



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"Caracterización de estructuras  
electroluminiscentes elaboradas  
por rocío pirolítico"

187453

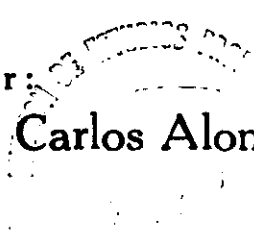
T E S I S  
Que para obtener el Título de  
F I S I C O  
p r e s e n t a

ERNESTO MONROY FLORES



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM

Director:  
Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón



2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO**  
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:  
"CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES ELABORADAS POR ROCIO  
PIROLITICO"

realizado por **MONROY FLORES ERNESTO**

con número de cuenta **8312226-2**, pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON

Propietario

DR. RUFINO DIAZ URIBE

Propietario

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

Suplente

DR. MARTA DE LOS ANGELES ORTIZ FLORES

Suplente

DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO

Consejo Departamental de



DR. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE  
Coordinadora de Licenciatura

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se lo dedico muy especialmente a mis padres: Alicia Flores Caballero y Ernesto Monroy Falcón a quienes debo todo incluyendo la vida misma, gracias a ellos y a su apoyo incondicional he alcanzado uno de los objetivos más importantes en la vida de todo ser humano y he logrado concluir una larga etapa que inicié desde que tengo uso de razón. Ha llegado el momento de demostrarles que todos sus cuidados, sacrificios y cariño no fueron en vano, solo espero que el tiempo me sea suficiente para corresponderles y devolverles tanto amor. Han hecho de mi un hombre de bien con grandes aspiraciones. Su confianza me hace sentir que nada es imposible, de ahora en adelante me esforzaré porque cada paso que dé en la vida sea motivo de orgullo para ellos.

Quiero aprovechar este espacio y este momento para agradecerle a una persona el haberme enseñado que la vida es mucho más que estudio y trabajo, que los triunfos se disfrutan más y las derrotas no son tan dolorosas cuando tenemos una persona que, sin tener obligación, permanece a nuestro lado, una persona que me ha hecho sentir que me necesita despertando dentro de mi una fuerza que me ayuda a no fracasar, a no defraudar al ser querido, a tener nuevos objetivos, a no ser conformista y sobre todo, me ha dado un motivo más para vivir, gracias Señor Amapola.

Más que un agradecimiento, quiero compartir el crédito de este trabajo con mi director de tesis, el Dr. Juan Carlos Alonso, no solo fue un asesor, fue un amigo que me permitió compartir un poco de su sabiduría y experiencia, me guió en todo momento brindándome más apoyo del que yo esperaba e incrementó en mí aún más el gusto por mi profesión.

GRACIAS A TODOS  
Ernesto Monroy Flores

# CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES ELABORADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO

## ÍNDICE

Página

<b>RESUMEN</b>	<b>4</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
□ Introducción	7
□ Ventajas de la Electroluminiscencia	8
□ Aplicaciones típicas	10
□ Antecedentes históricos	11
□ Futuro de la electroluminiscencia	12
□ Objetivo de la Tesis	12
<b>CAPITULO I</b>	<b>13</b>
<b>CONCEPTOS BÁSICOS</b>	
□ Estructura de los sólidos	14
□ Clasificación de los sólidos	14
□ Teoría de bandas	16
□ Metales, aislantes y semiconductores	17
□ Teoría de los semiconductores	21
□ Procesos de absorción y emisión óptica	26
□ Transporte de carga en semiconductores	28
□ Transporte de carga en películas aislantes	32
□ Efecto túnel	33

<b>CAPITULO II</b>	<b>34</b>
<b>ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES</b>	
□ Luminiscencia	35
□ Electroluminiscencia y dispositivos electroluminiscentes	36
□ Estructuras electroluminiscentes tipo MISIM	37
□ Requerimientos de los materiales	38
□ Espesores de los materiales	46
□ Técnicas de preparación	48
□ Rocío pirolítico	50
<b>CAPITULO III</b>	<b>52</b>
<b>CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS <i>EL</i></b>	
□ Caracterización fenomenológica	53
□ Principio de operación	58
□ Caracterización eléctrica	60
□ Caracterización óptica	66
□ Ley de Lambert	69
□ Eficiencia luminosa	69
□ Parámetros típicos de estructuras <i>EL</i>	73
<b>CAPITULO IV</b>	<b>74</b>
<b>RESULTADOS</b>	
□ Desarrollo experimental	75
□ Resultados y discusión	81
□ Datos y gráficas	92
□ Tabla de resultados	97
□ Conclusiones	98

## ÍNDICE

Página

<b>APÉNDICE A</b>	<b>100</b>
□ Procesos básicos de conducción en aislantes	
<b>APÉNDICE B</b>	<b>101</b>
□ Cálculo del área de un diagrama Q-V	
<b>APÉNDICE C</b>	<b>103</b>
□ Relación entre el voltaje umbral de la estructura $V_{th}$ y el voltaje umbral del fosforescente $V_{th,f}$	
<b>GLOSARIO</b>	<b>105</b>
<b>ACRÓNIMOS</b>	<b>106</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>107</b>

## RESUMEN

El avance de la ciencia del estado sólido ha generado un gran desarrollo de los dispositivos electroluminiscentes en película delgada. Sin embargo, en la actualidad persisten dos grandes retos para consumir su desarrollo y proyectar esta tecnología como la iluminación del futuro: 1) aumentar su eficiencia y tiempo de vida, así como reducir los voltajes y frecuencias de operación, y 2) reducir los costos de producción. Respecto al primer requerimiento, se han preparado y estudiado diversas estructuras electroluminiscentes en multicapas utilizando una gran variedad de combinaciones de materiales semiconductores luminiscentes (fósforos) y materiales aislantes, depositados en forma de película (capa) delgada por distintos métodos. Dentro de toda la gama de estructuras electroluminiscentes, las estructuras tipo MISIM (del inglés metal-insulator-semiconductor-insulator-metal) fabricadas con sulfuro de zinc impurificado con manganeso (ZnS:Mn) en combinación con materiales aislantes tales como  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  y  $Ta_2O_5$ , son las que han mostrado los mejores resultados. Para depositar las distintas capas que conforman una estructura electroluminiscente comúnmente se usan diferentes métodos y cada uno de ellos dota a la estructura de distintas propiedades, los métodos más comunes son: evaporación con haz de electrones, erosión catódica por plasma, depósito con haz de iones, y otros. A pesar de que con estas técnicas ya se preparan dispositivos electroluminiscentes comerciales, el principal inconveniente es que se requiere de equipo y tecnología de alto vacío, lo cual eleva los costos y tiempos de producción de los dispositivos. Debido a esto existe un enorme interés por preparar estructuras electroluminiscentes en película delgada por técnicas más económicas, sencillas y rápidas, que a su vez permitan mantener su buen desempeño y funcionamiento para su aplicación masiva en despliegues visuales de panel plano.

El objetivo de esta tesis fue estudiar el funcionamiento de estructuras electroluminiscentes en película delgada tipo MISIM elaboradas con una técnica económica y sencilla llamada rocío pirolítico. El propósito de este estudio fue determinar si los dispositivos elaborados mediante esta técnica ofrecen características y calidad similares a las preparadas con técnicas convencionales más complicadas y costosas.

Las estructuras electroluminiscentes tipo MISIM estudiadas fueron elaboradas en el Instituto de Investigaciones en Materiales mediante la técnica de rocío pirolítico. Como capa activa para la luminiscencia se usó el semiconductor sulfuro de zinc impurificado con manganeso (ZnS:Mn) y como películas aislantes se utilizó óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ). Para llevar a cabo la caracterización eléctrica de estas estructuras se utilizó un circuito Sawyer-Tower, cuyo principio de operación consiste en conectar la estructura electroluminiscente en cuestión en serie con un capacitor llamado sensor cuya capacitancia es mucho mayor que la de la estructura.



Midiendo el comportamiento del voltaje en el capacitor sensor y controlando el voltaje total aplicado al circuito se obtienen en un osciloscopio gráficas de carga transferida a la estructura electroluminiscente contra el voltaje pico de operación (Q-V). La potencia consumida y otros parámetros de la estructura *EL* se determinaron a partir de las características de estas gráficas, tales como el área encerrada por la curva y las pendientes.

El comportamiento de la brillantez de la estructura en función del voltaje aplicado se estudió con ayuda de un fotómetro obteniéndose gráficas de luminancia contra voltaje (L-V). A partir del análisis de estas gráficas y de los datos recopilados se determinaron los parámetros característicos más importantes de la estructura electroluminiscente, tales como: voltaje umbral de operación, voltaje umbral del fosforescente, carga transferida, potencia consumida y finalmente se calculó la eficiencia.

Algunos de los datos obtenidos fueron los siguientes: frecuencia óptima de operación 7.32 kHz, voltaje umbral 100 volts, brillantez máxima  $4 \times 10^3$  cd/m<sup>2</sup>. Eficiencia máxima 2.97 lm /W, corriente de consumo  $\cong$  0.6 mA.

Por ultimo se llevó a cabo una comparación entre las estructuras estudiadas y las otras similares pero elaboradas con otras técnicas más complejas (las de mayor aplicación hoy en día).

Como resultado de este estudio se puede concluir que la eficiencia y características que presentan las estructuras electroluminiscentes tipo MISIM basadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnS:Mn elaboradas con la técnica de rocío pirolítico son comparables a la de cualquier otra estructura similar reportada hasta la fecha preparada por técnicas convencionales. Las estructuras electroluminiscentes estudiadas además presentan la enorme ventaja de que su elaboración es relativamente sencilla y el equipo requerido es mucho más económico.

Con base en este estudio y las conclusiones se puede afirmar que la técnica de rocío pirolítico es una buena alternativa para la elaboración de estructuras electroluminiscentes tipo MISIM, ya que la reducción en el tiempo y costo de producción es muy significativa. Con esta alternativa se puede generalizar el uso de estos dispositivos e inclusive encontrar nuevas aplicaciones con lo que el interés por ellos aumentaría fomentando y apoyando aún más la investigación.

# INTRODUCCIÓN

**VENTAJAS DE LA ELECTROLUMINISCENCIA**

**APLICACIONES TÍPICAS**

**ANTECEDENTES HISTÓRICOS**

**FUTURO DE LA ELECTROLUMINISCENCIA**

**OBJETIVO DE LA TESIS**

---

## INTRODUCCIÓN

La vista es el sentido más utilizado por los seres humanos, razón por la cual es la interfaz humana primaria de la que recibimos información de cualquier equipo, dispositivo o sistema actual.

Los tubos de rayos catódicos dominaron por muchos años la tecnología de los monitores y los despliegues visuales (pantallas) hasta que surgió de manera natural una atracción hacia la miniaturización y en general a la reducción de parámetros tales como el tamaño, el peso y el consumo de energía. Esta tendencia dio como resultado el nacimiento de nuevas tecnologías enfocadas a crear paneles y pantallas extraplanas entre las que podemos mencionar como las más exitosas primeramente las pantallas de cristal líquido, posteriormente las de plasma y actualmente las electroluminiscentes. Hoy en día el tamaño de estas pantallas (también conocidas como displays), va de la mano con la tecnología y sigue existiendo una enorme tendencia a la miniaturización.

Las estructuras electroluminiscentes en película delgada operadas con corriente alterna ACTFEL (de las siglas en inglés Altern Current Thin Film Electro Luminescent) son una tecnología que ha ganado popularidad en los últimos años debido a las ventajas y beneficios que ofrece, en particular en pantallas de equipos portátiles.

En la mayoría de sus aplicaciones la electroluminiscencia (*EL*) es usada en productos tales como localizadores de personas, celulares, relojes, computadoras portátiles, equipo de comunicación y cualquier dispositivo electrónico en general que requiera de una pantalla o simplemente de iluminación. La tecnología de las estructuras electroluminiscentes en película delgada ha ayudado a lograr pantallas dentro de un rango de 1 a 18-pulgadas diagonales con resolución de 50 a 1,000 líneas por pulgada. Además, por sus características únicas de estado sólido, la tecnología ACTFEL proporciona una integración completa de pantalla, elemento emisor de luz y elementos electrónicos localizados todos en un mismo sustrato.

Las películas delgadas electroluminiscentes empleadas en pantallas y paneles han tenido gran aceptación y demanda debido a que ofrecen enormes ventajas respecto de otro tipo de pantallas planas como las de cristal líquido, de plasma y fluorescentes en vacío. Algunas de estas ventajas se citan a continuación.

## **VENTAJAS DE LA ELECTROLUMINISCENCIA**

### **1. Gran calidad desde el punto de vista ergonómico**

El ángulo de vista de una pantalla electroluminiscente es mayor a 160 grados sin ninguna pérdida de luminiscencia debido a que son fuentes de luz Lambertianas y su resolución puede ser mayor a 8 líneas por milímetro.

### **2. Emisión independiente de la temperatura**

En la práctica estos dispositivos pueden operar a temperaturas de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$  y esto limitado por su electrónica, una pantalla electroluminiscente sin dispositivos electrónicos puede operar sobre un rango de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta característica los hace ideales para aplicaciones en equipo que trabaja bajo condiciones severas de temperatura.

### **3. Robustez y larga vida**

Todo el dispositivo ACTFEL es estado sólido lo cual lo hace resistente a golpes y vibraciones encontrando gran aplicación en equipos portátiles y móviles. A diferencia de otras fuentes de iluminación, los dispositivos ACTFEL no fallan abruptamente o catastróficamente, en su lugar la brillantez gradualmente decrece después de largos periodos de uso.

### **4. Alto contraste**

Otra ventaja importante de la electroluminiscencia es su alto contraste bajo casi cualquier condición de luz ambiental, en aplicaciones como luz de fondo, la estructura *EL* es montada directamente detrás de una pantalla. La dispersión de la luz emitida produce que la pantalla pueda ser leída con facilidad bajo cualquier condición de iluminación externa y su baja reflectancia da razones de contraste mayores que 10:1 en ambientes con mucha luz natural.

### **5. Eficiencia**

Actualmente es uno de los procesos de iluminación más brillante y eficiente que existe. Produce mayor visibilidad por unidad de potencia consumida, ofrece un bajo costo de operación debido a que maneja corrientes muy bajas.

## **6. Bajo consumo de potencia**

Debido a que la mayoría de la potencia en los dispositivos ACTFEL es capacitiva, es posible emplear técnicas de recuperación de potencia para reducir significativamente el consumo. Típicamente usando esta tecnología se reduce la potencia para iluminar en más de 50 % comparado con la iluminación con dispositivos de estado sólido tradicional como lo serían, por ejemplo, los diodos emisores de luz (LEDs). De todas las pantallas que operan en la actualidad, las ACTFEL son las que menor potencia consumen por lo que nuevamente aparecen como un candidato ideal para ser utilizadas en equipos que trabajen con baterías.

## **7. Peso y espesor:**

Uno de los puntos más atractivos de los dispositivos electroluminiscentes es su poco peso y su reducido tamaño, en particular su delgadez. Por citar un ejemplo el peso de una estructura típica es no mayor a 0.1 gramos por  $\text{cm}^2$  y el espesor nominal es de 0.5 mm. Para ciertas aplicaciones especializadas, tanto el peso como el espesor pueden ser reducidos hasta un 60%.

## **8. Estética**

Una de las razones por la que ha tenido tanto éxito el uso de este tipo de iluminación, es la estética y la vista tan modernista que ofrece.

## **9. Fuentes de luz fría**

Las estructuras electroluminiscentes virtualmente no producen calor, Son ideales para su uso en puntos estratégicos donde el calor de la iluminación convencional puede ser un problema (por ejemplo, transparencias sensibles al calor).

## **10. Rango de colores de luz**

Las estructuras electroluminiscentes pueden ser diseñadas en un amplio rango de colores hasta encontrar algún color específico o un efecto visual requerido sin que exista pérdida de color por la presencia de otras fuentes de iluminación.

## **11. Flexibilidad**

Este tipo de estructuras es extremadamente flexible y virtualmente puede tomar cualquier forma y figura. Conforme avanza la investigación de estos dispositivos, su área se incrementa más y más.

## 12. Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta de un dispositivo ACTFEL es muy corto, menor a un milisegundo lo cual lo hace ideal para aplicaciones en pantallas que requieran representar información precisa y en tiempo real (como en equipos de medición) sin retrasos ni sombras, presentando imágenes claras y precisas. Esta característica se debe a su estructura de película.

## APLICACIONES TÍPICAS

Las características descritas anteriormente dejan ver los beneficios inherentes en aplicaciones móviles y portátiles de las estructuras tipo ACTFEL y permiten visualizar un gran campo de acción. Hoy en día estos dispositivos ya están siendo ampliamente utilizados y es común toparnos con ellos en cualquier lugar (posiblemente sin darnos cuenta) y para muestra se presentan algunos ejemplos [1]:

- Señales de advertencia Portátil o fija
- Iluminación de fondo de paneles de instrumentos
- Señalización aérea, indicadores y luces de emergencia
- Señales arquitectónicas e Iluminación de bordes
- Iluminación automotriz
- Iluminación de fondo de calculadoras, relojes, celulares, etc.
- Iluminación de ropa
- Pantallas de computadoras portátiles
- Pantallas de equipos periféricos
- Iluminación de paneles de control
- Iluminación de pisos, paredes o techos
- Iluminación de medidores e indicadores
- Iluminación de máquinas de control y Visión
- Señalización militar, indicadores y luz de emergencia
- Iluminación nocturna
- Iluminación de fondo para transparencias
- Iluminación de visores fotográficos
- Luz portátil y de seguridad
- Efectos especiales para películas, teatros, conciertos etc.
- Iluminación de juguetes y productos educacionales
- Botones de membrana iluminados
- Iluminación para rayos – X
- Lentes para visión nocturna
- Anuncios publicitarios
- Espejos iluminados
- Productos electrónicos domésticos.

## ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El descubrimiento del fenómeno electroluminiscente es acreditado a George Destriau mientras trabajaba en el laboratorio de Madam Curie en 1936. Destriau comenzó sus investigaciones después de que un técnico laboratorista accidentalmente notó que el sulfuro de zinc era sensible a los campos eléctricos. Preparó una suspensión consistente en aceite y sulfuro de zinc contaminado con cobre y al aplicarle un campo eléctrico observó una emisión de luz.

1960 vio nacer las investigaciones de la electroluminiscencia enfocada a la tecnología de los paneles y pantallas. En este punto se considera el desarrollo de las películas delgadas de corriente directa. Cusano en 1962 mostró que la luminancia de una película delgada de ZnS:Mn cubierta con cobre gradualmente se incrementaba durante la operación como resultado de un proceso eléctrico. Aunque el proceso de fabricación fue optimizado, las mejoras en la luminancia y la confiabilidad no fueron las esperadas por lo cual decayó el interés por este tipo de películas delgadas.

Una de las primeras estructuras electroluminiscentes en películas delgadas de corriente alterna más exitosa fue develada en 1965 por la compañía Sigmatron. Las tierras raras y los fluoruros fueron usados como centros moleculares para dopar las películas delgadas de ZnS. Este desarrollo fue posible gracias a los avances en la electrónica, en la ciencia de materiales, en los nuevos procesos tecnológicos y especialmente en la estructura de los dispositivos.

Russ y Kennedy desarrollaron estructuras electroluminiscentes de corriente alterna en película delgada con doble capa aislante lo cual terminó con los problemas de baja luminosidad y tiempos de vida cortos que limitaban las aplicaciones de otros tipos de estructuras en aquel entonces.

Basándose en esta tecnología, en 1974 el equipo de investigadores de la compañía Sharp encabezados por Inoguchi fabricaron un dispositivo de construcción similar el cual consistía en una capa de material fosforescente compuesta por sulfuro de zinc activado por manganeso y dos capas aislantes entre las que se colocaba al fosforescente, este dispositivo también operaba con corriente alterna lo cual le daba una alta luminosidad y una gran estabilidad. En ese mismo año, Mito mostró que este tipo de paneles podían ser usados como pantallas de televisor lo cual atrajo la atención de muchos investigadores debido a las grandes posibilidades de uso práctico que ofrecía.

En 1981 Takeda reportó la aplicación práctica de esta tecnología para elaborar paneles electroluminiscentes de ZnS:Mn y en 1983 comenzó la producción en masa de este tipo de pantallas.

En 1994 Planar Systems introdujo el primer dispositivo basado en película delgada de corriente alterna (ACTFEL) a todo color.

## **FUTURO DE LA ELECTROLUMINISCENCIA**

Las estructuras electroluminiscentes en película delgada (ACTFEL) son la tecnología más atractiva para el desarrollo de pantallas planas y se proyectan como el medio de iluminación del futuro. Sin embargo, a pesar de que hoy en día los dispositivos ACTFEL ya se encuentran disponibles de manera comercial en muchas compañías, el volumen de la producción es pequeño comparado con otro tipo de pantallas como las de cristal líquido. Esto es debido a su elevado costo de producción que involucra técnicas y equipos sofisticados. Para incrementar la demanda de este tipo de dispositivos es necesaria una reducción en su precio, esto se puede lograr si se continúa estudiando su funcionamiento y se desarrollan métodos más económicos para su elaboración. Aunque en principio el mecanismo del fenómeno electroluminiscente ya ha sido extensamente investigado, muchas preguntas con respecto a las estructuras ACTFEL siguen sin resolver y por eso es necesario que el estudio por parte de la Física continúe con el objeto de desarrollar aún más esta tecnología en busca de su optimización y de nuevas aplicaciones en beneficio de la humanidad.

## **OBJETIVO DE LA TESIS**

El objetivo de esta tesis es la caracterización de estructuras electroluminiscentes en película delgada elaboradas con la técnica de rocío pirolítico. Se demostrará que las estructuras *EL* preparadas con este método ofrecen características similares a las preparadas con técnicas convencionales pero bajo condiciones accesibles y económicas que dan la pauta para desarrollar esta tecnología con mayor éxito.

Para lograr este objetivo se llevó a cabo la caracterización de estructuras electroluminiscentes elaborada mediante rocío pirolítico y se obtuvieron los parámetros más importantes como el voltaje umbral, la carga transferida, la brillantez, la potencia consumida y la eficiencia. Con estos datos se llevó a cabo una comparación entre este tipo de estructuras y las más utilizadas en la actualidad.



# CAPÍTULO I

## CONCEPTOS BÁSICOS

**ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS**

**TEORÍA DE BANDAS**

**CLASIFICACIÓN DE LOS SÓLIDOS**

**METALES, AISLANTES Y SEMICONDUCTORES**

**TEORÍA DE LOS SEMICONDUCTORES**

**PROCESOS DE ABSORCIÓN ÓPTICA**

**TRANSPORTE DE CARGA EN SEMICONDUCTORES**

**TRANSPORTE DE CARGA EN PELÍCULAS DELGADAS**

**EFEECTO TÚNEL**

---

# CAPITULO I

El comportamiento eléctrico y óptico de los sólidos depende de su estructura y composición así como del tipo de interacción que mantiene unidos a sus átomos.

## ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS

Los sólidos se pueden dividir según su estructura en dos categorías: amorfos y cristalinos. En los sólidos amorfos los átomos o moléculas aunque pueden estar enlazados con gran firmeza poseen una regularidad ó periodicidad geométrica de corto alcance. Un sólido cristalino en cambio, es aquel en el cual los átomos están distribuidos y ordenados de una manera regular formando patrones tridimensionales de largo alcance los cuales pueden ser obtenidos por la repetición periódica de cierto patrón unitario. Los sólidos cristalinos se caracterizan por tener una periodicidad casi perfecta en su estructura atómica lo que les da una geometría similar a lo que macroscópicamente conocemos como cristal.

También se debe mencionar que existen sólidos policristalinos que están formados por un conjunto de pequeños cristales, cada uno de ellos con su orientación particular separados entre sí por fronteras o límites de grano. La estructura de la mayor parte de los sólidos que se usan para fabricar dispositivos electrónicos es cristalina de manera que aquí solamente se considera la teoría para materiales cristalinos.

## CLASIFICACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Los sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la interacción que existe entre sus átomos en cuatro categorías básicas: Iónicos, Covalentes, Metálicos y Moleculares.

En los sólidos *iónicos* los electrones de valencia se transfieren de un átomo a otro dando como resultado que el cristal esté compuesto de iones positivos y negativos. La fuente de energía que mantiene unido al cristal es la interacción electrostática entre estos iones.

Casi siempre las energías que mantienen unidos a los cristales iónicos son relativamente altas, las características de estos cristales son: puntos de fusión y de ebullición elevados, malos conductores eléctricos a temperatura ambiente, transparentes a la luz visible, muestran un solo pico de reflexión óptico característico en la región lejana infrarroja del espectro y sus energías de cohesión son del orden de 3.5 eV/átomo.

Los cristales iónicos puros se dan cuando se unen elementos de la columna I con elementos de la columna VII, algunos ejemplos son el cloruro de sodio (NaCl), el bromuro de potasio (KBr) y el fluoruro de litio (LiF).

Los sólidos *covalentes* son aquellos en los que varios átomos comparten equitativamente sus electrones de valencia en lugar de transferírselos, por lo que los átomos de la red permanecen neutros (sin carga eléctrica neta), los electrones tienden a concentrarse a lo largo de las líneas que unen a los átomos adyacentes y estas líneas tienden a ubicarse tetrahédricamente alrededor de cualquier átomo. Por lo general, los sólidos covalentes son duros, quebradizos y sus energías de cohesión son del orden o mayores que 3.5 eV/átomo, sus puntos de fusión y ebullición son elevados. Normalmente los elementos de la columna IV de la tabla periódica forman uniones covalentes, además del diamante otros ejemplos son semiconductores típicos como el silicio (Si), el germanio (Ge) y el Carburo de silicio (SiC).

Los sólidos puramente covalentes al igual que los puramente iónicos son escasos, en general existen una gran cantidad de cristales que presentan simultáneamente un comportamiento iónico y covalente que son de gran importancia en el estado sólido y en particular para nuestro tema, se les llama cristales *covalentes-iónicos* o parciales, éstos se dan principalmente en semiconductores formados por elementos de la columna II y VI de la tabla periódica, algunos ejemplos son: Sulfuro de zinc (ZnS), óxido de zinc (ZnO), sulfuro de cadmio (CdS), óxido de cadmio (CdO), Telurio de cadmio (CdTe) y selenio de zinc (ZnSe), en estos compuestos predomina la interacción iónica. Si se unen elementos del grupo III con elementos del grupo V también se obtienen cristales covalente-iónicos pero predomina la interacción covalente.

Los sólidos *metálicos* están formados por átomos metálicos que al unirse dejan sus electrones de valencia libres. Un sólido metálico se puede concebir como un gas ideal de electrones libres cuya energía de enlace se origina en la interacción del gas de electrones libres con iones positivos en la red. El hecho de que haya tantos electrones libres explica la elevada conductividad eléctrica y térmica de los metales, otras características de este tipo de cristales son sus elevados coeficientes ópticos de reflexión y absorción, algunos ejemplos son: cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au), aluminio (Al), etc.

Los sólidos *moleculares* son aquellos en los que la interacción entre átomos o moléculas se origina exclusivamente por fuerzas dipolares existentes entre los átomos o moléculas del sólido. Este tipo de fuerzas se conocen bajo el nombre de fuerzas de "Van der Waals" y son fuerzas muy débiles. Las características de estos cristales son, por tanto, puntos de fusión y ebullición bajos, presentan baja conducción eléctrica y poca resistencia mecánica, como ejemplos tenemos a algunos compuestos orgánicos.

## TEORÍA DE BANDAS

Un sólido cristalino se puede considerar como un conjunto casi infinito de átomos en posiciones regulares los cuales dan lugar a un potencial de forma periódica dentro del cual se mueven los electrones que se encuentran libres, que son precisamente los electrones de conducción. En la práctica, con el objeto de efectuar cálculos aproximados, se considera como infinito este conjunto de átomos.

Aplicando la ecuación de Schrödinger para un solo electrón de valencia dentro de este potencial periódico se obtiene un conjunto de estados de energía distribuidos en bandas de energía permitidas separadas por bandas de energía prohibidas, en la figura 1.1 se muestra un esquema que representa esta situación para el caso unidimensional.

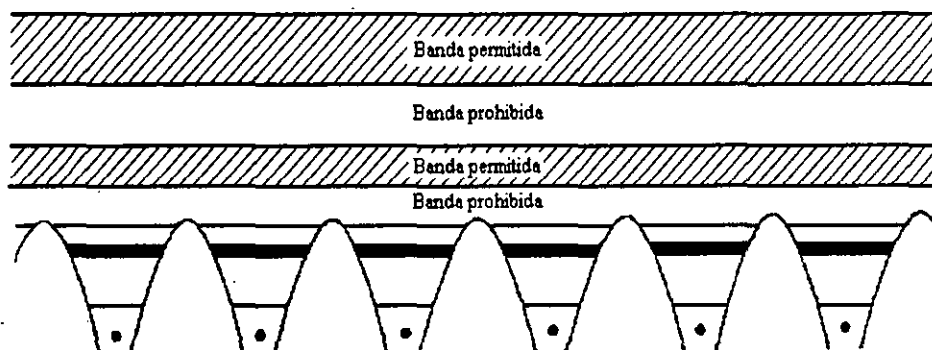


Figura 1.1

La existencia de bandas de energía permitidas y prohibidas para los electrones es una de las características típicas más importantes del comportamiento en sólidos cristalinos, estas bandas se forman sea cual fuere la forma detallada del potencial de interacción entre átomos siempre y cuando el arreglo de los mismos sea periódico.

En este esquema de bandas de energía, un electrón en un sólido sólo puede poseer aquellas energías que caen dentro de una banda permitida, en algunos sólidos estas bandas se traslapan en cuyos casos sus electrones tienen una distribución continua de energías permitidas, en otros sólidos las bandas no se traslapan y los intervalos entre ellas representan energías que no pueden poseer los electrones. Estos intervalos reciben el nombre de bandas prohibidas.

Cada estado de energía en una banda permitida puede ser ocupado por cualquiera de los electrones de valencia del cristal ya que todos los electrones del sistema son idénticos, sólo se debe tener en cuenta las limitaciones que impone el principio de exclusión de Pauli que establece que en un sistema dado no pueden existir dos electrones con el mismo estado cuántico.

La teoría demuestra que en cada banda permitida existen exactamente  $N$  niveles de energía, donde  $N$  es el número total de átomos del cristal [2]. Esto es sin considerar el spin de los electrones. Dado que los electrones son Fermiones que pueden tener spin  $+\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$ , cada banda permitida puede entonces ser ocupada a lo más por  $2N$  electrones de valencia.

El comportamiento eléctrico de un sólido está determinado por la estructura de estas bandas de energía (ancho y separación de las bandas de energía permitidas), el número de electrones de valencia y de cómo los electrones de valencia del cristal ocupan estas bandas, en particular las bandas llamadas de valencia y de conducción. En este esquema de bandas, el sólido se comportará como un aislante, un semiconductor o un conductor dependiendo del grado de ocupación de tales bandas.

Comúnmente para simplificar el análisis se considera que el sólido cristalino se encuentra en un estado de mínima energía ( $T=0^\circ\text{K}$ ), de esta manera los electrones de valencia del cristal ocupan las bandas de energía llenando primero los niveles más bajos. En esta situación se define la banda de valencia en un cristal como la última banda completamente llena por electrones. La banda de conducción se define como la siguiente banda permitida, que puede estar completamente vacía o semillena de electrones.

## **METALES, AISLANTES Y SEMICONDUCTORES**

Todo sólido puede ser clasificado de acuerdo a sus propiedades eléctricas como metal, aislante o semiconductor. Como ya se mencionó dentro de la teoría de bandas de energía, el comportamiento eléctrico de un sólido cristalino depende de la estructura de sus bandas de energía y de cómo estén ocupadas por los electrones de valencia. En este esquema la conductividad eléctrica dentro de un cristal es debida al movimiento de electrones libres dentro de las bandas de energía que están sólo parcialmente llenas o vacías. Esta observación constituye la base de la diferencia entre los metales, los aislantes y los semiconductores.

En la figura 1.2 se muestra la estructura de bandas de energía y su ocupación para cada caso, (a) aislante, (b) semiconductor y (c) y (d) metal, la explicación detallada se hará en las siguientes secciones.

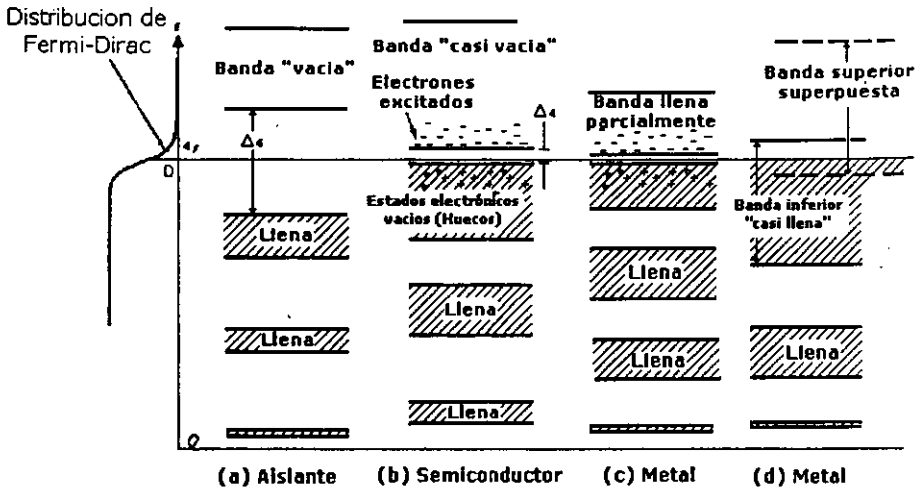


Figura 1.2<sup>1</sup>

## METALES

Debido a que los metales generalmente tienen 1 o 3 electrones de valencia éstos no son suficientes (porque no son un número par) para llenar la última banda de energía ocupada por electrones, éstos se comportan en la banda semillena como portadores de carga libres. Un cristal de esta índole presenta conductividades eléctrica y térmica altas y una gran reflectividad óptica. La explicación del comportamiento metálico de cristales formados por elementos que tienen número par de electrones es el hecho de que en estos metales las bandas de energía están tan pegadas que inclusive llegan a traslaparse de tal forma que la energía térmica de los electrones es suficiente para que pasen de la banda de valencia a la de conducción.

## AISLANTES

Para que un sólido se comporte como un aislante, (también conocido como dieléctrico) debe tener un número par de electrones de valencia para garantizar que llene por completo su última banda de energía ocupada por electrones. Además, entre la última banda de energía llena (banda de valencia) y la siguiente vacía (banda de conducción) se encuentra una región o banda prohibida muy ancha en comparación con la energía térmica de los electrones  $kT$ .

<sup>1</sup> Física del estado sólido y de semiconductores, Mckelvey, pag. 270

Debido a esto, a temperatura ambiente, es casi imposible lograr que un número importante de electrones atraviese esta región desde la banda de valencia para alcanzar la banda de conducción. Consecuentemente en la banda de conducción prácticamente no existen electrones "libres" que permitan un flujo de corriente.

La existencia de bandas prohibidas tan anchas en los aislantes se debe en gran medida a que en estos materiales todos los electrones están fuertemente ligados a sus átomos. Los electrones pueden cambiar sus posiciones ligeramente como respuesta a un campo eléctrico, pero no se alejan de su vecindad. Hablando estrictamente, un aislante ideal es aquel que no muestra conductividad en presencia de un campo eléctrico externo aplicado. Los aislantes físicos reales pueden mostrar una ligera conductividad, pero típicamente esta conductividad es  $10^{20}$  veces menor que la de un buen conductor por lo que bajo ciertas condiciones los podemos considerar como ideales.

## SEMICONDUCTORES

Los elementos que forman cristales semiconductores tienen, igual que los aislantes, un número par de electrones de valencia y una estructura de bandas de energía tal que a temperatura absoluta cero, la banda de valencia se encuentra totalmente llena mientras que la banda de conducción se encuentra completamente vacía. Sin embargo, en este caso estas bandas se encuentran separadas por una región angosta de energías prohibidas lo que permite que los electrones de la banda de valencia puedan ser excitados fácilmente (por ejemplo incrementando la temperatura) para que salten a la banda de conducción. De esta manera, al aumentar la temperatura se proporciona un número importante de electrones "libres" para la conducción de corrientes eléctricas. Los estados de energía vacíos que dejan los electrones en la banda de valencia contribuyen también a la conductividad de un semiconductor a través del mecanismo llamado de conducción por huecos.

La conductividad eléctrica de un semiconductor casi siempre es mucho menor a la de un metal por el limitado número de electrones y huecos que ofrece para la conducción. Sin embargo es evidente que esta conductividad aumenta con gran rapidez al incrementarse la temperatura debido a que a mayor temperatura tenemos mayor probabilidad de excitación térmica de electrones. La conductividad eléctrica en un semiconductor depende inversamente del tamaño de la banda prohibida, es decir de la separación entre las bandas de valencia y de conducción.

La diferencia entre los aislantes y los semiconductores es sólo de grado, cualquier semiconductor puede comportarse como un aislante ideal conforme su temperatura se acerca al cero absoluto y del mismo modo, a temperaturas suficientemente elevadas un aislante presenta propiedades semiconductoras (esta es una idealización teórica ya que en la práctica muchos aislantes se funden antes de alcanzar estas temperaturas).

En función de las bandas de energía se pueden distinguir dos tipos de semiconductores, llamados de "banda directa" y de "banda indirecta". Los primeros son aquellos en los que el mínimo en el espacio de cantidad de movimiento (espacio  $K$ ) de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia como se muestra en la figura 1.3:

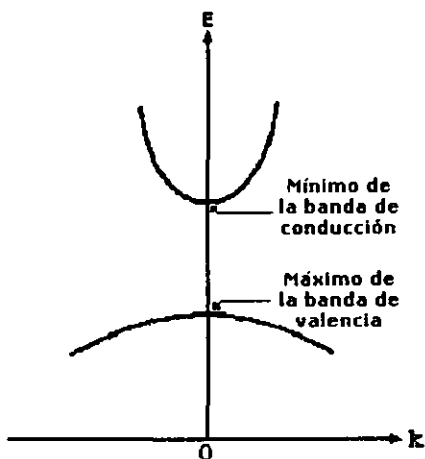


Figura 1.3

Los segundos son aquellos para los cuales no coinciden el mínimo y el máximo de las bandas de conducción y de valencia respectivamente, esto se aprecia en la figura 1.4:

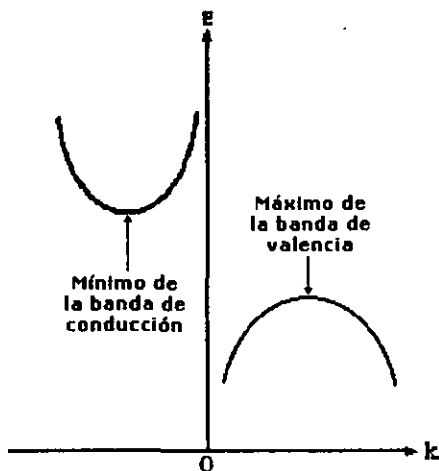


Figura 1.4



# TEORÍA DE LOS SEMICONDUCTORES

En esta sección se describirá con un poco más de detalle el comportamiento de los sólidos semiconductores ya que el fenómeno electroluminiscente se manifiesta principalmente en este tipo de materiales.

Los electrones que determinan las propiedades eléctricas y ópticas de los semiconductores son los que se encuentran en la parte baja de la banda de conducción y en la parte alta de la banda de valencia. La teoría del estado sólido [2] demuestra que bajo la aproximación llamada de la *masa efectiva* ( $m^*$ ) es posible conocer la energía  $E$  de estos electrones tomando en cuenta su interacción con el cristal.

De esta manera, la energía  $E$  resulta ser del tipo "electrón libre", es decir:

$$E = (\hbar^2 / 2m^*)k^2 \quad 1.1$$

Donde  $k$  es el número de onda del cristal,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  y  $h$  es la constante de Plank.

La ecuación anterior permite ver que la influencia de la red del sólido semiconductor sobre los electrones que se encuentran en el borde de la banda de conducción, puede ser manejada como si solamente ocurriera un cambio en la masa de los electrones. Esta aproximación es válida para aquellos intervalos de energía en los cuales el valor de la masa efectiva es fundamentalmente constante, lo cual se satisface plenamente en este caso porque la dependencia de la energía ( $\epsilon$ ) de los electrones y huecos con el número de onda del cristal ( $k$ ) es aproximadamente de tipo parabólico, particularmente en las regiones cercanas a la banda prohibida.

Por lo tanto, la masa efectiva queda definida como:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad 1.2$$

Las funciones de densidad de estados que se usan para la aproximación de la masa efectiva son las que se citan a continuación.

En la banda de conducción se tiene que:

$$g_c(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} (m_n^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} d\epsilon \quad (\epsilon > \epsilon_c) \quad 1.3$$

Y en la banda de valencia se tiene:

$$g_v(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} (m_p^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon_v - \epsilon} d\epsilon \quad (\epsilon < \epsilon_v) \quad 1.4$$

En la región prohibida ( $\epsilon_v < \epsilon < \epsilon_c$ ) la densidad de estados es cero. La grafica se muestra en la figura 1.5.

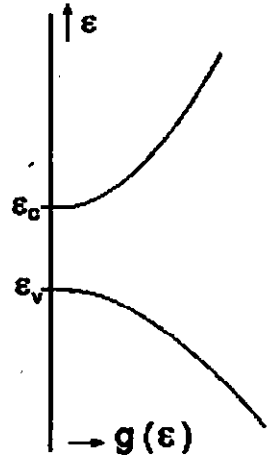


Figura 1.5

Los semiconductores pueden ser divididos en dos grandes tipos:

- Semiconductores intrínsecos
- Semiconductores extrínsecos

### SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS

Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se generan exclusivamente por excitación térmica a través de la banda prohibida de energía se conoce como *semiconductor intrínseco*. Los huecos y electrones originados de esta manera se denominan portadores intrínsecos de carga y la conductividad originada por estos portadores se llama conductividad intrínseca. En un semiconductor intrínseco las concentraciones de electrones y huecos siempre deben ser las mismas ya que la excitación térmica de un solo electrón origina un solo hueco.

La población de huecos y de electrones en las bandas de valencia y de conducción en un semiconductor intrínseco dependerá de las funciones de densidad de estados para esas bandas y de la probabilidad de ocupación de esos estados que está dada por la función de distribución de Fermi-Dirac y se obtienen mediante ecuaciones del tipo siguiente.

Para los electrones en la banda de conducción se tiene:

$$n = \int f_0(\epsilon) g_c(\epsilon) d\epsilon \tag{1.5}$$

Donde  $f_0(\epsilon)$  es la probabilidad de ocupación de los electrones  $g_c(\epsilon)$  es la función de densidad de estados. Para los huecos en la banda de valencia se tiene:

$$p = \int (1 - f_0(\epsilon)) g_v(\epsilon) d\epsilon \quad 1.6$$

$(1 - f_0(\epsilon))$  es la probabilidad de ocupación para huecos y  $g_v(\epsilon)$  es la función de densidad de estados. Los límites de integración para ambos casos van desde los niveles mínimos hasta los niveles máximos de energía de las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. La probabilidad de ocupación de los niveles de energía permitidos depende de la temperatura y está dada por la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$f_0(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/kT}} \quad 1.7$$

Donde,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $E$  es un nivel de energía y  $E_f$  es el nivel de Fermi que se define como la energía a la cual la probabilidad de ocupación por un electrón es exactamente  $1/2$ . En general, El nivel de Fermi en un semiconductor, depende de la temperatura y para determinar su posición hay que recurrir al principio de neutralidad de cargas eléctricas, el cual indica que, en un semiconductor en equilibrio, el total de las cargas negativas es igual al de las cargas positivas [3].

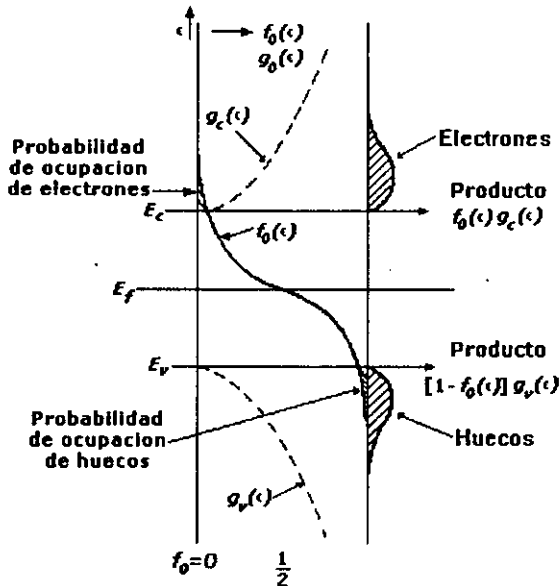


Figura 1.6<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Física del estado sólido y de semiconductores, Mckelvey, pag 286

En la figura 1.6 se representan gráficamente  $f_0(\epsilon)$ ,  $g_v(\epsilon)$ ,  $g_c(\epsilon)$ ,  $n$  y  $p$  para un semiconductor intrínseco. En este tipo de semiconductores, la integral del producto de la función de densidad de estados  $g(\epsilon)$  y el factor de probabilidad  $f_0(\epsilon)$  correspondiente a electrones y huecos respectivamente, permanece constante y por lo tanto la población de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia es idéntica (zonas sombreadas). En este caso, debido al balance de carga ( $n = p$ ), el nivel de Fermi se localiza aproximadamente a la mitad de la brecha prohibida.

## SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS

En la teoría de semiconductores es una práctica común introducir una pequeña cantidad de impurezas en cristales puros tales como el silicio o el germanio, donde por impurezas se entiende otro tipo de elementos cuyos átomos tienen una valencia diferente a los átomos del semiconductor. A este tipo de semiconductores se les llama *extrínsecos* o simplemente con impurezas.

El cambio en el comportamiento eléctrico de este tipo de materiales es muy significativo aún introduciendo cantidades muy pequeñas de impurificante, (por ejemplo en el silicio son partes por millón, ppm) [4]. Además, se pueden producir dos tipos de semiconductores extrínsecos. Si las impurezas son elementos del grupo V de la tabla periódica (P, As, etc.) se les denomina “donadores” ya que cada uno de ellos dona un electrón al cristal, generando que el sólido tenga más electrones que huecos. A este semiconductor se le denomina tipo “n”. En el esquema de bandas de energía cada impureza introduce un nivel de energía dentro de la banda prohibida debajo y muy cerca de la banda de conducción como se muestra en la figura 1.7:

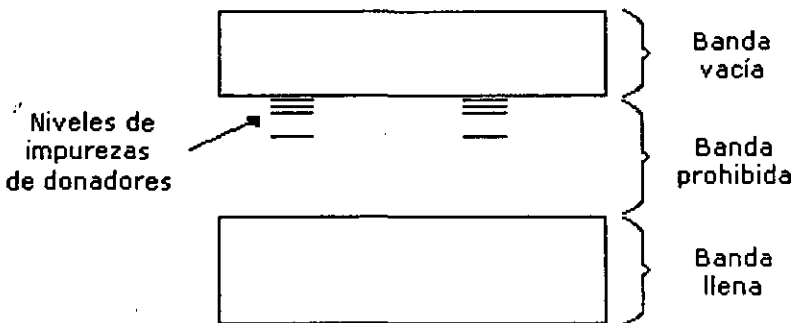
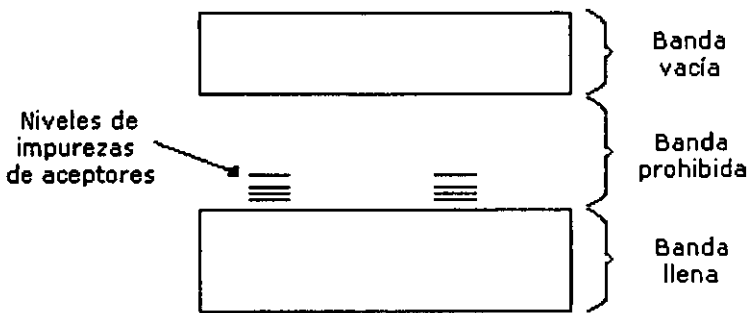


Figura 1.7

Si en lugar de introducir en silicio átomos del grupo V se introducen átomos del grupo III (Al, Ga, In, etc.) se observará el efecto opuesto, en este caso, la impureza introduce un nivel de energía cerca del borde superior de la banda de valencia. Los niveles y los átomos impurificantes se denominan “aceptores” debido a que pueden recibir un electrón creando un hueco adicional por cada impureza ocasionando que exista un mayor número de huecos que de electrones.

Los cristales de esta índole se conocen como semiconductores tipo “p” dado que los portadores de carga mayoritarios son positivos, La figura 1.8 muestra el diagrama de bandas correspondiente al semiconductor tipo “p”.



**Figura 1.8**

Cuando en un cristal semiconductor existen impurezas de ambos tipos la conductividad es mayor que la referente al mismo semiconductor puro o intrínseco a la misma temperatura. En general mientras más grande sea la concentración de impurezas mayor será la conductividad.

La representación estadística de los semiconductores extrínsecos se caracteriza por la presencia de un nivel de Fermi cerca de la banda de conducción para el tipo “n” y cerca de la banda de valencia para el tipo “p” respecto a la posición asociada con el cristal intrínseco, lo anterior origina que la población de electrones en la banda de conducción sea mayor que la población de huecos en la banda de valencia para un semiconductor tipo n y que la población de electrones sea menor en la banda de conducción que la población de huecos en la banda de valencia para un semiconductor tipo p. Esto se aprecia en la representación gráfica de la figura 1.9.

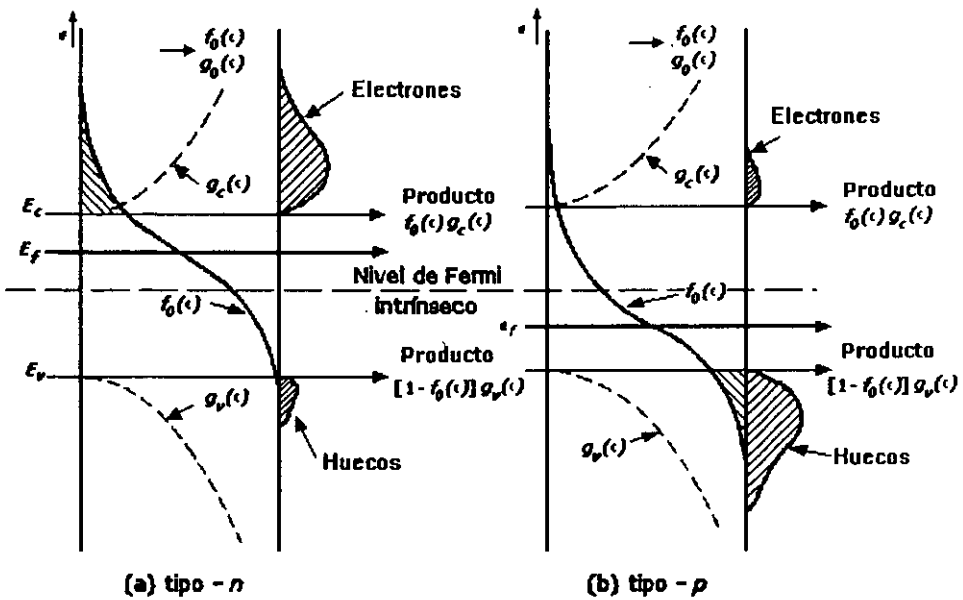


Figura 1.9<sup>3</sup>

## PROCESOS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ÓPTICA

Como se mencionó anteriormente, los fenómenos eléctricos y ópticos que dan tanta aplicación a los semiconductores tienen que ver con los electrones que se encuentran en el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia, la región entre estos dos niveles de energía es conocida generalmente como brecha prohibida.

Existen varios procesos para lograr el salto de portadores de una banda hacia otra, el más interesante para entender los fenómenos luminiscentes es el de absorción óptica.

Dentro de los procesos de absorción óptica en semiconductores uno de los más importantes se llama proceso de *absorción intrínseca* y su principio se basa en las posibles transiciones de electrones a través de esta brecha prohibida.

En los semiconductores intrínsecos se pueden definir dos procesos de absorción óptica intrínseca: directo e indirecto.

<sup>3</sup> Física del estado sólido y de semiconductores, Mckelvey, pag. 288

En el proceso de absorción intrínseca directa un fotón es absorbido por el cristal con la creación de un par electrón - hueco. Este proceso ocurre en semiconductores de banda directa y consiste en el paso de un electrón desde el punto más alto de la banda de valencia hasta el punto más bajo de la banda de conducción para un mismo valor de  $k$ , en la figura 1.10 se representa lo dicho anteriormente [5].

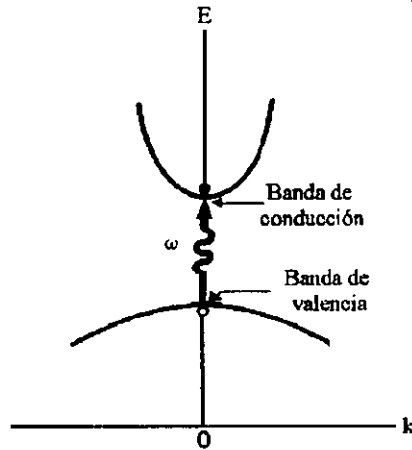


Figura 1.10

La frecuencia mínima  $\omega_g$  para la absorción de un fotón por transición directa está relacionada con la energía de la brecha prohibida (gap)  $E_g$  por medio de la fórmula:

$$E_g = \hbar \omega_g \quad 1.8$$

Algunos ejemplos de semiconductores donde se presenta este proceso son: GaAs, GaSb, CdS, InP, InAs, ZnS.

En el proceso de absorción intrínseca indirecta los electrones y huecos involucrados además de estar separados por la brecha prohibida están considerablemente separados por un vector de onda en el espacio  $k$ . Aquí la absorción de un fotón con la energía mínima requerida por la brecha prohibida no es suficiente para lograr llevar portadores de la banda de valencia a la de conducción, sino que es necesario crear o aniquilar en el proceso un fonón con cierta frecuencia  $\Omega$  en la dirección del vector de onda  $K$ , entonces la ecuación a satisfacer es:

$$\hbar \omega = E_g \pm \hbar \Omega \quad 1.9$$

Esto implica que la energía mínima para un proceso indirecto es mayor o menor que la energía real del gap. La energía del fonón  $\hbar\Omega$  generalmente es mucho menor que la energía del gap  $E_g$  y es fácilmente creado a partir del momento del mismo cristal, los valores característicos se encuentran en un rango de 0.01 a 0.03 eV. Los fonones pueden ser excitados térmicamente por lo que si el cristal se encuentra a una temperatura elevada, los fonones serán producidos y absorbidos cuando se absorba un fotón. Este proceso se puede entender mejor si se observa la figura 1.11:

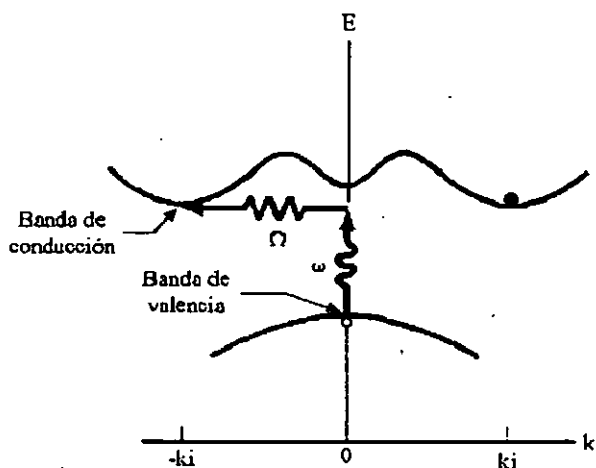


Figura 1.11

En esta figura solamente se muestra la transición más baja, es decir la transición umbral, las transiciones en general ocurren entre casi todos los puntos de las dos bandas siempre y cuando la energía se conserve.

A los materiales semiconductores que presentan este tipo de proceso de absorción se les conoce como *de banda indirecta*, algunos ejemplos son: Diamante, Si, Ge, GaP, AlSb etc [5].

## TRANSPORTE DE CARGA EN SEMICONDUCTORES

En esta sección se considera la conducción eléctrica en un material semiconductor homogéneo. La figura 1.12 muestra el caso de un bloque semiconductor tipo n y su diagrama de bandas, en el inciso (a) en equilibrio y en el inciso (b) cuando se aplica un voltaje de polarización a la terminal del lado derecho, en ambos casos se supone que los contactos son ohmicos (No existe una barrera de potencial entre el metal y el semiconductor).



Como se puede observar en la figura 1.12 a), cuando el semiconductor está en equilibrio (no hay voltaje aplicado), la corriente neta es cero, lo cual se representa en el esquema de bandas por el hecho de que las bandas de conducción y de valencia y el nivel de Fermi permanecen horizontales, ya que, por ejemplo, la energía de un electrón en la banda de conducción en cualquier parte dentro del semiconductor debe ser la misma al igual que la concentración de portadores.

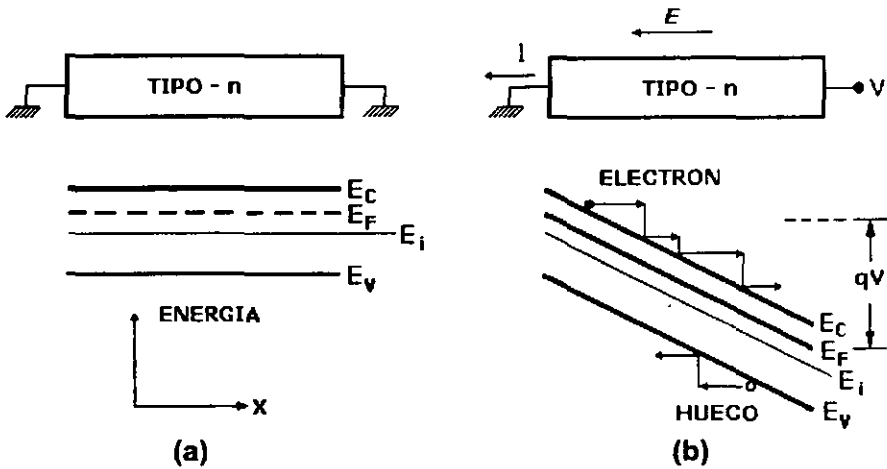


Figura 1.12<sup>4</sup>

Cuando se aplica un campo eléctrico  $E$  a un semiconductor, cada electrón experimenta una fuerza que se rige por la ley de Newton, igual a  $-qE$ . La fuerza es igual al gradiente de potencial de energía negativo. Para un semiconductor homogéneo la energía potencial de un electrón en la banda de conducción decrece linealmente con la distancia, y el campo eléctrico es constante en la dirección negativa  $X$ . En el esquema de bandas, el cambio en la energía potencial de los portadores a lo largo del semiconductor se representa por una inclinación de las bandas como se muestra en la figura 1.12 b).

En el modelo más sencillo, la fuerza electrostática causa que los electrones en la banda de conducción sean inicialmente acelerados hacia el lado derecho como se aprecia en la figura 1.12 (b) (flechas horizontales apuntando hacia la derecha), después de un corto tiempo, a causa de las colisiones que sufren con las vibraciones, defectos e impurezas en la red, la partícula pierde su energía cinética (líneas verticales) y el proceso que se repite a lo largo del semiconductor alcanzándose un estado estacionario en donde los portadores tienen en promedio una velocidad constante  $v$  llamada velocidad de arrastre.

<sup>4</sup> Semiconductor devices, physics and technology, S.M. Sze, pag. 35

La velocidad de arrastre es proporcional al campo eléctrico aplicado, es decir:

$$|\vec{v}| = \mu |E| \quad 1.10$$

Donde el factor de proporcionalidad  $\mu$  depende del tiempo  $\tau$  entre colisiones y de la masa efectiva.

Este factor es llamado *movilidad* y está dado por:

$$\mu = \frac{|\vec{v}|}{|E|} = \frac{q\tau}{m^*} \quad 1.11$$

Donde  $m^*$  es la masa efectiva neta del portador de carga. Debido a que existen dos tipos de portadores (electrones y huecos) se tienen dos expresiones similares, una para cada tipo.

Para los electrones (cargas negativas):

$$\mu_n = \frac{q\tau}{m_n^*} \quad 1.12$$

Y para los huecos (cargas positivas):

$$\mu_p = \frac{q\tau}{m_p^*} \quad 1.13$$

La movilidad es un parámetro importante debido a que describe cómo se mueve el portador dentro del cristal cuando es influenciado por el campo eléctrico.

La masa efectiva es la masa de un portador de carga moviéndose en un cristal, tomando en cuenta la masa de la partícula en el vacío y el efecto del potencial interno producido por el cristal sobre esta masa.

## DENSIDAD DE CORRIENTE

El movimiento de portadores desplazándose en un semiconductor debido a un campo eléctrico aplicado como se ilustra en la figura 1.13 da lugar a una densidad de corriente.

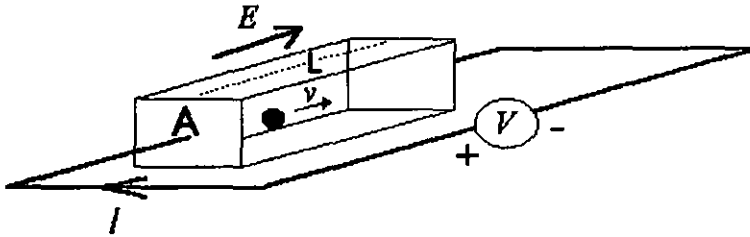


Figura 1.13

Asumiendo que todos los portadores se mueven en el semiconductor con la misma velocidad de arrastre, la corriente puede ser expresada como la carga total en el semiconductor dividida por el tiempo necesario para trasladarse de un electrodo al otro:

$$I = \frac{Q}{t_r} = \frac{Q}{L/v} \quad 1.14$$

Donde  $t_r$  es el tiempo de tránsito de la partícula, viajando con una velocidad  $v$  sobre una distancia  $L$ . La densidad de corriente  $J = I/A$  puede ser reescrita como función de la densidad de carga  $\rho = Q/AL$  o la densidad de portadores  $n$  en el semiconductor:

$$J = \frac{Q}{AL} v = \rho v = qn v \quad 1.15$$

La densidad de corriente también puede ser escrita como función de la movilidad:

$$J = qn \mu E \quad 1.16$$

De esta manera la densidad de corriente total en una muestra de semiconductor debida a un campo eléctrico aplicado  $E$  es la suma de las componentes de corriente de los electrones y los huecos:

$$J = J_n + J_p = (qn\mu_n + qp\mu_p)E \quad 1.17$$

La cantidad entre paréntesis es conocida como conductividad  $\sigma$

$$J = \sigma E \quad 1.18$$

## TRANSPORTE DE CARGA EN PELÍCULAS AISLANTES

En una estructura basada en películas delgadas que incluya por lo menos una capa aislante, la conductancia ideal se asume que es cero. Sin embargo, en la práctica hasta el mejor aislante puede presentar conducción de portadores cuando el campo eléctrico o la temperatura son lo suficientemente elevados.

A continuación se explican brevemente algunos procesos básicos de conducción en aislantes, sus expresiones correspondientes se pueden consultar en el apéndice A.

En el proceso *Schottky* la emisión termiónica de portadores de carga es la responsable del transporte de carga cuando se aplica un campo eléctrico a través de una barrera de potencial reducida por la fuerza imagen entre las interfaces (metal-aislante o semiconductor-aislante). Si se grafica  $\ln(J)$  contra  $\sqrt{V}$  ( $V =$  voltaje) se obtiene una línea recta con una pendiente determinada por la permitividad del aislante ( $\epsilon_a$ ).

La emisión *Frenkel-Poole* es debida a la excitación térmica de electrones atrapados dentro del gap del aislante hacia la banda de conducción. Para estados de atrapamiento con potenciales coulombianos, la expresión es virtualmente idéntica que la de la emisión Schottky. Las únicas diferencias son que en vez de hablar de la altura de la barrera hablamos de la profundidad del pozo de potencial y la cantidad  $\sqrt{q/\pi\epsilon_a}$  es mayor que en el caso de la emisión Schottky por un factor de 2 ya que la profundidad de la barrera es 2 veces menor debido a la inmovilidad de la carga positiva.

La emisión *túnel* es causada por la ionización por campo de los electrones atrapados en la banda de conducción o por tunelaje de electrones desde la energía de Fermi del metal hacia la banda de conducción del aislante. La emisión túnel depende en gran medida del voltaje aplicado pero es esencialmente independiente de la temperatura.

La corriente por *carga espacial* resulta a partir de portadores inyectados en el aislante, donde casi no hay cargas que las compensen. La corriente para el caso de una trampa libre unipolar es proporcional al cuadrado del voltaje aplicado. Para bajos voltajes y altas temperaturas, la corriente es transportada por electrones excitados térmicamente brincando de un estado aislado al siguiente. Este mecanismo produce una característica ohmica que depende exponencialmente de la temperatura.

La *conducción iónica* es similar al proceso de difusión. Generalmente la conductividad iónica de corriente directa decrece durante el tiempo que el campo eléctrico es aplicado debido a que los iones no pueden ser rápidamente inyectados hacia o desde el aislante. Después de un flujo de corriente inicial, la carga espacial positiva y negativa se creará cerca de las interfaces metal-aislante y metal-semiconductor, causando una distorsión en la distribución del potencial. Cuando el campo aplicado es removido, grandes campos internos permanecen algunas veces debido a un flujo de iones hacia su posición de equilibrio resultando un efecto histéresis.

Para un aislante dado cada proceso de conducción puede dominar en ciertos rangos de temperatura y voltaje. Los procesos no son exactamente independientes unos de otros y deben ser cuidadosamente examinados. Por citar un ejemplo se tiene que para un efecto de carga espacial grande, las características del tunelaje son muy semejantes a las que presenta el tipo de emisión Schottky.

Otro parámetro importante en un aislante es la máxima fuerza o resistencia dieléctrica también llamada rompimiento de campo. Los procesos esenciales de rompimiento en un aislante son el térmico y el eléctrico. Estos son procesos competitivos en los cuales domina el que tiene el rompimiento de campo más bajo.

A bajas temperaturas el rompimiento es debido a procesos eléctricos y es cercanamente independiente de la temperatura; a altas temperaturas ocurre el rompimiento térmico.

El valor del campo eléctrico  $\epsilon_m$  para el rompimiento térmico puede ser obtenido por la ecuación de Joule tomando esta como la pérdida por transferencia de calor:

$$\epsilon_m \approx \left( \frac{\pi \epsilon_i}{q} \right) (\phi_B - CT)^2$$

Donde  $\phi_B$  es la altura de la barrera y C es una función T que varía muy lentamente y que depende de la duración del pulso. Esta ecuación resulta más significativa entre mayor sea la temperatura [4].

## EFEECTO TÚNEL

De los procesos mencionados anteriormente el que está involucrado directamente con el fenómeno electroluminiscente en estructuras MISIM es el efecto túnel.

Cuando las películas aislante y fosforescente se unen, sus átomos prácticamente se "tocan" en esta frontera o interfaz, sin embargo para las partículas que constituyen el átomo la superficie contigua aparece como una "pared" llamada barrera de potencial puesto que no poseen suficiente energía para atravesarla, pero, de acuerdo a la mecánica cuántica estas partículas poseen una energía debida a su comportamiento ondulatorio la cual puede ser usada para alejarse de su núcleo y atravesar esta barrera. Este proceso desde el punto de vista clásico aparece como si la partícula hubiera atravesado la barrera a través de un túnel razón por la cual recibe este nombre.

Para que este fenómeno se dé es necesario que cierto número de condiciones sean satisfechas. La masa de la partícula debe ser pequeña, el potencial debe ser bajo y el ancho de la barrera de potencial debe ser lo más delgado posible. Como se puede intuir, los electrones son un buen ejemplo de partículas que pueden presentar este fenómeno.

# CAPÍTULO II

## ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES

LUMINISCENCIA

ELECTROLUMINISCENCIA Y DISPOSITIVOS  
ELECTROLUMINISCENTES

ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES TIPO MISIM

REQUERIMIENTOS DE LOS MATERIALES

ESPEORES DE LOS MATERIALES

TÉCNICAS DE PREPARACIÓN

ROCÍO PIROLÍTICO

---

## CAPITULO II

### LUMINISCENCIA

Cuando una sustancia absorbe energía por cualquier mecanismo, una fracción de la energía absorbida puede ser re-emitida en forma de radiación electromagnética dentro de la región visible del espectro o muy cercana a ella. Este fenómeno es llamado luminiscencia.

La luminiscencia es un proceso que involucra al menos dos pasos: la excitación del sistema electrónico del sólido y la subsecuente emisión de fotones. Estos pasos pueden o no estar separados por procesos intermedios. La excitación puede ser lograda por bombardeo de fotones (fotoluminiscencia), bombardeo de electrones (catodoluminiscencia), o con otras partículas. La luminiscencia también puede ser inducida como resultado de una reacción química (quimicoluminiscencia) o por la aplicación de un campo eléctrico (electroluminiscencia).

Dependiendo de la relación de tiempo entre la excitación y la emisión de luz, el fenómeno de luminiscencia se puede clasificar como fluorescencia y fosforescencia. Cuando se habla de fluorescencia usualmente se tiene en mente la emisión de luz durante la excitación, en este caso las transiciones radiativas ocurren instantáneamente. La emisión de luz después de que la excitación ha cesado es conocida como fosforescencia. Este retraso se debe a que en el proceso de fosforescencia interviene una transición radiante entre un estado excitado metaestable y un estado de menor energía. El retraso proviene de que el tiempo de vida promedio de los estados metaestables es relativamente grande (de hasta horas) y en consecuencia, la radiación fosforescente resultante permanecerá durante un largo tiempo después de la excitación. Aquí, al igual que en otros trabajos, el término fosforescencia se emplea de forma general para hablar de los dos fenómenos y se usa el término fósforo para designar a cualquier material luminiscente.

La importancia de la luminiscencia y de los materiales que presentan este fenómeno es su aplicación en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes que convierten la energía eléctrica en radiación electromagnética dentro del rango de luz visible. Una de las cualidades más importantes de los materiales luminiscentes es su habilidad para exhibir luminiscencia en distintas frecuencias. Esta habilidad está asociada con la presencia de pequeños excesos de alguno de los constituyentes del material, (en este caso se habla de auto activación) o con la presencia de centros luminiscentes (llamados activadores) los cuales pueden ser impurezas atómicas en muy bajas concentraciones dentro del material huésped. La emisión de colores es controlada agregando diferentes centros luminiscentes. Esto permite elaborar materiales luminiscentes que emitan luz en distintas frecuencias, en particular, en los tres colores primarios: rojo verde y azul necesarios para producir despliegues visuales electroluminiscentes para pantallas planas de color [6].

## ELECTROLUMINISCENCIA Y DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES

La electroluminiscencia (*EL*) cubre una gran variedad de fenómenos y dispositivos que dan origen a la generación de luz cuando un material de tipo luminiscente es expuesto a la acción de un campo eléctrico.

El fenómeno electroluminiscente puede ser clasificado en dos tipos, aquél en el que la generación de luz proviene de la recombinación de un par electrón - hueco cerca de una unión p-n y aquél en el que se genera la luz mediante la excitación por impacto de centros luminiscentes, este fenómeno es comúnmente llamado *electroluminiscencia de altos campos*.

Los dispositivos electroluminiscentes que existen actualmente se pueden dividir en tres grandes grupos de acuerdo a la estructura y configuración del material fosforescente: (1) Monocristales y/o capas epitaxiales que forman emisores de luz operados a voltajes muy bajos (2 volts), (2) Dispositivos formados con polvos fosforescentes depositados sobre sustratos no cristalinos operados a altos voltajes y (3) Dispositivos basados en películas delgadas no epitaxiales sobre sustratos no cristalinos operados a bajos y altos voltajes.

Dentro de la primera categoría se encuentran a los diodos emisores de luz (LED's) y los láseres semiconductores que tienen una gran aplicación comercial en la actualidad. La mayoría de estos dispositivos se fabrican con cristales semiconductores de banda directa a base de compuestos III-V tales como GaAs, GaP, GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>, etc. Dentro de los segundos se encuentran las lámparas de luz "fría" que han ido reemplazando a las lámparas incandescentes para iluminación interior, debido a que en este caso se requieren emisores de luz de área grande por cuestiones de economía ha resultado ventajoso el uso de compuestos II-VI no monocristalinos como ZnS, ZnO que son semiconductores de banda directa y de brecha ancha. Dentro de la tercera categoría entran los dispositivos electroluminiscentes en película delgada, en este caso también ha resultado ventajoso el uso de compuestos II-VI tales como CaS, SrS y principalmente el ZnS impurificados con metales de transición y tierras raras [7].

Dependiendo de la forma de onda del voltaje de conducción aplicado para generar la luminiscencia los dispositivos electroluminiscentes en película delgada se subdividen en 2 tipos: dispositivos activados con voltaje o corriente alterna (AC) y dispositivos operados con voltaje o corriente directa (DC).

Desde que Inoguchi reportó en 1974 electroluminiscencia de alta luminancia y larga vida en películas delgadas con una estructura a base de dos capas aislantes y operadas con AC, estas llamaron la atención a tal grado que hoy en día son los dispositivos más utilizados e investigados ya que ofrecen grandes ventajas: muestran una alta estabilidad; generan una gran luminancia; presentan una mayor eficiencia luminosa; ofrecen una rápida respuesta y su tiempo de vida es largo.



Por tal motivo, el objetivo de la presente tesis es estudiar la electroluminiscencia de altos campos en dispositivos hechos con películas delgadas operados con A.C.

El dispositivo típico consiste en una capa de material semiconductor impurificado colocado entre dos capas de material aislante dotadas de electrodos conductores (uno de los electrodos es ópticamente claro y permite que la luz escape), esta construcción le da a la estructura electroluminiscente características capacitivas.

Cuando un voltaje alterno (A.C.) se aplica a los electrodos del dispositivo por encima de cierto valor umbral, el campo eléctrico generado se incrementa debido a la carga acumulada a causa de la capacitancia de la estructura. Una vez que el voltaje máximo del ciclo es alcanzado, la estructura se descarga rápidamente produciendo una emisión de luz. La segunda parte del ciclo, comienza a cargar repitiéndose el proceso generando que el fosforescente se cargue y descargue alternadamente. Fundamentalmente el número de pulsos de luz y la brillantez del dispositivo electroluminiscente dependen de la magnitud del voltaje aplicado y de la frecuencia de operación [8].

## **ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES TIPO MISIM.**

Existen una gran variedad de estructuras electroluminiscentes basadas en combinaciones de capas de películas delgadas de materiales semiconductores, aislantes y metales, cada una de ellas con propiedades y aplicaciones muy diversas. Por ejemplo, las estructuras tipo MSM constan de una capa semiconductor colocada entre dos capas de metal, la estructura asimétrica MSIM está compuesta por cuatro capas: metal, semiconductor, aislante y metal en este orden y la estructura MISIM cuyo nombre proviene de las siglas en inglés Metal-Insulator-Semiconductor-Insulator-Metal está compuesta por una capa de metal, una capa aislante, una capa semiconductor, otra capa aislante y otra capa de metal. Esta configuración ha tenido gran auge en el campo de la iluminación y las pantallas planas debido a que es una de las estructuras más estables y con mayor tiempo de vida. En la figura 2.1 se muestra un esquema de una estructura MISIM donde se aprecia que la capa fosforescente (el semiconductor) se encuentra entre dos capas aislantes, que a su vez se localizan entre dos películas metálicas o electrodos, todo esto depositado sobre un sustrato de vidrio. Uno de los electrodos debe ser un contacto conductor transparente CCT (en la mayoría de los casos el material de este electrodo es óxido de indio y estaño por lo que también se denota como ITO, indium tin oxide), el otro electrodo (trasero) generalmente es de aluminio.

## Estructura del dispositivo

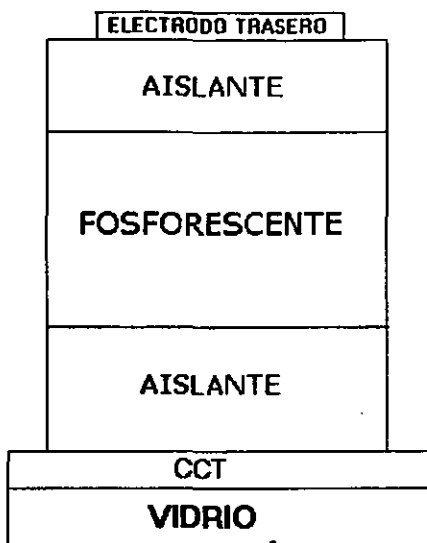


Figura 2.1

## REQUERIMIENTOS DE LOS MATERIALES

Los diferentes materiales que conforman a los dispositivos electroluminiscentes definen sus características de operación. Además de la configuración de las capas, la elección adecuada de los materiales que las componen puede mejorar significativamente las propiedades del dispositivo, algunos de los objetivos actuales en este campo son: lograr voltajes y frecuencias de operación más bajos, alcanzar mayores valores de luminancia y mejorar la eficiencia. Se debe tener presente que estos parámetros están interrelacionados, es decir, variar alguno de ellos, puede afectar a los otros. Estos argumentos reflejan la importancia de conocer un poco más acerca de los materiales y sus propiedades para seleccionar los más adecuados, basándose en la aplicación específica del dispositivo.

## SUBSTRATO

El sustrato proporciona el soporte mecánico y la robustez a la estructura. Un primer requerimiento obvio del sustrato usado para un dispositivo electroluminiscente es que sea transparente a la radiación electromagnética en la región visible. El sustrato debe ser resistente al calor, a los ácidos y a los álcalis, ya que durante la fabricación del dispositivo, se utilizan varios procesos tales como una alta temperatura (~550 °C), inmersión en ácido o fluidos alcalinos y templado. Otro requerimiento es no contener metales alcalinos para evitar el deterioro de las características electroluminiscentes por difusión de iones de estos metales desde el sustrato hacia otras capas de la estructura. Otras propiedades físicas requeridas por el sustrato son: Poseer una alta resistividad eléctrica, un coeficiente de expansión que coincida aproximadamente con el de las películas depositadas y que su superficie sea lo más lisa posible.

Hoy en día en la mayor parte del trabajo hecho sobre películas delgadas *EL* se ha utilizado vidrio tipo *corning 7059* el cual es un fosfosilicato no alcalino con alta resistencia térmica que soporta temperaturas hasta de 598 °C. Debido a que en ocasiones es deseable que los sustratos sean estables a temperaturas aún mayores, en algunos estudios se está trabajando con cerámicas en vez de vidrios pero su precio es 10 veces mayor por lo que su empleo continúa en investigación y desarrollo. Aunque los plásticos tienen la limitante de que solamente soportan temperaturas muy bajas, recientemente ha surgido interés en el uso de estos materiales para aplicaciones que requieren sustratos flexibles [9].

## PELÍCULAS CONDUCTORAS TRANSPARENTES

El electrodo conductor transparente es la primer capa depositada sobre el sustrato en que se construye la estructura electroluminiscente, las cualidades necesarias para esta película conductora transparente son: una buena conductividad eléctrica y una alta transmitancia. Por lo general, se requieren resistividades menores que  $20 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  y transmitancias del orden de un 80%. La mayoría de materiales que cumplen con estos requisitos son óxidos semiconductores tales como Oxido de zinc impurificado con indio ( $\text{ZnO}:\text{In}$ ), Oxido de estaño impurificado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), Oxido de estaño e indio ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  o ITO:  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{SnO}_2$ ). El material en película delgada que mejores resultados ha ofrecido en este sentido es el ITO. La resistencia aproximada de una capa típica de ITO es de 10 a 20  $\Omega/\square$ . Experimentalmente se ha encontrado que una película o electrodo de ITO con un espesor aproximado a 150 nm tiene una transmitancia mayor al 80% en la región visible [10].

## CAPAS AISLANTES

El papel más importante de las capas aislantes es maximizar el campo eléctrico en la capa fosforescente y al mismo tiempo, proteger al dispositivo de un rompimiento dieléctrico.

Para que se cumplan estos propósitos de manera eficiente son requeridas las siguientes propiedades:

- Campo eléctrico de rompimiento alto
- Constante dieléctrica grande
- Buena adherencia
- Estructura relativamente compacta para reducir el número de poros

El campo eléctrico de rompimiento ( $E_{BD}$ ) del aislante debe ser mucho mayor que el campo eléctrico generado por el voltaje umbral del dispositivo  $EL$ , definido como el máximo voltaje que marca el inicio del rompimiento tipo Zener (conducción) en el semiconductor fosforescente. Generalmente se requieren campos de ruptura mayores que el valor umbral típico de 1.5 MeV/cm. La alta constante dieléctrica requerida para los aislantes puede ser entendida aplicando las ecuaciones de Maxwell al dispositivo  $EL$  cuando el voltaje aplicado está debajo del umbral. En este caso el dispositivo puede ser aproximado o representado como tres capacitores en serie (ver capítulo III), de manera que la relación entre el campo eléctrico aplicado a los aislantes y el campo eléctrico en el fosforescente está dado por la siguiente condición de frontera:

$$\epsilon_f E_f = \epsilon_a E_a \quad 2.1$$

Donde  $E$  es el campo eléctrico,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica a la frecuencia de operación, los subíndices  $a$  y  $f$  designan al aislante y al fosforescente respectivamente. De la relación anterior se ve claramente que para un mismo campo aplicado en el aislante, el campo eléctrico en el fosforescente aumenta proporcionalmente a la constante dieléctrica del aislante.

Dado que es una regla común que un aislante con una alta constante dieléctrica tenga campos de ruptura dieléctrica bajos, para caracterizar a las capas aislantes, se introduce una figura de mérito la cual es el producto de la constante dieléctrica por el campo eléctrico de rompimiento,  $\epsilon_a E_{BD}$ .

Adicionalmente, las capas aislantes deben prevenir la difusión de iones metálicos dentro del fosforescente y proveer estados de interfaz en cada una de las fronteras aislante-fosforescente. Como se verá más adelante, desde estos estados de interfaz, los electrones son inyectados hacia la banda de conducción del fosforescente por medio del efecto túnel cuando el campo eléctrico aplicado es mayor que un valor umbral [9].

Existen dos grupos de materiales dieléctricos usados en dispositivos *EL*: (a) nitratos y óxidos amorfos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y (b) materiales ferroeléctricos como  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$ . Los dieléctricos del grupo (a) se caracterizan por tener una constante dieléctrica relativamente baja y un campo eléctrico de rompimiento alto mientras que los dieléctricos del grupo (b) presentan constantes dieléctricas grandes y campos eléctricos de rompimiento pequeños. La tabla I lista las figuras de mérito de las capas aislantes típicas y algunos parámetros adicionales. Estos números deben ser tomados como valores típicos porque siempre hay variaciones que dependen de las condiciones y los métodos de depósito.

Otro parámetro importante es el modo del rompimiento eléctrico el cual puede ser de propagación (PB) o autorreparable (SB). En el primer modo, una vez que ocurre el rompimiento dentro de cualquier lugar de la película aislante, éste se propaga a las zonas vecinas. En el segundo modo, el rompimiento eléctrico no se propaga y permanece en el lugar donde inició resultando un rompimiento eléctrico de área pequeña. Estos modos también se mencionan en la tabla I.

Material	Constante Dieléctrica Relativa $\epsilon_r$	Campo eléctrico de rompimiento (MV/cm)	Figura de mérito ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Modo de rompimiento
$\text{Y}_2\text{O}_3$	12	3 - 5	3 - 5	SB
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	15	2 - 4	3 - 6	SB
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8 - 9	5	4	SB
$\text{SiO}_2$	4	6	2	SB
$\text{Si}_3\text{N}_4$	8	6 - 8	4 - 6	SB
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	23 - 25	1.5 - 3	4 - 6	SB
$\text{SiAlON}$	8	8 - 9	5 - 6	SB
$\text{PbTiO}_3$	150	0.5	7	PB
$\text{BaTa}_2\text{O}_7$	22	3.5	7	SB
$\text{PbNb}_2\text{O}_6$	41	1.5	6	SB
$\text{SrTiO}_3$	140	1.5 - 2	19 - 25	PB

Tabla I<sup>5</sup>

## MATERIALES FOSFORESCENTES

En los materiales fosforescentes usados en estructuras *EL* tipo MISIM la luminiscencia está asociada con la presencia de centros luminiscentes llamados "activadores" y se pueden clasificar en dos tipos: en el primer tipo la luminiscencia se activa mediante la incorporación de impurezas atómicas en muy bajas concentraciones dentro del material huésped, en el segundo tipo la luminiscencia se asocia con la presencia de pequeños excesos de uno de los constituyentes del mismo material, en cuyo caso se habla de autoactivación [11].

<sup>5</sup> Encyclopedia of applied physics, Vol. 5 Electroluminescence, pag 308

Dentro de la primer clasificación se encuentran materiales tales como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$  y el  $\text{CdS}$  que pueden ser activados con metales como  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  y algunos metales de transición como el  $\text{Mn}$  y tierras raras  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$  etc. Dentro de la segunda clasificación se puede mencionar al  $\text{ZnO}$ . Los materiales fosforescentes del primer tipo son los que han tenido mayor éxito por las características y versatilidad que ofrecen por lo que se describen con mayor detalle a continuación.

Para mostrar de manera clara los requerimientos de los materiales fosforescentes impurificados, se dividen y se discuten de manera separada en sus dos partes constituyentes: el material anfitrión y los centros luminiscentes [11].

## **MATERIAL ANFITRIÓN**

El material anfitrión o receptor es el semiconductor o aislante que aloja las impurezas, uno de los requerimientos más importantes de este material es que la brecha prohibida entre las bandas de valencia y de conducción debe ser mayor que la energía de los fotones generados por los centros luminiscentes. Para aplicaciones en despliegues visuales, esto implica que la brecha o banda prohibida del fosforescente debe ser mayor que 3.1 eV para evitar la absorción de la luz visible.

Las propiedades de transporte de electrones en el material anfitrión, bajo la aplicación de campos eléctricos, son también críticas. Para que exista un buen contraste entre los estados "encendido y apagado" del fosforescente es necesario que exista un campo eléctrico umbral debajo del cual el material anfitrión presente características aislantes. Por otro lado, el material anfitrión debe soportar campos eléctricos grandes, del orden de  $10^6$  V/cm, sin llegar a un rompimiento dieléctrico irreversible, ya que se necesita provocar una avalancha de electrones con una energía cinética mayor o igual a 1.5 eV para excitar a los centros luminiscentes que se hospedan en su interior.

Otros aspectos importantes a considerar para lograr la activación eficiente (en número) de los centros luminiscentes en el material anfitrión son las características y la densidad de los estados de interfaz entre el aislante y el fosforescente.

Finalmente, el material receptor también debe aceptar centros luminiscentes adecuados para emitir luz en frecuencias visibles sin interactuar con éstos para no modificar el campo local del sólido y subsecuentemente afectar la energía y la intensidad de la relajación radiativa.

Aunque se han explorado varios materiales anfitriones, los más eficientes han resultado ser los semiconductores compuestos II-VI. Algunos ejemplos son  $\text{ZnS}$  (IIb-VIb),  $\text{ZnSe}$  (IIb-VIb),  $\text{CaS}$  (IIa-VIb) y  $\text{SrS}$  (IIa-VIb). Los compuestos IIb-VIb formados por cristales iónico-covalentes tienen una estructura cristalina cúbica zinc-blenda o hexagonal wurtzita, mientras que los compuestos IIa-VIb son más iónicos y tienen una estructura cúbica como el cloruro de sodio [9].

De todos los materiales, el ZnS es el más ampliamente estudiado y también es el más empleado en dispositivos comerciales. El ZnS tiene una brecha de 3.7 eV, lo cual lo hace transparente a la luz visible y la absorción óptica en la capa fosforescente es mínima. La resistencia al rompimiento dieléctrico del ZnS es de 1.5 MeV/cm aproximadamente lo cual permite a los electrones acelerarse hasta alcanzar energías suficientemente altas para excitar centros luminosos.

Datos operacionales de dispositivos *EL* fabricados con el ZnS sugieren que este material promueve una alta densidad de estados de interfaz que son lo suficientemente profundos para dar excelentes características de activación.

La tabla II resume las propiedades típicas más importantes del ZnS.

PROPIEDADES	MATERIAL ZnS
Punto de fusión (°C)	1000-1900
Banda Prohibida (eV)	3.7
Tipo de banda	Directa
Índice de refracción	2.3 *
Constante dieléctrica relativa	5.2
Estructura cristalina	Zinc blenda
Constante de red (Å)	5.409
Radio iónico del catión (Å)	0.74
Ionicidad	0.623

\* a 585 nm

Tabla II <sup>6</sup>

## CENTROS LUMINISCENTES

Mientras el material receptor domina el aspecto eléctrico de la capa fosforescente, los centros luminiscentes dominan las propiedades de la emisión óptica de la misma capa. Dos características de los centros luminiscentes deben ser consideradas: la sección transversal y la energía de transición radiativa. La sección transversal está relacionada con la probabilidad de que los centros luminiscentes sean excitados (por un electrón de alta energía) y subsecuentemente sean desexcitados para la emisión de un fotón. En una primera aproximación la sección transversal es proporcional a la sección transversal geométrica de los centros luminiscentes cuando son substituidos en la matriz receptora. La eficiencia de la potencia del dispositivo es directamente proporcional a la sección transversal de los centros luminiscentes como se observa en la expresión siguiente [9]:

$$\eta \propto h\nu N$$

<sup>6</sup> Encyclopedia of applied physics, Vol. 5 Electroluminescence, pag 306

Donde  $\eta$  es la eficiencia de la potencia,  $h\nu$  es la energía del fotón (eV),  $a$  es la sección transversal de excitación ( $\text{cm}^2$ ) y  $N$  es la concentración óptima de centros luminiscentes ( $\text{cm}^{-3}$ ).

De esta ecuación queda claro que es deseable una sección transversal lo más grande posible para obtener una mayor eficiencia del dispositivo. Existe una concentración óptima de centros luminiscentes porque cuando el número de centros excede este valor aparece un efecto de auto absorción que reduce la eficiencia.

Mientras la sección transversal de los centros luminiscentes es importante cuando se describe la probabilidad de la luminiscencia, la transición radiativa dicta la energía del fotón emitido y por lo tanto define el "color". Lo deseable en este tipo de fosforescente es que los eventos radiativos ocurran principalmente vía transiciones intraatómicas, es decir, que la energía de los fotones emitidos no debe estar gobernada por las propiedades del sólido anfitrión, sino por las propiedades cuánticas de los elementos o iones que constituyen los centros luminiscentes.

La emisión *EL* resulta de la excitación de centros luminiscentes por impacto de electrones acelerados por un elevado campo eléctrico. Debido a esto, los centros luminiscentes débilmente acoplados al material anfitrión, es decir aislados, se espera que tengan una alta eficiencia luminosa. Para contaminar o impurificar al material anfitrión es muy importante que las propiedades químicas y los radios iónicos entre los cationes del material fosforescente anfitrión y los centros luminiscentes impurificantes coincidan.

Resumiendo los requerimientos para los centros luminiscentes se tiene:

1. La sección transversal geométrica de los centros luminiscentes debe ser lo más grande posible.
2. La energía del fotón emitido por la transición radiativa del centro luminiscente debe encontrarse dentro del espectro de luz visible.
3. La valencia del centro luminiscente debe coincidir con la valencia del ión anfitrión a sustituir.
4. El radio iónico del centro luminiscente debe ser lo más cercano posible al radio iónico del catión a sustituir en el material anfitrión.

Se han investigado muchos elementos como posibles centros luminiscentes en dispositivos ACTFEL basados en ZnS, por ejemplo se han estudiado centros luminiscentes de metales de transición y de tierras raras tales como  $\text{Mn}^{+2}$  (amarillo),  $\text{Tb}^{+3}$  (verde),  $\text{Sm}^{+3}$  (rojo),  $\text{Eu}^{+3}$  (rojo),  $\text{Tm}^{+3}$  (azul) y  $\text{Ce}^{+3}$  (azul). Sin embargo, debido a que algunos de los iones de tierras raras tienen diferente valencia y diferente radio iónico que los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  resulta difícil impurificarlos de manera uniforme dentro del material anfitrión ZnS a altas concentraciones. Para solucionar esta dificultad se acostumbra emplear métodos de impurificación cuya característica especial es que adicionan compensadores de carga también llamados codopantes o adicionan centros luminiscentes moleculares como fluoruros y sulfuros.



En la práctica solamente algunos impurificantes han dado buenos resultados, en especial el  $Mn^{2+}$  ha sido el centro luminiscente con mayor éxito en dispositivos basados en ZnS.

La tabla III lista los radios iónicos de los centros luminiscentes más comunes.

ION	RADIO IÓNICO (Å)
Zn <sup>2+</sup>	0.74
Ca <sup>2+</sup>	0.99
Sr <sup>2+</sup>	1.13
Ce <sup>3+</sup>	1.034
Pr <sup>3+</sup>	1.013
Sm <sup>3+</sup>	0.964
Eu <sup>2+</sup>	1.09
Eu <sup>3+</sup>	1.095
Tb <sup>3+</sup>	0.923
Tm <sup>3+</sup>	0.869
Mn <sup>2+</sup>	0.8

Tabla III<sup>7</sup>

## FOSFORESCENTE ZnS:Mn

El ZnS:Mn ha resultado ser hasta ahora la estructura fosforescente ACTFEL más brillante y eficiente con una emisión entre naranja y amarillo. Algunos reportes [12] indican que su eficiencia luminosa ha excedido los 5 lm/W. El ion de manganeso fácilmente substituye iones  $Zn^{2+}$  en la capa ZnS ya que tienen la misma valencia y su radio iónico es similar. Esta semejanza da como resultado que el Mn alcance una alta solubilidad sólida en el ZnS sin necesidad de cargas compensatorias. La concentración óptima de Mn para la luminancia es cercana a 1 mol %. Cuando las concentraciones de Mn son mayores la luminancia decrece debido a las trayectorias de decaimiento no radiativo resultantes de interacciones Mn-Mn (Esto se conoce comúnmente como concentración extintora). El tiempo de decaimiento radiativo de la emisión Mn también decrece mientras el número de transiciones no radiativas se incrementa junto con la concentración de  $Mn^{2+}$ .

El espectro de emisión *EL* para ZnS: Mn cúbico consiste en una banda ancha con un pico en 585 nm. El pico de emisión cambia por 5 nm a una longitud más corta para el ZnS:Mn hexagonal. La estructura de la películas ZnS es dependiente del método de depósito de la película delgada y las condiciones de crecimiento. Las películas de ZnS depositadas por evaporación usualmente se cristalizan en fase cúbica mientras que películas crecidas en sustratos a altas temperaturas tienen una estructura hexagonal.

<sup>7</sup> Encyclopedia of applied physics, Vol. 5 Electroluminescence, pag 307

La longitud de onda exacta del pico de emisión para el dispositivo de película delgada *EL* de ZnS:Mn también depende de la interferencia óptica entre las capas aislantes y la capa activa ZnS. Las técnicas de depósito serán estudiadas más adelante.

## ELECTRODOS TRASEROS

La capa metálica que se deposita al final se le llama electrodo trasero, y además de servir como contacto eléctrico sirve como reflector de luz. Sus requerimientos son los siguientes:

Buena adherencia sobre la segunda capa aislante

No presentar migración de iones metálicos en presencia de altos campos eléctricos.

Capacidad de evitar la propagación del rompimiento dieléctrico en la estructura.

Baja resistividad.

Alta reflectividad.

Entre los materiales que satisfacen estas condiciones, el aluminio (Al) es considerado el mejor. Una ventaja en su uso es su alta reflectividad de luz, ya que su reflexión puede llegar a compararse con la de un espejo. En ciertas aplicaciones donde se requiere disminuir la reflexión esta puede ser atenuada por medio de un filtro de humo de 50%-70% o con filtros de polarización circular. Las películas de aluminio tienen reflexión especular lo cual es muy favorable debido a que elimina la luz incidente dentro de la estructura *EL* que proviene de fuera del plato de cristal y solamente toma la emisión electroluminiscente efectiva del dispositivo.

## ESPEORES DE LOS MATERIALES

El espesor de las películas depositadas también influye en el comportamiento del dispositivo. La resistencia de un material se relaciona con sus dimensiones geométricas y en el caso de las películas delgadas es directamente proporcional a su espesor. En un dispositivo electroluminiscente interesa reducir al mínimo su resistencia, razón por la cual el espesor de cada una de las capas debe ser el menor posible sin afectar su operación. Lo anterior obedece a que la caída de voltaje a través de cada capa es el producto del campo eléctrico y el espesor de cada capa. El voltaje total aplicado ( $V_{tot}$ ) es dividido entre cada capa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$V_{tot} = E_a^s d_a^s + E_f d_f + E_a^i d_a^i \quad 2.2$$

Donde  $E$  es el campo eléctrico,  $d$  es el espesor de la capa, los subíndices  $a$  y  $f$  designan al aislante y al fosforescente y los superíndices  $s$  e  $i$  se refieren a las capas aislantes superior e inferior respectivamente.

La ecuación anterior demuestra que el voltaje umbral de operación o de activación de la estructura  $EL$  es una función directa del espesor de las capas tanto aislantes como la fosforescente. Para minimizar el voltaje umbral se requiere reducir el espesor de las capas aislantes tanto como sea posible, sin sacrificar la confiabilidad del dispositivo.

Esto limita el espesor mínimo de las capas aislantes ya que generalmente, conforme el aislante se hace más delgado la funcionalidad del dispositivo baja y se vuelve mala debido a que los poros en las películas causan regiones localizadas de campos eléctricos muy altos que ocasionan un rompimiento prematuro del dieléctrico.

En el dibujo 2.2 se muestra una estructura ACTFEL tipo MISIM y sus espesores típicos: la primer capa depositada en el substrato transparente (generalmente vidrio) es el electrodo o contacto conductor transparente (ITO) con un espesor en un rango de 3000-5000 Å, la capa siguiente de aislante tiene un espesor entre 2500 y 5000 Å, la capa semiconductor fosforescente tiene normalmente un espesor de 5000 a 10,000 Å y la capa aislante superior tiene también un espesor entre 2500 y 5000 Å. La capa de metal final es de unos 1000 a 2000 Å. El espesor total de la película es típicamente del orden de 1 a 2  $\mu\text{m}$  [9].

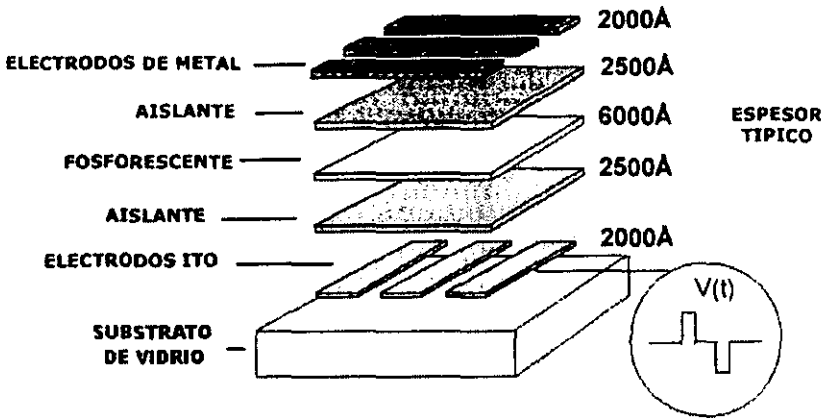


Figura 2.2

## TÉCNICAS DE PREPARACIÓN

Una vez elegidos los materiales y los espesores de cada una de las capas para fabricar una estructura electroluminiscente tipo MISIM, es importante definir la técnica mediante la cual se van a depositar cada una de las películas delgadas. La luminancia y eficiencia de la estructura quedan determinados por la calidad de las capas depositadas, en el caso del fosforescente, su cristalinidad, estequiometría y ruptura dieléctrica; en el caso de las capas aislantes, sus propiedades dieléctricas. Todos estos parámetros dependen en gran medida de la técnica de preparación y condiciones de depósito (temperatura y tasa de depósito.) Existen una gran diversidad de técnicas de preparación de películas delgadas que pueden ser divididas de manera general en dos grupos: depósito por vapor físico (PVD) y depósito por vapor químico (CVD)

Las técnicas de depósito por vapor físico PVD (Physical Vapor Deposition) son procesos que involucran transferencia de masa de manera directa y congruente (sin cambio en la composición) desde una fuente sólida (blanco) hacia la superficie de un sustrato. Técnicamente en los procesos PVD el material es evaporado desde cierta fuente y es transportado a nivel atómico o molecular, ya sea a través del vacío o de un gas a baja presión, hacia un sustrato donde es condensado formando una película. Los procesos PVD pueden ser usados para depositar películas de elementos, moléculas e inclusive compuestos a través de una reacción directa entre el material y un gas reactivo. En este caso se le llama proceso PVD reactivo. También es posible efectuar un co-depósito, es decir un depósito simultáneo de varios materiales.

Típicamente los procesos PVD son usados para depositar películas con un espesor en un rango de unos cuantos nanómetros hasta cientos de nanómetros; sin embargo pueden ser usados también para formar depósitos de multicapas muy delgadas. Dentro de las técnicas PVD está la evaporación térmica al vacío, la técnica de erosión catódica o chisporroteo (RF sputtering) y las técnicas más modernas de evaporación por haz electrónico (EBD), evaporación por haz iónico (IBD), ablación láser (PLD) y epitaxia por haz molecular (MBE). Todas estas técnicas requieren de sistemas de alto vacío por lo que son relativamente costosas. Algunas de ellas tienen ventajas sobre otras en lo que se refiere a cuestiones económicas y de simplicidad práctica, otras son relativamente caras y complejas pero ofrecen ventajas en cuanto a la calidad de las películas depositadas. Por ejemplo, la evaporación térmica es un método sencillo y relativamente económico, que hoy en día es muy empleado para depositar las películas metálicas que se usan comúnmente para la metalización de dispositivos electrónicos. Sin embargo, mediante esta técnica es difícil depositar películas luminiscentes o aislantes de calidad suficiente para su aplicación en estructuras electroluminiscentes. Por otro lado con la técnica de epitaxia molecular, se pueden obtener películas de semiconductores compuestos de la más alta calidad, pero es a la vez una técnica sumamente costosa. Entre estos dos extremos se encuentran las demás técnicas mediante las cuales es posible depositar películas de distintos materiales con calidad suficiente para su aplicación en dispositivos electrónicos.

Las técnicas de depósito por vapor químico CVD (Chemical Vapor Deposition) se distinguen porque la película a depositar se obtiene a partir de la reacción química de vapores o gases compuestos (material fuente) sobre la superficie de un sustrato. En las técnicas CVD intervienen uno o varios gases reactantes (llamados precursores) los cuales son generalmente transportados dentro de un reactor, en donde son activados para que se adhieran a la superficie del sustrato y formen la película mediante reacciones de tipo heterogéneas (vapor-sólido). Estas reacciones generalmente producen dos especies de interés, una es incorporada como parte del crecimiento de la película y otra es liberada de la superficie. Una regla aproximada para emplear esta técnica es que el gas precursor debe tener un peso molecular de menos de 400 una teniendo una presión de vaporización suficientemente alta. Otro criterio es que el gas precursor se debe descomponer rápidamente en la superficie de interés.

Dentro de las técnicas CVD se incluyen métodos de depósito como: epitaxia de capa atómica (ALE), depósito de vapor químico metal-orgánico (MOCVD), depósito de vapor químico asistido por plasma (PECVD) y depósito de vapor químico asistido por luz (PHOTO-CVD).

Aunque las técnicas CVD requieren también de sistemas de vacío, en estas no es tan importante tener un alto vacío como en las técnicas PVD lo cual las hace relativamente menos costosas. Por otro lado, mediante los procesos CVD es posible obtener películas delgadas de algunos materiales semiconductores y aislantes de la más alta calidad. Por ejemplo, estas técnicas son las más comunes para depositar películas delgadas de silicio y sus compuestos aislantes usadas en la fabricación de circuitos integrados. También es posible elaborar por CVD una gran diversidad de semiconductores y aislantes en película delgada, pero en muchos casos esto todavía se encuentra en la etapa de investigación y desarrollo.

Existen también técnicas de depósito de películas delgadas que no requieren de sistemas ni cámaras de vacío, tales como, Sol-Gel, Baño químico y Rocío pirolítico entre otras, esta característica y el hecho de que el material fuente es una solución o mezcla líquida las hace ser muy económicas y muy simples en la práctica.

De todos los métodos mencionados hasta ahora, los más usados actualmente para la fabricación de paneles y pantallas electroluminiscentes a nivel comercial son sputtering; depósito por haz iónico; depósito por haz electrónico y epitaxia de capas atómicas. Sin embargo, como ya se ha mencionado estas técnicas son complicadas y costosas debido a que requieren tecnología de alto vacío y presentan altos consumos de energía. El objetivo del presente trabajo es precisamente proponer la técnica de rocío pirolítico como una alternativa muy económica para preparar estructuras *EL* y a la vez perfeccionarla para obtener dispositivos de calidad cercana a la que se obtiene con las técnicas convencionales.

## ROCÍO PIROLÍTICO

La técnica de rocío pirolítico SP (spray pyrolysis) consiste en rociar una solución que contiene una sal soluble del catión de interés sobre un sustrato caliente.

Las condiciones experimentales del depósito de la película deben ser escogidas de acuerdo a la aplicación que se le dará a la estructura. El límite superior de temperatura del sustrato y el tiempo de rociado debe ser elegido buscando prevenir degradamiento o aleaciones no deseadas. El límite inferior de temperatura es impuesto por la reacción química propia [13].

La dilución de la solución rociada está limitada por la necesidad de producir una velocidad de depósito de película útil y también por la química de la reacción misma ya que no debe ser alcanzado el límite de solubilidad bajo condiciones de "vuelo". La temperatura del sustrato también afecta la estabilización dinámica de la película (fuerza y ruptura de gotas) y la estabilización térmica de la película (velocidad de evaporación, arrastre de tipos de cationes). La velocidad del flujo de aire afecta el tamaño y la distribución de las gotas, pero más significativamente la turbulencia y vientos laterales en el sustrato.

Un diagrama esquemático del aparato de rociado se muestra en la figura 2.3 [13]. Está encerrado en una cámara hermética de lucita que ha sido diseñada para operar a presión atmosférica con atmósferas controladas. El calentador del sustrato es un baño de estaño fundido con temperatura estrechamente controlada que se mantiene constante aún bajo cualquier tipo de cambio dramático en el rociado.

Esta técnica no requiere sistemas de vacío y es posible realizar el depósito en áreas del sustrato grandes, además de que es relativamente simple y muy económica. Esto sugiere que el precursor debe ser de reactividad intermedia, porque una especie no reactiva no se descompondrá en la superficie y una especie altamente reactiva probablemente se descompondrá al reaccionar en fase gaseosa. Idealmente el precursor debería ser no tóxico, aunque este criterio generalmente es difícil de obtener.

### **Las variables que intervienen en esta técnica son:**

- Temperatura del sustrato
- Composición química del gas transportador y el ambiente
- Distancia del rociador al sustrato
- Radio de las gotas rociadas
- Concentración de la solución
- Velocidad de flujo de la solución

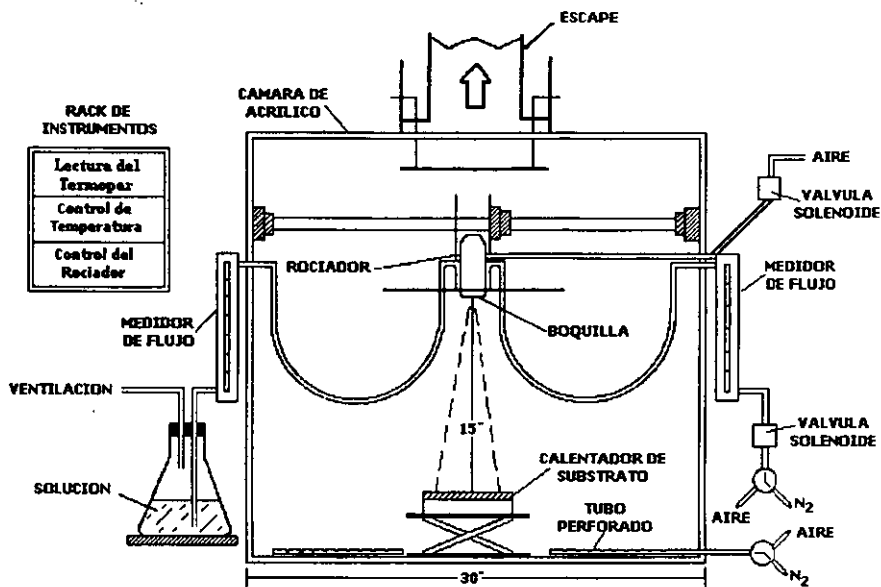


Figura 2.3<sup>8</sup>

### Las ventajas que ofrece esta técnica son:

- No se requiere vacío o alguna atmósfera inerte
- No se requieren altas temperaturas
- Es rápido y reproducible
- Casi cualquier material puede ser depositado en forma de película delgada
- Alta eficiencia
- El espesor del grano es controlable dentro de un amplio rango
- El tamaño del grano puede llegar a ser menor que  $0.1 \mu\text{m}$
- Es fácil contaminar o cambiar de composición las películas
- Es una técnica muy económica
- No se requiere una alta pureza en los reactivos
- Las películas se pueden depositar virtualmente en cualquier tipo de sustrato
- No existen limitantes en cuanto al perfil y las dimensiones de las películas
- Se pueden realizar depósitos en multicapas y formando patrones geométricos definidos
- Puede ser escalado fácilmente para aplicaciones industriales.

<sup>8</sup> Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications, Julio Aranovich, Armando Ortiz and Richard H. Bube, J. Vac. Sci. Tec. 16 (4), 1979, pag 995.

# CAPÍTULO III

## CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES

CARACTERIZACIÓN FENOMENOLÓGICA

PRINCIPIO DE OPERACIÓN

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

LEY DE LAMBERT

EFICIENCIA LUMINOSA

PARÁMETROS TÍPICOS DE LAS ESTRUCTURAS *EL*

---



# CAPITULO III

En esta sección se discute la física de los mecanismos de emisión de luz y transferencia de carga de las estructuras electroluminiscentes de a.c. en película delgada con doble capa aislante, tipo MISIM. Para esta discusión se usan diagramas de bandas de energía y la teoría de circuitos eléctricos introduciendo un modelo de circuito equivalente.

El propósito de este capítulo es dar una intuición física de la operación interna y comportamiento del dispositivo y sentar las bases para su descripción matemática. En particular, se da una descripción teórica de las técnicas de caracterización eléctrica y óptica empleadas en el presente trabajo.

## CARACTERIZACIÓN FENOMENOLÓGICA

Como se vio en el capítulo anterior, una estructura electroluminiscente tipo MISIM es un apilamiento de películas delgadas tal como se muestra en la figura 3.1. Al aplicar un voltaje entre los dos contactos o electrodos de la estructura se produce la emisión de luz desde la capa semiconductor activa. El voltaje aplicado tiene que ser un voltaje alterno a.c. o un tren de pulsos bipolares, ya que el arreglo de los dos aislantes y el material luminiscente hacen que el dispositivo sea prácticamente un capacitor.

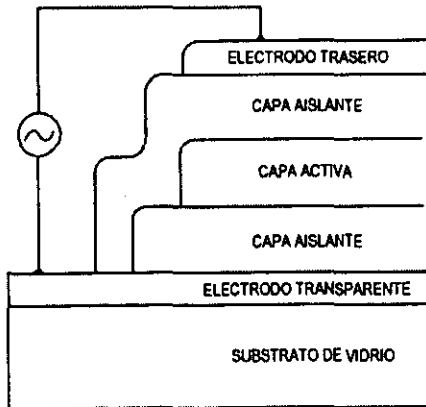


Figura 3.1

Si el voltaje aplicado a la estructura se encuentra por debajo de un valor umbral no hay emisión de luz. Si el voltaje aplicado es igual o ligeramente mayor al umbral el dispositivo emite luz en forma de un pulso en cada mitad de periodo o ciclo de voltaje a.c. Para voltajes mayores al umbral la brillantez del dispositivo se incrementa hasta llegar a una saturación [14].

En la figura 3.2 se observa la curva característica típica de la luminancia contra el voltaje (L-V) para dispositivos electroluminiscentes de ZnS:Mn con un espesor de capa fosforescente de 0.65  $\mu\text{m}$  bajo la aplicación de un voltaje senoidal.

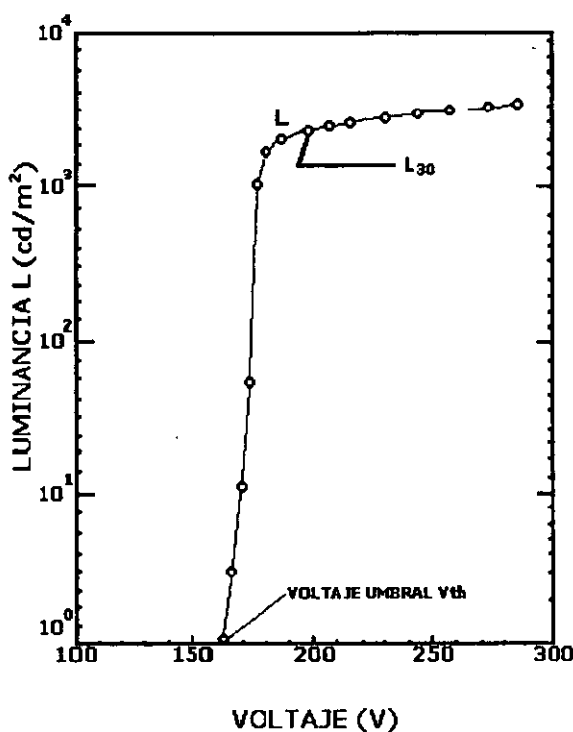


Figura 3.2<sup>9</sup>

La emisión de luz empieza cuando el voltaje se vuelve mayor que el voltaje umbral  $V_{th}$ , y la luminancia  $L$  se incrementa muy rápidamente con el incremento en el voltaje hasta alcanzar la saturación mencionada.

<sup>9</sup> Encyclopedia of applied physics, Vol. 5 Electroluminescence, pag 304

La figura 3.3 muestra las características densidad de corriente (I-V) y diferencia de fase ( $\phi$ -V) contra voltaje, típicas de una estructura MISIM bajo la aplicación de una onda senoidal. El perfil I-V está dado por dos líneas rectas que se intersectan en un punto de inflexión, cuyo valor corresponde al voltaje umbral. Debajo del voltaje umbral, solamente fluye una corriente de desplazamiento y la diferencia de fase  $\phi$  entre ésta y el voltaje es de  $90^\circ$  como muestra la figura 3.3. Esto indica que debajo del voltaje umbral la capa fosforescente tiene una alta resistividad y actúa mas bien como un aislante. Por otro lado, por encima del voltaje umbral, además de la corriente de desplazamiento empieza a fluir una corriente de conducción en fase, y consecuentemente, con el incremento de voltaje la diferencia de fase disminuye, indicando que la capa fosforescente pierde sus propiedades aislantes[14].

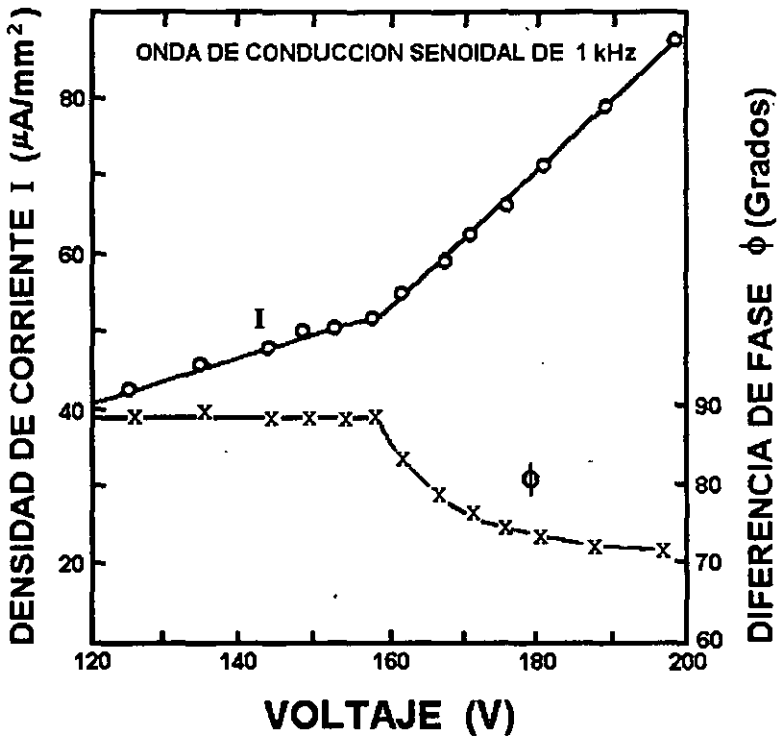


Figura 3.3 <sup>10</sup>

<sup>10</sup> Encyclopedia of applied physics, Vol. 5 Electroluminescence, pag 301

A partir de estas características se puede modelar el circuito equivalente que represente el comportamiento eléctrico del dispositivo.

Debajo del voltaje umbral la capa fosforescente puede ser considerada como un capacitor de manera que la capacitancia total es la suma en serie de las capacitancias de la capa fosforescente y las capas aislantes. Encima del voltaje umbral, la capacitancia total es igual únicamente a la capacitancia de las dos capas aislantes en serie debido a que la capa fosforescente está siendo puentada.

Así, el circuito eléctrico equivalente al dispositivo recién descrito podría ser como el que se muestra en la figura 3.4 donde  $C_A$  son las capacitancias de las capas aislantes,  $C_F$  es la capacitancia del fosforescente o capa activa y  $R_F$  representa una resistencia no lineal en paralelo con  $C_F$ .

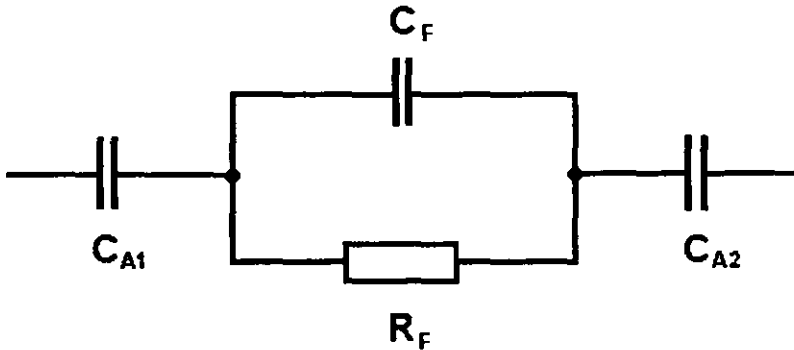


Figura 3.4<sup>11</sup>

Un modelo de circuito equivalente cuya respuesta eléctrica se aproxima con mayor precisión al de una estructura electroluminiscente tipo MISIM basada en ZnS es el mostrado en la figura 3.5.

En esta figura  $C_A$  denota la capacitancia efectiva de las dos capas aislantes en serie:

$$C_A = \frac{C_{A1} \cdot C_{A2}}{C_{A1} + C_{A2}} \quad 3.1$$

$C_{A1}$  y  $C_{A2}$  son las capacitancias de la primera y segunda capas aislantes respectivamente conectadas en serie,  $C_F$  es la capacitancia de la capa fosforescente y los diodos Zener conectados espalda con espalda simulan un dispositivo de conmutación bidireccional, el cual se activa (permite que circule una corriente eléctrica) cuando el campo eléctrico en el fosforescente se vuelve mayor que cierto campo eléctrico umbral [15].

<sup>11</sup> Physical concepts of high-field, thin-film electroluminescent devices, R. Mach and G. O. Müller, pag 17

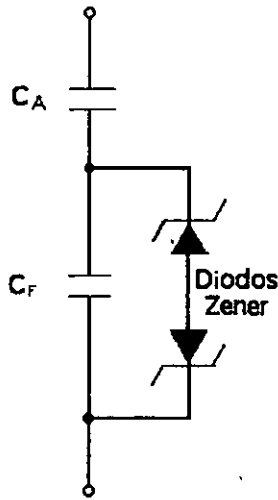


Figura 3.5 <sup>12</sup>

En la figura 3.6 se observa un esquema donde se representa la emisión de luz de una estructura MISIM bajo la aplicación de dos tipos de pulsos de voltaje. En el caso a) los pulsos son de polaridad alterna y para cada uno de ellos se obtiene una emisión de luz de intensidad similar. En el caso b) se observa un rápido decaimiento en la emisión de luz cuando la estructura recibe una repetición de pulsos que tienen la misma polaridad. Sólo hasta que se aplica un pulso con polaridad opuesta se logra obtener nuevamente una gran emisión de luz.

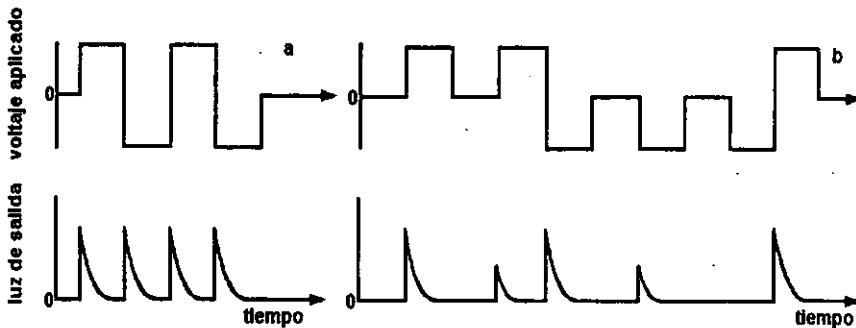


Figura 3.6 <sup>13</sup>

<sup>12</sup> Modeling a.c. thin-film electroluminescent devices, D. H. Smith, journal of luminescence 23, pag 218

<sup>13</sup> Physical concepts of high-field, thin-film electroluminescent devices, R. Mach and G. O. Müller, pag 16

De lo anterior se deduce que la polarización (también llamada “carga transferida”) juega un papel muy importante en la operación de este tipo de dispositivos electroluminiscentes y la explicación de este comportamiento se da en términos de la teoría de bandas [8].

## PRINCIPIO DE OPERACIÓN

Según la teoría de bandas, la emisión electroluminiscente en una estructura MISIM es el resultado de una serie de fenómenos y procesos físicos cuyo mecanismo es explicado a continuación. Para empezar el análisis, se considera el diagrama de bandas de una estructura luminiscente bajo la aplicación de un voltaje con polaridad en una dirección. En esta situación se establece un campo eléctrico en cada una de las capas que forman la estructura. Como se vio en el capítulo I, la presencia de un campo eléctrico en un sólido, se representa como una inclinación de las bandas de conducción y de valencia tal como se ve en la figura 3.7, en esta figura además se muestran los estados de interfaz aislante–fosforescente que existen en ambos lados de la capa fosforescente. Estos estados de interfaz son niveles de energía generados por la unión de estos dos materiales, los cuales se encuentran distribuidos dentro de la banda prohibida del fosforescente y pueden ser ocupados por electrones. Esta situación representa el estado de la estructura debajo del voltaje umbral, ya que en este caso no existe un flujo de corriente dentro de la capa fosforescente.

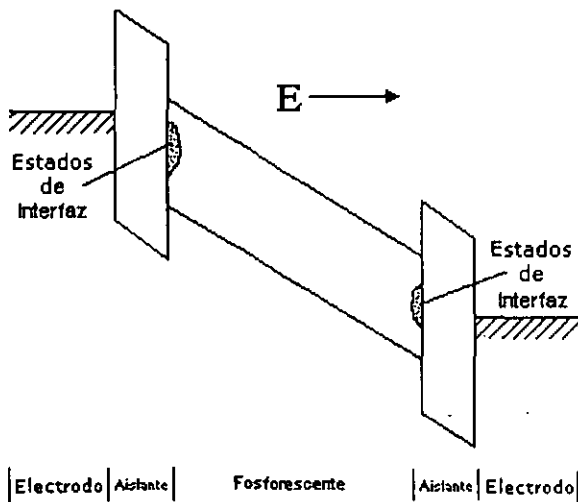


Figura 3.7 <sup>14</sup>

<sup>14</sup> Modeling a.c. thin-film electroluminescent devices, D. H. Smith, journal of luminescence 23, pag 223

Cuando el voltaje aplicado excede el voltaje umbral, la emisión electroluminiscente ocurre como una sucesión de pasos los cuales se explican a continuación y se representan en la figura 3.8:

1. El flexionamiento de las bandas promueve que los electrones sean inyectados desde los estados de interfaz del lado del cátodo hacia la banda de conducción. La inyección de electrones es debida a un efecto túnel asistido por el campo eléctrico intenso.
2. Los electrones inyectados a la banda de conducción son acelerados hacia la interfaz opuesta (ánodo). En su trayecto adquieren una energía cinética suficiente para excitar los centros luminiscentes de la capa fosforescente.
3. Los electrones altamente energizados, llamados "electrones calientes", excitan directamente a los centros luminiscentes por medio del mecanismo de transferencia de energía por impacto. Cuando los electrones en los estados excitados de los centros luminiscentes efectúan una transición radiativa hacia el estado base se produce la luminiscencia. (paso 3'). Los pasos 2 y 3 se pueden repetir varias veces mientras el electrón se desplaza del cátodo al ánodo.
4. Una vez que los electrones llegan al otro extremo de la capa fosforescente, son finalmente atrapados en los estados de interfaz en el lado del ánodo. La acumulación de estos electrones en el ánodo causa una polarización tal que aparece un campo eléctrico opuesto al externo.

Cuando la polaridad de la onda de voltaje se invierte, toman lugar los mismos procesos (1 al 4) dentro de la capa fosforescente, pero en dirección opuesta

El análisis anterior explica el comportamiento de la estructura *EL* mostrada en la figura 3.6(a) cuando se le aplica un tren de pulsos de polaridad alterna. Bajo el mismo tipo de análisis también se explica por qué al aplicar pulsos con la misma polaridad, la emisión de luz es de menor intensidad (figura 3.6(b)), ya que en este caso después del primer pulso quedan menos electrones en la interfaz para ser inyectados y excitar a los centros luminiscentes [12].

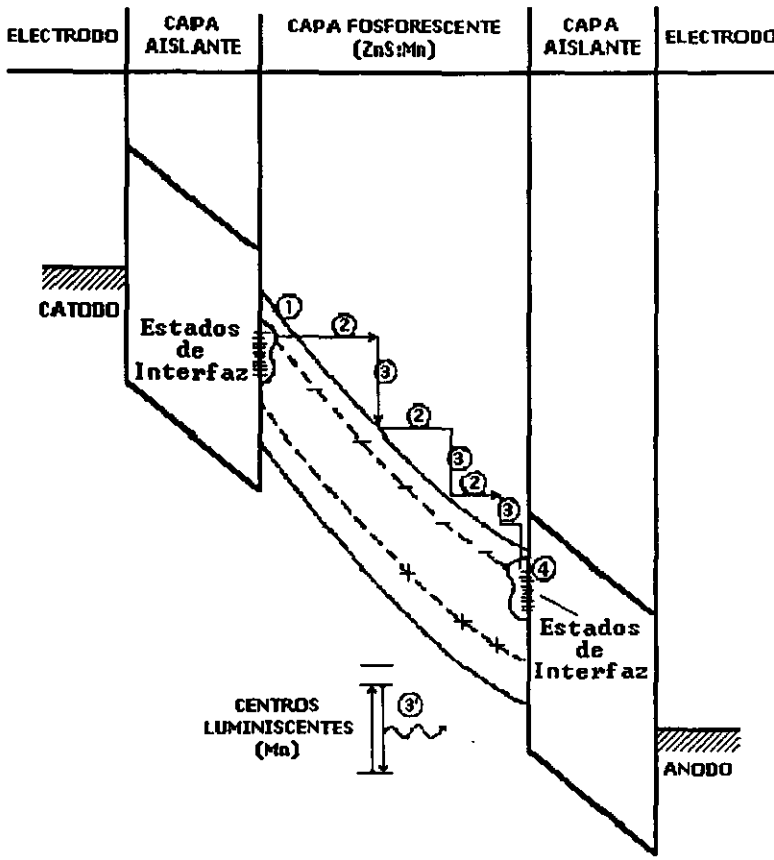


Figura 3.8 <sup>15</sup>

### CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA; circuito Sawyer-Tower

Para una caracterización más completa de una estructura electroluminiscente en película delgada es necesario determinar su eficiencia, es decir, cuanta energía luminosa se obtiene a partir de la potencia eléctrica que se le suministra. Para esto se requiere analizar el comportamiento eléctrico del elemento en respuesta al voltaje aplicado. El hecho de que exista un voltaje umbral indica que no existe linealidad asociada con la caracterización eléctrica, por lo tanto una descripción en términos de la impedancia es difícil además de inapropiada (El concepto de impedancia es estrictamente aplicable a sistemas lineales).

<sup>15</sup> Encyclopedia of applied physics, Vol. 5 Electroluminescence, pag 303



En otras palabras, a pesar de que el dispositivo es acoplado a un voltaje alterno (AC) muchas de las descripciones estándar como las características  $I \propto V$  no son aplicables. El parámetro más conveniente para describir el funcionamiento de este tipo de estructuras es la carga transferida  $Q$  en dicho dispositivo o "polarización". La descripción que se realiza normalmente es similar a la aplicada con los materiales ferroeléctricos, de hecho, el circuito que se usa comúnmente para realizar las mediciones en este tipo de estructura fue aplicado por primera vez en 1930 por Sawyer y Tower para caracterizar materiales ferroeléctricos.

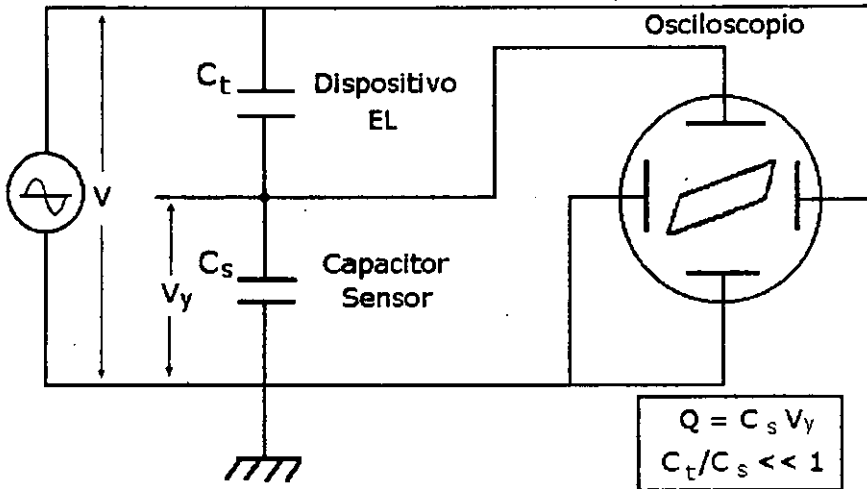


Figura 3.9<sup>16</sup>

El circuito Sawyer-Tower se muestra en la figura 3.9 Su construcción consiste en conectar un capacitor llamado sensor en serie con el dispositivo electroluminiscente al que se le medirá la carga transferida denotada por  $Q$ . Este parámetro es graficado en el eje vertical de un osciloscopio y el voltaje total  $V$  aplicado al circuito es graficado en el eje horizontal obteniéndose una figura "Q-V" similar a la que se muestra esquemáticamente en el osciloscopio de la figura 3.10. El capacitor llamado sensor debe tener una capacitancia  $C_s$  mucho mayor que la capacitancia total  $C_T$  del dispositivo electroluminiscente.

La razón para esto es asegurar que la caída de potencial en el sensor dada por la ecuación  $V_s = Q/C_s$  sea mucho menor que la caída de potencial en el dispositivo electroluminiscente  $V_T = Q/C_T$ , de esta manera se reduce la influencia del capacitor sensor, ya que  $V_T \approx V$ , y se logra que el diagrama Q-V obtenido represente con buena precisión las características de transferencia de carga en la estructura electroluminiscente. Un valor típico de  $C_s$  es del orden de 100 veces mayor que  $C_T$ .

<sup>16</sup> Yoshimasa A. Ono, Hideaki Kawakami, Moriaki Fuyama, "Transferred charge in the active layer and the device characteristics of tfe cells", Japanese journal of app. Phys., Vol 26, No. 9, Sept. 1987 pag. 1484.

En la figura 3.10 se observa una gráfica Q-V cuando el voltaje alterno aplicado se encuentra debajo del voltaje umbral. En esta región de operación la capa fosforescente se comporta como un dieléctrico y el dispositivo electroluminiscente presenta una capacitancia:

$$C_T = \left( \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_F} \right)^{-1} \tag{3.2}$$

Donde  $C_A$  y  $C_F$  son las capacitancias de las dos capas aislantes y de la capa fosforescente respectivamente. El circuito Sawyer-Tower entonces actúa como un simple divisor de voltaje capacitivo que produce una figura con pendiente dada por:  $dQ/dV = C_T$

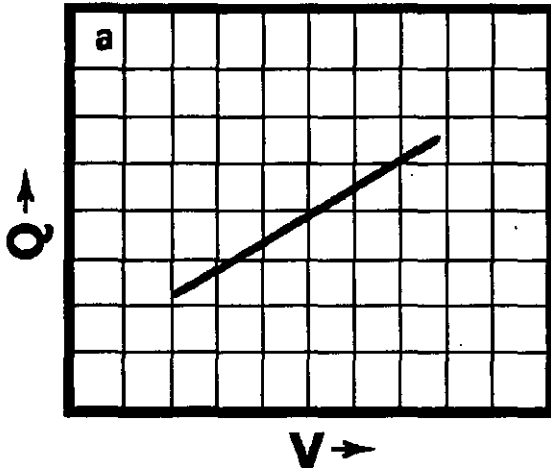


Figura 3.10

En la figura 3.11 se observa la apariencia de la figura Q-V cuando el voltaje aplicado está por arriba del voltaje umbral y se tiene emisión de luz. En este caso la forma de la figura es un paralelogramo compuesto por pares de rectas con distinta pendiente.

Al principio de cada pulso de voltaje, debajo del voltaje umbral  $V_{th}$ , la pendiente sigue siendo la capacitancia total  $C_T$  del dispositivo electroluminiscente. Pero después de rebasar el voltaje umbral, la pendiente cambia a un valor mayor, que es igual a la capacitancia de las capas aislantes solas, es decir, como si la capa fosforescente fuera puenteada, este cambio en la pendiente se puede considerar que es debido a un rápido colapso del campo dentro del ZnS:Mn. Se deduce que para voltajes arriba del voltaje umbral, la capa fosforescente está conduciendo en una forma similar a un diodo zener tal y como se explicó en una sección anterior.

La figura Q-V puede ser interpretada como un diagrama termodinámico similar a un diagrama P-V para un gas ó similar a un diagrama H-B para un material ferromagnético, Q y V son así variables conjugadas en el sentido termodinámico. El circuito abierto que forma la figura Q-V se traza en sentido opuesto a las manecillas del reloj como función del tiempo. Se puede notar que Q no regresa a cero cuando el voltaje regresa a cero, resultando una polarización residual en la estructura, a este respecto, la estructura EL medida con electrodos externos parece un capacitor ferroeléctrico.

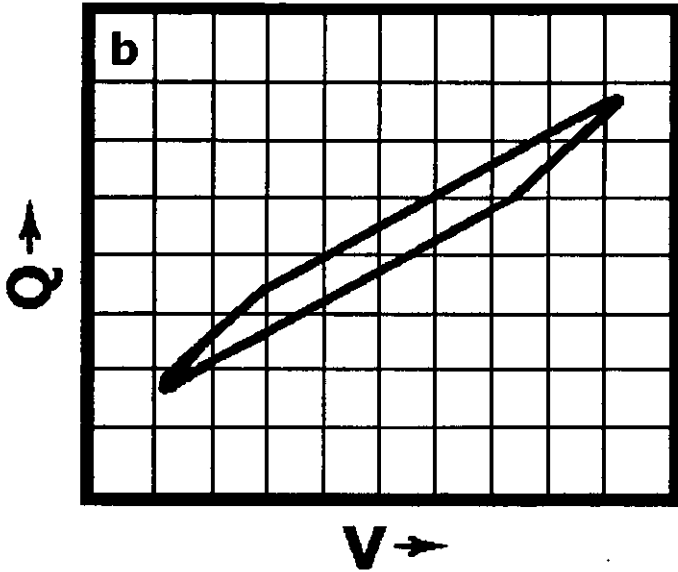


Figura 3.11

Se puede demostrar que la energía eléctrica proporcionada a la estructura EL por ciclo está dada por la formula [12]:

$$U_{in} = \oint V dQ \tag{3.3}$$

La cual es justamente el área encerrada dentro del diagrama Q-V. La línea recta que se obtiene debajo del voltaje umbral (Fig. 3.10) refleja el hecho de que el dispositivo no almacena energía bajo estas circunstancias, ya que en este caso el área encerrada es cero. La densidad de energía,  $E_{in}$ , entregada a la estructura electroluminiscente es el área encerrada en el diagrama Q-V ( $U_{in}$ ) dividida por el área,  $A$ , del electrodo de la estructura (es importante no confundir el área de la estructura  $A$  con el área del paralelogramo  $a$ ).

La densidad de potencia de entrada  $p_{in}$  es dada por el producto de la frecuencia  $f$  del voltaje aplicado y la densidad de energía de entrada por ciclo  $E_{in}$ , es decir [12]:

$$p_{in} = f E_{in} = f \frac{U_{in}}{A} \quad 3.4$$

En la figura 3.12 se muestra el diagrama característico Q-V ampliado junto con las cantidades físicas más importantes:  $V_{th}$  el voltaje umbral aplicado a todo el dispositivo,  $V_{th,F}$  el voltaje umbral en la capa fosforescente,  $Q'$  la carga remanente en el dispositivo EL cuando V se vuelve cero,  $\Delta Q' = 2Q'$  la carga remanente por ciclo y  $\Delta Q$  la carga transferida al fosforescente.

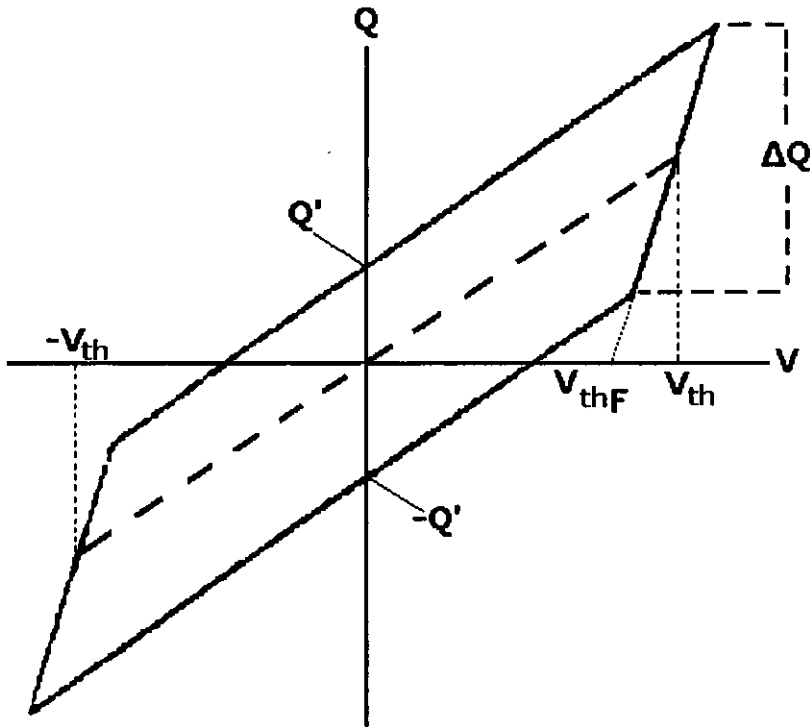


Figura 3.12

Ya que el diagrama Q-V es un paralelogramo, el área encerrada por la gráfica se puede calcular geométricamente y expresarse en términos de parámetros electroluminiscentes (ver apéndice B).

De acuerdo a la notación de la figura 3.12 el área queda expresada como:

$$\text{área} = U_{in} = 2V_{th} \Delta Q' \quad 3.5$$

Sustituyendo la última expresión en la ecuación 3.4 la densidad de potencia de entrada  $p_{in}$ , queda como:

$$p_{in} = f \frac{U_{in}}{A} = \frac{2f V_{th} \Delta Q'}{A} \quad 3.6$$

Esta potencia es convertida en su mayoría en luz dentro del ZnS. (una pequeña cantidad de potencia es convertida en ondas sonoras debido a las propiedades piezoeléctricas del ZnS y cuando se alcanza la saturación también puede convertirse en calor). La eficiencia luminosa de la estructura *EL* dependerá de la razón entre la densidad de potencia luminosa emitida (luminancia) y la densidad de potencia eléctrica suministrada como se verá más adelante.

Dado que los voltajes  $V_{thF}$  y  $V_{th}$  están relacionados por (ver apéndice C):

$$V_{th,F} = \frac{V_{th} C_A}{(C_A + C_F)} \quad 3.7$$

Y dado que la carga transferida al fosforescente  $\Delta Q$  y la carga remanente  $\Delta Q'$  se relacionan por [16]:

$$\Delta Q = \Delta Q' \frac{(C_A + C_F)}{C_A} \quad 3.8$$

es posible expresar la potencia consumida por la estructura en términos de los parámetros en el fosforescente, es decir [16]:

$$p_{in} = 2f V_{th,F} \Delta Q / A \quad 3.9$$

Esta última expresión es importante desde el punto de vista de la descripción física del dispositivo porque indica explícitamente que la potencia eléctrica se consume fundamentalmente en la capa fosforescente. Sin embargo, en la práctica, se usa la ecuación 3.6 debido a que  $\Delta Q'$  y  $V_{th}$  se pueden medir directamente y con mayor precisión que  $\Delta Q$  y  $V_{th,F}$  a partir del diagrama Q-V.

## CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Las ondas de luz (radiación electromagnética en la región visible) estimulan el ojo humano en diferentes grados según su longitud de onda. Debido a esto y a la necesidad de medir la intensidad radiante fuera de la región visible se han desarrollado dos tipos de instrumentos y unidades para medir la cantidad de radiación electromagnética que emite una fuente de luz o que incide sobre una superficie. Los instrumentos que miden toda la energía radiante, no sólo la radiación visible, se llaman radiómetros y deben construirse de forma que sean igual de sensibles a todas las longitudes de onda, las unidades que usan estos aparatos son puramente físicas y se llaman unidades radiométricas. Los instrumentos empleados para medir la intensidad luminosa de una fuente de luz, o de la cantidad de flujo luminoso que incide sobre una superficie considerando la respuesta del ojo humano se denominan fotómetros, las unidades que emplean estos aparatos se denominan psicofísicas o psicométricas. Ya que es difícil fabricar un instrumento con la misma respuesta que el ojo humano para las distintas longitudes de onda, los fotómetros fotoeléctricos necesitan filtros de color especiales para responder igual que el ojo humano.

## UNIDADES RADIOMÉTRICAS; NOTACIÓN Y DEFINICIONES

En esta sección y en la siguiente se definen las unidades ópticas, físicas y psicométricas que se utilizan para caracterizar ópticamente a las estructuras electroluminiscentes.

Para designar los parámetros físicos usados en radiometría la notación comúnmente usada es el subíndice  $e$  de "energía".

**Potencia radiante  $[\phi_e]$**  La potencia o flujo radiante se define como la energía total emitida por una fuente por unidad de tiempo, es decir:

$$\text{Potencia radiante} = \frac{\text{Energía Radiante}}{\text{Tiempo}}$$

$$\text{Las unidades de la potencia radiante en el sistema MKS son } [\phi_e] = \frac{\text{Joule}}{\text{segundo}} = \text{Watts}$$

De manera similar se definen:

**Emitancia radiante  $[M_e]$**  También conocida como densidad de flujo emitido total, definida como: flujo radiante emitido / unidad de área de una fuente de radiación. El valor de  $M_e$  puede variar con la posición sobre la superficie de la fuente, sus unidades son:

$$[M_e] = \text{Watts/m}^2$$

**Incidencia radiante**  $[E_e]$  o densidad de flujo radiante = flujo radiante incidente / unidad de área en una superficie real o imaginaria, sus unidades son:  $[E_e] = \text{Watts/m}^2$ . A esta cantidad también se le conoce como irradiancia, y aunque los físicos usamos el término intensidad, esto es incorrecto.

**Intensidad radiante**  $[I_e]$  se define como el flujo radiado por una fuente entera / unidad de ángulo sólido alrededor de una dirección dada por un vector unitario  $n$ . Se debe considerar el cono de rayos haciendo un ángulo sólido  $d\Omega$  alrededor del vector  $n$ . Sus unidades son:  $[I_e] = \text{Watts/Srad}$  (watts por estereorradián).

**Radiancia**  $[L_e]$  es el flujo por unidad de ángulo sólido por unidad de área proyectada en la dirección del vector  $n$  emitido por una fuente de radiación, en términos de unidades se tiene:

$$[L_e] = \frac{\text{Watts}}{\text{m}^2 \cdot \text{Srad}}$$

## UNIDADES FOTOMÉTRICAS; NOTACIÓN Y DEFINICIONES

Los parámetros psicofísicos o fotométricos se denotan con el subíndice  $v$  de visión y los más importantes se definen a continuación.

**Flujo luminoso o potencia luminosa**  $[\Phi_v]$  también se denota como  $F_v$  y se define como la energía luminosa / unidad de tiempo, su unidad es  $[\Phi_v] = \text{lumen}$

**Emitancia luminosa**  $[M_v]$  o densidad de flujo emitido total = flujo luminoso emitido / unidad de área de una fuente de radiación. El valor de  $M_v$  puede variar con la posición sobre la superficie de la fuente, sus unidades son:  $[M_v] = \frac{\text{Lumen}}{\text{m}^2} = \text{lux}$

**Incidencia luminosa**  $[E_v]$  también conocida como la densidad de flujo luminoso = flujo luminoso incidente / unidad de área en una superficie real o imaginaria. Sus unidades son:  $[E_v] = \frac{\text{Lumen}}{\text{m}^2} = \text{lux}$

Nota: a esta cantidad también se le llama irradiancia, y los físicos usan el término intensidad, pero esto es incorrecto.

**Intensidad luminosa  $[I_v]$**  flujo radiado por una fuente entera / unidad de ángulo sólido alrededor de una dirección dada por un vector unitario  $n$ . Se debe considerar el cono de rayos haciendo un ángulo sólido  $d\Omega$  alrededor de  $n$ . Sus unidades son:

$$[I_v] = \frac{\text{Lumen}}{\text{Srad}} = \text{Candela (Cd)}$$

**Luminancia o brillantez  $[L_v]$**  es el flujo por unidad de ángulo sólido por unidad de área proyectada en la dirección del vector  $n$  emitido por una fuente de radiación, en unidades se tiene:

$$[L_v] = \frac{\text{Lumen}}{\text{m}^2 \cdot \text{Steradian}} = \text{Cd/m}^2$$

## RELACION ENTRE UNIDADES RADIOMÉTRICAS Y FOTOMÉTRICAS

Para convertir las unidades radiométricas a fotométricas se utiliza la equivalencia dada por la curva de luminosidad [17] que establece que la luz monocromática que da la máxima sensación psicológica ( $K_m$ ) en el ojo humano es la de longitud de onda  $\lambda = 555$  nm. (verde) y en ese caso si la fuente emite un flujo radiante de 1 watt, el flujo luminoso es de 685 Lúmenes, o en términos matemáticos:

$$K_m(555\text{nm}) = 1 = \frac{685 \text{ lm}}{\text{Watt}} \quad 3.10$$

La conversión para otras longitudes de onda está dada por la ecuación:

$$1 \text{ Watt } [\lambda] = K_\lambda 685 \text{ lm} \quad 3.11$$

Donde el factor  $K_\lambda$  es un número menor que uno y depende de la longitud de onda de la radiación y cuyo valor está dado por la curva estándar de la luminosidad.

Así por ejemplo, para la radiación emitida por el centro luminiscente  $\text{Mn}^{+2}$  ( $\lambda=590\text{nm}$ ), el factor es aproximadamente 0.75 por lo que la conversión en este caso es [17]:

$$1 \text{ Watt } [590\text{nm}] = 516 \text{ lm}$$



## LEY DE LAMBERT

Una relación muy importante en radiometría y fotometría es la ley de Lambert que se deduce para una fuente de luz Lambertiana, la cual a su vez se define como aquella que emite de manera similar a un pequeño hoyo en una cavidad donde la luz se comporta de manera aleatoria [17].

Esta ley relaciona la luminancia  $L$  de una fuente de luz Lambertiana de área  $A_s$ , con el flujo radiante  $\Phi$  que recibe un detector de área  $A_{det}$  que se encuentra a una distancia  $r$ . La relación matemática que expresa la ley de Lambert en el caso en que las superficies del detector y la fuente estén exactamente una frente a la otra es:

$$\Phi = L \frac{A_{det} A_s}{r^2} \quad 3.12$$

O en términos de la incidencia radiante o luminosa:

$$E = \frac{\Phi}{A_{det}} \quad 3.13$$

Efectuando una sustitución de la ecuación 3.12 en la ecuación 3.13:

$$E = L \frac{A_s}{r^2} \quad 3.14$$

## EFICIENCIA LUMINOSA

La eficiencia luminosa para una estructura electroluminiscente se puede conocer midiendo la densidad de potencia luminosa y la densidad de potencia eléctrica suministrada a partir de la definición siguiente:

$$\text{Eficiencia Luminosa } (\eta) = \frac{\text{densidad de potencia de luz emitida}}{\text{densidad de potencia eléctrica suministrada}} = \frac{M_v}{p_{in}}$$

Donde  $p_{in}$  está dada por las ecuaciones (3.6) o (3.9)

Considerando que la estructura  $EL$  es una fuente de luz Lambertiana extendida, se demuestra que  $M_v = \pi L_v$ , de manera que considerando las unidades fotométricas previamente definidas, la eficiencia  $\eta$ , en  $\text{lm/W}$ , se puede expresar finalmente como [18]:

$$\eta[\text{lm/W}] = \frac{\pi L[\text{cd/m}^2]}{p_{in}[\text{W/cm}^2]} \times 10^{-4} \quad 3.15$$

Tanto la luminancia como la potencia eléctrica consumida en una estructura *EL* dependen de la intensidad, de la frecuencia y de la forma de la onda del voltaje de operación, por lo cual es necesario indicar los valores de estos parámetros para calcular la eficiencia. La figura 3.13 muestra esquemáticamente un ejemplo de las características de la forma de la onda de corriente *I* y la forma de la onda de la emisión electroluminiscente *L* bajo condiciones de conducción de una onda de voltaje triangular *V*. Debajo del voltaje umbral  $V_{th}$  solamente fluye una corriente de desplazamiento constante y no hay emisión *EL* (Fig. 3.13 a). Por otro lado arriba de  $V_{th}$  una corriente adicional fluye en el periodo de tiempo cuando el voltaje es mayor a  $V_{th}$ . Esta corriente adicional corresponde a la corriente en fase que fluye a través de la capa fosforescente causando la emisión *EL* como se indica en la forma de onda *L* (Fig. 3.13 b). El tiempo de ascenso y decaimiento de *L* para un dispositivo *EL* de ZnS:Mn es del orden de varios  $\mu s$  y varios ms respectivamente. Como se muestra en la figura 3.13b hay dos emisiones *EL* por cada ciclo. Por lo tanto la luminancia es proporcional a la frecuencia de operación. Generalmente se usa una onda senoidal o pulsos de polaridad alterna con frecuencias que van desde 50 Hz hasta 10 kHz.

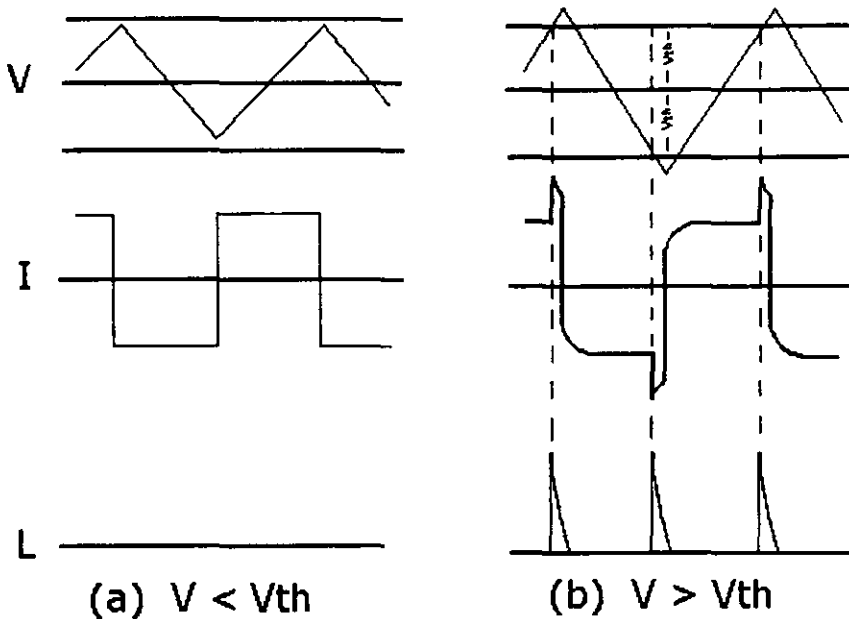


Figura 3.13 <sup>17</sup>

Debido a la dependencia antes mencionada si se grafican la brillantez o luminancia y la eficiencia de una estructura *EL* como función del voltaje pico aplicado se obtienen curvas como las mostradas en la figura 3.14, las cuales son típicas de estructuras electroluminiscentes tipo MISIM fabricadas con técnicas de preparación convencionales empleando ZnS:Mn como capa activa.

<sup>17</sup> Encyclopedia of applied physics, Vol. 5 Electroluminescence, pag 303

Como se observa en la misma figura, la luminancia y la eficiencia se incrementan abruptamente a partir de un voltaje umbral  $V_{th}$  el cual se define como el voltaje correspondiente a una luminancia de  $1 \text{ cd/m}^2$ . El agudo incremento en la luminancia es debido a la inyección túnel de electrones desde los estados de atrapamiento en las interfaces fosforescente / aislante. Por otro lado, la eficiencia luminosa  $\eta$  se incrementa justo encima de  $V_{th}$  y tiene un máximo en la región de voltaje donde toma lugar un incremento grande en la luminancia. La eficiencia máxima se alcanza entre 20 y 30 volts arriba de  $V_{th}$ , mientras que la luminancia en este mismo rango de voltajes alcanza magnitudes del orden de miles de candelas/m<sup>2</sup>. Arriba de esta región de voltaje, la eficiencia  $\eta$  decrece lentamente mientras la luminancia  $L$  comienza a saturarse.

Con el fin de comparar la brillantez entre diversas estructuras se define  $L_{30}$  como la luminancia a 30 volts arriba de  $V_{th}$ . Este valor es también importante porque es el que se usa en condiciones de operación prácticas. La figura 3.14 muestra que tanto el voltaje umbral como el voltaje necesario para obtener  $L_{30}$  van de 150 a 200 V (pico a pico), lo cual constituye una de las principales limitantes para la aplicación de las estructuras EL.

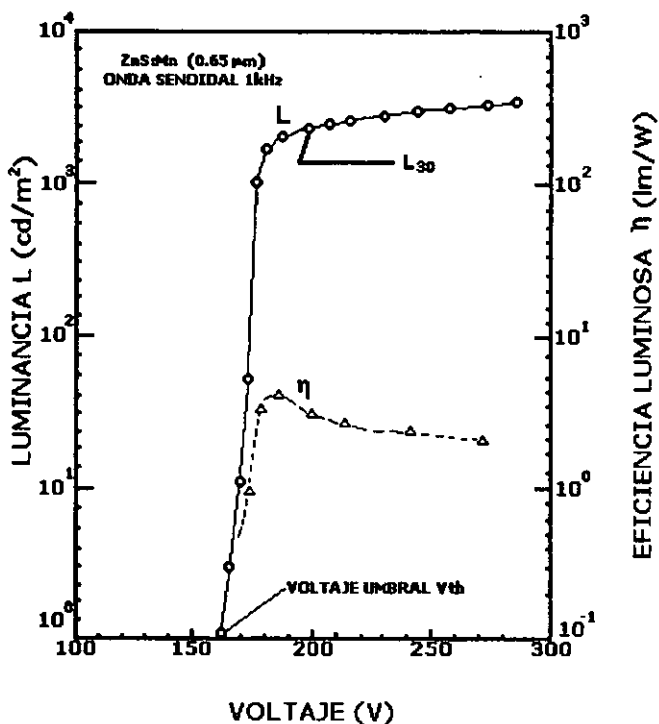


Figura 3.14 <sup>18</sup>

<sup>18</sup> Encyclopedia of applied physics, Vol. 5 Electroluminescence, pag 304

El elevado voltaje umbral está relacionado con el mecanismo de conducción en el ZnS basado en un gran campo ( $\approx 10^6$  V/cm). Debido a que la luminancia es aproximadamente proporcional a la carga transferida dentro de la capa fosforescente, para mejorar la luminancia es necesario un incremento en la carga transferida. Además, la probabilidad de excitación de centros luminiscentes por electrones calientes debe ser mejorada, donde la probabilidad de excitación es función de la energía que reciben los electrones calientes del campo eléctrico, es decir, una función del producto del campo eléctrico y la trayectoria libre media.

En relación con los valores típicos de luminancia y eficiencia en estructuras de ZnS:Mn, con doble capa aislante mostrados en la figura 3.14, se debe señalar que éstos no toman en cuenta la luz que queda atrapada por efecto de reflexión total interna en las películas delgadas aislantes y en el sustrato. La dispersión en películas delgadas también afecta la salida de luz, como se muestra en la figura 3.15 una capa fosforescente de ZnS:Mn con un índice de refracción  $n$  de 2.3 se encuentra entre dos capas aislantes con valores de índice de refracción más pequeños tales como el  $Y_2O_3$  ( $n=1.9$ ),  $Al_2O_3$  ( $n=1.63$ ),  $Si_3N_4$  ( $n=2.0$ ) o  $SiO_2$  ( $n=1.46$ ). Además, el índice de refracción del vidrio es 1.53, mayor que el del aire, 1.0. Por lo tanto una gran parte de la emisión proveniente de la capa fosforescente no pasa a través del sustrato hacia el aire, sino que se queda atrapada dentro del dispositivo EL. Varias estimaciones indican que sólo el 10% de la luz generada sale por la superficie frontal transparente.

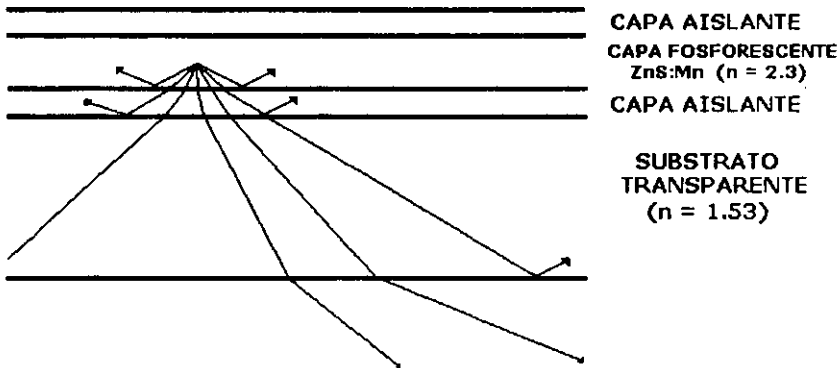


Figura 3.15

Por otro lado, cuando se mira por la orilla de uno de estos dispositivos electroluminiscentes se puede observar una emisión de luz muy brillante. Esta emisión lateral ha sido propuesta para ser aplicada en otros campos como el de las impresoras electrofotográficas.

## PARÁMETROS TÍPICOS DE ESTRUCTURAS EL

Para concluir esta sección se muestra la tabla IV con algunas cantidades típicas asociadas con la operación de estructuras electroluminiscentes de corriente alterna (a.c.) tipo MISIM basadas en Zn:Mn.

PARÁMETRO	RANGO DE VALORES
Frecuencia	100 - 10000 Hz
Voltaje umbral de la estructura	100 - 200 V
Campo eléctrico pico en el ZnS	$1 - 2 \times 10^6$ V/cm
Luminancia o Brillantez	$1 - 3.4 \times 10^2$ cd/m <sup>2</sup> a 100 Hz $1 - 3.4 \times 10^3$ cd/m <sup>2</sup> a 10 kHz
Eficiencia	1 - 4 lm /W (*)

Tabla IV <sup>19</sup>

(\*) Si se incluye la luz emitida desde las orillas del sustrato la eficiencia puede llegar a alcanzar los 10 lm /W

<sup>19</sup> Modeling A.C. thin-film electroluminescent devices, D. H. Smith Journal of luminescence 23, 1981, p. 215

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**DATOS Y GRÁFICAS**

**TABLA DE RESULTADOS**

**CONCLUSIONES**

---

## CAPITULO IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como se planteó en la introducción, el objetivo de esta tesis es estudiar estructuras electroluminiscentes elaboradas con la técnica de rocío pirolítico y caracterizarlas para proponerlas como una alternativa viable y económica en la elaboración de dispositivos electroluminiscentes. Como punto de partida la intención es corroborar en la práctica todo lo expuesto teóricamente hasta el momento, para lo cual se utilizaron algunas de las estructuras electroluminiscentes elaboradas en el Instituto de Investigación de Materiales (IIM) de la UNAM por el Dr. Armando Ortiz Rebollo empleando la técnica de rocío pirolítico [19].

### PREPARACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS EL

En la figura 4.1 se muestra la fotografía del bloque de vidrio con las estructuras electroluminiscentes que se estudiaron, las cuales están compuestas de una capa activa hecha de sulfuro de zinc impurificada con manganeso ( $ZnS:Mn$ ) y dos capas aislantes de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) en una configuración tipo MISIM.



Figura 4.1

Para depositar las películas de óxido de aluminio, la solución de partida se preparó con 0.05 Mol de Acetilacetato de aluminio (AlAc) diluido en un litro de una mezcla formada por 50% de metanol, 50% de agua deionizada y 3 ml de ácido acético. La primera capa de óxido de aluminio, fue depositada sobre el sustrato de vidrio cubierto con una capa de contacto conductor transparente (ITO) a una temperatura de 480 grados centígrados. A continuación fue preparada la capa activa de ZnS:Mn usando una solución de 0.05 Mol de acetato de zinc y N,N-Dimetiltiurea en una mezcla de tres partes de alcohol isopropílico y una parte de agua deionizada. Esta solución fue impurificada agregando  $MnCl_2$  (cloruro de manganeso) en una concentración del 5% atómico [19].

Las condiciones de depósito para esta capa fueron: temperatura del sustrato 450 grados centígrados, tasa de flujo de aire 10 litros/min, tasa de flujo de solución de 10  $cm^3$ /min. Después de esto se depositó la segunda capa de óxido de aluminio y finalmente se evaporaron los electrodos de aluminio [19].

La estructura cristalina de la capa activa depositada sobre el sustrato de vidrio se determinó por difracción de rayos X y resultó ser del tipo wurcita (hexagonal) sin ninguna orientación preferencial. El análisis de la composición de las muestras indicó que las películas son estequiométricas y que la concentración del manganeso es de 0.38% atómico [19]. El ancho de la brecha prohibida de la capa de óxido de aluminio es mayor a 6.2 eV, su resistividad eléctrica es del orden de  $10^4$  ohms para campos eléctricos mayores a 2 MV/cm y el rompimiento eléctrico se presenta para campos eléctricos mayores a 4.5 MV/cm. [20]

## ESPESOR Y DIÁMETRO DE LAS ESTRUCTURAS MISIM

Para obtener el espesor y el diámetro de las estructuras empleadas se utilizó un perfilómetro marca Sloan Dektak, modelo IIA. En las gráficas A y B de la figura 4.2 se muestran los perfiles obtenidos con el instrumento a partir de los cuales se determinaron los parámetros mencionados.

El perfil mostrado en la figura 4.2 A se obtuvo haciendo un barrido con la aguja del perfilómetro a través del diámetro de uno de los electrodos. El diámetro  $d$  promedio es la distancia entre las posiciones del cursor R y M, es decir:

$$d = 3876\mu m - 727\mu m = 3149\mu m \approx 0.315\text{cm}.$$

Por lo tanto el área  $A$  de la estructura electroluminiscente caracterizada es:

$$A = \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 = (3.141592)(0.315/2)^2 = 0.078\text{ cm}^2$$



El espesor de las dos capas aislantes y la capa activa es simplemente la altura promedio del escalón mostrada en la figura 4.2 B y resulta ser 6000 Å.

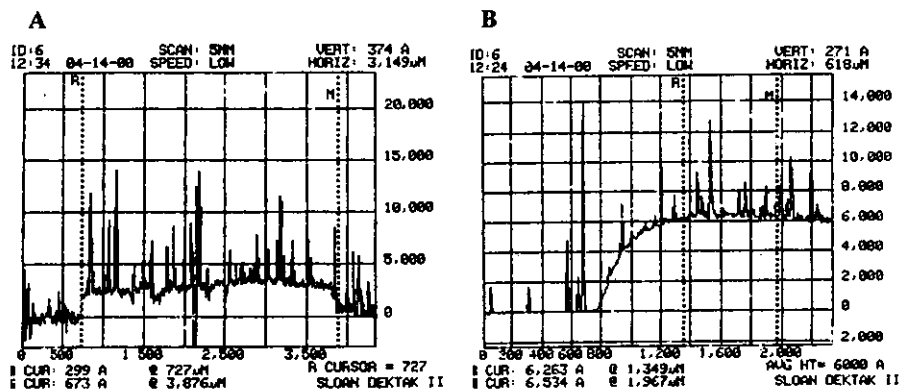


Figura 4.2

## CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Dentro de la caracterización óptica, la medición más importante es la luminancia o también llamada brillantez de la estructura electroluminiscente ya que se requiere conocer este parámetro para calcular la eficiencia externa.

Para realizar la medición de la brillantez se colocó la fuente de emisión de luz (estructura *EL*) frente al detector, que en este caso se trató de un radiómetro fotómetro multiprueba, marca EG&G, modelo 550-1, con el filtro fotométrico como único aditamento y con el switch detector de luz en la posición 4 para tomar la medición directamente en Luxes [21].

En la figura 4.3 se aprecia el equipo de caracterización óptica y el arreglo experimental. La estructura electroluminiscente no se aprecia en la figura porque se encuentra encerrada entre el detector y el soporte.

La distancia real entre el detector y la estructura electroluminiscente fue de  $r = 5.69$  cm, ya que la distancia de la ventana del detector al filtro es de 1.2 cm, el largo del filtro fotométrico es 1.91 cm, la distancia el filtro al porta estructuras es de 2.28 cm y el espesor del porta estructuras es de 3 mm. Es importante señalar que la distancia entre el detector y la estructura es mayor a diez veces la máxima dimensión de la fuente de luz ya que el diámetro de la estructura electroluminiscente es de 0.315 cm.

De esta manera, según las recomendaciones del fabricante, la relación de la ley inversa del cuadrado de las distancias (ley de Lambert) se satisface y se puede obtener una lectura directamente en luxes ( $1 \text{ lux} = 1 \text{ lumen/m}^2$ ), que son las unidades de la incidencia radiante ( $E_v$ ).

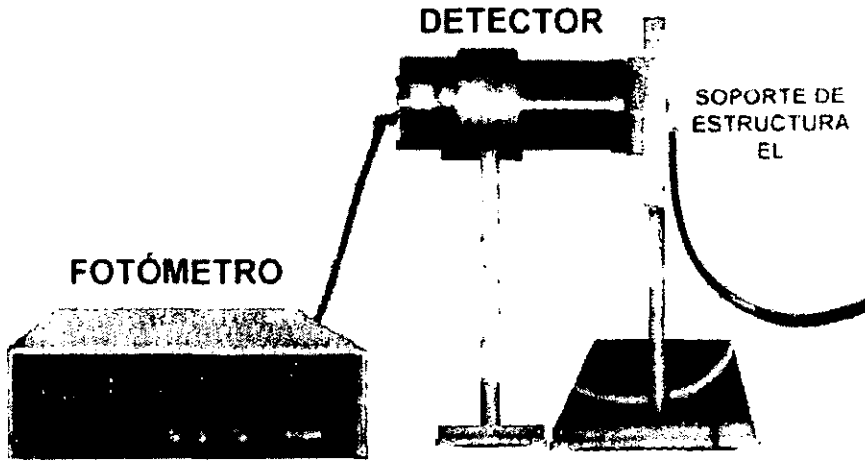


Figura 4.3

La luminancia  $L$  se calcula a partir de la ley de Lambert [17] dada en la ec. (3.14) y queda expresada como:

$$L_v \left[ \frac{\text{cd}}{\text{Sr} \cdot \text{m}^2} \right] = \frac{E_v [\text{Lux}] \times r^2 [\text{m}^2]}{A [\text{m}^2]} \quad 4.1$$

Donde  $A = 0.078 \text{ cm}^2$ ,  $r = 5.69 \text{ cm}$  y se ha utilizado el hecho de que 1 candela [Cd] es igual a un lumen por estereorradián [ $\text{lm/Sr}$ ].

Sustituyendo los valores constantes la ecuación queda:

$$L_v [\text{cd/Sr m}^2] = 415.08 \times E_v [\text{lux}] \quad 4.2$$

Para determinar la luminancia en función del voltaje aplicado a la estructura se utilizó esta ecuación 4.2 y se procedió de la manera siguiente: sin aplicar voltaje a la estructura y con el laboratorio totalmente oscuro se procedió a calibrar el instrumento de medición y a partir de entonces se incrementó poco a poco el voltaje en la estructura mientras se registraba la lectura de la incidencia luminosa  $E_v$  en el fotómetro.

## CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Para la caracterización eléctrica de la estructura electroluminiscente se utilizó el circuito Sawyer-Tower descrito en el capítulo III. Recordando brevemente, este circuito utiliza un capacitor llamado sensor cuyo valor debe ser alrededor de 100 veces la capacitancia de la estructura *EL* conectada en serie con ésta. Para determinar la carga transferida a la estructura *EL*, la caída de voltaje en el capacitor sensor se introduce en el eje vertical de un osciloscopio mientras que en el eje horizontal se introduce el voltaje total aplicado (que debe ser alterno). Con esto se obtiene el diagrama característico Q-V a partir del cual se determinan los parámetros más importantes que caracterizan a la estructura *EL*.

El trabajo experimental se llevó a cabo en el laboratorio de caracterización del HM de la UNAM en Ciudad Universitaria. El equipo y material empleados para armar el circuito de caracterización fue el siguiente: para observar y analizar la gráfica Q-V se utilizó un osciloscopio analógico marca HP, modelo 1741A; para proporcionar el alto voltaje alterno se utilizó un generador de funciones marca Wavetek, modelo 182A en conjunción con un transformador elevador de voltaje; como capacitor sensor se conectaron en paralelo varios capacitores de poliéster metalizado hasta obtener una capacitancia equivalente a  $1\mu\text{F}$  medido con un equipo RCL (medidor de resistencia, inductancia y capacitancia) marca Gen Rad, modelo 1657; y como soporte de la muestra se empleó un porta estructuras con aguja de tungsteno recubierta con oro.

El circuito final quedó como se muestra a continuación en la figura 4.4.

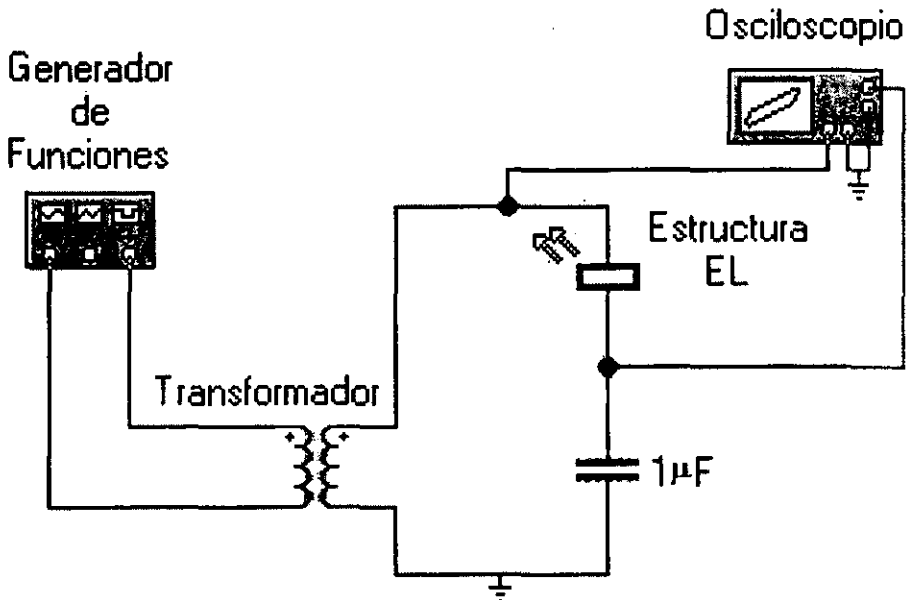


Figura 4.4

En la figura 4.5 se puede observar una fotografía del circuito una vez armado y funcionando.

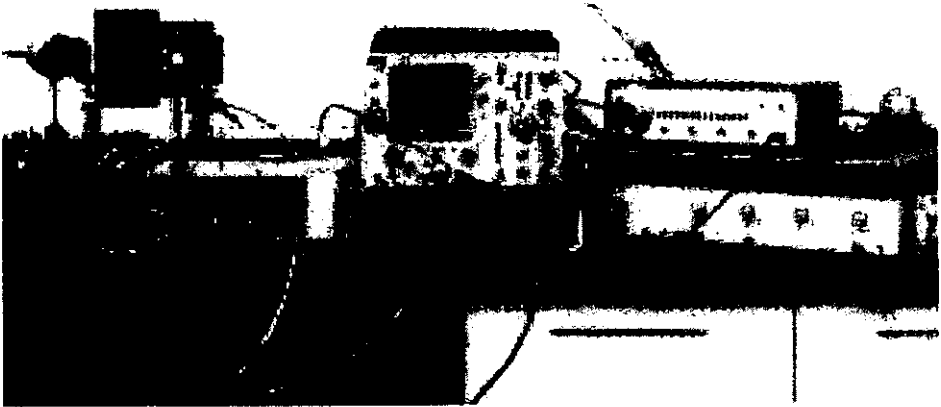


Figura 4.5

En el lado izquierdo se puede apreciar la estructura electroluminiscente montada en el soporte y emitiendo luz, en el centro se ve el transformador elevador de voltaje (cilindro blanco) junto con el osciloscopio con la gráfica Q-V en su pantalla y del lado derecho se localiza el generador de señales.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### ANÁLISIS DE LOS DIAGRAMAS Q-V

En la figura 4.6 se muestra una fotografía de la gráfica Q-V que se obtiene cuando el voltaje aplicado a la estructura electroluminiscente es muy próximo al voltaje umbral y todavía no hay emisión de luz. Se observa que la gráfica obtenida coincide con el modelo teórico, es decir, el área encerrada en esta curva es prácticamente cero.

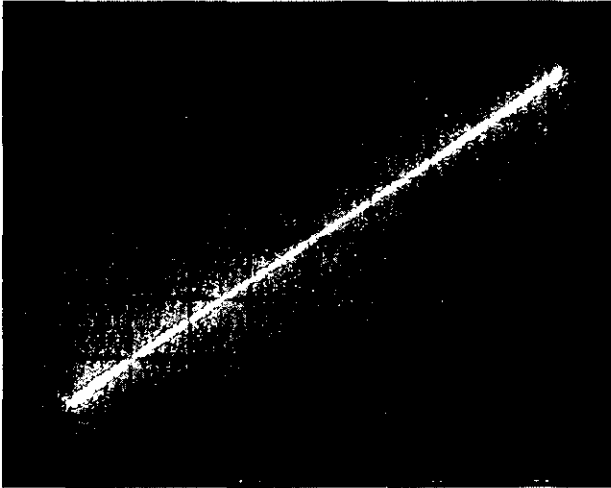


Figura 4.6

La fotografía anterior se tomó justo antes de que la estructura empezara a emitir luz, con el eje Y en la escala de 0.05 V/div y el eje X en la escala de 20 V/div, ambos semidescalibrados. Tomando en cuenta la descalibración, cada cuadro en el eje X equivale a 25 V y cada cuadro en el eje Y equivale a 0.035 V

El objeto de descalibrar los ejes fue que la gráfica ocupara la mayor parte de la pantalla del osciloscopio para facilitar las mediciones y reducir el rango de error. El eje X corresponde al voltaje total aplicado al circuito (25 volts/div), la lectura que se tiene en el eje Y en realidad corresponde a la caída de voltaje que se tiene en el capacitor sensor  $C_s$  (0.035 volts/div). Para obtener la gráfica Q-V se requiere convertir la escala de voltaje del eje Y a valores de carga mediante la relación  $Q = C_s V_y$ , donde  $C_s$  es igual a 1  $\mu\text{F}$ . Después de efectuar esta conversión se obtiene que cada cuadro en el eje Y equivale a  $3.5 \times 10^{-8} \text{ C}$ .

La señal de conducción fue una onda senoidal (por simplicidad) con una frecuencia de 7.32 kHz medidos con el osciloscopio. La relación lineal Q-V mostrada en la figura 4.6 corrobora el hecho de que cuando a la estructura electroluminiscente se le aplican voltajes debajo del umbral se comporta como un capacitor formado por las capas aislantes y la capa activa conectadas en serie.

Cuando el voltaje se incrementó por arriba del umbral, el osciloscopio mostró la gráfica que se aprecia en la figura 4.7.

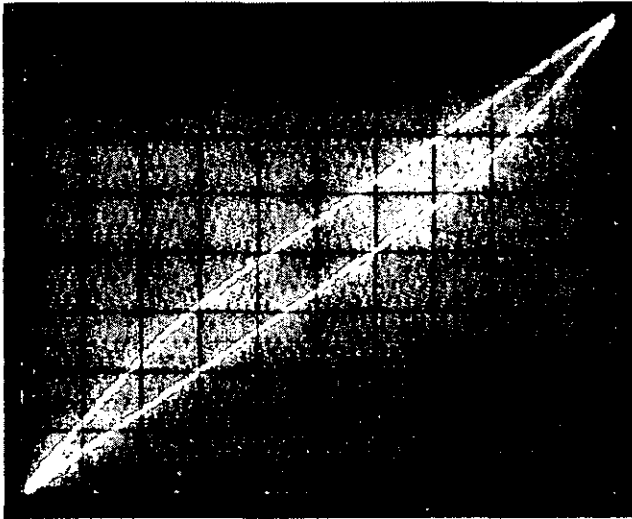


Figura 4.7

Esta fotografía se tomó bajo las mismas condiciones que la anterior (figura 4.6) por lo que las escalas son las mismas: eje Y =  $3.5 \times 10^{-8}$  C, eje X = 25 V

En la gráfica se aprecia el paralelogramo esperado, trazado por dos pares de rectas paralelas de distintas pendientes y se observa el cambio brusco de una pendiente a otra.

### CAPACITANCIA DE LAS CAPAS A PARTIR DEL DIAGRAMA Q-V

De acuerdo al modelo, la pendiente de las líneas más largas en la curva Q-V de la figura 4.7 es igual a la pendiente de la recta en la figura 4.6 y proporciona la capacitancia de toda la estructura electroluminiscente  $C_T$ . La pendiente de las líneas más cortas es igual a la capacitancia  $C_A$  de las capas aislantes exclusivamente ya que arriba del voltaje umbral la capa activa comienza a conducir corriente y su capacitancia  $C_E$  es prácticamente nula.

De acuerdo a lo anterior y a la figura 4.6 la capacitancia total de la estructura electroluminiscente resulta ser:

$$C_T = dQ/dV = \frac{2.7 \text{ cuadros} \times 3.5 \times 10^{-8} \text{ C/cuadro}}{4.1 \text{ cuadros} \times 25 \text{ volts/cuadro}} = 0.92 \times 10^{-9} \text{ F}$$

$$C_T \approx 0.92 \text{ nF}$$

Calculando la pendiente de las rectas más cortas a partir de la figura 4.7, por un procedimiento análogo al anterior, usando como apoyo el cuadrículado de la pantalla del osciloscopio, se tomaron los puntos (4, 3.7) y (3, 2.6), el valor de la capacitancia de las capas aislantes resulta ser:

$$C_A = \frac{Q_2 - Q_1}{V_2 - V_1} = \frac{(3.7 - 2.6)\text{cuadros} \times 3.5 \times 10^{-8} \text{ C/cuadro}}{(4 - 3)\text{cuadros} \times 25 \text{ V/cuadro}} = 1.54 \times 10^{-9} \text{ F}$$

$$C_A = 1.54 \text{ nF}$$

La distribución de las capas que conforman la estructura electroluminiscente es equivalente a un arreglo de capacitores en serie por lo que la relación entre las capacitancias de las capas es la siguiente:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_F} \quad 4.3$$

A partir de esta expresión es posible conocer la capacitancia de la capa activa, sustituyendo valores se obtiene:

$$C_F = \left( \frac{1}{C_T} - \frac{1}{C_A} \right)^{-1} = 2.28 \text{ nF}$$

## CAPACITANCIA DE LA ESTRUCTURA EL POR OTROS MÉTODOS

Para saber el grado de certidumbre de los valores recién calculados por esta técnica se procedió a calcular la capacitancia total de la estructura mediante otros dos métodos.

El primer método fue medir la capacitancia de manera directa con un puente de impedancias (equipo RLC) aplicando una frecuencia de 1 kHz. (esta es la frecuencia máxima que proporcionaba el instrumento). El tamaño de la estructura dificultó la medición, sin embargo, después de una paciente observación se logró estimar una la lectura promedio de:

$$C_{T, \text{RLC}} = 1 \text{ nF.}$$

El hecho de que este valor sea mayor en un 8% que el calculado a partir del diagrama Q-V es explicable ya que al emplear una frecuencia menor la respuesta dieléctrica de los materiales es mayor.

El segundo método elegido fue calcular la capacitancia total de la estructura electroluminiscente considerándola como un arreglo en serie de condensadores de placas paralelas. Para este caso la ecuación que define la capacitancia en términos geométricos de las placas es la siguiente[22].

$$C = \frac{A}{\frac{a}{\epsilon_1} + \frac{b}{\epsilon_2}} \quad 4.4$$

Donde  $A$  es el área de la estructura ( $0.078 \text{ cm}^2$ ),  $a$  y  $b$  son los espesores de las capas en cuestión y  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  son sus respectivas constantes dieléctricas absolutas. Para obtener las constantes dieléctricas absolutas debemos multiplicar las relativas por la constante dieléctrica del vacío  $\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ . Las constantes dieléctricas relativas que se tomaron fueron:

Oxido de aluminio = 8.0 [14]

Sulfuro de Zinc = 5.2 [4]

Aunque no se midieron directamente los espesores de cada capa, conociendo el espesor total ( $6000 \text{ \AA}$ ), las tasas y tiempos de depósito de cada capa se estimó que el espesor de cada película aislante es de  $1500 \text{ \AA}$  y el espesor de la película de ZnS:Mn es de  $3000 \text{ \AA}$ . De este modo si se supone que la capa fosforescente tiene una constante dieléctrica de  $4.6 \times 10^{-11} \text{ F/m}$  y que la constante dieléctrica del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es  $7.08 \times 10^{-11} \text{ F/m}$ , al sustituir estos valores en la ecuación (12) se llega al siguiente resultado:

$$C = \frac{0.0779 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{\frac{3000 \times 10^{-10} \text{ m}}{4.6 \times 10^{-11} \text{ F/m}} + \frac{3000 \times 10^{-10} \text{ m}}{7.08 \times 10^{-11} \text{ F/m}}} = 0.724 \times 10^{-9} \text{ F} = 0.724 \text{ nF}$$

Este dato se debe considerar como una aproximación a la capacitancia cuasiestática de la estructura dado que no se conoce con exactitud el espesor real de cada una de las capas. Por otro lado, para calcular la constante dieléctrica de la capa fosforescente no se tomó en cuenta al manganeso (aunque la concentración es muy baja, aproximadamente 0.38%). Dada la técnica de elaboración de las películas delgadas involucradas, no se puede asegurar que son totalmente puras, y en consecuencia los valores de sus constantes dieléctricas seguramente son distintos a las utilizadas.

El objetivo de este cálculo era tener otro punto de referencia para valorar los resultados obtenidos a partir del modelo descrito y aplicado a los valores estimados de la gráfica Q-V del osciloscopio. El valor de la capacitancia cuasiestática estimada es suficientemente cercano a los valores experimentales, de manera que se puede confiar en el procedimiento y en el circuito empleado para la caracterización eléctrica.



## POTENCIA ELÉCTRICA CONSUMIDA

Como se vio en el capítulo III, el diagrama Q-V obtenido en el osciloscopio (Fig. 4.7) provee una representación gráfica de la operación del dispositivo y da las herramientas cualitativas y cuantitativas para el estudio de las estructuras electroluminiscentes. Específicamente, la potencia que consume la estructura se puede determinar mediante el cálculo del área encerrada por esta gráfica.

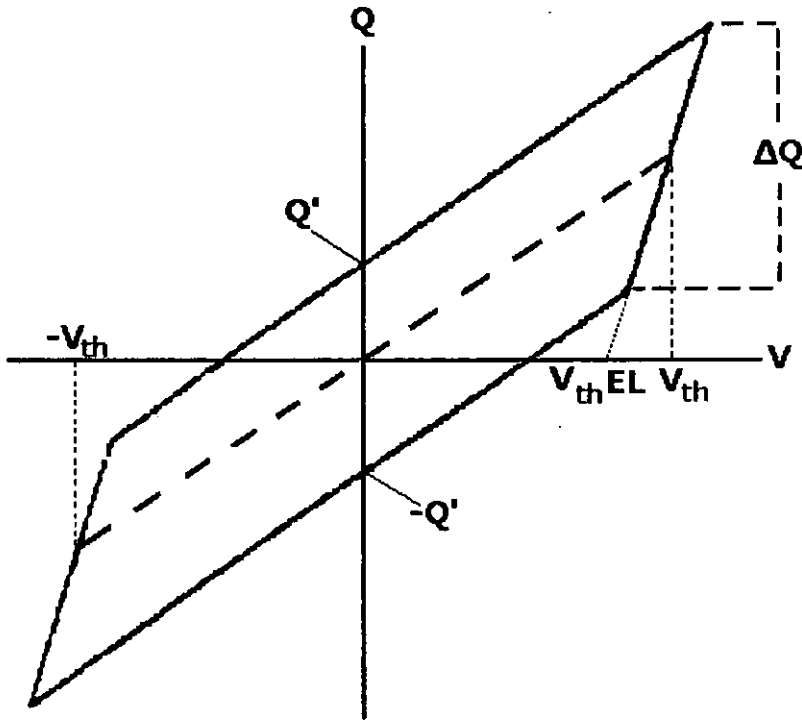


Figura 4.8

Las cantidades físicas involucradas para la determinación de la potencia y la caracterización completa de la estructura *EL* son:  $V_{th}$  el voltaje umbral de todo el dispositivo,  $V_{th,EL}$  el voltaje umbral de la capa fosforescente,  $\Delta Q$  la carga transferida a ésta y  $Q'$  la carga remanente en la estructura cuando el voltaje aplicado  $V$  es cero (el intervalo  $-Q'$  a  $Q'$  se denota por  $\Delta Q'$  y recibe el nombre de diferencia de carga), en la figura 4.8 se muestran gráficamente dichos parámetros y a continuación se describe el cálculo de los valores de cada uno de ellos.

## Voltaje umbral ( $V_{th}$ )

El voltaje umbral  $V_{th}$  es determinado a partir de la intersección de dos líneas rectas, la línea recta que se obtiene debajo del voltaje umbral Fig. 4.6 y la línea recta más corta y de mayor pendiente en el paralelogramo de la Fig. 4.7. En la figura 4.9 aparecen superpuestas ambas gráficas para apreciar el punto de intersección.

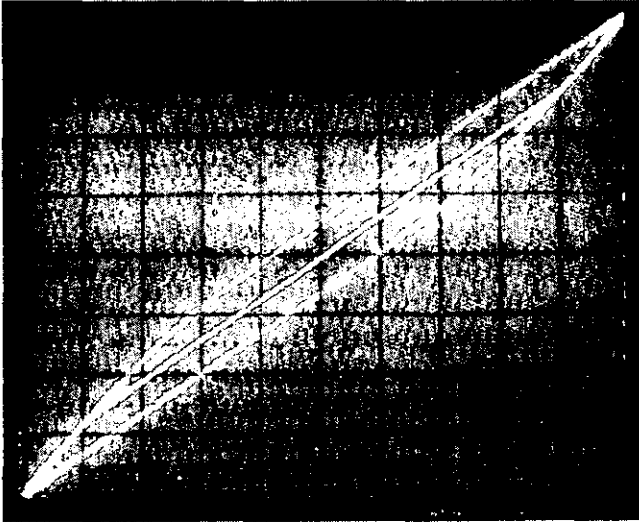


Figura 4.9

De acuerdo a esta figura, la componente X del punto de intersección ocupa 4 cuadros, a su vez cada cuadro equivale a 25 volts por lo tanto el voltaje umbral resulta ser:

$$V_{th} = 4 \text{ div} \times 25 \text{ volts/div}$$
$$V_{th} = 100 \text{ volts}$$

La incertidumbre absoluta en este valor básicamente corresponde a la mínima escala (m.c.) que ofrece el instrumento de medición, es decir 0.1 de cuadro que convertido a volts resulta ser:

$$\text{Incertidumbre absoluta} = 0.1 \text{ div} \times 25 \text{ volts/div}$$
$$\text{Incertidumbre absoluta} = 2.5 \text{ volts}$$
$$\text{Incertidumbre relativa} = 2.5 \%$$

De lo anterior el voltaje umbral puede ser expresado como  $= 100 \pm 2.5 \text{ volts}$ .

Cabe recordar que el valor estimado del voltaje umbral nos señala el voltaje a partir del cual comienza a existir emisión de luz. Como se vio en el capítulo anterior, el voltaje umbral por definición es el que corresponde a una luminancia de  $1 \text{ cd/m}^2$ .

Por lo tanto, para obtener el valor del voltaje umbral a partir de esta definición el procedimiento es el siguiente: se coloca el fotómetro enfrente de la estructura electroluminiscente y se incrementa el voltaje en el circuito hasta obtener una luminancia de  $1 \text{ cd/m}^2$ , en ese momento se mide la caída de potencial en la estructura obteniéndose así el valor requerido (esto se verá más adelante). Es predecible que los dos valores de voltaje umbral que se obtengan sean muy próximos e idealmente deberían ser iguales.

### Diferencia de carga ( $\Delta Q'$ )

Bajo el análisis del circuito Sawyer-Tower, el valor de  $\Delta Q'$  puede ser calculado a partir de la gráfica Q-V midiendo la anchura del paralelogramo en la dirección vertical (ver figura 4.8), como era de esperarse, se observó durante el experimento que este parámetro varía en función del voltaje pico aplicado. A continuación se presenta el cálculo de éste valor para el caso de la figura 4.9:

El intervalo que ocupa la diferencia de carga sobre el eje Y en la gráfica es 1.1 cuadros y cada cuadro equivale a  $3.5 \times 10^{-8} \text{ C}$  por lo que:

$$\Delta Q' = 3.85 \times 10^{-8} \text{ C}$$

Calculando la incertidumbre en base a la mínima escala del instrumento se tiene que m.e. osciloscopio = 0.1

$$\text{Incertidumbre} = 0.1 \times 3.5 \times 10^{-8} \text{ C}$$

$$\text{Incertidumbre total} = \pm 3.5 \times 10^{-9} \text{ C.}$$

### Energía consumida por ciclo

De acuerdo al capítulo anterior la energía consumida por la estructura electroluminiscente por ciclo está dada por la fórmula  $E_{in} = \int V dQ$  la cual es justamente el área encerrada dentro de la figura Q-V, también se dedujo que el área encerrada dentro del paralelogramo se puede expresar en términos de algunos de los parámetros ya calculados:

$$\text{Área} = E_{in} = 2 \times V_{th} \times \Delta Q'$$

Sustituyendo los valores de  $V_{th}$  y  $\Delta Q'$  para el caso de la figura 4.9 se obtiene:

$$E_{in} = 2(100 \text{ V})(3.85 \times 10^{-8} \text{ C})$$

$$E_{in} = 7.7 \times 10^{-6} \text{ Joules}$$

## Potencia consumida

En este punto ya se cuenta con los datos necesarios para conocer la potencia de entrada o consumida por la estructura la cual se calcula multiplicando la energía liberada por ciclo (área encerrada por la curva Q-V) por la frecuencia del voltaje aplicado  $f$ . Esta potencia es convertida en su mayoría en luz dentro del fosforescente de ZnS:Mn.

$$P_{in} = f \times E_{in} \quad 4.5$$

Se debe señalar que experimentalmente se observó que la energía consumida por la estructura  $EL$  y la luminancia dependen de la frecuencia del voltaje aplicado. Para determinar la frecuencia óptima de operación de la estructura se varió la frecuencia en el generador y se midió la luminancia con el fotómetro. La frecuencia utilizada fue aquella para la cual se obtiene la máxima luminancia, la cual coincide con la máxima apertura del paralelogramo Q-V observada en el osciloscopio. La frecuencia óptima indicada en el generador de funciones fue de 7 kHz y no se varió durante todo el experimento. Para conocer con mayor exactitud la frecuencia empleada se inyectó la señal del generador directamente en el osciloscopio y se calculó la frecuencia exacta resultando un valor de 7.32 kHz.

Continuando con el caso de la figura 4.9, sustituyendo los datos obtenidos hasta el momento en la ec. 4.5 la potencia resulta ser:

$$P_{in} = 7.7 \times 10^{-6} \text{ J} \times 7.32 \text{ kHz}$$

$$P_{in} = 0.057 \text{ Watts.}$$

La densidad de potencia  $dP_{in}$  se obtiene dividiendo la potencia consumida por la estructura electroluminiscente entre el área de la misma. A partir del dato calculado se tendría lo siguiente:

$$\text{Densidad de potencia } (dP_{in}) = (0.057 \text{ Watts}) / (0.078 \text{ cm}^2) = 0.73 \text{ W/cm}^2$$

## Corriente consumida

Se puede hacer una estimación de la corriente consumida por la estructura  $EL$  considerando que la potencia que consume es  $P_{in} = V_{in} \times I$ . Para el caso que estamos trabajando se tiene que la corriente máxima resulta ser:

$$I = \frac{P_{in}}{V_{in}} = \frac{0.057 \text{ W}}{100 \text{ V}} = 0.57 \text{ mA}$$

## Eficiencia luminosa

Una vez calculada la densidad de potencia de entrada  $dP_{in}$  [ $W/cm^2$ ] del dispositivo electroluminiscente, para calcular la eficiencia  $\eta$  [ $lm/W$ ] se debe medir la luminancia  $L$  [ $Cd/m^2$ ] y después sustituir en la ecuación 3.15, la cual se reescribe a continuación:

$$\eta [lm/W] = \frac{\pi L [cd/m^2]}{P_{in} [W/cm^2]} \times 10^{-4}$$

Transcribiendo esta ecuación en términos de los parámetros experimentales más elementales y respetando las unidades se tiene:

$$\eta = \frac{\pi \times L \times A}{2 \times f \times V_{th} \times \Delta Q'} \times 10^{-4} \quad 4.6$$

La mayoría de los valores que aparecen en la ecuación son constantes, excepto la luminancia  $L$  y  $\Delta Q'$ . Como se vio anteriormente, estos valores varían en función del voltaje pico aplicado.

Ya que:  $\Delta Q' = \Delta Y (3.5 \times 10^{-8} C)$ , donde  $\Delta Y$  es el ancho del paralelogramo expresado en cuadros sobre el eje  $Y$ , sustituyendo todos los valores constantes se obtiene:

$$\eta = \frac{L}{\Delta Y} 4.78 \times 10^{-4} [lm/W] \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Esta fue la expresión que se utilizó para calcular la eficiencia luminosa durante el experimento, a partir de los valores medidos de  $L$  y  $\Delta Y$  en función del voltaje pico aplicado.

## Voltaje umbral del fosforescente ( $V_{th,F}$ )

De acuerdo a la figura 4.8, el voltaje umbral en el fosforescente o capa activa  $V_{th,F}$  (en este caso del  $ZnS:Mn$ ) se obtiene a partir de la gráfica  $Q-V$  y corresponde al punto en el cual, si se continúa la recta de mayor pendiente, ésta intersecta al eje del voltaje (eje  $X$ ) (Ver Fig. 4.10).

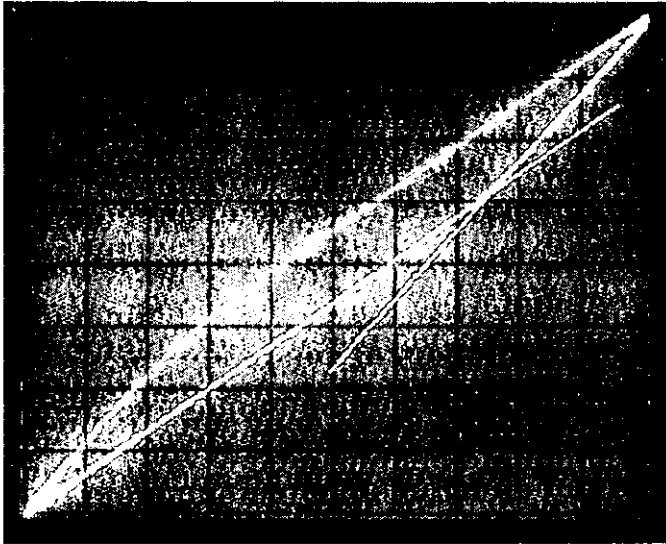


Figura 4.10

Una vez extendida la recta de mayor pendiente en el paralelogramo (en el primer cuadrante), en su intersección con el eje del voltaje se encuentra precisamente  $V_{th,F}$  el cual corresponde a 1.5 cuadros sobre el eje X, cada cuadro equivale a 25 volts, esto implica que:

$$V_{th,F} = 1.5 \text{ div} \times 25 \text{ volts/div}$$

$$V_{th,F} = 37.5 \text{ volts}$$

La incertidumbre es la misma que en el caso anterior  $\pm 2.5$  volts.

Como se vio en el capítulo anterior, los voltaje  $V_{th,F}$  y  $V_{th}$ , se relacionan por medio de la expresión 3.7:

$$V_{th,F} = \frac{V_{th} C_A}{(C_A + C_F)}$$

De manera que sustituyendo los valores de  $V_{th} = 100$  V,  $C_A = 1.54$  nF y  $C_F = 2.28$  nF resulta un valor de  $V_{th,F} = 40.3$  V, que es un valor que, considerando la incertidumbre, coincide prácticamente con el obtenido directamente a partir del diagrama Q-V (Fig.. 4.10).

El voltaje umbral en el fosforescente, es muy importante para entender físicamente los mecanismos de absorción de energía eléctrica y emisión de luz. En el modelo del campo "anclado" [12] una vez que el fosforescente empieza a emitir luz el voltaje a través de éste ya no varía aunque se aumente el voltaje total aplicado a la estructura, sino que se queda fijo "anclado" en el valor  $V_{th,F}$ .

### Carga transferida a la capa fosforescente ( $\Delta Q$ )

Otro término de gran importancia en el fenómeno electroluminiscente, necesario calcular para conocer las propiedades de las estructuras estudiada es la carga transferida a la capa activa o fosforescente  $\Delta Q$ . La carga transferida es uno más de los parámetros que dependen directamente del voltaje aplicado a la estructura electroluminiscente, a continuación se muestra cómo se puede obtener un valor aproximado para un voltaje dado.

De la figura 4.10 se estima que  $\Delta Q$  ocupa aproximadamente 2.8 cuadros a lo largo del eje Y que equivale a la proyección sobre el eje Y de cualquiera de las rectas cortas (ver figura 4.8), de acuerdo a los cálculos anteriores cada cuadro equivale a  $3.5 \times 10^{-8}$  C por lo que la carga transferida al momento de haber sido tomada la fotografía de la figura 4.10 tiene un valor de:

$$\Delta Q = 9.8 \times 10^{-8} \text{ C.}$$

Calculando la incertidumbre en base a la mínima escala del osciloscopio que es m.e. = 0.1 cuadros se tiene que:

$$\begin{aligned} \text{Incertidumbre} &= 0.1(\text{m.e.}) \times 3.5 \times 10^{-8} \text{ C} = \pm 3.5 \times 10^{-9} \text{ C} \\ \text{Incertidumbre absoluta} &= 3.57 \% \end{aligned}$$

La medición de la carga transferida a partir de la gráfica de un osciloscopio es además, difícil de determinar con buena precisión, debido a la ambigüedad que se presenta en los vértices del paralelogramo Q-V, sin embargo, es posible calcularla en forma alternativa por métodos algebraicos ya que se relaciona con la diferencia de carga  $\Delta Q'$  por medio de la ecuación 3.8:

$$\Delta Q = \frac{C_A + C_F}{C_A} \Delta Q'$$

Donde  $C_A$  es igual a 1.54 nF, es la capacitancia total de las capas aislantes y  $C_F$  es la capacitancia del fosforescente o capa activa cuyo valor fue de 2.28 nF (estos valores fueron calculados al inicio de esta sección). Sustituyendo estos valores, la expresión anterior se reduce a:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= 2.48 \Delta Q' \\ \Delta Q &= 8.68 \times 10^{-8} \Delta Y \text{ [C]} \end{aligned} \tag{4.8}$$

Sustituyendo el valor de  $\Delta Y$  para el caso considerado (1.1 cuadros):

$$\begin{aligned} \Delta Q &= 8.68 \times 10^{-8} \times 1.1 \text{ C} \\ \Delta Q &= 9.548 \times 10^{-8} \text{ C} \end{aligned}$$

Nuevamente, los valores medido y calculado coinciden si se toma en cuenta el margen de error del valor medido directamente del diagrama Q-V. Cabe aclarar que la carga  $\Delta Q$  transferida a la capa activa por ciclo está relacionada con la densidad de carga atrapada en los estados de interfaz entre la capa activa y las capas aislantes.

## DATOS Y GRÁFICAS

### CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS EL EN FUNCIÓN DEL VOLTAJE APLICADO

En este punto ya se cuenta con todas las herramientas necesarias para procesar los datos obtenidos a partir del trabajo de laboratorio que se describe a continuación. Una vez armado el circuito de caracterización electro-óptica como se describió al inicio de este capítulo, con los instrumentos calibrados, se procedió a incrementar poco a poco el voltaje y a registrar cada uno de los parámetros anteriormente mencionados.

Para determinar la eficiencia en función del voltaje se usó la ecuación 4.7, para medir la luminancia se aplicó la ecuación 4.2 en la que se sustituyó la incidencia radiante E medida directamente del fotómetro en luxes, para medir la carga transferida se utilizó la ecuación 4.8 y el ancho de la curva  $\Delta Y$ . A continuación se muestra la tabla V en la que se resumen los datos capturados y los parámetros calculados a partir de ellos en base a las ecuaciones descritas anteriormente.

DATOS					
VOLTAJE APLICADO V [volts]	INCIDENCIA RADIANTE E [luxes]	LUMINANCIA O BRILLANTEZ L [ $\text{Cd/m}^2$ ]	ANCHO DE LA CURVA $\Delta Y$ [cuadros]	CARGA TRANSFERIDA $\Delta Q$ [C]	EFICIENCIA LUMINOSA $\eta$ [ $\text{lm/m}^2$ ]
100	$2.56 \times 10^{-3}$	1.062	0.2	$1.74 \times 10^{-8}$	$2.53 \times 10^{-3}$
105.6	$8.00 \times 10^{-3}$	3.320	0.2	$1.74 \times 10^{-8}$	$7.93 \times 10^{-3}$
112.2	$2.28 \times 10^{-2}$	9.463	0.2	$1.74 \times 10^{-8}$	$2.26 \times 10^{-2}$
118.8	$9.75 \times 10^{-2}$	$4.047 \times 10^1$	0.2	$1.74 \times 10^{-8}$	$9.67 \times 10^{-2}$
125	$3.38 \times 10^{-1}$	$1.403 \times 10^2$	0.2	$1.74 \times 10^{-8}$	$3.35 \times 10^{-1}$
132	1.16	$4.815 \times 10^2$	0.2	$1.74 \times 10^{-8}$	1.15
135.3	2.26	$9.380 \times 10^2$	0.2	$1.74 \times 10^{-8}$	2.24
138.6	3.0	$1.245 \times 10^3$	0.2	$1.74 \times 10^{-8}$	2.97
145.2	4.49	$1.864 \times 10^3$	0.5	$4.34 \times 10^{-8}$	1.78
151.8	5.62	$2.333 \times 10^3$	0.9	$7.81 \times 10^{-8}$	1.24
158.4	6.28	$2.607 \times 10^3$	1.3	$1.13 \times 10^{-7}$	$9.58 \times 10^{-1}$
165	6.9	$2.864 \times 10^3$	1.6	$1.39 \times 10^{-7}$	$8.55 \times 10^{-1}$

Tabla V

Para poder efectuar un análisis más claro del funcionamiento de las estructuras electroluminiscentes, a partir del conjunto de datos anterior se graficaron los tres parámetros más importantes; la luminancia, la eficiencia y la carga transferida, en función del voltaje pico aplicado a la estructura.



Graficando en una escala logarítmica la luminancia en función del voltaje pico aplicado a la estructura electroluminiscente se obtiene la curva característica L-V mostrada en la figura 4.11.

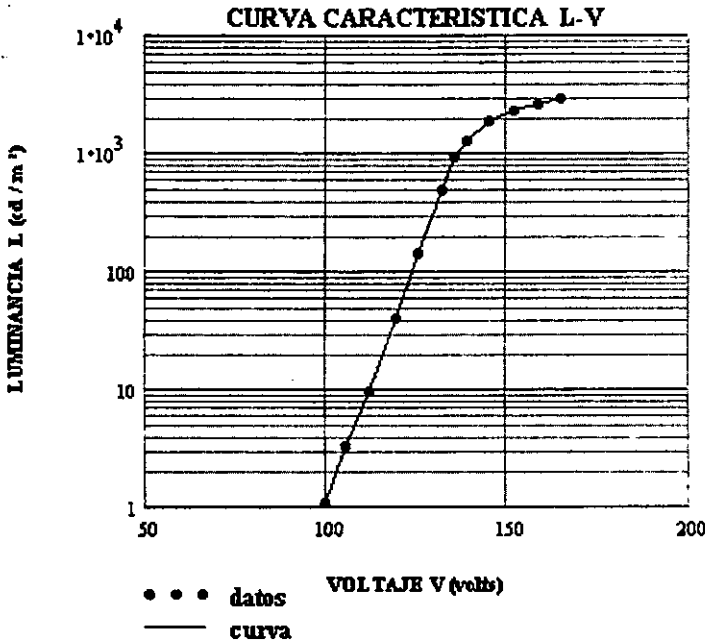


Figura 4.11

En la gráfica de la figura 4.11 se observa el comportamiento típico de este tipo de dispositivos, la luminancia se incrementa rápidamente respecto a los pequeños incrementos de voltaje hasta que se llega a un punto en el cual se satura, extrapolando se aprecia que la luminancia máxima llegará a ser del orden de  $4 \times 10^3$  cd/m<sup>2</sup>.

A partir de la gráfica 4.11 puede ser obtenido el voltaje umbral de la estructura electroluminiscente de acuerdo a la definición que se maneja internacionalmente, localizando el punto de intersección de la curva con el eje X (cuando la luminancia es de 1 cd/m<sup>2</sup>) resulta un voltaje umbral  $V_{th}$  alrededor de los 100 volts (esto también se puede constatar en el primer renglón de la tabla V) lo cual coincide satisfactoriamente con el voltaje umbral calculado a partir del paralelogramo Q-V.

Aparentemente, según la figura 4.11, la luminancia se incrementa muy rápidamente a partir del voltaje umbral, sin embargo, cuando se grafica en escala lineal, como se muestra en la figura 4.12, claramente se aprecia que el aumento inicial de la luminancia no es tan significativo sino hasta voltajes 30 volts arriba del umbral, muy cercanos a la región de saturación.

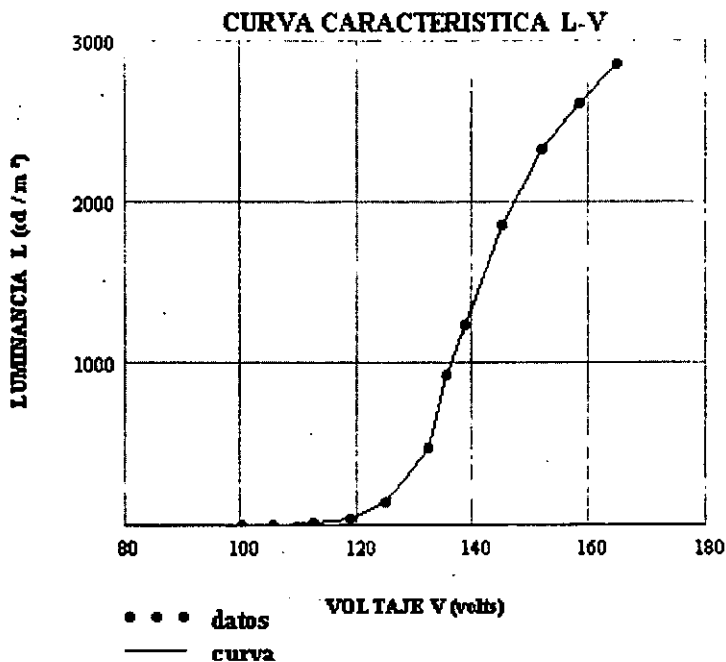


Figura 4.12

En esta gráfica la saturación no es muy elocuente, es necesario contar con un número mayor de datos, en particular, para voltajes mayores a 160 volts y lograr con ello tener una visión más amplia del comportamiento de la luminancia respecto del voltaje e inclusive poder aplicar algún método de regresión para llegar a una relación matemática, sin embargo, para voltajes mayores a 160 volts, la estructura utilizada mostraba a simple vista un brillo muy intenso y el riesgo de dañarla de forma irreversible era latente. De hecho, durante los trabajos de experimentación se trabajó con varias estructuras electroluminiscentes de distintos tamaños y ocasionalmente se dañaban durante el proceso provocando que se tuviera que repetir todo el experimento con una nueva estructura. Esta situación tiene que ver directamente con el material, la técnica de depósito empleada y el espesor de las películas aislantes utilizadas en la elaboración de la estructura electroluminiscente.

La figura 4.13 muestra la curva característica  $\eta$ -V que se obtiene al graficar en escala logarítmica la eficiencia luminosa contra el voltaje pico aplicado a la estructura. El comportamiento de la eficiencia es muy singular, una vez rebasado el umbral comienza a ascender muy rápidamente respecto al voltaje aplicado, inicialmente la curva presenta un comportamiento muy similar al de la luminancia, pero una vez que alcanza su valor máximo la curva cambia de manera brusca su pendiente y sufre un decaimiento del tipo exponencial.

Comparando esta gráfica y la de la luminancia se llega a algunos resultados interesantes: Para voltajes muy altos se obtienen luminancias muy grandes pero eficiencias muy bajas y para voltajes muy bajos se obtienen luminancias y eficiencias muy bajas, el punto óptimo de operación de este tipo de estructuras electroluminiscentes es precisamente el punto para el cual se tiene una eficiencia máxima aunque existe la flexibilidad de operar a la estructura en un amplio rango de voltajes de acuerdo a las necesidades de la aplicación deseada. Para la estructura estudiada en particular, se puede definir un rango de aproximadamente 25 volts (130v – 155v) dentro de los cuales la eficiencia se encuentra por arriba de 1 y la luminancia arriba de las 1000 cd/m<sup>2</sup>.

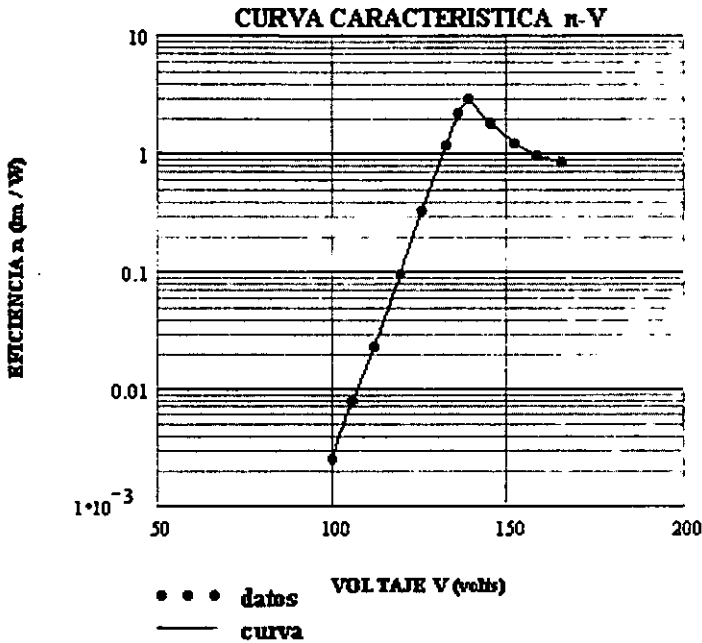


Figura 4.13

Por ultimo, graficando el voltaje pico aplicado a la estructura contra la carga transferida resulta la curva que se muestra en la figura 4.14. En esta ocasión la gráfica se presenta en una escala lineal porque su relación con otras cantidades físicas resulta más relevante.

Analizando la gráfica de la carga transferida su comportamiento puede ser estudiado en dos partes, inicialmente parece no variar o no verse alterada por el incremento en el voltaje aplicado a la estructura y después manifiesta un ascenso vertiginoso que coincide con el rápido decaimiento de la eficiencia observado en la gráfica de la figura 4.13. Obviamente su segundo comportamiento es la parte interesante a discutir.

El comportamiento de la carga transferida es muy claro, existe un voltaje (que no es el voltaje umbral) a partir del cual se dispara y mantiene una relación lineal con el voltaje aplicado, este voltaje de "disparo" se encuentra alrededor de 140 volts. Comparando esta gráfica con la de la eficiencia se aprecia una relación muy singular, mientras la eficiencia lleva un vertiginoso asenso la carga transferida se mantiene constante y justamente cuando la eficiencia llega a su punto máximo y comienza a decaer la carga transferida se incrementa directamente proporcional al voltaje aplicado. De aquí surge una conclusión, la eficiencia depende, entre otros factores, inversamente de la carga transferida, tal y como se esperaba según las consideraciones del modelo teórico estudiado.

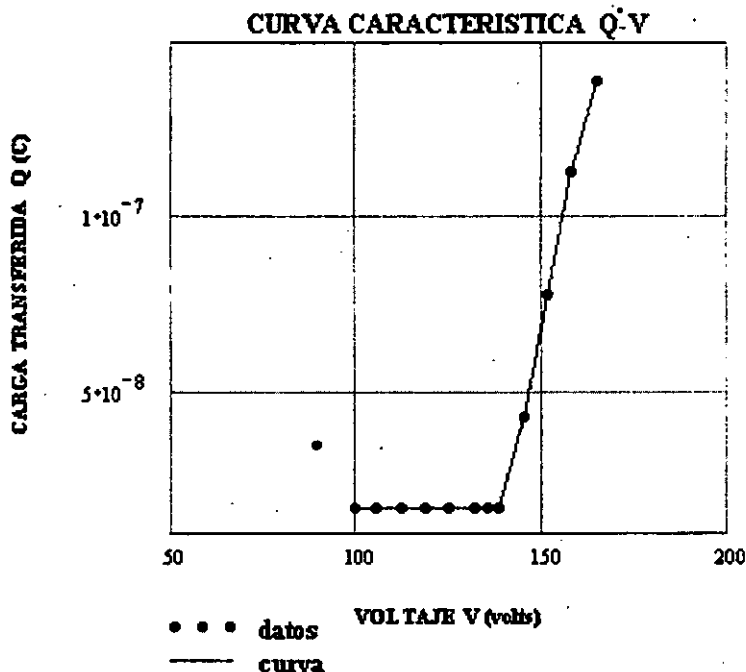


Figura 4.14

En general, el comportamiento de la luminancia, la eficiencia y la carga transferida es consistente con la descripción dada en el capítulo III sobre el principio de operación de las estructuras electroluminiscentes de acuerdo a la teoría de bandas. En primera instancia, como se mencionó anteriormente, la carga transferida en la capa activa  $\Delta Q$  se relaciona directamente con las cargas atrapadas en los dos estados de interfaz que existen en la estructura electroluminiscente entre los aislantes y capa activa. La figura 4.14 indica que la carga transferida abajo del voltaje umbral es prácticamente nula, lo cual significa que en esta situación la carga atrapada en la interfaz fósforo-aislante permanece sin cambios. Esto explica por qué la eficiencia y la luminancia también son prácticamente nulas debajo del voltaje umbral.

Cuando el voltaje aplicado aumenta tomando valores entre el voltaje umbral (100 volts) y alrededor de 140 volts la carga transferida a la capa fosforescente es pequeña pero permanece constante (ver figura 4.14).

Esto significa que en este rango de voltajes, solo una parte de la carga atrapada entre la interfaz aislante-fósforo es inyectada hacia la banda de conducción del fósforo y es la que causa la excitación de los centros luminiscente, básicamente se trata de la carga que se encuentra más cerca de la interfaz. Este comportamiento de la carga atrapada coincide con el incremento que muestra la eficiencia en el mismo rango de voltajes en la figura 4.13.

Aplicando voltajes mayores a 140 volts, la carga transferida se empieza a incrementar rápidamente en función del voltaje (ver figura 4.14). En esta condición es muy probable que una cantidad apreciable de carga atrapada en la interfaz fosforescente-aislante, en niveles profundos de energía, sea inyectada a la banda de conducción del fósforo mediante alguno de los mecanismos mencionados en el apéndice C, tal como emisión túnel. A voltajes muy elevados, aunque la carga transferida se sigue incrementando, la luminancia se empieza a saturar (Fig. 4.11) debido a que la cantidad de centros luminiscentes que quedan sin excitar es cada vez menor. Por esta razón, a altos voltajes, es muy probable que los electrones inyectados con altas energías en lugar de excitar centros luminiscentes choquen con los iones del material anfitrión (ZnS) con lo cual una buena parte de la energía suministrada se disipa en forma de calor reduciendo la eficiencia de la estructura electroluminiscente.

## TABLA DE RESULTADOS

En la tabla VI Se resumen los datos obtenidos de las estructuras electroluminiscentes elaboradas por medio de rocío pirolítico a partir de su caracterización.

PARÁMETRO	VALOR
Frecuencia	7.32 kHz.
Capacitancia capa fosforescente	2.28 nF
Capacitancia capas aislantes	1.54 nF
Capacitancia total de la estructura	0.92 nF
Voltaje umbral de la estructura	100 V
Voltaje umbral del fosforescente	37.5 V
Diámetro de la estructura	0.315 cm
Área de la estructura	0.078 cm <sup>2</sup>
Luminancia máxima	4 x 10 <sup>3</sup> cd/m <sup>2</sup>
Eficiencia máxima	2.97 lm /W

Tabla VI

## CONCLUSIONES

Las características de las estructuras electroluminiscentes elaboradas con la técnica de rocío pirolítico se estudiaron por medio de una caracterización electro-óptica utilizando un circuito Sawyer-Tower y medidas fotométricas. El método utilizado resultó ser muy efectivo ya que se lograron medir con gran precisión parámetros como la carga transferida; el voltaje umbral; la potencia de entrada y la luminancia. A partir de estos valores se determinó la eficiencia de las estructuras EL depositadas por rocío pirolítico para poderlas comparar y determinar si pueden ser empleadas en dispositivos electroluminiscentes sustituyendo a las estructuras elaboradas por técnicas de depósito convencionales reduciendo significativamente el costo en su elaboración sin sacrificar en gran medida sus cualidades.

Se encontró que el comportamiento de las estructuras estudiadas en este trabajo es similar al de cualquier otro dispositivo electroluminiscente típico. Por ejemplo, graficando la luminancia contra el voltaje pico aplicado (L-V) se observó que la luminancia se incrementa rápidamente a partir de un voltaje umbral (100 v) Si el voltaje se sigue incrementando arriba de 160 V, la luminancia tiende a saturarse, con una luminancia máxima de  $4 \times 10^3$  cd/m<sup>2</sup>. En lo que respecta a la dependencia de la eficiencia con el voltaje ( $\eta$ -V), se observó que a partir del voltaje umbral la eficiencia aumenta proporcionalmente al voltaje aplicado, alcanza un valor máximo (2.97) y después disminuye aunque se siga incrementando el voltaje. El análisis de las gráficas Q-V revela que, debajo del voltaje umbral, la carga transferida es prácticamente nula, después adquiere un valor prácticamente constante y arriba de 140 volts presenta una dependencia lineal con el voltaje. Comparando las gráficas Q-V y  $\eta$ -V se observa que la eficiencia luminosa tiene su valor máximo precisamente en los 140 volts

Con el fin de hacer una comparación cuantitativa, en la tabla VII se presentan los valores de los parámetros más importantes que caracterizan a las estructuras EL estudiadas junto con los valores típicos correspondientes a estructuras EL convencionales.

PARÁMETRO	VALOR CALCULADO	VALOR TÍPICO
Frecuencia	7.32 kHz.	100 Hz – 10 kHz
Capacitancia capa fosforescente	2.28 nF	457 pF
Capacitancia capas aislantes	1.54 nF	302 pF
Capacitancia total de la estructura	0.92 nF	188.5 pF
Voltaje umbral de la estructura	100 Vpp	200 – 400 Vpp
Voltaje umbral del fosforescente	37.5 V	105 V
Área de la estructura	0.08 cm <sup>2</sup>	0.04 cm <sup>2</sup>
Luminancia máxima	$4 \times 10^3$ cd/m <sup>2</sup>	$3.4 \times 10^3$ cd/m <sup>2</sup>
Eficiencia máxima	2.97 lm/W	1 – 5 lm/W

Tabla VII

Como se puede apreciar en la tabla anterior, la frecuencia de operación y la eficiencia máxima de las estructuras EL preparadas por rocío pirolítico se encuentran dentro del rango de los valores reportados para las estructuras EL convencionales. En lo que concierne a la luminancia máxima esta presenta valores similares para ambos tipos de estructuras.

El voltaje umbral para las estructuras EL estudiadas en este trabajo resultó ser de 100 volts que está por debajo del mínimo voltaje umbral reportado para las estructuras EL típicas (200 V), Este valor resulta excelente pensando en aplicaciones en dispositivos o equipos que operen con alimentación comercial de 120 volts. El hecho de que el voltaje umbral sea menor que el de las estructuras elaboradas por métodos convencionales es debido a que, según los valores de las capacitancias, el espesor de las películas aislantes utilizadas en nuestro caso, es menor en un 40 % respecto al de las estructuras típicas, con lo cual también se redujo favorablemente el voltaje de operación.

Un aspecto que es importante considerar es el tiempo de vida y estabilidad de las estructuras electroluminiscentes. En este sentido vale la pena mencionar que las estructuras caracterizadas fueron ampliamente utilizadas para este y otros estudios a lo largo de un año y medio. Debido a esto, en la etapa final de este trabajo ya presentaban algún tipo de degradación, en particular, los contactos de aluminio mostraban una superficie rayada que posiblemente influyó negativamente en los resultados obtenidos. Una prueba de lo dicho anteriormente se observa en la figura 4.1 donde se alcanzan a visualizar los rayones en la superficie de las estructuras y en la figura 4.2, en la imagen del perfilómetro, se puede ver su profundidad.

Este hecho habla favorablemente de la confiabilidad y estabilidad de las estructuras electroluminiscentes elaboradas por rocío pirolítico.

Hubo algunos parámetros que no fueron obtenidos porque implicaban la destrucción de las estructuras electroluminiscentes tales como el voltaje máximo de operación y la luminancia máxima o de saturación.

Después de haber comparado los parámetros obtenidos para las estructuras electroluminiscentes elaboradas por rocío pirolítico con los valores típicos de las estructuras electroluminiscentes convencionales se puede concluir que, en cuanto a calidad y eficiencia, compiten perfectamente con las estructuras EL existentes en el mercado, con la enorme ventaja de su bajo costo de fabricación.

## APÉNDICE A

### PROCESOS BÁSICOS DE CONDUCCIÓN EN AISLANTES [4]

PROCESO	EXPRESIÓN	DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL VOLTAJE
Emisión Schottky	$J = A^* T^2 \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_0})}{kT} \right]$	$\sim T^2 \exp(+a\sqrt{V}/T - q\phi_B/kT)$
Emisión Frenkel-Poole	$J \sim E \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon_0})}{kT} \right]$	$\sim V \exp(+2a\sqrt{V}/T - q\phi_B/kT)$
Emisión Túnel	$J \sim E^2 \exp \left[ -\frac{4\sqrt{2m^*} (q\phi_B)^{3/2}}{3q\hbar E} \right]$	$\sim V^2 \exp(-b/V)$
Carga espacial limitada	$J = \frac{8\epsilon_0 \mu V^2}{9d^3}$	$\sim V^2$
Ohmico	$J \sim E \exp(-\Delta E_e/kT)$	$\sim V \exp(-c/T)$
Conducción iónica	$J \sim \frac{E}{T} \exp(-\Delta E_i/kT)$	$\sim \frac{V}{T} \exp(-d'/T)$

$A^*$  = Constante efectiva de Richardson

$E$  = Campo eléctrico

$m^*$  = masa efectiva

$\Delta E_e$  = Energía de activación de los electrones

$a = \sqrt{q/(4\pi\epsilon_0 d)}$

$b, c, d'$  - Constantes positivas independientes de  $V$  o  $T$

$\phi_B$  = Altura de la barrera

$\epsilon_0$  = Permitividad dinámica del aislante

$d$  = espesor del aislante

$\Delta E_i$  = Energía de activación de los iones

$V = Ed$



## APÉNDICE B

### CALCULO DEL ÁREA DE UN DIAGRAMA Q-V

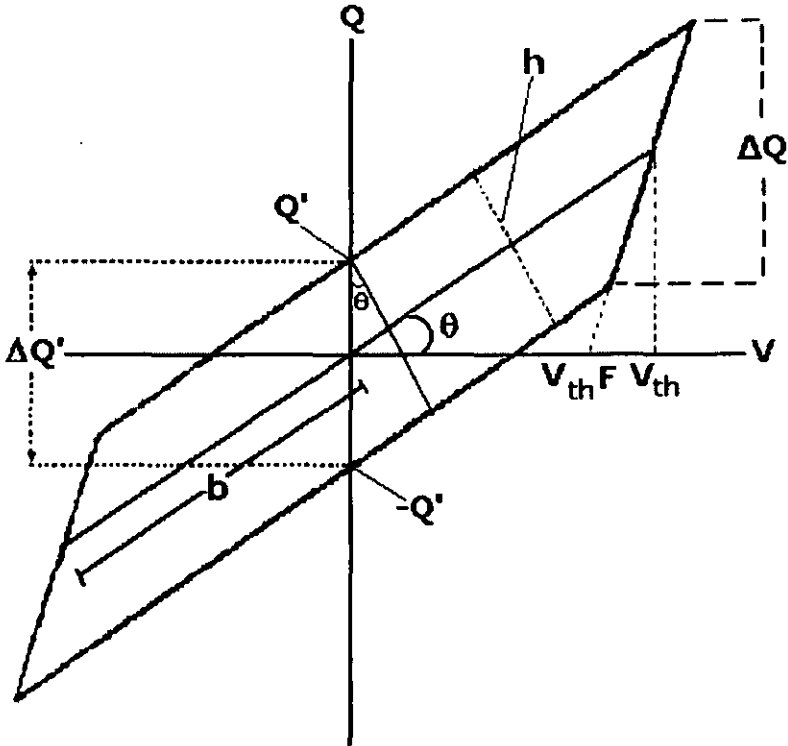


Figura I

Ya que el diagrama Q-V es un paralelogramo, el área encerrada por la curva se puede aproximar usando la fórmula para el cálculo del área para este tipo de figuras geométricas, es decir:

$$\text{área} = \text{Base} \times \text{altura}$$

De acuerdo a la notación de la figura I se puede reescribir el área como:

$$\text{área} = 2b \times h$$

A partir de la figura I,  $b$  se puede expresar en términos de parámetros electroluminiscentes:

$$\cos \theta = \frac{V_{th}}{b} \Rightarrow b = \frac{V_{th}}{\cos \theta}$$

A su vez, el coseno también puede definirse en términos de otras variables

$$\cos \theta = \frac{h}{\Delta Q'}$$

De esta forma el término  $b$  adquiere la siguiente forma:

$$b = \frac{V_{th}}{\frac{h}{\Delta Q'}} = \frac{V_{th} \Delta Q'}{h}$$

Sustituyendo  $b$  en la fórmula del área:

$$\text{área} = 2 \frac{V_{th} \Delta Q'}{h} \times h = 2V_{th} \Delta Q',$$

o bien

$$\text{área} = 4V_{th} Q'$$

## APÉNDICE C

### RELACIÓN ENTRE EL VOLTAJE UMBRAL DE LA ESTRUCTURA $V_{th}$ Y EL VOLTAJE UMBRAL DEL FOSFORESCENTE $V_{th,F}$

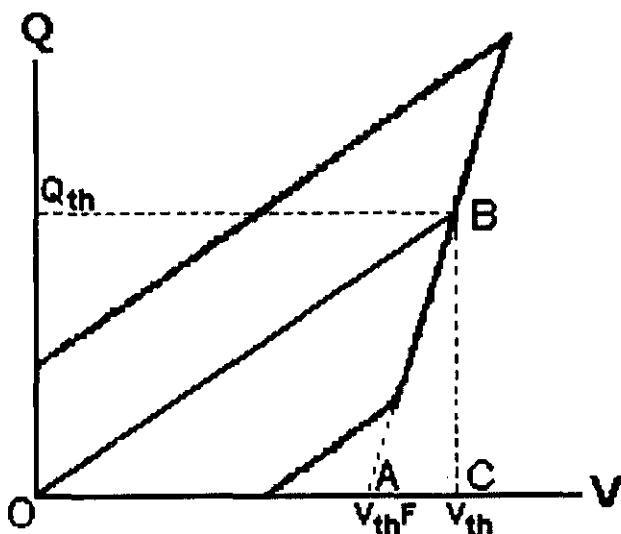


Figura II

En la figura II se muestra el cuadrante positivo de una gráfica típica Q-V en el cual pueden ser definidos 2 triángulos rectángulos (ABC y OBC) definidos por los parámetros  $V_{th,F}$ ,  $V_{th}$ ,  $Q_{th}$  y el origen.

La recta OB tiene una pendiente equivalente a la capacitancia total  $C_T$  de la estructura EL, es decir, la capacitancia resultante de las capas aislantes  $C_A$  y la capa fosforescente  $C_F$  en un arreglo serie, y de acuerdo a la figura II la pendiente de esta recta OB también puede ser expresada como la razón entre el voltaje umbral y la carga umbral, es decir:

$$C_T = \frac{C_F C_A}{C_F + C_A} = \frac{Q_{th}}{V_{th}} \quad (a)$$

La recta AB, como se vio anteriormente, tiene una pendiente dada por la capacitancia de las capas aislantes  $C_A$  exclusivamente, y geoméricamente, a partir de la figura II la pendiente toma la forma siguiente:

$$C_A = \frac{Q_{th}}{V_{th} - V_{th,F}} \quad (b)$$

Despejando  $Q_{th}$  en la ecuación (a):

$$Q_{th} = V_{th} \frac{C_F C_A}{C_F + C_A} \quad (c)$$

Despejando  $Q_{th}$  en la ecuación (b):

$$Q_{th} = C_A (V_{th} - V_{th,F}) \quad (d)$$

Iguando las expresiones resultantes (c) y (d) se tiene:

$$V_{th} \frac{C_F C_A}{C_F + C_A} = C_A (V_{th} - V_{th,F}) \quad (e)$$

Despejando  $V_{th,F}$ :

$$V_{th,F} = V_{th} \left(1 - \frac{C_F}{C_F + C_A}\right) \quad (f)$$

Esta ultima ecuación (f) puede escribirse de una forma más simple:

$$V_{th,F} = \frac{V_{th} C_A}{(C_F + C_A)} \quad (g)$$

## GLOSARIO

**Ángstrom (Å):** Unidad de longitud igual a  $10^{10}$  m, usada para medir longitudes de onda de luz y otras formas de radiación electromagnética.

**Electroluminiscencia:** Característica de algunos materiales de emitir luz en presencia de un campo eléctrico

**Excitación por impacto:** La excitación de los iones en un campo cristalino vía una fuerte interacción con electrones altamente energéticos.

**Eficiencia luminosa:** Número de lúmenes emitidos por watt eléctrico consumido (potencia).

**Filtro:** Pieza transparente atenuadora de luz que puede ser de plástico o cristal cuya función es mejorar el contraste.

**Fosforescente:** Material que produce luminiscencia

**Luminancia:** Término fotométrico que indica la potencia radiada en términos de la sensibilidad del ojo humano, es decir, una medida física de intensidad luminosa por unidad de área, en unidades de  $\text{cd}/\text{m}^2$ .

**Luminiscencia:** Fenómeno físico que indica la emisión de luz.

**Polvo EL:** Polvo de ZnS fosforescente disperso dentro de dos capas de material aislante.

**Radio de contraste:** El radio de la luminancia activa con respecto a luminancia inactiva.

**Saturación:** Punto en el cual, incrementos en el voltaje en el dispositivo EL ya no producen brillantez adicional

**Substrato:** Material base (usualmente cristal) en el cual son depositadas las películas delgadas.

**Vida media:** El tiempo en el que la brillantez de una estructura electroluminiscente decrece a la mitad

**Voltaje umbral:** El voltaje al cual la luminancia es de  $1 \text{ cd}/\text{m}^2$

## ACRÓNIMOS

**ACTFEL:** Alternating Current Thin Film Electroluminescent, (Película delgada electroluminiscente de corriente alterna)

**ALE:** Atomic Layer Epitaxy (Capa atómica epitáxica)

**CIE:** Commission Internationale de l'Eclairage

**CRT:** Cathode Ray Tube (tubo de rayos catódicos)

**CVD:** Chemical Vapor Deposition (deposición química de vapor)

**DPI:** Dots Per Inch. El número de puntos o píxeles por pulgada en una pantalla

**EBC:** Electronic Beam Deposition (deposición por haz electrónico)

**EL:** Electroluminiscencia, electroluminiscente.

**ITO:** Indium Tin Oxide. Conductor transparente de óxido de indio usado como electrodo.

**LCD:** Liquid Cristal Display (pantalla de cristal líquido)

**LED:** Light Emitting Diode (diodo emisor de luz)

**MSD:** Multisource Deposition (deposición multifuente)

**PB:** Propagating Breakdown mode (modo de rompimiento con propagación)

**PDP:** Plasma Display Panel (pantalla de plasma)

**PVD:** Physical Vapor Deposition (deposición física de vapor)

**RGB:** Red-Green-Blue. (rojo - verde - azul) Los tres colores primarios que son usados en pantallas y TV para representar imágenes a todo color

**SB:** Self-Healing Breakdown mode (modo de rompimiento autorreparable)

**TFEL:** Thin Film Electroluminescent (película delgada electroluminiscente)

## REFERENCIAS

**[1] A NEW ELECTROLUMINESCENT DEVICES**  
**PHYSICS NEWS UPDATE**

Phillip F. Schewe and Ben Stein

The American Institute of Physics Bulletin of Physics News Number 302  
January 8, 1997.

**[2] FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO**

y de los semiconductores

J.P. Mc. Kelvey

Ed Limusa

México 1996.

**[3] SEMICONDUCTORES**

Serie de Física

George Bemski

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

**[4] SEMICONDUCTOR DEVICES**

Physics and technology

S.M. Sze

Ed. J. Wiley & Sons, Inc.

1985.

**[5] INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS**

C. Kittel

Ed. J. Wiley & Sons, Inc.

USA 1986 .

**[6] SOLID STATE PHYSICS**

Dekker Adrianus

Ed. Prentice Hall

1965. Capítulo 16, Luminescence

**[7] THIN FILM DEVICES APPLICATION**

Chopra Kaur  
Ed. Plenum press.  
New Yory 1983.

**[8] PHYSICAL CONCEPTS OF HIGH-FIELD THIN-FILM  
ELECTROLUMINESCENT DEVICES**

R. Mach , G.O. Müller.  
Phys. Stat. Sol. (a) 69, 11 (1982).

**[9] MATERIALS USED IN ELECTROLUMINESCENT DISPLAYS**

P.D. Rack, A. Naman, P.H. Holloway, S-S. Sun, and R.T. Tuenge,  
University of Florida. Gainesville, Florida 32611, 1996

**[10] CHEMISTRY OF ADVANCED MATERIALS**

C.N.R. RAO, Oxfford ed: Blackwell Scientific Publications,  
1993, cap 4.

**[11] LUMINESCENT MATERIALS**

G. Blasse and B.C. Grabmaier,  
(Springer-Verlag, 1994).

**[12] MODELING A.C. THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT DEVICES**

D.H. Smith  
Journal of luminescence 23 (1981) 209-235  
North-Holland Publishing Company

**[13] OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO FILMS PREPARED  
BY SPRAY PYROLYSIS FOR SOLAR CELL APPLICATIONS**

Julio Aranovich, Armando Ortiz y Richard H. Bube  
J.Vac Sci. Tecnol. 16(4)  
American Vacuun Society 1979

**[14] ENCYCLOPEDIA OF APPLIED PHYSICS**

Vol. 5 Electroluminescence  
VCH Publishers, Inc.  
1993. 295-323



**[15] THIN FILM EL DEVICES: DEVICE CHARACTERISTICS AND PERFORMANCE**

P.M., Alt  
Proc. of the SID,  
25, No. 2, 1984.

**[16] TRANSFERRED CHARGE IN THE ACTIVE LAYER AND EL DEVICE CHARACTERISTICS OF TFEL CELLS**

Yoshimasa A. Ono, Hidcaki Kawakami, Moriaki Fuyama,  
Japanese journal of applied Physics, Vol. 26, No. 9  
Septiembre 1987 pp. 1482-1492.

**[17] OPTICS**

Miles V. Klein  
Ed. John Wiley & sons, inc.  
New Yory 1970. Capítulo 4 (Radiometría y fotometría).

**[18] FUNDAMENTOS DE FÍSICA III, ÓPTICA**

Francis W. Sears  
Ed. Aguilar  
Madrid, 1974

**[19] ALTERNATING CURRENT ELECTROLUMINESCENT DEVICES PREPARED USING LOW-TEMPERATURE REMOTE PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION  $\text{SiO}_2$  AND  $\text{ZnS:Mn}$  DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS**

M. García, J.C. Alonso, C. Falcony y A. Ortiz  
J. Phys. App. Phys. 28 (1995) 223-225 Published in the U.K.

**[20] CHARACTERIZATION OF AMORPHOUS ALUMINIUM OXIDE FILMS PREPARED BY PYROSOL PROCESS**

A. Ortiz, J.C. Alonso, V. Pankov, A Huanosta, E. Andrade  
26 enero 2000.

**[21] RADIOMETER/PHOTOMETER SYSTEM**

EG&G Instruction manual  
Model 550, Number B-4462  
1 may 1976.

**[22] FUNDAMENTOS DE ELECTRICIDAD Y MAGNETISMO**

Kip, F: Arthur  
Ed.Mc. Graw Hill México, 1982.  
Capítulo 5 (Dieléctricos)