



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE
PELÍCULAS DELGADAS EMPLEADAS EN
ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES
DEPOSITADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO
ULTRASÓNICO**

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:

JESÚS GONZÁLEZ GUTIÉRREZ



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN**

2016

Ciudad Universitaria, D. F.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos.

Quiero agradecer a mi familia, en especial a mis padres por los ejemplos de perseverancia y constancia que los caracterizan y que me han infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

También le doy las gracias a mi asesor de tesis, el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por su esfuerzo y dedicación. Sus conocimientos, orientaciones, manera de trabajar y su paciencia han sido fundamentales para mi formación.

A los investigadores Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dra. Citlali Sánchez Aké y al Dr. Arturo Rodríguez Gómez que aceptaron formar parte de mi jurado y se tomaron el tiempo de revisar mi tesis.

A los técnicos académicos M. C. Adriana Tejeda, QFB. Damaris Cabrero Palomino, Ing. Carlos Flores Morales, Ing. Juan Manuel García León y al Ing. Fernando Silvar, por toda su ayuda en sus respectivas áreas de trabajo.

A Erika Anahí Montiel Hernández, por darme la motivación que me hacía falta para terminar el presente trabajo.

Agradezco los apoyos económicos que me fueron brindados a lo largo de este proyecto de licenciatura al CONACYT y al PAPIIT UNAM a través del proyecto IG100614.

GRACIAS A TODOS
Jesús González Gutiérrez.

Índice.

1.	Resumen.	1
2.	Objetivo.	1
3.	Introducción y justificación.....	2
3.1	Estructuras electroluminiscentes.....	2
3.2	Aislante transparente.	4
3.3	Electrodos de aluminio.	4
4.	Conductores, semiconductores y aislantes.....	4
4.1	Conductores.....	5
4.2	Aislantes.	5
4.3	Semiconductores.	7
4.3.1	Semiconductores directos e indirectos.....	7
4.3.2	Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.	7
4.3.2.1	Semiconductores intrínsecos.....	7
4.3.2.2	Semiconductores extrínsecos.	8
4.4	Oxido conductor transparente (TCO).	10
4.5	Luminiscencia.	11
4.5.1	Luminiscencia en sólidos.....	11
4.5.2	Clasificación de los sistemas luminiscentes.	12
4.5.3	Absorción inducida.	13
4.5.4	Representación cualitativa de un proceso luminiscente.....	13
4.6	Aislante transparente.	15
5.	Técnicas de crecimiento.	15
5.1	Rocío pirolítico.....	15
5.1.1	Atomización ultrasónica.	16
5.1.2	Transporte.	17
5.1.3	Pirólisis.	17
5.2	Evaporación térmica al vacío.	19
6.	Técnicas de caracterización.....	20
6.1	Perfilómetro de contacto.....	21
6.2	Efecto Hall.....	22
6.3	Espectrofluorómetro.	23
6.4	Espectroscopia UV-Vis.	25
6.5	Determinación de la brecha de energía.....	27

6.6	Difracción de rayos X (XRD).	29
6.7	Análisis termogravimétrico (TGA).	31
6.8	Factor de merito.	33
7.	Procedimientos experimentales y resultados:	34
7.1	Preparación de los sustratos de vidrio:	34
7.2	Precursores o reactivos.	34
7.3	Preparación de la solución precursora.	38
7.4	Crecimiento de las películas.	39
8.	Análisis y resultados.	40
8.1	Contacto conductor transparente (ZnO:Al).	40
8.2	Oxido de aluminio (Al ₂ O ₃).	48
8.2.1	Rigidez dieléctrica.	49
8.3	Sulfuro de zinc con manganeso ZnS:Mn.	53
8.4	Estructura electroluminiscente.	59
9.	Conclusiones.	60
10.	Bibliografía.	62

1. Resumen.

En el presente trabajo se depositaron sobre sustratos de vidrio, mediante rocío pirolítico ultrasónico, las diferentes capas que forman una estructura electroluminiscente (La estructura básica consiste en una o más capas inorgánicas semiconductoras situadas entre dos electrodos) tipo MISIM (del inglés metal-insulator-semiconductor-insulator-metal), y se estudiaron las propiedades ópticas y eléctricas de cada una de ellas. Para depositar las capas de ZnO:Al utilizadas como contacto conductor transparente, se utilizó una solución de acetato de zinc dihidratado $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 + (\text{H}_2\text{O})$, mezclada con acetilacetato de aluminio $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$ a una concentración del 3% atómico con respecto al zinc. Las capas aislantes de Al_2O_3 se depositaron usando el precursor acetilacetato de aluminio, y para las capas luminiscentes (ZnS:Mn) se utilizó también acetato de zinc dihidratado mezclado con 1-3Dimetil-2-thiourea ($\text{CH}_3\text{NHCSNHCH}_2$) el cual aporta el azufre al compuesto, y se utilizó cloruro de manganeso tetra-hidratado ($\text{MnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$) como precursor dopante de Mn.

Una vez sintetizada cada solución se rociaron los sustratos usando condiciones de flujos y temperatura adecuadas para que se lleve a cabo el proceso de pirólisis, y así obtener las películas de los compuestos deseados con las propiedades adecuadas para su incorporación en las estructuras MISIM. Se emplearon diferentes técnicas de caracterización para conocer la transmitancia óptica de todas las películas, la resistividad de las películas de ZnO:Al, la resistencia dieléctrica de las películas de Al_2O_3 y la luminiscencia de las películas de ZnS:Mn.

La electroluminiscencia de las estructuras se investigó aplicando un voltaje sinusoidal de 10 kHz. Los dispositivos mostraron espectros de emisión de color naranja centrados aproximadamente en 570 nm característico de las transiciones ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ de los iones de manganeso Mn^{2+} en el ZnS. La emisión electroluminiscente de estas estructuras MISIM puede ser observada a simple vista con iluminación ambiente. Los resultados indican que estos dispositivos MISIM por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico la cual es simple y barata, tienen potencial para competir con dispositivos similares fabricados por otras técnicas de depósito al vacío las cuales son más caras.

2. Objetivo.

El objetivo de este trabajo fue fabricar, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, estructuras electroluminiscentes en película delgada utilizando óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) como contacto conductor transparente, óxido de aluminio (Al_2O_3) como capas aislantes, y sulfuro de zinc dopado con manganeso (ZnS:Mn) como capa luminiscente por el alto voltaje de ruptura y la elevada luminiscencia que presenta. Para lograr este objetivo, cada una de estas películas se depositó por separado mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, y se investigaron sus propiedades eléctricas y ópticas. Posteriormente, todas estas películas fueron depositadas en multicapas mediante rocío pirolítico ultrasónico, a la misma temperatura (450 °C) sobre sustratos de vidrio formando una estructura en multicapas MISIM estándar.

3. Introducción y justificación.

Este trabajo de tesis se enmarca en el área de dispositivos optoelectrónicos que basan su funcionamiento en un luminóforo en película delgada. Los dispositivos electroluminiscentes en película delgada presentan muchas ventajas como fuentes emisoras de luz con respecto a las fuentes convencionales que se han venido empleando hasta el momento. Así, desde el punto de vista tecnológico, se podrían preparar pantallas extraplanas y flexibles de alto brillo con diversidad de colores y bajo consumo. La electroluminiscencia es la emisión de luz por parte de un material cuando es sometido a la aplicación de un voltaje. Se sabe que el fenómeno de electroluminiscencia deriva de la promoción de electrones a estados electrónicos excitados, como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico, y la emisión de luz al relajarse estos electrones al estado electrónico base o fundamental.

3.1 Estructuras electroluminiscentes.

La estructura básica de un dispositivo electroluminiscente en película delgada tipo MISIM (del inglés metal-insulator-semiconductor-insulator-metal) consiste de una capa semiconductor luminiscente situada o emparedada entre dos películas delgadas aislantes y dos electrodos también en película delgada. Para que la emisión de luz sea observable se requiere que uno de los electrodos sea transparente, mientras que el contra electrodo puede ser opaco, y es conveniente que sea altamente reflejante (típicamente un metal como el aluminio). Los dispositivos electroluminiscentes tipo MISIM, se operan con voltajes y/o corrientes alternas, por lo cual también se conocen como dispositivos ACTFEL (del inglés alternating current thin film electroluminescent devices), y el interés en estos dispositivos es su alta eficiencia y el bajo consumo de energía eléctrica.¹⁻¹⁵

La estructura electroluminiscente tipo MISIM en película delgada que se estudió en este trabajo fue la mostrada en la Figura 1. En este apilamiento de películas delgadas el electrodo inferior 1 es un contacto conductor transparente de una capa delgada de ZnO:Al, y el electrodo 2 es un contacto metálico de Al (que no es transparente). Para las capas aislantes hemos usado óxido de aluminio y, como película ópticamente activa (luminiscente), sulfuro de zinc dopado con manganeso. Todas las películas delgadas, con excepción de la película delgada de Al que fue depositada por evaporación térmica, se depositaron sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Las características de funcionamiento de estos dispositivos son semejantes a aquellas de los dispositivos producidos mediante técnicas más costosas, en las que se utilizan sistemas de vacío.

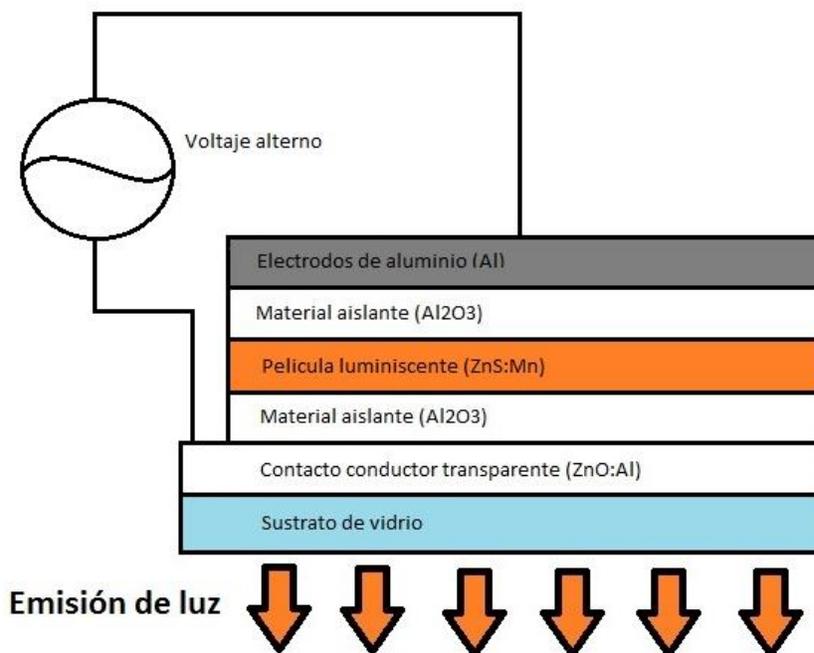


Figura 1. Diagrama de las estructuras electroluminiscentes fabricadas en este trabajo.

Actualmente los óxidos y sulfuros metálicos impurificados con metales de transición o con tierras raras, son los luminóforos más promisorios.^{16–26} Esto es gracias a que éstos cuentan con una gran estabilidad química y presentan una brecha amplia (band gap), la cual se puede afectar con la aparición de estados localizados al incorporar uno o más iones de otros materiales (en este caso manganeso) lo cual confiere al material la propiedad de emitir en el visible cuando se promueve la población electrónica de dichos estados. Para poder usar estos materiales se requiere que sean térmicamente estables, de alta eficiencia luminosa, resistentes a la radiación y que su emisión sea del color y tiempo de decaimiento adecuados. Para alcanzar una alta eficiencia luminosa se requiere que las partículas o películas delgadas que forman al material sean de alta pureza, tengan uniformidad en su composición química, sean de una sola fase y además, posean una alta cristalinidad y se distribuyan homogéneamente a lo largo de la red huésped.

Los óxidos conductores transparentes (TCO por sus siglas en inglés) son usados como contactos transparentes en una amplia gama de dispositivos optoelectrónicos, tales como las celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz (LEDs), y las pantallas LCD táctiles.^{27–33} Estos materiales son los únicos que pueden conducir la electricidad mientras que son transparentes a la luz visible. Para que los dispositivos optoelectrónicos puedan emitir o absorber luz, es importante que los contactos eléctricos en las partes del dispositivo sean ópticamente transparentes. Los metales y materiales aislantes carecen del equilibrio entre estas dos características para ser funcionales en su utilización en la citada tecnología.

Los óxidos conductores transparentes ofrecen un balance ideal entre la transparencia y la conductividad debido a que su brecha o banda de energías prohibidas ancha (~ 3.2 - 3.5 eV) previene la absorción de la luz visible por la excitación de electrones a través de su separación. Al mismo tiempo, los átomos dopantes proporcionan electrones adicionales en la banda de conducción que permiten la conductividad eléctrica. Los óxidos de zinc dopados con aluminio (ZnO:Al) son promisorios sustitutos de los óxidos de indio dopado con estaño (ITO) debido a su relativa abundancia y baja toxicidad, tanto del aluminio como del zinc.³⁴⁻³⁷ Las características que un contacto conductor transparente debe cumplir son alta transmitancia óptica, alrededor del 80% en el rango de la longitud de onda de luz visible (400-800nm) y una baja resistividad, del orden de los $10^{-3} \Omega/\text{cm}$.

3.2 Aislante transparente.

Las capas delgadas de óxido de aluminio (Al_2O_3), debido a que tienen una brecha prohibida extremadamente ancha (~ 9.9 eV), son utilizadas ampliamente en varios tipos de dispositivos microelectrónicos, como aislantes, dieléctricos y/o barreras túnel.³⁸⁻⁴⁴

3.3 Electrodo de aluminio.

La capa metálica que se deposita al final se le llama electrodo trasero, y además de servir de 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 eléctrico en la estructura.
- Baja resistividad.
- Alta reflectividad.

Entre los materiales que satisfacen estas condiciones, el aluminio (Al) es considerado de los mejores.⁴⁵⁻⁵⁰ Una ventaja en su uso es su bajo costo y su alta reflectividad de luz, ya que ésta puede llegar a compararse con la de un espejo. Las películas de aluminio tienen reflexión especular lo cual es favorable ya que elimina la luz incidente dentro de la estructura electroluminiscente que proviene de fuera del plato del cristal y solamente toma la emisión electroluminiscente efectiva del dispositivo.

4. Conductores, semiconductores y aislantes.

Los materiales pueden clasificarse, de acuerdo con su resistividad, en conductores, semiconductores y aislantes. La teoría de bandas nos permite entender los fenómenos de conductividad eléctrica y térmica en los materiales sólidos cristalinos, y nos permite explicar, por ejemplo, las diferencias tan enormes en las resistividades eléctricas de materiales aislantes y conductores.

La teoría de banda desarrollada por F. Bloch (1928) establece que los electrones de

valencia en un material cristalino se encuentran sujetos a un potencial no constante (periódico) y cuya periodicidad es impuesta por la estructura cristalina. Un tratamiento riguroso de la teoría de bandas, requiere de la aplicación de la mecánica cuántica. Figura 2

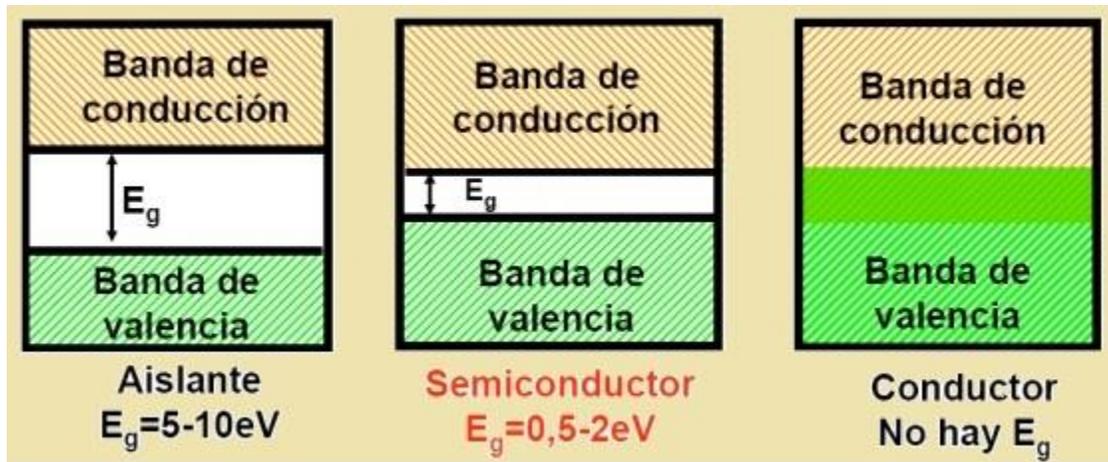


Figura 2. Los materiales, de acuerdo a su conductividad. Pueden clasificarse en tres categorías principales: conductores, semiconductores y aislantes.

4.1 Conductores.

Los conductores son materiales (generalmente metales), cuya estructura electrónica les permite conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas o temperatura ambiente; su resistividad al paso de la corriente eléctrica es muy baja. De acuerdo con la teoría de bandas, son aquellos materiales cuya última banda ocupada por electrones está parcialmente llena, o bien, sus bandas de valencia y de conducción, se encuentran muy próximas entre sí, al grado de que, en algunos casos, estas bandas se encuentran sobrepuestas. Los electrones de valencia en un átomo, son los que se encuentran en el nivel energético más externo y ellos permiten los enlaces entre los átomos en los compuestos o entre átomos del mismo tipo en una molécula o un cristal. Por su parte, los electrones de conducción son los que se han promovido a niveles energéticos vacíos, lo que da lugar a su mayor movilidad y, eventualmente, da origen a las corrientes eléctricas.

4.2 Aislantes.

Según la teoría de bandas un material aislante es aquel que a bajas temperaturas tiene su última banda ocupada por electrones (banda de valencia), completamente llena, y la brecha de energías prohibidas o separación entre esta banda de valencia y la siguiente banda permitida o banda de conducción, que está completamente vacía, es muy grande ($\geq 5\text{ eV}$). En este caso el material es aislante porque en la banda de conducción no hay electrones que se puedan mover bajo la aplicación de un voltaje, y los electrones de la banda de valencia no se pueden mover debido a que no hay estados cuánticos desocupados.

Desde un punto de vista más intuitivo, un material aislante es aquel que, debido a que

los electrones de sus átomos están fuertemente unidos a sus núcleos, prácticamente no permite sus desplazamientos y, por lógica, no permite el paso de la corriente eléctrica cuando se aplica una diferencia de tensión entre dos puntos del mismo. (Material no conductor que, por lo tanto, no deja pasar la electricidad). Los conductores son, generalmente, metales y esto se debe a que poseen pocos electrones en sus últimas órbitas y, por lo tanto, tienen tendencia a perderlos con facilidad. De esta forma, cuando varios átomos de un metal, se acercan los electrones de su última órbita se desprenden y circulan libremente entre la red de átomos. Este hecho (libertad de movimiento de los electrones) favorece en gran medida el paso de la corriente eléctrica.

Los aislantes, en cambio, están formados por átomos con muchos electrones en sus últimas órbitas (cinco a ocho) que quedan fuertemente amarrados entre los átomos contiguos (Figura 4), por lo que, no tienen tendencia a perderlos fácilmente y a no establecer una corriente de electrones, de ahí su alta resistencia.

Un ejemplo de material aislante es el óxido de aluminio, el cual ha sido empleado en este trabajo ya que anteriormente ha sido sintetizado por medio de numerosas técnicas que por lo regular resultan ser costosas, ya que emplean sistemas de vacío y complicados dispositivos.



Figura 3. Diagrama de la molécula de óxido de aluminio (Al_2O_3).

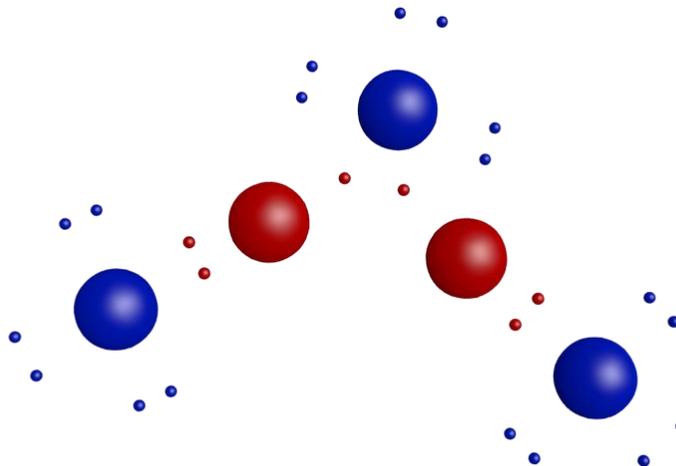


Figura 4. Estructura de Lewis de la molécula de óxido de aluminio, vemos que no hay electrones libres por lo cual presenta una alta resistencia a la corriente eléctrica.

4.3 Semiconductores.

La estructura de bandas de energía de un semiconductor es semejante a la de un aislante, y a bajas temperaturas la banda de valencia está completamente llena y la de conducción completamente vacía. Sin embargo, la brecha de energías prohibidas en el semiconductor es menor que en un aislante ($< 5 \text{ eV}$), de manera que al aumentar la temperatura, los electrones del borde superior de la banda de valencia pueden saltar a la banda de conducción, dando lugar a un aumento exponencial de la conductividad electrónica del semiconductor en función de su temperatura.

4.3.1 Semiconductores directos e indirectos.

Una particularidad importante en los semiconductores es la posición relativa de los mínimos y máximos de la banda de conducción y los máximos de la banda de valencia, con respecto al eje del vector de onda k . Por ejemplo, si la posición del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están localizados sobre el eje $k=0$, el electrón puede realizar un salto desde la banda de conducción y caer en un estado vacío de banda de valencia, en esta acción el electrón libera un fotón de energía igual a la energía del ancho de la brecha. Los materiales que presentan este tipo de proceso se llaman semiconductores directos. Un ejemplo de estos materiales son: GaAs, ZnSe y ZnO, entre otros. También se puede dar el caso cuando el mínimo de la banda de conducción no coincide con el eje $k=0$, en estas circunstancias un electrón que está localizado en el mínimo de la banda de conducción no cae directamente a la de valencia, lo cual implica un cambio en k , la diferencia de energía asociada a la diferencia de k generalmente es liberada y absorbida por la red emitiendo un fonón. Este tipo de semiconductores son conocidos como semiconductores indirectos. Ejemplos de estos son el Si y Ge. La representación geométrica de este modelo de bandas y estos procesos se puede ilustrar en la Figura 5.

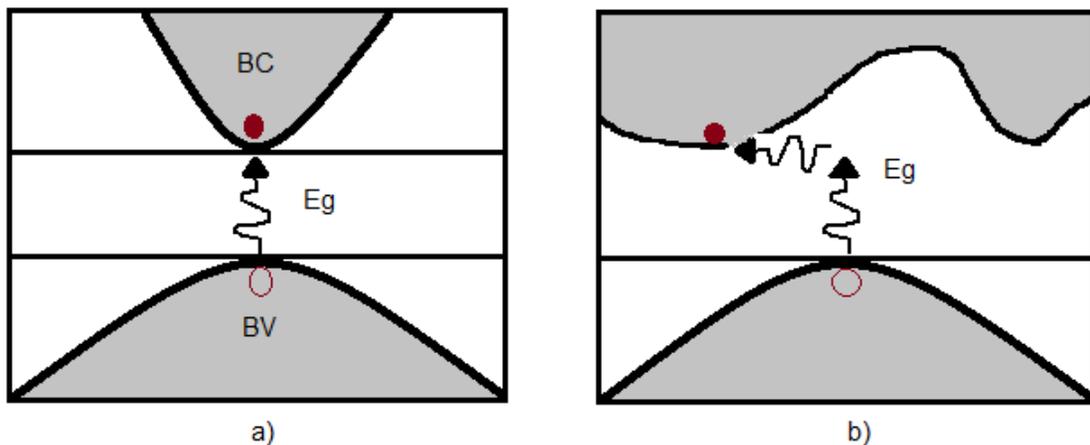


Figura 5. Semiconductores a) directos y b) indirectos.

4.3.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

4.3.2.1 Semiconductores intrínsecos.

Un material semiconductor hecho sólo de un único tipo de átomo, se denomina

semiconductor intrínseco. Los más empleados históricamente son el germanio (Ge) y el silicio (Si); siendo éste último el más empleado (por ser mucho más abundante y poder trabajar a temperaturas mayores que el germanio).

Cada átomo de uno de estos semiconductores tiene 4 electrones en su órbita externa (electrones de valencia), que comparte con los átomos adyacentes formando 4 enlaces covalentes. De esta manera cada átomo posee 8 electrones en su capa más externa, formando una red cristalina, en la que la unión entre los electrones y sus átomos es muy fuerte. Por consiguiente, en dicha red, los electrones no se desplazan fácilmente, y el material en circunstancias normales se comporta como un aislante.

Sin embargo, al aumentar la temperatura, los electrones ganan energía, por lo que algunos pueden separarse del enlace e intervenir en la conducción eléctrica. De esta manera, la resistividad de un semiconductor disminuye con la temperatura (su conductividad aumenta). A temperatura ambiente, algunos electrones de valencia absorben suficiente energía calorífica para librarse del enlace covalente y moverse a través de la red cristalina, convirtiéndose en electrones libres en la banda de conducción. Si a estos electrones, se les somete al potencial eléctrico, como por ejemplo de una pila, se dirigen al polo positivo. El electrón que abandona la banda de valencia deja en la red cristalina un hueco, cuyo efecto es similar al que provocaría una carga positiva.

4.3.2.2 Semiconductores extrínsecos.

Para aumentar la conductividad de los semiconductores, se les somete a un proceso de impurificación (llamado dopaje), consistente en introducir átomos de otros elementos con el fin de aumentar su conductividad. El semiconductor obtenido se denominará semiconductor extrínseco. Según la impureza (llamada dopante) distinguimos:

- Semiconductor tipo P: se emplean elementos trivalentes (3 electrones de valencia) como el Boro (B), Indio (In) o Galio (Ga) como dopantes. Puesto que no aportan los 4 electrones necesarios para establecer los 4 enlaces covalentes, en la red cristalina éstos átomos presentarán un defecto de electrones (para formar los 4 enlaces covalentes). De esa manera se originan estados localizados cerca de la banda de valencia que aceptan electrones y generan huecos en la banda de valencia. Así, al material tipo P también se le denomina donador de huecos (o aceptador de electrones). Figura 6.

Semiconductor tipo p

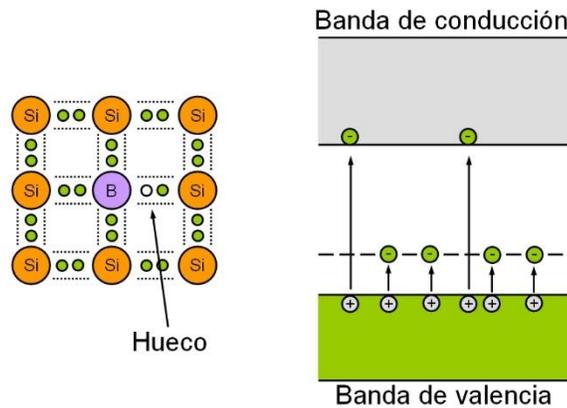


Figura 6. Estructura de bandas de un semiconductor con impurezas tipo p.

- Semiconductor tipo N: Se emplean como impurezas elementos pentavalentes (con 5 electrones de valencia) como el Fósforo (P), el Arsénico (As) o el Antimonio (Sb). El átomo donante origina estados localizados cerca de la banda de conducción y por lo tanto aporta electrones en exceso en la banda de conducción que se moverán fácilmente por la red cristalina aumentando su conductividad. De ese modo, el material tipo N se denomina también donador de electrones. Figura 7.

Semiconductor tipo n

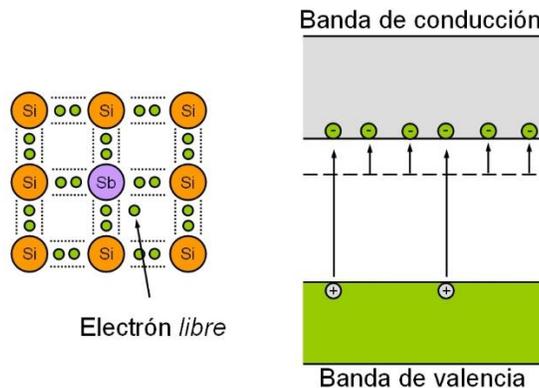


Figura 7. Estructura de bandas de un semiconductor con impurezas tipo n.

En el presente trabajo se utilizó óxido de zinc el cual es un semiconductor del grupo II-VI, de banda prohibida directa, tipo n, ampliamente estudiado por sus propiedades ópticas y eléctricas. Para la mayoría de sus múltiples aplicaciones sería deseable lograr mejor control sobre su conductividad, que está mediada por vacancias de oxígeno, entre otras variables. El dopaje con elementos del grupo III (In, Al, Sn, Ga, etc.), aumenta la conductividad tipo-n del ZnO, siendo este aumento fuertemente dependiente del método y las condiciones de preparación.

4.4 Óxido conductor transparente (TCO).

La mayor parte de los materiales conductores son opacos a la luz visible y la mayor parte de los sólidos transparentes son aislantes. Las propiedades de conducción eléctrica y transparencia en un sólido conviven en unos pocos sistemas. Los contactos conductores transparentes son algunos de estos materiales que combinan una conductividad eléctrica cercana a la de un metal junto con una alta transparencia en el visible. Esto los convierte en materiales muy versátiles.

Los materiales aislantes son transparentes porque poseen bandas prohibidas con energías que corresponden a longitudes de onda que son más pequeñas que las encontradas en el intervalo visible (de 400 nm a 800 nm). Como tal, los fotones con energías por debajo de la banda prohibida no son absorbidos por estos materiales y, por lo tanto, la luz visible pasa a través de ellos.

Los óxidos conductores transparentes ofrecen un balance ideal entre la transparencia y la conductividad debido a que su brecha prohibida o brecha de banda (band gap) es grande y previene la absorción de la luz visible por la excitación de electrones a través de su separación. Al mismo tiempo, los átomos dopantes proporcionan electrones adicionales en la banda de conducción que permiten la conductividad eléctrica. Los óxidos de zinc dopados con aluminio (ZnO:Al) son promisorios sustitutos de los óxidos de indio dopado con estaño (ITO) debido a su relativa abundancia y baja toxicidad, tanto del aluminio como del zinc. Las características que un contacto conductor transparente debe cumplir son alta transmitancia óptica, alrededor del 80% en el rango de la longitud de onda de luz visible (400-800nm) y una baja resistividad, en torno a los $10^{-3} \Omega/\text{cm}$.

En general los TCOs son una parte esencial de aquellos dispositivos que requieren un contacto eléctrico transparente en su superficie como, por ejemplo, las nuevas generaciones de celdas solares, las pantallas planas (televisores de alta definición HDTVs, pantallas de cristales líquidos, de plasma, leds orgánicos OLED), dispositivos optoelectrónicos, ventanas inteligentes y más recientemente transistores. El reciente incremento de la demanda de estos dispositivos justifica el aumento que ha experimentado el número de publicaciones y de grupos de investigación activos dedicados al estudio de los TCOs.

Actualmente, el óxido de indio dopado con estaño (ITO) es el material dominante para las aplicaciones conductoras transparentes. Sin embargo, la relativa escasez de indio unida a la creciente demanda ha incrementado considerablemente los costos en los últimos años. Además de este problema económico, el ITO posee una deficiente estabilidad química y una pobre flexibilidad mecánica, por lo que distintos laboratorios en todo el mundo buscan posibles sustitutos para este material. No obstante, es de tener en cuenta el importante papel que este material ha jugado y juega hasta la fecha en muchos dispositivos.

Para el caso particular del compuesto ZnO tiene un valor de E_g de 3.37 eV, mientras que el diamante (un aislante) tiene un valor de E_g de 5 eV. El relativo bajo valor en los semiconductores permite el salto de electrones desde la banda de energía más baja

(banda de valencia) hasta la banda superior (banda de conducción) por cantidades razonables de energía térmica u óptica.

4.5 Luminiscencia.

La luminiscencia es la emisión de radiación visible de un material que previamente fue excitado, generalmente, con radiación de longitud de onda menor a la luz visible. El proceso luminiscente es la conversión de esta energía recibida en luz visible.

La emisión se realiza básicamente por transiciones entre los diferentes niveles energéticos en los átomos cuando el material ha absorbido algún tipo de energía. En estas condiciones, un electrón pasa del estado no excitado al estado excitado y, en su retorno, emite la energía correspondiente a la diferencia de energía entre estos dos estados. Pueden distinguirse dos clases de luminiscencia:

1. Fluorescencia, la cual es luz emitida casi en forma simultánea con la introducción de la energía de excitación y la cual cesa tan pronto como lo hace la radiación excitante.
2. Fosforescencia, aquí la luz de emisión persiste bastante tiempo después de que es retirada la excitación.

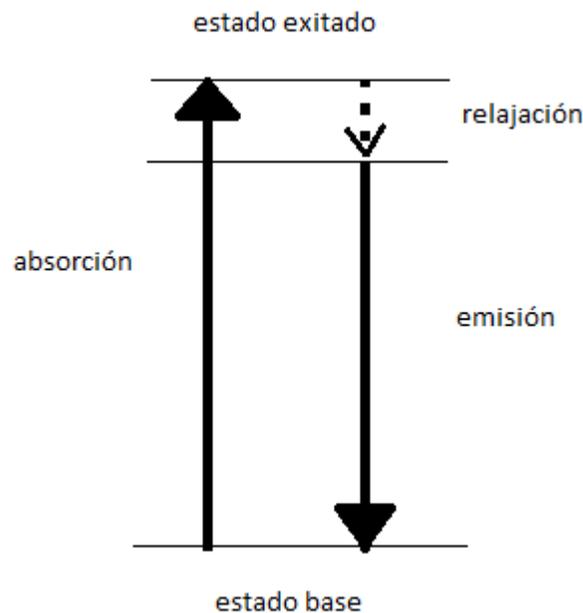


Figura 8. Proceso de luminiscencia en un átomo.

4.5.1 Luminiscencia en sólidos.

La luminiscencia es la emisión de radiación visible de un material que previamente fue excitado, generalmente, con radiación de longitud de onda menor a la luz visible (por ejemplo, luz ultravioleta). La irradiación también puede provenir de electrones de alta energía. El proceso luminiscente es la conversión de esta energía recibida en luz

visible. La emisión se realiza básicamente por transiciones entre los diferentes niveles energéticos en los átomos cuando el material ha absorbido algún tipo de energía (Figura 8). En estas condiciones, un electrón pasa del estado no excitado al estado excitado y en su retorno, emite la energía correspondiente a la diferencia energética entre estos dos estados. En algunos casos estas transiciones son no radiativas reduciendo la eficiencia luminiscente del material. La eficiencia luminiscente se define como la capacidad de transformar la energía absorbida en luz visible. La luminiscencia se puede observar en dispositivos tales como lámparas fluorescentes, pantallas de televisión, fibras ópticas, láseres, dispositivos fotoelectrónicos, osciloscopios, también en sustancias orgánicas, así como en fenómenos naturales como relámpagos y las auroras boreales.

Pueden distinguirse dos clases de luminiscencia: 1) Fluorescencia, la cual es luz emitida casi en forma simultánea con la introducción de la energía de excitación y la cual cesa tan pronto como lo hace la radiación excitante. 2) Fosforescencia, aquí la luz persiste tiempo después de que es retirada la excitación. La división entre estas dos clases se hace estableciendo que, si la mayor parte de la luz es emitida en menos de 10^{-8} segundos después de que cesa la excitación, el sólido es fluorescente, de otra manera es fosforescente. Algunos materiales luminiscentes requieren de una red anfitriona donde se alojan pequeñas cantidades de impurezas. A estas impurezas se les conoce como activadores o centros luminiscentes y son los responsables de la luminiscencia. También se utilizan otras impurezas que son conocidas como sensibilizadores que sirven en la mayoría de los casos para mejorar la intensidad luminiscente. Por el contrario, existen impurezas que pueden reducir la intensidad luminiscente, a este tipo de impurezas se les conoce como inhibidores.

4.5.2 Clasificación de los sistemas luminiscentes.

Para su estudio, los sistemas luminiscentes se pueden dividir en tres grupos: a) Sistemas en los que la absorción y la emisión de energía ocurre en el mismo centro luminiscente. b) Sistemas en los que la luminiscencia se debe al movimiento de portadores de carga. c) Sistemas en los que la absorción de la energía ocurre en un centro, y la emisión en otro.

El sólido es un sistema electrónico mucho más complejo. Estando formado por una gran cantidad de átomos y cada uno interaccionando con sus vecinos, sus niveles de energía serán característicos de tal combinación en el material. En la naturaleza existe una gran cantidad de materiales que presentan el fenómeno luminiscente. Para que ocurra una emisión luminiscente en un sólido debe existir una excitación previa. Es por esto que los distintos tipos de luminiscencia se clasifican según el proceso de excitación empleado, como: 1) Fotoluminiscencia. Ocurre cuando la excitación es debida a fotones. 2) Catodoluminiscencia. Si la excitación es debida a la incidencia de un haz de electrones. 3) Electroluminiscencia. Esta ocurre cuando la excitación viene de aplicar un voltaje o campo eléctrico sobre un material. 4) Triboluminiscencia. Aquí la emisión de luz viene como resultado de una deformación o fractura vía mecánica o térmica del material. 5) Quimioluminiscencia. Es la emisión de luz producto de una reacción química. En nuestro caso se presenta la fotoluminiscencia y

electroluminiscencia.

4.5.3 Absorción inducida.

En este proceso el átomo o ión en presencia de radiación electromagnética de densidad espectral $\rho(\nu_{mn})$, puede absorber un fotón, lo que podría llevar al ión a experimentar una transición del estado m al estado n dada por:



La probabilidad de que la transición se lleve a cabo está dada por $B_{mn}\rho(\nu_{mn})$. Donde B_{mn} representa la probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_{mn}$ sea absorbido por un ión. El número total de absorciones por unidad de tiempo y unidad de volumen está dada por $N_m B_{mn} \rho(\nu_{mn})$, donde N_m representa el número total de iones o población en el nivel m y B_{mn} indica la probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_{mn}$ sea absorbido por el sistema. En la Figura 9 se representa esquemáticamente el proceso de absorción inducida para un sistema de dos niveles de energía.

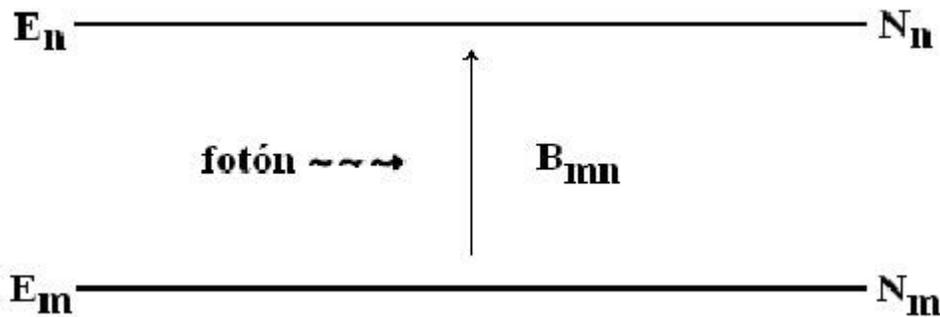


Figura 9. Proceso de absorción inducida.

4.5.4 Representación cualitativa de un proceso luminiscente.

Para describir cualitativamente los procesos que ocurren en los centros luminiscentes, se puede hacer uso del diagrama de coordenadas configuracionales (ver Figura 10). La suposición básica de esta descripción, es que las fuerzas que mantienen unidos a los iones con el centro luminiscente, obedecen la ley de Hooke.

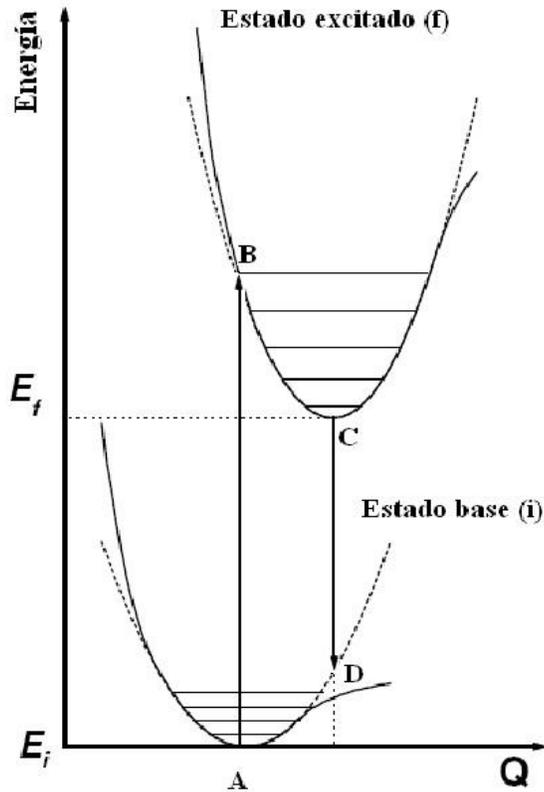


Figura 10. Diagrama de coordenadas configuracionales donde se representan los procesos de absorción y emisión entre los estados base y excitados de un centro luminiscente.

El eje Q representa la posición de los iones que se encuentran a menor distancia del centro luminiscente. El punto A representa la posición de equilibrio del ion que actúa como centro luminiscente. Si el ion absorbe radiación electromagnética pasa al estado excitado B. Se supone que la excitación ocurre en un tiempo muy pequeño tal que no se mueve el centro luminiscente (principio de Franck-Condon). Lo anterior puede observarse en la Figura 10 por la flecha vertical que va de A a B. El centro luminiscente no se mantiene estable en el punto B del estado excitado.

$$\Delta E_{abs} = E_B - E_A \quad 4.2$$

Este interacciona con la red e intercambia energía de forma que experimenta un cambio de energía dado por:

$$\Delta E_{CB} = E_C - E_B \quad 4.3$$

Este intercambio de energía es en forma de fonones por lo que se presenta un proceso no radiativo.

El centro luminiscente en la posición de equilibrio C experimenta otra transición al estado D. Si la separación energética $\Delta E_{DC} = E_D - E_C$ entre estos estados es grande, se presenta un proceso radiativo. Por lo tanto, la energía radiativa está dada por

$\Delta E_{rad} = E_D - E_C = \Delta E_{em}$. De lo anterior se concluye que $\Delta E_{abs} > \Delta E_{em}$. La diferencia de energía se conoce como corrimiento de Stokes.

4.6 Aislante transparente.

Las películas delgadas de óxido de aluminio han llamado mucho la atención debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas, particularmente en la microelectrónica para reemplazar a las películas de óxido de silicio SiO_2 en dispositivos tipo MOSFET. Esto es debido a sus propiedades dieléctricas, buena adhesión a muchas superficies y alta estabilidad química y térmica. Además, juegan un papel importante en la protección contra la corrosión del aluminio formando capas pasivas. Para estas aplicaciones, el espesor, la morfología, la composición química y la microestructura del óxido alcanzan gran importancia.

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.

5. Técnicas de crecimiento.

5.1 Rocío pirolítico.

El rocío pirolítico consiste en la pirólisis de un aerosol que llega a un sustrato donde reacciona químicamente, siendo promovida la reacción por la descomposición térmica de un compuesto. Esta es una técnica relativamente simple y económica, para obtener películas homogéneas y con buena adherencia al sustrato donde crecen. En un sustrato caliente se produce una reacción pirolítica lo cual produce una película. El sustrato suministra la energía térmica para que ocurra la descomposición y la recombinación para la sinterización y cristalización de cúmulos de material. En la Figura 11 se representa un sistema de rocío pirolítico.

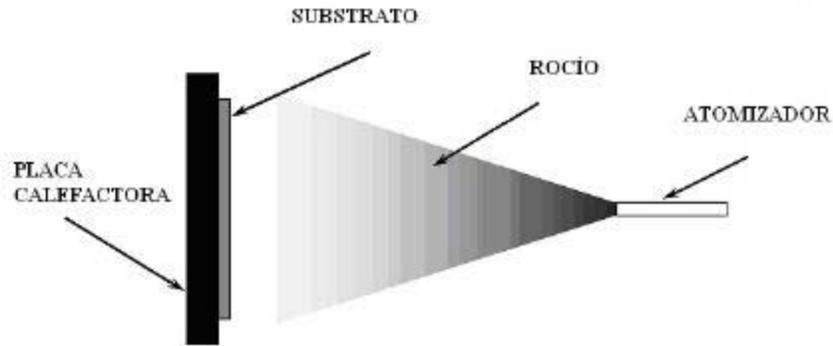


Figura 11. Diagrama esquemático de un sistema de rocío pirolítico para preparar películas.

La

Figura 12 detalla las partes que componen a un dispositivo de preparación de películas por rocío pirolítico.

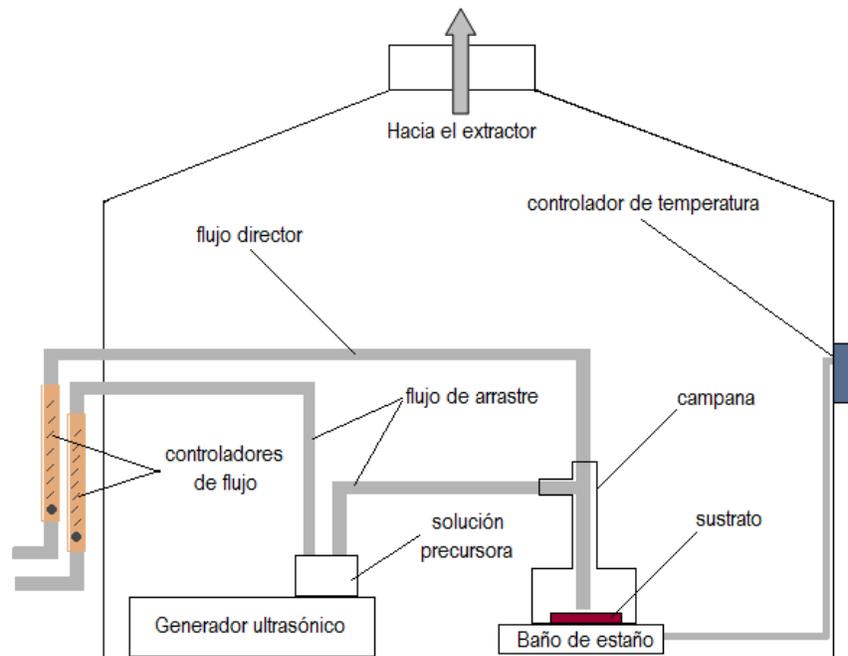


Figura 12. Dispositivo para la preparación de películas por la técnica de rocío pirolítico. El sistema está formado por etapas de generación del aerosol, de transporte y de formación y depósito.

5.1.1 Atomización ultrasónica.

Para generar un aerosol en forma ultrasónica se utiliza un piezoeléctrico el cual genera ondas ultrasónicas (en el rango de 10 KHz - 10 MHz) que al entrar en resonancia con la solución precursora produce el aerosol. En la superficie de la solución se genera un geiser cuya altura es proporcional a la intensidad acústica. Sobrepasando cierto umbral de intensidad, lleva a la generación de gotas muy pequeñas las cuales forman

lo que se conoce como rocío o aerosol. El diámetro promedio D de estas gotas atomizadas es función de la frecuencia f , de la intensidad de la onda acústica y de las propiedades físicas de la solución como la tensión superficial σ y su densidad ρ :

$$D = \left(\frac{\pi\sigma}{4\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad 5.1$$

Se verifica experimentalmente la validez de la ec. 5.1 la cual predice que el diámetro promedio de las gotas atomizadas está en el orden de los micrómetros. La masa de aerosol (r) producida a una frecuencia de excitación dada y con un flujo constante se calcula según la siguiente relación:

$$r = \frac{ps}{\sigma\eta} \quad 5.2$$

Donde ps es la presión de vapor saturado, σ es la tensión superficial del líquido y η es la viscosidad dinámica. Con estas formulaciones entonces es posible predecir la cinética de atomización del líquido si se conocen sus propiedades físicas.

5.1.2 Transporte.

El aerosol generado en la zona de atomización ultrasónica es llevado mediante un flujo laminar (idealmente) por un gas de arrastre (aire o algún gas inerte) a través de una manguera hasta la zona donde se lleva a cabo la reacción pirolítica. Se debe evitar alguna reacción química entre el gas de arrastre y el aerosol. Por otro lado es deseable que el gas de arrastre contenga oxígeno cuando el material que se va a depositar es un óxido. La tasa de flujo del gas de arrastre no debe exceder los 15 l/min con lo que se quiere evitar turbulencias que puedan aumentar el diámetro de las gotas y su posterior precipitación disminuyendo la cantidad de aerosol transportado al sustrato.

5.1.3 Pirólisis.

Cuando el aerosol atomizado llega a las cercanías del sustrato caliente, el disolvente contenido se evapora y los productos resultantes de la reacción pirolítica se depositan sobre la superficie del sustrato. La Figura 13 muestra esquemáticamente cuatro mecanismos de depósito por reacción pirolítica en función de la temperatura que es, por cierto, el parámetro más importante en esta técnica de depósito de películas. Con la temperatura se tiene el control de la reacción química durante el proceso de depósito, lo cual determina las propiedades del material depositado. La cristalinidad es un ejemplo de las propiedades que dependen de la temperatura de síntesis y de la cual se desprenden el resto de las propiedades del material.

En cuanto a las propiedades del sustrato, éste debe ser elegido en función de sus propiedades térmicas ya que a la temperatura de depósito debe permanecer estable. La naturaleza del sustrato tiene gran influencia en la morfología superficial, la adherencia y la cristalinidad de la película depositada. Para un sustrato policristalino, por ejemplo, se inducirá el crecimiento policristalino del material debido a la gran cantidad de centros de nucleación presentes. La tasa de depósito es un parámetro que

depende de la temperatura, de la concentración de la solución y de la cantidad de aerosol que llega al sustrato.

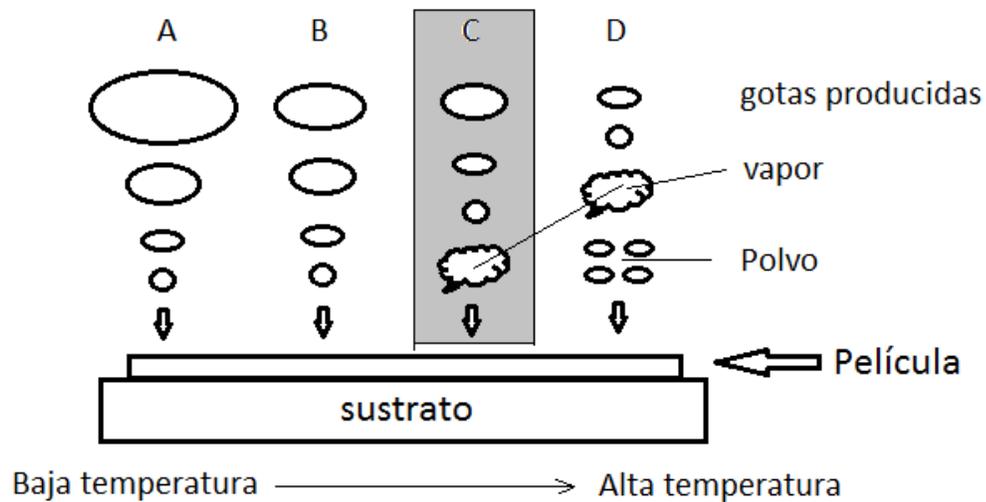


Figura 13. Etapas de descomposición de la solución precursora en función de la temperatura. CVD: Depósito químico en fase de vapor.

En el esquema A, la temperatura del sustrato es baja con lo que las gotas lo alcanzan en estado líquido. El solvente en que está disuelto el compuesto principal se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.

Para el esquema B, la temperatura del sustrato es mayor con lo que el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de alcanzar el sustrato y el precipitado llega a él en estado sólido.

En el esquema C, a una temperatura lo suficientemente alta y con una solución muy volátil; la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado ocurren en sucesión. Así, los vapores generados se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en fase heterogénea sólido-gas lo cual produce al compuesto final.

A temperaturas aún mayores (esquema D), la reacción química se lleva a cabo antes de que los vapores alcancen al sustrato. Los productos de esta reacción química se depositan sobre el sustrato en forma de polvo muy fino. Con los procesos descritos y representados en la Figura 13 es posible obtener películas depositadas en los sustratos. La adherencia y calidad de la película en los casos A, B y D no es muy buena aunque puede mejorarse con tratamientos térmicos posteriores con el problema de que esto afecta las propiedades ópticas del material depositado. Con el esquema C, las películas depositadas tienen una excelente adherencia al sustrato y las propiedades ópticas del material son de alta calidad. Por conveniencia práctica entonces, lo deseable es trabajar con las condiciones del esquema C. Esta es la razón por la cual la técnica de rocío pirolítico ultrasónico está clasificada entre las técnicas

CVD.

La técnica de rocío pirolítico ha sido utilizada ampliamente a nivel internacional, tanto en la industria como en laboratorios de investigación, para depositar una gran diversidad de materiales semiconductores y aislantes en película delgada, para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Particularmente se ha utilizado exitosamente para depositar contactos conductores transparentes y semiconductores luminiscentes.

Finalmente, en la Figura 14 se muestra un acercamiento de los procesos de interacción entre el aerosol y el sustrato durante la formación de la película por el método de rocío pirolítico ultrasónico.

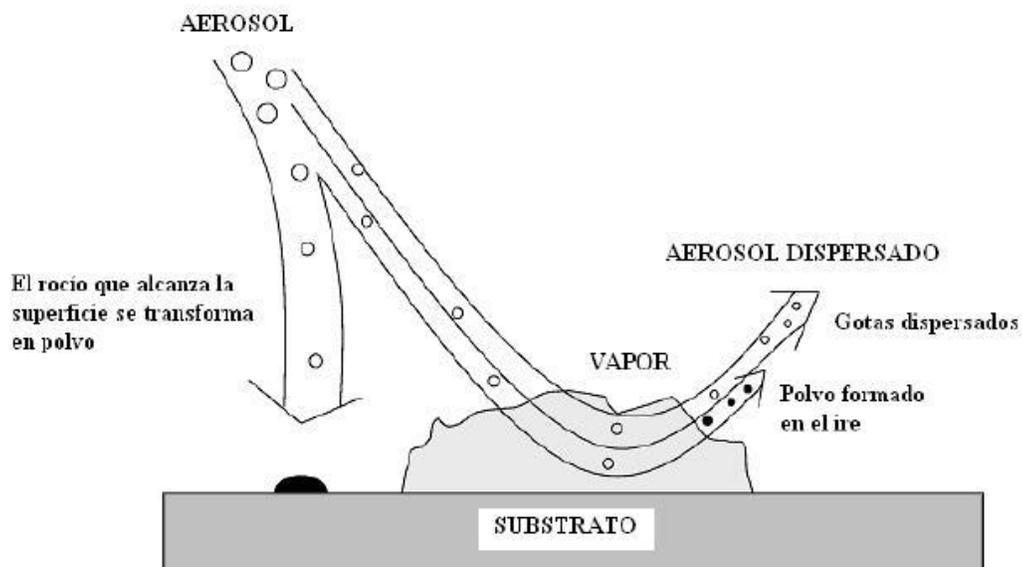


Figura 14. Transporte del aerosol, formado por gotas de diámetros variables, hacia el sustrato donde se adhieren formando la película.

5.2 Evaporación térmica al vacío.

La evaporación térmica en vacío (evaporación por efecto Joule) es un método de recubrimiento utilizado como parte del proceso de PVD (Physical Vapor Deposition-depósito físico de vapor). El material que formará el recubrimiento se calienta en una cámara de vacío hasta que se evapora.

La evaporación térmica es una técnica ampliamente utilizada en la actualidad para el depósito de metales. En esta técnica, la generación de los átomos que forman la película delgada metálica se produce por vaporización térmica del material, en un crisol previamente seleccionado de acuerdo a sus propiedades específicas, con posterior condensación en el sustrato seleccionado.

El proceso ocurre en condiciones completamente fuera del equilibrio termodinámico;

de hecho, el material a evaporar se encuentra a muy alta temperatura mientras el sustrato y las paredes de la campana de vacío se encuentran a temperatura ambiente. En este trabajo el vacío se logró por medio de dos bombas, una mecánica que logra un vacío primario de hasta 10^{-2} mbar (1 bar=750 mmHg), y una difusora de aceite que logra un vacío de 5×10^{-6} mbar. La evaporación del material se logra mediante una alta corriente eléctrica. Esta corriente es suministrada por medio de una fuente de corriente variable. El espesor de la película depositada se controla por medio de una micro balanza con cristal de cuarzo o bien puede instalarse un monitor óptico. En la Figura 15 se muestra un esquema de los componentes básicos de un equipo de evaporación térmica.

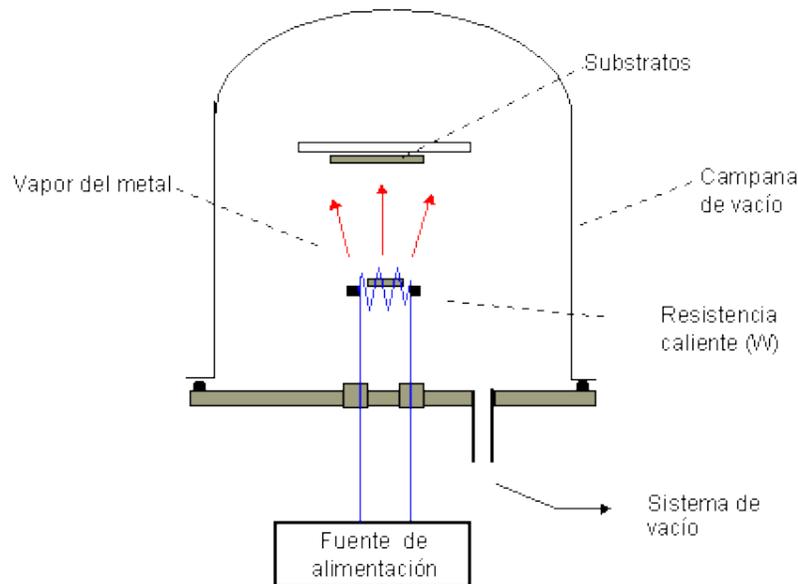


Figura 15 Diagrama general de un dispositivo de evaporación térmica.

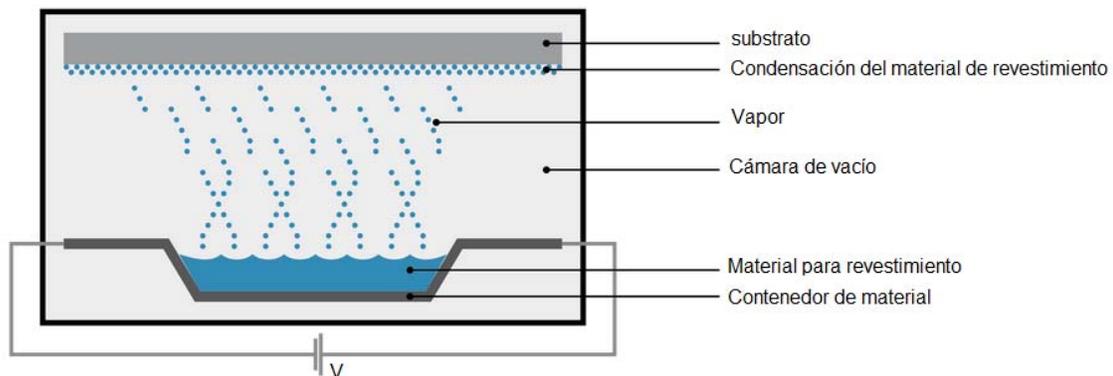


Figura 16. Esquema de un crecimiento de película delgada por evaporación térmica al vacío.

6. Técnicas de caracterización.

6.1 Perfilómetro de contacto.

El perfilómetro es un instrumento de medición utilizado para medir el perfil o espesor de una película depositada sobre un sustrato, cubriendo parte de la superficie de este. También permite cuantificar la rugosidad de la película. Mientras que la noción histórica de un perfilómetro era un dispositivo similar a un fonógrafo que mide una superficie cuando la superficie se mueve con respecto a la del perfilómetro de contacto de la aguja.

Esta técnica consiste en la determinación del desplazamiento vertical que se produce en la aguja a medida que se va realizando un barrido lineal horizontal manteniendo una fuerza constante sobre la superficie de la muestra. La aguja se debe colocar un poco antes de la frontera entre el escalón formado por la película y la parte sin película, de forma que el barrido se lleve a cabo en ambas partes y de esta manera, por la diferencia de alturas, conocer el espesor de la película depositada.

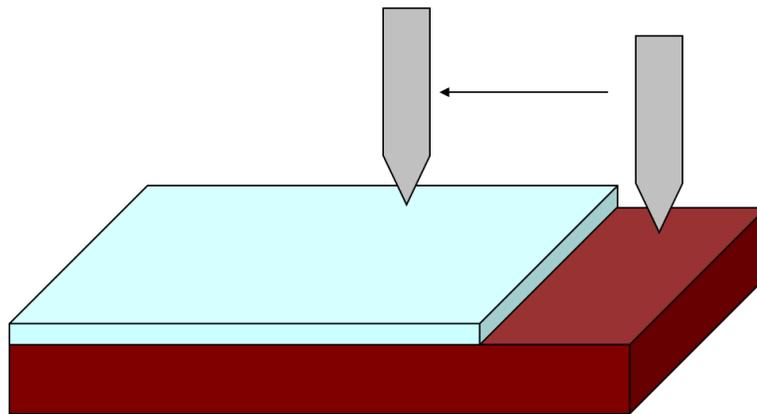


Figura 17. Perfilómetro de contacto.

Ventajas de perfilómetro de contacto:

- Aceptación: La mayor parte de las normas de acabado superficial del mundo están escritas para perfilómetros de contacto. Para seguir la metodología prescrita, este tipo de perfilómetro se requiere a menudo.
- Independencia de la superficie: Ponerse en contacto con la superficie es a menudo una ventaja en ambientes sucios donde los métodos sin contacto puede llegar a medir contaminantes de la superficie en lugar de la propia superficie. Debido a que el lápiz está en contacto con la superficie, este método no es sensible a la reflectancia de la superficie o el color.
- Resolución: El radio de la punta de la aguja puede ser tan pequeño como 20 nanómetros, significativamente más que el perfilado óptico de luz blanca. La resolución vertical suele ser sub-nanométrica también. Es una técnica directa,

no requiere de modelado.

El perfilómetro utilizado en este trabajo es un Sloan Dektak, modelo IIA en el cual se pueden hacer mediciones de espesor entre 200 nm y 65 μm .

6.2 Efecto Hall.

El efecto Hall se emplea para medir la densidad de portadores de carga así como el signo de la carga, que es negativa para electrones y positiva para huecos. La sustentación teórica de este efecto se puede obtener gracias a la electrodinámica clásica, y consiste en que las cargas eléctricas sometidas a la acción simultánea de un campo magnético y un campo eléctrico, experimentan una fuerza especificada por la siguiente ecuación.

$$F_L = e * (E + v \times B) = 0 \quad 6.1$$

F_L : fuerza de Lorentz

e : carga eléctrica

E : campo eléctrico

B : campo magnético

v : velocidad de la partícula

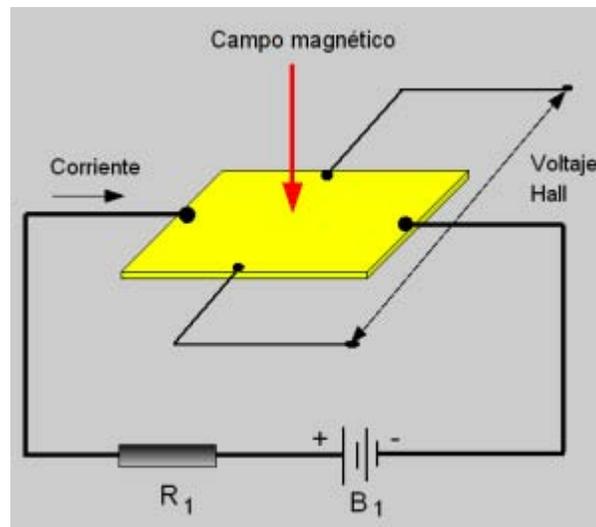


Figura 18. Diagrama de medición por efecto Hall.

La diferencia de potencial V_H , generada por el campo eléctrico Hall (Figura 18), entre los laterales de la lámina depende de manera proporcional del campo magnético aplicado (B), de la corriente eléctrica (I) que circula por la muestra semiconductora, y del inverso de su espesor (d), quedando así determinada la siguiente ecuación:

$$V_H = (R_H * B * I) / d \quad 6.2$$

en donde el coeficiente Hall R_H es:

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad 6.3$$

Siendo n la concentración de portadores de carga. El signo de los portadores indica el tipo de semiconductor. Si el coeficiente Hall es negativo el semiconductor es tipo-n, ya que los portadores de carga son electrones con carga negativa. Si el coeficiente Hall es positivo los portadores de carga son huecos con carga positiva y por lo tanto el semiconductor es tipo-p.

Combinando las medidas de efecto Hall con medidas de la resistencia de capa d (R_S) de la muestra semiconductor, se puede determinar la resistividad (ρ) de la muestra como:

$$\rho = R_S d \quad 6.4$$

y la movilidad de los portadores de carga mediante la expresión:

$$\mu = \frac{V_H}{BIR_S} \quad 6.5$$

6.3 Espectrofluorómetro.

Para obtener los espectros de absorción y emisión de un material luminiscente necesitamos de un espectrofluorómetro. El espectrofluorómetro consiste en una fuente de luz de excitación que puede ser una lámpara de UV o laser, un juego de lentes para dirigir el haz de luz hasta el monocromador de excitación que selecciona la longitud de onda de la luz que incidirá en la muestra. Una vez que esta luz ha interactuado con la muestra, la radiación emitida llega al monocromador de emisión y posteriormente es capturada por un detector que la procesa y envía a una computadora donde un software especial grafica el espectro de excitación o emisión correspondiente. En la Figura 19 se muestra un diagrama esquemático del sistema óptico de un espectrofluorómetro comercial.

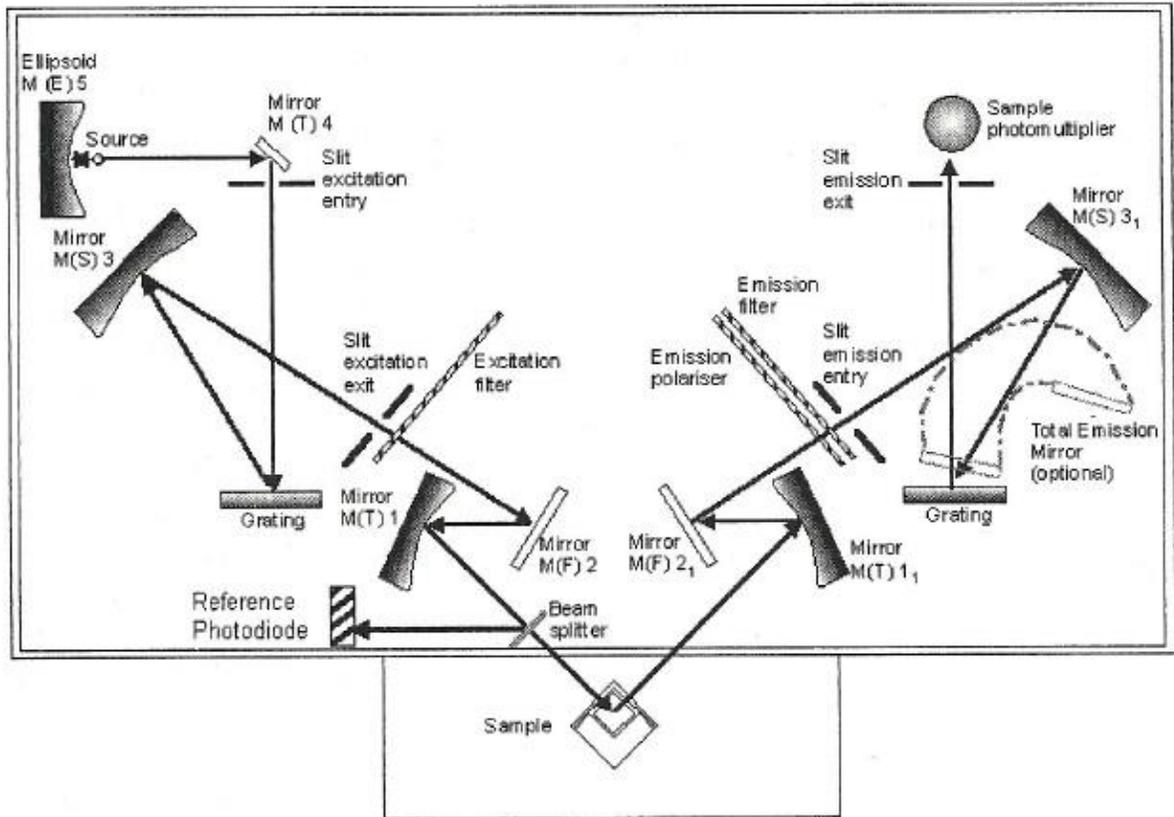


Figura 19. Diagrama esquemático del sistema óptico de un espectrofluorómetro.

La gráfica del espectro de excitación o emisión es la representación de la intensidad contra la longitud de onda de la radiación emitida. El espectro de excitación se obtiene fijando la longitud de onda de emisión en el monocromador de emisión y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda para encontrar el valor óptimo que servirá para excitar la muestra. Para obtener el espectro de emisión, se fija la longitud de onda en el monocromador de excitación y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda para determinar los picos característicos de emisión del material.

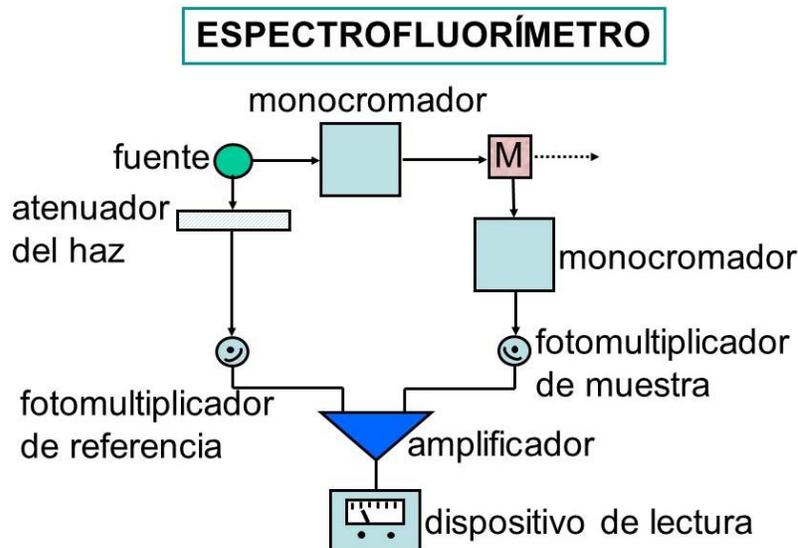


Figura 20. Diagrama general de un espectrofluorómetro donde M es la posición de la muestra.

La ubicación de los picos tanto en el espectro de excitación como de emisión, definen las transiciones electrónicas en el material. En la Figura 20 se presenta un diagrama general de los elementos que contiene un espectrofluorómetro. En este trabajo, la luminiscencia se obtuvo de un espectrofluorómetro SPEX Fluoromax.

6.4 Espectroscopia UV-Vis.

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. La radiación absorbida por la muestra desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una muestra, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) de la luz incidente sobre la muestra comprende entre 190 y 1100 nm.

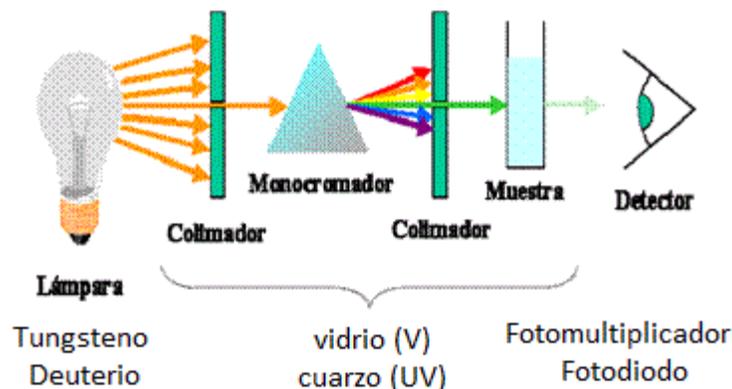


Figura 21. Diagrama general de un espectroscopio UV-Vis.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración de la muestra ya que absorben energía en el visible así como en el UV.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un material absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta (I). Esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia.

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo translúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo, según su transmitancia. El valor de la transmitancia óptica de un objeto se puede determinar según la siguiente expresión:

$$T\% = \frac{I}{I_0} * 100\% \quad 6.6$$

Donde I es la cantidad de luz transmitida por la muestra e I_0 es la cantidad total de luz incidente.

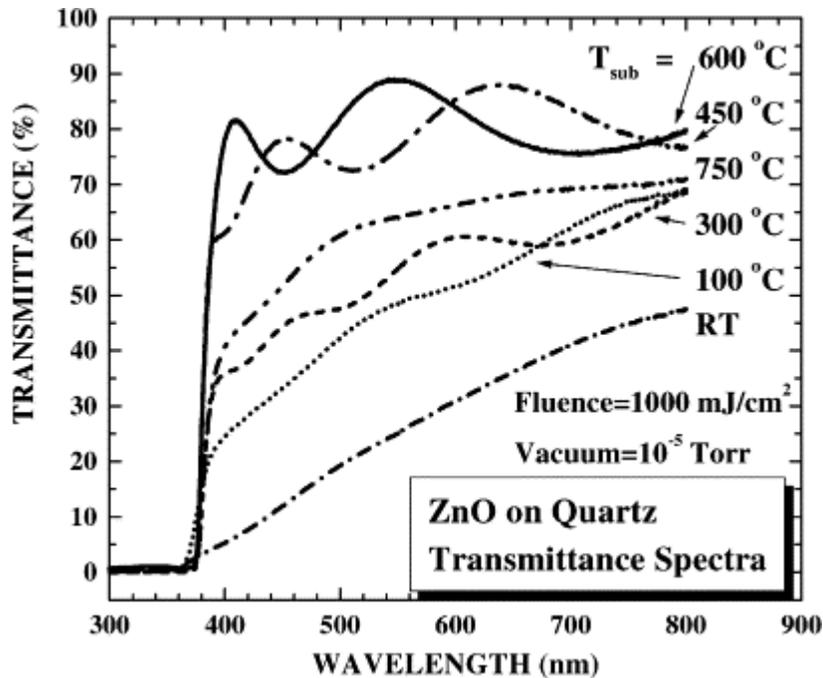


Figura 22. Grafica de transmitancia óptica UV-Vis para muestras de ZnO hechas por ablación laser.⁵¹

Y como la absorbancia de un medio está dada por la ecuación que relaciona al coeficiente de absorción óptica (α) con el camino óptico a través del medio (d) por:

$$A = \alpha d \quad 6.7$$

Por tanto, conociendo la transmitancia promedio de la muestra en función de la longitud de onda, se obtiene la absorbancia óptica del material en función de la misma.

Con el objetivo de corroborar los espesores obtenidos con el perfilómetro de contacto, se utilizó la conocida formula de interferencia:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad 6.8$$

El espectrómetro utilizado es un PerkinElmer Lambda 35 UV/VIS, este espectrómetro puede hacer mediciones sobre líquidos y sólidos con barridos en el espectro que van desde los 190 nm hasta los 1100 nm.

Los resultados de espesores obtenidos para todas las muestras fueron completamente congruentes con los obtenidos mediante perfilometría.

6.5 Determinación de la brecha de energía.

El siguiente método se utiliza para determinar la brecha óptica, o band gap, en los

semiconductores. Una gráfica es una manera conveniente de mostrar el espectro de absorción óptica de un material, y de calcular la brecha prohibida del material. Típicamente en la gráfica se muestra la cantidad $h\nu$ (la energía de la luz) en la abscisa y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en la ordenada, donde α es el coeficiente de absorción del material. El valor del exponente r indica la naturaleza de la transición.

En la siguiente ecuación la teoría de absorción óptica relaciona el coeficiente de absorción óptica α con la energía del fotón ($h\nu$), para transiciones directas, donde B es una constante de proporcionalidad que puede ser calculable por métodos numéricos o de manera gráfica; h es la constante de Planck y ω es la frecuencia del fotón incidente.

$$\alpha h\omega = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad 6.9$$

De ésta manera, conociendo la transmitancia promedio se puede obtener la absorbancia óptica del material (A) en función de la longitud de onda, la cual se relaciona al coeficiente de absorción óptico mediante la ecuación 6.7, y se puede determinar el energía del gap o brecha prohibida.

Para encontrar el ancho de banda prohibida se hace un ajuste lineal donde comienza la absorción por parte del material, determinando donde dicho ajuste lineal hace intersección para el caso en el que el factor de la absorbancia es nulo (intersección con el eje de la energía a $(A h\omega)^2 = 0$). De esta manera la intersección con el eje de las energías muestra la cantidad de energía necesaria para que los portadores de carga, en este caso electrones, puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción y así poder determinar el ancho de banda.

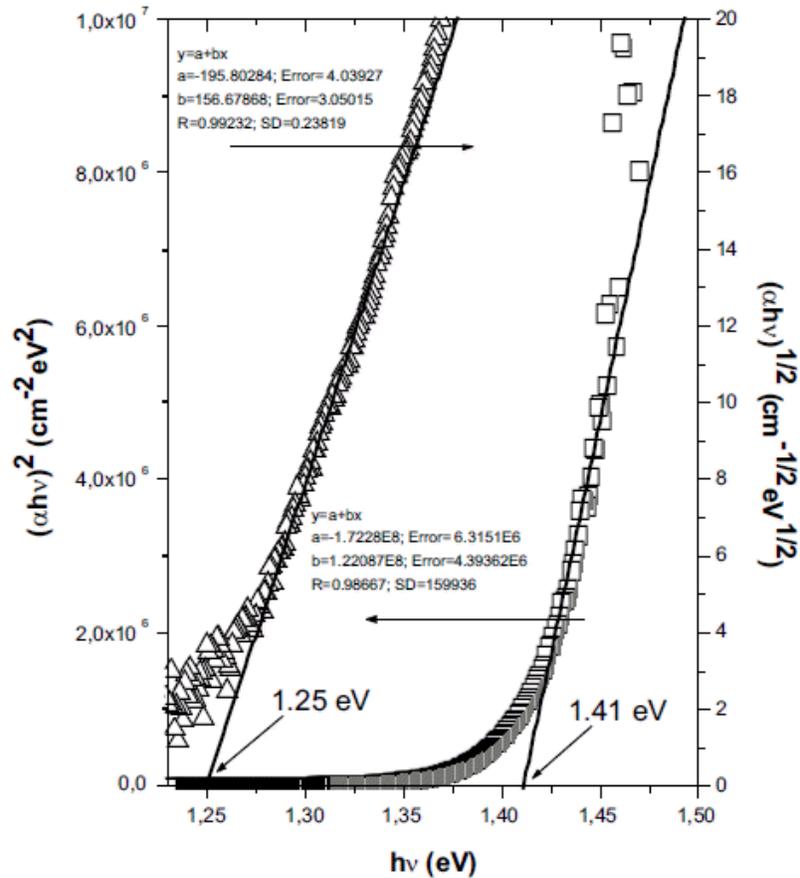


Figura 23. Gráfica común para determinar el ancho de banda de un material, el valor del band gap será el valor donde la recta cruza el eje de las equis (energía).

6.6 Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X aplicados al estudio de materiales cristalinos, permiten obtener en forma no destructiva, importante información sobre fases presentes, tensiones residuales, micro deformaciones y orientaciones cristalográficas. En la interacción entre un haz de rayos X y un sólido cristalino, además del proceso de absorción, tiene lugar el fenómeno de difracción. En éste último se cumple la ley de Bragg. Un cristal es considerado como un material donde los átomos del sólido están ordenados en una forma periódica formando una red. Cuando un haz de rayos X choca contra una superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no reflejada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es reflejada, y otra pasa a la tercera capa, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- Que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma

- que la longitud de onda de la radiación.
- Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X por medio de cristales, como muestra la Figura 24. En este caso un haz angosto de radiación choca contra la superficie del cristal a un ángulo θ ; la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación de los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad 6.10$$

Donde n es un número entero, la radiación difundida está en fase en OCD, y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d \text{sen}(\theta), \quad 6.11$$

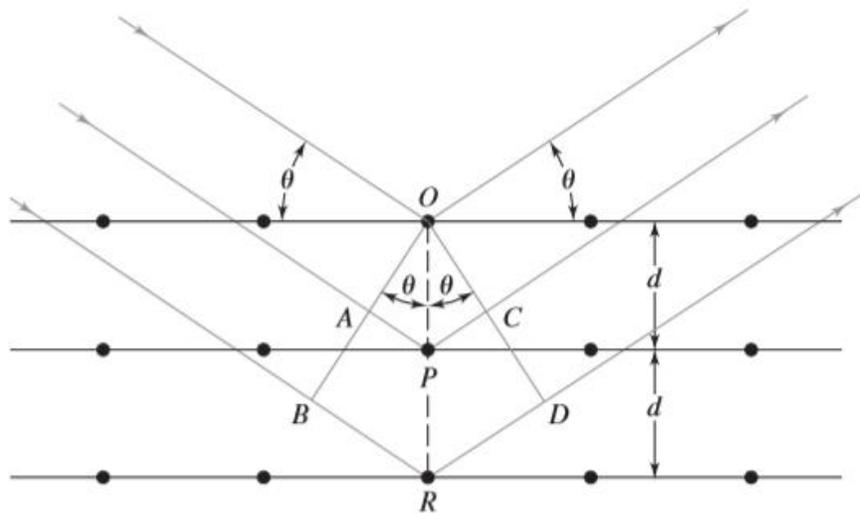


Figura 24. Difracción de rayos X por medio de un cristal.

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$n\lambda = 2d \text{sen}(\theta) \quad 6.12$$

La ecuación anterior es la ecuación de Bragg y es fundamental. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad 6.13$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas.

A través de la técnica XRD podemos obtener información sobre los parámetros cristalográficos tales como la distancia interplanar.

En los experimentos se observan picos con cierto ancho debido a efectos combinados de un número de factores instrumentales y físicos. La forma y el ancho de un pico dependen fundamentalmente del tamaño medio del cristal (o distribución de tamaños) y de las imperfecciones particulares que posee la red cristalina, de tal forma que mientras mayores sean estos efectos, mayor será el ancho del pico de difracción.

Para calcular el tamaño de cristal es necesario utilizar la ecuación de Scherrer para materiales policristalinos, obtenida a partir de la ley de Bragg; en la ecuación se tiene en cuenta el ensanchamiento de los picos en el patrón de difracción por medio del valor FWHM (Full Width Half Maximum), que es la anchura del pico de difracción a media altura.

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta_B)} \quad 6.14$$

Donde $D_{(hkl)}$ es el tamaño promedio de cristal medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl), λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, B es el FWHM de la muestra y θ es el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes.

La FMHM debe corregirse teniendo en cuenta el efecto instrumental del aparato de medida y se suele seleccionar una sustancia estándar recomendada para el equipo. Este parámetro de corrección B (FMHM_s) es el ensanchamiento instrumental del equipo y no está relacionado con la cristalinidad de la muestra, β es la FMHM corregida, la relación entre estos dos parámetros, está dada por la siguiente expresión:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad 6.15$$

Por lo tanto la Ecuación 6.14 se transforma en la siguiente para obtener el tamaño de cristal

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad 6.16$$

Donde K es la constante de Scherrer que depende tanto de la forma del cristal tanto como de la manera de definir β y $D_{(hkl)}$, y K con un valor de 0.9 para esferas.

6.7 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) es la técnica que mide el cambio de masa de una muestra mientras se somete a un cambio de temperatura, controlado, en una

atmósfera definida. Esta técnica se emplea en el estudio de aquellos procesos térmicos que llevan asociados cambios en la masa (descomposición, sublimación, vaporización, oxidación, desorción).

Entre las aplicaciones más importantes del TGA se pueden destacar:

- Estudio de la estabilidad térmica de materiales.
- Análisis de la composición de una muestra (contenido en humedad, volátiles, etc).
- Determinación de la temperatura de las transformaciones.
- Estudio de la estabilidad oxidativa de materiales.
- Estudio de los perfiles de degradación de polímeros.

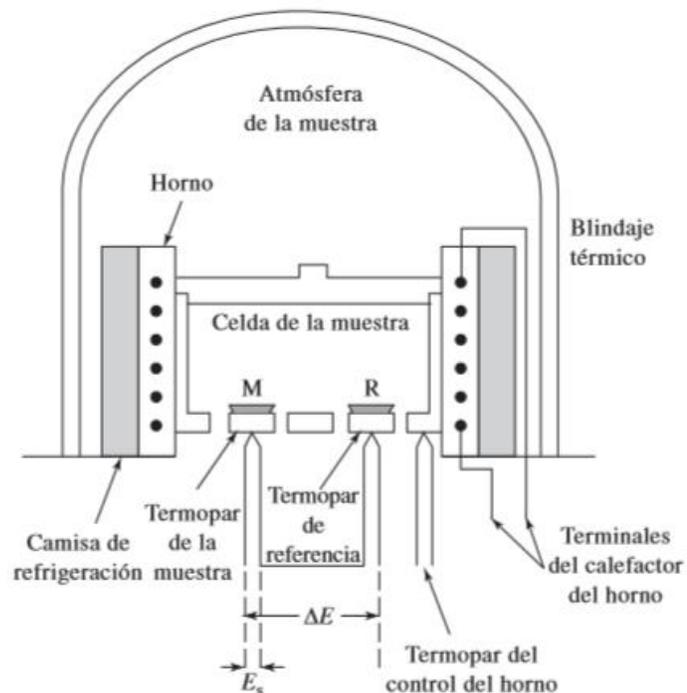


Figura 25. Esquema de un instrumento típico para análisis térmico diferencial.

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Figura 26).

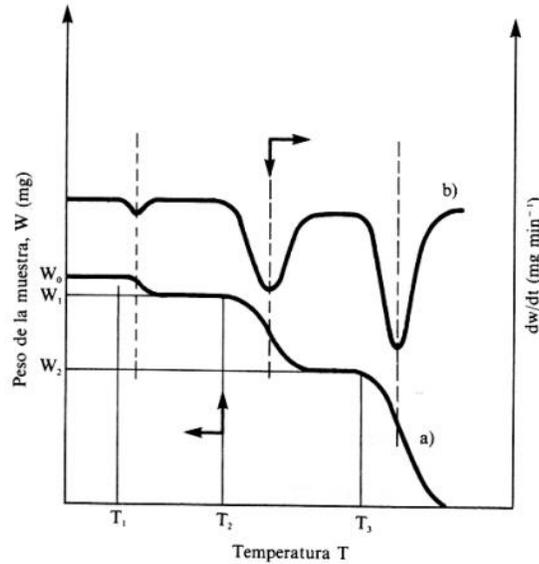


Figura 26. Termograma típico: a) curva primaria (TGA); b) curva derivada (DTGA).

Se pueden identificar las siguientes características de la curva de descomposición térmica (Figura 26):

- Una porción horizontal que indica masa constante.
- Una porción curva; la pendiente de la curva indica la velocidad de pérdida de masa, que pasará por un máximo, lo que dará una inflexión en un máximo dW/dT .
- Una inflexión (en la que dW/dT es un mínimo pero no cero) puede implicar la formación de un compuesto intermedio.

6.8 Factor de merito.

Las propiedades ópticas y eléctricas de una película conductora transparente son mejor caracterizadas por la resistencia de capa (R_s) y la transmitancia óptica (T). La resistencia de capa está definida por:

$$R_s = \frac{1}{\sigma d} \quad 6.17$$

Donde σ es la conductividad eléctrica en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y d es el espesor de la película en cm. La transmisión óptica está dada por la relación entre la radiación I_0 que entra en el revestimiento por un lado y la radiación I dejando la muestra en el lado opuesto de modo que:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-ad) \quad 6.18$$

Donde α es la constante de absorción óptica medida en cm^{-1}
Se ha propuesto definir una figura de merito F_{TC} por:

$$F_{TC} = \frac{T}{R_S} \quad 6.19$$

La cual podemos transformar en:

$$F_{TC} = \sigma d * \exp(-\alpha d) \quad 6.20$$

7. Procedimientos experimentales y resultados:

7.1 Preparación de los sustratos de vidrio:

Antes de dar comienzo al proceso de depósito de películas delgadas, es necesario limpiar los sustratos que serán utilizados para eliminar todas las impurezas que puedan tener como son grasas y suciedad. La técnica con la cual se realizó la limpieza de los sustratos en este trabajo, que fueron sustratos de vidrio corning, se describe a continuación.

- Enjuagar con agua desionizada.
- Baño en ultrasonido con tricloroetileno o xileno por 5 minutos y depositar los residuos en la botella de material usado. Esto sirve para quitar la grasa del sustrato.
- Baño en ultrasonido con metanol por 5 minutos y depositar los residuos en la botella de material usado. Esto es para quitar los residuos de tricloroetileno.
- Baño en ultrasonido con acetona por 5 minutos y depositar los residuos en la botella de material usado. Sirve para eliminar las partículas orgánicas que pueda tener nuestro sustrato.
- Baño en ultrasonido con metanol por 5 minutos. Esto es para eliminar los residuos de acetona ya que ésta, al secarse rápidamente puede dejar imperfecciones sobre la superficie.
- Dejar los sustratos limpios en metanol para conservarlos, tapar el vaso de precipitados.
- Como último paso los sustratos son secados con chorros de alta presión de nitrógeno (N_2)

Todos los pasos del procedimiento son realizados en una campana de extracción y utilizando el equipo de seguridad adecuado.

Una vez realizada la limpieza se procede al crecimiento de las películas delgadas, como ya se mencionó en el resumen, se utilizó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico descrita en la introducción y variando las condiciones de depósito.

7.2 Precursores o reactivos.

- Zinc Acetate dihydrate $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Peso molecular: 219.51 g/mol.

- 1,3 Dimethyl-2-thiourea 99% $\text{CH}_3\text{NHCSNHCH}_3$ (fuente de azufre). Peso molecular 104.18 g/mol.
- Manganeso (II) chloride $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (luminóforo). Peso molecular 197.84 g/mol.
- Acetil acetato de aluminio $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$. Peso molecular: 324.31 g/mol.

Antes de realizar el crecimiento de las películas analizamos los polvos precursores mediante la técnica de termogravimetría, esto es para saber su temperatura de descomposición y así poder determinar, desde un inicio, un rango de temperaturas en el que es viable el crecimiento de las películas delgadas.

Como en la técnica del rocío pirolítico se pueden utilizar diferentes tipos de gas de arrastre, el análisis termogravimétrico se realizó con atmósferas de diferentes gases, aire y nitrógeno, para así estar completamente seguros de que nos sirva la información proporcionada por este análisis.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de una gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica. En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. En este caso las unidades elegidas han sido porcentaje de peso inicial (%) y temperatura (T) en °C. Para cada etapa de pérdida de peso se representa el porcentaje de pérdida de peso junto con el producto al que corresponde si se conoce.

Los análisis se realizaron en una atmósfera de aire y nitrógeno, a presión atmosférica y a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

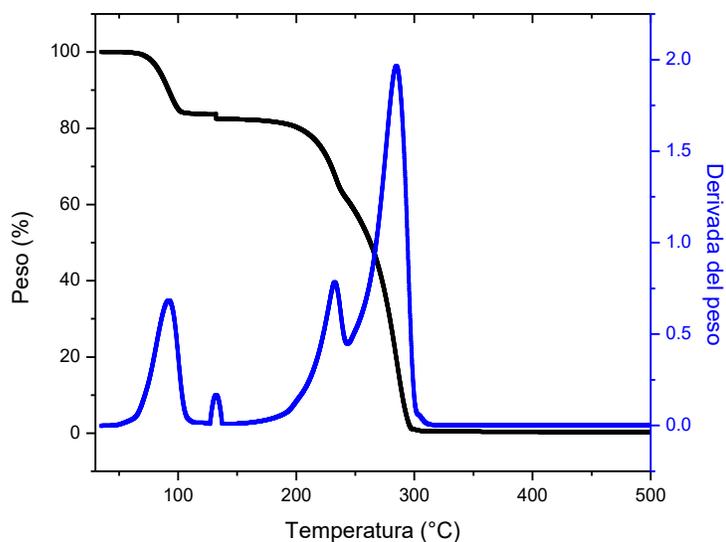


Figura 27. Curva TGA del acetato de zinc con atmósfera de aire, vemos que se descompone totalmente al llegar a una temperatura de aproximadamente 300 °C.

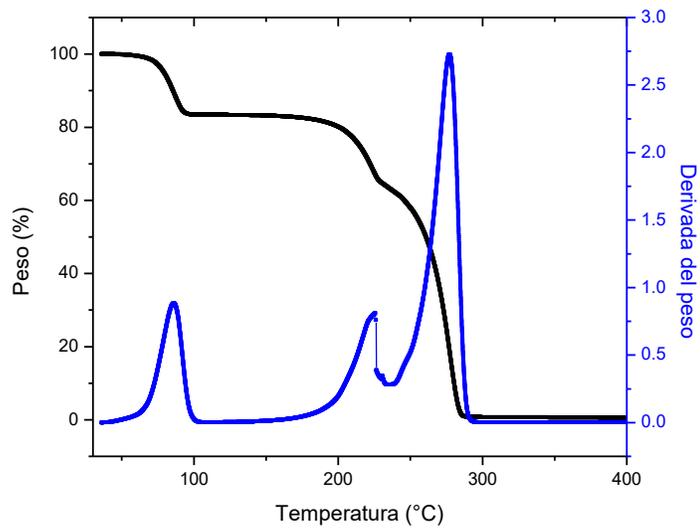


Figura 28. Curva TGA del acetato de zinc con atmósfera de nitrógeno (N_2), vemos que se descompone totalmente al llegar a una temperatura de aproximadamente 300 °C.

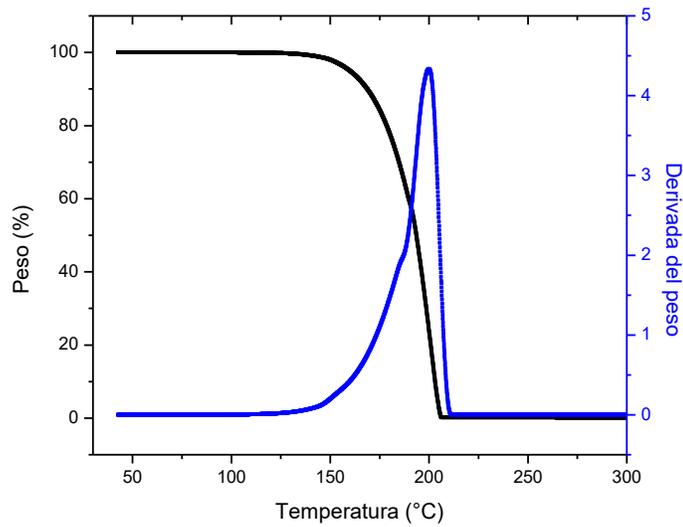


Figura 29. Curva TGA del acetyl acetato de aluminio con atmósfera de nitrógeno, vemos que se descompone totalmente al llegar a una temperatura alrededor de los 200 °C.

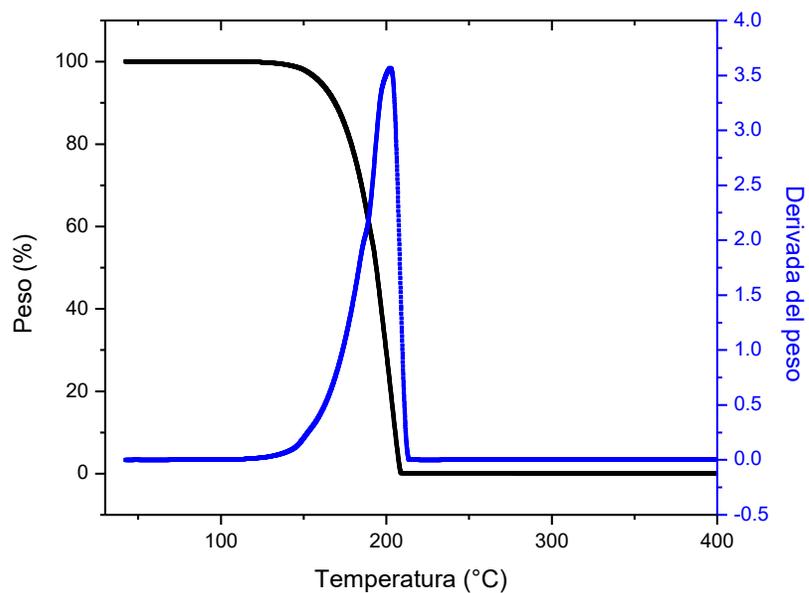


Figura 30. Curva TGA del acetil acetonato de aluminio con atmósfera de aire, vemos que se descompone totalmente al llegar a una temperatura alrededor de 200 °C.

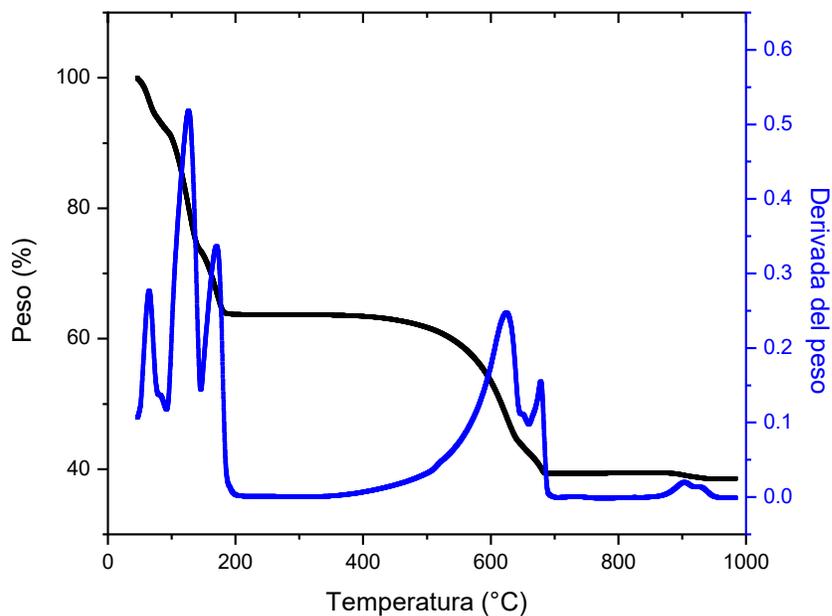


Figura 31. Curva TGA del cloruro de manganeso con atmósfera de aire, vemos que al llegar a los 200 °C pierde las moléculas de agua quedando solamente el cloruro de manganeso ($MnCl_2$).

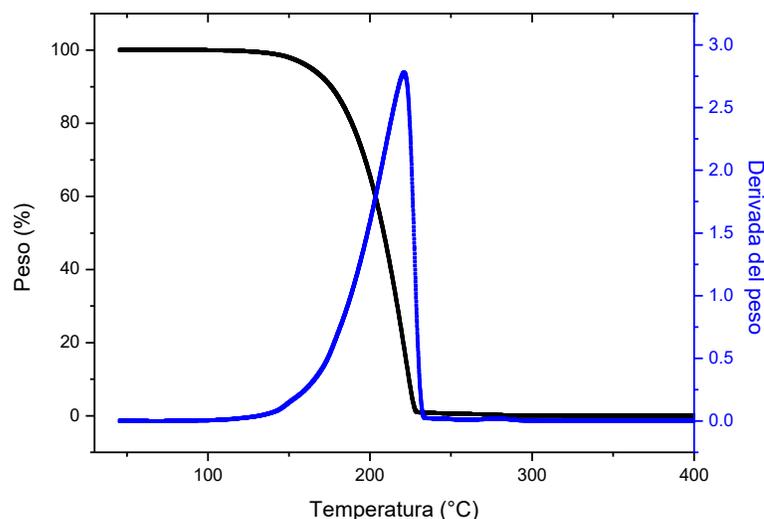


Figura 32. Curva TGA de la thiourea con atmósfera de aire, vemos que se descompone completamente al llegar a una temperatura alrededor de 220°C

El sustrato sobre el cual se deposita es vidrio, que se deforma a temperaturas mayores a 500°C. Por el análisis anterior, se propuso una temperatura máxima para los depósitos de 450°C. En la Figura 31 observamos que el cloruro de manganeso aún no se descompone por lo q se cree que en nuestras películas se incorpora de esa forma (MnCl₂).

7.3 Preparación de la solución precursora.

Para sintetizar el óxido de zinc con aluminio (ZnO:Al) se utilizó:

- Zinc Acetate dihydrate C₄H₆O₄Zn·2H₂O. Peso molecular: 219.51 g/mol.
- Acetil acetonato de aluminio C₁₅H₂₁AlO₆. Peso molecular: 324.31 g/mol.

Para las películas de óxido de aluminio (Al₂O₃) se empleó:

- Acetil acetonato de aluminio C₁₅H₂₁AlO₆. Peso molecular: 324.31 g/mol.

Para las películas de sulfuro de zinc dopadas con manganeso se utilizó:

- Zinc Acetate dihydrate C₄H₆O₄Zn·2H₂O. Peso molecular: 219.51 g/mol.
- 1,3 Dimethyl-2-thiourea CH₃NHCSNHCH₃ (fuente de azufre). Peso molecular 104.18 g/mol.
- Cloruro de Manganeso MnCl₂·4H₂O (luminóforo). Peso molecular 197.89 g/mol.

Como ejemplo se muestra el cálculo para preparar 100 ml de solución precursora de sulfuro de zinc con manganeso (ZnS:Mn).

Seguimos la siguiente formula:

$$masa = (peso\ molar) * (volumen) * (molaridad) \quad 7.1$$

- 1) Para 0.03 molar de acetato de zinc, sustituyendo en la fórmula 7.1 nos da:

$$masa = (219.51\ g/mol) * (0.1\ l) * \left(0.03\ \frac{mol}{l}\right) = 0.7309\ gramos$$

- 2) Para 0.03 molar de thiourea:

$$masa = (104.18\ g/mol) * (0.1\ l) * \left(0.03\ \frac{mol}{l}\right) = 0.035\ gramos$$

- 3) Para Manganeso 8% atómico seguimos la fórmula:

$$masa = (peso\ molar) * (volumen) * (molaridad) * (porcentaje\ de\ dopaje)$$

Y al sustituir obtenemos:

$$masa = (197.89\ g/mol) * (0.1l) * \left(0.03\ \frac{mol}{l}\right) * (8\%) = 0.044\ gramos$$

7.4 Crecimiento de las películas.

Todas las películas fueron preparadas y caracterizadas en el laboratorio de crecimiento de películas delgadas del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.

- Las películas de óxido de zinc con aluminio (ZnO:Al) fueron preparadas sobre substratos de vidrio Corning 7059, con una solución precursora compuesta por acetato de zinc dihidratado $Zn(O_2CCH_3)_2 + 2(H_2O)$, el cual se mezcló con acetilacetato de aluminio $C_{15}H_{21}AlO_6$. Ambos de la marca Zigma Aldrich Co al 99.99 % de pureza. Los dos compuestos se disuelven en una solución de metanol, agua desionizada y ácido acético, y es agitada a temperatura ambiente. El tiempo de crecimiento fue alrededor de 10 minutos utilizando nitrógeno (N₂) como gas de arrastre. En un principio se utilizó aire pero las películas resultaban ser muy resistivas, posiblemente la abundancia de oxígeno provocaba que se produjera óxido de aluminio.
- Las películas de sulfuro de zinc con manganeso (ZnS:Mn) fueron preparadas sobre substratos de vidrio Corning 7059, con una solución precursora compuesta por acetato de zinc dihidratado $Zn(O_2CCH_3)_2 + 2(H_2O)$ el cual se mezcló con Dimethyl-2-thiourea $CH_3NHCSNHCH_3$ (fuente de azufre) y cloruro de Manganeso $MnCl_2 + 4H_2O$. Los compuestos se disuelven en una solución de metanol, agua desionizada y ácido acético, y es agitada a temperatura ambiente. Se utilizó aire como gas de arrastre debido a que es barato y a que al repetir las películas utilizando nitrógeno no se observó alguna diferencia significativa en sus propiedades.

- Las películas de óxido de aluminio (Al_2O_3) fueron preparadas sobre sustratos de vidrio Corning 7059, con una solución precursora compuesta por acetilacetonato de aluminio $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$ de la marca Zigma AldrichCo, al 99.99 % de pureza. El compuesto se disuelve en una solución de metanol, agua desionizada y ácido acético, y es agitada a temperatura ambiente. El tiempo de crecimiento fue alrededor de 10 minutos utilizando aire como gas de arrastre ya que la abundancia de oxígeno favorece la creación de óxidos.

8. Análisis y resultados.

Como se mencionó al inicio de este trabajo, la caracterización de los diferentes tipos de películas delgadas que componen una estructura electroluminiscente se realizó por separado. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una de las capas.

Requerimientos de las películas delgadas, además de sus propiedades específicas según su aplicación.

- * Uniformidad en espesor y propiedades.
- * Reproducibilidad.
- * Buena adherencia al sustrato.
- * Que se puedan depositar sobre distintos sustratos a distintas temperaturas.
- * Densidad alta (aunque para ciertas aplicaciones se requiere que sean porosas).
- * Estabilidad química y de sus propiedades al ser expuestas a diferentes atmósferas y/o tratamientos térmicos.
- * Tasas de depósito altas (deseable) y control de espesor.

En todos los diferentes tipos de películas fabricados en este trabajo se hizo una variación de todas las condiciones de depósito que podemos controlar en el método de rocío pirolítico ultrasónico, esto fue para encontrar las condiciones óptimas de crecimiento para cada una de ellas. Solo se reportan las que mejores propiedades físicas presentan.

8.1 Contacto conductor transparente (ZnO:Al).

Como el nombre lo indica, para éste componente se necesita que presente unas buenas propiedades ópticas y eléctricas, esto es, alta transmitancia óptica en la región visible del espectro electromagnético y baja resistividad eléctrica. Por el tipo de aplicaciones en las que se pueden utilizar estas películas el reto está en poder sintetizarlas a la menor temperatura y espesor posible ya que la temperatura juega un papel importante en la estabilidad química de los diversos componentes en la fabricación de circuitos optoelectrónicos y un bajo espesor ayuda en la buena transmitancia óptica de las películas.

La siguiente tabla presenta los resultados obtenidos al variar la temperatura del sustrato en el crecimiento de las películas y manteniendo fijos los otros parámetros

tales como la cantidad y concentración (molaridad) de solución precursora y los flujos en los gases de arrastre. Los valores son 0.15 molar para el zinc, para el aluminio del 5% molar respecto al zinc; los flujos utilizados fueron de 5.2 l/min para el gas de arrastre (nitrógeno) y 0.65 l/min para el flujo director. Estas condiciones serán las mismas para todas las películas reportadas de ZnO:Al.

Tabla 1. Películas de ZnO:Al variando la temperatura.

Muestra	Temperatura °C	Espesor (nm)	Transmitancia (%)	Resistividad (Ω/cm)	Factor de merito (Ω^{-1})
ZAT42	450	1089 $\pm 10\%$	70.74	2.30×10^{-3}	1.49×10^{-3}
ZAT45	425	1036 $\pm 10\%$	75.68	2.90×10^{-3}	2.2×10^{-3}
ZAT46	400	1610 $\pm 10\%$	80.93	1.86×10^{-3}	1.04×10^{-2}
ZAT49	375	941 $\pm 10\%$	83	9.22×10^{-1}	1.58×10^{-5}
ZAT48	350	991 $\pm 10\%$	76.29	3.21	2.06×10^{-6}

Los valores de transmitancia óptica reportados en la tabla anterior son los promedios obtenidos dentro del rango visible (400 nm - 800 nm).

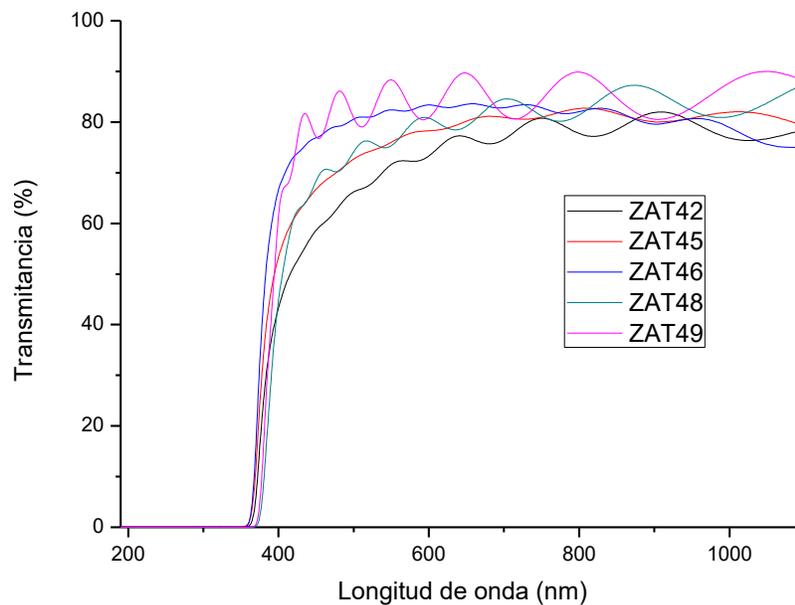


Figura 33. Gráfica de transmitancia óptica correspondiente a las muestras de la tabla 1.

Tomando esto en cuenta se pudo lograr una buena reproducibilidad en las propiedades de las películas delgadas (a 450°C), tanto en espesor como en transmitancia óptica y

resistividad eléctrica, lo cual se muestra en la tabla 2. La resistividad eléctrica, concentración y movilidad de portadores de carga de las películas fueron medidas a temperatura ambiente a través de mediciones Hall mediante el método de cuatro puntas de Van der Pauw, el equipo utilizado fue un Ecopia HMS-3000.

Tabla 2. Buena reproducibilidad para las películas hechas a 450°C.

Muestra	Temperatura °C	Espesor (nm)	Transmitancia %	Resistividad Ω/cm
ZAT35	450	594 $\pm 10\%$	77.94	6.93 $\times 10^{-3}$
ZAT36	450	644 $\pm 10\%$	78.65	3.83 $\times 10^{-3}$
ZAT37	450	548 $\pm 10\%$	79.57	4.97 $\times 10^{-3}$
ZAT38	450	632 $\pm 10\%$	77.27	5.02 $\times 10^{-3}$
ZAT39	450	684 $\pm 10\%$	77.04	4.02 $\times 10^{-3}$
ZAT40	450	780 $\pm 10\%$	75.73	4.18 $\times 10^{-3}$

En la siguiente gráfica se muestra la transmitancia óptica de las películas de la tabla anterior.

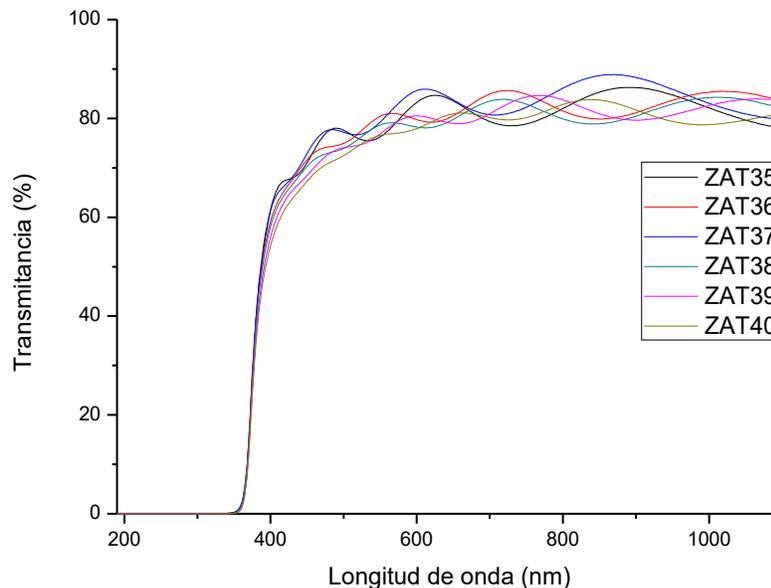


Figura 34. Transmitancia óptica de las muestras ZAT35 hasta la ZAT 40, esto es, a espesor constante.

De la tabla 2 y la Figura 34 observamos que se tiene una buena reproducibilidad en el espesor y resistividad eléctrica de las películas.

Como anteriormente se mencionó, es necesario sintetizar las películas lo más delgadas posibles sin que haya una pérdida en sus propiedades eléctricas, la siguiente tabla muestra los resultados variando el espesor, esto se logra variando la cantidad de solución precursora utilizada.

Tabla 3. Películas de ZnO:Al con diferente espesor.

Muestra	Temperatura °C	Espesor nm	Transmitancia %	Resistividad (Ω cm)	Factor de merito (Ω^{-1})
ZAT33	450	1601 \pm 10%	68.64	2.41e ⁻³	1.54e ⁻³
ZAT40	450	780 \pm 10%	75.73	4.18e ⁻³	1.16e ⁻³
ZAT41	450	1155 \pm 10%	72.38	2.36e ⁻³	1.93e ⁻³

En la tabla 3 observamos que al variar el espesor de las películas (esto se logra cambiando la cantidad de solución precursora utilizada) la resistividad permanece constante en el orden de magnitud, lo cual es un logro muy importante ya que contra mayor sea la transmitancia óptica y menores sean la resistividad y el espesor las películas son más valoradas para diferentes aplicaciones.

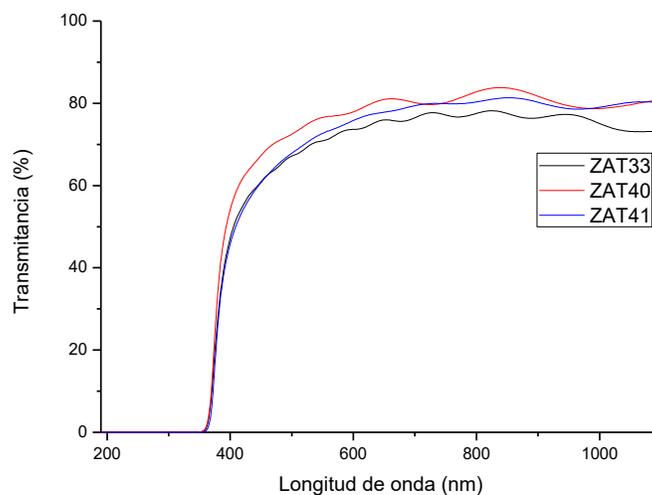


Figura 35. Transmitancia óptica de las películas de ZnO:Al con diferente espesor.

En la Figura 35 observamos que la transmitancia óptica de las películas disminuye al aumentar el espesor de las mismas.

Caracterización óptica.

Con el fin de conocer el valor del band gap óptico de las películas de ZnO:Al se tomó la medición de la transmitancia y se aplicó el método descrito en la sección 6.5. Para determinar el band gap de las películas mediante este método se grafica $(\alpha h\omega)^2$ vs $(h\omega - E_g)$ siendo el valor de la brecha de energía E_g el punto de intersección de la parte lineal del gráfico obtenido con el eje de las energías del fotón incidente.

Se calcularon las brechas de energía para todas las muestras depositadas pero a continuación se presenta la gráfica de la muestra 28 para hacer la comparación con un contacto comercial de ITO ya que esta muestra (ZAT28) es la más delgada q se obtuvo. Las condiciones de depósito son las mismas que en todas las muestras anteriores, solo se cambia la cantidad de solución precursora para controlar el espesor.

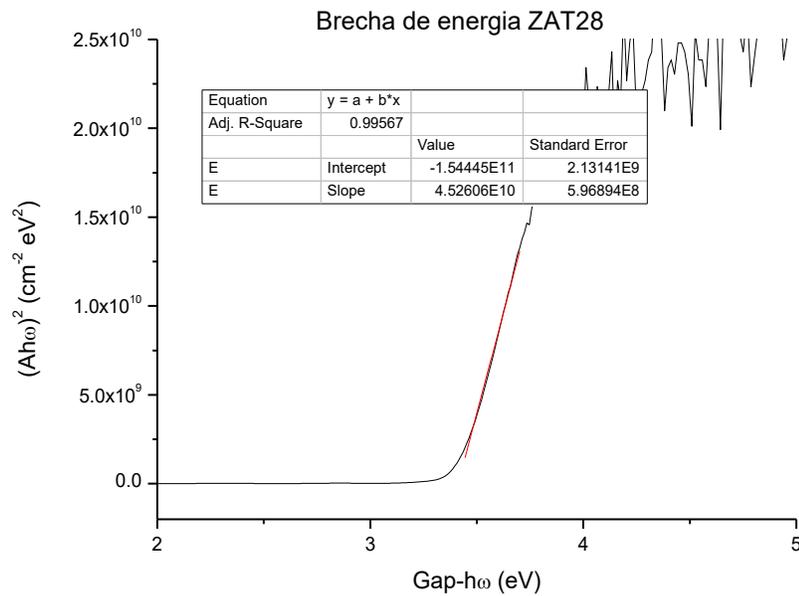


Figura 36. Absorción $(A h \omega)^2$ vs Energía $(h \omega)$ donde podemos ver que el valor de la brecha de energía para el ZnO:Al es de 3.41 eV.

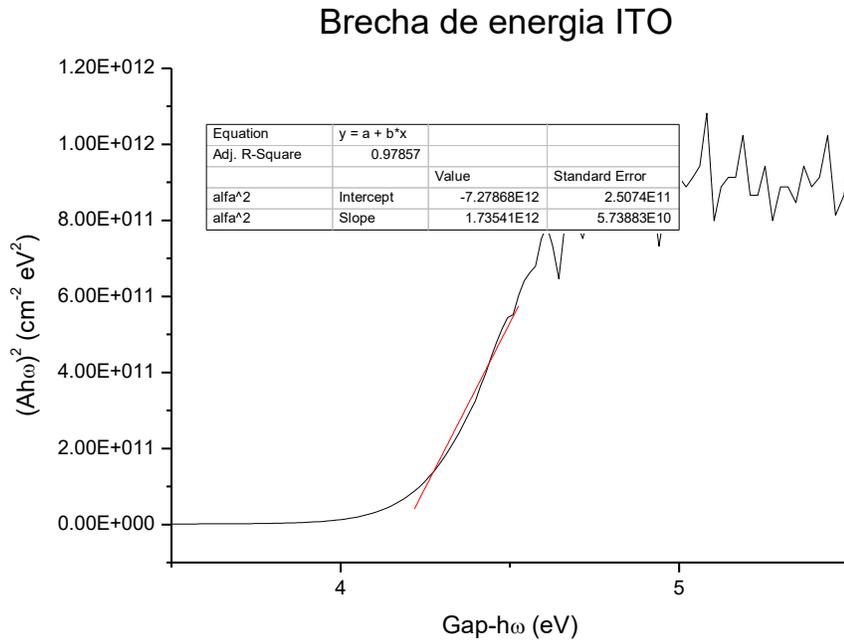


Figura 37. Absorción $(Ah\omega)^2$ vs Energía $(h\omega)$ donde podemos ver que el valor de la brecha de energía para el ITO es de 4.2eV

Para dar una idea de la calidad de las películas de ZnO:Al obtenidas en este trabajo, a continuación se presenta una comparativa con una muestra comercial de óxido de indio-estaño (ITO). La muestra de ITO es la que viene incluida para la calibración del equipo Ecopia HMS-3000 con el cual se realizó la caracterización eléctrica de las películas.

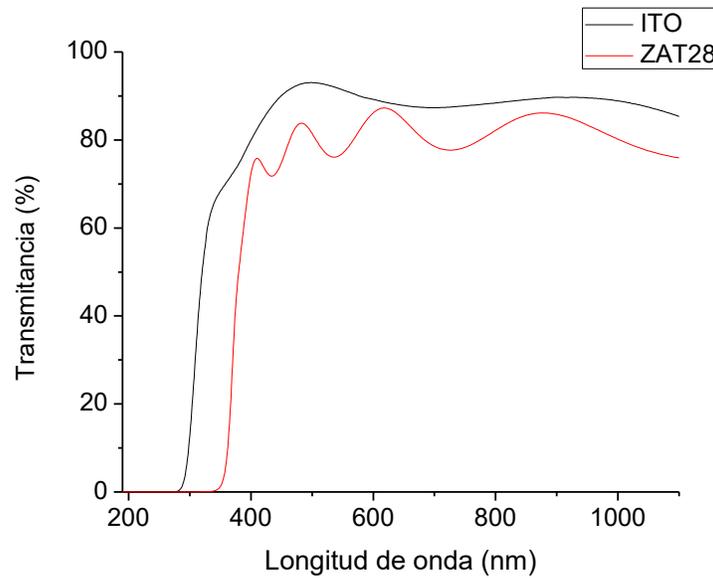


Figura 38. Comparación de transmitancia entre la mejor muestra obtenida y una muestra de ITO comercial.

Tabla 4. Comparación entre ITO y ZnO:Al.

	ZnO:Al (ZAT28)	ITO
Resistividad	$6.53 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$	$1.174 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$
Transmitancia	80%	85.08 %
Movilidad	$6.923 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$37.81 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Portadores de carga	-1.38×10^{20}	-1.406×10^{21}
Espesor	584 nm	100 nm

Observamos que la resistividad de la película de ZnO:Al difiere del ITO en menos de un orden de magnitud, al igual que la diferencia en la transmitancia es solo del 5% a pesar de que el espesor del ITO es casi 6 veces menor por lo que la calidad de nuestras películas es muy alta.

Dicho lo anterior, este trabajo sirvió de base para seguir trabajando y mejorar la calidad de las películas de ZnO:Al lo que llevó a escribir un artículo el cual ya se encuentra aprobado para su publicación en la revista "Thin Solid Films" bajo el título de "Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts"⁵². Algunos de los resultados enviados se muestran a continuación.

Difracción de rayos X.

Para obtener la estructura cristalina que se forma en las películas de ZnO:Al a diferente temperatura se hicieron análisis de difracción de Bragg usando rayos X. Los resultados se muestran en la siguiente gráfica donde se observa un espectro característico de las películas de ZnO:Al en fase hexagonal.

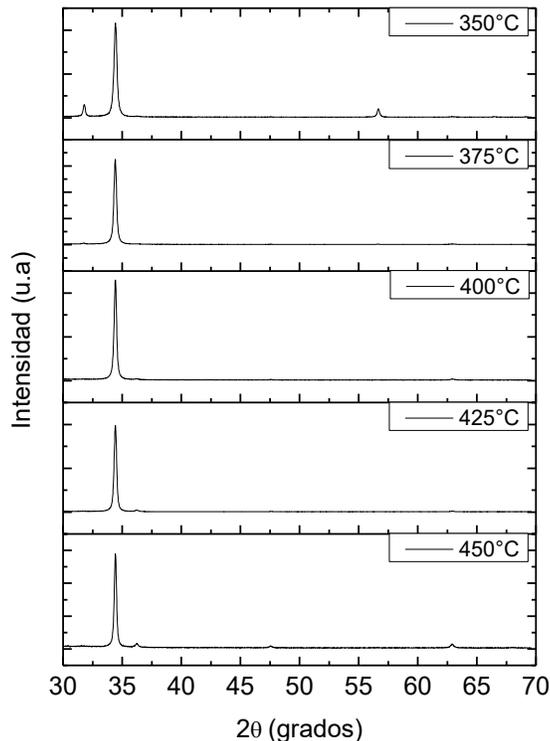


Figura 39. Difractograma de rayos X para las muestras de ZnO:Al crecidas a diferentes temperaturas.

Tamaño de grano.

A partir de los espectros de difracción de rayos X se puede calcular el tamaño de grano promedio del material policristalino. Esta determinación es importante para entender la microestructura de la película. Para calcular el tamaño de grano se utilizó la ecuación de Scherrer.

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad 8.1$$

Donde D es el tamaño de grano, λ es la longitud de onda de los rayos X del equipo utilizado (0.15406 nm), β es el ancho a la mitad de la altura del pico más intenso y θ es el ángulo de difracción del pico más intenso en radianes. El valor de β se obtuvo mediante el software Diffrac Plus EVA 6.0 del difractómetro de rayos X. En este caso se utilizó el pico correspondiente al plano (002), que se encuentra alrededor de $2\theta=34.5^\circ$.

Como muestra la tabla 5, los tamaños de grano se encuentran en el rango de 27 nm a 35 nm; el tamaño muestra la tendencia a tener un pequeño aumento mediante el incremento de la temperatura del sustrato.

Tabla5.

Muestra	T (°C)	d(nm)	D(nm)	$\rho(\Omega\text{cm})$	$R_s(\Omega/\square)$	$n(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
A	450	1075	34.9	5.93×10^{-3}	55	1.72×10^{20}	6.11
B	425	1138	32.6	3.5×10^{-3}	31	1.83×10^{20}	9.8
C	400	1398	33	7.4×10^{-3}	53	1.32×10^{20}	6.4
D	375	1425	30.5	3.5×10^{-1}	24×10^2	5×10^{19}	3.5
E	350	1219	27.7	2.25	18×10^3	4.3×10^{18}	0.64

En la tabla 5 se muestran los valores de temperatura de depósito, espesor, tamaño de grano, resistividad eléctrica, resistencia de capa, concentración de portadores de carga y movilidad de los portadores.

8.2 Oxido de aluminio (Al_2O_3).

El efecto Poole-Frenkel es un mecanismo por el cual el material aislante puede conducir la electricidad. Este método de conducción es el que se da más frecuentemente en los dieléctricos de alta permitividad. En concreto en los dieléctricos que estudiamos en este trabajo se da este tipo de conducción.

En sólidos desordenados y amorfos dentro de la banda prohibida hay gran densidad de estados localizados considerados centros capaces de capturar (trampas) o emitir (donadores) electrones. En esta banda prohibida coexisten ambos tipos de centros, que son tratados como pozos de potencial de tipo coulombiano. Este modelo consiste básicamente en que cuando se le aplica un campo eléctrico a un material se reduce los potenciales asociados a los centros existentes, favoreciendo de esta forma la probabilidad de ionización e incrementando la emisión de electrones.

Describiendo brevemente el efecto de Pool-Frenkel suponemos que con cierta probabilidad, por excitación térmica se emite un electrón desde el donador, con carga q hasta la banda de conducción del aislante permitiendo al electrón moverse dentro del sólido. El electrón debido al campo eléctrico aplicado reduce la inclinación de la banda de conducción, facilitando así la emisión del portador. Después de ser liberado del centro donador el electrón puede moverse fácilmente con ayuda del arrastre del campo eléctrico aplicado, cayendo posteriormente en los pozos de potencial contiguos que están ionizados. El tratamiento estadístico de este efecto es lo que denominamos conducción de Poole-Frenkel.

$$J \sim E * \exp\left(-\frac{q\left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon}}\right)}{K_B T}\right) \quad 8.2$$

Donde:

- J es la densidad de corriente.
- E es el campo eléctrico.

- q es la carga.
- ϕ_B es la barrera de tensión que un electrón debe atravesar
- ε es la permitividad.
- K_B es la constante de Boltzmann
- T es la temperatura.

8.2.1 Rigidez dieléctrica.

En los criterios técnicos de cualificación de los materiales aislantes está la magnitud rigidez dieléctrica E_R . Expresa la resistencia de un material a ser perforado por una corriente cuando es sometido a una tensión eléctrica.

$$E_R = \frac{V_R}{d} \quad 8.3$$

De la ecuación anterior, en la que V_R es la mayor diferencia de potencial soportada antes de ruptura y d el espesor en centímetros del dieléctrico, se desprende que E_R es el máximo gradiente de potencial que resiste sin que se genere en su interior un flujo eléctrico. Este indicador es inversamente proporcional al espesor, por lo que materiales gruesos manifiestan menores valores de rigidez dieléctrica. Los materiales aislantes industriales tienen una rigidez dieléctrica superior a 10 KV/cm, tomándose como muy buenos a partir de 100 KV/cm.

Para realizar el análisis de la característica eléctrica de las películas obtenidas se montó una estructura tipo MOS. Las junturas MOS son la base de los dispositivos semiconductores más modernos. En principio el capacitor MOS es una pieza de estudio importante.

Dado que genéricamente se usa como aislante (insulator) el Al_2O_3 (Oxido de aluminio), se habla de estructuras MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) aunque también se denominan MIS (Metal-Insulator-Semiconductor). Ver Figura 41.

Como se requiere una película lo suficientemente uniforme sin imperfecciones sobre su superficie que puedan causar cortos entre el ánodo y el cátodo (ZnO:Al y Al respectivamente) se prefiere para este caso emplear una película gruesa para analizar su característica I vs V.

Una vez obtenida la estructura de películas delgadas se procede a realizar las mediciones de I vs V de las películas producidas. Es importante mencionar que esta labor fue bastante complicada debido a que la aparición de cortos entre los dos electrodos impedía la toma de la curva característica.

Las condiciones de depósito utilizadas son las previamente reportadas en el artículo "Characterization of amorphous aluminum oxide films prepared by the pyrosol process"⁵³. Es decir, acetil acetato de aluminio al 0.05 molar en una solución de tres partes de agua desionizada por una de metanol anhidro y 3ml de ácido acético por

cada litro de solución.

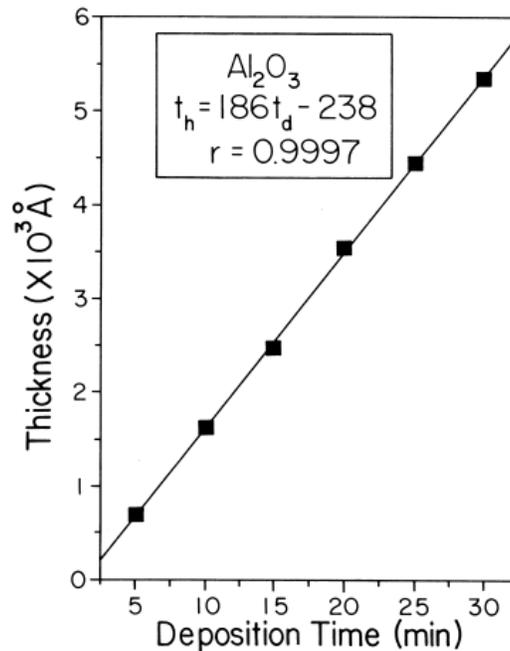


Figura 40. Espesor en función del tiempo de depósito de películas de óxido de aluminio depositadas por rocío pirolítico a una temperatura de 470° .

A pesar de que en el artículo la temperatura de depósito es de 470° y en este trabajo de 450° , no se espera que haya una variación significativa en los espesores. Por lo que se procedió a elaborar la estructura MOS de la Figura 41 en la cual la película de ZnO:Al tiene valores de 1000 nm de espesor y una resistividad del orden de $10^{-3} \Omega\text{cm}$ también a una temperatura de depósito de 450°C .

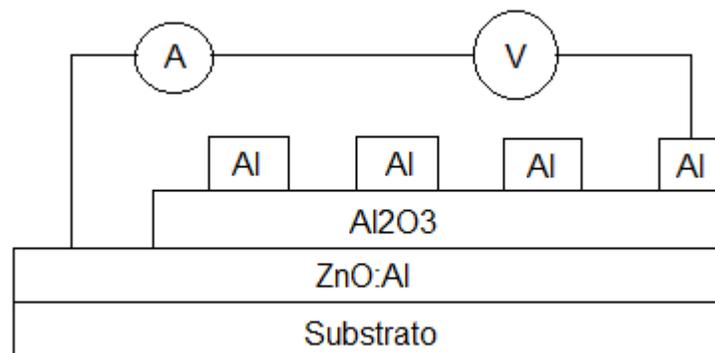


Figura 41. Diagrama de una estructura MOS.

En la siguiente gráfica (Figura 42) se muestra una curva característica para la determinación del valor de ruptura dieléctrica para una película aislante en una estructura MOS, en el eje `y` se muestra la densidad de corriente.

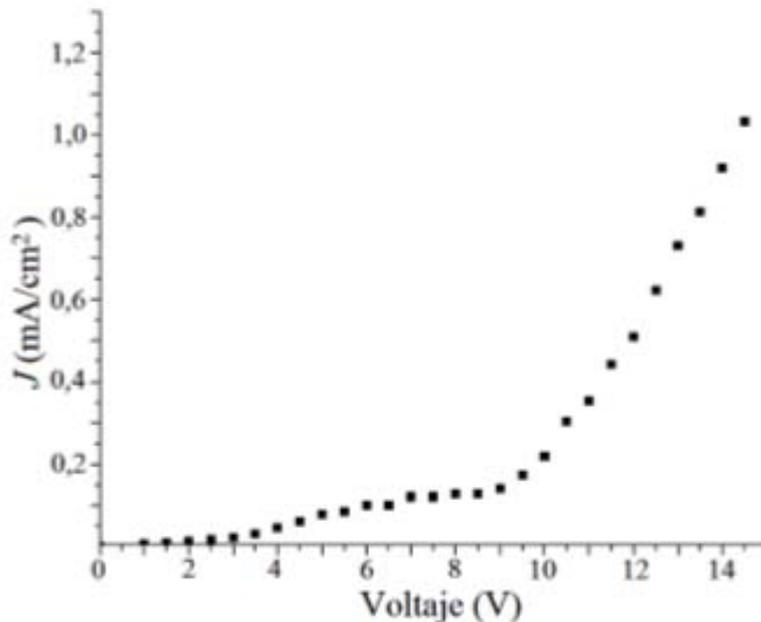


Figura 42. Curva I-V característica en una estructura tipo MOS para medir la ruptura dieléctrica de un material aislante.

En la Figura 43 se muestra la curva de voltaje contra corriente (el espesor de la película se espera que esté alrededor de los 100 nm ya que espesores menores a 200 nm son difíciles de medir con el perfilómetro) y vemos que la corriente no se mantiene constante hasta llegar a un punto de ruptura dieléctrica como lo predice la teoría; en su lugar vemos que cuando se aumenta el voltaje sobre la estructura MOS también aumenta la corriente eléctrica en un comportamiento casi lineal por lo que se cree que en el crecimiento de la película ésta no quedó uniforme y presenta huecos en el material aislante (Al_2O_3).

Las gráficas de las figuras 43 y 44 son de corriente contra voltaje y no de voltaje y densidad de corriente como la mostrada en la Figura 42 ya que solo se quería observar cualitativamente el mismo comportamiento, para calcular densidad de corriente solo sería tomar la corriente que nos da el equipo de medición y dividirla por el área del electrodo de aluminio de la estructura.

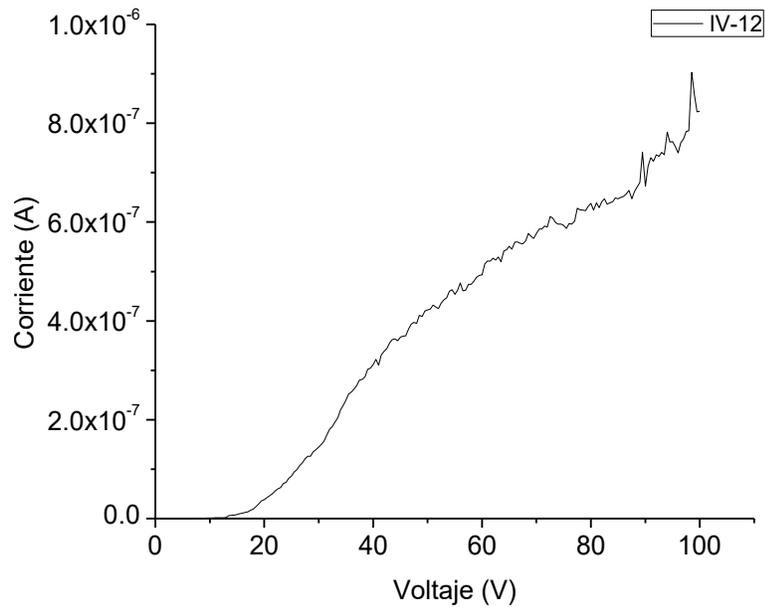


Figura 43. La grafica muestra la curva corriente-voltaje para la muestra de la estructura MOS IV-12.

Como forma de prevenir el problema en la Figura 43, se procedió a crecer películas un poco más gruesas, de alrededor del doble de espesor. El espesor de la película de Al_2O_3 en la estructura MOS de la Figura 44 es de 256 nm medidos con el perfilómetro de contacto A continuación se muestra la nueva grafica de voltaje vs corriente con estas nuevas condiciones.

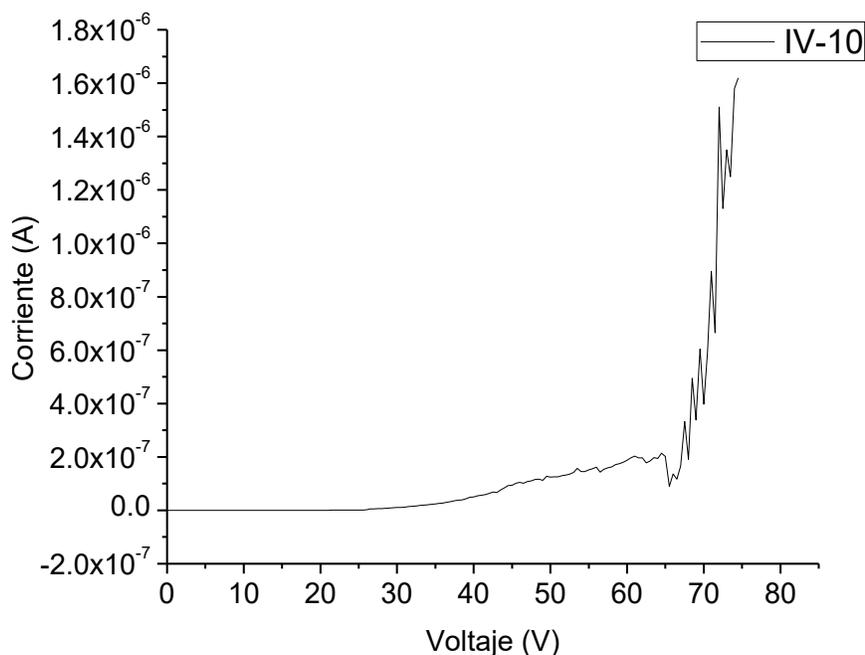


Figura 44. La gráfica muestra la curva corriente-voltaje para la muestra IV-10, vemos que el voltaje de ruptura está alrededor de 65 V y el campo eléctrico 650000 V/cm.

En la gráfica observamos que con las nuevas condiciones de espesor la capa de Al_2O_3 se comporta de la forma esperada, siendo un buen aislante eléctrico ya que prácticamente mantiene la corriente constante y en un valor bajo hasta que se llega a un valor de voltaje aplicado en el cual presenta la ruptura dieléctrica.

El óxido de aluminio es de naturaleza amorfa. Esto es importante ya que, en caso de experimentar ruptura dieléctrica por la aplicación de un campo eléctrico de magnitud grande, ésta solo será local, a diferencia de lo que ocurre en aislantes eléctricos con microestructura cristalina, en los que generalmente la ruptura dieléctrica es catastrófica, es decir, el daño provocado por la ruptura se extiende a través de todo el material. El Al_2O_3 tiene un valor de constante dieléctrica entre $8-10^{43}$, además no es permeable a la humedad ni a los elementos alcalinos, es decir, muestra una estabilidad química mayor a la de otros materiales aislantes, por ejemplo el dióxido de silicio.

8.3 Sulfuro de zinc con manganeso ZnS:Mn .

El compuesto semiconductor sulfuro de zinc (ZnS) es luminiscente cuando se impurifica con manganeso, el cual se incorpora en sustitución del Zn y debe estar en un estado de ionización Mn^{+2} .

En esta sección se presenta la transmitancia óptica, así como los espectros de excitación y emisión de las películas de sulfuro de zinc dopadas a distintas

concentraciones de manganeso. Estas películas se prepararon por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico variando los distintos parámetros de depósito, así como la concentración del agente dopante (Mn) en la solución. Cabe mencionar que como tanto para los contactos conductores transparentes (ZnO:Al) y para las películas aislantes (Al₂O₃) la temperatura óptima de depósito fue de 450°C, para la síntesis de las películas de sulfuro de zinc dopadas con manganeso (ZnS:Mn) solamente se trabajó a una temperatura de 450°C. A continuación se reportan las películas que mejores propiedades presentaron.

En este trabajo se encontraron condiciones óptimas de depósito las cuales son:

- 0.033 molar de acetato de zinc dihidratado C₄H₆O₄Zn₂H₂O.
- 0.05 molar de dimethyl thiourea CH₃NHCSNHCH₃.
- 5% molar, respecto al zinc, de cloruro de manganeso.

Y las cantidades de los solventes en la solución precursora:

- 75% de metanol anhidro.
- 25% de agua desionizada.
- 0.5 % de ácido acético.

Las muestras en las gráficas siguientes (Figura 45 y Figura 46) se realizaron a diferentes concentraciones de Mn, desde 3% hasta 8%, eligiéndose como la mejor la muestra SUZ15 la cual tiene una concentración del 5% de manganeso en la solución precursora. A pesar de que en las gráficas se observa una intensidad más alta en la luminiscencia de otras películas, la muestra SUZ15 fue la que mejor uniformidad sobre el sustrato presentaba siendo esto notable a simple vista.

En la Figura 45 se presenta el espectro de excitación de las películas de ZnS:Mn, el cual nos indica con qué longitud de onda en la luz de excitación obtenemos un máximo de emisión fotoluminiscente en nuestra película. Encontramos que si nuestro interés es obtener la mayor luminiscencia de esta película deberemos excitarla con una longitud de onda de 338 nm.

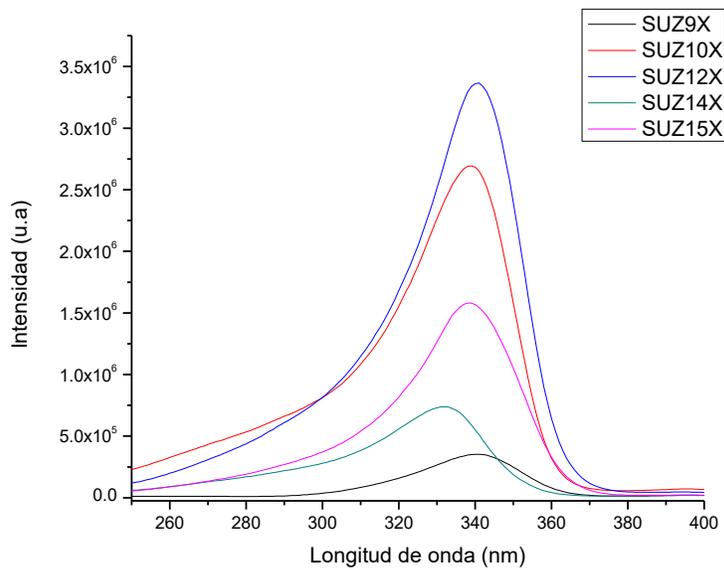


Figura 45. Espectros de excitación de las películas de ZnS:Mn.

El espectro de emisión se realiza para saber cuál es la longitud de emisión dominante de nuestra película delgada (esta excitación se realiza con una longitud de onda de 338 nm). Se encontró que el pico de emisión está en 580 nm lo cual nos dice que emite en color naranja, siendo este el color característico del manganeso Mn^{+2} por lo que el manganeso se incorpora en buena cantidad a la red de ZnS.

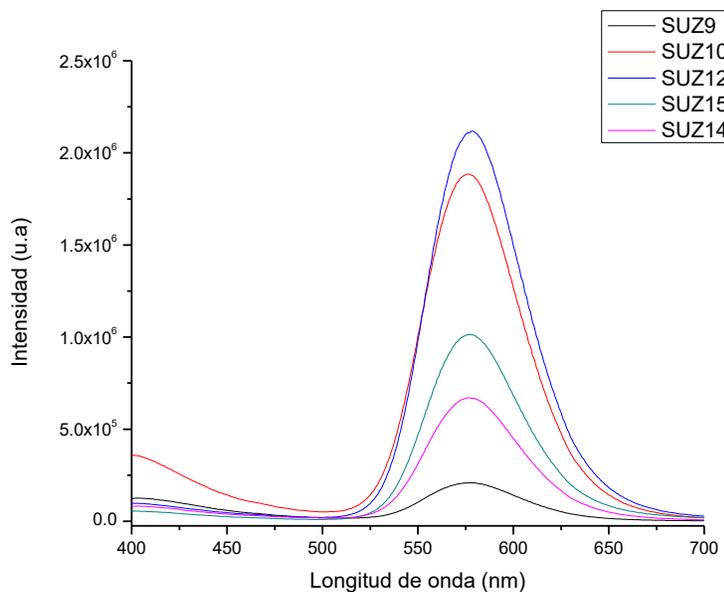


Figura 46. Espectros de emisión de las películas de ZnS:Mn.

En las gráficas de las figuras 47 y 48 se observan espectros de excitación y emisión a diferentes flujos tanto el de arrastre como director siendo las muestras SUZ15 (flujo arrastre= 3.9 l/min, flujo director=0.65 l/min) y SUZ20 (flujo arrastre= 6.5 l/min, flujo director=0.58 l/min) las que mejor uniformidad presentaron.

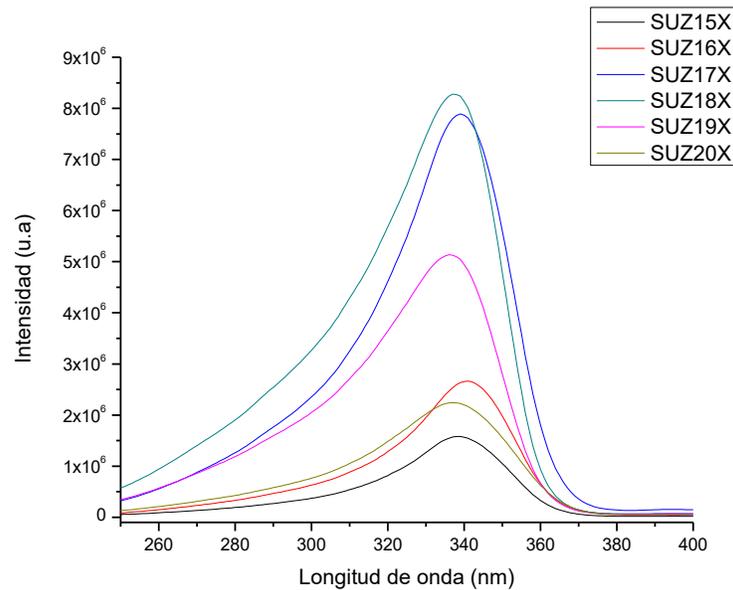


Figura 47. Espectro de excitación de las películas de ZnS:Mn con diferentes valores en los flujos de arrastre y director.

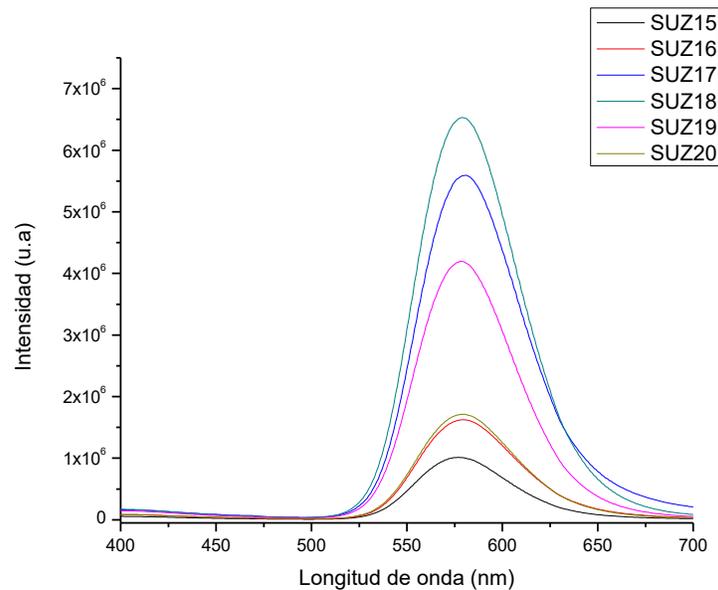


Figura 48. Espectro de emisión de las películas de ZnS:Mn con diferentes valores en los flujos de arrastre y director.

Para obtener los espectros de transmisión óptica de las películas se utilizó el espectrofotómetro UV-vis marca Perkin Elmer el cual programamos mediante la interfaz gráfica desde el computador para que hiciera el análisis haciendo un barrido de la longitud de onda desde 190 nm hasta 1100 nm.

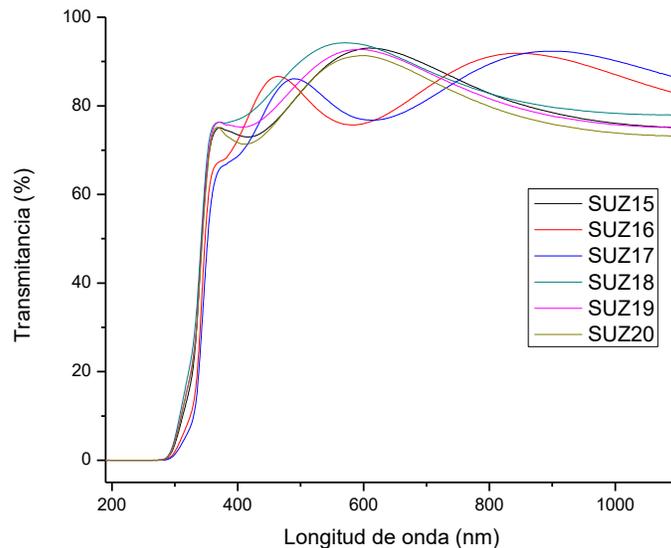


Figura 49. Transmittancia óptica de las películas de ZnS:Mn.

Del espectro de transmisión óptica de las películas de ZnS:Mn podemos aplicar la siguiente fórmula para así obtener el espesor de las películas.

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

Donde λ_1 y λ_2 son las longitudes de onda de los picos consecutivos en el patrón de interferencia, y n es el índice de refracción de las películas, en este caso el índice de refracción usado es 2.

Obteniendo un espesor $d = 239 \text{ nm}$ para las dos mejores muestras que se presentan a continuación (SUZ15 y SUZ20).

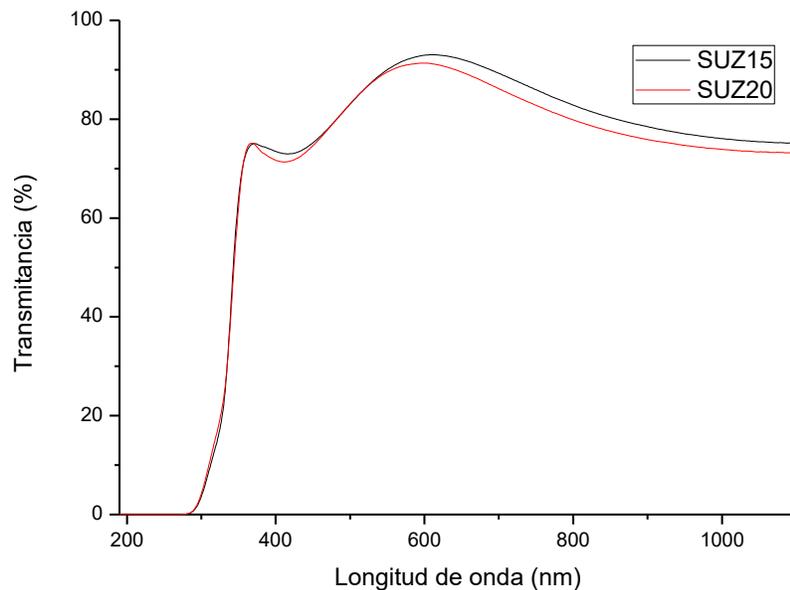


Figura 50. Transmitancia óptica de las dos mejores películas obtenidas de ZnS:Mn. Vemos que en longitudes de onda menores a 350 nm absorbe toda la luz, esto es debido al sustrato de vidrio. Observamos que el promedio de transmisión es del 85% dentro del espectro visible.

Al encontrar las proporciones de los reactivos en la solución precursora para las cuales las películas presentan buena adherencia al sustrato y una intensa luminiscencia por la correcta incorporación del manganeso en la red de ZnS, se procedió a variar los flujos en los gases de arrastre de la solución para mejorar la uniformidad de las películas sobre el sustrato. Esta mejora en la uniformidad y puede verse en la siguiente fotografía.



Figura 51. A la izquierda tenemos la muestra ZAT15 y a la derecha ZAT20 la cual presenta mejor uniformidad, el color aparentemente amarillo se debe a la calidad de la cámara.

En la Figura 52 se presentan los espectros de emisión y excitación para las muestras SUZ15 y SUZ20, la diferencia de intensidades de fotoluminiscencia se debe a la mayor cantidad de centros luminiscentes por unidad de área en SUZ20 debido a la mayor uniformidad de la película sobre el sustrato.

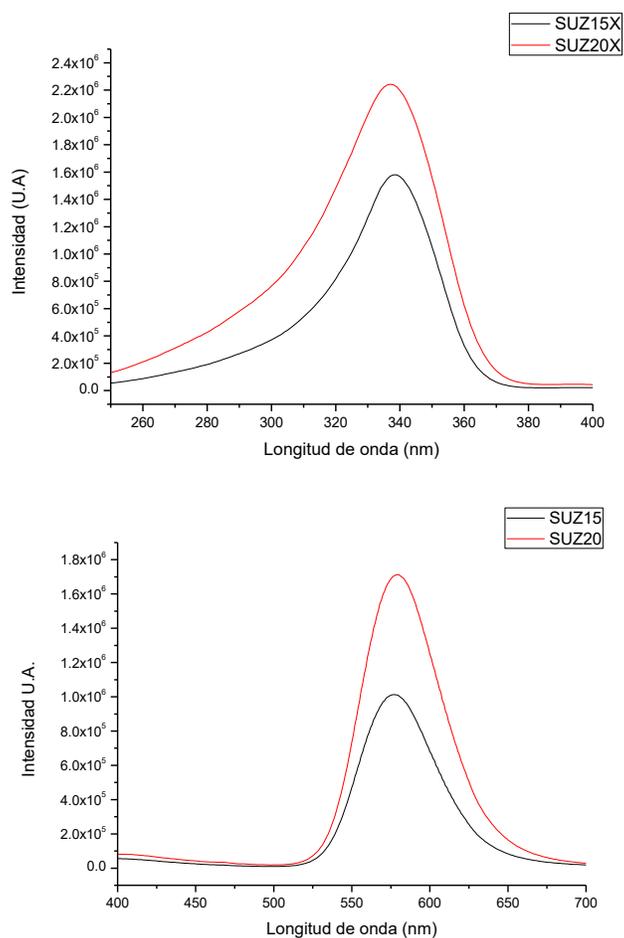


Figura 52. Espectros de excitación (arriba) y emisión (abajo) de las mejores películas obtenidas de sulfuro de zinc dopado con una concentración de manganeso al 0.05% molar.

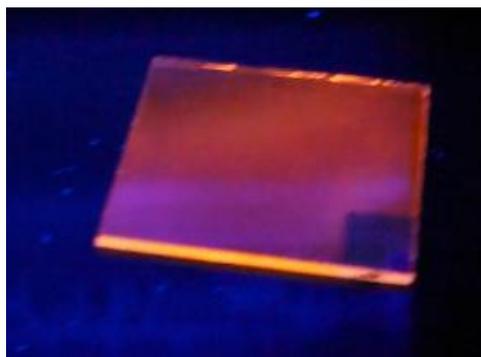


Figura 53. Fotografía de la muestra SUZ20 al ser iluminada con una lámpara de luz ultravioleta (254 nm), se observa el color naranja característico del manganeso Mn^{+2} .

8.4 Estructura electroluminiscente.

Finalmente, y utilizando las condiciones óptimas de depósito encontradas para cada

una de las capas, se fabricaron varias estructuras electroluminiscentes de las cuales a continuación se muestran algunas fotografías (Figura 54 y Figura 55).

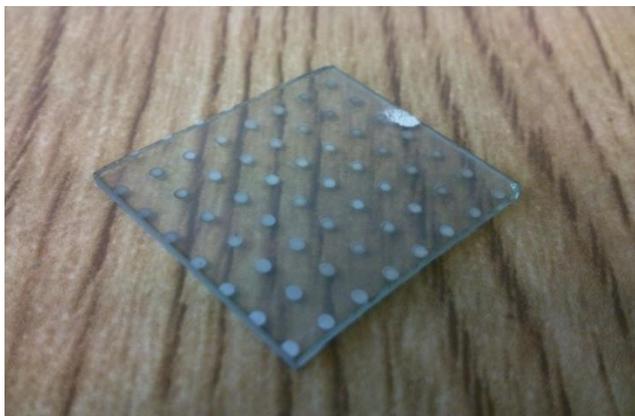


Figura 54. Estructura electroluminiscente tipo MISIM, se observa la alta transmitancia óptica que presentan los dispositivos fabricados en este trabajo.

La luminiscencia de las estructuras se investigó aplicando un voltaje sinusoidal de 10 kHz. Los dispositivos mostraron espectros de emisión de color naranja centrados aproximadamente en 570 nm característico de las transiciones ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ de los iones de manganeso M^{2+} en el huésped de ZnS. La emisión electroluminiscente de estas estructuras MISIM puede ser observada a simple vista con iluminación ambiente (Figura 55).



Figura 55. Estructura electroluminiscente en funcionamiento, se destaca que la luz emitida es observable en condiciones de luz ambiente.

9. Conclusiones.

Se lograron depositar sobre vidrio, mediante rocío pirolítico ultrasónico, películas de ZnO:Al con una resistividad eléctrica de $6.53 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ y transmitancia del 80% en el visible, y películas delgadas de Al_2O_3 con una baja conductividad eléctrica y voltajes altos de ruptura dieléctrica. Las propiedades obtenidas para estas películas permitieron su buen desempeño, como contacto conductor transparente, y como

películas aislantes, respectivamente, en la estructuras electroluminiscentes tipo MISIM.

También, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se obtuvieron películas de sulfuro de zinc con manganeso (ZnS:Mn) que exhiben una emisión intensa color naranja, característica del manganeso al excitar con una lámpara de luz ultravioleta en condiciones de iluminación ambiente. En el espectro de emisión aparece el pico intenso distintivo del manganeso Mn^{+2} que está centrado en 580 nm.

Se lograron encontrar condiciones de depósito adecuadas para depositar todas las películas anteriores, con una buena uniformidad y reproducibilidad.

Finalmente, todas estas películas fueron depositadas en multicapas mediante rocío pirolítico ultrasónico, a la misma temperatura (450 °C) sobre sustratos de vidrio formando una estructura electroluminiscente MISIM.

Existen trabajos reportados en la literatura donde se han preparado estructuras electroluminiscentes tipo MISIM similares a la reportada en este trabajo, mediante técnicas de depósito en vacío. Un mérito de este trabajo, en comparación con los otros, es que en éste todas las películas de la estructura electroluminiscente MISIM fueron preparadas mediante el técnica de rocío pirolítico ultrasónico, que es mucho menos costosa.

10. Bibliografía.

1. Jayaraj;M.K., Vallabhan;C.P.G. Low-voltage driven ZnS : Mn MIS and MISIM thin film electroluminescent devices with Eu₂O₃ , insulator layer. *J Phys D Appl Phys.* 1990;23:1706-1710.
2. Li JW, Su YK, Yokoyama M. The constructions and optical characteristics of multi-color or full-color ACTFEL display devices. *J Electron Mater.* 1992;21(6):659-665. doi:10.1007/BF02655436.
3. Thomas CB, Cranton WM. High efficiency ZnS:Mn ac thin film electroluminescent device structure. *Appl Phys Lett.* 1993;63(23):3119. doi:10.1063/1.110222.
4. Garcia M, Alonso JC, Falcony C, Ortiz A. Alternating current electroluminescent devices prepared using low-temperature remote plasma-enhanced chemical vapour deposition SiO₂, and ZnS:Mn deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films.* 1995;28:223-225.
5. Waldrip KE, Lewis JS, Zhai Q, et al. Improved electroluminescence of ZnS:Mn thin films by codoping with potassium chloride. *J Appl Phys.* 2001;89(3):1664. doi:10.1063/1.1338988.
6. Wager JF, Hitt JC, Baukol B a., Bender JP, Keszler D a. Luminescent impurity doping trends in alternating-current thin-film electroluminescent phosphors. *J Lumin.* 2002;97(1):68-81. doi:10.1016/S0022-2313(01)00429-X.
7. Wood V, Halpert JE, Panzer MJ, Bawendi MG, Bulovic V. Alternating Current Driven Electroluminescence from ZnSe / ZnS : Mn / ZnS Nanocrystals. *Nano Lett.* 2009;9:2367-2371.
8. Joo Han K, Kyung Ho Y. Fabrication and Performance of ACTFEL Display Devices Using Manganese-Doped Zinc Germanate as a Green-Emitting Electroluminescent Layer. *J Korean Phys Soc.* 2010;56(6):1861. doi:10.3938/jkps.56.1861.
9. Anila EI, Jayaraj MK. Low temperature deposition of SrS:Cu,F ACTFEL device by electron beam evaporation. *J Lumin.* 2010;130(11):2180-2183. doi:10.1016/j.jlumin.2010.06.016.
10. Wakeham SJ, Tsakonas C, Cranton WM, Thwaites MJ, Boutaud G, Koutsogeorgis DC. Laser annealing of thin film electroluminescent devices deposited at a high rate using high target utilization sputtering. *Semicond Sci Technol.* 2011;26(4):045016. doi:10.1088/0268-1242/26/4/045016.
11. Ramírez EB, Bizarro M, Alonso JC. Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films.* 2013;548:255-258.

12. Krasnov AN, Bajcar RC, Hofstra PG. Threshold voltage trends in ZnS:Mn-based alternating-current thin-film electroluminescent devices: role of native defects. *J Cryst Growth*. 1998;194(1):53-60. doi:10.1016/S0022-0248(98)00616-2.
13. Krasnov AN. Selection of dielectrics for alternating-current thin-film electroluminescent device. *Thin Solid Films*. 1999;347(1-2):1-13. doi:10.1016/S0040-6090(98)01763-5.
14. Krasnov a. N, Hofstra PG. Growth, characterization and modeling of alternating-current thin-film electroluminescent devices. *Prog Cryst Growth Charact Mater*. 2001;42(01):65-164.
15. Krishna KM, Anoop G, Jayaraj MK. Electroluminescent characteristics of ZnGa₂O₄:Dy³⁺ thin film devices fabricated on glass substrates. *Phys Status Solidi*. 2012;209(12):2641-2645. doi:10.1002/pssa.201228204.
16. Dai WB, Zhou M, Xian ZY, Zeng LK. Structure and photoluminescence characteristics of europium(iii) doped in CaAl₂Si₂O₈ phosphors. *RSC Adv*. 2014;4(49):25470. doi:10.1039/c4ra02213k.
17. Bueno CF, Scalvi LV a, Saeki MJ, Li MS. Photoluminescence of the Eu-doped thin film heterojunction GaAs/SnO₂ and rare-earth doping distribution. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2015;76:012006. doi:10.1088/1757-899X/76/1/012006.
18. Zhang WJ, Feng WL, Nie YM. Photoluminescence properties of red europium doped calcium tungstate phosphors for blue-pumped light-emitting diodes. *Opt - Int J Light Electron Opt*. 2015;126(14):1341-1343. doi:10.1016/j.ijleo.2015.04.015.
19. Wu Z-C, Fu H-H, Liu J, et al. Synthesis, crystal structure and photoluminescence properties of new blue-green Ba_{1-x}(PO₃)₂:Eu^{x2+} (0<x≤ 0.040) phosphors for near ultraviolet based white light-emitting diodes. *RSC Adv*. 2015;5(53):42714-42720. doi:10.1039/C5RA01755F.
20. Zhu H, Liu Y, Yan D, et al. Long lasting blue phosphorescence and photostimulated luminescence in 12CaO·7Al₂O₃:Eu thin films grown by pulsed laser deposition. *Opt Mater (Amst)*. 2014;36(11):1771-1775. doi:10.1016/j.optmat.2014.04.023.
21. Mosquera E, Carvajal N. Low temperature synthesis and blue photoluminescence of ZnS submicronparticles. *Mater Lett*. 2014;129:8-11. doi:10.1016/j.matlet.2014.05.037.
22. Yamaga M, Masui Y, Kodama N. Temperature dependence of persistent phosphorescence in Eu²⁺ doped Ba₃Si₂O₅. *Opt Mater (Amst)*. 2014;36(11):1776-1780. doi:10.1016/j.optmat.2014.05.017.

23. Krsmanović Whiffen RM, Jovanović DJ, Antić Ž, et al. Structural, optical and crystal field analyses of undoped and Mn²⁺ doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle route. *J Lumin.* 2014;146:133-140. doi:10.1016/j.jlumin.2013.09.032.
24. Streit HC, Kramer J, Suta M, Wickleder C. Red, Green, And blue photoluminescence of Ba₂SiO₄: M (M = Eu³⁺, Eu²⁺, Sr²⁺) nanophosphors. *Materials (Basel)*. 2013;6(8):3079-3093. doi:10.3390/ma6083079.
25. Xin M, Hu L-Z. Luminescence properties of ZnS:Cu, Eu semiconductor nanocrystals synthesized by a hydrothermal process. *Chinese Phys B.* 2013;22(8):087804. doi:10.1088/1674-1056/22/8/087804.
26. Pal M, Mathews NR, Morales ER, Gracia JM, Mathew X. Synthesis of Eu³⁺ doped ZnS nanoparticles by a wet chemical route and its characterization. *Opt Mater (Amst)*. 2013;35(12):2664-2669. doi:10.1016/j.optmat.2013.08.003.
27. Song J, Cho W, Lim K, Yoon K, Yu G. Properties of ZnO:Al thin films for solar cells by pyrosol method. *Photovolt Energy Conversion, 1994, Conf Rec Twenty Fourth IEEE Photovolt Spec Conf - 1994, 1994 IEEE First World Conf.* 1994;1:630-633.
28. Zhao J, Xie S, Han S, Yang Z, Ye L, Yang T. Organic light-emitting diodes with AZO films as electrodes. *Synth Met.* 2000;114(3):251-254. doi:10.1016/S0379-6779(00)00237-X.
29. Zhao Z, Vinson M, Neumuller T, et al. Transparent conducting ZnO:Al films via CCVD for amorphous silicon solar cells. *Photovolt Spec Conf 2002 Conf Rec Twenty-Ninth IEEE.* 2002;(May):2-5.
30. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond Sci Technol.* 2005;20(4):S35-S44. doi:10.1088/0268-1242/20/4/004.
31. Kaid M a., Ashour a. Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique. *Appl Surf Sci.* 2007;253(6):3029-3033. doi:10.1016/j.apsusc.2006.06.045.
32. Lee S-M, Choi CS, Choi KC, Lee H-C. Low resistive transparent and flexible ZnO/Ag/ZnO/Ag/WO₃ electrode for organic light-emitting diodes. *Org Electron.* 2012;13(9):1654-1659. doi:10.1016/j.orgel.2012.05.014.
33. Lu M, Bruyn P De, Nicolai HT, Wetzelaer G-J a. H, Blom PWM. Hole-enhanced electron injection from ZnO in inverted polymer light-emitting diodes. *Org Electron.* 2012;13(9):1693-1699. doi:10.1016/j.orgel.2012.05.032.

34. Minami T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films*. 2008;516(17):5822-5828. doi:10.1016/j.tsf.2007.10.063.
35. Minami T. Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications. *Thin Solid Films*. 2008;516(7):1314-1321. doi:10.1016/j.tsf.2007.03.082.
36. Minami T, Miyata T. Present status and future prospects for development of non-reduced-indium transparent conducting oxide thin films. *Thin Solid Films*. 2008;517(4):1474-1477. doi:10.1016/j.tsf.2008.09.059.
37. Maldonado F, Stashans A. Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties. *J Phys Chem Solids*. 2010;71(5):784-787. doi:10.1016/j.jpcs.2010.02.001.
38. Ortiz A, Alonso JC. High quality-low temperature aluminum oxide films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Joural Mater Scince Mater Electron*. 2002;13:7-11.
39. Juliet P, Koski K, Ho J, Holsa J. Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1999;339(1-2):240-248. doi:10.1016/S0040-6090(98)01232-2.
40. Cimalla V, Baeumler M, Kirste L, et al. Densification of Thin Aluminum Oxide Films by Thermal Treatments. *Mater Sci Appl*. 2014;5(June):628-638. doi:10.4236/msa.2014.58065.
41. Koski K, Hölsä J, Juliet P. Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1999;339(1-2):240-248. doi:10.1016/S0040-6090(98)01232-2.
42. Cibert C, Hidalgo H, Champeaux C, et al. Properties of aluminum oxide thin films deposited by pulsed laser deposition and plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2008;516(6):1290-1296. doi:10.1016/j.tsf.2007.05.064.
43. Katiyar P, Jin C, Narayan RJ. Electrical properties of amorphous aluminum oxide thin films. *Acta Mater*. 2005;53(9):2617-2622. doi:10.1016/j.actamat.2005.02.027.
44. Voigt M, Sokolowski M. Electrical properties of thin rf sputtered aluminum oxide films. *Mater Sci Eng B*. 2004;109(1-3):99-103. doi:10.1016/j.mseb.2003.10.056.
45. Panta GP, Subedi DP. Eelectrical characterization of alumin (Al) thin films measured by using four-point probe method. *Kathmandu Univ J Sci Eng Technol*. 2012;8(2i):31-36.

46. Camacho JM, Oliva AI. Surface and grain boundary contributions in the electrical resistivity of metallic nanofilms. *Thin Solid Films*. 2006;515(4):1881-1885. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.024.
47. Avilés F, Ceh O, Oliva a. I. Physical Properties of Au and Al Thin Films Measured By Resistive Heating. *Surf Rev Lett*. 2005;12(01):101-106. doi:10.1142/S0218625X05006834.
48. Qiu H, Wang F, Wu P, et al. Effect of deposition rate on structural and electrical properties of Al films deposited on glass by electron beam evaporation. *Thin Solid Films*. 2002;414(1):150-153. doi:10.1016/S0040-6090(02)00454-6.
49. Semaltianos NG. Thermally evaporated aluminium thin films. *Appl Surf Sci*. 2001;183(3-4):223-229. doi:10.1016/S0169-4332(01)00565-7.
50. D'Heurle FM. Aluminum films deposited by rf sputtering. *Metall Mater Trans B*. 1970;1(3):725-732. doi:10.1007/BF02811600.
51. Zeng JN, Low JK, Ren ZM, Liew T, Lu YF. Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO ® lms prepared by pulsed laser deposition. 2002;198:362-367.
52. Rivera MJ, Ramírez EB, Juárez B, et al. Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin fi lms for transparent conducting contacts. *Thin Solid Films*. 2015.
53. Ortiz A, Alonso JC, Pankov V, Huanosta A, Andrade E. Characterization of amorphous aluminum oxide ® lms prepared by the pyrosol process. 2000;368:74-79.