

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL
PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



"Modelamiento de las Propiedades Óptico-Eléctricas de
Películas Delgadas de Óxido de Indio Dopado con Estaño:
Una Evaluación Crítica"

Tesis para obtener el grado de Magister en Física que presenta.

MIGUEL PIÑEIRO SALES

Asesor:

PROF. DR. JORGE ANDRES GUERRA TORRES

LIMA, 2022

No es una pregunta tonta si no puedes responderla.

The Sophie's World, Jostein Gaarder

*Este trabajo esta dedicado
a mis padres, hermanos y amigos*

Gracias a todos ustedes.



Agradecimientos

La presente tesis se encuentra enmarcada en una investigación financiada por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (Concytec) con contrato 001-2018-FONDECYT. Asimismo, agradezco el apoyo del Servicio de Intercambio Académico Alemán (DAAD) en conjunto con FONDECYT (contrato 423-2019-FONDECYT) y Office of Naval Research (contrato N62909-21-1-2034). Quisiera expresar toda mi gratitud a las personas quienes hicieron posible este trabajo y quienes me apoyaron durante todo este tiempo. Primero, agradecer al director del Centro de Microanálisis (CAM) de la PUCP y asesor doctor Jorge Andrés Guerra Torres por darme la oportunidad de continuar haciendo investigación en el grupo de Materiales y Energías Renovables (MatER-PUCP) después de mi titulación y escribir esta tesis. No podría haber pedido un mejor asesor o persona tan amable, que tenga como deseo contribuir a la ciencia y beneficiar a la sociedad a través de la enseñanza y difusión de los temas en el que se destaca. Adicionalmente, agradecer al Dr. Rolf Grieseler y Dr. Amaru Töefflinger por toda su ayuda y encontrar el tiempo, para orientarme de manera desinteresada en el ámbito personal y académico. Mis agradecimientos no estarían completos, sin antes mostrar mi gratitud al profesorado, técnicos, colegas y personal de la universidad con quienes tenía largas tertulias. En especial a mis colegas Paul Llontop y Alvaro Tejada, quienes me ayudaron en todo este camino. Por último, pero no menos significativo, mostrar mi agradecimiento a toda mi familia y amigos, quienes me han apoyado y alentado con sus fuerzas. Agradecimiento extra a mi hermana Angela, a los chicos del laboratorio, Conde, Ericks, los gemelos Elliot, a las profes, al código mostaza, Flavio y Fille no podría haberlo hecho sin ustedes.

Resumen

Las películas de óxido de indio dopado con estaño fueron producidas por pulverización catódica de radio frecuencia sobre sustratos de sílice fundida en condiciones de baja temperatura de sustrato. Las muestras fueron tratadas térmicamente dentro de una atmósfera inerte a diferentes temperaturas para evaluar la evolución de las constantes ópticas y propiedades eléctricas respecto a la temperatura de calentamiento, con la finalidad de proporcionar un rango más amplio de las propiedades ópticas y eléctricas del material. Se evalúan los modelos de Drude, Hamberg y Sernelius para la absorción de portadores de carga en la región infrarroja y la capacidad de determinar la resistividad eléctrica a partir de medidas de transmitancia óptica. La resistividad eléctrica, composición elemental, índice de refracción, coeficiente de extinción, energía de Urbach, ancho de banda óptico, tamaño de grano y el parámetro de red se determinaron sistemáticamente a través de las técnicas de van der Pauw, espectroscopía de rayos x de energía dispersiva, transmitancia óptica, y difracción de rayos x para cada temperatura de recocido. Adicionalmente, se realizaron medidas de efecto Hall y elipsometría espectral en una muestra sin tratamiento térmico y una muestra recocida, para fines comparativos. Finalmente, se evalúa el corrimiento de Burstein-Moss con los parámetros obtenidos.

Abstract

Indium Tin Oxide thin films were grown by radio frequency magnetron sputtering on fused silica substrates under low temperature substrate conditions. Samples were annealed in an inert atmosphere at different temperatures to assess the evolution of optical constants and electrical properties with annealing temperature, in order to provide a wide range of the optical and electrical properties of the material. The models of Drude, Hamberg and Sernelius for the free carrier absorption in the infrared red spectrum and the capability of determining the electrical resistivity from optical transmittance measurements are assessed. Electrical resistivity, elemental composition, refractive index, extinction coefficient, Urbach energy, optical bandgap, crystallite size, and lattice parameter were systematically determined through the van der Pauw, energy dispersive X-ray spectroscopy, optical transmittance, X-ray diffraction methods for each annealing temperature. In addition, Hall effect and spectral ellipsometry were performed on an as grown and an annealed sample, for comparison purposes. Finally, the effective reduced mass is assessed by using the obtained parameters.

Índice general

Resumen	IV
Abstract	V
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Modelo de Drude	3
2.2. Modelo Pérdida de Energía	8
3. Resultados y Discusión	13
3.1. Morfología superficial de las películas de ITO	13
3.2. Modelos ópticos en la región infrarroja	15
3.2.1. Modelo de Drude: para una capa	16
3.2.2. Modelo de Drude: gradiente de dos capas	18
3.2.3. Modelo de Hamberg	19
3.2.4. Modelo de Sernelius	21
3.2.5. Comparación entre teoría y experimento	23
4. Conclusiones	28
Bibliografía	29

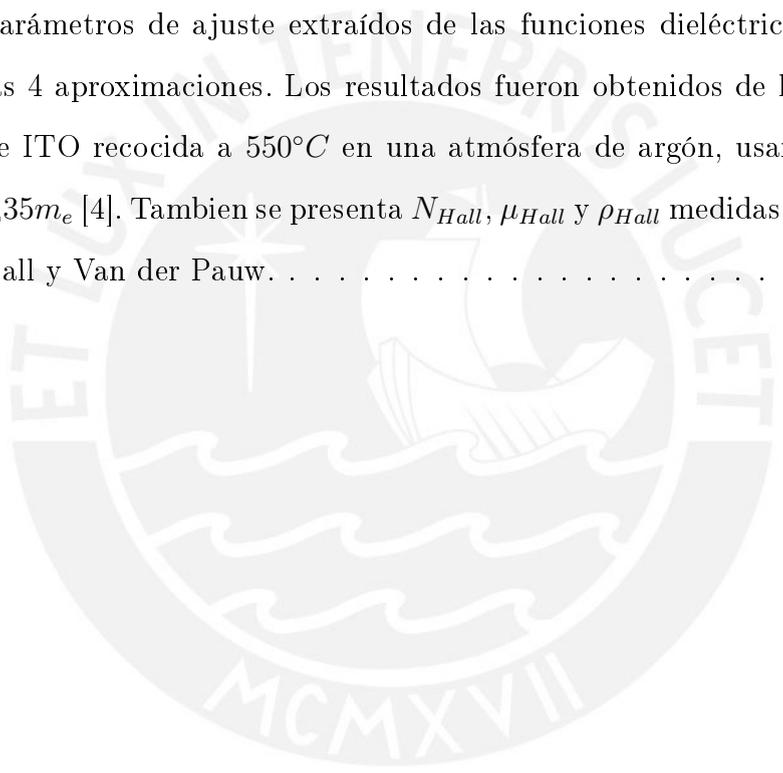
Índice de figuras

2.1. Esquema que describe el modelo de Drude, en el cual los electrones son dispersados por los iones.	3
2.2. Representación de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica calculado a partir del modelo de Drude [2].	6
2.3. Marco de referencia para la pérdida de energía	9
3.1. Imágenes SEM de la sección transversal y superficial de las películas de ITO sin tratamiento térmico con diferentes espesores y sustratos; (a)-(b) película delgada de ITO con un espesor de 187 nm depositada sobre sílice fundida. (c)-(d) presentan un espesor de 85 nm depositada sobre sustrato de silicio.	14
3.2. Volumen de la celda unitaria de películas delgadas de ITO versus la temperatura de recocido en una atmósfera de argón (a) y del tamaño de grano (b).	15
3.3. Modelo óptico usado para la película delgada de ITO sobre sustrato de sílice fundida	16
3.4. Espectro de transmitancia óptica de la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida. La línea punteada es la transmitancia del sustrato. La línea sólida es el ajuste usando el modelo de Drude 1 capa.	18

3.5. Espectro de transmitancia óptica de la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida. La línea punteada es la transmitancia del sustrato. La línea sólida es el ajuste usando el modelo de Drude 2 capas.	19
3.6. Espectro de transmitancia óptica de la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida. La línea punteada es la transmitancia del sustrato. La línea sólida es el ajuste usando el modelo de Hamberg.	20
3.7. Parte real de la resistividad dieléctrica calculada por el modelo de Hamberg (ecuación 3.7) para la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida recocida en argón a 550 °C.	21
3.8. Espectro de transmitancia óptica de la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida. El análisis detallado de la absorción de los portadores de carga nos permite determinar la concentración La línea punteada es la transmitancia del sustrato. La línea sólida es el ajuste usando el modelo de Sernelius.	23
3.9. Concentración de portadores de carga N obtenido del análisis de transmitancia óptica en función de T_A	24
3.10. Comparación entre la variación de la resistividad eléctrica de ITO obtenida del análisis óptico y por medidas experimentales utilizando la técnica Van der Pauw en función de la temperatura de recocido en una atmósfera de argón.	25
3.11. Variación del ancho de banda óptico E_g de ITO en función de la concentración de portadores N a la potencia $2/3$. Usando $m^* = 0,35m_e$.	26

Índice de tablas

3.1. Parámetros de ajuste extraídos de las funciones dieléctricas usando las 4 aproximaciones. Los resultados fueron obtenidos de la película de ITO recocida a $550^{\circ}C$ en una atmósfera de argón, usando $m^* = 0,35m_e$ [4]. También se presenta N_{Hall} , μ_{Hall} y ρ_{Hall} medidas por efecto Hall y Van der Pauw.	25
---	----



Capítulo 1

Introducción

El óxido de indio dopado con estaño (ITO) es uno de los óxidos conductores transparentes más utilizados en la industria. Típicamente, para espesores por debajo de 500 nm, puede presentar una transparencia óptica alrededor del 80 % en el espectro visible, además de una resistividad eléctrica de $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, lo que permite su uso como contacto eléctrico transparente en pantallas, celdas solares de nueva generación, ventanas inteligentes, y recientemente como matriz para materiales luminiscentes [13]. Adicionalmente, ITO puede ser usado como sensor de gas, aprovechando las capacidades para controlar su morfología y composición de crecimiento [16]. Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ITO pueden ser evaluadas, modelando la absorción de los portadores de carga en la región infrarroja, a partir del cual se puede calcular la resistividad eléctrica (ρ), la densidad (η) y la movilidad (μ) de portadores de carga. Por otro lado, debido a su naturaleza semiconductor degenerada, el ancho de banda óptico experimenta un corrimiento conocido como el corrimiento de Burstein-Moss, que junto con la densidad de portadores de carga, pueden ser usados para estimar la masa reducida efectiva (M_{CV}^*). Las propiedades ópticas y eléctricas del ITO son sensibles a las condiciones de deposición y tratamientos térmicos post-deposición y a la atmósfera de calentamiento. En particular, las dificultades para modelar las propiedades ópticas y eléctricas del ITO han sido asociadas a la microestructura, así como a la concentración de oxígeno no homogénea

a lo largo de la profundidad [14]. Estas características generalmente exigen modelos ópticos de más de una capa apilada, cuando usamos por ejemplo los modelos de dispersión de Tauc-Lorentz y Drude en elipsometría y/o datos de transmitancia óptica. En ese aspecto, nuestro objetivo es evaluar las capacidades para determinar las propiedades eléctricas por medio de medidas de transmitancia óptica de las películas delgada de ITO. Para ello, las muestras fueron crecidas en condiciones de bajas temperaturas de sustrato con el propósito de modificar las propiedades optoelectrónicas del material, por medio de tratamientos térmicos post-deposición dentro de una atmósfera inerte sin modificar considerablemente la composición del material. De esta manera, se induce una variación del ancho de banda óptico y la absorción infrarroja de los portadores de carga en la misma muestra sin variar drásticamente la concentración de dopaje o la estequiometría. Así, contrastamos los modelos de absorción de Drude, Hamberg y Sernelius relacionados con los portadores de carga libre para estimar ρ , N y μ , y compararlos con medidas eléctricas. Por otro lado, y con fines de validación, también realizamos medidas de elipsometría a una muestra de ITO después de haberlo depositado (temperatura de recocido AG) y una muestra después del último tratamiento térmico. La resistividad eléctrica se registra después de cada temperatura de recocido por el método van der Pauw. Finalmente, estimamos la masa reducida efectiva de la relación entre la densidad de portadores de carga y el ancho de banda óptico.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se analiza el modelo clásico de Drude. Este describe la absorción característica de los electrones libres expresados en base a 2 parámetros: la concentración y la movilidad de portadores de carga libre. De los anteriores parámetros, se puede estudiar las propiedades de transporte de carga de los diferentes TCOs en la industria. Este capítulo además introduce la teoría de pérdida de energía en el transporte de carga, la cual es explicada en detalle.

2.1. Modelo de Drude

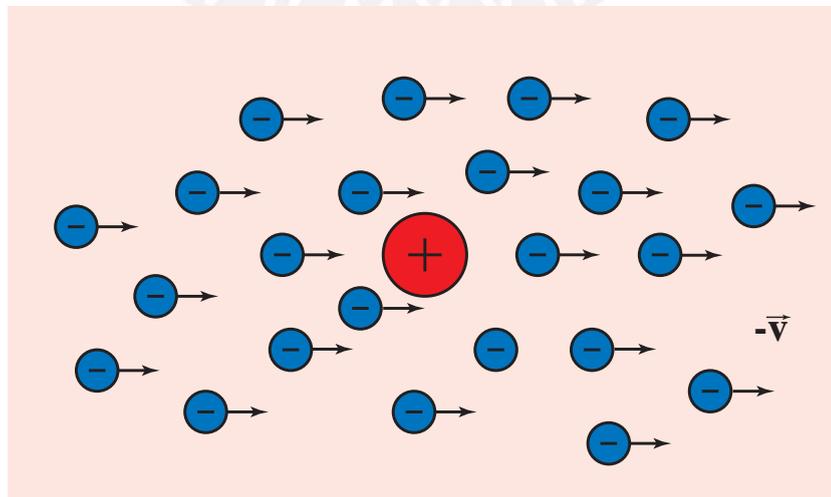


Figura 2.1: Esquema que describe el modelo de Drude, en el cual los electrones son dispersados por los iones.

En el modelo de Drude, se asumen que los electrones oscilan en respuesta al campo eléctrico (ver Figura 2.1), por ejemplo el campo eléctrico de la luz. Los electrones tienen masa efectiva m^* , carga e y velocidad $\vec{v} = \dot{\vec{x}}$. La ecuación de movimiento de un electrón bajo la influencia de un campo externo, en una dimensión, tomando en cuenta una fuerza restauradora es descrita por:

$$m^* \ddot{\vec{x}} + \frac{m^*}{\tau} \dot{\vec{x}} + K\vec{x} = e\vec{E}(t) \quad (2.1)$$

aquí τ es el tiempo de relajación de los electrones, K es la constante restauradora por unidad de desplazamiento entre los electrones y los iones. \vec{E} es el campo eléctrico. El tiempo de relajación τ puede ser visto de varias formas. La primera es cuando se perturba el sistema de electrones desde el punto de equilibrio, en el cual τ es el tiempo característico para que el sistema retorne al equilibrio cuando la fuerza perturbadora desaparece. La segunda como el intervalo de tiempo promedio entre colisiones aleatorias sucesivas de los electrones. En cualquier caso, τ es una función de la energía del electrón. No obstante, como se verá más adelante, este no es el caso para los TCOs. Por el momento, se asume que los electrones no son totalmente libres y que la fuerza restauradora es finita. Para un campo alterno (AC) la solución de la ecuación 2.1 nos da la posición, velocidad y aceleración del electrón en función del tiempo:

$$\vec{x} = \frac{e \frac{\vec{E}}{m^*}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i \frac{\omega}{\tau}} \quad (2.2)$$

y

$$\vec{v} = \dot{\vec{x}} = \frac{-\omega e \frac{\vec{E}}{m^*}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i \frac{\omega}{\tau}}. \quad (2.3)$$

Donde $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m^*}}$. Particularmente, se puede usar la velocidad del electrón para hallar la densidad de corriente y la conductividad eléctrica en función de la frecuencia:

$$\vec{J} = Ne v = \frac{-i\omega Ne^2 \vec{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\frac{\omega}{\tau}} \quad (2.4)$$

con N como la concentración de portadores. Se define σ como $\vec{J} = \sigma \vec{E}$:

$$\sigma = \frac{\vec{J}}{E} = \frac{\frac{-i\omega Ne^2}{m^*}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\frac{\omega}{\tau}} = \frac{\omega Ne^2}{m^*} \left\{ \frac{-i(\omega_0^2 - \omega^2) + \frac{\omega}{\tau}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega}{\tau})^2} \right\} \quad (2.5)$$

Para nuestro caso, los e^- son considerados casi libres, la fuerza restauradora es cero, i.e. $K = 0$. Por lo tanto $\omega_0 \approx 0$. Así, la ecuación 2.5 puede ser simplificada a

$$\sigma(\omega, \tau) = \frac{\omega Ne^2}{m^*} \left\{ \frac{i\omega^2 + \frac{\omega}{\tau}}{\omega^4 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \right\} = \frac{Ne^2}{m^*} \left\{ \frac{i\omega\tau^2 + \tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right\} \quad (2.6)$$

resultando en una parte real e imaginaria. La conductividad es un valor complejo:

$$\sigma^* = \sigma_1 + i\sigma_2. \quad (2.7)$$

De las ecuaciones 2.6 y 2.7, las partes real e imaginaria de la conductividad son respectivamente:

$$\sigma_1(\omega, \tau) = \frac{Ne^2\tau}{m^*(1 + \omega^2\tau^2)} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.8)$$

y

$$\sigma_2(\omega, \tau) = \frac{Ne^2\omega\tau^2}{m^*(1 + \omega^2\tau^2)} = \frac{\sigma_0\omega\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)}. \quad (2.9)$$

σ_0 es la conductividad D.C. definida por

$$\sigma_0 = \frac{Ne^3\tau}{m^*} \quad (2.10)$$

Las ecuaciones 2.8 y 2.9 rigen la absorción de la luz debido a los portadores de carga dentro de un TCO, en función de la frecuencia. A través de la permitividad eléctrica $\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}$ [10]. Sustituyendo la ecuación 2.6 dentro de la permitividad se tiene como resultado una parte real e imaginaria de la permitividad, como sigue:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.11)$$

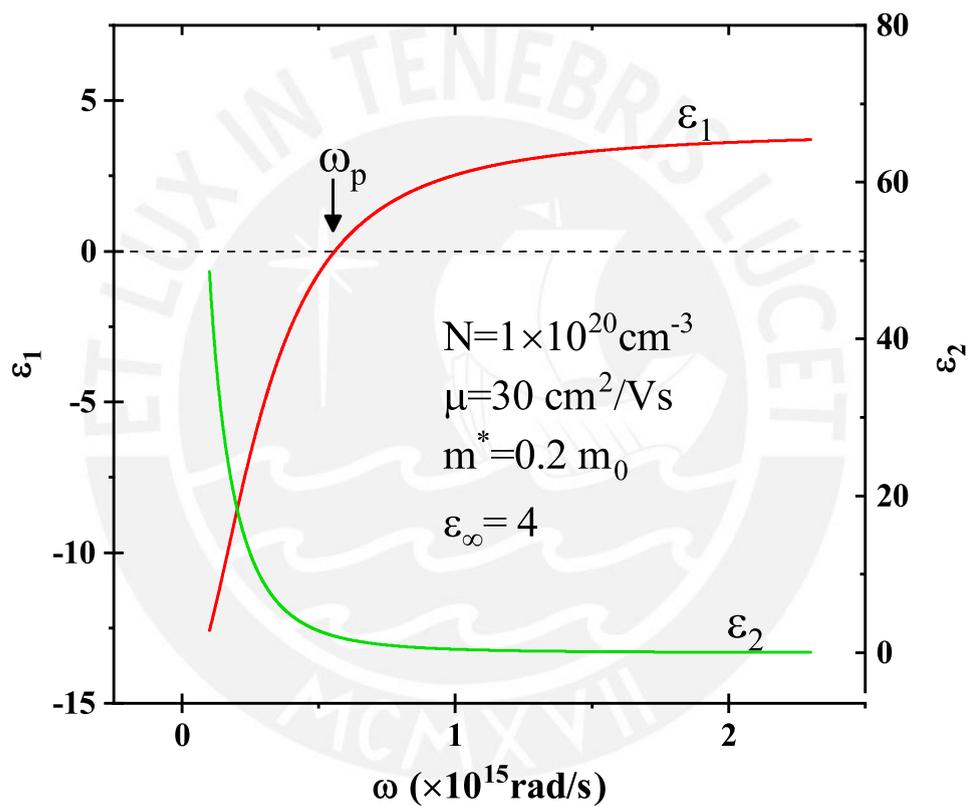


Figura 2.2: Representación de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica calculado a partir del modelo de Drude [2].

La parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia son

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{\sigma_0\tau}{\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \right\} \quad (2.12)$$

y

$$\epsilon_2 = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega} \left\{ \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\} \quad (2.13)$$

Se observa que la ecuación 2.12 presenta 2 términos, lo que significa que en alguna combinación de valores entre los parámetros y la frecuencia será cero (ver Figura 2.2). Dicha frecuencia es conocida como la frecuencia de plasma ω_p y nos resultará importante más adelante. Esta es definida como

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \epsilon_\infty \tau}} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}} \quad (2.14)$$

la cual depende de la concentración de portadores. Para frecuencias altas $\omega_p^2 \tau^2 \gg 1$, se observa que

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^* \omega^2} \quad (2.15)$$

y

$$\epsilon_2 = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega^3 \tau^2} = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^* \omega^3 \tau} \quad (2.16)$$

de la última expresión se deduce que la parte imaginaria de la permitividad es inversamente proporcional al tiempo de relajación. ϵ_1 y ϵ_2 están relacionados a las constantes ópticas \tilde{N} y k por las siguientes ecuaciones:

$$\tilde{N} = \sqrt{\epsilon} \quad (2.17)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.18)$$

y

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.19)$$

A su vez, las ecuaciones 2.18 y 2.19 pueden ser usadas para obtener el índice de refracción n y el coeficiente de extinción k utilizando las ecuaciones de Fresnel, como sigue:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{\epsilon_1}{2}} \quad (2.20)$$

y

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{\epsilon_1}{2}} \quad (2.21)$$

2.2. Modelo Pérdida de Energía

En la sección anterior, se estudió que el principal mecanismo del transporte de carga en presencia de un campo eléctrico son los electrones libres. Sin embargo, este campo no solo interactúa con los electrones libres sino también con los electrones de enlace, fonones, etc. La respuesta de nuestro material sometido a un campo eléctrico es descrito por ϵ , el cual en muchos casos puede descomponerse en varias contribuciones χ debido a las excitaciones elementales. Tal como se muestra a continuación:

$$\epsilon = 1 + \chi_{VE} + \chi_{PH} + \chi_{FC} + \dots \quad (2.22)$$

donde χ_{VE} es la contribución de los electrones de valencia, χ_{PH} fonones y χ_{FC} portadores libres. Por lo cual, si es posible derivar las funciones dieléctricas de los datos experimentales, luego bajo ciertas condiciones una contribución en particular puede ser extraída. En consecuencia, el modelo de pérdida de energía nos ayudará a describir estas nuevas contribuciones. La idea que engloba al modelo de pérdida

de energía es simple y será explicada para el caso de la dispersión por impurezas ionizadas. Este concepto es mucho más general y puede ser utilizado para centros de dispersión más complicados. Así como el transporte dependiente del tiempo. Para nuestro caso, debemos considerar un arreglo de pérdida de energía como se observa en la Figura 2.3, donde un ion se mueve con una velocidad constante v en el mar de electrones de un semiconductor. La pérdida de energía esta dada por una función F de la densidad de portadores ρ_f del ion no apantallado, de su velocidad v y de las propiedades dieléctricas de la red cristalina.

$$-\frac{dW}{dt} = F [\rho_f, v, \epsilon(k, \omega)] \quad (2.23)$$

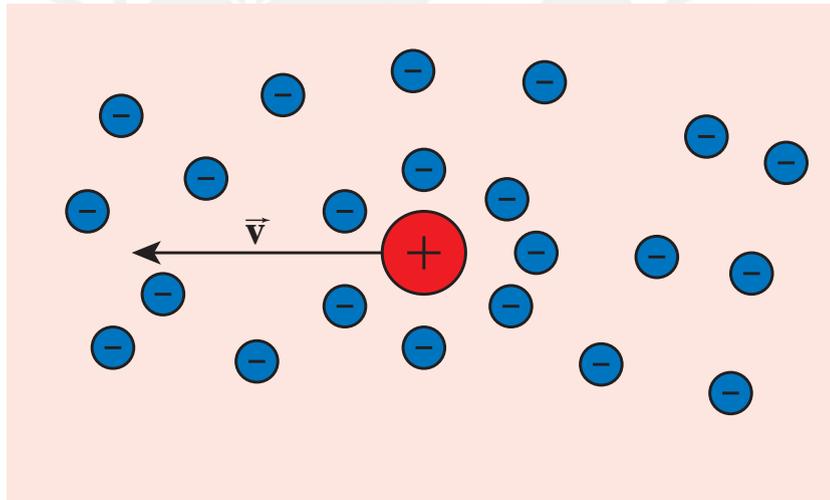


Figura 2.3: Marco de referencia para la pérdida de energía

Retomando al problema de transporte, invertimos el marco de referencia (ver Figura 2.1). Ahora, se considera al ion fijo en el espacio y movemos al gas de electrones con una velocidad $-v$. La dispersión de electrones conduce a un calor de Joule que es idéntico a la pérdida de energía calculada anteriormente.

$$-N \frac{dW}{dt} = j \cdot E = \rho (nev^2) \quad (2.24)$$

N es la concentración de los centros de dispersión y ρ es la resistividad. Para dar

una introducción más detallada en este método se brinda un cálculo explícito de la pérdida de energía para el caso de la resistividad D.C los electrones dispersados por las impurezas ionizadas. Partimos de una carga puntual de densidad

$$\rho_f(r, t) = Ze\delta(r - vt) \quad (2.25)$$

Moviéndose con una velocidad v de un gas de electrones. La transformada de Fourier esta dada por

$$\rho_f(k, \omega) = 2\pi Ze\delta(\omega - k \cdot v) \quad (2.26)$$

Esta densidad de carga en movimiento da lugar a un potencial

$$\varphi_f(k, \omega) = \frac{\rho_f(k, \omega)}{\epsilon_0 k^2} \quad (2.27)$$

y un campo

$$E_f(k, \omega) = -ik \frac{\rho_f(k, \omega)}{\epsilon_0 k^2} \quad (2.28)$$

El potencial de este campo es reducido por el apantallamiento, que puede ser descrito por una función dieléctrica ϵ , llevandolo a E_f/ϵ . En general ϵ depende del campo a ser apantallado. Para otro caso, nos restringimos a una función dieléctrica de respuesta lineal por simplicidad. En particular usamos la función dieléctrica de Lindhard para el gas de electrones degenerado, que depende del vector de onda y la frecuencia [7]. Sustrayendo el campo original E_f del campo apantallado obtenemos el campo inducido

$$E_i = \frac{E_f}{\epsilon} - E_f = \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) E_f \quad (2.29)$$

El campo inducido actúa como una fuerza de fricción sobre la carga puntual en

movimiento conduciendo a una pérdida de energía

$$-\frac{dW}{dt} = -Zev \cdot E_i(r, t) \Big|_r = vt \quad (2.30)$$

E_i debe tomarse en la posición de la carga puntual obteniendose

$$\begin{aligned} E_i(r, t) &= \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^3k d\omega E_i(k, \omega) e^{ikr - i\omega t} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^3k d\omega \left(\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - 1 \right) \frac{(-ik)2\pi Ze\varphi(\omega - kv)}{\epsilon_0 k^2} e^{ikr - i\omega t} \\ &= \frac{-i}{(2\pi)^3} \frac{Ze}{\epsilon_0} \int d^3k \left(\frac{1}{\epsilon(k, k \cdot v)} - 1 \right) \frac{k}{k^2} e^{ik(r-vt)} \end{aligned} \quad (2.31)$$

De esa manera, encontramos la pérdida de energía

$$-\frac{dW}{dt} = -\frac{Z^2 e^2}{(2\pi)^3 \epsilon_0} \int d^3k \frac{k \cdot v}{k^2} Im \frac{1}{\epsilon(k, k \cdot v)} \quad (2.32)$$

Las contribuciones de la parte real desaparecen por razones de simetría en el integrando. Reemplazando la ecuación 2.24 en 2.32 y expandiendo $Im 1/\epsilon$. Debido a que la velocidad v es bastante pequeña comparado con la velocidad típica del electrón y que solamente pequeñas cantidades de k contribuye a la integral

$$\rho = \frac{-N}{(nev)^2} \frac{Z^2 e^2}{(2\pi)^3 \epsilon_0} \int d^3k \frac{(k \cdot v)^2}{k^2} \left[\frac{\partial}{\partial \omega} Im \frac{1}{\epsilon(k, \omega)} \right]_{\omega=0} \quad (2.33)$$

Nuevamente, el primer término de la expansión desaparece por razones de simetría. Este simple concepto fácilmente puede ser extendido al caso dependiente de la frecuencia. En lugar de considerar una carga puntual moviéndose con una velocidad uniforme v ahora tenemos una partícula oscilando con la frecuencia ω en el gas de electrones. Asumimos que

$$\rho_f(r, t) = Ze\varphi(x - A\sin\omega t)\varphi(y)\varphi(z) \quad (2.34)$$

Procediendo de manera similar a lo anterior, se encuentra que la pérdida de energía es

dependiente del tiempo. Dividiendo esta pérdida de energía por la corriente externa j y realizándole una transformada de Fourier. Se obtiene una componente de Fourier del campo. Esto a su vez es $\hat{\rho}(\omega) \cdot j(\omega)$ a partir del cual se encuentra que $\hat{\rho}$ es

$$\hat{\rho}(\omega) = \frac{iZ_2 N}{6\pi^2 \epsilon_0 n^2 \omega} \int_0^\infty k^2 dk \left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0)} \right] \quad (2.35)$$

Esta contribución de la dispersión a la resistividad aparentemente tiene una parte real e imaginaria que no desaparece. Para $\omega \rightarrow 0$ se obtiene el límite presentado en la ecuación 2.33 [5].



Capítulo 3

Resultados y Discusión

Las películas delgadas de ITO fueron producidas sobre sustratos de sílica fundida utilizando la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia. Los sustratos fueron enfriados activamente durante el proceso de deposición y posteriormente tratados térmicamente en una atmósfera de argón. Los detalles completos de la preparación de la muestra y otras condiciones de deposición, así como también el proceso de recocido, se pueden encontrar en Piñeiro [18]. En la primera sección de este capítulo se reporta la morfología superficial, incluyendo información sobre la estructura. En la segunda parte utilizaremos los modelos ópticos, explicados en el capítulo anterior, para determinar los parámetros eléctricos a partir de resultados ópticos experimentales. Por último, se compara los parámetros eléctricos obtenidos por medidas ópticas con los resultados eléctricos experimentales.

3.1. Morfología superficial de las películas de ITO

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo para estudiar la morfología superficial y la sección transversal de las películas de ITO. Las muestras de ITO analizadas fueron extraídas del mismo grupo de muestras. La Figura 3.1 a-b muestra las imágenes de la sección transversal y superficial de la película delgada de ITO de 187 nm en estado AG (sin tratamiento térmico As Grown) sobre sílica

fundida. En este caso, podemos observar una densa estructura granular con diferentes formas y tamaños. Las imágenes SEM de la sección transversal de la película de ITO de 87.5 nm de espesor depositada sobre silicio mostrada en la Figura 3.1 c-d muestran la rugosidad de la superficie y la estructura columnar de las películas. Además, la morfología superficial en la Figura 3.1 no muestra una superficie lisa. Mismos resultados fueron observados por Ghorannevis *et al* [6]. Indicando que la superficie de las películas de ITO se mantienen rugosas al incrementar el espesor.

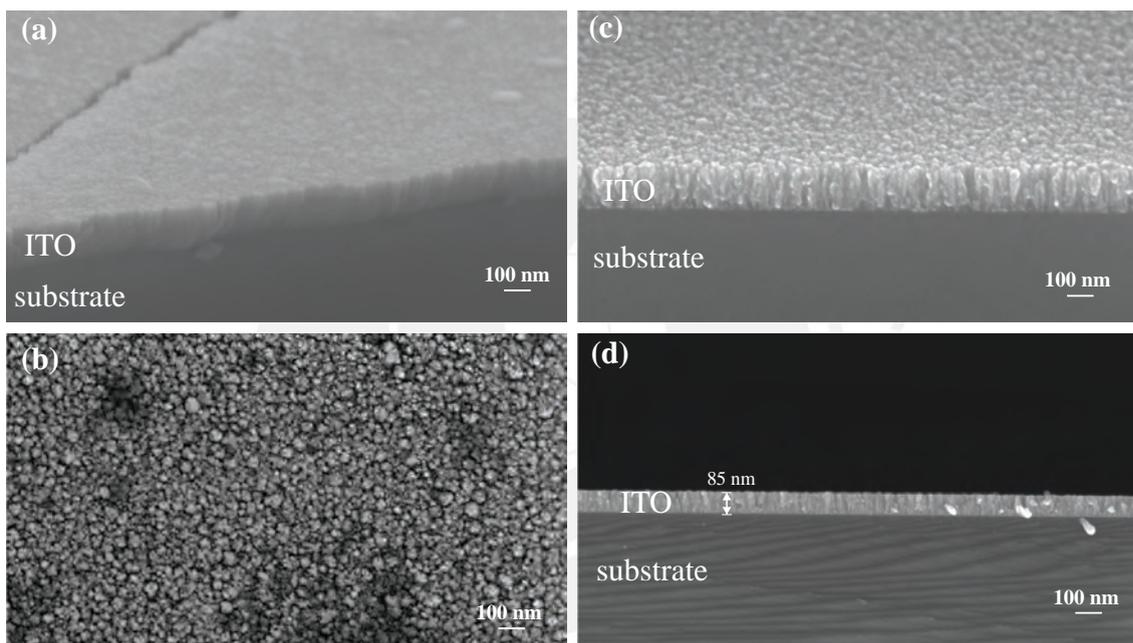


Figura 3.1: Imágenes SEM de la sección transversal y superficial de las películas de ITO sin tratamiento térmico con diferentes espesores y sustratos; (a)-(b) película delgada de ITO con un espesor de 187 nm depositada sobre sílica fundida. (c)-(d) presentan un espesor de 85 nm depositada sobre sustrato de silicio.

Como se muestra en la Figura 3.2.a, el volumen de la celda (V) decrece con el aumento de la temperatura de recocido (T_A), acercándose al volumen de celda del In_2O_3 de referencia en polvo (V_0) el cual es igual a 1035.51 \AA^3 [11]. Del mismo modo, V disminuye con el aumento del tamaño de grano ($\langle D \rangle$) como se observa en la Fig. 3.2.b. Los parámetros anteriormente mencionados fueron extraídos a partir de los patrones de difracción de una película de ITO de 243 nm de espesor recocida en una atmósfera de argón. Estos patrones pueden ser encontrados en Piñeiro [18].

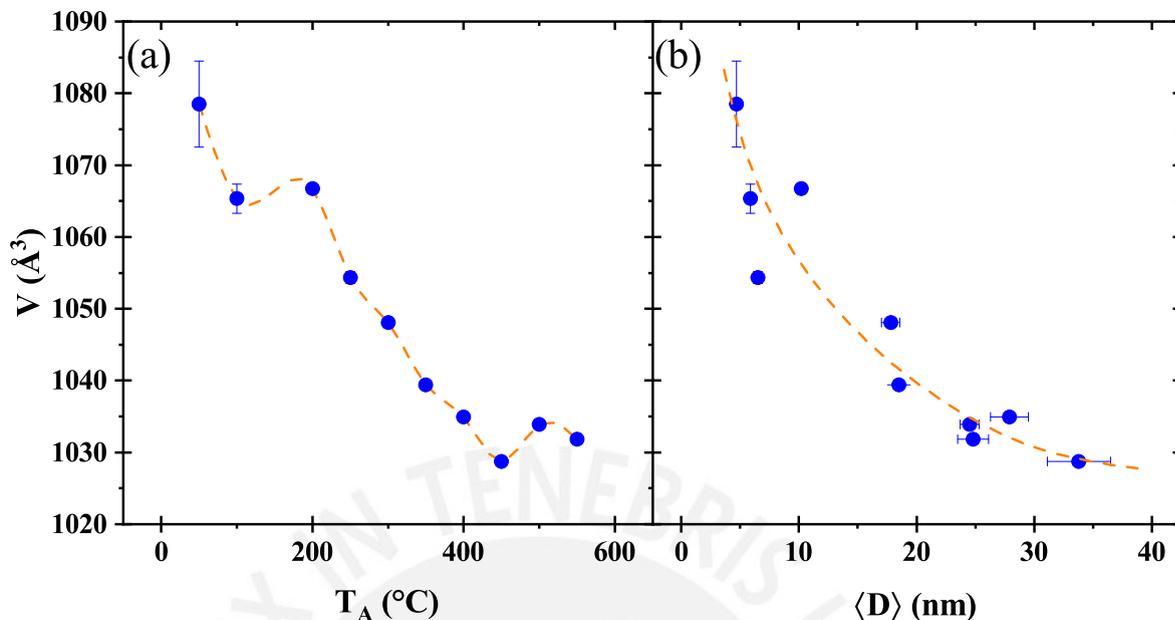


Figura 3.2: Volumen de la celda unitaria de películas delgadas de ITO versus la temperatura de recocido en una atmósfera de argón (a) y del tamaño de grano (b).

3.2. Modelos ópticos en la región infrarroja

El análisis de los datos de transmitancia nos permite obtener el espesor, y las constantes ópticas. Del análisis de las constantes ópticas, se puede calcular la masa efectiva m^* , la movilidad μ y la densidad de portadores N de las películas delgadas. El análisis óptico de las películas delgadas fue realizado utilizando un modelo óptico consistiendo de aire/TCO/sílice fundida/aire (ver Figura 3.3). No se consideró la rugosidad de la superficie debido a que la medida de transmitancia no es sensible a la rugosidad. Como por ejemplo elipsometría espectral [2]. La función dieléctrica de la película de ITO puede ser modelada por 4 diferentes aproximaciones. En la región espectral infrarroja a través del modelo de (1) Drude 1 capa; (2) Drude gradiente de capas; (3) Hamberg y (4) Sernelius. Mientras que en la región espectral UV-VIS con los modelos de TL o similares. Para este trabajo, las transiciones entre bandas fueron modeladas utilizando Tauc-Lorentz (TL). Por lo general, el modelo de TL es altamente empleado para modelar las funciones dieléctrica de múltiples TCOs [4,12]. Por otra parte, el modelamiento de la absorción de portadores de carga libre en la

región infrarroja de la película de ITO fue determinada por 4 diferentes métodos y es expresada por:

$$\epsilon(E) = \epsilon_{TL}(E) + \epsilon_{FCE}(E) \quad (3.1)$$

donde ϵ_{TL} y ϵ_{FCE} indican las funciones dieléctricas calculadas por los modelos TL y para cada uno de los modelos de portadores de carga (FCE) que se verán a continuación.

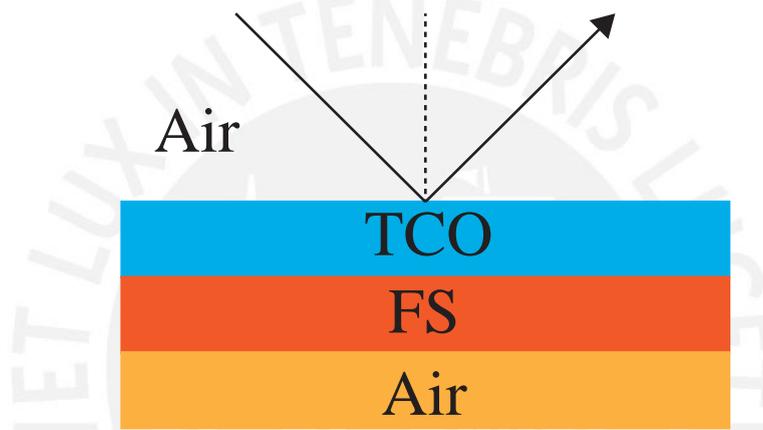


Figura 3.3: Modelo óptico usado para la película delgada de ITO sobre sustrato de sílice fundida

3.2.1. Modelo de Drude: para una capa

Para este modelo, se utiliza el modelo de Drude como función dieléctrica $\epsilon_{FCE} = \epsilon_D$.

La expresión para $\epsilon_D(E)$ es dada por

$$\epsilon_D(E) = -\frac{A_D}{E^2 - i\Gamma_D E} = \left(-\frac{A_D}{E^2 + \Gamma_D^2} \right) - i \left(\frac{A_D \Gamma_D}{E^3 + \Gamma_D^2 E} \right) \quad (3.2)$$

donde los parámetros A_D y Γ_D son los parámetros de amplitud y ensanchamiento. En la teoría de Drude, A_D es expresado por

$$A_D = \epsilon_\infty E_p^2 \quad (3.3)$$

$$E_p = \hbar\omega_p = \left(\frac{\hbar^2 e^2 N}{m^* \epsilon_\infty \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

ϵ_∞ y E_p representan la constante dieléctrica a altas frecuencias y la energía de plasma. En la ecuación anterior, ω_p , e , N y ϵ_0 son la frecuencia de plasma, la carga del electrón, la concentración de portadores y la permitividad en el vacío. Por otra parte, Γ_D en la ecuación 3.2 es dada por

$$\Gamma_D = \hbar\gamma = \frac{\hbar e}{m^2 \mu} \quad (3.5)$$

γ y μ denotan el parámetro de ensanchamiento en frecuencia angular y la movilidad de los portadores de carga, respectivamente. De los parámetros A_D y Γ_D , se pueden obtener N y μ siempre y cuando la masa efectiva m^* sea conocida. También, se puede calcular la conductividad eléctrica determinada por vías ópticas como $\sigma = eN\mu$.

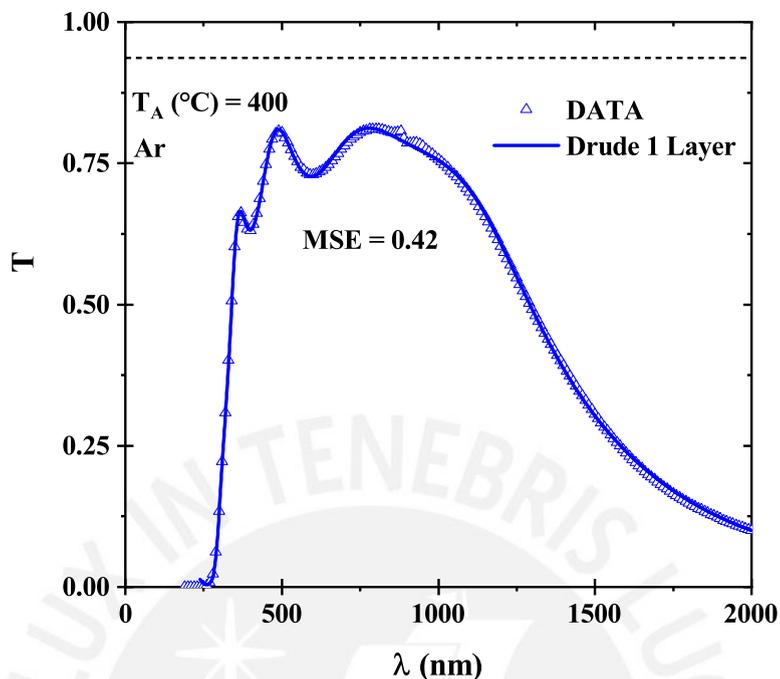


Figura 3.4: Espectro de transmitancia óptica de la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida. La línea punteada es la transmitancia del sustrato. La línea sólida es el ajuste usando el modelo de Drude 1 capa.

La Figura 3.4 muestra el ajuste realizado con el modelo de Drude 1 capa para la película de ITO tratada térmicamente en una atmósfera de argón a 400°C.

3.2.2. Modelo de Drude: gradiente de dos capas

El modelo consiste de 2 conjuntos de Drude, dispuestos en 2 capas superpuestas. Se obtienen un total de 4 parámetros diferentes (μ y N). A partir de esto es posible modelar la transmitancia óptica de la película de ITO en la parte superior e inferior de la película. La película es dividida en 2 partes. Como lo señala Myung Soo *et al* [9], los primeros 100 nanómetros de película crecen de manera desordenada y luego se empieza a formar estructuras columnares. Debido a la baja concentración de oxígeno durante la etapa inicial de la deposición. Mientras que en la última etapa del proceso de pulverización granos ricos en oxígeno crecen en la parte superior [9]. Esto ocasiona que la película presente 2 estructuras diferentes a lo largo de todo el volumen. Las constantes ópticas en cualquier punto son descritas como una mezcla

de las constantes ópticas de la parte superior e inferior de la película. Además, ambas capas comparten los mismos parámetros de TL. La Figura 3.5 muestra el ajuste del modelo de gradiente de capas en el rango 200-2000 nm. Otros autores como Synowicki sugieren utilizar 2 conjuntos de osciladores de Lorentz para cada capa en lugar de Drude, con la finalidad de tener una mejor estimación de las constantes ópticas [21].

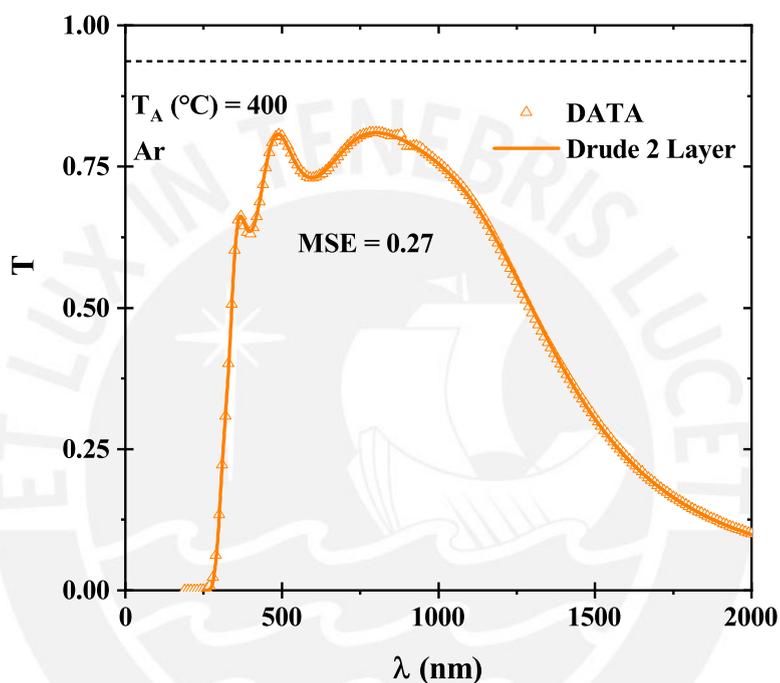


Figura 3.5: Espectro de transmitancia óptica de la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida. La línea punteada es la transmitancia del sustrato. La línea sólida es el ajuste usando el modelo de Drude 2 capas.

La resistividad de la película de ITO fue calculada tomando en cuenta las dos capas (superior e inferior) como 2 resistencias en paralelo. El valor obtenido se toma como un valor representativo de la resistividad eléctrica

3.2.3. Modelo de Hamberg

El modelo de Hamberg utiliza la aproximación de pérdida de energía visto en el capítulo anterior. Esa aproximación considera a las impurezas ionizadas, los cuales son necesarios para generar electrones libres. La función dieléctrica para el modelo de Hamberg se basa en la función dieléctrica de Linhard, que depende del número de

onda y de la frecuencia. Adicionalmente, se introduce la corrección de Hubbard. La fórmula explícita puede ser encontrada en la Ref. [7]. La función dieléctrica correspondiente a este modelo es:

$$\epsilon_H(\omega) = \frac{i}{\epsilon_0(\omega) \left(\rho(\omega) - \frac{i\omega}{\epsilon_0\omega_p^2} \right)} \quad (3.6)$$

donde $\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m^*}$ y la resistividad dinámica es definida como

$$\rho(\omega) = i \frac{Z^2 n_i}{6\pi^2 \epsilon_0 n_e^2 \omega} \int_0^\infty k^2 dk \left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0)} \right] \quad (3.7)$$

Z es la carga de las impurezas (la unidad para la película de ITO), y $\epsilon(k, 0)$ es la función dieléctrica del gas de electrones libres y tomando en cuenta el apantallamiento de los iones. La ecuación 3.7 asume que los iones actúan como centros de dispersión individuales.

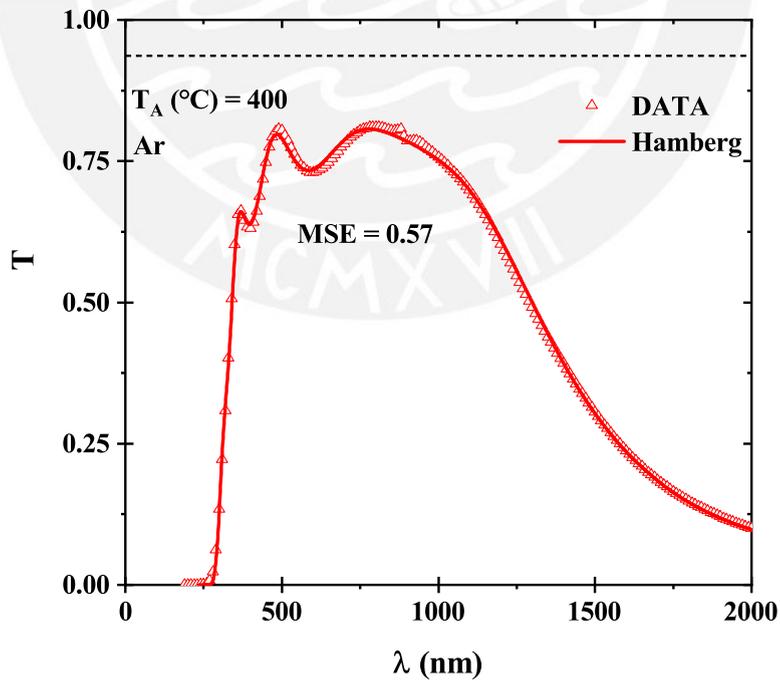


Figura 3.6: Espectro de transmitancia óptica de la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida. La línea punteada es la transmitancia del sustrato. La línea sólida es el ajuste usando el modelo de Hamberg.

La Figura 3.6 muestra la medida y el ajuste con el modelo de transmitancia para la aproximación de Hamberg en el rango visible e infrarrojo. El cálculo de la resistividad $\rho(\omega)$ es estimado en el límite para bajas frecuencias utilizando la ecuación 3.7 (ver Figura 3.7).

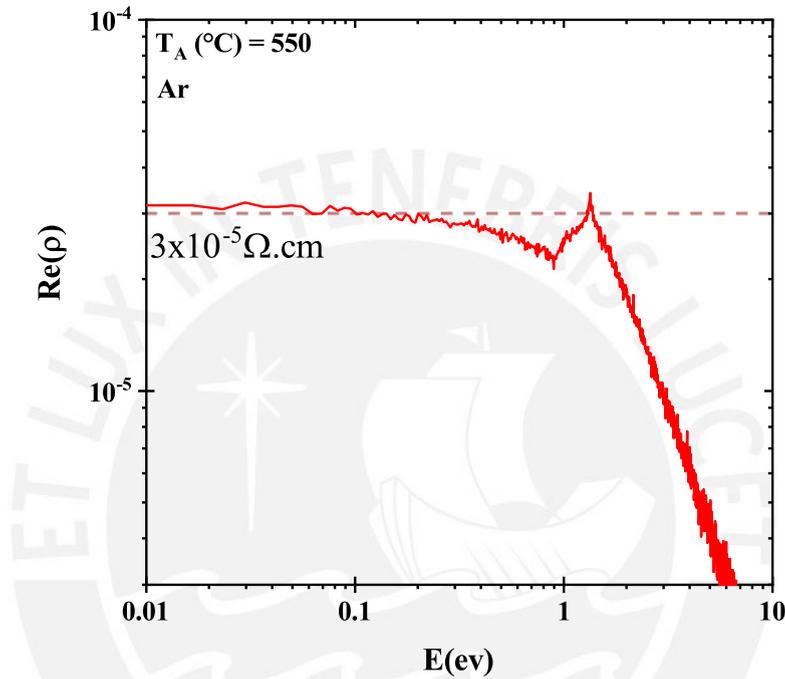


Figura 3.7: Parte real de la resistividad dieléctrica calculada por el modelo de Hamberg (ecuación 3.7) para la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida recocida en argón a 550 °C.

3.2.4. Modelo de Sernelius

Este modelo es una versión modificada de la aproximación clásica de Drude. Aquí, el parámetro de ensanchamiento es dependiente de la frecuencia $\omega_\tau(\omega)$. Del modelo de Drude se sabe que solamente usa 2 parámetros, la frecuencia de plasma ω_p y amortiguamiento ω_τ . Definiendo a la la función dieléctrica como sigue

$$\epsilon_S(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega \cdot \omega_\tau(\omega)} \quad (3.8)$$

este formalismo introduce la característica polar de la red cristalina. Por lo tanto, las excitaciones fonónicas también deben contribuir a la polarización, modificando la función dieléctrica. Sernelius introduce un formalismo electrodinámico cuántico para la dispersión de impurezas en un semiconductor polar. Esta misma se basó en el formalismo de Kubo y la teoría de perturbaciones [19]. Para el modelo de Sernelius la frecuencia amortiguada dependiente de la frecuencia es dada por

$$\omega_{\tau}(E) = f(E) \cdot (\omega_{\tau 0} - \omega_{\tau,ph}(E)) + (1 - f(E)) \cdot (\omega_{\tau 0} + \omega_{\tau 1}) \left(\frac{E}{E_{tr}} \right)^{-\frac{3}{2}}, \quad (3.9)$$

donde E_{tr} es una energía de transición. De manera que debajo de E_{tr} , $\omega_{\tau}(\omega)$ es constante. Para energías mayores a E_{tr} , $\omega_{\tau}(\omega)$ debe obedecer una ley de potencia $\omega_{\tau}(\omega) = \omega_{\tau 1} \cdot (E/E_{tr})^{-3/2}$. El exponente $-3/2$ es característico para impurezas ionizadas [5]. Para energías alrededor de E_{tr} , $\omega_{\tau}(\omega)$ debe aumentar debido a la resonancia plasmónica. $\omega_{\tau,ph}(E)$ modela el decrecimiento de $\omega_{\tau}(\omega)$ a ciertas energías de E_{ph} usando una forma Gaussiana [17].

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{tr}}{\sigma}\right)} \quad (3.10)$$

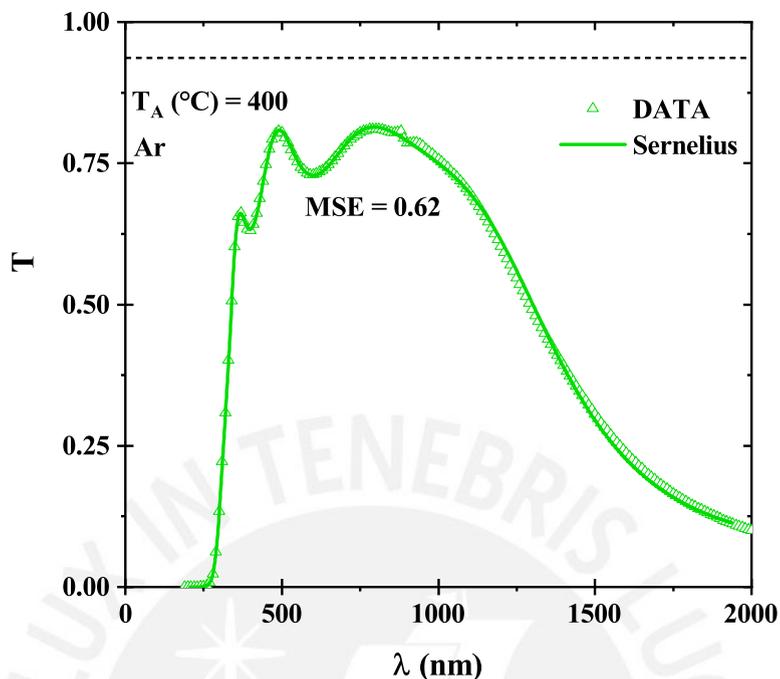


Figura 3.8: Espectro de transmitancia óptica de la película delgada de ITO depositada sobre sílice fundida. El análisis detallado de la absorción de los portadores de carga nos permite determinar la concentración. La línea punteada es la transmitancia del sustrato. La línea sólida es el ajuste usando el modelo de Sernelius.

Figura 3.8 ajusta las medidas de transmitancia óptica utilizando el modelo de Sernelius. Para calcular la resistividad por este método, ω_τ debe tomar el valor de la parte constante $\omega_{\tau 0}$ de la ecuación 3.9.

3.2.5. Comparación entre teoría y experimento

Utilizando las diferentes aproximaciones ópticas se procedió a caracterizar la película de ITO. En particular, la película de ITO muestra un incremento de N con el incremento de la T_A [8, 20]. En la Figura 3.9 se muestra N/r y N obtenida del análisis óptico en función de la T_A (r es una relación entre la m^* y la m_e). Se encontró que N incrementa con el aumento de la T_A hasta 500°C y seguidamente comienza a decrecer. Los resultados presentados en la Figura 3.9 tienen el mismo comportamiento mostrados en otros reportes [1, 15]. Especialmente, la aproximación de Hamberg muestra valores de N cercanos a los de la literatura [15]. Por el contrario, las aproxi-

maxiones de Drude tienden alejarse de los valores reportados [4,15], debido a que no toman en cuenta las demás interacciones. Esto se corroboró realizando medidas de Efecto Hall a la película de ITO recocida en argón a 550°C tal como se muestra en la Tabla 3.1. La Tabla 3.1 resume los parámetros eléctricos obtenidos de los ajustes. Por su parte, la aproximación de Sernelius presenta el mismo comportamiento de la aproximación de Hamberg. Debido a que ambas aproximaciones utilizan el modelo de pérdida de energía. Además, los parámetros eléctricos N y μ no pueden ser estimados de las aproximaciones de Drude y Sernelius a menos que m^* sea fijado. En contraste a Fujiwara *et al* [3] señala que cuando m^* es fijado, la relación entre N_{opt} y N_{Hall} es pobre. Resultando en una subestimación de N_{opt} , ya que m^* esta siendo determinada a partir de N_{Hall} . De la Tabla 3.1 se observa una gran diferencia entre los valores de μ estimado por medidas ópticas y experimental, a causa de que μ determinada por aproximaciones ópticas no incluyen los efectos de los límites de grano.

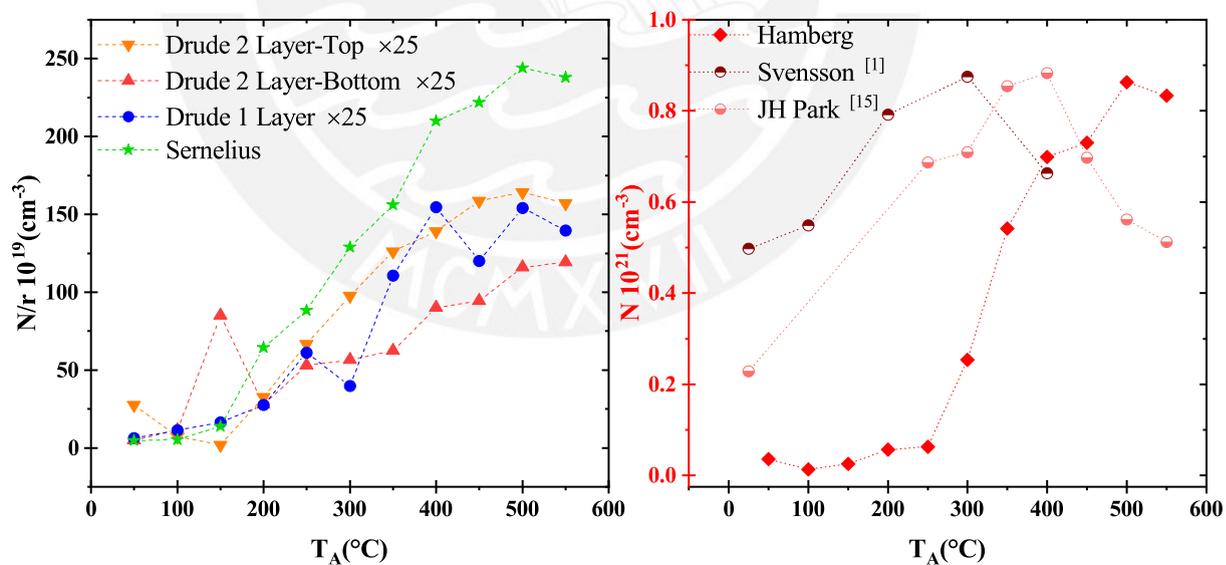


Figura 3.9: Concentración de portadores de carga N obtenido del análisis de transmitancia óptica en función de T_A .

La Figura 3.10 muestra ρ como una función de T_A . A modo de comparación, también se muestra ρ medidas por la técnica Van der Pauw en la Fig. 3.10. Se observa que el modelo que mejor se aproxima es el Modelo de Sernelius. Esto puede deberse a

Tabla 3.1: Parámetros de ajuste extraídos de las funciones dieléctricas usando las 4 aproximaciones. Los resultados fueron obtenidos de la película de ITO recocida a 550°C en una atmósfera de argón, usando $m^* = 0,35m_e$ [4]. También se presenta N_{Hall} , μ_{Hall} y ρ_{Hall} medidas por efecto Hall y Van der Pauw.

	N (10^{19}cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Drude-1L	$1,95 \pm 0,04$	$163,38 \pm 70,25$	$(1,95 \pm 0,88) \times 10^{-3}$
Drude-2L Top	$2,20 \pm 0,09$	$430,41 \pm 159,25$	$(6,59 \pm 2,70) \times 10^{-4}$
Drude-2L Bottom	$1,67 \pm 0,17$	$118,54 \pm 61,64$	$(3,16 \pm 1,96) \times 10^{-3}$
Hamberg	$83,3 \pm 3,3$	$249,76 \pm 34,97$	$(3,0 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
Sernelius	$83,3 \pm 1,7$	$24,68 \pm 3,21$	$(3,0 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
Efecto Hall	$121,0 \pm 0,7$	$6,26 \pm 0,04$	$(8,23 \pm 0,09) \times 10^{-4}$
VdP	-	-	$(4,20 \pm 0,02) \times 10^{-4}$

que Sernelius toma en consideración la dispersión de fonones como la dispersión de las impurezas iónicas. Por otra parte, las resistividad calculada por el modelo de Hamberg tiende a volverse constante a medida que se incrementa la T_A a partir de 350°C . En cambio, los modelos de capas utilizando la teoría de Drude clásico tienden un comportamiento similar, ambos alejados de los resultados de medidas eléctricas realizadas por el método de Van der Pauw (VdP).

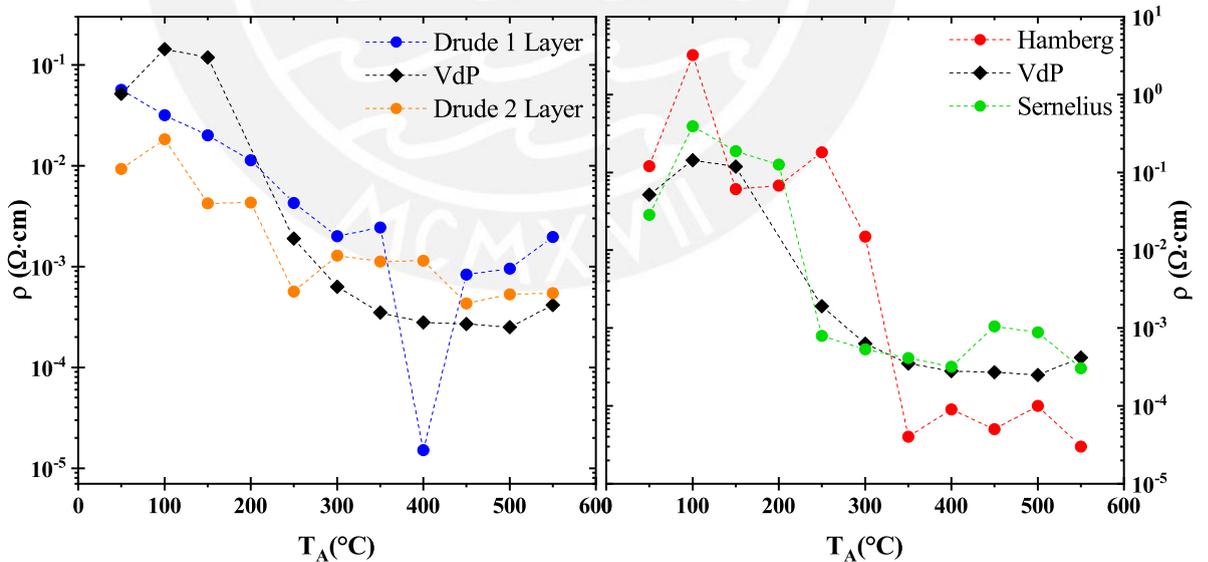


Figura 3.10: Comparación entre la variación de la resistividad eléctrica de ITO obtenida del análisis óptico y por medidas experimentales utilizando la técnica Van der Pauw en función de la temperatura de recocido en una atmósfera de argón.

En la Figura 3.11 se gráfica el ancho de banda óptico E_g reportado en Piñeiro [18] en función de $N^{2/3}$, con la finalidad de estimar el ancho de banda intrínseco y la masa

reducida efectiva. Típicamente, E_g incrementa con el aumento de $N^{2/3}$, mientras el límite de absorción se desplaza hacia energías más altas [18]. Se puede observar de la Figura 3.11 que las 4 aproximaciones muestran una tendencia similar. Sin embargo, el modelo de Hamberg y Sernelius se aproximan mejor a los resultados reportados en la literatura [4, 7]. A pesar del ensanchamiento por el efecto de Burstein-Moss, el cual puede ser calculado por la siguiente relación:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*} (3\pi^2 N_{opt})^{2/3} \quad (3.11)$$

donde m_{vc}^* es la masa reducida efectiva dada por $(m_{vc}^*)^{-1} = (m_v^*)^{-1} + (m_c^*)^{-1}$. $(m_v^*)^{-1}$ y $(m_c^*)^{-1}$ denotan la masa efectiva de valencia y conducción, respectivamente.

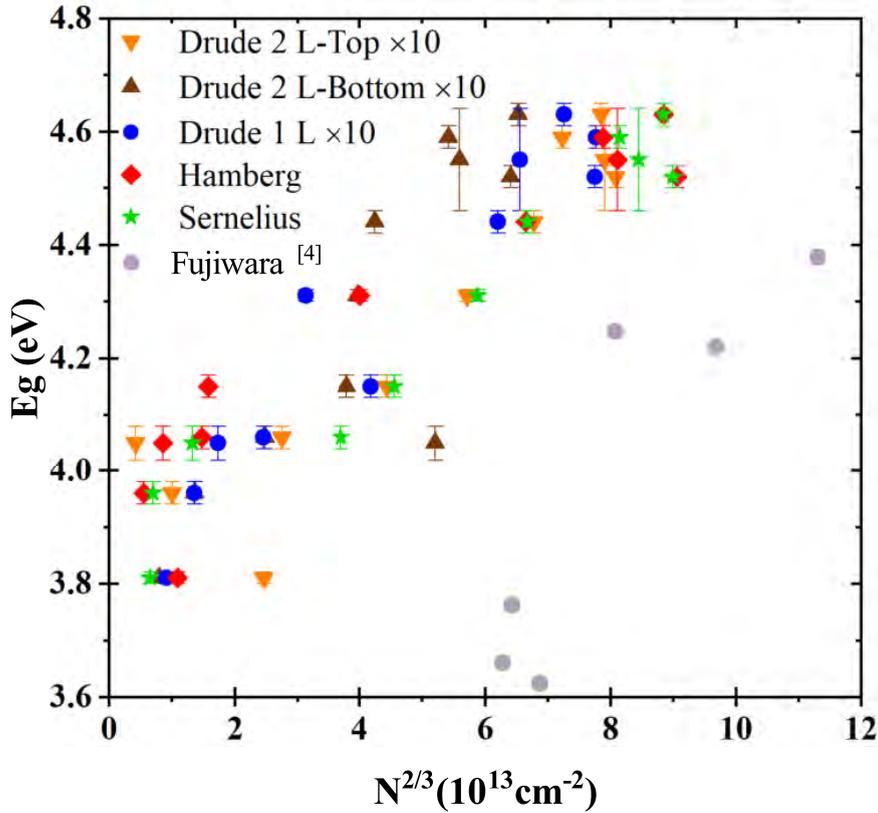


Figura 3.11: Variación del ancho de banda óptico E_g de ITO en función de la concentración de portadores N a la potencia $2/3$. Usando $m^* = 0,35m_e$.

El actual corrimiento de E_g no puede ser ajustado, tal como lo reporta Fujiwara *et al* [4]. Esto puede deberse al encogimiento de E_g debido a los efectos de dispersión

electrón-electrón y electrón-ion que ocurre simultáneamente con el ensanchamiento de E_g a causa del corrimiento de Burstein-Moss. Además, de haber fijado m^* para el modelo de Drude y Sernelius.



Capítulo 4

Conclusiones

Las funciones dieléctricas de ITO para diferentes temperaturas de recocido en una atmósfera de argón fueron modeladas usando el modelo de Drude clásico, modelo de gradiente de capas, modelo de Hamberg y el modelo de Sernelius combinandolos con el modelo de Tauc-Lorentz. Se dedujeron la movilidad μ , la densidad de portadores N y la resistividad ρ a partir del análisis de las medidas de transmitancia óptica. La movilidad óptica de la película de ITO no mostró una aproximación con la movilidad Hall. Este efecto puede deberse a no considerar la rugosidad de la superficie. También, puede estar involucrado el aumento de los límites de granos. Un análisis preliminar con el modelo de Drude en la absorción de portadores de carga, nos da una buena aproximación de la función dieléctrica. Sin embargo, este modelo no incluye la dependencia de la frecuencia en la frecuencia de relajación $\tau(\omega)$, ya que τ es fijo. Para esto se necesita un modelo cuantitativo que involucre esa dependencia, el cual debe tomar en cuenta los iones, electrones libres, y fonones. Los modelos de Hamberg y Sernelius, asocian la dispersiones de los iones y fonones dentro de la frecuencia de relajación. Hace falta un análisis óptico detallado en la región infrarroja como por ejemplo utilizar medidas elipsométricas para mejorar el análisis de los diferentes mecanismos de conducción, con el fin de validar la capacidad de obtener parámetros eléctricos a partir de medidas sencillas de transmitancia óptica.

Bibliografía

- [1] R Balasundaraprabhu, EV Monakhov, N Muthukumarasamy, O Nilsen, and BG Svensson. Effect of heat treatment on ito film properties and ito/p-si interface. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1):425–429, 2009.
- [2] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [3] Hiroyuki Fujiwara and Robert W Collins. *Spectroscopic ellipsometry for photovoltaics*, volume 1. Springer, 2018.
- [4] Hiroyuki Fujiwara and Michio Kondo. Effects of carrier concentration on the dielectric function of zno: Ga and in 2 o 3: Sn studied by spectroscopic ellipsometry: analysis of free-carrier and band-edge absorption. *Physical Review B*, 71(7):075109, 2005.
- [5] E Gerlach. Carrier scattering and transport in semiconductors treated by the energy-loss method. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(24):4585, 1986.
- [6] Z Ghorannevis, E Akbarnejad, and M Ghoranneviss. Structural and morphological properties of ito thin films grown by magnetron sputtering. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 9(4):285–290, 2015.
- [7] Ivar Hamberg and Claes G Granqvist. Evaporated sn-doped in2o3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics*, 60(11):R123–R160, 1986.

- [8] Jan Haschke, Raphaël Lemerle, Brahim Aïssa, Amir A Abdallah, Maulid M Kivambe, Mathieu Boccard, and Christophe Ballif. Annealing of silicon heterojunction solar cells: Interplay of solar cell and indium tin oxide properties. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(5):1202–1207, 2019.
- [9] Myung Soo Huh, Bong Seop Yang, Jaewon Song, Jaeyeong Heo, Seok-Jun Won, Jae Kyeong Jeong, Cheol Seong Hwang, and Hyeong Joon Kim. Improving the morphological and optical properties of sputtered indium tin oxide thin films by adopting ultralow-pressure sputtering. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(1):J6, 2008.
- [10] John David Jackson. Classical electrodynamics, 1999.
- [11] S Zh Karazhanov, Ponniah Ravindran, Ponniah Vajeeston, A Ulyashin, TG Finstad, and Helmer Fjellvåg. Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes. *Physical Review B*, 76(7):075129, 2007.
- [12] Takashi Koida, Michio Kondo, Koichi Tsutsumi, Akio Sakaguchi, Michio Suzuki, and Hiroyuki Fujiwara. Hydrogen-doped in 2 o 3 transparent conducting oxide films prepared by solid-phase crystallization method. *Journal of Applied Physics*, 107(3):033514, 2010.
- [13] P Llontop, CE Torres, M Piñeiro, L Conde, A Tejada, JA Töfflinger, F Rumiche, FFH Aragón, DG Pacheco-Salazar, R Grieseler, et al. Indirect excitation and luminescence activation of tb doped indium tin oxide and its impact on the host's optical and electrical properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55(21):210002, 2022.
- [14] T Neubert, F Neumann, K Schiffmann, P Willich, and A Hangleiter. Investigations on oxygen diffusion in annealing processes of non-stoichiometric amorphous indium tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, 513(1-2):319–324, 2006.

- [15] JH Park, C Buurma, S Sivananthan, R Kodama, W Gao, and TA Gessert. The effect of post-annealing on indium tin oxide thin films by magnetron sputtering method. *Applied Surface Science*, 307:388–392, 2014.
- [16] NG Patel, PD Patel, and VS Vaishnav. Indium tin oxide (ito) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2):180–189, 2003.
- [17] Andreas Pflug, Volker Sittinger, Florian Ruske, Bernd Szyszka, and Georg Dittmar. Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories. *Thin Solid Films*, 455:201–206, 2004.
- [18] Miguel Piñeiro Sales. Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de óxido de indio dopado con estaño.
- [19] Bo E Sernelius. Dynamical conductivity in the infrared from impurity scattering in a polar semiconductor. *Physical Review B*, 36(2):1080, 1987.
- [20] Shumei Song, Tianlin Yang, Jingjing Liu, Yanqing Xin, Yanhui Li, and Shenghao Han. Rapid thermal annealing of ito films. *Applied Surface Science*, 257(16):7061–7064, 2011.
- [21] RA Synowicki. Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants. *Thin Solid Films*, 313:394–397, 1998.