiente de absorción del material.

$$W_R = \frac{c n \epsilon_0}{2} |E|^2 \alpha \quad (2.2.12)$$

Respecto a la tasa de densidad de energía que absorbe el material, W_M , ésta puede ser escrita en términos de la tasa de transferencia electrónica entre los electrones de la banda de valencia y la banda de conducción R_{cv} , $W_R = \hbar\omega R_{cv}$. De la ecuación 2.2.11, tenemos una expresión final para la tasa de densidad de energía que absorbe el material W_M

$$W_R = \hbar\omega \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{E_0 e}{2m} \right)^2 \sum_{k_c k_v} |M_{cv}|^2 \{ \delta(E_{cv} - \hbar\omega) - \delta(E_{cv} + \hbar\omega) \} \delta_{k_v k_c} \quad (2.2.13)$$

De las expresiones anteriores tenemos el coeficiente de absorción α

$$\alpha = \frac{\hbar}{4\pi\epsilon_0 n c} \left(\frac{2\pi e^2}{m} \right) \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{k_c k_v} |M_{cv}|^2 \{ \delta(E_{cv} - \hbar\omega) - \delta(E_{cv} + \hbar\omega) \} \delta_{k_v + q + k, k_{\Omega}} \quad (2.2.14)$$

La conservación de la energía y del momento en la transición del electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción es garantizada por las funciones delta de Dirac y delta de Kronecker, respectivamente. Las transiciones entre ambas bandas pueden ser clasificadas en dos tipos: transiciones directas e indirectas. En las transiciones directas, solo participan dos partículas, el electrón y el fotón. Las leyes de conservación de momento y energía son las siguientes.

$$E_c(k_c) = E_v(k_v) + \hbar\omega \quad (2.2.15)$$

$$\hbar k_c = \hbar k_v + \hbar k_f \quad (2.2.16)$$

Sin embargo, los fotones tienen momento muy pequeño y por eso se puede despreciar en las transiciones directas, teniendo como resultado que el electrón conserve el mismo vector de onda: $k = k_v = k_c$.

En las transiciones indirectas, donde participan tres partículas, el electrón, fotón y fonón, las leyes de conservación de momento y energía son las siguientes:

$$E_c(k_c) = E_v(k_v) + \hbar\omega + \hbar\omega_{fon} \quad (2.2.17)$$

$$\hbar k_c = \hbar k_v + \hbar k_f + \hbar k_{fon} \quad (2.2.18)$$

Se observa que, el vector de onda k del electrón cambia y el fonón aporta el momento necesario para que se conserve la cantidad de momento.

Debido a que las transiciones indirectas, son procesos donde intervienen tres partículas, la probabilidad es menor, es decir las transiciones directas son más probables que las transiciones indirectas dependiendo de la posición de las bandas (materiales directos)

Para calcular el coeficiente de absorción de un semiconductor directo vamos a realizar las siguientes consideraciones:

1. Considerando que la suma sobre los vectores de onda, k , pueden expresarse como una suma sobre la densidad de estados, es decir.

$$\sum_k = \sum_E \rightarrow \int D(E) dE \quad (2.2.19)$$

2. Considerando la aproximación del electrón libre, donde se desprecia la interacción entre el electrón y los iones de la red, podemos expresar las bandas de valencia y conducción de la siguiente manera.

$$E_v = E_v(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.2.20)$$

$$E_c = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.2.21)$$

En el caso de las transiciones directas, $k_v = k_c$, $E_c(0) - E_v(0) = E_g$.

Donde $E_c(0)$ es el mínimo valor de energía en la banda de conducción que corresponde a $k=0$ y $E_v(0)$ es el máximo valor de energía en la banda de valencia que corresponde a $k=0$

3. Considerando la densidad de estados combinados $D_{cv}(E_{cv})$ tal que

$$E_{cv} = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (2.2.22)$$

$$D_{cv} = \frac{\sqrt{2}\mu^3}{\pi^2 \hbar^3} (E_{cv} - E_g)^{1/2} \quad (2.2.23)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, la ecuación 2.2.14 puede ser escrita de la siguiente manera

$$\alpha_{dir} = \frac{\alpha_0}{\hbar\omega} \int_{E_{cv}(0)}^{\infty} D_{cv} E_{cv} \delta(E_{cv} - \hbar\omega) dE_{cv} \quad (2.2.24)$$

Desarrollando la integral [2.2.24] tenemos la expresión para el coeficiente de absorción en semiconductores directos

$$\alpha_{dir} = \frac{\sqrt{2}\mu^3}{4\pi\epsilon_0 n c \hbar^2} |M_{cv}|^2 \frac{(E_{cv} - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (2.2.25)$$

2.3 Oxido de indio dopado con estaño (ITO)

2.3.1 Estructura

Las propiedades físicas notables del ITO provienen de su composición y estructura. Debido a esto, revisaremos la estructura del In_2O_3 puro. El In_2O_3 puede adquirir la estructura bixbyite (conocida como estructura sesquióxido de tierra rara tipo-c) [Nad98]. Dicha estructura cristalina del In_2O_3 se muestra en la fig. 8. En dicha estructura se observa dos cubos distorsionados que comparten un átomo de oxígeno (anión). Los átomos de indio (catión) están localizados en dos posiciones no equivalentes dentro de dichos cubos, mientras que los aniones se encuentran en los vértices de estos cubos distorsionados. El catión que ocupa el sitio b, tiene dos vacancias de oxígeno en dos vértices opuestos, mientras que el catión que ocupa el sitio d, tiene dos vacancias de oxígeno a lo largo de la diagonal de una cara. Estas vacancias estructurales de oxígeno están ubicadas a lo largo de los 4 ejes $\langle 111 \rangle$. La celda unitaria convencional está formada por 16

unidades de In_2O_3 , de los 32 átomos de indio, 8 iones de In^{3+} están en el sitio b mientras que los 24 iones faltantes están en el sitio d. [Nad98]

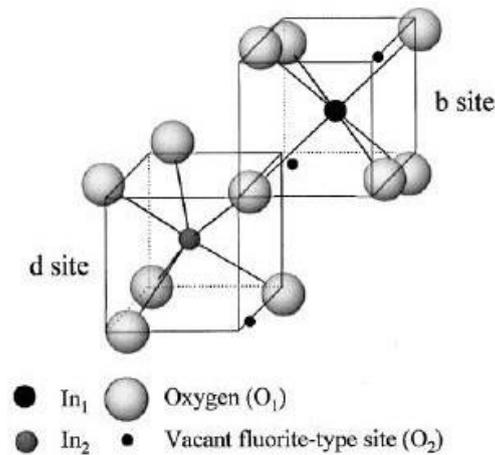


Figura 8. Estructura cristalina de In_2O_3 donde se observa los sitios que ocupan los átomos de indio y oxígeno. Figura extraída de [Nad98].

Debido a las vacancias estructurales mencionadas anteriormente, las películas delgadas de In_2O_3 generalmente carecen de estequiometría. Estas vacancias originan niveles de energía permitidos dentro de la banda prohibida ubicadas debajo del mínimo de la banda de conducción. Cuando las concentraciones de estas vacancias estructurales son altas, estos niveles de energía permitidos pueden degenerarse [Wei62]. La representación de estos óxidos con vacancias estructurales variables es $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$. Estas vacancias estructurales realizan el papel de donadores ionizados dos veces, es decir contribuyen con dos electrones a la banda de conducción.

Al analizar los efectos que produce dopar el In_2O_3 con estaño, es importante considerar los estados de oxidación del estaño (+2 y +4) que nos permitirá comprender los complejos que pueda formar con los átomos vecinos. De esta manera, cuando se dopa el In_2O_3 con estaño, pueden ocurrir varios eventos. Primero, el Sn^{4+} puede ocupar los sitios de átomo de indio tanto en el sitio b o d. Aunque algunos estudios teóricos demuestran que la ocupación más favorable es el sitio d [Gon04]. Otros estudios indican que la ocupación más favorable dependerá de la manera como se llega a formar los defectos estructurales, tales como $\text{Sn}_1\text{In}_{15}\text{O}_{24}$, $\text{Sn}_2\text{In}_{30}\text{O}_{49}$ entre otros [Ine07]. Debido a la diferencia de cargas electrónicas ($\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{In}^{3+}$) esta sustitución contribuye a la concentración de portadores en la banda de conducción.

Por otro lado, el estaño puede formar un enlace intersticial con el oxígeno presente en la estructura. Si consideramos que el estaño tiene estado de oxidación 2+ y 4+, entonces puede formar complejos ya sea SnO (+2) o SnO_2 (+4). Estos complejos son defectos que afectan directamente las propiedades electrónicas del ITO. Mientras que SnO puede liberar un hueco comportándose como una “trampa electrónica” y reduciendo la concentración de portadores de carga, el SnO_2 actúa como un donador tipo n que aporta electrones a la banda de conducción.

Además, los iones Sn^{4+} pueden actuar como centros de dispersión para los electrones dentro de la red. Se ha sugerido que la composición estructural del ITO sea representada por $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-2x}$.

Como se mencionó anteriormente, las técnicas de deposición y las condiciones de preparación influyen en la estructura de las películas de ITO, pudiendo ser amorfas o cristalinas. En el caso de estructuras cristalinas, estas están caracterizadas por diferentes orientaciones preferenciales [Vas90]. Por ejemplo, en el caso de películas cristalinas de ITO preparadas por la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia, se observó que en la medida que se incrementa la densidad de potencia de RF, hay un cambio en la orientación preferencial de (222) a (400) tal como se muestra en la Figura 9 [Ter00].

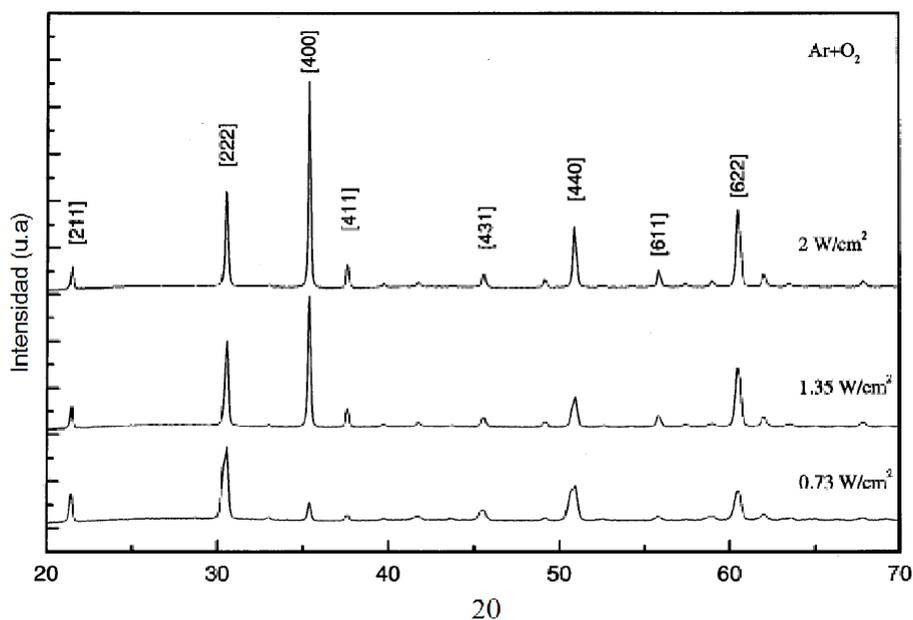


Figura 9. Difractograma de películas de ITO depositadas en un ambiente de argón a distintas densidades de potencia RF mostrando una orientación preferencial en 400 para 2 W/cm² de potencia. Gráfico extraído de [Ter00]

Además, el crecimiento de películas cristalinas de ITO depende de la concentración de oxígeno. Cuando las películas contienen suficiente oxígeno como para mantener la relación estequiométrica del In_2O_3 , el crecimiento del cristal es preferiblemente en (222) y se estabiliza cuando se incrementa la temperatura. De lo contrario, cuando la relación en la composición elemental se aleja de la estequiometría del In_2O_3 , el crecimiento del cristal es más rápido con una orientación en (100) [Ter00]

El límite de solubilidad es un parámetro que se debe considerar al dopar In_2O_3 con estaño ya que su comportamiento difiere de lo predicho por la ley de Vegard. Esta predice un crecimiento lineal en el parámetro de red en la medida que la concentración de estaño aumenta. Según la Figura 10, se observa que el parámetro de red aumenta conforme aumenta la concentración de estaño hasta

un valor crítico de 5 a 6 at. %. Luego el parámetro de red se mantiene constante. La explicación a este fenómeno reside en que el exceso de estaño introducido pasa a formar la fase de $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. Esta fue detectada por Difracción de rayos X en [Nad98]. Estos resultados verifican que la solubilidad del estaño en el ITO es cercana a 6 at. %. [Nad98]

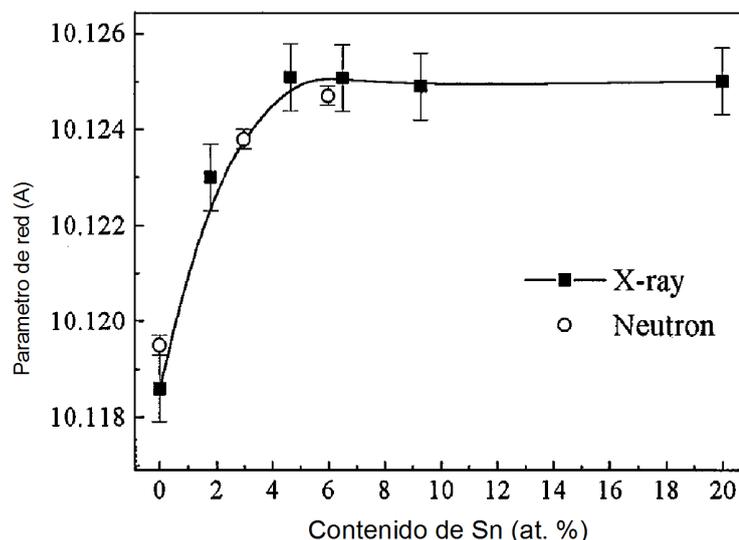


Figura 10. Variación del parámetro de red con respecto a la concentración de estaño para una muestra de ITO cerámico sinterizado a 1400°C por 3 horas en una atmósfera de oxígeno. Datos extraídos de [Nad98]

2.3.2 Propiedades ópticas de In_2O_3 y ITO

El ancho de banda del In_2O_3 ha sido medido a través de diferentes técnicas. Weiher a través de medidas de transmitancia encontró que el ancho de banda directo del In_2O_3 es de 3.75 eV; además, observó el comienzo de una absorción óptica débil en 2.2 eV asignada a una transición indirecta asistida por fonones de 0.069 eV [Wei66, Pip09]. Sin embargo, esta transición indirecta no ha sido confirmada por cálculos teóricos ab initio de la estructura de banda [Er07, Fuc08]. En resumen, el ancho de banda del In_2O_3 ha sido generalmente aceptado como 3.75 eV y corresponde al comienzo de una absorción óptica fuerte [Ham84, Pip09, Bie15].

En la medida que el In_2O_3 es dopado con estaño, su resistividad disminuye, aumentando su conductividad. Para entender estos cambios en la conductividad debido al dopaje con estaño, Hamberg consideró la aproximación del electrón libre para modelar las bandas de valencia y de conducción en la vecindad de los límites de movilidad de las bandas [Ham84]

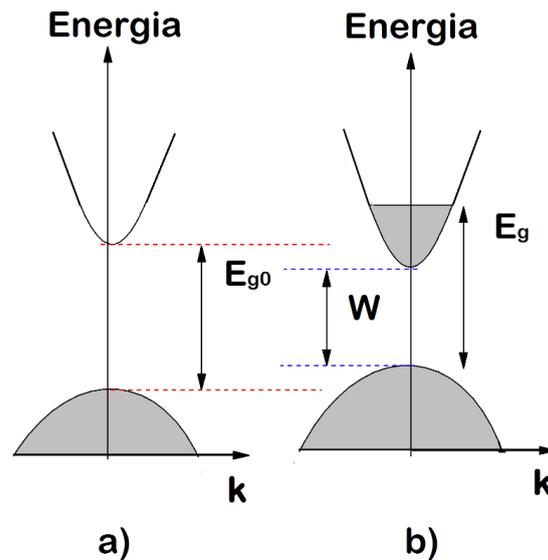


Figura 11. a) Estructura de banda del In_2O_3 sin dopar en la vecindad del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. b) efecto del dopaje de Sn en el In_2O_3 , la banda de valencia se desplaza ligeramente hacia arriba mientras la banda de conducción se desplaza hacia abajo. El área ploma representa los niveles ocupados por los portadores de carga

Según el modelo anterior, cuando el In_2O_3 se dopa con estaño, se introducen niveles de energía permitidos dentro de la banda prohibida, es decir se forman estados donadores debajo de la banda de conducción que no llegan a afectar el ancho de banda del In_2O_3 . En la medida que se aumenta el nivel del dopante, estos estados se unen a la banda de conducción. Teniendo en cuenta que la concentración de dopaje es del orden de 10^{15} hasta 10^{18} átomos/ cm^3 menor a la densidad del número de átomos del semiconductor (10^{22} átomos/ cm^3). Cuando la concentración del dopante aumenta demasiado (10^{20} átomos/ cm^3) el nivel de energía permitido se extiende y se degenera a una banda permitida que empieza a superponerse con la banda de conducción. De esta manera, el ancho de banda se reduce, cambiando las propiedades ópticas y eléctricas del semiconductor el cual recibe el nombre de semiconductor degenerado. Dicho semiconductor degenerado tiene propiedades eléctricas similares a la de un metal [Col02].

En resumen, el incremento en la concentración de portadores de carga produce dos efectos: i) el desplazamiento del nivel de Fermi a un mayor nivel de energía que lo lleva a estar dentro de la banda de conducción, este efecto es conocido como desplazamiento Burstein-Moss [Bur54, Mos54]. Cuando la energía del nivel de Fermi incrementa, los estados disponibles en el borde de la banda de conducción son llenados, por lo que los electrones necesitan fotones con mayor energía para poder absorberlos, ver Figura 11. Esto implica que el comienzo del borde de absorción de luz se desplaza a altas energías. Un segundo efecto es el desplazamiento de la frecuencia del plasma hacia frecuencias más altas, ocasionando absorción a longitudes de onda mayores. Como consecuencia de lo anterior, hay una reducción en la transparencia. La frecuencia de plasma en el modelo del electrón libre de Drude es la frecuencia característica en el que un

metal cambia de un comportamiento metálico a uno dieléctrico y es definida como la frecuencia en el cual la parte real de la función dieléctrico es cero.

2.3.3 Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica depende de la concentración (n_c) y la movilidad de los portadores de carga (μ), es decir $\sigma = n_c \mu_H q$. Por lo que para obtener una alta conductividad es importante tener una alta concentración de carga y movilidad simultáneamente. Sin embargo, estudios indican que hay un compromiso entre la concentración y movilidad [Kos75]. En la Figura 12 se observa la dependencia entre el incremento de los portadores de carga, N_e , y la concentración de estaño, c (at. %), en ITO. En esta figura, la región lineal (a) representa la variación en la concentración de portadores si cada átomo de estaño aporta un electrón a la banda de conducción, mientras que la curva (b) representa la región por encima de 8 at. % donde la concentración de portadores comienza a decrecer probablemente debido a la formación de defectos neutrales.

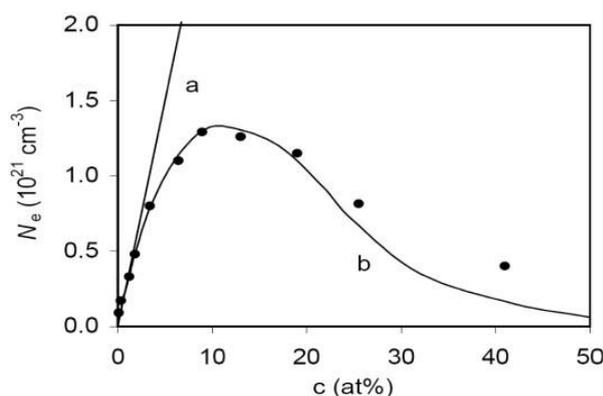


Figura 12. Variación de la concentración de portadores de carga en función de la concentración de estaño. Extraído de [Kos75]

Se ha reportado que la concentración de portadores libres se incrementa, aumentando las vacancias de oxígeno, o a través de dopaje extrínseco. Por ejemplo, al dopar con estaño. Frank y Kostlin realizaron un trabajo exhaustivo en relación a la concentración y movilidad de los portadores de carga [Fra82]. Ellos concluyeron que hay cuatro defectos de red que influyen relevantemente las propiedades eléctricas.

- El ión Sn^{4+} se incorpora a la red substituyendo al ión In^{3+} aportando un electrón a la banda de conducción.
- La vacancia de oxígeno actúa como un donador que aporta dos electrones a la banda de conducción.
- La formación de defectos neutrales de Sn_2O_2 - o Sn_2O_4 que actúan como centros de dispersión

- La formación de defectos neutrales compuestos que resulta de la combinación de los defectos anteriores: Sn_2O_2^- y Sn_2O_4 . Esta combinación podría formarse debido a un exceso de estaño u oxígeno débilmente enlazado.

Frank también sugirió que en películas delgadas de In_2O_3 : Sn preparadas en una atmósfera con una baja presión parcial de oxígeno, la incorporación del estaño como Sn^{2+} es aceptado, mientras que en condiciones ricas en oxígeno y en sustrato a alta temperatura, únicamente se detectó estaño como Sn^{4+} a través de la espectroscopía Mossbauer.

La movilidad de los portadores de carga depende de la masa efectiva (m^*) y el tiempo promedio de colisión (τ), es decir, el tiempo promedio entre eventos de dispersión, $\mu = \frac{q\tau}{m^*}$. Por lo tanto, la movilidad está fuertemente afectada por los procesos de dispersión que experimentan los portadores de carga. Entre dichos procesos de dispersión tenemos la dispersión producida por las fronteras de grano. En películas semiconductoras policristalinas, estas fronteras de grano influyen fuertemente en la movilidad debido a que actúan como trampas para los portadores de carga que provienen de la región interna del grano [Har95]. En el caso de materiales policristalinos que poseen granos más grandes, los portadores de carga pasan por menos fronteras de tal manera que experimentan una menor dispersión.

Otro tipo de dispersión es generada por las impurezas ionizadas [Jon47]. A mayor concentración de dichas impurezas, la movilidad de los portadores de carga disminuye. La dispersión causada por la red también afecta la movilidad. Esta dispersión está relacionada con la propagación de ondas vibracionales (fonones) ópticas y acústicas que se propagan a través de la red y que pueden causar eventos de dispersión entre el portador de carga y fonones [Ram00]. Este tipo de dispersión depende fuertemente de la temperatura.

Capítulo 3. Métodos experimentales

En este capítulo, primero, se revisa la técnica de pulverización catódica por radio frecuencia empleada para producir películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺. Segundo, se describe la caracterización óptica por transmitancia UV-Vis. Tercero la caracterización de emisión de luz por fotoluminiscencia. Cuarto, la caracterización de la composición elemental a través del microscopio electrónico de barrido (SEM) y usando el microanálisis por dispersión de energía de rayos X. Finalmente la caracterización eléctrica a través del método de Van der Pauw.

3.1 Pulverización catódica por radio frecuencia

El proceso de pulverización catódica es un proceso físico en el cual un material conocido como 'objetivo' es bombardeado con iones de alta energía produciendo una liberación de átomos y moléculas de su superficie. Estas partículas liberadas se depositan en una superficie diferente conocida como sustrato creciendo una película delgada hecha del material del target (ver Figura 13).

El proceso de pulverización catódica se desarrolla en una cámara a alto vacío y con un flujo de argón entrante. El gas de argón es ionizado a través de la aplicación de un alto voltaje, teniendo como resultado la formación de un plasma gaseoso. Las partículas del plasma son aceleradas hacia el target. El target es sometido a un potencial negativo (cátodo) en relación a los iones cargados positivamente que provienen de plasma. Cuando los iones golpean el target, se forma una serie de colisiones en su superficie produciendo una eyección continua de átomos hacia sus alrededores y en especial hacia el sustrato de interés. Esta serie de colisiones tienen como principio físico la transferencia de momento de los iones acelerados hacia la superficie del target. Estos iones acelerados generalmente no se adhieren a la superficie del target, solo golpean el target y retornan a la atmosfera de la cámara para finalmente recombinarse con iones libres, retornando a su condición neutral [Gue17].

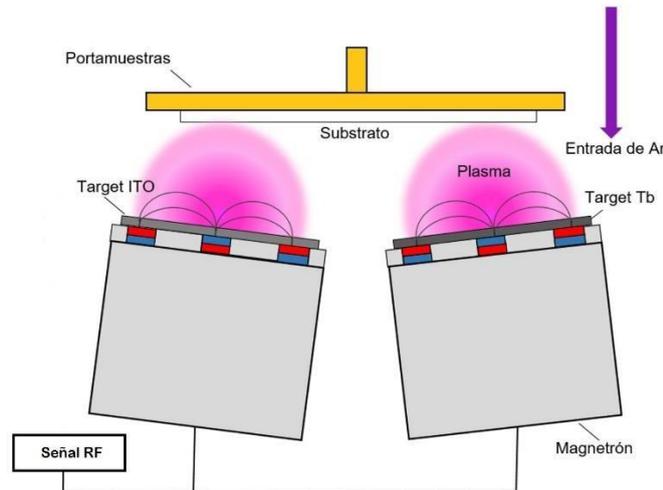


Figura 13. a) Esquema del arreglo de los magnetrones usados en la deposición de las películas delgadas de ITO dopado con Terbio. b) Foto durante la deposición de una película semiconductor usando dos magnetrones.

Además, debajo del target se ubican magnetos que crean un campo magnético que permite confinar el plasma próximo al target y aumentar la tasa de deposición y de lo anterior, vale mencionar que una de las ventajas que tiene el usar RF en contraste a DC es la posibilidad de depositar películas provenientes de targets aislantes. Esto se debe a que el potencial alterno en RF evita que se deposite cargas positivas sobre la superficie del target, mientras que, en DC, en la medida que se van depositando cargas positivas, va disminuyendo la tasa de deposición.

Detalle experimental de la deposición

Películas delgadas de ITO e ITO dopado con Tb^{3+} (ITO: Tb^{3+}) fueron depositadas sobre sustratos de sílice fundida y silicio a través de la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia RF y usando dos targets, uno de ITO (90 wt. % óxido de indio y 10 wt. % óxido de estaño) y uno de terbio (Tb). Ambos targets fueron montados debajo del porta-sustratos apuntando en la misma dirección tal como se muestra en la Figura 14. La distancia entre el target y el sustrato fue fijada a 7.5 cm. Los sustratos fueron limpiados con acetona por 10 minutos en un equipo de ultrasonido y luego con agua desionizada. El proceso de deposición fue llevado a cabo con un flujo de argón entrante de 30 sccm el cual fue controlado a través de un flujómetro. La presión base para la cámara de vacío fue menor a 4.5×10^{-6} mbar y la presión de trabajo fue fijada en 1.0×10^{-2} mbar. Los targets fueron usados simultáneamente con potencias de 100 W y 10 W para el target de ITO y Tb respectivamente. La composición elemental de las películas delgadas es la resultante de la posición que ocupa el sustrato en el porta-sustratos.

Para medir el impacto de los procesos térmicos de recocido sobre la activación de los iones de Tb^{3+} y sobre las propiedades ópticas y eléctricas, las películas depositadas fueron crecidas manteniendo el porta sustratos a una temperatura de $10^{\circ}C$ con un sistema de enfriamiento con

agua en un ciclo cerrado durante el proceso de deposición. El proceso de deposición duró 5 horas y se obtuvieron películas delgadas con un espesor que varía en el rango de 300 a 500 nm según la posición del sustrato respecto a los targets.

Después de la deposición, las muestras fueron tratadas térmicamente en una atmosfera de aire, desde 180°C hasta 650°C en pasos de 100°C por tres horas. Las películas de ITO sin Tb fueron usadas como muestras de referencia para evaluar el efecto de los iones de Tb^{3+} en las propiedades ópticas y eléctricas.

3.2 Caracterización óptica por Transmitancia UV-Vis

El espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer, modelo Lambda 950 usado tiene la facilidad de dos fuentes de radiación independientes de tal manera que puede cubrir un rango amplio de longitud de onda. Una lámpara de deuterio que abarca desde 175 hasta 400 nm y una lámpara de halógeno-tungsteno que abarca desde 360 hasta 3300 nm. De esta manera se cubre parte del rango ultravioleta, el rango visible y la región de infrarrojo cercano. A continuación, se describe el sistema óptico del espectrómetro usado y cuyo esquema se presenta en la Figura 14.

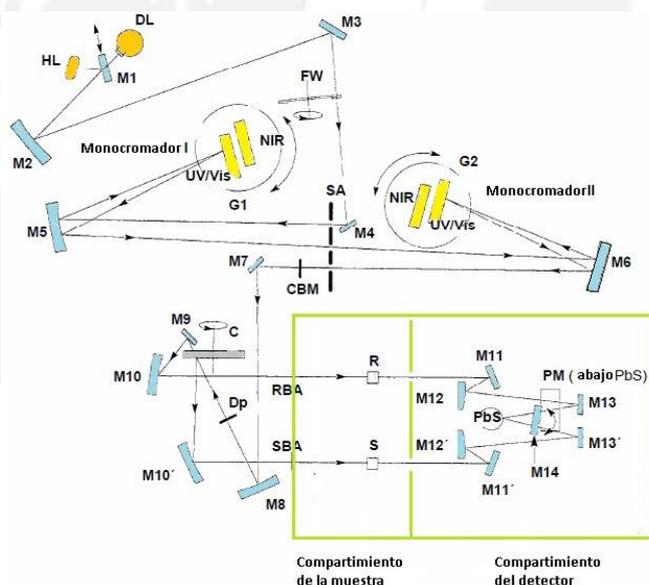


Figura 14. Esquema del sistema óptico del espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 950 [Guía del hardware del equipo Perkin Elmer]

Cuando se barren longitudes de onda en el rango visible (Vis) y en el infrarrojo cercano (NIR), el espejo M1 cumple dos funciones: i) reflejar la radiación que proviene de la lámpara halógeno-tungsteno hacia el espejo M2 y ii) bloquear la radiación que proviene de la lámpara de deuterio. Cuando se barren longitudes de onda en el rango ultravioleta (UV), el espejo M1 es elevado para que la radiación que proviene de la lámpara de deuterio llegue al espejo M2. En el espectrómetro utilizado, el cambio de la lámpara es automático durante el giro del monocromador.

La radiación que proviene de la lámpara es reflejada o transmitida (dependiendo de la lámpara usada) por el espejo M1 cayendo en el espejo M2. La radiación que es reflejada en M2 cae en el espejo M3 y luego en el espejo M4 a través de un filtro óptico seleccionado apropiadamente y que es parte de un ensamble giratorio de filtros (FW). Este ensamble giratorio de filtros (FW) es controlado por un motor a pasos en sincronización con los monocromadores, Dependiendo de la longitud de onda que es producido, un filtro óptico es empleado en la dirección del camino del haz para pre filtrar la radiación antes de entrar al monocromador. Al igual que la lámpara, el cambio del filtro óptico es automático durante el giro del monocromador.

Luego, la radiación es reflejada a través del espejo M4 y dirigida hacia la entrada de la abertura del monocromador 1. Esta abertura es variable y está localizada en el ensamble de aberturas denotado por (SA). La radiación es colimada en el espejo M5 y reflejada hacia el sistema de rejillas (G1), la elección de la rejilla depende del rango de longitud de onda medido pudiendo ser la rejilla UV/Vis o la rejilla NIR. La radiación dispersada en la rejilla produce un primer espectro. La posición rotacional de la rejilla selecciona un segmento del espectro, este segmento se refleja en el espejo M5 para luego pasar por la salida de la abertura (SA). La salida de esta abertura restringe el segmento del espectro a un haz de radiación para el equipo utilizado. Al igual que el filtro óptico, los cambios en la rejilla son automáticos durante el giro del monocromador.

La salida de la abertura del monocromador 1 sirve como la entrada del monocromador II donde la radiación es reflejada por el espejo M6 hacia una apropiada rejilla en el sistema de rejillas (G2) y luego se vuelve a reflejar en el espejo M6 para dirigirse hacia el espejo M7 a través de la salida de la abertura (SA). La posición rotacional del sistema de rejillas (G2) es sincronizada con el sistema de rejillas (G1). La radiación que sale de la abertura contiene una pureza espectral alta con un contenido de radiación fino. Como se puede apreciar en el panel de control, en el rango UV/Vis y NIR, se provee una entrada para elegir entre el ancho de la abertura fija, un servo para aberturas y un programa de abertura. Cuando el servo para abertura es seleccionado, el ancho de abertura cambia automáticamente durante el barrido a fin de mantener la energía constante en el detector. Luego, la radiación es reflejada en el espejo M7 y direccionada hacia el chopper (C) a través de un espejo toroidal M8. En la medida que el chopper gira, un segmento del espejo, un segmento de ventana, y dos segmentos oscuros son traídos alternadamente hacia el haz de radiación. Cuando el segmento de ventana ingresa al haz, la radiación pasa hacia el espejo M9 y luego es reflejada a través del espejo M10 para crear el haz de referencia (R). Cuando un segmento del espejo se interpone en el camino del haz, la radiación es reflejada a través del espejo M10' para crear el haz que pasa por la muestra. Cuando un segmento oscuro está en el camino del haz, no hay radiación que alcance el detector, permitiendo al detector crear una señal oscura. El haz que pasa alternadamente por la referencia y la muestra es reflejado por los espejos M11, M12, M13 (referencia) y M11', M12' y M13''(muestra) hacia el espejo giratorio M14. El espejo M14

tiene la facilidad de girar y llevar el haz al detector adecuado. El espectrómetro tiene dos detectores según el rango de longitud de onda: i) un fotomultiplicador (PM) que es usado en el rango UV/Vis, y ii) un detector (PbS) que es usado en el infrarrojo cercano (NIR). Una máscara del haz (CBM) es montado entre el ensamble de aberturas (SA) y el espejo M7 con la finalidad de restringir la sección transversal del haz de la muestra y de la referencia.

Detalles experimentales

Las medidas de transmitancia óptica para las películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺ fueron tomadas usando un espectrofotómetro UV-Vis que tiene la facilidad de un doble haz y un doble monocromador desarrollado por la compañía Perkin Elmer, modelo Lambda 950, en un rango espectral de 250 a 850 nm, pasos de 1 nm. El índice de refracción y el coeficiente de absorción fueron calculados a partir de los espectros de transmitancia usando el método de las envolventes modificado [Swa83, Gue16]. Este método consiste en el ajuste del espectro de transmitancia usando un modelo para el índice de refracción, mientras que el coeficiente de absorción es calculado a partir del promedio geométrico de las envolventes. [Gue10, Gue17]

3.3 Caracterización de emisión de Luz – Fotoluminiscencia

El sistema micro Raman inVia de Renishaw consta de un espectrómetro integrado a un sistema de microscopio óptico que consta de lentes, filtros y rejillas. Estos elementos ópticos pueden ser cambiados según la fuente de laser que es usado. El haz de laser que ingresa al espectrómetro pasa a través de un filtro de plasma que remueve la luz no deseada que proviene de la cavidad del láser, ingresando a la cámara principal del espectrómetro. Después de que el haz de laser pase a través un expansor de haz y un cierto número de espejos, es direccionado hacia dentro del microscopio óptico y enfocado hacia la muestra a través de una variedad de lentes objetivos (ver Figura 15).

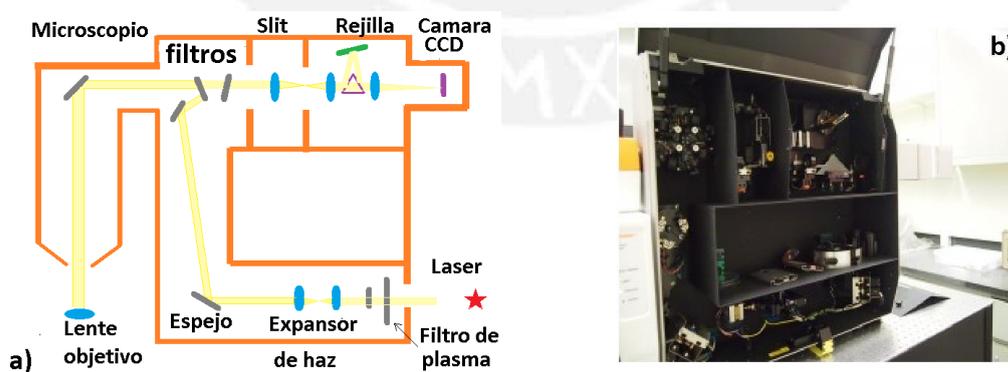


Figura 15. a) Esquema del sistema óptico dentro del espectrómetro que se encuentra integrado a un microscopio. b) Imagen del sistema óptico del espectrómetro del sistema Renishaw.

La señal de luminiscencia que proviene de la muestra es colectada por el mismo lente objetivo y luego direccionada hacia el espectrómetro. Cuando la señal de luminiscencia viaja de vuelta hacia la cámara principal, pasa a través de un conjunto de filtros holográficos de anchos de banda estrechos (Notch). Estos filtros suprimen la dispersión de Rayleigh en la longitud de onda para la que fueron diseñados. Luego, la señal de luminiscencia es enfocada por un lente de pre-abertura en la abertura ajustable, el cual determina la resolución espectral del sistema. La señal de luminiscencia que fue previamente colectada, filtrada y enfocada es ahora colimada por un lente de post- abertura y reflejada hacia una rejilla usando espejos la rejilla dispersa la señal de luminiscencia y luego el haz es reflejado hacia el detector CCD a través de los espejos tal como se muestra en la figura 17 [Ber17]. La rejilla separa la señal en longitudes de onda discretas, donde cada frecuencia es medida simultáneamente en el detector CCD. Finalmente, la señal del detector CCD es convertida en una respuesta en longitud de onda y visualizada en la computadora a través del programa WIRE. Si la relación señal/ruido es alta, una manera de mejorar dicha señal es incrementando el tiempo de exposición.

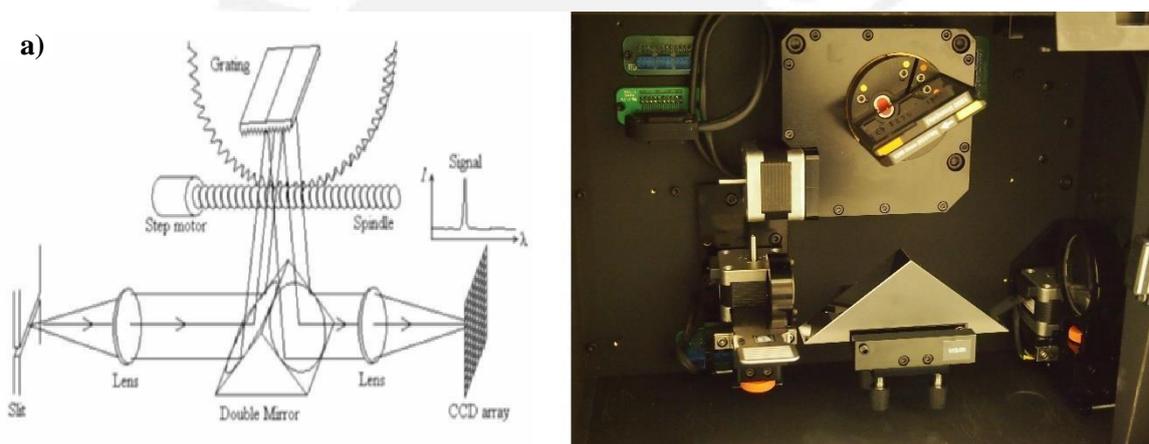


Figura 16. a) Ilustración del funcionamiento de la rejilla ubicada en la parte trasera superior del espectrómetro [Ber17]. b) Imagen de la última zona óptica del espectrómetro donde se encuentra la rejilla, el prisma y los lentes descritos anteriormente.

Detalles experimentales

Medidas de fotoluminiscencia de películas de ITO y de ITO:Tb³⁺ fueron registradas a temperatura ambiente en una geometría de reflexión posterior usando un espectrómetro micro Raman inVia-Renishaw. Las películas fueron excitadas con una longitud de onda de 325 nm (3.81 eV) de un láser de He-Cd con una densidad de potencia promedio de aproximadamente 1.5W/m. Los espectros registrados cubren el rango visible de 400 a 700 nm. Un lente objetivo 40x fue usado para focalizar el láser en la superficie de las películas delgadas estudiadas.

3.4 Análisis de composición elemental SEM-EDX

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación y análisis de superficies. Se basa en la excitación de la superficie de una muestra por medio de un haz de electrones de alta energía (0.1 a 40 keV). Cuando el haz interactúa con la superficie de la muestra se genera una serie de señales que pueden ser detectadas independientemente y procesadas de manera electrónica a fin de ser visualizadas en una pantalla. Entre las señales generadas se encuentran electrones Auger, electrones secundarios, electrones retro difundidos, rayos-X, fotones de longitud de onda larga (500-650 nm) (catodoluminiscencia) tal como se muestra en la Figura 17.a.

Los rayos-X característicos nos proporcionan información para determinar la composición química de la muestra en una pequeña área en el cual el haz de electrones incide. Hay dos procesos de interacción entre el haz de electrones primarios y la muestra que dan origen a la emisión de rayos-X: i) El primer proceso ocurre cuando los electrones primarios son dispersados inelásticamente por el campo eléctrico de los núcleos atómicos. Esta energía es emitida en la forma de radiación-x conocida como bremsstrahlung. Estos rayos-X tienen un rango continuo de energía y forman el background del espectro analizado (ver figura 17.b)

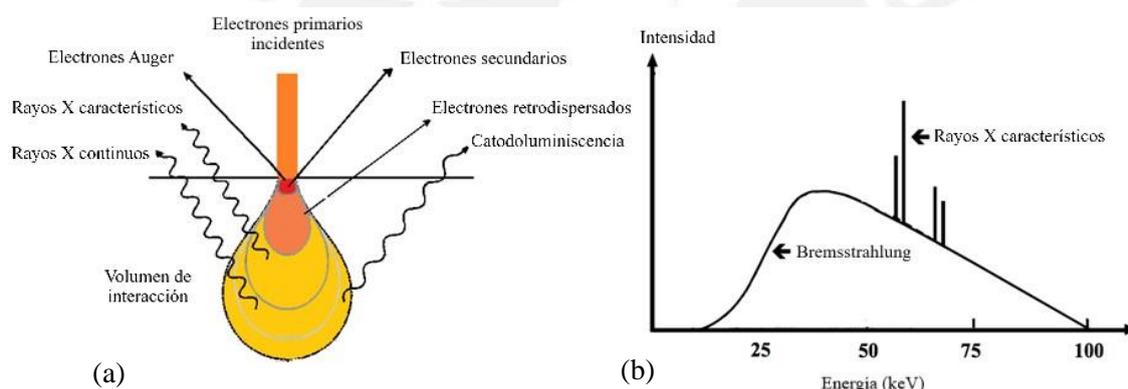


Figura 17. Señales generadas debido a la interacción entre un haz de electrones y la materia a). Espectro donde se puede observar los picos relacionados con rayos-X característicos y el fondo de rayos-X continuo relacionado a la radiación Bremsstrahlung b).

El Segundo proceso de interacción ocurre cuando los electrones primarios transfieren parcialmente su energía a los átomos, liberando electrones de distintas orbitas. Cuando un electrón es eyectado de una capa interna, se genera una vacancia, luego, un electrón que proviene de una capa de mayor energía llena la vacancia dejada por electrón eyectado y la diferencia de energía es emitida en forma de luz de rayos-X. Cada elemento químico presenta una serie de picos en el espectro que se asocia a todas las posibles transiciones electrónicas que producen rayos-X

El microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDX) es una técnica que permite determinar la composición química de una muestra sólida en un área seleccionada. Una de las partes más importantes es el detector de rayos-X. El detector más usado es el detector de difusión

de unión basado en Si(Li) que consiste en un diodo de silicio de espesor 3-5mm con un voltaje de 1000V aplicado a través de este. La parte central es un cristal de silicio donde se ha incorporado litio el cual puede difundirse a elevadas temperaturas y que es usado para neutralizar los defectos del cristal de litio. Cuando un fotón de rayos-X pasa a través del cristal, un par electrón-hueco es producido, originando un pulso de voltaje. El pulso de voltaje previamente generado es luego transmitido a un procesador que de acuerdo a su energía lo transfiere a un canal en un analizador multicanal para crear el espectro. El procesador puede procesar un pulso a la vez. La cantidad de tiempo en que se procesa un pulso es conocido como “dead time”. Mientras mayor sea el dead time, mejor será la resolución del espectro.

En el análisis cuantitativo, se debe considerar i) la remoción del background, ii) la deconvolución de los picos superpuestos y iii) el cálculo de la concentración de los elementos químicos. La remoción del background, que consiste en remover la radiación bremsstrahlung, puede ser realizado de diferentes maneras desde simples interpolaciones lineales hasta el uso de modelos teóricos. Un método simple es representar el área del background debajo de un pico como una interpolación lineal entre las áreas del background adyacentes a dicho pico. Sin embargo, no siempre se tiene picos aislados donde haya backgrounds adyacentes sin obstrucción, además, la estimación de los límites de un área interpolada no es algo que tenga exactitud. Otro método es la elección de un conjunto de puntos sobre el background del espectro a fin de ajustar alguna curva a esos puntos asignados; Aunque este método permite un mejor background, no obstante, es muy subjetivo y no permite la reproducibilidad de los resultados. Finalmente hay una serie de algoritmos que permiten calcular un modelo teórico para la forma del background.

Después que el background es removido, los picos remanentes, son los picos netos que están relacionados con las transiciones electrónicas de los elementos que forman la muestra. En el proceso de cuantificación, se evalúa la intensidad de los picos considerando el área debajo de la curva, las áreas de los picos están relacionadas con la concentración de los elementos químicos. Esto es posible siempre que no haya superposición de picos, en caso contrario se necesita el proceso de deconvolución, que es parte del programa que procesa la data.

Finalmente, en el cálculo de la concentración elemental se deben tener en cuenta algunos factores que influyen notoriamente: i) el efecto del número atómico (Z), ii) el efecto de absorción de rayos-X dentro de la muestra (A) y iii) la fluorescencia inducida por rayos-X dentro de la muestra (F). la corrección de estos efectos es conocido como corrección ZAF.

Detalles experimentales

Se determinó la composición elemental de las películas delgadas de ITO sin dopar y de ITO:Tb³⁺ con diferentes concentraciones de Tb, usando un microscopio electrónico de barrido de la marca FEI, modelo Quanta 650. Este microscopio es equipado con un filamento de tungsteno y un

detector de electrones de retro dispersión concéntrico para microanálisis de espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (EDX). Los electrones fueron acelerados con un voltaje de 7 KV a fin de reducir la contribución de la señal de silicio proveniente del sustrato. Las líneas de excitación de los elementos: Tb, Sn, In y O fueron registrados, la corrección de background fue realizada a fin de calcular la composición elemental a través de la corrección ZAF

3.5 Medidas de resistividad por el método de Van der Pauw

El método de Van der Pauw es ampliamente usado para medir resistividad en películas delgadas. Sin embargo, requiere de ciertas condiciones que deben ser cumplidas [Pau58]

- La muestra debe tener un espesor uniforme a lo largo de toda su superficie.
- Los contactos deben ser lo suficientemente pequeños.
- Los contactos deben estar ubicados en el borde de la muestra.
- La muestra no debe tener huecos o agujeros aislados en su interior.

La ventaja de este método reside en que es independiente de la forma de la muestra. Es decir, se puede medir la resistividad de una película delgada que tiene forma arbitraria. En la figura 18 se muestra la configuración eléctrica para la aplicación de este método.

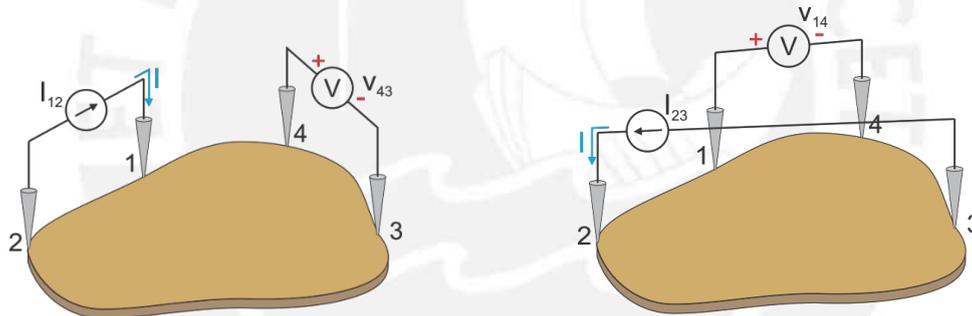


Figura 18. Configuraciones para el método de Van der Pauw.

Se define las resistencias características de la configuración anterior de la siguiente manera:

$$R_{12,43} = \frac{V_4 - V_3}{I_{12}} \quad (3.1)$$

$$R_{23,14} = \frac{V_1 - V_4}{I_{23}} \quad (3.2)$$

Para hallar la resistividad de una muestra, se resuelve la ecuación trascendental (3.3) conocida como la ecuación de Van der Pauw [Pau58].

$$e^{\frac{\pi L}{\rho} R_{12,43}} + e^{\frac{\pi L}{\rho} R_{23,14}} = 1 \quad (3.3)$$

A fin de considerar el efecto de la homogeneidad en el espesor, se introduce el factor de corrección f que está en función de la proporción de las resistencias características [Pau58]

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_{12,43} + R_{23,14}}{2} \right) f \left(\frac{R_{12,43}}{R_{23,14}} \right) \quad (3.4)$$

Donde f es una función que da información de la simetría geométrica de la muestra y que satisface la siguiente relación.

$$\frac{R_{12,43} - R_{23,14}}{R_{12,43} + R_{23,14}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \quad (3.5)$$

Para mejorar la evaluación de la resistividad en muestras que no son homogéneas estila realizar una permutación de los cuatro contactos mientras se alimenta con corriente DC. El hecho de permutar los contactos implica intercambiar los polos de la corriente que ingresa y sale. Los valores de los voltajes, como por ejemplo V_{AD} y V_{DA} medidos cuando se alimenta con corrientes en direcciones opuestas, no necesariamente son iguales, esta pequeña diferencia puede ser atribuida inhomogeneidades en el espesor o en la composición, defectos entre otros

La ubicación de los contactos en la muestra juega un rol importante en la medición de la resistividad. La figura 19 muestra algunas simetrías evaluadas por Van der Pauw

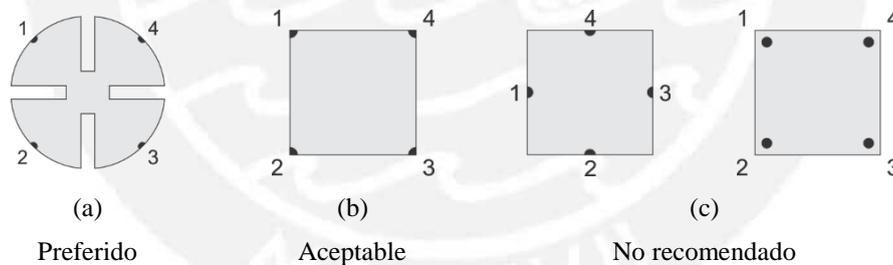


Figura 19. Posibles formas de muestras y posicionamientos de los contactos para el método de Van der Pauw.

Detalles experimentales

Se realizaron medidas de resistividad a las películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺ depositadas sobre sustratos de sílice fundida, usando el sistema de cuatro puntas a través del método de Van der Pauw. Una fuente de la marca Keithley, modelo 2450 fue empleada como fuente de corriente y voltímetro. Los sustratos de sílice fundida tenían dimensiones de 1.0 cm × 1.0 cm, lo que permitió posicionar puntas de tungsteno en las esquinas de dicha geometría. La corriente que se usó para realizar las mediciones de resistividad fue de 0.1 mA. Ambos materiales mostraron

comportamiento óhmico sin necesidad de depositar contactos en las esquinas debido a su baja resistividad.



Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo revisamos los resultados obtenidos en el análisis composicional, caracterización óptica y luminiscente y caracterización eléctrica de películas delgadas de ITO y ITO:Tb³⁺ sometidas a diferentes temperaturas de tratamientos térmicos de recocido y a diferentes concentraciones de Tb.

Primero, se analiza la composición elemental de las películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺, encontrándose una afinidad química entre los átomos de Tb y O tal como lo refiere Li en su artículo [Li16]. A partir de la composición elemental, se analizan ciertos ratios entre los elementos que guardan relación con la concentración de portadores de carga y otras características importantes. Segundo, se analiza la transmitancia de películas delgadas de ITO y de ITO:Tb³⁺ a diferentes concentraciones de Tb, calculando el coeficiente de absorción, el ancho de banda óptico y el índice de refracción, un resultado resaltable es la correlación lineal entre el ancho de banda óptico y la concentración de Tb. Además, se estudia el efecto del tratamiento de recocido a diferentes temperaturas en una misma muestra de ITO:Tb³⁺; dicho estudio envuelve el cálculo y análisis de la evolución del ancho de banda óptico y de la energía de Urbach en función de las temperaturas de recocido, ya que la variación de la energía de Urbach está asociada a la variación de los estados deslocalizados. Tercero, se analiza la luminiscencia de las películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺ a dos diferentes concentraciones de Tb sometidas a tratamientos térmicos de recocido, observándose una temperatura crítica en el cual los iones de Tb son activados, presentando una máxima intensidad de emisión de luz visible. Además, se analiza la intensidad de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ con diferentes concentraciones de Tb sometidas a dicha temperatura crítica con el fin de observar la influencia de la concentración de Tb en la intensidad de la luminiscencia asociada a los iones de Tb. Finalmente, se calcula y analiza el comportamiento de la resistividad en función de las diferentes temperaturas de recocido para una misma película delgada ITO:Tb³⁺ y además, se analiza como varía la resistividad en relación con la concentración de Tb para películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺ con diferentes concentraciones de Tb.

4.1 Análisis composicional

Los resultados obtenidos de la composición elemental de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺, confirman la presencia de los iones de Tb³⁺ embebidos en la matriz de ITO. La Figura 20 muestra la variación en la concentración de los elementos In, Sn y O en relación con la concentración de Tb. Se observa la tendencia de la variación de los elementos de O, In y Sn en relación con el incremento de Tb. Las líneas discontinuas corresponden a los valores nominales del ITO saturado de oxígeno, cuyas concentraciones en porcentaje en peso (wt. %) son: 18 wt. % de O, 74 wt. % de In y 8 wt. % de Sn, y cuyas concentraciones equivalentes en porcentaje atómico (at. %) son:

61.2 at. % de O, 35.1 at. % de In y 3.67 at. % de Sn. Esta relación en los porcentajes atómicos, corresponden a una mezcla de 90% de In_2O_3 y 10% SnO_2 cuyo equivalente de composición en términos de dopaje es In_2O_3 puro dopado con 9.5% de Sn [Mae16]. Estos valores nominales permiten establecer la siguiente relación estequiométrica $\text{In}_9\text{SnO}_{17}$, es decir películas de ITO rica en O_2 . Se observa que a medida que la concentración de Tb disminuye, los valores en las concentraciones de O, In y Sn tienden a los valores nominales descritos previamente. Esto implica que la adición de Tb modifica la estequiometría de las películas formadas [Tabla 4]. De la figura 20 se observa que la concentración de oxígeno aumenta, mientras que la de los átomos de In y Sn decrecen.

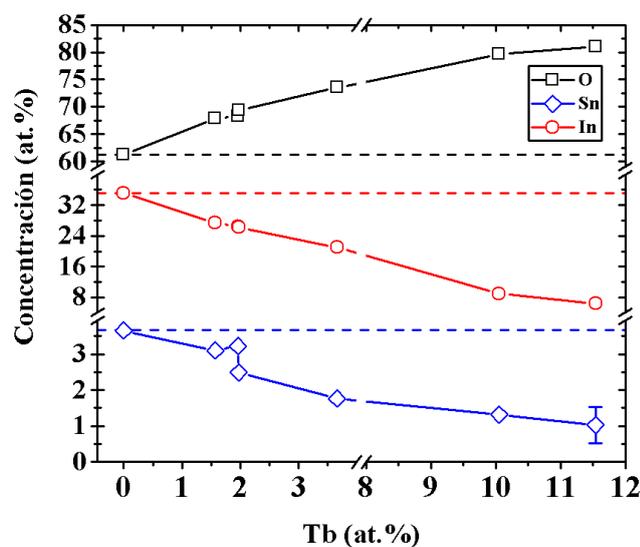


Figura 20. Variación de los elementos de In, Sn y O_2 en función de la concentración de iones de Tb^{3+} . Las líneas discontinuas son una referencia para la vista

Tabla 4. Formula estequiométrica para las películas delgadas de ITO:Tb^{3+} en función de la concentración de Tb.

Concentración de Tb (at. %)	Estequiometría de la matriz ITO
0	$\text{In}_9\text{SnO}_{17}$
1.6	$\text{In}_9\text{SnO}_{22}$
2.0	$\text{In}_{11}\text{SnO}_{28}$
3.7	$\text{In}_{12}\text{SnO}_{42}$
10.1	$\text{In}_7\text{SnO}_{60}$
11.5	$\text{In}_6\text{SnO}_{79}$

Una segunda observación es que a medida que la concentración de Tb se incrementa, la concentración de O también aumenta. Además, es sabido que la concentración de O en la película depositada es ligeramente menor que la del target donde proviene, por lo que se verifica una afinidad entre los átomos de O y el Tb. Dicha afinidad química ha sido reportada como fuerte

[Li16]. Sin embargo, los mecanismos de oxidación que envuelven al Tb han sido poco estudiados en la literatura. Un estudio de estos mecanismos de oxidación se encuentra en Li et al., [Li16]. En dicho artículo, lingotes de Tb fueron ubicados en un horno para ser calentados en vacío a fin de activar al Tb, luego se los dejó enfriar y a temperatura ambiente se los expuso al isótopo $^{18}\text{O}_2$. Se concluyó que el mecanismo de difusión del isótopo $^{18}\text{O}_2$ hacia el Tb^{3+} pasa por dos etapas claramente diferenciadas i) la etapa de nucleación inicial y la etapa de crecimiento uniforme de la capa de óxido. Es decir, el $^{18}\text{O}_2$ se difunde hacia el Tb^{3+} a través de puntos localizados y defectos de líneas tal como vacancias, intersticios o dislocaciones en la etapa de nucleación. Después que la primera capa de óxido se ha formado, el proceso de crecimiento es uniforme [Li16]. Este estudio sugiere que a medida que se deposita el Tb en la película que se está formando, el potencial químico promueve la migración de Tb^{3+} a posiciones de menor energía donde ioniza las moléculas de oxígeno formando óxidos. Se podría considerar que el coeficiente de difusión elevado del $^{18}\text{O}_2$ en el Tb (rango: de $1.4 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ a $1.22 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$) es un indicativo del alto grado de afinidad que tiene las moléculas de O_2 hacia el Tb en el proceso de deposición [Li16].

La incorporación de Tb en una matriz y su afinidad con el O, puede generar ciertos cambios estructurales tales como los siguientes:

- El Tb puede introducirse en la red substituyendo a ciertos elementos metálicos en la matriz, especialmente si poseen radios similares (ver tabla 5). Chen et al., [Che15] mostró que al dopar una matriz de Gd_2O_3 con Tb, los picos de la energía de enlace de Tb $3d_{5/2}$ eran más altos que los correspondientes al Tb_2O_3 , sugiriendo que tal vez el Tb actúa como dopante extrínseco substituyendo al Gd en la matriz, y cambiando su estructura cristalina de la que tiene como Tb_2O_3 , inclusive sugiere la posibilidad de la formación de otros óxidos tales como TbO_2 . La formación de óxidos es posible debido a su afinidad con el O, lo que lleva a incrementar la concentración de O en torno a los átomos de Tb, por lo tanto, se incrementa la concentración de los enlaces O-Tb.

En especial, se debe considerar el efecto que el Tb puede tener sobre la estructura de la matriz de In_2O_3 y SnO_2 ya que son compuestos relacionados con la estructura del ITO:

- Xu et al., [Xu10] al realizar un estudio de In_2O_3 dopado con diversas TRs, observó que solo en el caso del Tb, el In_2O_3 adquiriría estructura cúbica y romboédrica a la vez, esta característica fue atribuida al efecto del Tb sobre dicha matriz [Xu10]. Xu también observó que la constante de red se incrementaba en el In_2O_3 al doparlo con TRs que tenían un mayor radio iónico.
- Si el Tb se introduce en una matriz de SnO_2 , también produce cambios significativos en la estructura de la matriz. Singh et al., [Sin15] mostró que cuando los iones de Tb^{3+} son introducidos en la matriz de SnO_2 , hay un cambio estructural de SnO_2 a SnO . El SnO_2 tiene una estructura de octaedro distorsionado debido a que los átomos de Sn (cuyo número de

coordinación, NC:6) están coordinados con los átomos de O (NC:3), mientras que el SnO tiene una estructura de tetraedro, debido a que todos los átomos de Sn están coordinados con cuatro átomos de O. Cuando los iones de Tb son introducidos, hay una disminución de átomos de O disponibles para el Sn y por lo tanto un reajuste en la posición de los átomos de Sn. Este reajuste lleva a una transición de fase de SnO₂ a SnO [Sin15]. Debido a la diferencia de cargas entre el Tb³⁺ y Sn⁴⁺, 4 iones de Tb³⁺ sustituyen 3 iones de Sn²⁺ reduciendo el Sn⁴⁺ a Sn²⁺ a través de la ecuación formulada por Singh et al., [Sin15]



- La incorporación de TRs en la matriz de ITO puede alterar el grado de cristalinidad de las películas fabricadas. -. Kang et al., [Kan14] mostró que las películas de ITO dopadas con Cerio (Ce), adquirirían una estructura amorfa a bajos espesores, inhibiendo la cristalización del In₂O₃ en la estructura bixbyite. La evidencia de este resultado fue que, mientras el ITO mostraba picos definidos en el difractograma a espesores de 80 nm, el ITO: Ce no mostraba ningún pico a 80 nm, sino que recién a 150 nm se evidenciaba el comienzo del proceso de cristalización [Kan14]. Es decir, la cristalinidad de la película de ITO decrece con el dopaje de Ce.

Tabla 5. Radios iónicos de los elementos metálicos que conforman las películas en estudio.

Elemento	Coordinación	Radio iónico (Å)
Tb ³⁺	VI	0.923
In ³⁺	VI	0.8
In ³⁺	VII	0.92
Sn ⁴⁺	VI	0.69
Sn ⁴⁺	VII	0.75
Sn ⁴⁺	VIII	0.81

Una tercera observación es la variación de la relación O: (Sn+In) en función de la variación de la concentración de Tb, tal como se muestra en la Figura 21. Se ha encontrado que el comportamiento de la función trabajo del ITO puede ser descrita por la relación O: (Sn+In). [Lee04, Hua13, Che13]. Adicionalmente, Lee et al, [Lee04] mostró que el aumento de la función trabajo en el ITO estaba asociado al incremento de O en su superficie. De esta manera se podría describir indirectamente el comportamiento de la función trabajo teniendo en cuenta la relación O: (Sn+In) y el rol del oxígeno presente en las películas analizadas. Un mayor análisis sobre esta gráfica será presentado en la sección 4.4 correspondiente a las propiedades eléctricas.

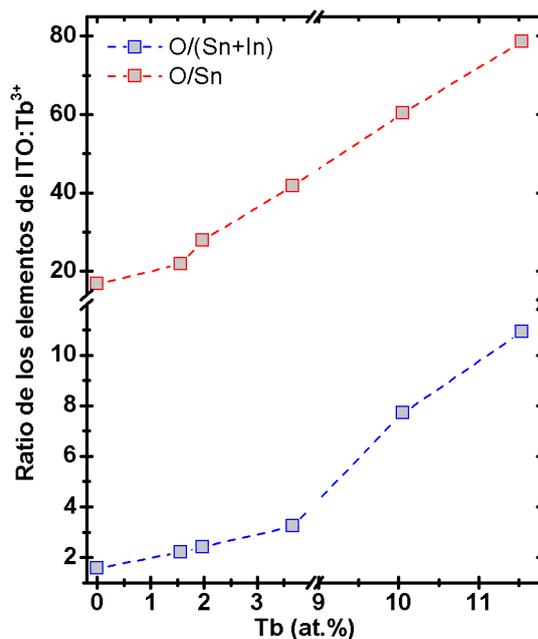


Figura 21. Variación de diferentes ratios entre los elementos constituyentes de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ en función a la concentración de Tb. Las líneas entrecortadas son solamente una guía para la vista

Aunque, en esta tesis, la función trabajo no se ha medido directamente, analizando la relación O: (Sn+In), se sugiere que en la medida que la concentración de Tb se incrementa, la función trabajo de nuestra matriz dopada aumenta y que dicho cambio en la función trabajo de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ está relacionado principalmente por el aumento de O debido a su afinidad con el Tb. Esta sugerencia está en acuerdo con estudios que indican que la función trabajo del ITO crece debido a la eliminación de vacancias de oxígeno [Wan17] ya que, al aumentar la concentración de oxígeno, estos átomos tienden a ocupar dichas vacancias estructurales.

Otra relación a evaluar es O: Sn. Esta relación contiene información de las dos principales fuentes de portadores de cargas (electrones donados por el Sn y las vacancias estructurales de oxígeno). De la figura 21, esta relación incrementa en la medida que aumenta la concentración de O, teniendo como consecuencia una disminución en los portadores de carga, lo que menguaría su carácter metálico. En otras palabras, a medida que aumenta la concentración de Tb, la concentración de portadores de carga disminuye.

Finalmente se evalúa la relación Sn: In. Las razones de su importancia residen en lo siguiente: cuando el Sn está en bajas concentraciones, la red se contrae, es decir, el parámetro de red decrece siguiendo la ley de Vegard que predice un decrecimiento lineal en un compuesto conforme se incrementa la concentración de dopantes pequeños [Che13] o desde la perspectiva de los radios iónicos: la red se contrae debido a que el radio iónico del Sn⁴⁺ (0.71 Å) es menor que el radio iónico del In³⁺ (0.81 Å). Sin embargo, cuando la concentración de Sn es mayor, la red se expande. Este comportamiento puede ser atribuido a la mayor carga efectiva de los iones de Sn⁴⁺ que genera

fuerzas de repulsión, que no pueden ser compensadas por los electrones libres [Fra82]. Cuando la concentración de oxígeno aumenta, hay una mayor compensación de la carga efectiva de los iones de Sn^{4+} , por lo tanto, se observa un pequeño decrecimiento en la constante de red. Estos átomos de O incorporados atrapan electrones incrementando la fuerza de enlace [Fra82]. Por lo tanto, un aumento en la concentración de oxígeno no solo disminuirá la concentración de portadores de carga, sino que, al incrementar los electrones atrapados, se necesita de una mayor energía para llevar al electrón a la banda de conducción. Así, el aumento de oxígeno aumentará la energía del ancho de banda óptico.

La Figura 22. muestra la relación Sn: In y la relación O: (Sn+In+Tb) versus la concentración de Tb. Según lo visto en el párrafo anterior, estas relaciones contienen información del tipo de fuerzas que hay entre los iones de Sn^{4+} (fuerzas de repulsión o de atracción). Además, se observa que hay un valor mínimo de Sn/In para la concentración de 3.7 at. % de Tb que divide la gráfica en dos intervalos: concentraciones de Tb < 3.7 at. %, y concentraciones de Tb > 3.7 at. %. Se observa que para concentraciones de Tb > 3.7 at. %, hay una mayor concentración de O. Es, decir si analizamos dos valores de Sn/In iguales, pero pertenecientes a diferentes intervalos, la que pertenece al intervalo Tb > 3.7 at. % tendrá mayor compensación de las cargas efectivas generadas por la concentración de Sn^{4+} debido a la mayor presencia de O, a diferencia de la que pertenece al intervalo Tb < 3.7 at. % donde las fuerzas de repulsión no son compensadas, de tal manera que pueden generar un incremento de la longitud de enlace.

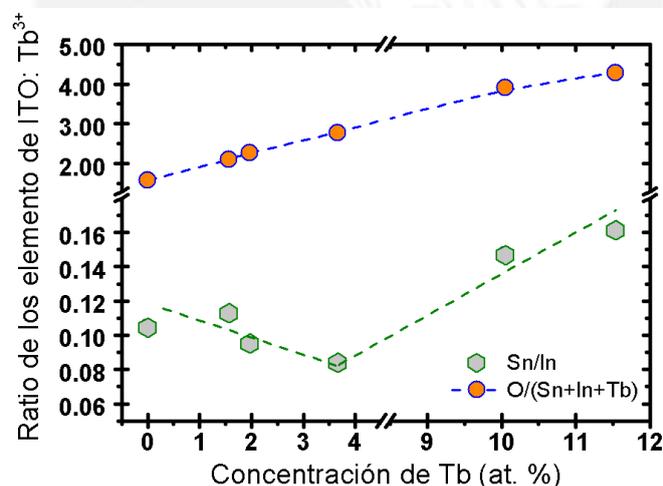


Figura 22. Gráfica de las ratios Sn: In y O: (Sn+In+Tb) en función de la concentración de Tb

Por otro lado, se ha observado en las películas dopadas de ITO:Tb^{3+} que, al ser calentadas a 550°C , las películas de bajas concentraciones de Tb experimentaron fisuración (ingl. cracking). Una hipótesis para explicar el fisuramiento puede ser que son producto de las tensiones internas originadas por las fuerzas de repulsión que no son compensadas por la concentración de O. Las fuerzas de repulsión se dan entre los iones de Sn^{4+} , cargados positivamente, cuando la

concentración de O es baja, existen menos carga negativa que compensa la fuerza repulsiva positiva de los iones de Sn^{4+} . Sin embargo, esta hipótesis debe ser confirmada por otros ensayos.

4.2 Transmitancia óptica

El estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas de ITO:Tb^{3+} está dividido en dos partes. En la primera parte, se estudia cómo varían los parámetros ópticos (coeficiente de absorción, el ancho de banda óptico y el índice de refracción) en función de la concentración de los iones de Tb^{3+} embebidos en la matriz de ITO y en la segunda parte, se evalúa el efecto de tratamiento térmicos a distintas temperaturas de recocido, en el ancho de banda óptico y la energía de Urbach.

La Figura 23.a muestra la transmitancia óptica de películas delgadas de ITO:Tb^{3+} para distintas concentraciones de Tb. Se observa claramente que todas las muestras poseen una alta transmitancia óptica en el rango espectral visible (400-740 nm). La Figura 23.b muestra la gráfica $(\alpha E)^{1/2}$ en función de la energía de los fotones E . En esta gráfica, el intercepto de la línea recta con el eje de las abscisas representa el valor de la energía de ancho de banda óptico para semiconductores directos [Tau68]. Se observa el corrimiento del borde de absorción a mayores energías a medida que aumenta la concentración de Tb. Este resultado sería una prueba de que los átomos de Tb han dopado la matriz de ITO ocasionando una variación gradual en el ancho de banda óptico tal como se muestra en la figura 24. Por otro lado, esta alta transparencia, que corresponde a valores altos en el ancho de banda óptico, no depende principalmente de la concentración de Tb, sino que está asociada profundamente al incremento del O debido a su alta afinidad con el Tb.

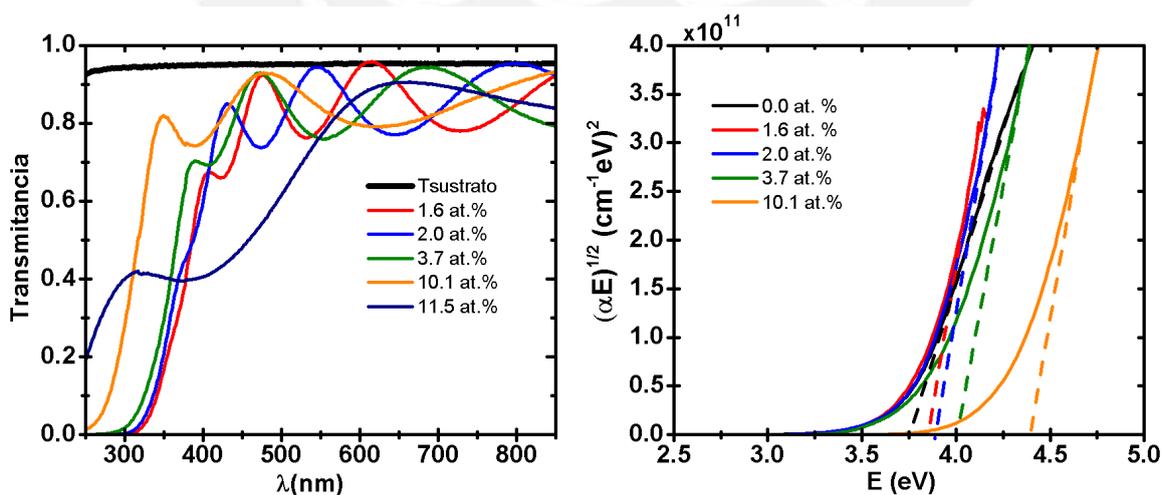


Figura 23. Espectros de transmitancia a) y gráfica de $(\alpha E)^{1/2}$ vs E b) de películas de ITO:Tb^{3+} a diferentes concentraciones de iones de Tb^{3+} .

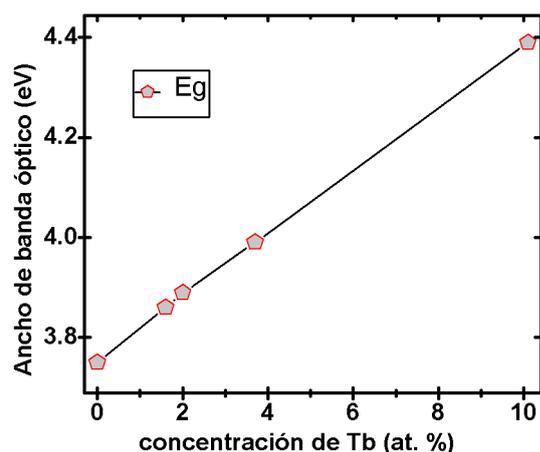


Figura 24. Variación del ancho de banda óptico versus la concentración de Tb.

Aunque no hay mucha literatura que evalúe las propiedades ópticas de películas de ITO dopadas con Tb, se hace mención de dos efectos que valen la pena ser mencionados:

- a. Xu et al., [Xu10] analizó la variación del ancho de banda óptico del In_2O_3 al doparlo con varias TRs y encontró que en la medida que aumentaba su número atómico, el ancho de banda aumentaba. La única excepción fue en el caso del Tb debido a que inducía dos fases en el In_2O_3 y una de las fases tenía un menor ancho de banda, lo que generaba que el ancho de banda no aumente como las otras TRs [Xu10]. Xu et al., mostró que al dopar el In_2O_3 con una TR, dicha incorporación generalmente aumenta el ancho de banda óptico del semiconductor, permitiendo realizar lo que se conoce como una ingeniería del ancho de banda.

Tabla 6. Ancho de banda óptico de las películas de In_2O_3 dopadas con diferentes TRs. Datos extraídos de [Xu10].

Dopaje de In_2O_3 con diferentes TRs	Ancho de banda óptico (eV)	Constante de red (A)
In_2O_3	3.85	10.115
In_2O_3 : Gd	3.90	10.140
In_2O_3 : Tb	3.75	10.124
In_2O_3 : Dy	3.92	10.139
In_2O_3 : Ho	3.95	10.127
In_2O_3 : Er	3.98	10.135
In_2O_3 : Tm	4.03	10.129
In_2O_3 : Yb	4.07	10.128

Si bien, la introducción de distintas TRs en la matriz de In_2O_3 permite variar el ancho de banda del material formado, también se puede variar sistemáticamente el ancho de banda de un material usando una sola TR pero variando su concentración, tal como se evidencia en la Figura 24. De esta manera se puede realizar ingeniería del ancho de banda óptico usando como dopante Tb y como matriz ITO. La incorporación de Tb en la matriz de ITO incrementa sistemáticamente el ancho de banda debido a la afinidad del oxígeno con el Tb. Un aspecto adicional de esta observación es el hecho de que la variación entre el ancho de banda óptico y la concentración de Tb no solo es sistemática, sino que lineal. Es decir, el ancho de banda óptico puede ser modulado de 3.75 a 4.39 eV variando linealmente la concentración de Tb de 0 a 10.1 at. %

- b. Un aspecto interesante es que, el Tb_2O_3 es un semiconductor directo cuyo ancho de banda (E_g) es de 3.80 eV y cuyo constante de red es aproximadamente 10.73 Å [Li17]. Esto implicaría que, aun cuando el Tb se introduce en la matriz de In_2O_3 ($E_g = 3.85$ eV) produciendo solo la fase cúbica en el In_2O_3 , la cual es la fase que tiene mayor ancho de banda, el ancho de banda de In_2O_3 dopado no aumentaría. Sin embargo, cuando el Tb se introduce en la matriz de SnO_2 ($E_g = 3.6$ eV [Sin15]) podría aumentar el ancho de banda de SnO_2 dopado. Es prudente mencionar que los valores de ancho de banda dependen de la técnica usada para fabricar dichos semiconductores, es decir los valores de la literatura son referenciales. Por esta razón, para poder analizar la influencia del Tb en el ancho de banda de las películas delgadas de ITO:Tb^{3+} , se hicieron las medidas respectivas tanto para la película de ITO dopado y de ITO sin dopar.

En resumen, se debe entender que la variación del ancho de banda óptico está ligado a la estructura que adquiere la matriz luego de ser dopada. Es decir, la variación del ancho de banda óptico está ligado estrechamente con la longitud de enlace entre átomos cercanos. Cuando las longitudes de enlace son cortos, los electrones están más ligados al átomo y por lo tanto requieren mayor energía para ser removidos. Por lo tanto, a menores longitudes de enlace, el ancho de banda será mayor. Para materiales cristalinos, una forma aproximada de medir esa dependencia entre la longitud de enlace y el ancho de banda es a través del parámetro de red. Es decir, cuando el parámetro de red disminuye, el ancho de banda se incrementa. El parámetro de red podría ser distorsionado por variados motivos: ii) la introducción del oxígeno en las vacancias estructurales, iii) la presencia de Sn en lugares del In o en intersticios, o formando nano compuestos de óxido dentro de la matriz y iii) por la presencia de Tb dentro de la matriz como óxidos o sustituyendo al In o provocando una variación en la estructura tanto del In_2O_3 o de SnO_2 . Para materiales con bajo grado de cristalinidad, el concepto de parámetro de red no es aplicable debido a que procede de estructuras que mantienen simetría traslacional. No obstante, podemos considerar el análisis de la relación Sn/In respecto a la concentración de Tb como una forma indirecta de predecir cualitativamente el

comportamiento de la longitud de enlace debido a los iones Sn^{4+} y además considerar el comportamiento de la longitud de enlace debido a los iones Tb^{3+} cuando se insertan a una matriz de In_2O_3 [Li17, Sin15, Xu10].

Ahora, considerando la Figura 24, se observa que el ancho de banda óptico varía de 3.75 eV a 4.36 eV. Dicha variación es atribuida a la influencia de oxígeno en la medida que la concentración de Tb aumenta. Para validar esta hipótesis podemos relacionarlo con el comportamiento de la relación Sn/In (Figura 22). Dicho ratio varía ligeramente, a diferencia de la concentración de O que crece notablemente, lo que indica que a medida que la concentración de Tb se incrementa, las fuerzas repulsivas entre los iones Sn^{4+} , que pudieran incrementarse ligeramente por el leve incremento de la relación Sn/In, son compensadas por el creciente número de átomos de O, es decir, hay una mayor probabilidad de fuerzas atractivas que generaría que las longitudes de enlace disminuyan, es decir, el ancho de banda óptico se incrementa.

Si se analiza la muestra de ITO sin dopar, con estequiometría $\text{In}_9\text{SnO}_{17}$ y la muestra de ITO dopado con estequiometría $\text{In}_9\text{SnO}_{22}$ donde la relación de Sn: In se mantiene casi constante, se observa que el ancho de banda óptico aumenta de 3.75 eV a 3.86 eV. En la comparación de estas dos muestras, se ha eliminado la contribución de las fuerzas de interacción entre iones de Sn^{4+} para comprobar que, la concentración de oxígeno, es la principal fuente de variación del ancho de banda óptico.

No obstante, un estudio más completo debe considerar el efecto de los siguientes cambios estructurales.

- i) El Tb sustituye al In. Es sabido que, cuando un átomo de la red es reemplazado por otro de mayor radio iónico, el parámetro de red se expande produciendo una disminución en el ancho de banda. El radio iónico del Tb^{3+} con NC. 6 es 0.923 Å y el In^{3+} con NC. 6 es 0.8 Å. Esto estaría de acuerdo con el trabajo de Xu et al., [Xu10].
- ii) El Tb forme óxidos. Es posible la formación de Tb_2O_3 cuyo ancho de banda de 3.80 eV y constante de red 10.73 Å. o que forme óxidos con otro tipo de composición y estructura.
- iii) El Tb induce un cambio de fase en el In_2O_3 . Si adquiere la estructura cúbica, el ancho de banda óptico es 3.85 eV y parámetro de red de 10.115 Å. Si adquiere la estructura romboédrica, el ancho de banda disminuye a 2.9 eV [Boe16].
- iv) El Tb induce un cambio en la estructura de los posibles complejos formados de SnO_2 llevándolo a adquirir la estructura SnO.

Aunque se debe considerar los efectos estructurales, se sugiere que la mayor influencia en el ancho de banda óptico es a través de la variación en la concentración de oxígeno. No obstante, los cambios estructurales podrían ser determinantes para analizar el comportamiento de las

propiedades ópticas y eléctricas de las películas dopadas cuando son sometidas a tratamientos térmicos de recocido.

En conclusión, la presencia de Tb en la matriz de ITO influye de la siguiente manera: i) el incremento de los átomos de O originado por su afinidad con el Tb disminuye las vacancias estructurales, reduciendo la longitud de enlace y por lo tanto aumentando el ancho de banda. Un análisis de la variación de la energía de enlace (XPS) o del parámetro de red (XRD) podría dar mayor entendimiento al respecto

La Figura 25.a muestra el ajuste casi perfecto de los espectros de transmitancia a diferentes concentraciones de Tb. Dicho ajuste se llevó a cabo usando el programa desarrollado en el grupo de materiales [Gue16b]. Dicho programa nos permite calcular con una buena precisión el espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción de las películas delgadas depositadas a través de la técnica de pulverización catódica. Cabe resaltar que la disminución del espesor de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ respecto al aumento de la concentración de Tb, se debe a la posición de los sustratos en relación a los targets involucrados, es decir la muestra con mayor concentración de Tb se ubicó más cerca del target de Tb que del de ITO y siendo que el target de ITO se encuentra a una potencia mayor es el que determina el espesor de la película delgada depositada. Por lo tanto, se espera que los sustratos que se alejan del target de ITO (es decir se acercan al target de Tb) tengan menores espesores.

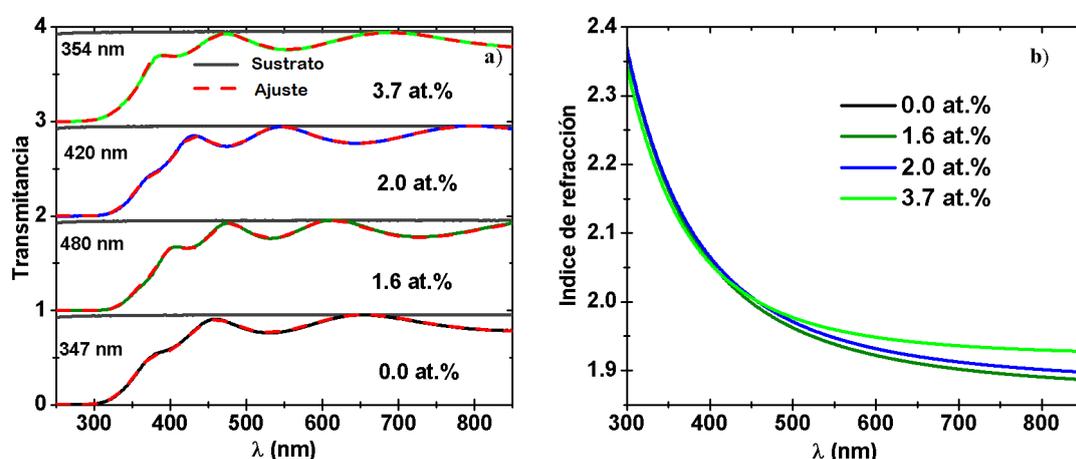


Figura 25. a) Ajuste de los espectros de transmitancia para películas delgadas de ITO:Tb³⁺ a distintas concentraciones de Tb. b) Variación del índice de refracción respecto a la longitud de onda para películas delgadas de ITO:Tb³⁺ con diferentes concentraciones de Tb.

La Figura 25.b muestra la variación de índice de refracción en función de distintas concentraciones de iones Tb³⁺. Se observa un incremento sistemático en el índice de refracción en la región espectral visible con el incremento de la concentración de iones Tb³⁺. Al comparar los índices de refracción se observa que el índice de refracción del ITO sin dopar tiene un

desplazamiento vertical de 0.035 más que el índice de refracción de los ITOs dopados con 1.6 y 2.0 at. % en todo el rango visible. Esto puede deberse a la cristalinidad de las muestras, la Figura 26 muestra que el ITO sin dopar es cristalino a diferencia del ITO dopado con Tb que es amorfo.

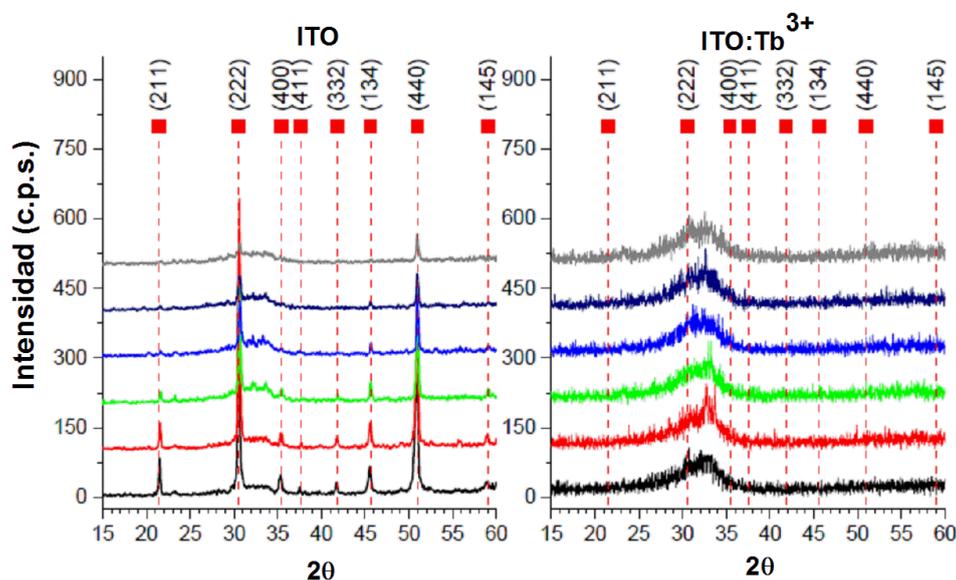


Figura 26. Difractogramas correspondientes a películas delgadas de ITO puro y ITO:Tb³⁺ preparadas por pulverización catódica de radiofrecuencia. Los difractogramas muestran el carácter cristalino en las películas de ITO sin dopar a diferencia de las películas de ITO:Tb³⁺ que evidencian una estructura amorfa.

Por otro lado, el índice de refracción del ITO:Tb³⁺ a 1.6 at. % es mayor que el del ITO:Tb³⁺ a 2.0 at. % en todo el rango visible. Sin embargo, el índice de refracción del ITO:Tb³⁺ a 3.7 at. % es mayor que el del ITO:Tb³⁺ a 2.0 at. % a partir de la región azul (450 nm). Esta variación del índice de refracción en función de la concentración de Tb³⁺, puede sugerir su uso potencial junto a otro TCO para construir espejos de Bragg [Yang06] que son elementos para dispositivos optoelectrónicos. Un espejo de Bragg consiste en una apilación de materiales con distintos índices de refracción de tal manera que maximicen la reflectividad en una región espectral específica de acuerdo al diseño. La Tabla 8. resume los valores de los índices de refracción en tres diferentes longitudes de onda que cubren el color azul, verde y rojo.

Una última observación que se extrae de la tabla 7. es que, el índice de refracción aumenta conforme aumenta el ancho de banda. Es sabido que para una gran parte de óxidos de la forma A_mO_n, el índice de refracción decrece conforme el ancho de banda aumenta [Dim96]. Sin embargo, el dopaje de ITO con Tb permite obtener otra tendencia. Este comportamiento permite el uso potencial de este material en lentes con gradiente en el índice de refracción. Estos permitirían reemplazar al sistema tradicional de un conjunto de lentes con curvaturas complejas ya que la luz incidente experimentaría una continua refracción debido a la variación del índice de refracción generado por una variación de la concentración de Tb.

Tabla 7. Valores representativos del índice de refracción para las longitudes de onda de 450 nm (azul), 550 (verde) y 650 nm (rojo) de las películas dopadas con Tb a distintas concentraciones de Tb.

Concentración Tb (at. %)	n (450 nm)	n (550 nm)	n (650 nm)	Ancho de banda óptico (eV)
0	1.97	1.91	1.88	3.75
1.6	1.99	1.93	1.91	3.86
2.0	2.00	1.94	1.92	3.90
3.7	2.00	1.96	1.94	3.99

Es sabido que el tratamiento térmico tiene efectos en los materiales dopados con TRs: i) mejora la calidad de las propiedades electrónicas del material anfitrión [Gue15] y ii) mejora la intensidad de la emisión de luz visible asociada a la TR embebida en el material anfitrión [Zan09]. Por lo tanto, en esta segunda sección, se analiza el efecto del tratamiento térmico de recocido en el ancho de banda óptico (E_g) y la energía de Urbach (E_u) de una muestra de ITO:Tb³⁺ sometida a distintas temperaturas

Es sabido que el tratamiento térmico tiene efectos en los materiales dopados con TRs: i) mejora la calidad de las propiedades electrónicas del material anfitrión [Gue15] y ii) mejora la intensidad de la emisión de luz visible asociada a la TR embebida en el material anfitrión [Zan09]. Por lo tanto, en esta segunda sección, se analiza el efecto del tratamiento térmico de recocido en el ancho de banda óptico (E_g) y la energía de Urbach (E_u) de una muestra de ITO:Tb³⁺ sometida a distintas temperaturas. La figura 27 a) muestra la variación del ancho de banda óptico de las películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺ para una concentración de 2.0 at. %

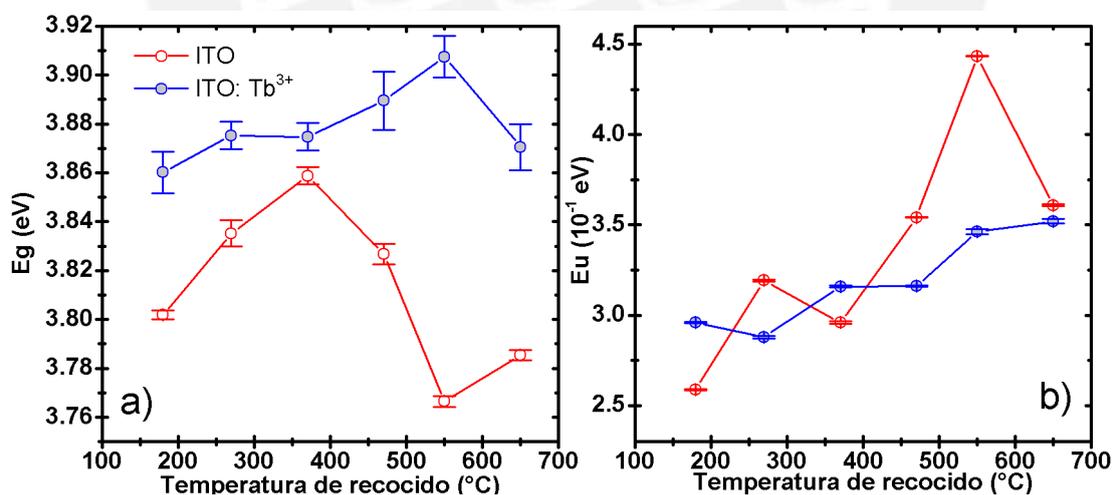


Figura 27. Variación del ancho de banda óptico a) y de la energía de Urbach b) en función de la temperatura de recocido de una película delgada de ITO:Tb³⁺ a una concentración de 2.0 at. %

Una primera observación es que los valores del ancho de banda óptico (E_g) de la película delgada de ITO:Tb³⁺ son mayores que la del ITO sin dopar. Esta relación puede ser explicada debido a la presencia de una mayor concentración de oxígeno en la película de ITO:Tb³⁺ que como se indicó

en la sección 4.1 tiene su origen en la alta afinidad de los átomos de O con el Tb. Como se indicó previamente, un aumento en la concentración de oxígeno, produce un incremento en el ancho de banda. En el tratamiento térmico de recocido expuesto a un ambiente de aire, el oxígeno de la atmosfera podría difundirse dentro de la película delgada, disminuyendo las vacancias de oxígeno. De esta manera, los valores altos en el ancho de banda óptico de las películas de ITO:Tb³⁺ respecto a las películas de ITO, estarían asociados a la ocupación de los átomos de oxígeno en dichas vacancias estructurales.

Una segunda observación es respecto al comportamiento de la energía del ancho de banda óptico de ambas películas. Se observa que E_g , en el caso de ambas películas, aumenta con la temperatura del tratamiento térmico hasta 370 °C. A temperaturas mayores de 370°C, el tratamiento térmico de recocido sobre ambas películas induce diferentes efectos: el ancho de banda óptico del ITO disminuye hasta 550 °C para luego aumentar; mientras que, el ancho de banda óptico de la película de ITO:Tb³⁺ aumenta hasta 550 °C para luego disminuir.

Para temperaturas de recocido menores a 370°C. el incremento del ancho de banda para ambas películas se debe principalmente a la incorporación de O₂. Lim et al., [Lim16] mostró que las vacancias estructurales son reducidas significativamente cuando el ITO es expuesto a un recocido de 400 °C.

Además, la adición de oxígeno se da en el contexto de un calentamiento térmico que induce un reordenamiento de la estructura local llamado cristalización. En dicho proceso, la energía calorífica es transportada hacia los átomos de la red permitiendo que se desplacen de tal manera que haya una reducción de las tensiones de enlace y del desorden estático [Gue15]. Este reordenamiento de átomos a posiciones de mayor estabilidad puede producir diferentes efectos que serán descritos después de analizar la Figura 27.b.

La figura 27.b muestra la variación de la energía de Urbach de las películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺ a una concentración de 2.0 at. %. Se observa que E_u crece a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico en ambas muestras.

Es sabido que la energía de Urbach está relacionada con el grado de desorden estructural [Zan96]. Es decir, un incremento de la energía de Urbach refleja un incremento en el grado de desorden estructural [Zan96, Str91]. Además, el desorden puede causar una localización de estados electrónicos en la estructura de banda [And58, Rob08], Mott indicó que el desorden estructural localiza estados en los bordes de banda [Mot69, Rob08]. Además, como se indicó previamente, estos estados localizados son separados de los estados extendidos por el borde de movilidad [Mot69]. De tal manera que cuando se incrementa el desorden, el borde de movilidad es desplazado hacia dentro de la banda prohibida, teniendo como resultado un aumento en el grado de localización de la banda [Rob08].

Por otro lado, en el caso de los TCOs tipo n, la estructura electrónica puede ser descrita por la banda de conducción del metal de estados s y una banda de valencia de oxígeno de estados 2p. Robertson et al., [Rob08] mostró que el efecto del desorden en los estados s es muy débil, debido a que los estados en el borde de la banda de conducción están 90-95 % localizados sobre los estados s del metal, es decir su energía depende principalmente de las interacciones de estados s-s y no de las interacciones entre los estados p del oxígeno y s del metal [Rob08]. Además, considerando que la interacción entre los estados s-s depende de la distancia entre dichos átomos metálicos, es probable que la fuente principal de desorden en los TCOs tipo n sea la variación de la distancia entre los átomos metálicos. En el caso del In y del Sn, el radio iónico grande que poseen permite que el empaquetamiento mantenga una distancia entre los metales casi constante. Es decir, los efectos del desorden en el borde de la banda de conducción son muy pequeños [Rob08]. En el caso del ITO y del ITO:Tb³⁺, el desorden estructural podría atribuirse a la variación del parámetro de red sometido a distintas temperaturas de recocido. Otra fuente de desorden podrían ser impurezas iónicas con niveles de energía por debajo de la banda de conducción. Estas también aumentarían el grado de desorden estructural.

Mizuo et al., [Miz97] indica que una vacancia de oxígeno en el In₂O₃ genera un orbital localizado que aparece en el sitio del In cercano a la vacancia de oxígeno, este orbital localizado forma un nivel de vacancia debajo del mínimo de la banda de conducción. Cuando las vacancias de oxígeno aumentan, el nivel de vacancia se vuelve no localizado. Por otro lado, cuando los átomos de Sn substituyen a los átomos de In en sus respectivas posiciones, esto genera orbitales moleculares localizados de Sn-5p y O-2p que aparecen en la parte de energía más alta en la banda de conducción, pero cuando los átomos de Sn ocupan posiciones intersticiales, generan niveles de vacancias debajo del mínimo de la banda de conducción [Miz97]. En otras palabras, el dopaje con estaño introduce niveles de energía permitidos dentro de la banda prohibida, formando estados donadores debajo de la banda de conducción que en la medida que aumenta el grado de dopaje forman una banda continua que se superpone a la banda de conducción, este efecto sumado al efecto de interacción Coulomb presente en el medio, generan i) una distorsión en la forma de la banda, y ii) una reducción en el ancho de banda fundamental [Ser88]. Esta alteración puede ser modelada por las colas de banda y representa a los estados localizados. Street indica que el ancho de estas colas depende del grado de desorden y por lo tanto el ancho de estas bandas pueden ser caracterizadas por la energía de Urbach [zan96, Str91].

De esta manera, se sugiere que en el caso de la película delgada ITO e ITO:Tb³⁺, el incremento de la energía de Urbach, está asociado a un mayor ancho de las colas de banda; es decir, hay un crecimiento de estados localizados que desplaza el límite de movilidad hacia el interior de la banda de conducción. Este crecimiento de estados localizados podría atribuirse a una variación en la longitud de enlace de los iones participantes (ver figura 28).

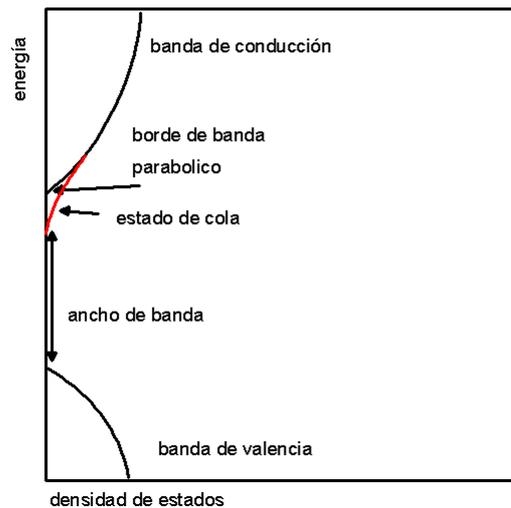


Figura 28. Estados de cola formados debajo del mínimo de la banda de conducción en la gráfica densidad de estados versus energía

Con esto en mente, se puede interpretar la variación del ancho de banda para el ITO sin dopar y para el ITO dopado con Tb:

En el caso de ITO sin dopar, debido a que la tasa de crecimiento de la energía de Urbach es mayor que la del ITO dopado, el incremento de los estados localizados podría influenciar en el ancho de banda fundamental reduciéndolo y teniendo como consecuencia una reducción en el ancho de banda óptico, lo que explicaría la disminución del ancho de banda óptico a partir de 370 °C según la figura 27.a. Esta hipótesis podría ser confirmada, evaluando la concentración de portadores en cada tratamiento térmico a fin de evaluar como varía la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el mínimo de la banda de conducción. Es decir, el ancho de banda en el rango de 370°C a 550°C disminuye debido a un incremento de los estados localizados, que pueden ser atribuidos a reacomodos en la posición los iones de Sn^{4+} .

En el caso del ITO dopado con Tb, es necesario considerar el efecto de los iones de Tb sobre la estructura que envuelve iones de Sn^{4+} , In^{3+} y O. A continuación, se presenta dichos cambios:

- Belaya et al., [Bel14] hizo un estudio del cambio composicional y estructural de películas de óxido de Tb en la forma de Tb_2O_3 amorfo debido a tratamientos térmicos y se encontró que la temperatura de recocido de 400 °C en aire, cambia la composición a $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$, luego para temperaturas de recocido mayores a 600 °C, el óxido pierde oxígeno y forma la composición Tb_7O_{12} [Bel14]. También realizó un análisis XRD y obtuvo que las películas de Tb_2O_3 en el rango de 400 a 800 °C adopta la estructura Tb_4O_7 . Estos estudios previos nos indican que el Terbio puede reacomodarse con el oxígeno en los tratamientos térmicos a partir de 400°C y que pueden influir en el orden estructural, el ancho de banda y la intensidad de emisión de luz asociada al Tb de las películas estudiadas.

- Pan et al., [Pan01] mostró que el Tb cambia la estructura de SnO, transformándolo a SnO₂ cuando es sometido a tratamiento térmico de recocido en una atmosfera de aire a partir de 300°C [Pan01]. Además, se debe considerar que Singh et al., [Sin15] mostró que el Tb induce la transformación de fase de SnO₂ a SnO a temperatura ambiente. Esto significa que el Tb podría inducir la formación de nuevas vacancias de oxígeno con el tratamiento térmico.

Con estos dos efectos del Tb, se puede sugerir que a partir de 370°C empieza a evidenciarse una serie de cambios generados por la interacción del Tb con los átomos de O y con los óxidos de Sn. Estas interacciones estarían relacionadas con un reordenamiento de los átomos de O en torno a los iones de Tb que inducirían una disminución de la longitud de enlace produciendo un continuo aumento en el ancho de banda óptico. Por ejemplo, el reordenamiento del oxígeno con el Tb, podría liberar oxígeno que sería aprovechado por las impurezas de Sn o podría generar una leve disminución de las vacancias estructurales que aumentaría las fuerzas de repulsión y como consecuencia, un incremento en el ancho de banda. Estudios de la variación de la longitud de enlace, energía de enlace y del parámetro de red, daría mayor entendimiento al respecto.

Finalmente, la Figura 29 muestra la variación de ancho de banda óptico versus la energía de Urbach para las películas de ITO e ITO:Tb³⁺. En el caso del ITO, la energía de Urbach aumenta conforme el ancho de banda disminuye, mientras que en ITO:Tb³⁺, la energía de Urbach aumenta conforme aumenta el ancho de banda, es decir, en el ITO, el grado de desorden aumenta cuando disminuye el ancho de banda y en el ITO:Tb³⁺, el grado de desorden aumenta al aumentar el ancho de banda.

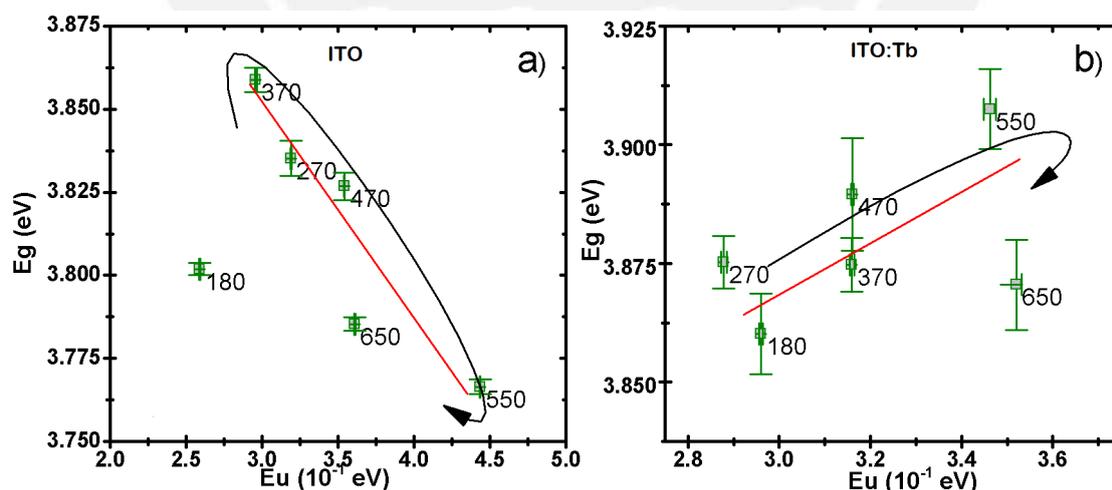


Figura 29. Variación del ancho de banda (E_g) respecto a la energía de Urbach (E_u) para las películas de ITO a) e ITO:Tb³⁺ b). Las líneas rojas son una guía de orientación.

4.3 Fotoluminiscencia

El estudio de la luminiscencia de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ es dividido en dos secciones. En la primera sección, se analiza el efecto del tratamiento térmico de recocido en la luminiscencia

de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ a concentraciones de 1.6 y 3.7 at. % de iones de Tb³⁺ y en la segunda parte, se estudia como varía la luminiscencia en relación a diferentes concentraciones de iones de Tb³⁺ en películas delgadas que han sido calentadas previamente a 550°C.

En esta primera parte, la Figura 30 muestra los espectros de emisión de dos películas delgadas de ITO:Tb³⁺ que han sido previamente calentadas a diferentes temperaturas de recocido. Dichas películas se diferencian en sus concentraciones de iones de Tb³⁺, una tiene una concentración de 1.6 at. %, mientras que la otra tiene una concentración de 3.7 at. %. Ambas películas fueron depositadas sobre sustratos de silicio. La luminiscencia se registró en el rango de 400 nm a 700 nm con una longitud de onda de excitación de 325 nm.

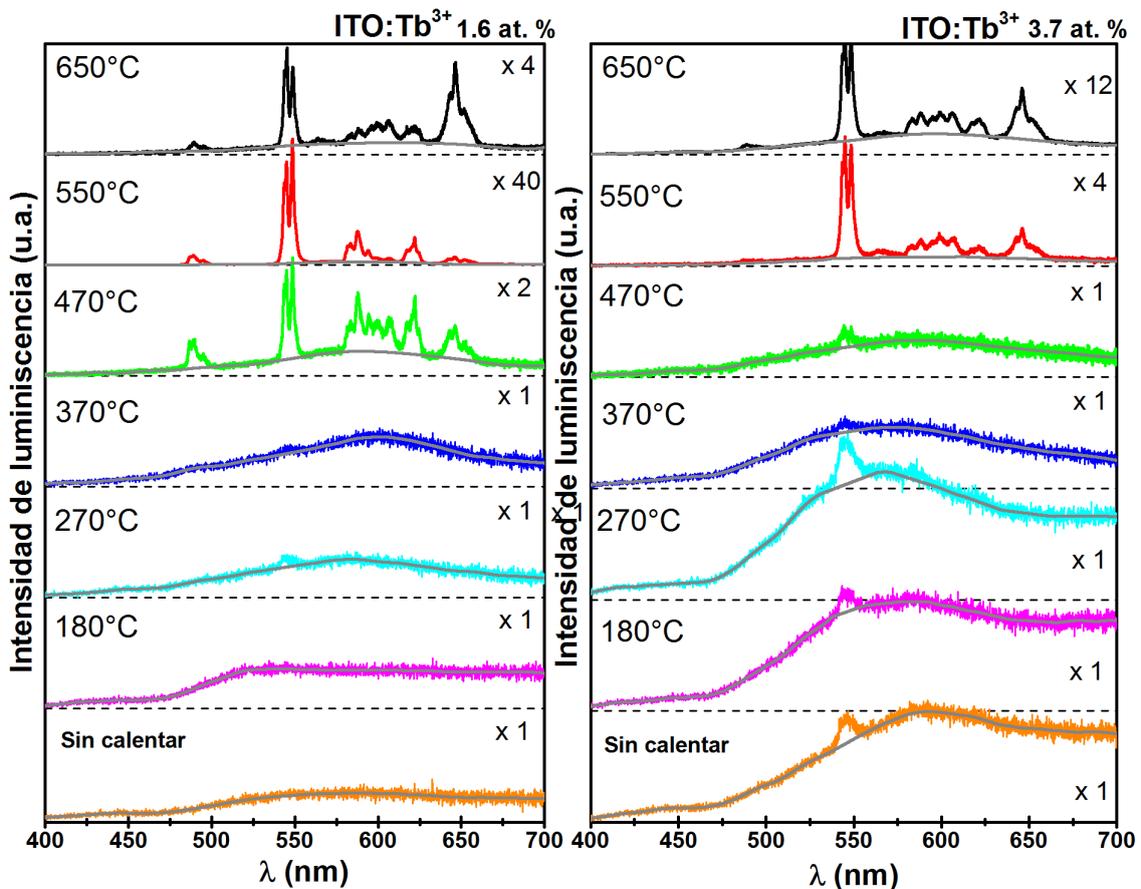


Figura 30. Espectros de luminiscencia de películas delgadas de ITO:Tb³⁺ a dos concentraciones de iones de Tb³⁺ (1.6 y 3.7 at. %)

Varias observaciones pueden ser extraídas de la Figura 30. En primer lugar, se observa que el tratamiento térmico de recocido indujo la luminiscencia de las películas de ITO dopadas con Tb a través de la activación térmica de los iones de Tb³⁺. En el caso de la muestra de ITO:Tb³⁺ con una concentración de 1.6 at. % de iones de Tb³⁺, se observa que el tratamiento térmico de recocido mejora notablemente la emisión de luz visible a partir de 470°C, a diferencia de la muestra con

una concentración de 3.7 at. % de iones de Tb^{3+} donde el tratamiento térmico mejoró la luminiscencia a partir de $550^{\circ}C$.

Es sabido que no todos los iones de TRs embebidos en una matriz son ópticamente activos para emitir luz [Gue16, Gue15, Zan09]. Sin embargo, se ha observado experimentalmente que la activación térmica de los iones de TRs es posible a través de tratamientos térmicos de recocido [Gue16]. Hay varios factores que deben ser tomados en cuenta en relación a los tratamientos térmicos de recocido, por ejemplo, la rapidez de calentamiento y enfriamiento, la atmosfera en la que ocurre dichos calentamientos, el tiempo que dura el proceso de recocido, entre otros. En nuestro caso, se verifica que los iones de Tb^{3+} embebidos en la matriz de ITO fueron activados térmicamente luego de ser expuestos a tratamientos térmicos de recocido. La evolución del comportamiento de la temperatura respecto al tiempo es descrita por la Figura 31, donde se aprecia que la rapidez de calentamiento va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de recocido, el tiempo de dichos tratamientos térmicos es de 3 horas y expuestos en una atmosfera de aire.

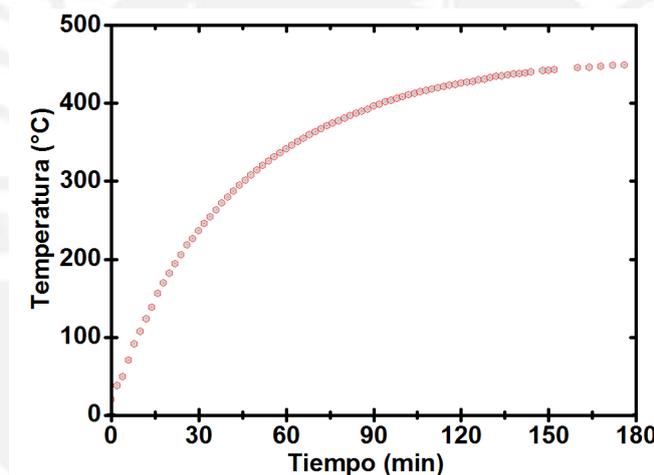


Figura 31. Curva que describe el comportamiento de calentamiento en función del tiempo. La temperatura de recocido alcanzado fue de $470^{\circ}C$ y corresponde a la temperatura crítica en la que se activa los iones de Tb^{3+} .

Como hemos visto anteriormente, los iones de Tb^{3+} no son eficientes absorbiendo energía debido a que las transiciones entre estados que tienen la misma paridad $f \rightarrow f$ son generalmente prohibidas. En consecuencia, no pueden generar emisión debido a una excitación directa. Sin embargo, cuando los iones de Tb^{3+} son introducidas dentro de una matriz anfitriona, puede darse la emisión de luz visible asociada a los iones de Tb^{3+} siempre y cuando el campo cristalino asociado a los átomos de la matriz que rodean a los iones de Tb^{3+} relajen las transiciones prohibidas, permitiendo la absorción de energía que luego es emitido en forma de luz visible. Sin embargo, a veces es necesario activar los iones de Tb^{3+} a través de tratamientos térmicos de recocido. Estos tratamientos térmicos permiten un reordenamiento inducido térmicamente de los átomos que

rodean a los iones de Tb^{3+} , de manera que inducen un campo cristalino no-centrosimétrico, que cambia las reglas de Laporte y por tanto permite la emisión de luz visible asociada a los iones de Tb^{3+} por interacción dipolo eléctrico, es decir se activa térmicamente de iones de Tb^{3+} .

El espectro de luminiscencia asociado a los iones de Tb^{3+} embedidos en la matriz de ITO se puede visualizar a través los picos de emisión correspondientes a dichas transiciones electrónicas (ver Figura 32)

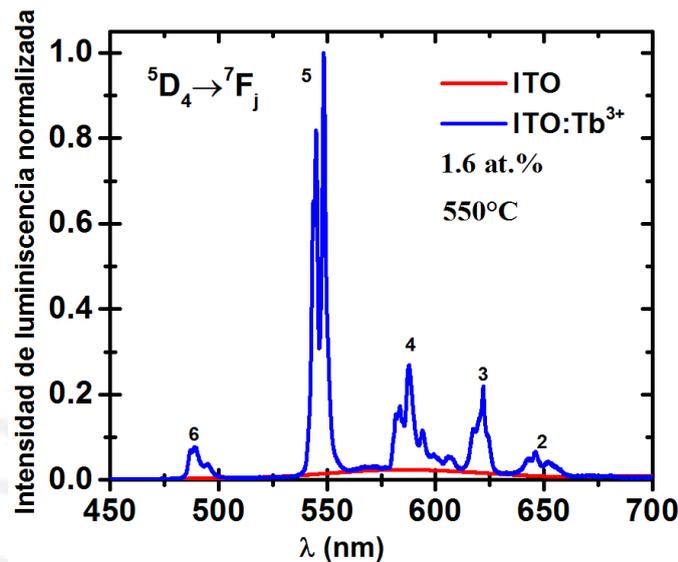


Figura 32. Espectro de luminiscencia normalizada para la película delgada de ITO:Tb³⁺ a una concentración de 1.6 at. %. Se observa el desdoblamiento de los picos debido al efecto del campo cristalino producido por los iones dentro de la matriz de ITO.

Según Guerra [Gue15], uno de los procesos que influencia la variación en la intensidad de la emisión de luz relacionado a los iones de TRs es la activación de un mayor número de iones de TRs. No obstante, en la gráfica 30 se observa que no hay un incremento gradual de la intensidad de la emisión de luz conforme se aumenta la temperatura de recocido, sino que hay una temperatura crítica de recocido (470°C y 550°C para una concentración de 1.6 y 3.7 at. % respectivamente) donde la intensidad de emisión de luz de los iones de Tb^{3+} es máxima.

A temperaturas menores que dicha temperatura crítica, la variación de la intensidad de luminiscencia relacionada al Tb para ambas muestras tiene un comportamiento un poco diferente. Para la concentración de 1.6 at. %, la muestra sin calentar no muestra luminosidad relacionada al Tb. Sin embargo, cuando se calienta a 270 °C parece haber un pico pequeño relacionado a la transición de 550 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), que luego disminuye hasta alcanzar la temperatura crítica de recocido de 470 °C. En el caso de la muestra con concentración de 3.7 at. %, la muestra sin calentar muestra un claro pico asociado a la transición de 550 nm. Este pico parece mejorar en la

temperatura de recocido de 270°C para luego disminuir hasta alcanzar la temperatura crítica de recocido de 550°C. A temperaturas mayores que la temperatura crítica, recién se observa una clara variación de la intensidad de luminiscencia respecto a la temperatura de recocido.

Otra observación interesante se encuentra al analizar las intensidades relativas de los picos asociados a las transiciones electrónicas de la emisión de Tb para muestras calentadas por encima de la temperatura crítica. La Figura 33 muestra las siguientes características: i) a 470 °C, las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6,5,4,3,2$) tienen comparables áreas integradas, ii) a 550 °C, la transición que sobresale sobre las demás es la $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, y iii) a 650 °C, las transiciones que sobresalen son $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$. Entonces es posible modular el color de la emisión de luz variando la temperatura de recocido por encima de la temperatura crítica. Esta abre una aplicación potencial que permitiría la emisión de luz visible de distintos colores a partir de películas delgadas de ITO dopados con Tb.

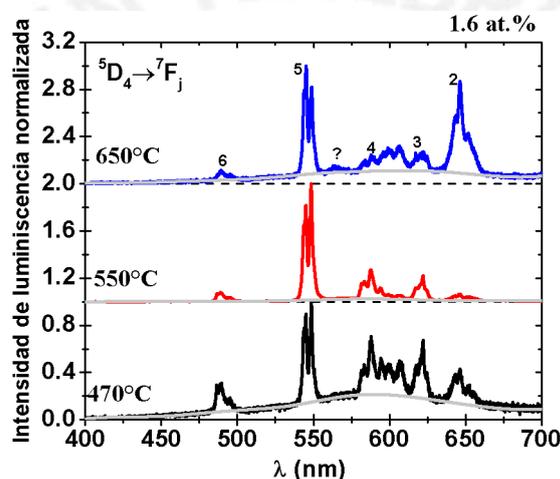


Figura 33. Espectros de luminiscencia de ITO:Tb³⁺ a 1.6 at. %. La gráfica corresponde a la variación de la intensidad de fotoluminiscencia normalizada en función de la longitud de onda.

Una observación adicional es el desdoblamiento de los picos debido al efecto del campo cristalino producido por los iones de la matriz alrededor de los iones de Tb³⁺. Este campo cristalino, aunque tiene un efecto muy débil en los electrones de valencia ópticamente activos, es un campo externo que puede romper parcialmente los distintos niveles de energía asociado a la interacción spin-orbita. El grado de ruptura dependerá de la simetría del sitio que ocupa el ion en la matriz y el número de subniveles Stark producidos puede ser calculado considerando el hamiltoniano que describa la interacción del campo cristalino como una perturbación de los niveles $2s+1L_J$ descritos anteriormente.

Para analizar los procesos de transferencia de energía producidos por el tratamiento térmico de recocido a diferentes temperaturas, se grafica la intensidad de luminiscencia y normalizada en función de la temperatura de recocido tal como se muestra en las Figuras 34 y 35. La

normalización de la intensidad de luminiscencia integrada asociada a la emisión de Tb^{3+} se obtuvo dividiendo la intensidad de luminiscencia integrada asociada a la emisión de Tb^{3+} respecto a la emisión asociada del Tb^{3+} más la matriz.

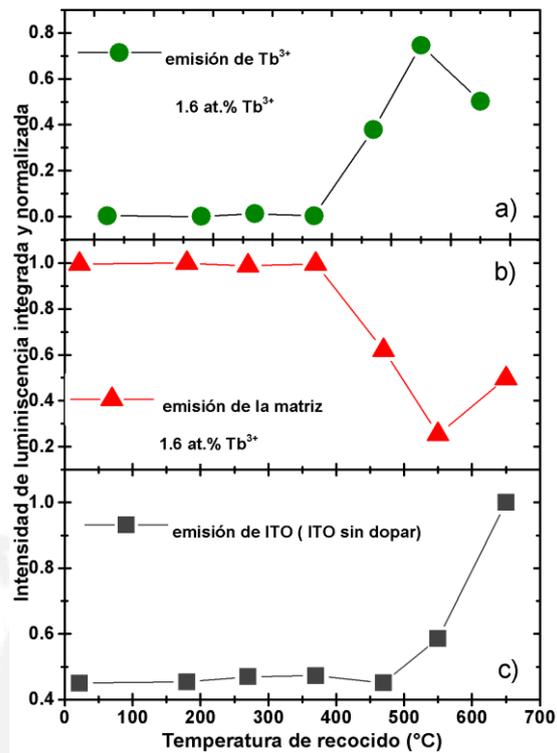


Figura 34. Intensidad de luminiscencia integrada y normalizada versus la temperatura de recocido de las películas delgadas de ITO: Tb^{3+} para concentración de Tb 1.6 at. %

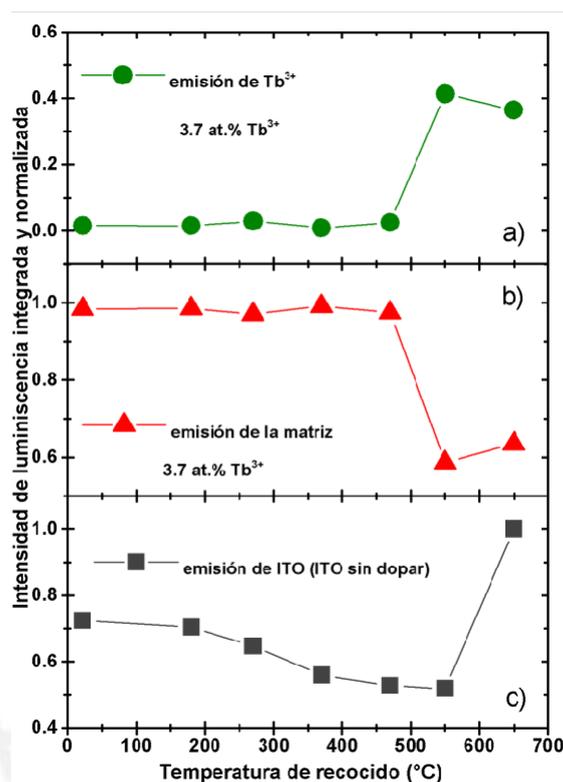


Figura 35. Intensidad de luminiscencia integrada y normalizada versus la temperatura de recocido de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ para concentración de Tb 3.7 at. %

Del análisis de las propiedades ópticas, podemos sugerir que para el caso de la película delgada de ITO:Tb³⁺ a concentración de 1.6 at. %, a partir de 400 °C, comienzan dos procesos: i) la activación de una mayor parte de iones de Tb³⁺, este proceso está profundamente ligado al reordenamiento de los átomos de oxígeno respecto a los átomos de Tb que probablemente se origine a temperaturas mayores de 400°C (ver Figura 34.a) y que originan una serie de cambios estructurales que pueden afectar la composición de las impurezas de Sn o de sus óxidos y ii) el incremento de centros de recombinación en la matriz. Este incremento puede estar relacionado con los cambios propios de la muestra de ITO sin dopar y estar ligado a cambios estructurales que influyen en la longitud de enlace. Estos cambios estructurales podrían atribuirse a un reordenamiento en las posiciones de las impurezas de Sn o a transformaciones de fase de sus óxidos.

En la Figura 34.c se observa que la luminiscencia del ITO sin dopar empieza a crecer. Esto sugiere que este aumento está relacionado con el aumento de los estados localizados descritos también por la variación de la energía de Urbach en función de la temperatura de recocido descritos por el proceso ii. La Figura 34.a. muestra que a 550°C el proceso de activación de Tb alcanza su máxima intensidad, luego empieza a decaer probablemente por la influencia del aumento de los centros de recombinación ([Sun14] Sunde, Lindgren, Mason, Einarsrud, & Grande, 2014)ión de la matriz. Un comportamiento similar experimenta la película de ITO:Tb³⁺ a 3.7 at. % (Figura 35), aunque tiene

una ligera variación en cuanto al inicio del proceso de activación de los iones de Tb^{3+} . Esta variación podría ser atribuida a los siguientes factores:

- i) Una leve variación en la composición elemental de la matriz anfitriona correspondiente a las muestras de ITO: Tb^{3+} con concentración de 1.6 at. % y 3.7 at. % de Tb^{3+} . La razón se debe a que ambos sustratos fueron ubicados uno detrás de otro en el porta muestras al momento de realizar la deposición catódica por radiofrecuencia, teniendo como resultado un leve gradiente en la concentración de los elementos que forman el ITO y
- ii) Una mayor concentración de los iones de Tb^{3+} en la matriz anfitriona. El incremento de la concentración de iones de Tb^{3+} y el proceso térmico de recocido podría favorecer una disminución en la luminiscencia. (una mayor discusión sobre este punto se da en la siguiente sección)

En esta segunda sección, las películas delgadas de ITO: Tb^{3+} a diferentes concentraciones de Tb fueron calentadas a 550 °C para luego registrar sus espectros de luminiscencia. La Figura 36 muestra los espectros de luminiscencia de dichas películas y la variación de las áreas integradas relacionadas a la intensidad de luminiscencia del Tb y de la matriz en función de la concentración de Tb.

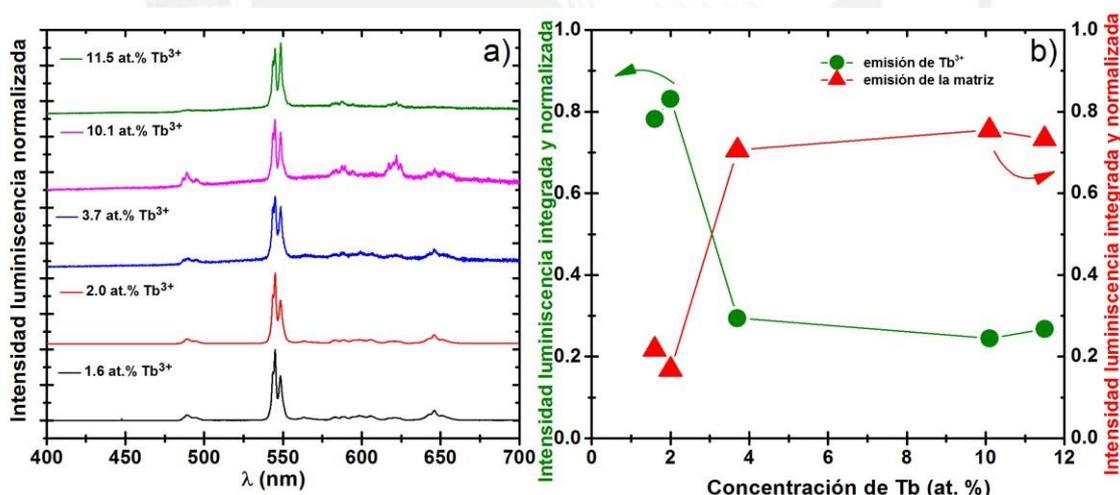


Figura 36. a) Intensidad de luminiscencia normalizada de películas delgadas de ITO dopadas a diferentes concentraciones de Tb, previamente calentadas a 550°C. b) Variación de la intensidad de luminiscencia integrada y normalizada en función de la concentración de Tb para las películas de ITO: Tb^{3+}

De la Figura 36.a se observa que todas las películas delgadas de ITO: Tb^{3+} presentan picos asociados a las transiciones electrónicas del ion de Tb^{3+} . Es decir, para el rango de concentraciones estudiados (1.6 -11.5 at. %) todas las muestras emiten luz en el rango visible y esta característica

es independiente de la concentración de Tb. Esto indica que el ITO es una matriz adecuada para hospedar iones de Tb^{3+} e introducir nuevas propiedades luminiscentes a este material. No obstante, es necesario evaluar la solubilidad del Tb en la matriz de ITO. Para concentraciones altas de Tb pueden presentarse los siguientes efectos: i) la probabilidad de que se forme precipitados que no son ópticamente activos es mayor, y esto podría disminuir la intensidad de los iones de Tb^{3+} y ii) el aumento en la concentración de los iones, podría incrementar la interacción inter-iónica a tal punto de que la probabilidad de transferencia de energía entre los iones de Tb^{3+} incremente considerablemente aumentando de esta manera la probabilidad de que la energía de excitación alcance un canal de recombinación no-radiativo, como por ejemplo las fronteras de granos u otros defectos originados por estados que pueden ser excitados y luego relajados no radiativamente [Ben14, Gue16].

De la Figura 36.b se observa un máximo en la intensidad correspondiente a una concentración de 2.0 at. %. Si la intensidad de luminiscencia está relacionada con una mayor cantidad de iones de Tb^{3+} activados, que no necesariamente es la totalidad de iones en la matriz, esto implica que la concentración óptima para una mayor activación de los iones de Tb^{3+} ocurre alrededor de 2.0 at. %. Por otro lado, se observa que la intensidad de luminiscencia asociada a los iones de Tb^{3+} , para concentraciones mayores a 2.0 at. %, se reduce. Este comportamiento es reproducido en películas delgadas de a-SiC:H dopado con Tb^{3+} y sometido a varias temperaturas de recocido desde temperatura ambiente hasta $1050^{\circ}C$ [Gue16] en donde el efecto de la reducción de la intensidad, conocido como extinción por concentración (concentration quenching), permite distinguir entre el efecto del recocido sobre la activación de la tierra rara y el efecto del recocido en el incremento de estados localizados que inducen el desorden estructural [Gue16]. Entonces, la baja intensidad de luminiscencia de la película delgada de ITO: Tb^{3+} a una concentración de 3.7 at. % es atribuida al efecto de extinción por concentración de la emisión asociada a los iones de Tb^{3+} (ver Figura 36.b).

4.3 Propiedades eléctricas

El estudio de las propiedades eléctricas de las películas de ITO e ITO: Tb^{3+} se divide en dos partes. En la primera parte, se analiza la variación de la resistividad eléctrica de las películas delgadas de ITO: Tb^{3+} respecto de la concentración de Tb^{3+} y en la segunda parte se analiza la variación de la resistividad de las películas delgadas de ITO e ITO: Tb^{3+} sometidas a diferentes temperaturas de recocido y expuestas al aire durante todos los calentamientos.

La Figura 37.a se muestra la dependencia de la resistividad de las películas de ITO: Tb^{3+} en relación con la concentración de Tb. De la Figura 37.a se observa que la resistividad de las películas delgadas de ITO sin dopar (0.0 at. %) son del orden de $10^{-2} \Omega \cdot cm$ ($2.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ y $3.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$). Se ha reportado en la literatura, que el ITO depositado mediante pulverización

catódica con radiofrecuencia alcanza bajas resistividades, especialmente sin ningún flujo de oxígeno adicional durante la deposición. Por ejemplo, Tuna et al., [Tun10] registró resistividades cercanas a $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, Kudryashov et al., [Kun13] obtuvo la resistividad de $5.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Sin embargo, estas bajas resistividades se obtuvieron debido a una baja concentración de oxígeno. Por lo contrario, las películas producidas de ITO fueron depositadas a una alta concentración de oxígeno, explicando de esta manera los valores de resistividad en el orden de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.

Por otro lado, también se observa de la Figura 37.a que hay un mínimo valor de resistividad y que corresponde a una baja concentración de Tb. Esto implica que la resistividad del ITO puede disminuir por la presencia de Tb para concentraciones menores a 1 at. %. La mínima resistividad es de $5.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y corresponde a la concentración de 0.41 at. % de Tb. Este resultado implica que cuando el ITO se dopa con Tb, puede mantener sus buenas propiedades eléctricas siempre que el Tb se mantenga a bajas concentraciones (< 1.0 at. %). Como se mencionó anteriormente, el Tb tiene una gran afinidad química con el O, lo que podría ocasionar que una cierta cantidad de átomos de O que ocupaban las vacancias estructurales se sientan atraídos por el Tb, generando vacancias estructurales. De esta manera, se mejora la resistividad de las películas de ITO:Tb³⁺. Desde el punto de vista del análisis composicional, la presencia de una baja concentración de Tb puede compensarse con una variación en la concentración de Sn e In respecto al O. Sin embargo, este comportamiento es válido solo para bajas concentraciones. Para concentraciones > 1.0 at. %, los átomos de Tb podrían formar otras fases incrementando significativamente la cantidad de oxígeno, teniendo como consecuencia un aumento en la resistividad. Si bien, el efecto de una elevada concentración de oxígeno en los óxidos metálicos, tal como el In₂O₃ o SnO₂, mejora la transmitancia óptica, también disminuye las vacancias estructurales ya que son sensibles a ser llenados por los átomos de oxígeno atraídos por su afinidad con el Tb. Al disminuir la cantidad de vacancias estructurales, disminuye la concentración de los portadores de carga, teniendo como resultado una disminución en la conductividad, es decir una alta resistividad. De esta manera, se establece un compromiso entre una alta transparencia óptica y una baja resistividad eléctrica.

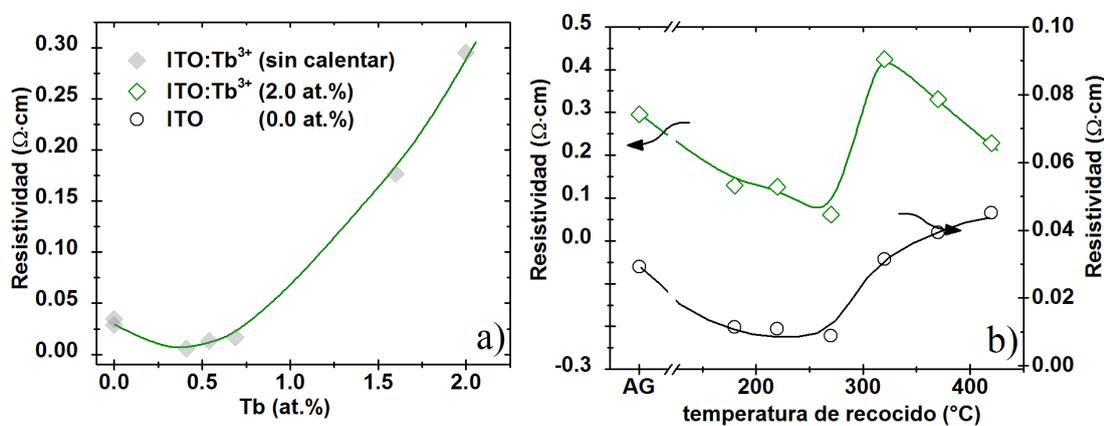


Figura 37. Variación de la resistividad de películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺ en función de la concentración de Tb a) y en función de diferentes temperaturas de recocido b).

La Figura 37.b muestra la variación de la resistividad debido a los tratamientos de recocido para películas de ITO sin dopar y con una concentración de 2.0 at. % de Tb. Se observa que en la medida que la temperatura de recocido se incrementa, la resistividad de ambas películas disminuye hasta 270°C. Sin embargo, a temperaturas mayores de 270°C, el tratamiento térmico sobre ambas películas induce diferentes efectos: la resistividad de la película de ITO aumenta hasta 400°C, mientras que en el caso de la película de ITO:Tb³⁺, la resistividad se incrementa hasta 300°C y luego decrece.

En el caso del ITO sin dopar, varios autores han registrado un mínimo de resistividad para una temperatura de recocido cercano a 270 °C. Takayama et al., [Tak03] registro una disminución de resistividad de 250 da 300 °C en tratamiento de recocido en ambiente de aire, Higuchi et al., [Hig94] registró un mínimo de resistividad en el rango de 200 a 300°C, en tratamiento de recocido en ambiente de aire. La disminución de la resistividad con tratamiento térmicos de hasta 270°C se debe principalmente al comportamiento descrito por la concentración de portadores de carga y la movilidad: i) la concentración de portadores de carga aumenta hasta 200 °C, y luego disminuye [Hig94], dicha disminución de los portadores de carga podría deberse al comienzo de la influencia de la difusión del oxígeno en la matriz de ITO [Hig94] y ii) la movilidad de los portadores de carga aumenta, este aumento podría deberse a la dependencia de la movilidad con la cristalinidad, es decir, a mayores temperatura de recocido, el grado de cristalinidad aumenta y por lo tanto también la movilidad [Tak03]. En conclusión, la disminución de la resistividad para temperaturas de recocido menores a 270°C, esta descrita principalmente por el aumento de la concentración de portadores de carga y de la movilidad; sin embargo, cuando la influencia de la difusión de oxígeno se hace más notoria, la concentración de portadores de carga empieza a disminuir teniendo como resultado un mínimo en la resistividad del ITO.

Además, varios autores [Che14, Hig94] han concluido que el incremento en la resistividad para temperaturas de recocido mayores de 270°C, se debe principalmente a que el recocido se realiza en un ambiente de aire, donde el oxígeno del ambiente se difunde hacia el ITO ocupando un mayor número de vacancias estructurales, teniendo como resultado una disminución de los portadores de carga [Hig94] y por lo tanto un incremento en la resistividad.

En el caso del ITO dopado con Tb, el comportamiento es similar, excepto a partir de 320°C, donde experimenta una nueva disminución de la resistividad. No hay suficiente información para analizar este fenómeno. Se puede plantear que los átomos de Tb podrían influir en la disminución de la resistividad para temperaturas de recocido mayores a 300°C. de una manera indirecta, es decir, debido a que los átomos de Tb tienen una clara afinidad con átomos de oxígeno, el rol del

oxígeno con los defectos presentes podría variar, afectando la movilidad y la concentración de portadores de carga. Además, la evolución de los defectos presentes con el tratamiento térmico permitiría analizar la movilidad y la concentración de dichos portadores. Por ejemplo, se ha estudiado que el defecto Sn_2O_2 puede disociarse en tratamientos térmicos de recocido [Fra82], en tal caso, luego de su disociación podría favorecer la concentración de portadores de carga, mientras otros defectos como Sn_2O_4 son llamados irreducibles bajo tratamiento térmico [Fra82]. Por otro lado, se debe tener presente las posibles fases que puede formar el Tb tal como: TbInO_3 y $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Sunde et al., [Sun14] mostró que la formación de las fases TRInO_3 y $\text{TR}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ se da generalmente a altas temperaturas tal como $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, es recomendable un reconocimiento de estas fases en las películas analizadas a menores temperaturas.

4.4.1. Correlación entre la resistividad y la composición elemental de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺

En la sección 4.1, se comentó que ciertas razones en la composición elemental guardaban cierta correlación con las propiedades eléctricas. Es decir, la relación O/Sn, podría ser un indicador de la cantidad de portadores de carga y la variación de la razón O/(In+Sn) podría guardar relación con la variación de la función trabajo [Lee04, Hua13, Che13]. La Figura 38. muestra estas razones junto a la variación de resistividad en función de la concentración de Tb.

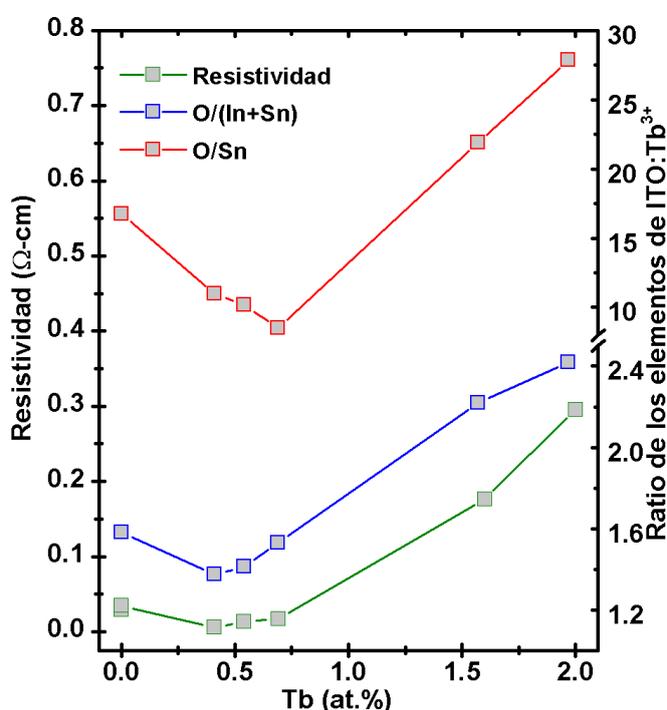


Figura 38. Comparación entre la variación de la resistividad de las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ en función de la concentración de Tb y ciertas de los elementos de ITO:Tb³⁺

Se observa que el comportamiento es muy similar entre la variación de la resistividad respecto al Tb y la variación de la razón O/(In+Sn). Lee et al., [Lee04] concluyó que los cambios de dicha

razón estaban profundamente relacionados con los cambios en la función trabajo, es decir el incremento en la razón $O/(In+Sn)$ correspondía a un incremento en la función trabajo y sugirió que se atribuía principalmente a que la superficie del ITO era rico en oxígeno [Lee04]. Cheng et al., [Che13] sugirió que la razón $O/(In+Sn)$ puede ser usada para caracterizar el cambio en la concentración del oxígeno en la matriz de ITO, es decir, las moléculas de O_2 que reaccionan tanto con el In como el Sn [Wang05]. Considerando lo anterior, el oxígeno cumple un rol importante ya que para concentraciones de $Tb < 0.5$ at. %, la concentración de oxígeno enlazante con el In y el Sn disminuye, teniendo como consecuencia una disminución en la resistividad, y en la función trabajo. Para concentraciones de $Tb > 0.5$ at. %, la concentración de oxígeno en la matriz aumenta, teniendo como consecuencia un aumento en la resistividad y en la función trabajo. Por otro lado, se observa también un comportamiento similar con la razón O/Sn , que podría describir la concentración de portadores de carga. Es decir, para concentraciones de $Tb < 0.5$ at. %, la razón O/Sn disminuye, lo que implica que la concentración de portadores de carga aumenta, teniendo como resultado una disminución de la resistividad. Para concentraciones de $Tb > 0.5$ at. %, la razón O/Sn aumenta, lo que implica que la concentración de portadores de carga disminuye, teniendo como resultado un aumento en la resistividad.



Capítulo 5. Conclusiones

En esta tesis se ha presentado un estudio sistemático de las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de ITO e ITO:Tb³⁺, producidas por pulverización catódica de radio frecuencias y sometida posteriormente a tratamientos térmicos de recocido. Los tratamientos térmicos de recocido se realizaron en un rango de temperatura de 180 a 650°C, con un paso de 100°C y en una atmosfera de aire. Asimismo, se evaluaron las propiedades ópticas y eléctricas de películas de ITO:Tb³⁺ variando la concentración de Tb. A continuación, se presenta un resumen de la interpretación de los resultados obtenidos.

La presencia de Tb en las películas delgadas de ITO:Tb³⁺ afecta notablemente la estequiometría de la matriz de ITO. Se observa que a medida que la concentración de Tb disminuye, los valores en las concentraciones de O, In y Sn tienden a los valores nominales descritos para películas de ITO saturadas de oxígeno. Sin embargo, cuando la concentración de Tb aumenta en las películas de ITO:Tb³⁺, la concentración de oxígeno también se incrementa evidenciando la afinidad química entre el oxígeno y el Tb. Además, la razón O: (Sn+In) que lleva información sobre la variación de la función trabajo cambia, mostrando que se podría modular la función trabajo en función de la concentración de Tb. El cambio en la función trabajo está relacionado con la concentración de oxígeno, ya que los átomos de Tb no contribuyen en la conducción y no forman enlaces con los metales [Hua10]. Otra relación que podría estar asociada con la concentración de portadores de carga es O: Sn, su comportamiento indica que a medida que aumenta la concentración de Tb, la concentración de portadores de carga disminuye. De esta manera, con el equipo que tenemos, fue imposible medir la resistividad de películas delgadas de ITO:Tb³⁺ con concentraciones mayores a 3.7 at. % debido a su alta resistividad.

La presencia de Tb en las películas de ITO:Tb³⁺ generan películas delgadas de alta transparencia. Se muestra que en la medida que la concentración de Tb aumenta, el ancho de banda óptico se incrementa gradualmente (ver Figura 24). No obstante, el incremento del ancho de banda es debido principalmente al incremento en la concentración de oxígeno. Por lo tanto, la incorporación de Tb en la matriz de ITO incrementa el ancho de banda debido a la afinidad del oxígeno con el Tb. Además, el índice de refracción se incrementa gradualmente con la concentración de Tb. Esta característica, permite modular el índice de refracción en función de la concentración de Tb y sugiere su potencial uso junto a otro TCO para construir estructuras que puedan maximizar la reflectividad o formar elementos ópticos con un gradiente en el índice de refracción.

Por otro lado, el tratamiento térmico de recocido induce efectos notorios sobre las películas de ITO:Tb³⁺ tanto sobre los átomos de Tb como en la matriz de ITO. El análisis de la variación del ancho de banda óptico, sugiere que el incremento de E_g, para las películas de ITO e ITO:Tb³⁺

hasta una temperatura de 370 °C, es debido a la difusión del oxígeno dentro de la matriz de ITO ya que el tratamiento térmico de recocido se realiza en una atmosfera de aire. (ver Figura 27)

La variación de la energía de Urbach con respecto a la temperatura de recocido indicaría un aumento del grado de desorden atribuido a un incremento de estados localizados en ambas películas (ver Figura 27). Se sugiere que el rol del oxígeno en los tratamientos térmicos de recocido es el factor que genera el desorden estructural en ambas películas [Jan03].

La rapidez promedio de crecimiento ($\text{eV}/^\circ\text{C}$) de la energía de Urbach es mayor en la película de ITO que en la película de ITO:Tb³⁺. Por lo tanto, una mayor cantidad de estados localizados se desarrolla en las películas de ITO. Estos estados localizados que corresponden a estados electrónicos debajo de la banda de movilidad podrían ser atribuidos a cambios en la longitud de enlace, variación en las vacancias de oxígeno, o defectos como impurezas de iones cuyos estados pueden estar enmascarados dentro de las colas de banda, cuando el desorden es grande. En el caso del ITO, el incremento de estos estados localizados podría influenciar en el ancho de banda fundamental, reduciéndolo y teniendo como consecuencia una reducción en el ancho de banda óptico. En el caso de la película de ITO:Tb³⁺, la afinidad química del oxígeno y la variación en la composición elemental de los óxidos de Tb cuando son sometidos a tratamiento de recocido, podría influenciar en la generación de los estados localizados, teniendo como resultado una menor rapidez promedio de crecimiento respecto a los estados localizados del ITO. La razón del aumento del ancho de banda del ITO:Tb³⁺ no es claro, pero podría estar relacionado con el rol del oxígeno en torno al Tb y en relación con los iones metálicos, teniendo como consecuencia una reducción en la longitud de enlace. Por lo tanto, a partir de 400 °C, se sugiere que el rol del oxígeno afecta dos mecanismos que empiezan a diferenciarse: i) la formación de estados localizados y ii) el reordenamiento de los átomos de oxígeno en torno a los átomos de Tb.

El análisis de luminiscencia de las películas de ITO e ITO:Tb³⁺ indica que los iones de Tb³⁺ fueron activados por el tratamiento térmico de recocido, de tal manera que actúan como centros luminiscentes. Gran parte de dicha activación se da a una temperatura crítica de recocido que para el caso de las películas dopadas de 1.6 at. % y 3.7 at. % de Tb es a 470°C y 550 °C, respectivamente. Por encima de esta temperatura de recocido, recién se observa una clara variación en la intensidad de luminiscencia respecto a la temperatura de recocido. Un hecho notorio es la variación en la intensidad de ciertas transiciones respecto a otras, lo que permite modular el color de la emisión de luz variando la temperatura de recocido por encima de la temperatura crítica, ver Figura 33.

El análisis de los procesos de transferencia de energía inducidos por el tratamiento térmico de recocido, sección 4.3 (ver Figura 34 y 35), sugiere que hay dos procesos que compiten: la activación de iones de Tb³⁺ y el incremento de centros de recombinación en la matriz. Este

resultado concuerda con lo descrito anteriormente en el análisis de la variación de la energía de Urbach y del ancho de banda.

El análisis de los espectros de luminiscencia a diferentes concentraciones de Tb expuestos previamente a una temperatura de recocido de 550 °C, indican que hay una óptima concentración de Tb que intensifica la luminiscencia y que se da para una concentración de 2.0 at. %. Para concentraciones mayores, se observa el efecto de extinción por concentración atribuido a la transferencia de energía entre iones e incremento en la probabilidad de que la energía de excitación se transferida a un canal no radiativo. (ver Figura 36)

El análisis de la resistividad respecto a la concentración de Tb, sugiere que cuando el ITO se dopa con Tb, este puede mantener buenas propiedades eléctricas siempre que este dopado a concentraciones menores a 1.0 at. % (ver Figura 37). Además, se observa un comportamiento muy similar entre la variación de la resistividad respecto al Tb y la variación de la razón $O/(In+Sn)$. Es decir, la función trabajo y la resistividad son dependientes de la concentración de oxígeno en la matriz (ver Figura 38)

En el análisis de la resistividad de las películas de ITO e ITO:Tb³⁺ respecto a las diferentes temperaturas de recocido, se observa que ambas películas registran un mínimo de resistividad a una temperatura de 270°C. Este comportamiento ha sido registrado por otros autores y se debe a la variación de la concentración de portadores de carga y de la movilidad. Sin embargo, el incremento en los portadores de carga va menguando conforme la difusión de oxígeno se hace más relevante, teniendo como resultado un incremento en la resistividad a partir de temperaturas de recocido mayores de 270°C. Para temperaturas de recocido mayores a 270 °C, ambas películas experimentan un incremento en la resistividad. En ambas películas, este incremento está asociado a la difusión de oxígeno en la matriz. Sin embargo, para temperaturas mayores a 300°C, ocurre dos comportamientos diferentes: mientras la resistividad del ITO continúa aumentando a menor tasa, la resistividad del ITO:Tb³⁺ experimenta una nueva disminución. Respecto a este último comportamiento, es sabido que el Tb no participa en el aumento de portadores de carga. Sin embargo, podría influir en la disminución de la resistividad para temperaturas de recocido mayores a 320°C. de una manera indirecta, es decir, debido a su afinidad con los átomos de oxígeno podría influir en la evolución que tienen los defectos con el incremento en la temperatura de recocido.

Bibliografía

- [Abd17] Abdallah, B., Jazmati, A. K., & Refaai, R. (2017). Oxygen Effect on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Materials Research, (AHEAD)*, 607-612.
- [And58] Anderson, P. W. (2004). Absence of diffusion in certain random lattices. *A Career In Theoretical Physics*, 79-93.
- [Bel14] Belaya, S. V., Bakovets, V. V., Boronin, A. I., Koshcheev, S. V., Lobzareva, M. N., Korolkov, I. V., & Stabnikov, P. A. (2014). Terbium oxide films grown by chemical vapor deposition from terbium (III) dipivaloylmethanate. *Inorganic Materials*, 50(4), 379-386.
- [Bel99] Belsky, A. N., & Krupa, J. C. (1999). Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. *Displays*, 19(4), 185-196.
- [Ben14] Benz, F., Gonser, A., Völker, R., Walther, T., Mosebach, J. T., & Strunk, H. P. (2014). Concentration quenching of the luminescence from trivalent thulium, terbium, and erbium ions embedded in an AlN matrix. *Journal of Luminescence*, 145, 855-858.
- [Ber17] Berg, R. W., & Nørbygaard, T. (2006). Wavenumber calibration of CCD detector Raman spectrometers controlled by a sinus arm drive. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41(2), 165-183.
- [Bie15] Bierwagen, O. (2015). Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto) electronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 30(2), 024001.
- [Bla93] Blasse, G. (1993). Luminescence of rare earth ions at the end of the century. *Journal of alloys and compounds*, 192(1-2), 17-21.
- [Boe16] de Boer, T., Bekheet, M. F., Gurlo, A., Riedel, R., & Moewes, A. (2016). Band gap and electronic structure of cubic, rhombohedral, and orthorhombic In₂O₃ polymorphs: Experiment and theory. *Physical Review B*, 93(15), 155205.
- [Bur54] Burstein, E. (1954). Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, 93(3), 632.
- [Che13] Chen, Z., Li, W., Li, R., Zhang, Y., Xu, G., & Cheng, H. (2013). Fabrication of highly transparent and conductive indium–tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing. *Langmuir*, 29(45), 13836-13842.

- [Che131] Cheng, W., He, L., Fan, X., Ou, Q., & Liang, R. (2013). Surface modification of indium tin oxide by oxygen plasma immersion ion implantation. *Science China Technological Sciences*, 56(4), 925-929.
- [Che14] Chen, Y., Jiang, H., Jiang, S., Liu, X., Zhang, W., & Zhang, Q. (2014). Influence of annealing temperature on the microstructure and electrical properties of indium tin oxide thin films. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27(2), 368-372.
- [Che15] Chen, F., Chen, M., Yang, C., Liu, J., Luo, N., Yang, G., & Li, L. (2015). Terbium-doped gadolinium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in liquid for use as a fluorescence and magnetic resonance imaging dual-modal contrast agent. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(2), 1189-1196.
- [Cod81] Cody, G. D., Tiedje, T., Abeles, B., Brooks, B., & Goldstein, Y. (1981). Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon. *Physical Review Letters*, 47(20), 1480.
- [Coh77] Cohen-Tannoudji, C., Bernard, D., & Franck, L. (1977). *Quantum Mechanics: Volume II*. John Wiley & Sons, Inc.
- [Col02] Colinge, J.-P. (2002). *Physics of semiconductor devices*. Kluwer Academic Publishers.
- [Die68] Dieke, G. H. (1968). *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Interscience Publishers.
- [Dig01] Dignonnet, M. J. (2001). *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*. CRC Press.
- [Dim96] Dimitrov, V., & Sakka, S. (1996). Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I. *Journal of Applied Physics*, 79(3), 1736-1740.
- [Erh07] Erhart, P., Eichel, R. A., Träskelin, P., & Albe, K. (2007). Association of oxygen vacancies with impurity metal ions in lead titanate. *Physical Review B*, 76(17), 174116.
- [Fra82] Frank, G., & Köstlin, H. (1982). Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. *Applied Physics A*, 27(4), 197-206.
- [Fre62] Freeman, A. J., & Watson, R. E. (1962). Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Physical Review*, 127(6), 2058-2075.
- [Fuc08] Fuchs, F., & Bechstedt, F. (2008). Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states. *Physical Review B*, 77(15), 155107.

- [Gon04] González, G. B., Mason, T. O., Quintana, J. P., Warschkow, O., Ellis, D. E., Hwang, J. H., & Jorgensen, J. D. (2004). Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide. *Journal of Applied Physics*, *96*(7), 3912-3920.
- [Gue15] Guerra, J. A., Montañez, L., Winnacker, A., De Zela, F., & Weingärtner, R. (2015). Thermal activation and temperature dependent PL and CL of Tb doped amorphous AlN and SiN thin films. *physica status solidi (c)*, *12*(8), 1183-1186.
- [Gue16] Guerra, J. A., De Zela, F., Tucto, K., Montañez, L., Töfflinger, J. A., Winnacker, A., & Weingärtner, R. (2016). Effect of thermal annealing treatments on the optical activation of Tb³⁺-doped amorphous SiC: H thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *49*(37), 375104.
- [Gue161] Guerra, J. A., Angulo, J. R., Gomez, S., Llamaza, J., Montañez, L. M., Tejada, A., & Weingärtner, R. (2016). The Urbach focus and optical properties of amorphous hydrogenated SiC thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *49*(19), 195102.
- [Gue17] Guerra, J. A., Tejada, A., Korte, L., Kegelman, L., Töfflinger, J. A., Albrecht, S., & Weingärtner, R. (2017). Determination of the complex refractive index and optical bandgap of CH₃NH₃PbI₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, *121*(17), 173104.
- [Gue171] Guerra, J. A. (2017). *Optical characterization and thermal activation of Tb doped amorphous SiC, AlN and SiN thin films*.
- [Ham84] Hamberg, I., Granqvist, C. G., Berggren, K. F., Sernelius, B. E., & Engström, L. (1984). Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃. *physical Review B*, *30*(6), 3240.
- [Har57] Hartree, D. (1957). *The Calculation of Atomic Structures*. John Wiley.
- [Har95] Hartnagel, H. (1995). *Semiconducting transparent thin films*. Institute of Physics Pub.
- [Hua10] Huang, C.-H. (2010). *Rare earth coordination chemistry*. Wiley.
- [Hua13] Huanzhong, G. A., Long, H. E., Zhijiang, H. E., Zebin, L. I., Zhonghang, W., Weihai, C., & Rongqing, L. (2013). Work function enhancement of indium tin oxide via oxygen plasma immersion ion implantation. *Plasma Science and Technology*, *15*(8), 791-793.
- [Joh47] Johnson, V. A., & Lark-Horovitz, K. (1947). Transition from classical to quantum statistics in germanium semiconductors at low temperature. *Physical Review*, *71*(6), 374.
- [Jud66] Judd, B. R. (1966). Three-particle operators for equivalent electrons. *Physical Review*, *141*(1), 4.

- [Jud98] Judd, B. R. (1998). *Operator techniques in atomic spectroscopy*. Princeton University Press.
- [Kan14] Kang, S., Cho, S., & Song, P. (2014). Effect of cerium doping on the electrical properties of ultrathin indium tin oxide films for application in touch sensors. *Thin Solid Films*, 559, 92-95.
- [Kös75] Köstlin, H., Jost, R., & Lems, W. (1975). Optical and electrical properties of doped In₂O₃ films. *physica status solidi (a)*, 29(1), 87-93.
- [Kud13] Kudryashov, D., Gudovskikh, A., & Zelentsov, K. (2013). Low temperature growth of ITO transparent conductive oxide layers in oxygen-free environment by RF magnetron sputtering. *Journal of Physics: Conference Series (Vol. 461, No. 1)*, 012021.
- [Lee04] Lee, K. H., Jang, H. W., Kim, K. B., Tak, Y. H., & Lee, J. L. (2004). Mechanism for the increase of indium-tin-oxide work function by O₂ inductively coupled plasma treatment. *Journal of Applied Physics*, 95(2), 586-590.
- [LiG16] Li, G., Li, L., Hao, J., Zheng, J., Tian, W., & Li, X. (2016). Investigation of oxygen diffusion behavior in terbium using ¹⁸O₂ isotopic tracking by high resolution SIMS. *Materials Letters*, 176, 253-256.
- [LiL17] Li, L., Wang, S., Mu, G., Yin, X., & Yi, L. (2017). Inorganic light-emitting devices with Tb₂O₃ on silicon. *Scientific Reports*, 7, 42479.
- [Liu10] Liu, G. (2010). *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Tsinghua Univ. Press.
- [Mae16] Maeng, M., Kim, J. H., Hong, J. A., & Park, Y. (2016). Effects of oxygen plasma treatments on the work function of indium tin oxide studied by in-situ photoelectron spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*, 68(5), 692-696.
- [Miz97] Mizuno, M., Miyamoto, T., Ohnishi, T., & Hayashi, H. (1997). Effects of tin doping and oxygen vacancies on the electronic states of indium oxide. *Japanese journal of applied physics*, 36(6R), 3408.
- [Mor99] Morigaki, K. (1999). *Physics of amorphous semiconductors*. Imperial College Press.
- [Mot69] Mott, N. F. (1969). Conduction in non-crystalline materials. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 19(160), 835-852.

- [Nad98] Nadaud, N., Lequeux, N., Nanot, M., Jove, J., & Roisnel, T. (1998). Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry*, *135*(1), 140-148.
- [Ofe62] Ofelt, G. S. (1962). Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, *37*(3), 511-520.
- [Pan01] Pan, X. Q., & Fu, L. (2001). Oxidation and phase transitions of epitaxial tin oxide thin films on (1012) sapphire. *Journal of Applied Physics*, *89*(11), 6048-6055.
- [Pet05] Petit, L., Svane, A., Szotek, Z., & Temmerman, W. M. (2005). First-principles study of rare-earth oxides. *Physical Review B*, *72*(20), 205118.
- [Pip09] Piper, L. F., DeMasi, A., Cho, S. W., Smith, K. E., Fuchs, F., Bechstedt, F., . . . Egdell, R. G. (2009). Electronic structure of In_2O_3 from resonant x-ray emission spectroscopy. *Applied Physics Letters*, *94*(2), 022105.
- [Ram00] Ramaiah, K. S., Raja, V. S., Bhatnagar, A. K., Tomlinson, R. D., Pilkington, R. D., Hill, A. E., . . . Juang, F. S. (2000). Optical, structural and electrical properties of tin doped indium oxide thin films prepared by spray-pyrolysis technique. *Semiconductor science and technology*, *15*(7), 676.
- [Rao70] Rao, C. N., & Subba Rao, G. V. (1970). Electrical conduction in metal oxides. *physica status solidi (a)*, *1*(4), 597-652.
- [Rob08] Robertson, J. (2008). Disorder, band offsets and dopability of transparent conducting oxides. *Thin Solid Films*, *516*(7), 1419-1425.
- [Ser88] Sernelius, B. E., Berggren, K. F., Jin, Z. C., Hamberg, I., & Granqvist, C. G. (1988). Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Physical Review B*, *37*(17), 10244.
- [Sin15] Singh, L. P., Singh, N. P., & Srivastava, S. K. (2015). Terbium doped SnO_2 nanoparticles as white emitters and $\text{SnO}_2: 5\text{Tb}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic luminescent nanohybrids for hyperthermia application and biocompatibility with HeLa cancer cells. *Dalton Transactions*, *44*(14), 6457-6465.
- [Skj13] Skjærø, S. H. (2013). *Terbium Doped ITO Thin Films Prepared by an Aqueous Sol-Gel Method*. (Master's thesis, Institutt for materialteknologi).
- [Sla60] Slater, J. C. (1960). *Quantum theory of atomic structure, Vol I & II*. McGraw-Hill.
- [Sta12] Stadler, A. (2012). Transparent conducting oxides—An up-to-date overview. *Materials*, *5*(4), 661-683.

- [Str91] Street, R. A. (1991). *Hydronated amorphous silicon*. Cambridge Univ. Press.
- [Sun14] Sunde, T. O., Lindgren, M., Mason, T. O., Einarsrud, M. A., & Grande, T. (2014). Solid solubility of rare earth elements (Nd, Eu, Tb) in $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ effect on electrical conductivity and optical properties. *Dalton Transactions*, 43(25), 9620-9632.
- [Sun15] Sun, L. D., Dong, H., Zhang, P. Z., & Yan, C. H. (2015). Upconversion of rare earth nanomaterials. *Annual review of physical chemistry*, 66, 619-642.
- [Swa83] Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12), 1214.
- [Tak03] Takayama, S., Sugawara, T., Tanaka, A., & Himuro, T. (2003). Indium tin oxide films with low resistivity and low internal stress. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(4), 1351-1354.
- [Tan10] Tanner, P. A. (2010). *Lanthanide luminescence in solids*. In *Lanthanide Luminescence*. Springer.
- [Tau68] Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37-46.
- [Tau87] Tauc, J. (1987). Band tails in amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 97, 149-154.
- [Ter00] Terzini, E., Thilakan, P., & Minarini, C. (2000). Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature. *Materials Science and Engineering: B*, 77(1), 110-114.
- [Tes95] Tessler, L. R., & Solomon, I. (1995). Photoluminescence of tetrahedrally coordinated a-Si $_{1-x}$ C $_x$: H. *Physical review B*, 52(15), 10962.
- [Tho71] Thorpe, M. F., & Weaire, D. (1971). *Phys. Rev. Lett.* 26, 1581.
- [Tun10] Tuna, O., Selamet, Y., Aygun, G., & Ozyuzer, L. (2010). High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(5), 055402.
- [Urb53] Urbach, F. (1953). The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 92(5), 1324.
- [Van58] Van der Pauw, L. V. (1958). A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips research reports*, 13, 1-9.
- [Vas94] Vasu, V., & Subrahmanyam, A. (1994). *Thin Solid Films* 193/194, 696-702.

- [Wan04] Wang, R. X., Beling, C. D., Fung, S., Djuriscic, A. B., Kwong, C. Y., & Li, S. (2004). The effect of thermal annealing on the properties of indium tin oxide thin films. *In Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2004 Conference on. IEEE*, 57-60.
- [Wan17] Wang, F., Du, R., Ren, Q., Wei, C., Zhao, Y., & Zhang, X. (2017). Improving crystallization and electron mobility of indium tin oxide by carbon dioxide and hydrogen dual-step plasma treatment. *Applied Surface Science*, 426, 856-863.
- [Wea71] Weaire, D. (1971). Existence of a gap in the electronic density of states of a tetrahedrally bonded solid of arbitrary structure. *Physical Review Letters*, 26(25), 1541.
- [Wei62] Weiher, R. L. (1962). Electrical properties of single crystals of indium oxide. *Journal of Applied Physics*, 33(9), 2834-2839.
- [Wei66] Weiher, R. L., & Ley, R. P. (1966). Optical properties of indium oxide. *Journal of Applied Physics*, 37(1), 299-302.
- [XuL10] Xu, L., Dong, B., Wang, Y., Bai, X., Chen, J., Liu, Q., & Song, H. (2010). Porous In₂O₃: RE (RE= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) nanotubes: electrospinning preparation and room gas-sensing properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19), 9089-9095.
- [Yan06] Yang, Y., Sun, X. W., Chen, B. J., Xu, C. X., Chen, T. P., Sun, C. Q., . . . Sun, Z. (2006). Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*, 510(1-2), 95-101.
- [You14] You, C. C., Mongstad, T., Maehlen, J. P., & Karazhanov, S. (2014). Engineering of the band gap and optical properties of thin films of yttrium hydride. *Applied physics letters*, 105(3), 031910.
- [YuP04] Yu, P. Y. (2004). *Fundamentals of semiconductors*. Springer.
- [Zan96] Zanatta, A. R., & Chambouleyron, I. (1996). Absorption edge, band tails, and disorder of amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 53(7), 3833.