



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
MATERIALES ELECTRÓNICOS

**“MODELADO DE ESTRUCTURAS ELECTROLUMINISCENTES OPERADAS CON
VOLTAJE AC, CON EL PROPÓSITO DE BAJAR LOS VOLTAJES Y FRECUENCIAS DE
OPERACIÓN”**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

IMELDA PAMELA MORALES FERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DRA. SUSANA OROZCO SEGOVIA
FACULTAD DE CIENCIAS

DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ
INSTITUTO DE FÍSICA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Fís.
Morales
Fernández
Imelda Pamela
No. de cuenta 308293816

2. Datos del tutor

Dr.
Alonso
Huitrón
Juan Carlos
Instituto de Investigaciones en Materiales
UNAM

3. Datos del comité tutor

Dra.
Orozco
Segovia
Susana
Facultad de Ciencias
UNAM

4. Datos del comité tutor

Dr.
Rodríguez
Gómez
Arturo
Instituto de Física
UNAM

1. Presidente del jurado

Dr.
Rodríguez Fernández Luis
Instituto de Física
UNAM

2. Primer Vocal del jurado

Dr.
Huitrón Alonso Juan Carlos
Instituto de Investigaciones en Materiales
UNAM

3. Segundo Vocal del jurado

Dra.
Villavicencio Torres Mirna
Facultad de Ciencias
UNAM

4. Tercer Vocal del jurado

Dr.
Escamilla Guerrero Raúl
Instituto de Investigaciones en Materiales
UNAM

5. Secretario del jurado

Dr.
Reyes Coronado Alejandro
Facultad de Ciencias
UNAM

Agradecimientos

Le agradezco de manera inconmensurable a la Universidad Nacional Autónoma de México, por la formación de gran calidad con la que fui beneficiada.

Agradezco al CONACYT por el otorgamiento de la beca de Maestría de tiempo completo con número de CVU: 1005849.

Quiero dar gracias al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por darme la oportunidad de realizar esta investigación bajo su tutoría. Así mismo, quiero agradecer a los miembros del comité tutor conformado por la Dra. Susana Orozco Segovia y el Dr. Arturo Rodríguez Gómez por brindarme su apoyo y guía a lo largo de la realización del presente documento.

Me gustaría agradecer a mis compañeros de generación de este programa de posgrado, ya que su apoyo y presencia durante esta pandemia fue fundamental para superar las dificultades que se llegaron a presentar.

Agradezco a la coordinación de la carrera de Física Biomédica de la Facultad de Ciencias, por brindarme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente mediante la transmisión de mi conocimiento a nuevas generaciones. Quiero hacer un especial agradecimiento a mi compañero de trabajo el M. en I. Marco Gustavo Serna Estrada, por todo el apoyo, compañerismo, confianza y lealtad que me ha brindado a lo largo de toda mi formación profesional.

*A mi papá,
a mi abuela
y en especial a mi mamá...*

Resumen

La presente investigación se enfoca en el estudio de dispositivos electroluminiscentes de películas delgadas operadas con voltajes de corriente alterna (AC TFEL por sus siglas en inglés Alternating Current Thin Film Electroluminescent device) tipo MISIM, las cuales son estructuras compuestas por películas delgadas, depositadas una sobre otra de materiales **Metal-Insulator-Semiconductor-Insulator-Metal**. Las estructuras MISIM operadas con corriente AC son ampliamente utilizadas para la fabricación de pantallas debido a la gran gama de colores que es posible obtener con el uso y combinación de diferentes materiales fósforos, por su gran durabilidad, eficiencia, amplio gradiente de temperatura de operación y el gran ángulo de visión que son capaces de ofrecer. Sin embargo, de acuerdo con las condiciones de fabricación, las estructuras MISIM pueden requerir altos voltajes y altas frecuencias de operación, lo cual hace necesario el uso de convertidores de potencia, rectificadores y amplificadores de frecuencia para que dichas estructuras puedan operar en las condiciones domésticas (110-120 V a 50-60 Hz). Para evitar el uso de este tipo de componentes de soporte, los cuales pueden incrementar el costo, tanto energético (debido a pérdidas de energía en calor inherentes a dichos componentes), como económico. En el presente trabajo, se exponen los tipos de estructuras electroluminiscentes que existen, se explica el mecanismo físico de emisión de luz por el que atraviesa la estructura para dar paso a la discusión de las características de cada capa, así como las características que deben de cumplir los materiales conductores, aislantes y el material fósforo. El material fósforo es de especial importancia en la operación de la estructura MISIM ya que es el encargado de la emisión de luz. Se trata de un material híbrido que consta de un material huésped o matriz semiconductor y de centros luminiscentes que son introducidos como impurezas al material huésped. Las propiedades del material fósforo dependen de las componentes que lo constituyen de tal manera que las propiedades electrónicas son heredadas por parte de la matriz semiconductor y las propiedades ópticas y de emisión provienen de las correspondientes a los centros luminiscentes. La estructura MISIM es capaz de emitir luz mediante el establecimiento de un campo eléctrico a través de la capa fósfora que inyecta electrones desde la interfaz y los acelera a la suficiente energía para lograr impactos de excitación con los centros luminiscentes. La magnitud del campo eléctrico que se establece dentro de la capa semiconductor dependerá de las características de los materiales utilizados como conductores y aislantes en la estructura MISIM, por lo que es de gran interés estudiar cómo depende éste de las características de cada capa de la estructura MISIM.

Para encontrar las características tanto de material como de espesor de la película, se realizó un modelo del campo eléctrico a través de la capa semiconductor E_s , en el cual se encontró la depen-

dencia del comportamiento de E_s con el espesor y con la constante dieléctrica del material de la capa semiconductor y de las capas aislantes. Se encontró que los materiales aislantes con mayor constante dieléctrica y menor espesor hacen que el valor de E_s aumente, y que al utilizar materiales semiconductores con mayor constante dieléctrica y menor espesor hacen que E_s disminuya.

Posteriormente, se estudió el voltaje umbral de emisión que corresponde al voltaje a partir del cual la estructura comienza a emitir con el uso de un circuito propuesto en investigaciones anteriores para representar a la estructura MISIM el cual esta conformado por un circuito secundario que representa a las capas aislantes conectado en serie a otro circuito secundario que representa a la capa emisora. Se modelaron dos estructuras MISIM: Una que utiliza ZnO y otra ZrO₂ como material para las capas aislantes y ambas utilizan el ZnS como material huésped del fósforo semiconductor, basados en la premisa de que las propiedades electrónicas de la capa fósfora o activa son heredadas del material huésped. Se estudió la razón entre el voltaje umbral que se establece en la capa activa, denotado por U_{th} ¹, y el voltaje umbral total suministrado a la estructura MISIM V_{th} , que representa la cantidad mínima del voltaje total suministrado que es utilizado a través de la capa activa a partir de la que se empieza a emitir luz por parte de la estructura. Se resolvió el circuito tomando en cuenta el comportamiento complejo de las impedancias y se encontró una expresión para la razón U_{th}/V_{th} en función de la resistencia y la capacitancia de las capas aislantes y activa, y de la frecuencia del voltaje de corriente alterna. Se estudió cómo cambia U_{th}/V_{th} en función de la frecuencia ω y de los parámetros de constante dieléctrica, resistividad y espesor de los que dependen la resistencia y la capacitancia de los materiales de cada una de las capas de la estructura MISIM, utilizando valores reportados. Con base en cada una de las curvas de U_{th}/V_{th} encontradas, se propuso un método para encontrar la frecuencia de operación de la estructura MISIM y se calcularon los porcentajes del voltaje total V_{th} que es utilizado a través de la capa activa para establecer el campo eléctrico, para cada estructura MISIM modelada.

Con base en los resultados de las tendencias encontradas que obedece U_{th}/V_{th} en función de cada uno de los parámetros de los que depende, se modelaron dos estructuras MISIM “perfectas” basadas en el mismo fósforo semiconductor, utilizando ZnO y ZrO₂ como aislante para cada una de ellas, encontrando que dichas condiciones hacen que cada U_{th}/V_{th} tienda a una constante cercana a 1, implicando que cada estructura opera de manera eficiente, ya que el voltaje utilizado a través de toda la estructura está siendo utilizado para establecer el campo en la capa activa. Así mismo, se encontró que dichas estructuras pierden la necesidad de llegar a una frecuencia de operación específica para garantizar que la estructura opera con cambios despreciables en la luminancia emitida, debido al comportamiento constante de U_{th}/V_{th} . Debido a las condiciones específicas requeridas para cada valor de los parámetros de los que depende U_{th}/V_{th} en la estructura perfecta y para fines de este trabajo, se encontraron los intervalos que puede tomar cada una de las variables de constante dieléctrica, resistividad y espesor de las capas aislantes y activa para poder fabricar estructuras ideales, que cumplan con el criterio de $U_{th}/V_{th} \gg 0.6$ para la frecuencia de 60 Hz, encontrando que es posible fabricar las estructuras ideales tanto al utilizar ZnO como al utilizar ZrO₂ como material aislante, con técnicas de síntesis flexibles y accesibles. La presente investigación es puramente teórica y de modelado y esta basada en resultados experimentales publicados en revistas indizadas de circulación internacional. Se pretende utilizar los resultados aquí obtenidos para la fabricación de estructuras MISIM en el grupo de laboratorio que se encuentra bajo el cargo del Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

¹El subíndice *th* proviene de la palabra *threshold* en inglés que significa “umbral”.

Contenido

1. Objetivos	1
1.1. Objetivo General	1
1.2. Objetivos Particulares	1
2. Introducción	2
3. Marco Teórico	4
3.1. Panorama	4
3.2. Electroluminiscencia	6
3.3. Estructura TFEL	6
3.4. Clasificación electrónica de los materiales	7
3.5. Sustratos	9
3.6. Capas conductoras	10
3.7. Capas aislantes	11
3.7.1. Materiales dieléctricos	12
3.7.2. Función dieléctrica κ	15
3.7.3. Materiales dieléctricos en campos eléctricos alternos	17
3.7.4. Auto-reparación de la capa aislante	19
3.8. Capa activa	21
3.8.1. Mecanismo físico de emisión de luz en la capa activa	21
3.8.2. Transiciones atómicas en los centros luminiscentes	31
3.8.3. Materiales fósforos utilizados en estructuras electroluminiscentes operadas por voltaje AC	35
4. Modelado de estructura MISIM	40
4.1. Modelo de campo eléctrico a través de la capa activa E_s	40
4.1.1. Comportamiento de E_s en función de los parámetros de las capas aislantes	41
4.1.2. Comportamiento de E_s en función de los parámetros de la capa activa	43
4.2. Modelo del voltaje de activación de la estructura MISIM	44
4.2.1. Límites de la razón U_{th}/V_{th}	47
4.3. Variación de la constante dieléctrica	50

4.3.1.	Variación de los parámetros de las capas aislantes	50
4.3.2.	Variación de los parámetros de la capa activa	53
4.4.	Variación de la resistividad	54
4.4.1.	Variación de la resistividad de las capas aislantes	55
4.4.2.	Variación de la resistividad de la capa activa	58
4.5.	Variación del espesor	60
4.5.1.	Variación del espesor de las capas aislantes	60
4.5.2.	Variación de los parámetros de la capa activa	62
4.6.	Uso de valores que maximizan U_{th}/V_{th}	64
4.7.	Estructura MISIM ideal	66
4.7.1.	ZrO ₂ como material aislante	66
4.7.2.	ZnO como material aislante	69
5.	Conclusiones	73
6.	Apéndice	75
	Bibliografía	83

1.1. Objetivo General

Los objetivos de este proyecto de investigación son los siguientes:

1. Estudiar la dependencia del voltaje umbral de activación de la electroluminiscencia de estructuras electroluminiscentes de película delgada tipo MISIM, con la frecuencia del voltaje alterno aplicado.
2. Determinar las propiedades físicas del material utilizado como capa aislante en la fabricación de estructuras MISIM electroluminiscentes, basadas en el fósforo semiconductor compuesto por ZnS de estructura hexagonal wurtzita como material huésped para reducir el voltaje y la frecuencia de operación a los valores de alimentación doméstica.

1.2. Objetivos Particulares

1. Encontrar los valores de constante dieléctrica y espesor de capas aislantes y activa que maximizan el campo eléctrico que se establece través de la capa activa de la estructura MISIM, al utilizar ZnO y ZrO₂ como material de las capas aislantes.
2. Encontrar los valores de constante dieléctrica, resistividad y espeso de capas aislantes y capa activa que optimicen el voltaje de alimentación y que disminuyan la frecuencia de operación de la estructura tipo MISIM, al utilizar ZnO y ZrO₂ como material de las capas aislantes.

Introducción

A lo largo de los años las pantallas se han convertido en elementos esenciales en nuestro estilo de vida, ya que en el día a día interactuamos con dicha tecnología, ya sea para observar el horario de llegada del transporte, al mirar una película, trabajar en la computadora; hasta su común e indispensable uso en la industria, áreas de la salud, milicia e investigación. Como se puede observar, siempre hay involucrada una pantalla en las distintas actividades que rodean al ser humano actualmente, lo cual tiene por consecuencia que se han convertido en elementos esenciales e indispensables para la vida diaria que llegamos a olvidar su presencia y su importancia. Por esta razón es de importancia tener en cuenta el desarrollo tecnológico que viene involucrado en ellas.

Con el paso de los años, el estudio de la emisión de luz por parte de estructuras de estado sólido ha tomado gran importancia debido a la gran variedad de aplicaciones que es posible realizar con ellas en pantallas planas debido a sus propiedades únicas, compactividad y flexibilidad. Comúnmente, las estructuras operadas con voltaje de corriente directa son populares tales como los diodos emisores de luz (LEDs del inglés Light Emitting Diodes) ya sean orgánicos o inorgánicos, o los LEDs con capas de puntos cuánticos (QLED del inglés Quantum-dot Light Emitting Diode). Sin embargo, este tipo de estructura requiere de electrónica de apoyo relativamente más compleja que otros dispositivos para poder operar en las condiciones de la alimentación de la línea doméstica ya que se requieren convertidores de potencia y rectificadores para convertir la entrada de corriente alterna a directa. El uso de la electrónica de apoyo supone un mayor gasto energético y económico.

Como alternativa para evitar el uso de la electrónica de soporte y evitar las pérdidas energéticas que le son inherentes, se han desarrollado estructuras electroluminiscentes que operan con corriente alterna para algunas aplicaciones. En particular, las estructuras electroluminiscentes de película delgada operadas con AC (ACTFEL del inglés AC Thin Film Electroluminiscent device) de materiales inorgánicos son de especial interés para aplicaciones en las que se requieren condiciones de operación de baja o alta temperatura, o condiciones de presión extremas, como el espacio o la profundidad del océano, así como para aplicaciones más robustas como por ejemplo el uso en vehículos armados o de excavación. Así, se desea y se busca que las estructuras ACTFEL operen en las condiciones de alimentación de la línea doméstica (110/120 V a 50/60 Hz). Sin embargo, los resultados reportados son obtenidos a frecuencias y voltajes de alimentación muy alejados de los valores que provee la línea doméstica, ya que se han utilizado frecuencias cercanas a los 10 kHz y voltajes del orden de MV. Paralelamente, es necesario profundizar en las técnicas de depósito con el fin de aumentar la producción y disminuir el costo de los materiales constituyentes de las estructuras luminiscentes,

ya que se han reportado resultados de estructuras fabricadas con técnicas costosas en precio y recurso energético (por ejemplo: Atomic layer deposition, sputtering, técnicas que involucran como physical vapor deposition y chemical vapor deposition), lo cual incrementa significativamente el precio final de producción de dicha estructura. Por otra parte, el presente trabajo busca entender la dependencia de la operación eficiente de la estructura MISIM en función de las condiciones de alimentación de la estructura tipo MISIM (que es un cierto tipo de estructura tipo ACTFEL) con el fin de poder diseñar teóricamente una estructura que opere en las condiciones de alimentación de la línea doméstica, evitando así el uso de electrónica de soporte y por lo tanto disminuyendo el consumo energético y el costo de la estructura [1]-[7].

3.1. Panorama

La historia de las pantallas se remonta al nacimiento del tubo de rayos catódicos (CRT por sus siglas en inglés *Cathode Ray Tube*) en los años 20's, principalmente utilizados en osciloscopios antes de ser utilizados en televisiones y computadoras. En 1934 fue producida la primer televisión basada en CRT comercial por una empresa alemana llamada Telefunken. En 1954, se produjo la primera televisión a color comercial por la empresa estadounidense RCA ¹.

Posteriormente, en la década de los 60's fue fabricada la primer pantalla de cristal líquido funcional en los laboratorios de RCA (LCD por sus siglas en inglés *Liquid Crystal Display*). Se comenzó a utilizar la pantalla tipo LCD de bajo consumo en aparatos simples como las pantallas de calculadora o relojes. El principio con el que operan es distinto al de CRT ya que se trata de pantallas planas que utilizan películas de distintos materiales: filtros polarizadores, una película conductora transparente, una capa de cristal líquido, un sustrato de vidrio con capa conductora transparente y una superficie reflejante para enviar luz de vuelta al observador. Se establece un campo eléctrico entre los materiales conductores el cual sirve para alinear moléculas del cristal líquido. Cuando las moléculas están alineadas de una forma se obtiene un estado apagado y encendido. El cristal líquido no es capaz de emitir luz por sí mismo, si no que utiliza un reflector para producir imágenes. Hasta 1972 fue lanzado el primer aparato con pantalla LCD comercial, se trató de un reloj monocromático de mano [8]. Estas pantallas utilizaban poco voltaje para operar lo que las hizo perfectas para el uso en dispositivos portátiles.

Paralelamente, se estudió la tecnología del diodo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés *Light Emitting Diode*): en 1961 fue mostrado el primer LED emisor de luz visible en color rojo. Los LEDs son semiconductores que emiten luz cuando una corriente fluye en una determinada dirección a través de él. Existen los OLEDs que utilizan moléculas orgánicas para producir el mismo efecto.

Posteriormente, en 1964 fue inventada la primer pantalla de plasma práctica (PDP por sus siglas en inglés *Plasma Display Panel*) de luz monocromática naranja. Estas pantallas utilizan gas ionizado que responde y emite luz al aplicar un campo eléctrico a través de él. Están fabricadas con

¹Cabe destacar la participación crucial del ingeniero mexicano Guillermo González Camarena para poder producir el primer televisor a color que fue producido en masa por la marca RCA.

compartimientos pequeños que contienen mezclas de gases nobles con una pequeña parte de otro gas, como mercurio. Cuando un alto voltaje es aplicado el gas forma un plasma lo que provoca un flujo de electrones, los cuales golpean el mercurio. Las PDP fueron las primeras pantallas de gran tamaño alcanzando a medir 32 pulgadas en la diagonal.

En 1991 comenzaron los esfuerzos por desarrollar las pantallas de emisión de efecto de campo (FED por sus siglas en inglés *Field-Emission Display*) cuya operación es similar a la de la pantalla CRT, ya que hace uso de nanocañones de electrones y materiales fósforos en línea para formar un panel que emite luz. La diferencia con las pantallas de CRT yace en el tamaño y en el número de cañones de electrones, ya que las FED están dispuestas entre laminas emisoras y receptoras. Como su nombre lo indica, se requiere emitir electrones y acelerarlos para que choquen con la pantalla fósfora por lo que requieren altos campos eléctricos para lograr el fenómeno deseado.

Otra tecnología, que es la de interés en esta investigación, es la correspondiente a las pantallas electroluminiscentes (ELD por sus siglas en inglés *Electroluminescent Display*) y sobre la que se discutirá de este punto en adelante. Las pantallas de películas delgadas electroluminiscentes son dispositivos optoelectrónicos sencillos fabricados con materiales que requieren poseer propiedades específicas en los parámetros que las caracterizan como lo es el valor de resistividad y el de constante dieléctrica, por mencionar algunos, y tienen la cualidad de tener un gran sector de aplicaciones en la fabricación de pantallas tanto comerciales como para la milicia, la industria y la investigación. Estos dispositivos multicapa constan, básicamente de dos electrodos (uno metálico y el otro transparente), una o dos capas aislantes y una capa semiconductor o “activa”. Cada una de las capas debe cumplir ciertos requerimientos ópticos y electrónicos para poder tener el funcionamiento adecuado y eficiente de la estructura electroluminiscente. Así, para resumir, en general la tecnología de pantalla plana se puede categorizar como:

- Pantallas de cristal líquido (LCD).
- Pantallas de plasma (PD).
- Pantallas de emisión de campo (FED).
- Pantallas electroluminiscentes (ELD).

Cada una de las pantallas planas mencionadas opera con un mecanismo físico distinto otorgándole cualidades y deficiencias, como previamente se mencionó. Esta investigación está centrada en el estudio de dispositivos de pantalla plana del tipo electroluminiscente. El interés en el estudio específico de este tipo de dispositivos está basado en que existe la posibilidad de fabricar pantallas de tamaños diminutos, ya que se pueden producir en un solo sustrato debido a su construcción de estado sólido. La emisión de luz obtenida con estos dispositivos es de gran alcance obteniéndose ángulos de visión mayores a los 160°. Adicionalmente, es posible operar estos dispositivos en un amplio rango de temperatura: -25 °C a 60 °C, además de tratarse de dispositivos con una alta resistencia a las vibraciones o al alto impacto mecánico, comparado con los demás tipos de FPD. Este conjunto de características le brinda a los dispositivos electroluminiscentes un gran interés para aplicaciones industriales, médicas, militares y de investigación. Actualmente, los dispositivos electroluminiscentes son los que poseen mayor durabilidad y fidelidad de todos los tipos de FPD en el mercado, ya que suelen tener vidas útiles de hasta 50,000 h con sólo un cambio del 10% en su luminancia y brillantez durante toda su vida útil [9]. La tecnología de pantalla electroluminiscente es una tecnología en desarrollo y crecimiento debido a la amplia gama de aplicaciones y requerimientos tecnológicos en los cuales es utilizada, siendo el estudio de las ELD de sustrato transparente

el más popular actualmente. El crecimiento del mercado de tecnología ELD en el periodo del año 2021 al 2027 tiene un estimado del crecimiento anual compuesto del 7.1% originado gracias a las propiedades de las ELD [2],[3]. Para entender la manera en la que operan los dispositivos electroluminiscentes es necesario considerar la estructura del dispositivo, las propiedades ópticas y eléctricas, así como el mecanismo físico de operación de los materiales constituyentes del dispositivo, temas que serán tratados en esta sección de la investigación.

3.2. Electroluminiscencia

La primera observación del fenómeno de electroluminiscencia fue reportada por Georges Destriau en 1935 [10]. Observó que al aplicarle una corriente eléctrica alterna a cristales de ZnS:Cu suspendidos en aceite de ricino entre dos placas conductoras había la emisión de luz de color verde. Así, se descubrió que al aplicar un campo eléctrico, el cual era muy intenso, el material entre las placas era capaz de emitir luz.

La electroluminiscencia es el fenómeno de conversión de energía eléctrica a energía luminosa obtenida de manera no térmica. Los materiales electroluminiscentes son capaces de emitir luz al ser excitados con una corriente eléctrica o un campo eléctrico de gran magnitud. Existen dos tipos de dispositivos electroluminiscentes: LEDs y dispositivos electroluminiscentes de alto campo. Los ya familiares diodos emisores de luz (LEDs) emiten luz debido a la recombinación de un par agujero-electrón cerca de una unión PN. Por otra parte, los dispositivos de alto campo utilizan el impacto de electrones de alta energía acelerados por un campo eléctrico externo con centros emisores de luz para lograr la emisión de luz. Estos centros son conocidos como activadores o centros luminiscentes. Los electrones ganan su energía gracias al campo eléctrico externo que suele tener magnitudes del orden de 10^8 V/m. Basado en este último fenómeno de emisión de luz, se pueden clasificar cuatro tipos de dispositivos electroluminiscentes, que ya han sido desarrollados conforme con el material fósforo utilizado y a la forma de la onda del voltaje de excitación:

- AC TFEL:
Dispositivos electroluminiscentes de películas delgadas operados con AC.
- AC powder EL:
Dispositivos electroluminiscentes de polvos operados con AC.
- DC TFEL:
Dispositivos electroluminiscentes de películas delgadas operados con DC.
- DC powder EL:
Dispositivos electroluminiscentes de polvos operados con DC.

De estos dispositivos, los primeros dos están disponibles comercialmente: los AC TFEL son utilizados por ejemplo en pantallas planas o pantallas de computadoras; mientras que los AC powder EL se utilizan en pantallas de cristal líquido (LCD).

3.3. Estructura TFEL

En 1953, Halsted y Koller estudiaron el fenómeno de electroluminiscencia en un arreglo de un material “fósforo” en forma de película delgada (ZnS:Mn) colocado entre dos electrodos (uno de ellos

transparente) con un voltaje alterno de formas sinusoidales y pulsos cuadrados. Ellos descubrieron que se requería de un campo eléctrico de gran magnitud, por lo tanto un voltaje alterno elevado, para poder obtener la emisión de luz de parte de sus estructuras. Sin embargo, al tratarse de campos de gran magnitud, el material fósforo sufría ruptura dieléctrica provocando que el material ya no fuera capaz de emitir luz [11]. En 1967, Russ y Kennedy trabajaron en una estructura similar a la de Halsted y Koller, pero colocaron material aislante entre el material emisor y cada uno de los electrodos, con el fin de evitar la ruptura dieléctrica del fósforo. La eficiencia del dispositivo electroluminiscente fabricado por Russ y Kennedy fue mucho mayor que la del dispositivo sin material dieléctrico [12]. A partir de entonces tomó gran popularidad el uso de capas dieléctricas dentro de las estructuras electroluminiscentes.

Los dispositivos electroluminiscentes en general están compuestos por una serie de películas delgadas depositadas una sobre la otra en las cuales se encuentran tres tipos de materiales: aislantes, conductores y luminiscentes. El material de las películas puede ser orgánico o inorgánico. El orden de cada capa depende del tipo de estructura que se tenga, ya que se tienen estructuras tipo MIS y tipo MISIM. Las estructuras MIS están compuestas por una capa aislante depositada sobre la capa de material fósforo, las cuales son colocadas entre dos capas conductoras. A diferencia de las estructuras MIS, las estructuras MISIM están compuestas por una capa de material fósforo colocada entre dos capas aislantes, en lugar de una sola capa aislante. Es importante recalcar que dependiendo del autor es posible referirse a la película responsable de la emisión de luz como “capa fósfora”, “capa luminiscente” o “capa activa”, que a lo largo de esta investigación se utilizará. En esta investigación se trabajará con la estructura tipo MISIM. La figura 3.1 muestra una vista lateral de cada una de las estructuras electroluminiscentes MIS y MISIM. La función de las capas conductoras es la de actuar como electrodos para colocar una diferencia de potencial a través de la estructura y así crear un campo eléctrico a través de las capas aislantes y activa. Una de las capas conductoras es transparente. El material conductor transparente más común utilizado para la capa conductora transparente es el óxido de indio y estaño (o ITO por sus siglas en inglés *Indium Tin Oxide*) [13], así como el óxido de estaño y antimonio (también conocido como ATO por sus siglas en inglés *Antimony Tin Oxide*) [14]. Dependiendo de la posición respecto al sustrato en donde se coloque la capa conductora transparente se podrá tratar de una estructura ACTFEL estándar o una estructura ACTFEL invertida, ilustradas por la Figura 3.2. Actualmente, existen numerosos estudios y gran interés en el estudio de estructuras MISIM, debido a sus novedosas aplicaciones en la fabricación de pantallas con distintas cualidades: pantallas textiles, transparentes y flexibles, por mencionar algunas [15]-[19].

3.4. Clasificación electrónica de los materiales

Como previamente se mencionó, las estructuras TFEL operan con el uso de películas delgadas depositadas una sobre otra de materiales con diferentes propiedades eléctricas, por lo que es necesario hacer una clasificación con las características que representan a cada material.

Los materiales pueden ser clasificados eléctricamente en dos grandes ramas en función de la manera en la que ocurre el transporte de carga a través de ellos. El transporte de carga en un material puede ocurrir por medio de movimiento de iones o de electrones:

- Se dice que un material es **electrolítico** si a través de él la carga se transfiere por medio de iones. Tienen la propiedad de que al mantener una diferencia de potencial constante a través

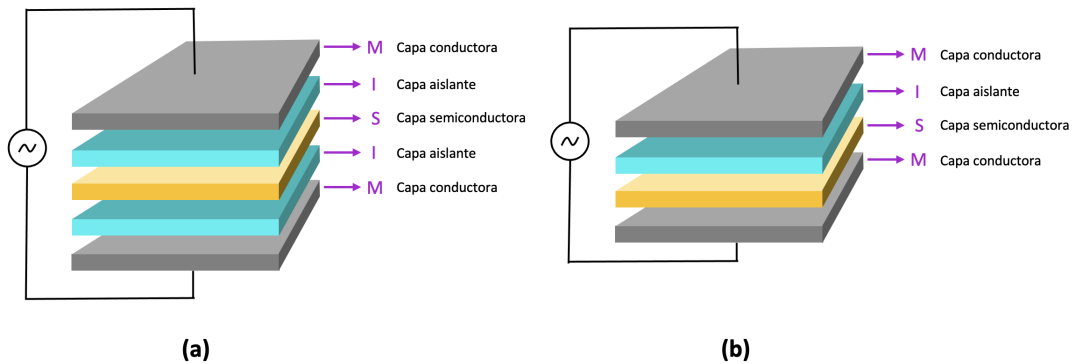


Figura 3.1: Estructura de capas de dispositivos MISIM (a) y MIS (b).

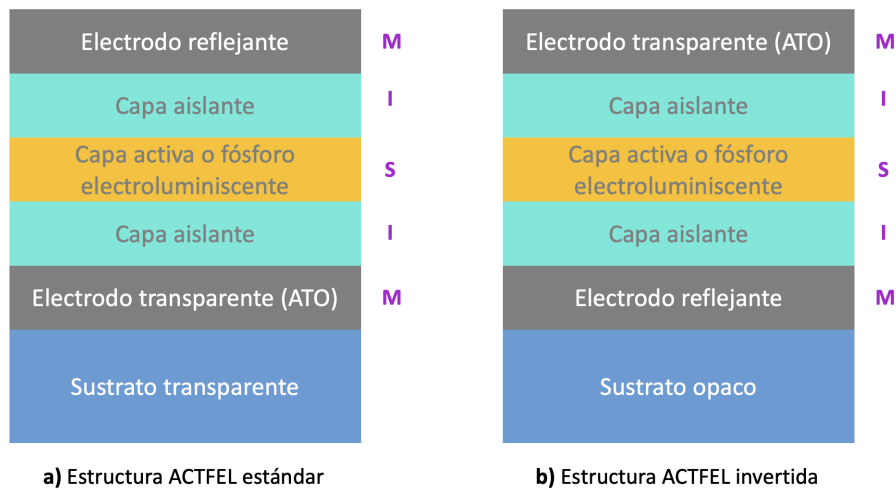


Figura 3.2: Estructura MISIM estándar (a) e invertida (b).

de ellos, la corriente decrece con el tiempo hasta llegar casi a cero. Ejemplos de materiales electrolíticos son las sales, vidrios y algunos polímeros.

- Se dice que un material es **electrónico** si el transporte de carga a través de él se lleva a cabo por el movimiento de electrones. Particularmente, las estructuras TFEL están fabricadas con este tipo de materiales. Estos materiales se dividen a su vez en tres grupos:
 - **Aislantes:** Son materiales con resistividades mayores a los $10^{11} \Omega\text{cm}$, o una conductividad eléctrica menor a los 10^{-11} S/cm , haciendo que los electrones no puedan fluir libremente a través del material. Usualmente se puede hacer la clasificación electrónica de los materiales por medio del valor de su brecha de energía prohibida (*band gap*) existente entre la banda de valencia y la de conducción. Dependiendo del autor, se puede decir que un material es aislante si su valor de band gap es mayor o igual a 3 eV.
 - **Conductores:** Son materiales que permiten el paso de electrones a través de ellos en al menos una dirección. Tienen la característica de tener conductividades eléctricas

mayores a los 10^6 S/cm. Estos materiales se caracterizan por tener un *band gap* de valor de cero, lo que significa que las bandas de valencia y de conducción están traslapadas. La banda de conducción en este caso está ocupada parcialmente, lo que le permite tener una alta conductividad eléctrica.

- **Semiconductores:** Son materiales cuya conductividad se encuentra entre los 10^{-11} y 10^6 S/cm. Estos materiales tienen la particularidad de ser aislantes a temperaturas de cero absoluto, pero al poseer un *band gap* distinto de cero, pero de menor tamaño que el de los aislantes puede tener excitaciones térmicas de electrones de la banda de valencia a la de conducción, cuando la temperatura es menor que la del punto de fusión. Al haber transferencia de electrones de la banda de valencia a la de conducción, es posible establecer una corriente eléctrica [20].

La diferencia entre los materiales semiconductores y los conductores yace en que los materiales conductores incrementan su conductividad al disminuir su temperatura, incluso haciendo que algunos de ellos se conviertan en superconductores a temperaturas cercanas al cero absoluto, mientras que los materiales semiconductores aumentan su conductividad eléctrica al incrementar su temperatura. Por otra parte, los materiales semiconductores poseen una evidente conductividad eléctrica a temperatura ambiente, mientras que los materiales aislantes necesitan ser calentados a muy altas temperaturas para ser capaces de conducir electricidad. Se puede decir que la calidad de un material aislante es mayor mientras se requiera mayor temperatura para lograr hacer que dicho material pueda conducir una corriente a través de él. El aislante ideal es el material que no puede conducir una corriente perceptible a ninguna de las temperaturas por debajo de su punto de fusión para voltajes por debajo del voltaje de ruptura ².

3.5. Sustratos

El tipo de sustrato a utilizar depende del material que vaya a ser depositado sobre él, así como del uso que se le dará a la estructura. Durante los procesos de depósito de las capas conductoras, aislantes y semiconductoras se pueden utilizar condiciones severas como recocido a altas temperaturas, inmersión en fluidos ácidos o alcalinos, por lo que el sustrato utilizado debe soportar dichas condiciones. Las condiciones físicas que requieren cumplir los sustratos, en general, incluyen un coeficiente de expansión térmica similar al de la película que se va a depositar sobre él, alta temperatura de ablandamiento, bajo o nulo contenido en metales alcalinos y alta resistividad eléctrica.

Existen dos tipos de sustratos utilizados para realizar el depósito de las películas delgadas que conformarán la estructura electroluminiscente: transparentes y opacos. El sustrato transparente más común es el vidrio, que tiene una alta transmitancia en el rango de longitudes de onda del espectro visible, aparte de ser muy accesible y de bajo costo [21]. Este material no contiene metales alcalinos, lo cual evita la contaminación de la capa activa y la alteración de las propiedades electroluminiscentes, así como una mayor degradación con el tiempo [7]. Sin embargo, algunas de las capas que se depositan sobre el sustrato pueden requerir altas temperaturas para lograr fabricar una película delgada. Si se excede la temperatura a la que el sustrato de vidrio cambia sus propiedades o estructura (600 C), es necesario utilizar sustratos de vidrio cerámicos de alta temperatura. Este tipo de vidrios tienen propiedades como las de alta transparencia incluso después de largos periodos

²El voltaje de rompimiento de un aislante es la diferencia de potencial mínima a partir de la cual el material comienza a conducir corrientes a través de él.

de exposición térmica a temperaturas mayores a los 1,000 °C, sin embargo, el costo aumenta y la disponibilidad disminuye [22].

El sustrato opaco es utilizado principalmente en las estructuras ACTFEL invertidas, en las que se requiere que el electrodo transparente sea depositado en la parte superior de la estructura, tal como lo muestra la Figura 3.2. Los materiales más comunes utilizados como sustrato opaco son el silicio y la alúmina (Al_2O_3) opaca. El objetivo de utilizar estos materiales es que permiten fabricar la estructura electroluminiscente y la electrónica de control en el mismo sustrato, tal como es utilizado en las pantallas de matriz activa electroluminiscente (AMEL por sus siglas en inglés *Active Matrix Electroluminescent Displays*), o en pantallas híbridas electroluminiscentes de película dieléctrica gruesa (TDEL por sus siglas en inglés *Thick Film Dielectric Hybrid Electroluminescent Displays*). Otra ventaja de utilizar sustratos opacos es la de que son capaces de soportar altas temperaturas de recocido, lo que le permite a la capa activa de la ACTFEL aumentar su brillo y eficiencia, ya que dichas propiedades aumentan al aumentar la temperatura de recocido de la estructura. Las desventajas de utilizar sustratos opacos como la alúmina son que al tratarse de mayor rugosidad (alrededor de 100 μm), es complicado aumentar la resolución de los píxeles.

3.6. Capas conductoras

Todas las estructuras electroluminiscentes, sin importar su tipo, requieren de dos capas de materiales conductores que cumplen con el papel de electrodos, con el fin de establecer el campo eléctrico que estimulará a la capa activa para generar el fenómeno de electroluminiscencia. Sin importar si se trata de una estructura estándar o invertida, MIS o MISIM, se requiere tener un electrodo transparente.

El material conductor transparente más común utilizado es el ITO. Las películas delgadas de ITO son ampliamente utilizadas en aplicaciones optoelectrónicas como lo son las celdas solares, los TFEL o las pantallas LCD como electrodo transparente debido a su alta transmitancia en la región de longitudes de onda del espectro visible y su baja resistividad (5-10 Ωcm) para las dimensiones del espesor de las películas conductoras depositadas (300-500 nm). La alta conductividad de las pantallas de ITO da como resultado una alta reflectividad en la región del infrarrojo, lo cual le confiere también acceso a aplicaciones como aislante térmico o material de prevención de enfriamiento radiactivo [23]. La alta conductividad de los electrodos de ITO se debe a la alta concentración de donadores cercanos a la superficie que se encuentran a sólo algunos meV de la banda de conducción. Estos donadores pueden ser activados enviándolos a la banda de conducción térmicamente a temperatura ambiente, lo cual provoca una alta conductividad. El ITO es el material del electrodo transparente más popular, sin embargo, también se han utilizado materiales como ZnO dopado con Al, In y Ga [24].

Por otra parte, los electrodos metálicos deben poseer características como baja resistividad, buena adhesión con los materiales vecinos (sustrato, capas aislantes o capa semiconductor), debe de poder evitar la propagación de la ruptura de la estructura cuando ocurre el rompimiento dieléctrico de las capas aislante y emisora, así como evitar la migración de iones metálicos al existir altos campos eléctricos. Estos requerimientos son necesarios para las estructuras electroluminiscentes convencionales. Un material muy popular utilizado como electrodo superior metálico es el aluminio, debido a su bajo costo, alta disponibilidad, baja toxicidad y baja emisión de iones metálicos. Sin embargo, al tener una alta reflectividad, es necesario el uso de filtros para aumentar el contraste obtenido por

la estructura electroluminiscente. Una desventaja del aluminio es su alta tendencia a la oxidación, lo cual puede afectar las propiedades conductoras de los electrodos hechos con este material. Por esta razón se debe de ser cuidadoso durante la elaboración de los electrodos de aluminio, ya que es necesario evitar que la película se oxide. El depósito de las películas de dicho material se puede realizar por la técnica de síntesis de fase de vapor, la cual es relativamente sencilla, accesible y económica [25].

En el caso de las estructuras invertidas, en las que es necesario colocar el electrodo metálico sobre el sustrato, también se requiere que el material posea características adicionales: una resistencia a la deformación a altas temperaturas para evitar que el electrodo se deforme o se evapore durante los procesos de depósito de las películas aislantes y emisora, un coeficiente de expansión térmica similar al de los materiales aledaños a el y baja reflectividad en la región del visible para obtener contraste de alta calidad. Algunos de los materiales que se utilizan en estructuras invertidas que cumplen con todas las propiedades son el tungsteno [26] y el molibdeno [27], [28]. Dichos materiales suelen ser depositados por técnicas como RF sputtering o magnetron sputtering, ya que son técnicas que utilizan plasmas para arrancar a los átomos de los blancos, lo cual hace más sencillo el depósito de películas delgadas para materiales con baja presión de vapor, como lo es el Mo y el W, que requieren temperaturas elevadas para lograr el depósito de películas delgadas (3,200 y 2,400 °C, respectivamente, a 0.01 Torr de presión).

3.7. Capas aislantes

Russ y Kennedy fueron los pioneros en introducir el uso de capas aislantes o dieléctricas dentro de la estructura electroluminiscente con el fin de evitar la ruptura dieléctrica de la capa activa [12]. Con el paso del tiempo se han ido definiendo características que deben satisfacer las películas de material aislante, las cuales se discuten a continuación.

- El objetivo principal del uso de la capa aislante es el de evitar la ruptura dieléctrica del material emisor al utilizar campos de alta intensidad (campos mayores a 2×10^8 V/m). Para poder cumplirlo, la capa aislante debe tener un alto valor de campo eléctrico de ruptura E_{BD} . Esta característica evitará que la capa activa se quemé, y pueda cumplir su función de emisión de luz.
- Las capas aislantes deben poseer un alto valor de constante dieléctrica relativa ϵ_r , el cual será explicado a mayor detalle en la sección 3.7.2.
- La capa aislante debe de fabricarse de tal manera que se minimice la cantidad de defectos que posea (como fronteras de grano o *pinholes*) ya que a través de éstos puede haber camino libre de corrientes, lo cual puede afectar a la emisión de la capa activa, y también pueden ser causantes de ruptura dieléctrica.
- Las capas aislantes deben de poseer un espesor uniforme para garantizar una resistencia eléctrica uniforme a través de la estructura MISIM.
- Debe poseer buena adherencia con las capas adyacentes a ella, para evitar el arrugamiento de la capa, y por lo tanto garantizar el funcionamiento adecuado y eficiente de la estructura EL.

Puede surgir la pregunta del por qué es necesario que las capas aislantes cumplan con los requerimientos previamente mencionados, por lo que es necesario hacer un repaso de las propiedades de los materiales dieléctricos que se muestra a continuación.

3.7.1. Materiales dieléctricos

Los materiales dieléctricos son materiales aislantes, lo que significa que su propiedad fundamental es la de poseer una nula o muy pequeña cantidad de portadores de carga que participen en el establecimiento de una corriente a través del material. Los materiales dieléctricos se pueden clasificar en dos tipos:

- **Dieléctricos no polares**

Son materiales compuestos usualmente por moléculas diatómicas de átomos del mismo tipo. Las moléculas no polares son originadas cuando se crea un enlace entre átomos con la misma electronegatividad, lo que origina que los núcleos de los átomos que conforman la molécula atraigan a los electrones con la misma fuerza. En la ausencia de un campo eléctrico externo, los centros de las distribuciones de carga positiva y negativa de la molécula coinciden.

- **Dieléctricos polares**

Las moléculas que conforman a estos materiales están comúnmente compuestas por dos o más tipos distintos de átomos, lo cual también puede ser visto como elementos de distinta electronegatividad. Al existir una distinta electronegatividad entre los átomos que conforman la molécula la distribución de carga negativa puede estar distribuida de manera no uniforme a lo largo de la molécula, dando origen a un momento dipolar. Los momentos dipolares que representan a las moléculas están distribuidos de manera aleatoria a lo largo del material macroscópicamente, dando como resultado un momento dipolar neto nulo. Al exponer al material a la presencia de un campo eléctrico externo, los momentos dipolares tienden a rotar en la dirección del campo aplicado, lo que provoca que el material tenga un momento dipolar neto distinto de cero. Aparte de la rotación, los centros de las distribuciones de carga positiva y negativa tienden a separarse una distancia, dando origen a lo que se conoce como **dipolo eléctrico**, el cual depende de la distancia de separación entre los centros de las densidades de carga r y la carga q , el cual está dado por:

$$\vec{p} = q\vec{r}. \quad (3.1)$$

El momento dipolar \vec{p} también puede ser descrito en términos del campo eléctrico \vec{E} que polariza a los átomos o moléculas del material y de la polarizabilidad α del elemento en cuestión. La polarizabilidad suele ser un escalar cuando se polariza un átomo, ya que existe una desviación de la densidad de carga negativa y la de carga positiva al someter al átomo a un campo eléctrico externo \vec{E} respecto a los átomos que no están expuestos a dicho campo. Sin embargo, cuando se exponen moléculas a campos eléctricos externos, la polarizabilidad de la molécula dependerá de la dirección en la que se aplique el campo eléctrico, dando como resultado que el momento dipolar dependa de un tensor de polarizabilidad y del campo eléctrico aplicado. Hasta este punto solo se han descrito los fenómenos físicos que ocurren cuando se aplican campos eléctricos externos a nivel atómico o molecular. Pero, ¿qué ocurre cuando un material dieléctrico compuesto por arreglos de un gran número (tan grande como el número de Avogadro) de átomos o moléculas es expuesto a un campo eléctrico externo?

Si el material esta constituido por moléculas polares, cada dipolo permanente de sus moléculas experimentará una torca que hará que las moléculas se alineen con el campo eléctrico. Si el material esta compuesto por dieléctricos no polares, se tendrá un desplazamiento de la densidad de carga negativa en dirección opuesta al campo eléctrico externo y de carga positiva en la dirección del campo, a pesar de tratarse de moléculas eléctricamente neutras. Ambos mecanismos aquí descritos

producen el mismo resultado: se tendrán tantos dipolos como moléculas tiene el material apuntando en la dirección del campo haciendo que el material se **polarice**. Se define como **vector de polarización** al vector momento dipolar por unidad de volumen como \vec{P} y sirve para cuantificar a los dipolos atómicos y moleculares dentro del material.

Al aplicar un campo eléctrico externo a un material dieléctrico, sus componentes no sólo experimentarán la presencia del campo externo, si no que también la presencia del campo eléctrico producido por los dipolos atómicos y moleculares. El campo eléctrico que actúa sobre las componentes del material se le conoce como campo eléctrico local o interno.

Previamente se mencionó que es necesario utilizar un valor alto para la constante dieléctrica de las capas aislantes, lo cual está relacionado con la generación del campo eléctrico interno y en la aplicación de la ley de Gauss eléctrica a la estructura MISIM, cuando opera por debajo del voltaje umbral. El voltaje umbral es el voltaje a partir del cual comienza el efecto Zener en la capa semiconductor y éste tiene un valor bien definido. El efecto Zener es el tunelaje de los electrones de la capa de valencia a la capa de conducción en un material semiconductor, lo cual permite un movimiento de electrones sustancial a través del material. Por debajo del voltaje umbral, las capas aislantes y conductora de la estructura MISIM puede ser representadas como tres capacitores conectados en serie. Al conectar la estructura a la diferencia de potencial se establece un campo eléctrico a través de las capas aislantes y semiconductoras, haciendo que los materiales de cada capa se polaricen.

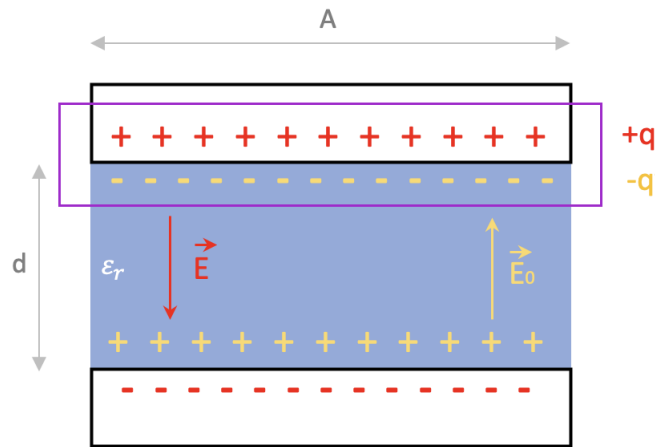


Figura 3.3: Capacitor de placas paralelas con material dieléctrico entre placas.

El esquema de la Figura 3.3 muestra que al conectar las placas paralelas de un capacitor de área A y distancia de separación d a una diferencia de potencial se acumulan cargas q positivas de un lado de la placa superior y cargas q negativas en la frontera de la capa inferior. Esta diferencia de cargas da origen a un campo eléctrico entre las placas paralelas \vec{E}_0 . Al colocar un material entre las placas de función dieléctrica ϵ_r , este reorganiza las cargas dentro de él de tal manera que el material se polariza colocando cargas de magnitud q' de signo contrario a las cargas de las zonas adyacentes de las placas conductoras las cuales darán origen a un campo eléctrico dentro del material. El campo \vec{E}_0 tendrá la dirección opuesta al campo generado por las placas, \vec{E} , debido a la configuración de cargas de las placas y las cargas inducidas en el material. Si se considera una superficie gaussiana

en una de las placas paralelas de tal manera que encierre a las cargas q de la placa y a las cargas q' inducidas en el material se puede saber que la carga neta encerrada es $q - q'$. De acuerdo con la ley de Gauss eléctrica se sabe que el campo eléctrico total $\vec{E} = \vec{E}_0 - \vec{E}_p$ satisface la ecuación:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (3.2)$$

en donde ρ será la densidad de carga total encerrada en la superficie gaussiana. En este caso hay contribución de las cargas acumuladas en la placa conductora del capacitor que pueden ser vistas como cargas libres o cargas superficiales. El conjunto de dichas cargas genera una densidad de carga superficial denotada por ρ_f . También existe contribución por parte de las cargas del material dieléctrico adyacentes a la superficie conductora, que al formar parte de un aislante no tienen la libertad de movimiento que tienen las cargas del conductor. Dicha contribución puede representarse como una densidad de carga de polarización o de carga ligada, denotada por ρ_p y está ligada al material dieléctrico. Así, la densidad de carga total es

$$\rho = \rho_f + \rho_p. \quad (3.3)$$

Debido a la polarización del dieléctrico se tienen cargas de frontera q' y $-q'$ separadas una distancia d . Dichas cargas de frontera inducen un momento dipolar eléctrico local, representado por la polarización \vec{P} , la cual tiene la forma de

$$\vec{p} = \rho_p \vec{d}. \quad (3.4)$$

Si se aplica la ecuación de Gauss al campo de polarización se obtiene

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = -\rho_p. \quad (3.5)$$

Así, la ecuación 3.2 se convierte en

$$\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho = \rho_p + \rho_f = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} + \rho_f \quad (3.6)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_f. \quad (3.7)$$

Se define a la expresión entre paréntesis como el **vector de desplazamiento eléctrico** \vec{D} :

$$\vec{D} \equiv \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (3.8)$$

Así, la ley de Gauss eléctrica puede ser escrita en términos del vector de desplazamiento eléctrico como:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f. \quad (3.9)$$

Cuando no hay dieléctrico no existe polarización y por lo tanto \vec{P} vale cero, regresando a la forma de la ley de Gauss representada por la ecuación 3.2. El campo \vec{D} incluye los efectos de una carga dentro de un material. La densidad de polarización \vec{P} es proporcional a \vec{E} (cuando el campo \vec{E} no es de alta intensidad como para ionizar el dieléctrico) como:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}, \quad (3.10)$$

en donde a la constante de proporcionalidad, χ_e , se le conoce como susceptibilidad eléctrica del medio. El valor de χ_e depende de la estructura microscópica del material, así como de la temperatura

[29]. La ecuación 3.10 es válida para materiales dieléctricos lineales. Hay que notar que \vec{E} es el campo total. En medios lineales se tiene que:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E}, \quad (3.11)$$

en donde se puede apreciar que \vec{D} es proporcional al campo eléctrico \vec{E} de la forma

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (3.12)$$

definiendo la cantidad ϵ como

$$\epsilon \equiv \epsilon_0 (1 + \chi_e) = \epsilon_0 \kappa. \quad (3.13)$$

Es parámetro ϵ representa físicamente a la permitividad del medio. En el vacío la susceptibilidad es cero y por lo tanto el valor de la permitividad es ϵ_0 . La permitividad es una medida de la polarizabilidad de un material dieléctrico: Un material con alto valor de permitividad tiene una mayor tendencia a polarizarse al ser sometido a un campo eléctrico externo que un material con baja permitividad. Se dice que un material tiene alta polarizabilidad si capaz de establecer una diferencia de cargas de tal manera que el campo en su interior es más grande que un material con baja polarizabilidad. Dicha propiedad es determinante en la capacitancia de los capacitores, que son elementos capaces de almacenar diferencias de cargas generando así campos eléctricos que pueden ser utilizados a conveniencia, [30]. Por otra parte, al parámetro κ se le conoce como función dieléctrica relativa, sobre la cual se discutirá a continuación.

3.7.2. Función dieléctrica κ

Los materiales aislantes se pueden utilizar en dos tipos de aplicaciones en general: para aislar, dar soporte o aterrizar componentes en sistemas eléctricos o para ser utilizados como material dieléctrico de sistemas capacitivos. La función dieléctrica es la propiedad más fundamental de un material aislante. Tal cual lo muestra la ecuación 3.13, el valor de la función dieléctrica κ define el valor de la permitividad del medio. Si se comparan dos capacitores con distintos materiales dieléctricos, uno de alta y otro de baja permitividad, el dieléctrico con mayor permitividad podrá almacenar la misma cantidad de carga con un campo externo de menor intensidad que el capacitor fabricado con el dieléctrico de baja permitividad. Materiales con valores bajos de κ son apropiados para el uso en aplicaciones electrónicas. De acuerdo con enfoque de esta investigación, se busca hacer uso de materiales dieléctricos utilizados como capacitores. En esta tesis se trabajará con la estructura tipo MISIM, como previamente se mencionó, está compuesta de un conjunto de películas delgadas de materiales conductores, aislantes y semiconductores. En este caso, las capas externas conductoras cumplen el papel de electrodos, mientras que las capas internas adyacentes a las capas conductoras son materiales dieléctricos. La capa activa puede ser vista como un dieléctrico, sin embargo se tienen que hacer consideraciones respecto al comportamiento semiconductor del material huésped, las cuales se mencionarán más adelante. Este tipo de estructura puede ser vista como un sistema de capacitores conectados en serie, con distinto material dieléctrico entre ellas. La **capacitancia** de los sistemas de placas paralelas está dada por

$$C = \epsilon_0 \kappa \frac{A}{d} = \epsilon \frac{A}{d}, \quad (3.14)$$

en donde A es el área de las placas a través de las que se aplica el campo eléctrico externo y d es la distancia de separación entre ellas, en este caso, el espesor de cada capa aislante y semiconductor. De acuerdo con la ecuación 3.14, es deseable tener un alto valor de la función dieléctrica del medio para poder minimizar el tamaño del capacitor y maximizar la cantidad de carga almacenada con campos eléctricos de menor magnitud. Adicionalmente, es posible conocer el valor de la constante dieléctrica de un material experimentalmente si se utiliza el modelo de capacitor de placas paralelas: sean C y C' las capacitancias de un capacitor sin dieléctrico y otro con dieléctrico, respectivamente, entonces la función dieléctrica del material en el capacitor con material dieléctrico es:

$$\kappa = \frac{C'}{C}, \quad (3.15)$$

Hasta este punto no se ha mencionado el por qué se le llama función dieléctrica al parámetro κ . La razón esta basada en que dicho parámetro depende de otros parámetros físicos a los que esta expuesto el material, como lo es la temperatura, la humedad, la exposición al ambiente, y sobre todo el tipo de campo que es aplicado a través del material. Los campos a los que se exponen los materiales pueden ser dependientes o no del tiempo, por lo que la función dieléctrica tiene dependencia con la frecuencia de cambio del campo eléctrico externo aplicado ω , así como del vector de propagación del frente de onda \vec{k} . Si se trata de un campo eléctrico constante, entonces la función dieléctrica se hace una constante, dando origen a que se le suela referir como “constante dieléctrica”. En la sección 3.7.3 se discutirá a mayor profundidad la generalidad de la función dieléctrica para campos dependientes del tiempo.

Aplicar un campo eléctrico externo a un material dieléctrico origina que las cargas positivas del material sean desplazadas a lo largo del campo aplicado, mientras que las cargas negativas serán desplazadas en dirección opuesta. Esta es la base de la polarización de una sustancia. Existen diferentes tipos de polarizaciones que puede experimentar el dieléctrico al ser sometido a la presencia de un campo eléctrico externo: Polarización orientacional o dipolar, iónica o electrónica.

- **Polarización orientacional o dipolar**

Esta polarización se origina por la rotación que provoca el campo externo de las moléculas polares presentes en el dieléctrico. En la ausencia de un campo eléctrico externo, los dipolos que representan a las moléculas polares tienen direcciones aleatorias a lo largo del material dando como resultado una polarización neta nula. Al aplicar el campo externo \vec{E} , los dipolos experimentan una torca τ que provoca el giro de las moléculas dado por:

$$|\vec{\tau}| = |\vec{d} \times \vec{F}| = de|\vec{E}| \sin \theta = pE \sin \theta, \quad (3.16)$$

en donde d corresponde a la distancia de separación entre las cargas del dipolo y e es la carga del electrón. La única fuerza que previene que los dipolos permanentes se alineen por completo con el campo externo es la provocada por la agitación térmica [31].

- **Polarización iónica**

La polarización iónica en cristales se debe al desplazamiento de los iones de sus posiciones de equilibrio debido a la presencia de un campo eléctrico externo.

- **Polarización electrónica**

En la ausencia de un campo eléctrico externo, los átomos, compuestos de un núcleo de carga neta positiva y una nube electrónica de carga neta negativa, se pueden considerar esféricos. Al aplicar un campo eléctrico externo el núcleo tiende a desplazarse una distancia d de su posición original en dirección del campo, mientras que la nube electrónica tiende a ser más densa en dirección opuesta del campo.

Como previamente se había mencionado, el momento dipolar eléctrico \vec{p} está relacionado con los mecanismos de polarización microscópicos, mientras que la polarización \vec{P} esta relacionada con los mecanismos de polarización macroscópicos. La manera de relacionar la cantidades de polarización microscópicas y macroscópicas es por medio de la **ecuación de Clausius-Mossoti** la cual sirve para determinar la polarizabilidad de los átomos si se conoce la constante dieléctrica o viceversa. Con el uso apropiado de está ecuación es posible determinar la constante dieléctrica de materiales desconocidos si se conocen las polarizabilidades. Si se tienen N diferentes tipos de átomos en el dieléctrico tal que $n_1, n_2, n_3, \dots, n_N$ es el número de átomos del primer, segundo, tercer, \dots , N-avo tipo de átomo y $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N$ son las polarizabilidades del primer, segundo, tercer, \dots , N-avo tipo de átomos, respectivamente, entonces la ecuación de Clausius-Mossoti [32] está dada por

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \alpha_i}{3\epsilon_0}. \quad (3.17)$$

De la ecuación 3.17 se puede observar que $\sum_{i=1}^N n_i = n$ y que α_i es la polarizabilidad del i-ésimo tipo de átomos. Sea ρ la densidad del dieléctrico, N_A el número de Avogadro y M el peso molecular del dieléctrico, entonces la densidad está dada por:

$$\rho = \frac{nM}{N_A} \Rightarrow n = \frac{\rho N_A}{M} \quad (3.18)$$

y la ecuación 3.17 puede ser reescrita como

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \left(\frac{1}{3\epsilon_0} \right) \frac{\alpha \rho N_A}{M}. \quad (3.19)$$

3.7.3. Materiales dieléctricos en campos eléctricos alternos

Las propiedades eléctricas de los materiales dieléctricos tales como la constante dieléctrica, la polarizabilidad y la polarización dependen de la frecuencia de cambio de los campos eléctricos externos. Los mecanismos de polarización en un material por la presencia de un campo eléctrico externo en general origina un movimiento para reorganizar las distribuciones de carga dentro del material, por medio de movimiento de masa. Esto significa que las masas, que son partículas o moléculas tienen distribuciones de carga a su alrededor responden al campo eléctrico externo, deben de ser aceleradas y desaceleradas, lo cual toma un cierto periodo de tiempo. Si se trata de un campo eléctrico constante, el movimiento de los dipolos eléctricos en el material sólo ocurrirá al encender la diferencia de potencial que genera el campo eléctrico externo, haciendo que ya no se muevan una vez que están alineados con el campo externo. Por otra parte, si se trata de un campo eléctrico cuya magnitud y dirección cambia con el tiempo, entonces el movimiento de los dipolos dependerá del cambio del campo eléctrico externo alternante. Por esta razón, la respuesta mecánica del sistema en la presencia de un campo eléctrico alterno dependerá de la frecuencia ω de cambio del campo. Si la frecuencia del campo es muy baja, el sistema será capaz de cambiar al mismo paso que cambia el campo externo, sin embargo, si la frecuencia es demasiado alta, el sistema posiblemente no tendrá la oportunidad de cambiar a la misma frecuencia.

El cambio en la frecuencia del campo externo tiene consecuencias directas en los mecanismos de

polarización del material. Cambios en la polarización ocasionan cambios en la polarizabilidad del material, y por la descripción de Clausius-Mossoti, ocasiona cambios en la constante dieléctrica y por lo tanto en la permitividad eléctrica relativa del material. En general, el comportamiento en la polarización del material depende de la magnitud o intervalo de frecuencias de cambio de campo eléctrico al cual este sometido. A continuación se discuten los mecanismos de polarización para intervalos de frecuencias bajas, intermedias y altas. Los intervalos de frecuencias se nombran de esta manera que puede parecer ambigua (ya que no se dan valores específicos de frecuencia) ya que cada material tendrá distintos valores de frecuencias para intervalo mencionado. Sin embargo, para cada intervalo se obedecen los siguientes mecanismos de polarización.

- **Intervalo de frecuencias bajas**

En este intervalo de frecuencias los dipolos (y por lo tanto la polarización) pueden cambiar al mismo ritmo que el campo eléctrico externo, es decir, la polarización del material sigue al campo eléctrico sin ninguna pérdida de tal manera que se puede considerar que la permitividad permanece constante. En este intervalo de frecuencias es posible encontrar todos los mecanismos de polarización previamente mencionados, pero predomina la polarización del tipo orientacional.

- **Intervalo de frecuencias intermedias bajas**

En este intervalo de frecuencias, que corresponde al de ondas de radio, los dipolos eléctricos presentes en el material no son capaces de seguir el cambio del campo eléctrico y comienzan a retrasarse hasta que la polarización orientacional en el material cesa. En este intervalo de frecuencias la constante dieléctrica cambia disminuyendo su valor con la frecuencia y dominan las polarizaciones del tipo iónica y electrónica. También es importante notar que comienza a haber disipación de energía en el material lo que provoca pérdida dieléctrica, lo cual es provocado por la transición de tener una polarización orientacional completa a una despreciable. Dicho fenómeno es conocido como relajación dieléctrica [33].

- **Intervalo de frecuencias intermedias altas**

En este intervalo de frecuencias, que corresponde a la de ondas infrarrojas (acercándose a la región de ondas ópticas), los iones presentes en el material no pueden seguir el cambio en el campo eléctrico externo, provocando que la polarización del tipo iónica se detenga. La dispersión de energía debida a la transición de una completa a una despreciable polarización iónica se le conoce como absorción de resonancia.

- **Intervalo de altas frecuencias**

En este intervalo de frecuencias sólo prevalece la polarización electrónica debido a la masa tan pequeña de los electrones y son capaces de seguir los cambios a estas frecuencias.

A diferencia del vacío, el comportamiento de los materiales expuestos a campos eléctricos externos depende tanto de la magnitud del campo eléctrico externo, como de la frecuencia de cambio de este campo. Esta dependencia en la respuesta eléctrica del material refleja que la polarización que adquiere el material al ser expuesto al campo externo no ocurre instantáneamente. La respuesta que da el material es causal, ya que sólo se polarizará si el material es previamente expuesto a un campo eléctrico externo. En el caso de campos alternos, la respuesta del material al cambio en la magnitud del campo puede ser representado por una diferencia de fase. La forma general de representar a la función dieléctrica y a la permitividad es con una función compleja de la frecuencia, de la forma:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) + i\epsilon_r''(\omega). \quad (3.20)$$

Al tratarse de comportamientos eléctricos en función de la frecuencia, el vector eléctrico de desplazamiento, representado por 3.8, cambia su forma de acuerdo con:

$$De^{i\omega t} = \epsilon(\omega)Ee^{i\omega t}, \quad (3.21)$$

en donde D y E corresponden a las magnitudes de los campos de desplazamiento y eléctrico, respectivamente, i es la unidad imaginaria, ω es la frecuencia y t es el tiempo. La parte real de dicha función, $\epsilon'_r(\omega)$, está relacionada con la energía que es capaz de almacenar el medio. Por otra parte, la parte imaginaria, $\epsilon''_r(\omega)$, está relacionada con las disipaciones o pérdidas de energía dentro del medio y es un indicador de la oposición a la polarización que hay debido a la imposición del campo externo. Al hacer la representación polar vectorial de la constante dieléctrica relativa, en donde en el eje x se grafica la parte real $\epsilon'_r(\omega)$ y en el eje y se grafica la parte imaginaria $\epsilon''_r(\omega)$, el ángulo que hace el vector con el eje de la parte real, δ , se le conoce como ángulo de pérdida. La pérdida de energía está relacionada principalmente en disipación en forma de calor a lo largo del material. Así, los niveles de relajación del material dependen de la proporción de la energía perdida y almacenada en un periodo de tiempo. Para cada ciclo de cambio de la intensidad del campo eléctrico externo es válido lo siguiente:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}, \quad (3.22)$$

por la definición que se hizo en el espacio polar y que de acuerdo con la relación de Euler, $e^{ix} = \cos x + i \sin x$, y a la ecuación 3.21 es posible reescribir la expresión 3.20 en función de la frecuencia como:

$$\epsilon_r(\omega) = \left| \frac{D}{E} \right| (\cos \delta - i \sin \delta). \quad (3.23)$$

En general la función dieléctrica depende del intervalo de frecuencias en el que se encuentre expuesto el material. Así, cada material tendrá su correspondiente función dieléctrica y nada garantiza que las funciones dieléctricas de dos o mas materiales distintos sean iguales, ya que como previamente se mencionó, depende de las cantidades microscópicas. En este trabajo se realizarán modelos de la estructura MISIM constituida por diferentes materiales y alimentadas con corriente alterna en un intervalo de frecuencia de 0 a 10,000 Hz. Se modelaran dos estructuras: una utilizará óxido de zinc y otra utilizará dióxido de circonio como material de las capas aislantes, y ambas utilizarán sulfuro de cinc como material huésped de la capa activa. De acuerdo a las funciones dieléctricas de cada material que se utilizará, la parte real de dicha función, $\epsilon'(\omega)$ se comporta de manera constante dentro del intervalo de frecuencias que se utilizará en este trabajo. En este intervalo de frecuencia dominan los mecanismos de polarización **orientacional**, en donde se tiene que $\epsilon'_r(\omega) = \epsilon(0)$ para todas las frecuencias que cumplan que $\omega \ll \frac{1}{\tau}$, en donde τ es el tiempo de relajación. Así, se utilizará a la constante dieléctrica reportada para cada material como representante de la función dieléctrica [34]-[38].

3.7.4. Auto-reparación de la capa aislante

Los materiales aislantes de principal interés son los que poseen la propiedad de “auto-reparación”. Como se discutirá en la sección 3.8, se busca tener un valor de campo eléctrico de alta magnitud en la capa emisora, que es la capa semiconductor. Sin embargo, al existir altos campos eléctricos a través de los materiales, éstos pueden sufrir degradación. La degradación eléctrica origina “árboles” de ruptura eléctrica del material, similar al agrietamiento mecánico cuando un material es expuesto a un esfuerzo o presión que no es capaz de propagar. La presencia de dichos árboles puede dar origen a la falla del material aislante y por lo tanto pueden reducir la vida útil del dispositivo electrónico

en el que se esté utilizando. Los árboles eléctricos pueden comenzar a crecer en regiones con campos eléctricos locales de alta magnitud, que regularmente son impurezas o defectos dentro de la capa aislante. También pueden ser originados en la interfaz entre el material conductor y el aislante. Por esta razón, es de crucial interés preparar las capas aislantes con el mayor grado de pureza y limpieza para poder evitar o minimizar el crecimiento de los árboles eléctricos. Sin embargo, el sistema de las capas aislantes nunca será perfecto, y la acumulación de la degradación del material eventualmente ocasionará el crecimiento de árboles eléctricos y por lo tanto la falla del sistema. Los árboles eléctricos son ramificaciones huecas en el material que se interconectan entre sí que pueden crecer a través del material en función del campo eléctrico aplicado, la forma de la onda y la frecuencia del voltaje aplicado. Dentro de las ramificaciones ocurren descargas locales que pueden ocasionar daño a la estructura química del material, lo que ocasiona que las ramas del árbol eléctrico crezcan hasta que ocurre el rompimiento eléctrico del material. Los arboles eléctricos provocan daños al

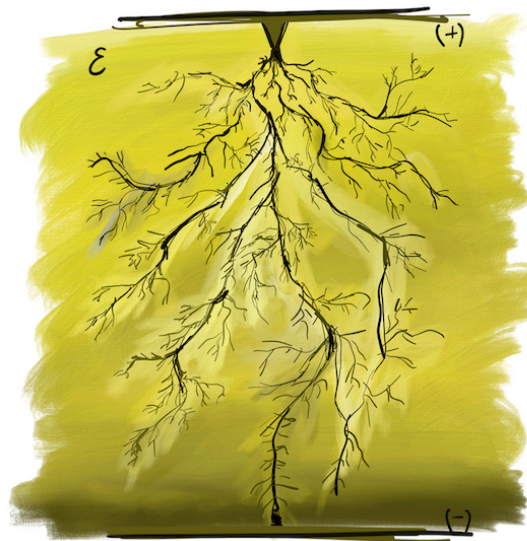


Figura 3.4: Crecimiento de ramificaciones eléctricas que originan la ruptura dieléctrica.

material difíciles de detectar y, particularmente, de reparar, por lo que se busca que el material tenga la propiedad de “autocurarse”. El autocurado o autoreparación del material es la propiedad estructural del material de reparar daños a través de él, similar a la propiedad de reparación de los sistemas biológicos. Existen varios mecanismos de autoreparación que se han estudiado en la actualidad, una muy popular es la de dopar al material con cápsulas que contienen monómeros líquidos. Cuando una rama eléctrica alcanza a la cápsula, la cápsula se rompe y libera el fluido dentro de la rama, evitando que crezca [39], [40]. Al evitar el crecimiento de ramificaciones, se garantiza que el material mantenga sus propiedades de aislante, ya que si se llegara al rompimiento eléctrico, entonces el material aislante se volvería conductor, escenario que es necesario evitar en el funcionamiento de las estructuras MISIM.

Por lo general, las películas delgadas dieléctricas de materiales con constantes dieléctricas de alto valor tienden a tener un rompimiento dieléctrico que se propaga a lo largo del material. Así que se prefiere sacrificar el alto valor de constante dieléctrica por materiales con menores valores de constante dieléctrica, pero con la propiedad de auto-reparación. La tabla 3.1 [41] muestra algunos

tipos de dieléctricos con el valor de su constante dieléctrica, la fuerza de rompimiento dieléctrico³ y su tipo de rompimiento, ya sea propagante o de auto-reparación [42], [43].

Material	Constante dieléctrica κ	Campo de rompimiento dieléctrico (MV/cm)	Tipo de rompimiento
TiO ₂	60	0.2	Propagante
SrZr, TiO ₃	100	3	Propagante
SrTiO ₃	140	1.5-2	Propagante
PbTiO ₃	150	0.5	Propagante
SiO ₂	4-6	6-7	Auto-reparación
Al ₂ O ₃	8	5-8	Auto-reparación
Si ₃ N ₄	8	6.8	Auto-reparación
Y ₂ O ₃	12	3-5	Auto-reparación
BaTiO ₃	14	3.3	Auto-reparación
Sm ₂ O ₃	15	2-4	Auto-reparación
Ta ₂ O ₅ - TiO ₂	20	7	Auto-reparación
BaTa ₂ O ₆	22	3.5	Auto-reparación
Ta ₂ O ₅	23-25	1.5-3	Auto-reparación

Tabla 3.1: Propiedades eléctricas de distintos materiales dieléctricos utilizados para fabricar películas delgadas [43].

3.8. Capa activa

Los dispositivos electroluminiscentes consisten, básicamente, de una película semiconductor que actúa como material matriz o huésped de impurezas llamadas **centros luminiscentes** o **activadores** que son las responsables de la emisión de luz. Dichas impurezas son colocadas en el material semiconductor intencionalmente. Esta capa recibe los nombres de capa semiconductor, capa activa o también suele ser llamada como material fósforo semiconductor, debido a que es la responsable de la emisión de luz. A continuación se discute el mecanismo físico responsable de la emisión de luz que ocurre en la capa activa [44].

3.8.1. Mecanismo físico de emisión de luz en la capa activa

Los dispositivos MISIM son estructuras simétricas compuestas por películas delgadas depositadas en el orden de conductora - aislante - semiconductor - aislante - conductora que son capaces de emitir luz si son sometidas a campos eléctricos de suficiente magnitud. Como previamente se mencionó, la capa activa consiste de un material semiconductor dopado intencionalmente y que se

³Valor de campo eléctrico por unidad de longitud a partir del cual se produce el rompimiento dieléctrico del material.

encuentra entre dos capas aislantes que están conectadas por un electrodo opaco y otro transparente. El material semiconductor se caracteriza por tener una brecha prohibida de energía entre la banda

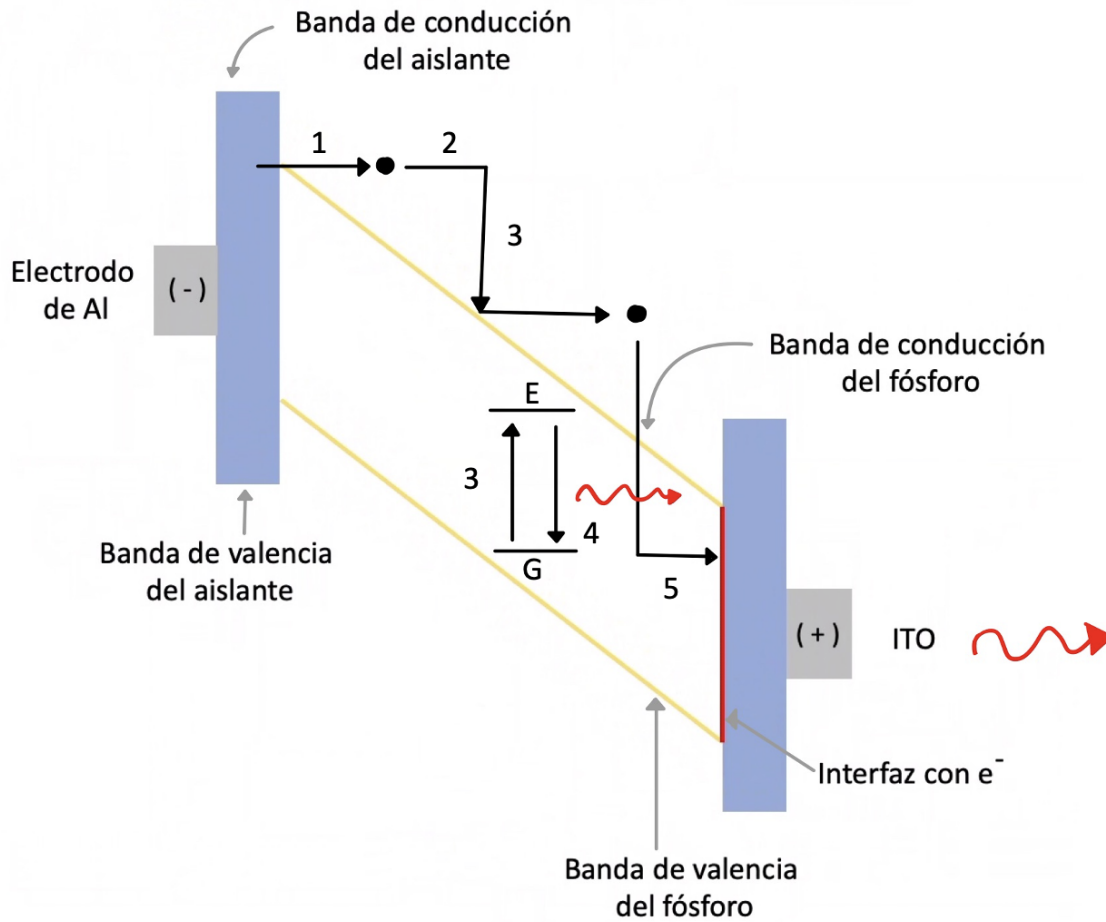


Figura 3.5: Estructura de bandas de dispositivos MISIM. (1) Inyección de electrones desde la interfaz aislante-fósforo hacia la capa de conducción de semiconductor por tunelaje asistido por el \vec{E} . (2) Aceleración de los electrones debido al \vec{E} . (3) Los electrones incrementan su energía e impactan con los centros luminiscentes. Se generan transiciones electrónicas del estado base (G) al estado excitado (E) del centro impactado. (4) Los electrones excitados decaen emitiendo radiación o a vibraciones de la red. (5) Atrapamiento de electrones que llegan a la otra interfaz aislante-semiconductor. Al invertir la dirección del campo, los electrones comienzan a acelerarse desde esa interfaz en dirección opuesta para volver a repetir el proceso.

de valencia y de conducción. Cuando se somete al material semiconductor a un campo eléctrico externo se provoca un doblamiento de las bandas de conducción y de valencia. El doblamiento de las bandas depende de la intensidad del campo eléctrico: a mayor campo eléctrico aplicado, mayor será el doblamiento. La Figura 3.5 ilustra cualitativamente la estructura de las bandas de la estructura MISIM. El alto doblamiento de las bandas origina una barrera energética reducida para los electrones que se encuentran en la primera interfaz aislante-semiconductor. Se puede observar que un doblamiento pronunciado de bandas ocasiona una barrera de potencial triangular, provocando que a mayor doblamiento de bandas se generen barreras de potencial más estrechas, lo que provocará que en algún punto los electrones que se encuentran en la interfaz aislante-semiconductor puedan

acceder a la banda de conducción del semiconductor por efecto túnel. Así, se puede decir que la emisión de luz por parte de la capa activa está compuesta por diferentes procesos que a grandes rasgos consisten en:

1. Emisión de electrones de la interfaz aislante-semiconductor por efecto túnel.
2. Aceleración de electrones a altas energías.
3. Excitación de los centros luminiscentes por medio de impacto electrónico.
4. Decaimiento de centros luminiscentes por emisión de fotones o recombinación no radiante.

En general, existen dos mecanismos distintos para la inyección de portadores de carga: emisión termo-iónica y emisión de campo o tunelaje. También es necesario considerar la procedencia de dichas cargas, ya que pueden provenir del material en bulto o de la interfaz. En general, las estructuras electroluminiscentes obtienen los portadores de carga de la interfaz entre el aislante y la capa fósforo, por efecto túnel. La manera de saber esto es debido al voltaje umbral, ya que éste varía para polaridades opuestas al utilizar distintos aislantes para la capa superior e inferior del material aislante, lo que sugiere que los portadores de carga provengan de la interfaz. Por otra parte, el uso de distintos aislantes para las capas superior e inferior muestran corrientes asimétricas dentro de la estructura, así como campos umbrales que dependen de la polaridad del voltaje aplicado. Por otra parte, las propiedades eléctricas tienen una baja dependencia con la temperatura lo que significa que el mecanismo de inyección de electrones dominante sea el efecto túnel, levemente, si no es que insignificadamente, asistido por el termo-iónico.

En este punto es necesario hacer un paréntesis, en el que es necesario definir al voltaje umbral como el correspondiente al voltaje en el que el semiconductor experimenta un rompimiento Zener. El rompimiento Zener de un semiconductor es el punto en el que el campo total al que están sometidos los electrones del material es lo suficientemente grande como para hacer que tengan efecto túnel de la barrera de potencial que representa su enlace al núcleo de los átomos del semiconductor y puedan moverse libremente dentro del semiconductor. Este efecto es distintivo en semiconductores con alto dopaje, ya que al tener un gradiente de carga mayor con algún material vecino, hacen que la región de unión⁴ sea más estrecha, lo que origina campos dentro del material mayores, y barreras de potencial más altas y estrechas facilitando el efecto túnel. El efecto Zener es distinto del efecto avalancha, en el que el campo eléctrico acelera electrones libres que hay en el material y estos impactan a los electrones enlazados, logrando impactos de ionización lo cual consecuentemente provoca una avalancha de impactos de ionización que incrementa la cantidad de portadores de carga dentro de un material. Debido a que se requiere acelerar a los electrones externos y luego lograr impactos de ionización, el efecto avalancha requiere un mayor voltaje o campo eléctrico que asista energicamente a los electrones, en cambio, el efecto Zener requiere voltajes de menor intensidad, ya que es el mismo campo quien ocasiona que los electrones hagan efecto túnel con la barrera de potencial. Una vez que se tienen portadores de carga libres dentro de dicha banda, éstos son acelerados por el mismo campo eléctrico externo que provoca que se doblen las bandas, y por el campo interno que existe debido a la polarización momentánea que se establece en el material. Dichos portadores de carga viajan a través de todo el material semiconductor, adquiriendo energía a su paso del campo eléctrico externo, provocando que los portadores se calienten a altas energías promedio. En este punto cabe mencionar que la presencia del campo eléctrico externo en el semiconductor no sólo provoca que

⁴Es la zona dentro de un material semiconductor dopado en el que los portadores de carga se han difundido o expulsado por completo por la presencia de un campo eléctrico externo.

los electrones adquieran altas energías, si no que la energía presente en el campo también ocasiona que haya una dispersión de ella a través del material por medio de fonones. También es necesario tener en cuenta el campo interno dentro del semiconductor que se crea gracias a la polarización en función del tiempo del material. La combinación de dichos fenómenos da origen a la distribución de portadores de carga en función de la energía que poseen. En este caso, son requeridos los portadores que se encuentran en la cola energética de dicha distribución, es decir, los portadores de mayor energía.

Dependiendo de la intensidad energética relativa de los electrones respecto a la tasa de dispersión energética por fonones, sólo una fracción de los electrones acelerados alcanzan la energía suficiente para impactar a los centros luminiscentes presentes en el material semiconductor. En dicho impacto, los electrones transfieren parte de o toda su energía cinética al centro luminiscente por medio de una colisión con su nube electrónica, lo que puede dar origen a que el centro luminiscente se excite, promoviendo uno de sus electrones en el estado base a un nivel de mayor energía, o puede provocar que el centro luminiscente se ionice, brindando la suficiente energía a uno de sus electrones para que acceda a la banda de conducción del material huésped. En el impacto de excitación algún electrón presente en la nube electrónica del centro luminiscente se excita a un nivel energético mayor dentro del mismo átomo o elemento luminiscente⁵.

El estado excitado del centro luminiscente decae eventualmente a su estado base liberando la energía de excitación ya sea por emisión radiativa o por generación de fonones que produce calor debido a las vibraciones de la red. Si el decaimiento ocurre radiativamente entonces se produce un fotón de una longitud de onda particular. Este es el mecanismo por el cual la luz es emitida, sin embargo, la gran mayoría de los electrones que son inyectados en la capa conductora del semiconductor no contribuyen a la excitación de centros luminiscentes por que muchos de los portadores no alcanzan la energía suficiente para provocar una excitación (llamada energía umbral) o no impactan con los centros luminiscentes en su trayectoria a través del semiconductor, tal como lo ilustra la Figura 3.6. Así, el impacto de excitación va a depender de la probabilidad de que un portador de carga alcance la energía umbral, de la probabilidad de que ocurra un evento de excitación una vez alcanzada la energía umbral y de la intensidad relativa de la energía del portador de carga respecto a la energía de relajación por medio de dispersión de fonones del medio. Debido a las relajaciones que sufre el medio por dispersión de fonones, es complicado que los portadores de carga obtengan altas energías debido a que en su trayectoria pueden sufrir colisiones con la red, cediendo parte de su energía obtenida. Existen dos modelos que describen las probabilidades de obtener un impacto de excitación:

- **Modelo de Shockley**

Afirma que sólo los portadores de carga “con suerte” sobreviven el vuelo energético a través del semiconductor hasta alcanzar la energía umbral de impacto de excitación sin sufrir ninguna colisión.

- **Modelo de Wolff**

Asume que los portadores de carga experimentan múltiples colisiones que provoca que se desarrolle una bien definida función de distribución energética de portadores de carga. Así, sólo los portadores de carga que se encuentren en la cola de altas energías de la distribución serán los que tengan mayor probabilidad de provocar un impacto de excitación.

⁵Sin embargo, ambos procesos de impacto pueden ocurrir en el material semiconductor. El mecanismo de impacto de excitación requiere que el portador de carga tenga menor energía que un mecanismo de impacto de ionización.

Se piensa que en la realidad lo que ocurre es una combinación de ambos modelos: cuando se aplican campos eléctricos de baja intensidad ocurre el fenómeno descrito por Shockley, mientras que a altos campos eléctricos la función de distribución obedece la descripción de Wolff. También cabe

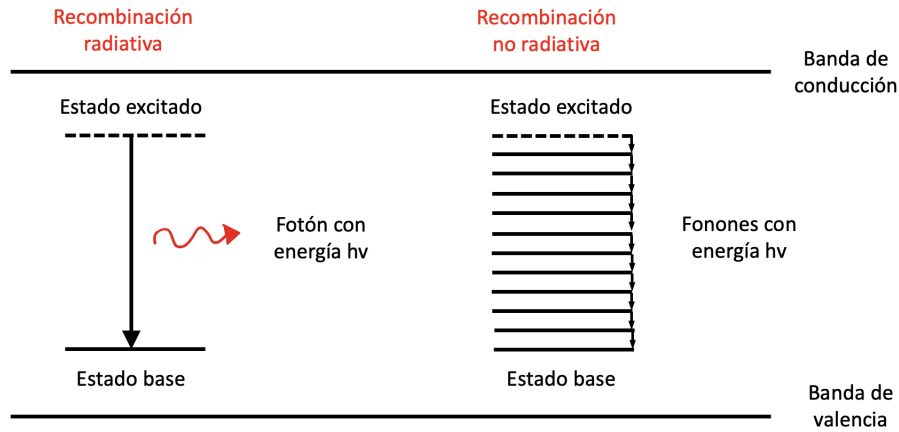


Figura 3.6: Diagrama de energía de bandas de conducción y valencia mostrando los procesos de recombinación radiativa y no radiativa.

mencionar que la densidad de centros luminiscentes dentro del material huésped es muy pequeña respecto a la densidad del material huésped, ya que los centros luminiscentes son instalados como impurezas en el huésped. Se puede considerar que la densidad de los centros luminiscentes rara vez excede los $\sim 10^{18}$ átomos/cm³, mientras que la concentración de los átomos constituyentes del material huésped es $\sim 10^{23}$ átomos/cm³. La baja densidad y el tamaño de dichos centros hace que la probabilidad de obtener un impacto de excitación sea aun más pequeña.

En el impacto de excitación el blanco es el centro luminiscente que corresponde a un solo átomo colocado como impureza incrustado profundamente en el material semiconductor. El centro luminiscente emite un fotón al decaer de la excitación. Si se busca que el fotón emitido se encuentre dentro del intervalo de longitudes de onda de luz visible se requiere que la transición electrónica originada por el impacto ocurra entre el estado base y un estado excitado de alta energía. El centro luminiscente más común es el catión de manganeso Mn²⁺, que puede ser instalado en distintos materiales semiconductores huéspedes. Por otra parte, se requiere que el semiconductor huésped tenga una brecha de energía prohibida de mayor magnitud que la energía de la radiación obtenida en el impacto de excitación. Cabe mencionar que la des-excitación de los centros luminiscentes puede ocurrir por medios radiativos que producen fotones o por medios no radiativos. Usualmente, la des-excitación por medios no radiativos ocurre con la generación de fonones que producen calor debido a vibraciones de la red. Las imperfecciones dentro de la capa activa como defectos puntuales, de línea o volumétricos pueden comportarse como centros de recombinación no radiativa lo cual provoca que la eficiencia luminiscente de la estructura decrezca. La recombinación radiativa es independiente de la temperatura, no obstante, la recombinación no radiativa aumenta al aumentar la temperatura de la estructura electroluminiscente, lo cual provoca que la eficiencia luminosa de la estructura decrezca al aumentar la temperatura.

El decaimiento de electrones de su estado excitado en función del tiempo está dado por

$$\frac{dN_e}{dt} = -N_e P_{se}, \quad (3.24)$$

en donde N_e es la cantidad de centros luminiscentes en el estado excitado y P_{se} es la probabilidad de obtener una emisión espontánea cuando el centro luminiscente regresa a su estado base. Integrando la ecuación 3.24 se obtiene

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-P_{se}t}, \quad (3.25)$$

que puede reescribirse como

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-t/\tau_R}, \quad (3.26)$$

en donde $\tau_R = P_{se}^{-1}$ es el tiempo de vida del decaimiento radiativo de la transición electrónica, el cual es recíproco de la probabilidad de emisión espontánea, lo cual significa que las transiciones con vidas más cortas tendrán mayores probabilidades de tener emisiones espontáneas. A pesar de que el tiempo de decaimiento radiativo de los centros luminiscentes es una propiedad importante de los fósforos de las estructuras ACTFEL, el tener tiempos de decaimiento bajos no implica que se tendrá una estructura ACTFEL eficiente y viceversa.

Una vez que los portadores de carga atravesaron todo el material semiconductor y hubo algunos que lograron ocasionar impactos de excitación, se acumulan en la segunda interfaz semiconductor-aislante. Si se revierte la dirección del campo, entonces esa acumulación de portadores de carga, más los presentes en la interfaz que brincan a la capa de conducción por efecto túnel, vuelven a comenzar el proceso de aceleración, impactos de excitación y relajación de centros luminiscentes. Así, mediante campos eléctricos alternantes, es decir, al aplicar un voltaje AC, es posible obtener una emisión de fotones continua.

En las estructuras MISIM, en las que se tiene a las capas aislante-fósforo-aislante entre dos capas de materiales conductoras es posible obtener los portadores de carga no sólo de la interfaz aislante-semiconductor, como se explicó previamente, si no también de parte de los electrodos conductores. Así, se garantiza que la cantidad de portadores de carga presentes en el semiconductor sea abundante y se adquiera una luminosidad de la estructura electroluminiscente considerable. Así, la capa intermedia de la estructura MISIM es de especial importancia ya que es la responsable de la emisión de luz, la cual es conocida como capa activa o fósfora. El material de la capa fósfora tiene dos constituyentes:

- El material huésped cuyas propiedades dominan el **comportamiento eléctrico** de la capa fósfora o activa. Se utilizan materiales semiconductores.
- Los centros luminiscentes cuyas propiedades dominan el **comportamiento óptico** de la capa activa. El semiconductor se dopa con centros luminiscentes que suelen ser metales de transición o tierras raras.

La recombinación radiativa explicada previamente ocurre localmente en los centros luminiscentes por medio de transiciones atómicas. El conjunto de el material huésped y los centros luminiscentes forman un solo material que corresponde al fósforo emisor de las estructuras electroluminiscentes, sin embargo, cada constituyente tiene funciones distintas en el comportamiento de la estructura.

Otra manera de entender el mecanismo físico de emisión de las estructuras TFEL operadas con voltaje de corriente alterna es mediante el estudio de las curvas de carga-voltaje, que se calculan

con base en la obtención directa de curvas de capacitancia-voltaje, con las cuales es posible conocer el flujo de carga a través de la estructura MISIM a lo largo de su proceso de operación, esto gracias a que la capacitancia es la derivada de la carga respecto al voltaje. La forma ideal de las curvas de

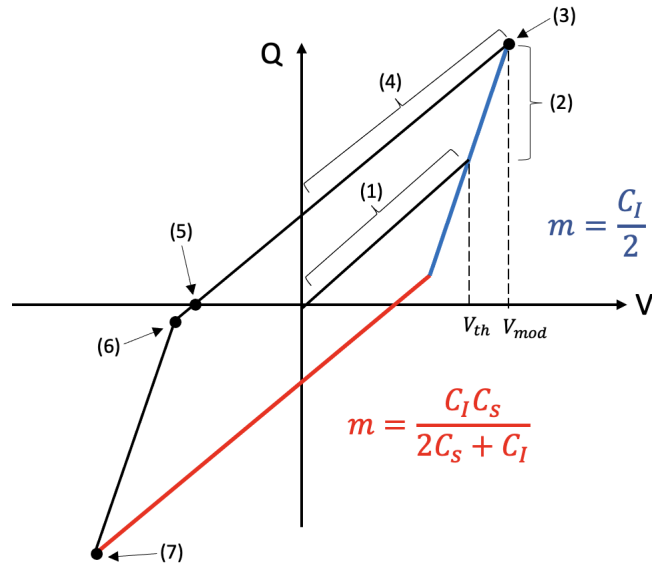


Figura 3.7: Estado de histéresis de las curvas de voltaje-carga de estructuras electroluminiscentes operadas con voltaje AC.

carga-voltaje de operación de las estructuras TFEL está ilustrada en la Figura 3.7 y se interpretan de la siguiente manera: cuando la estructura no se ha conectado aún a una diferencia de potencial, es decir, se tiene una estructura virgen, la polarización de los materiales constituyentes es cero, por lo que al utilizar un voltaje igual a cero, se tiene una carga neta igual a cero. (1) Cuando se va aumentando el voltaje por debajo del voltaje umbral la pendiente de la curva carga-capacitancia aumenta, por lo que la capacitancia de ambas capas aislantes y del material fósforo aumenta. (2) Cuando se logra alcanzar el voltaje umbral (V_{th})⁶, el material fósforo experimenta un rompimiento que permite el flujo de carga a través de él, ocasionando que la pendiente de las curvas Q-V crezca de manera abrupta. Debido al rompimiento del material fósforo, la capacitancia que se considera en esta etapa corresponde únicamente a la de las dos capas aislantes conectadas en serie. (3) La carga que fue transportada a través del material fósforo se acumula en la interfaz del fósforo-aislante creando así un campo eléctrico interno en dirección opuesta al campo de polarización. (4) Debido a que las estructuras que se estudian en esta investigación operan con corriente AC, el voltaje comienza a disminuir después de que se acumula la carga en una de las interfaces, provocando que la capacitancia de nuevo corresponda a la de las dos capas aislantes y la capa fósfora conectadas en serie. Ahora, al volver al voltaje cero, la carga no es cero debido a la acumulación de carga en una de las interfaces. (5) La carga se iguala a cero cuando el campo externo aplicado iguala el campo interno de polarización, para posteriormente (6) llegar al punto de conducción de la capa fósfora en conjunto con la interfaz contraria. (7) La carga se tiende a acumular en la otra interfaz para dar paso al proceso cíclico. Es posible estar en condiciones de campo eléctrico interno y externo de la misma magnitud gracias al uso de pulsos cíclicos de voltaje AC, que ocasiona ciclos de histéresis

⁶El voltaje umbral V_{th} es el voltaje en el cual se ha realizado la mitad de la transferencia de carga a través de la capa activa cuando experimenta el rompimiento, tal como lo muestra la Figura 3.7.

en la estructura electroluminiscente con los cuales es posible conocer la potencia disipada por el dispositivo, ya que dicha potencia es proporcional al área encerrada por el ciclo Q-V, tal como lo muestra la ecuación 3.27

$$P = 2fC_iV_{mod}V_{dth} \quad (3.27)$$

en donde f es la frecuencia del voltaje AC, C_i es la capacitancia del material aislante utilizado para ambas capas aislantes, V_{mod} es el voltaje modulador ⁷ y V_{dth} es el voltaje umbral del diodo interno. Si se reemplazan valores en 3.27 por los comúnmente utilizados en estructuras electroluminiscentes utilizadas con condiciones de la línea doméstica se encuentra que la potencia disipada por este tipo de estructuras ACTFEL es de alrededor de los 8mW/cm² [45], [46], aunque es claro que este valor se puede modificar con el uso de distintos materiales de la capa activa y de las capas aislantes.

Características del semiconductor huésped

El material semiconductor huésped debe satisfacer una serie de requerimientos de acuerdo con el comportamiento que se desea obtener para la capa activa. Debe estar hecho de una estructura cristalina con la menor cantidad de defectos posibles, con el fin de permitir la aceleración de los electrones a energías suficientes para lograr excitar el centro luminiscente con un impacto de excitación. Se requiere que el material huésped cumpla con las características de “encendido”, es decir, que soporten campos eléctricos de alta intensidad sin tener rompimiento dieléctrico ($E \sim 10^8$ V/m). A parte de soportar altos campos eléctricos, es necesario que presenten buenas propiedades de transporte de carga cuando son sometidos a campos de alta intensidad, aunque es reconocido que las propiedades de transporte de carga en altos campos eléctricos del material huésped son críticas. Uno de los requerimientos de mayor importancia del material huésped es que su band gap sea lo suficientemente grande para evitar que el semiconductor absorba significativamente los fotones emitidos por los centros luminiscentes. En estructuras electroluminiscentes utilizadas en pantallas este requerimiento implica que el band gap debe tener una energía mayor a la de los fotones de mayor energía emitidos por los centros luminiscentes, que corresponderían con el color azul (~ 3.1 eV). Por otra parte, se sabe que el mayor aporte de densidad de estados de la interfaz aislante-fósforo provienen del material huésped. Dicha densidad de estados es de importancia ya que determina la corriente total que podrá transportar el dispositivo y determina el comportamiento de encendido de la capa activa. Por otra parte, al ser una película depositada previamente a la segunda capa aislante se requiere que soporte las temperaturas de depósito a las que se realiza el depósito del aislante sin sufrir deformaciones o cambios en sus propiedades físicas y químicas. Por último, es necesario considerar que el material huésped interactúa con el centro luminiscente al tratarse de la matriz en la que se diluyen los centros luminiscentes, lo cuál tiene una influencia en las propiedades radiativas de los centros luminiscentes (energía y probabilidad del proceso).

Los compuestos cristalinos que suelen cumplir los requerimientos de material huésped son compuestos hechos entre elementos del grupo II B y el VI A, como por ejemplo el sulfuro de cinc (ZnS) o el seleniuro de cinc (ZnSe) o compuestos de elementos de los grupos II A y VI A como el sulfuro de cadmio (CaS), el sulfuro de estroncio (SrS) o el seleniuro de estroncio (SrSe). A pesar de que se han estudiado diversos materiales como huéspedes en estructuras electroluminiscentes, los más eficientes han resultado ser los sulfuros metálicos, en donde los más comunes suelen ser ZnS, CaS, SrS o Ca-Sr-GaS. El material huésped más estudiado y más utilizado para aplicaciones comerciales en pantallas es el ZnS, principalmente por las siguientes razones:

⁷El voltaje modulador V_{mod} corresponde al máximo voltaje suministrado a la estructura y en el cual se obtiene el máximo en la transferencia de carga cuando la capa activa experimenta el rompimiento.

- El tamaño de su band-gap (~ 3.8 eV) que lo hace prácticamente transparente a los fotones del intervalo del visible emitidos por los centros luminiscentes, minimizando la absorción por parte de la capa activa.
- La fuerza de rompimiento dieléctrico del ZnS está al rededor de 1 MeV/cm, lo cuál permite que los electrones en su interior se calienten lo suficiente bajo la influencia del campo eléctrico de alta intensidad que es capaz de soportar antes del rompimiento dieléctrico. Esta propiedad permite aumentar la eficiencia de excitación de los centros luminiscentes, aumentando la eficiencia de toda la estructura.
- Existe evidencia de que el ZnS aporta una cantidad considerablemente importante de densidad de estados electrónicos provenientes de la interfaz, que contribuyen a la corriente que se establece dentro de la estructura.

Características de centros luminiscentes

Mientras que las propiedades eléctricas de la capa activa son dominadas por el material huésped, las propiedades ópticas son heredadas de los centros luminiscentes. Los centros luminiscentes son colocados dentro del semiconductor como impurezas, ya sea como reemplazo de uno de los átomos de la red del semiconductor o en sitios intersticiales. Los principales requerimientos que debe cumplir el material dopante, que cumple con el papel de centro luminiscente, son los siguientes:

- Las transiciones electrónicas internas deben de estar bien protegidas de la presencia del campo eléctrico externo.
- Debe de ser un elemento isovalente o neutral para prevenir que los centros luminiscentes se difundan por el material⁸. Esta propiedad y la previamente mencionada puede interpretarse como que se busca que los centros luminiscentes sean estables bajo la presencia de campos eléctricos de alta intensidad ($\sim 10^8$ V/m).
- Deben de tener una sección transversal de buen tamaño para aumentar la probabilidad de tener impactos de excitación.
- Deben tener una gran solubilidad en el material huésped.
- Tener una eficiencia de emisión de luz alta.
- Lo más común es que se requiera que emitan fotones con longitudes de ondas correspondientes al rango del visible.

El centro luminiscente que cumple todas las propiedades previamente mencionadas es el Mn^{2+} , pero también existen algunos metales de tierras raras similares al manganeso que cumplen los requerimientos como lo son el Samario (Sm), el Europio (Eu), el Terbio (Tb), el Tulio (Tm) o el Cerio (Ce). Sin embargo, a pesar de que varios elementos cumplen con los requerimientos, no se dispone de gran diversidad de elementos que cumplan con dichos requerimientos, haciendo que la elección del material de los centros luminiscentes sea restringida. Cabe recalcar que la eficiencia de la estructura depende de varios factores como lo son el alcanzar la energía umbral para lograr una colisión de emisión y de la probabilidad de que dicho centro emita la radiación deseada. Así, una de

⁸Cuando se usan campos eléctricos constantes que apuntan en una sola dirección, es de importancia dicha propiedad para evitar que las impurezas se acumulen en una de las fronteras del semiconductor.

las maneras de aumentar la eficiencia de emisión de las estructuras electroluminiscentes es mediante el aumento del número de portadores de carga de alta energía dentro de la capa semiconductor. Una de las maneras más obvias para lograr aumentar el número de portadores de carga es mediante el aumento de la intensidad del campo eléctrico presente a través de la estructura. Para obtener fotones con longitudes de onda en el rango del visible es necesario excitar los centros luminiscentes con energías mayores a los 2 eV, por lo que es necesario que los electrones acelerados tengan al menos esa energía. Sin embargo, la magnitud del campo eléctrico que se puede aplicar a través de la estructura está limitada por fenómenos que pueden ocurrir dentro de la estructura: el corrimiento difusivo de los centros luminiscentes, el rompimiento de avalancha debido a los impactos de ionización que se pueden producir en el material debido a la alta energía que adquieren los electrones y el rompimiento dieléctrico tanto de las capas aislantes como de la capa semiconductor.

A tratar con centros luminiscentes es necesario considerar la sección transversal de excitación del centro luminiscente y la energía de transición necesaria para generar radiación. La sección transversal de excitación está relacionada con la probabilidad de que un electrón de alta energía impacte y excite, o ionice, al centro luminiscente del material fósforo. Como primera aproximación se considera que la sección transversal es proporcional a la geometría que adopta el centro luminiscente al ser introducido en el material huésped. Así, la eficiencia de la estructura η es proporcional a la sección transversal de excitación σ , a la energía del fotón emitido $h\nu$, la concentración de centros luminiscentes, y es inversamente proporcional al campo eléctrico E y a la carga del electrón, tal como lo muestra la ecuación 3.28. Así, se busca aumentar la eficiencia de las estructuras electroluminiscentes aumentando el valor de η , principalmente aumentando la concentración de centros luminiscente y la sección transversal de excitación, la cual depende del material dopante que se utilice

$$\eta = \frac{h\nu\sigma N}{eE}. \quad (3.28)$$

La sección transversal de excitación describe la probabilidad de obtener impactos de excitación con los centros luminiscentes y es un parámetro de importancia, sin embargo, la transición energética que sufren los electrones al ser excitados determina la energía y por lo tanto el color del fotón emitido. Las estructuras MISIM generan fotones por medio de mecanismos de recombinación de agujero-electrón. Dicho mecanismo depende de las propiedades del material, y puede ocurrir por decaimiento de un electrón en cualquiera de las siguientes situaciones:

- Decaimiento de la banda de conducción a la banda de valencia.
- Decaimiento de la banda de conducción a un estado aceptador.
- Decaimiento de un estado donante a la banda de valencia .
- Decaimiento de un estado donador a un estado aceptador.

Así, la energía del fotón resultante es una medida de la diferencia energética que hay entre estados iniciales y finales de la recombinación electrón-agujero. Los estados iniciales y finales dependen por completo de las propiedades electrónicas del material. En los dispositivos electroluminiscentes que operan con corriente alterna el mecanismo de emisión óptica corresponde a una transición atómica, en donde las propiedades de dicha transición son dominadas por las propiedades del centro luminiscente que puede encontrarse en estado basal o como un ion o catión. Así, es de importancia mencionar las propiedades de las transiciones atómicas que ocurren en el centro luminiscente, que es el tema que se discutirá a continuación.

3.8.2. Transiciones atómicas en los centros luminiscentes

Existen dos tipos de transiciones atómicas categorizadas de acuerdo con el cambio en los número cuánticos del estado inicial y final:

- Transiciones “inter-capa”: Involucran un cambio en el número de momento angular l .
- Transiciones “intra-capa”: Son transiciones en las que el número cuántico de momento angular no cambia.

La función de probabilidad de transición óptica, sea emisión o absorción, define qué tipo de transiciones se pueden tener de acuerdo con ciertas reglas. Dicha función es conocida como la fuerza de oscilador f , la cual está representada por la ecuación 3.29, y depende de la masa del electrón m , la carga del electrón e , la constante de Planck h , la velocidad de la luz c , la frecuencia del fotón emitido o absorbido ν , del parámetro G que está relacionado con la degeneración de la transición y del momento de transición M , dada por la ecuación 3.30,

$$f = \frac{8\pi mc}{3he} G\nu M^2, \quad (3.29)$$

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2, \quad (3.30)$$

en donde,

$$M_x = \int \psi_m^* \sum e_i x_i \psi_n d\tau, \quad (3.31)$$

$$M_y = \int \psi_m^* \sum e_i y_i \psi_n d\tau, \quad (3.32)$$

$$M_z = \int \psi_m^* \sum e_i z_i \psi_n d\tau, \quad (3.33)$$

con la integral $\int \dots d\tau$ sobre todo el espacio, ψ_m^* la función de onda conjugada del estado final y ψ_n es la función de onda del estado inicial. La función de transición de momento M tiene la característica de ser una propiedad intrínseca de los átomos o iones, en este caso de los centros luminiscentes, lo cuál implica que es invariante ante operaciones de simetría. Para que se cumpla dicha propiedad, se requiere que M sea una función par, ya que si es impar se obtienen cambios de signo bajo operaciones de simetría, lo que implica que la función de momento de transición es cero, y por lo tanto la fuerza de oscilador también es cero, lo que resulta en una transición prohibida. Se encontraron dos condiciones que hacen que M sea par, la primera es conocida como la regla de selección de Laporte [47] expresada por

$$\Delta l = \pm 1, \quad (3.34)$$

en donde Δl es el cambio en el número cuántico de momento angular, y está restringido a únicamente a una unidad. Esta regla de selección implica que las transiciones del tipo p-p, d-d, f-f o intra-capa no están permitidas y algunas de las transiciones inter-capa sí son permitidas, es decir, transiciones del tipo s-p, p-d, d-f. El segundo criterio de transiciones permitidas está relacionado con el cambio en el espín:

$$\Delta s = 0, \quad (3.35)$$

que establece que al haber una transición electrónica, el electrón no debe sufrir cambio en su número cuántico de espín entre los estados inicial y final. Las reglas de selección previamente mencionadas

son universales para todo tipo de transición óptica, sin embargo, en las estructuras electroluminiscentes se ha encontrado que dichas reglas pueden “relajarse” y existir contribución a la emisión por parte de transiciones no permitidas. Existen varios factores que ocasionan la relajación de los criterios de selección, pero los que tienen mayor contribución son vibraciones de la red debida a un aumento de temperatura que ocasiona transiciones debidas a la vibración que incluso pueden tener una fuerza de oscilador igual a cero. Otro de los mecanismos contribuyentes es colocar el átomo o ion emisor (centro luminiscente) fuera del centro de simetría de la estructura cristalina del material huésped. En particular, el ZnS tiene una estructura cristalina tetraédrica en donde los centros luminiscentes se colocan como átomos sustituyentes o en sitios intersticiales lejanos al centro de simetría de la celda unitaria, tal como lo muestra la Figura 3.8, en donde dicha propiedad tiene una contribución de importancia en la eficiencia del brillo de materiales fósforos emisores de colores rojos o verdes. En este punto, es necesario recalcar que para conocer las transiciones electrónicas

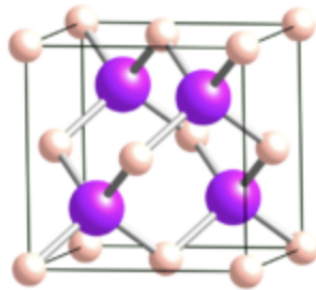


Figura 3.8: Estructura de la celda unitaria del sólido cristalino iónico ZnS [48].

que pueden ocurrir en los centros luminiscentes es necesario conocer cómo se modifica la estructura electrónica del centro luminiscente debido a la presencia de un material huésped. Cuando los centros luminiscentes que suelen ser metales de transición o elementos de tierras raras se encuentran en un ambiente neutro en el cual no están inmersos en ningún medio, sus electrones se acomodan de tal manera que tienden a minimizar la energía de dichos elementos. Sin embargo, cuando estos son expuestos a campos eléctricos o magnéticos externos⁹ tienden a cambiar dicha configuración, siendo los electrones más alejados del núcleo los que resienten más significativamente el cambio de configuración. Por otra parte, los centros luminiscentes suelen introducirse como impurezas dentro de cristales iónicos, en el cual se induce un campo interno del cristal si el cristal está perfectamente ionizado, en el que los cationes se comportan como puntos de carga positivos y los aniones como puntos negativos. Así, al introducir el centro luminiscente dentro del cristal, éste sentirá el campo del cristal como un campo externo, haciendo que sus niveles energéticos externos se modifiquen (los niveles energéticos externos son los responsables de realizar los mecanismos de excitación o de ionización al tener un impacto de un electrón externo). El campo inducido por fuerzas de Coulomb dentro del cristal dependen del arreglo de los iones en el espacio (simetría del cristal), el espacio entre iones y la valencia o carga de dichos iones del material huésped. Sin embargo, en la realidad no se tienen sólidos cristalinos iónicos perfectos, debido a que las nubes electrónicas de vecinos cercanos suelen traslaparse para formar enlaces parcialmente covalentes, por lo que es necesario también tomar en cuenta el traslape electrónico para poder entender los niveles energéticos del centro luminiscente diluido en el sólido cristalino del material huésped.

⁹La presencia de un solo ion o catión puede ejercer dichos campos externos sobre el centro luminiscente debido a las fuerzas coulombianas que existen entre ambos.

Al introducir los centros luminiscentes en el material huésped estos suelen sustituir algún catión del cristal iónico, por lo que es necesario conocer cómo se acomodan los iones de los alrededores. Aparte de la simetría espacial en la que se encuentre sumergido el centro luminiscente, es necesario conocer la forma y simetría de los orbitales electrónicos involucrados en la transición electrónica que da origen a la radiación. En el caso de iones de metales de transición, las transiciones electrónicas son del tipo intra-capa entre orbitales d-d, mientras que para el caso de iones de tierras raras se pueden tener tanto transiciones inter-capa entre orbitales 4f-5d y transiciones intra-capa 4f-4f. En el caso de las transiciones entre orbitales f se ha encontrado que no son afectadas por la red del material huésped, sin embargo, las transiciones entre orbitales del tipo d si son afectadas de manera considerable por la presencia del material huésped. Al tratarse de orbitales tipo d, se sabe que se tienen 5 orbitales: d_{xz} , d_{xy} y d_{yz} que tienen la misma distribución (misma forma) con diferentes orientaciones y $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} que tienen distribuciones y orientaciones únicas. En este caso, la energía asociada a cada uno de estos orbitales dependerá de los aniones vecinos al centro luminiscente. Dicha energía depende de la simetría del material huésped, para los que son de especial interés los sulfuros metálicos, los cuales se pueden catalogar de acuerdo con la simetría que presentan: octaédricos (estructura similar a la del NaCl) y tetraédricos (estructuras de compuestos de Zinc). El sumergir los centros luminiscentes en estructuras huésped, ya sea octaédrica o tetraédrica, hará que el campo del cristal provoque un desdoblamiento Δ en los niveles energéticos de los orbitales tipo d, en el que la simetría de la red huésped definirá la proporción de desdoblamiento entre ambas estructuras dada por $\Delta_{tet} = \frac{4}{9}\Delta_{oct}$, el cual está ilustrado en la Figura 3.9. Adicionalmente a la simetría tanto de la

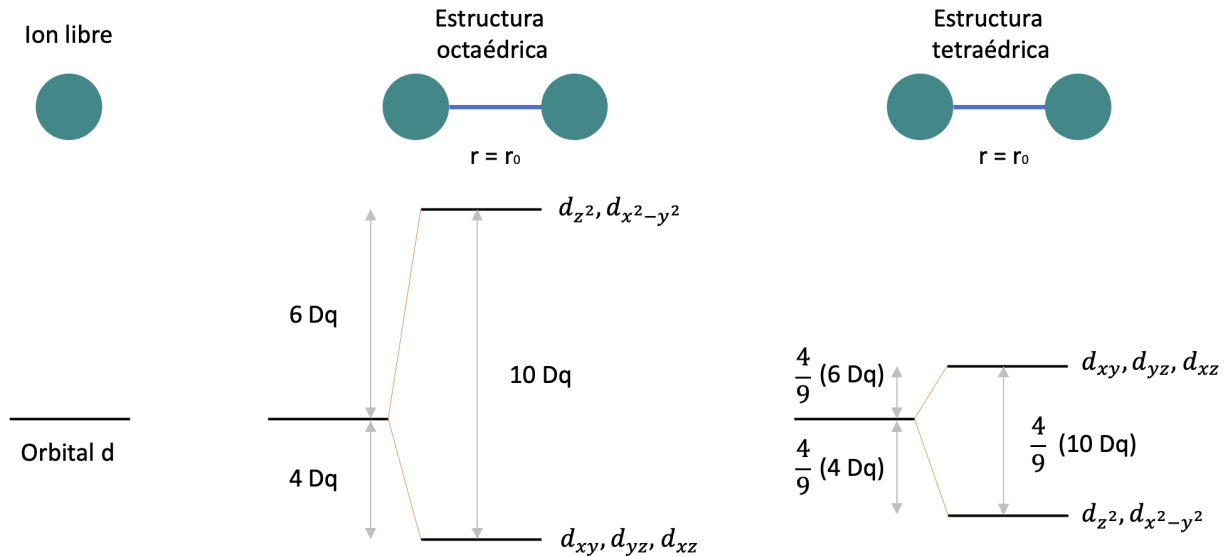


Figura 3.9: Desdoblamiento de los orbitales d de los centros luminiscentes por encontrarse dentro de un material huésped de (a) estructura octaédrica o (b) tetraédrica, respecto a la energía de los orbitales d del ion libre.

red del material huésped como de los orbitales del centro luminiscente en donde ocurre la transición electrónica, hay que tener en cuenta la separación o tamaño de enlace entre los iones de la red y el centro luminiscente. Dicha dependencia es notoria en transiciones entre orbitales tipo d, la cual puede ser explicada al aproximar a los iones y cationes del material fósforo como cargas puntuales y utilizando la ley de Coulomb, en la que la fuerza entre cargas depende del inverso del cuadrado de la distancia que separa dichas cargas, es decir, el tamaño del enlace o la separación entre iones.

Así, cuando el tamaño del enlace decrece, el campo eléctrico dentro del sólido cristalino aumenta, y cuando el enlace aumenta su tamaño, el campo del cristal disminuye y los estados atómicos de los elementos del sólido tienden a comportarse como iones libres. Debido a la dependencia del campo del cristal con el tamaño del enlace, en orbitales tipo d del centro luminiscente existirá un desdoblamiento de sus bandas en función del tamaño del enlace. Así, el tamaño del enlace establecerá qué tanto se desdoblaron los niveles energéticos de los orbitales tipo d ocasionando que se obtengan emisiones de fotones de distintas energías, y por lo tanto de distintos colores, en función del espaciamiento que exista entre elementos de la red del material huésped. La manera de medir el espaciamiento energético provocado por la interacción entre los centros luminiscentes y el material huésped está dado por Dq , representado en la ecuación 3.36, en donde z es la carga del ion (centro luminiscente), e es la carga del electrón, r es el radio de la nube electrónica y a es el tamaño del enlace.

Así, la Figura 3.10 ilustra cualitativamente la magnitud pueden desdoblarse las bandas energéticas de los orbitales d en función del tamaño del enlace entre anión y catión. Para poder tomar en cuenta las contribución del traslape de orbitales en la probabilidad de tener transiciones radiativas es necesario no considerar a los iones y cationes como cargas puntuales (de la manera que se hace para considerar el tamaño del enlace), ya que dicha consideración no incluye los efectos de traslape de orbitales moleculares entre orbitales de átomos vecinos.

$$Dq = \frac{r^4}{6a^5}ze^2. \quad (3.36)$$

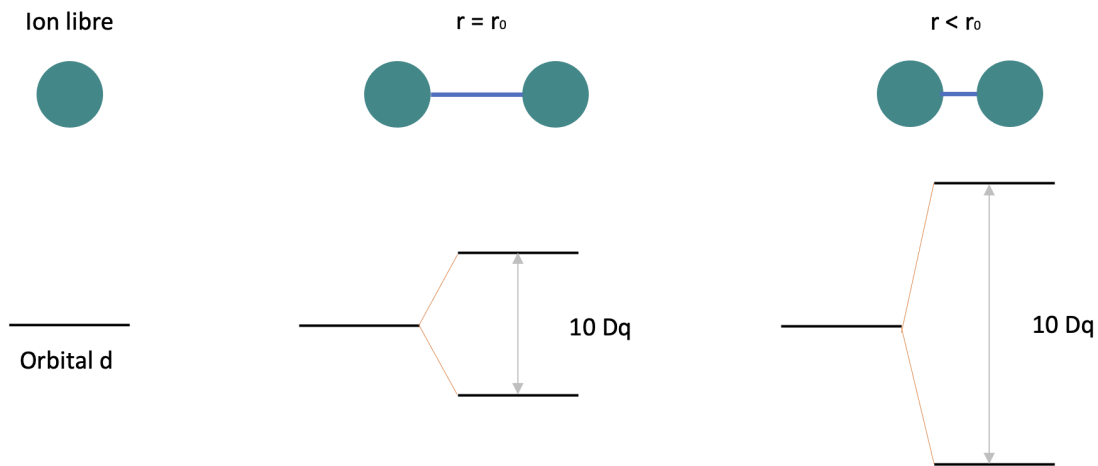


Figura 3.10: Desdoblamiento de las bandas d de los centros luminiscentes en función del tamaño del enlace que establece con los átomos del material huésped.

Para el caso de los materiales de los centros luminiscentes se consideran los orbitales $3d$ y $5d$ que son los que son afectados de manera significativa por el traslape de orbitales moleculares. Cuando un metal de transición o un lantánido (tierra rara) se encuentra rodeado por un material matriz, los orbitales electrónicos y sus energías se ven afectados por la interacción con las nubes electrónicas de los átomos vecinos, creando estados de enlace de menor energía y estados de anti-enlace de mayor energía. Para saber qué tanto son desplazados los niveles energéticos de los estados de enlace y de

anti-enlace es necesario conocer el tipo de enlace que establece el centro luminiscente con los átomos del material huésped. La expresión 3.37 funciona para estimar la fracción de covalencia del enlace establecido entre dos entidades atómicas, en donde ΔEN es la diferencia de electronegatividades entre el anión y el catión. Así, por ejemplo, al tener sólidos con un mayor traslape de orbitales y con un valor mayor de covalencia se tendrá que las posiciones energéticas tanto del estado de enlace como el de anti-enlace tendrán un corrimiento hacia menores energías.

$$f_c = e^{-0.25\Delta EN^2}. \quad (3.37)$$

De esta manera, se ha discutido cómo la simetría de la posición en la que se coloca el centro luminiscente dentro de la red del material huésped, el tamaño del enlace y el traslape de orbitales pueden contribuir de manera positiva a la emisión radiativa que pueden generar los centros luminiscentes, por medio de la relajación de los criterios de selección de transición radiativa de Laporte y de cambio de espín [49].

3.8.3. Materiales fósforos utilizados en estructuras electroluminiscentes operadas por voltaje AC

Las estructuras electroluminiscentes de tipo MISIM son principalmente utilizadas en la fabricación de pantallas con la cualidad de emitir luz de todos los colores. Existen dos arreglos distintos de dichas estructuras para lograr obtener emisión de luz con amplio rango de longitudes de onda dentro del espectro visible, los cuales se encuentran ilustrados en las Figuras 3.11 y ???. Cada píxel de las pantallas con arreglos RGB (*red-green-blue* por sus siglas en inglés), Figura 3.11 (a), está constituido por 4 materiales fósforos distintos: uno emite luz roja, uno emite luz verde y dos capas fósforas que emiten luz azul¹⁰. En las pantallas con arreglos de aproximación blanca cada píxel tiene una o varias capas de materiales fósforos que emiten luz con una amplio rango de longitudes de onda logrando colores blancos. En este tipo de arreglos se utilizan filtros RGB para cada píxel, tal como lo muestra la Figura 3.11 (b). En la actualidad existen materiales fósforos que emiten luz tanto roja, verde y azul para los arreglos RGB, así como materiales fósforos que emiten luz blanca para los arreglos de aproximación blanca. Sin embargo, para ambos tipos de arreglo se siguen investigando materiales que aumenten la eficiencia de emisión de longitudes de onda correspondientes a los azules. La tabla 3.2 muestra los materiales fósforos más estudiados con el correspondiente color que emiten, la luminancia medida a 60 Hz, la eficiencia y la longitud de onda de máxima emisión [50].

En general los elementos de tierras raras suelen ser excelentes candidatos para los centros luminiscentes, sin embargo, es muy común que la introducción de este tipo de elementos dentro del material huésped suele no estar bien acoplada debido a la diferencia de tamaños entre los átomos de los centros luminiscentes y la celda unitaria de materiales huésped como ZnS. Los centros luminiscentes de tierras raras encajan de mejor manera dentro de materiales huéspedes compuestos por sulfuros alcalinos. No obstante, en este tipo de combinación suele haber discordancia entre la carga de los iones de los centros luminiscentes y los del material huésped, por lo que suele requerirse un dopaje extra del material fósforo. Dependiendo del color que se busque se utilizan diferentes combinaciones de materiales huéspedes y centros luminiscentes, a continuación se discutirán las propiedades que tienen los materiales fósforos ZnS:Mn, ZnS:Tb y ZnS:Eu.

¹⁰Se utilizan dos materiales fósforos que emiten en azul, ya que las intensidades reportadas hasta el momento de dicho color son pequeñas en comparación con la intensidad emitida por los fósforos correspondientes al rojo y al verde, para el voltaje para el que está calibrado.

Material fósforo	Color	Luminancia L_{40} a 60 Hz (cd m^{-2})	Eficiencia (lm W^{-1})	Pico de longitud de onda (nm)
ZnS:Mn	Amarillo	300	5	585
ZnS:Mn/filtro	Rojo	70	0.8	610
CaS:Eu	Rojo	12	0.05	650
CaS _{0.5} Se _{0.5} :Eu	Rojo	25	0.25	
ZnS:Sm, Cl	Rojo	12	0.08	650
CaSSe:Eu	Rojo	25	0.25	620
ZnS:Tb	Verde	90	0.6	545
ZnS:TbOF	Verde	100	1.30	545
CaS:Ce,Cl	Verde	10	0.1	505
ZnGa ₂ O ₄ :Mn	Verde	0.68	10	501
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	Verde	0.68	10	510
SrS:Ce,F	Verde-Azul	0.37	16	478
SrS:Ce, Mn, Cl	Verde-Azul	0.5	105	508
SrS:Ce	Verde-Azul	0.5	100	515
SrS:Ce/filtro	Azul	0.18	10	480
ZnS:Tm, F	Azul	0.2	¡0.01	450
SrGa ₂ S ₄ :Ce	Azul	10	0.02	445
CaGa ₂ S ₄ :Ce	Azul	10	0.04	460
SrS:Ce, Eu	Blanco	36	0.2	490
ZnS:Mn/SrS:Ce	Blanco	450	1.6	580

Tabla 3.2: Composición, color, luminancia, eficiencia y longitud de onda con máxima emisión de diversos materiales fósforos.

Átomo	Configuración electrónica del átomo	Ion	Radio Iónico (Å)
Manganeso (Mn)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	Mn ⁺²	0.8
Cerio (Ce)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$	Ce ⁺³	1.1
Europio (Eu)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$	Eu ⁺²	1.12
Terbio (Tb)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$	Tb ⁺³	1.01

Tabla 3.3: Propiedades de los centros luminiscentes.

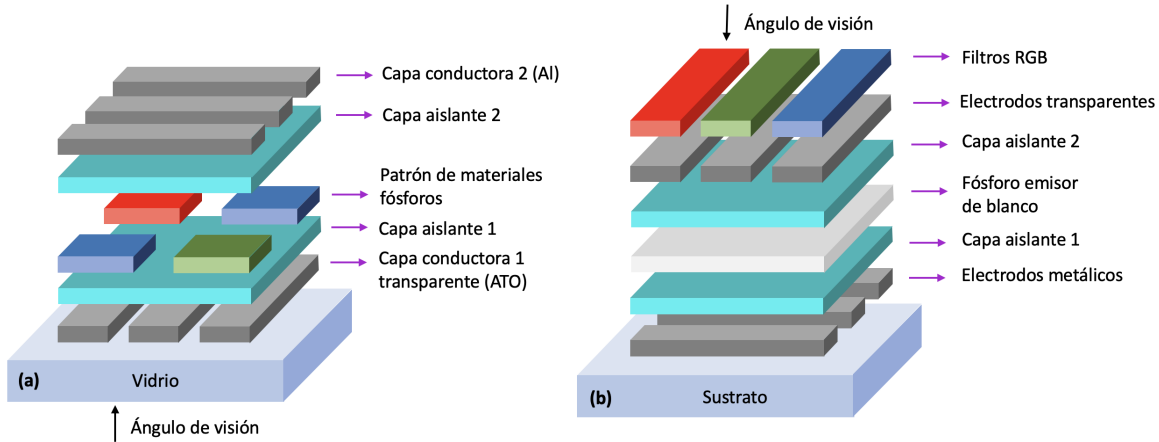


Figura 3.11: Estructuras MISIM de configuración (a) RGB (red-green-blue) y (b) de configuración de aproximación blanca.

El **ZnS:Mn** es el material fósforo más eficiente que se ha desarrollado, tal como lo muestra la Tabla 3.2. En este caso los iones de Mn^{+2} reemplazan algunos de los iones Zn^{+2} que se encuentran en la red cristalina del ZnS, tal como lo muestra la Figura 3.12 (a). El ZnS:Mn tiene transiciones de intra-capa (3d-3d) provenientes del Mn, lo que quiere decir que no hay cambio en el número cuántico de momento angular ($\Delta l = 0$), las cuales deberían de estar prohibidas por la regla de selección de Laporte. Si bien, esta regla se relaja permitiendo transiciones intra capa de manera eficiente debido a la disposición de los átomos constituyentes del material en el espacio, ya que este arreglo cristalino tiene una simetría tetraédrica. De acuerdo con la Tabla 3.3 que muestra las propiedades de los átomos utilizados como centros luminiscentes, se puede observar que los orbitales 3d de los iones Mn^{+2} no están protegidos por otros orbitales externos del entorno que rodea a los iones, por lo que el material huésped puede hacer que la diferencia entre los niveles energéticos del estado base y del estado excitado de los iones Mn^{+2} se modifique, contribuyendo así a la emisión de fotones por transiciones intra-capa. Así mismo, con base en los espectros de emisión de este material, se ha encontrado que hay producción de fonones al decaer del estado excitado al estado base, debido al fuerte emparejamiento que se logra entre los orbitales 3d del Mn y el material huésped. La banda de emisión del ZnS:Mn en realidad emite en el amarillo con alta intensidad, por lo que es el material por excelencia utilizado en pantallas ACTFEL monocromas. Aun así, también puede ser categorizado con un material emisor de color rojo, ya que al utilizar filtros de CdSSe se logra filtrar una gran región de la banda emitida, aunque es necesario hacer incapie en que las propiedades de emisión como lo son la luminancia y la eficiencia decrecen significativamente, tal como lo muestra la Tabla 3.2.

El **ZnS:Tb** es el material más brillante y más eficiente del tipo de los materiales codopados¹¹ con una luminancia de 90 cd m^{-2} y una eficiencia de 0.6 lum W^{-1} . En este material, los iones de Tb^{+3} sustituyen los sitios de la red de Zn^{+2} . Las transiciones electrónicas que ocurren en el átomo de Tb son del tipo intra-capa (4f-4f) por lo que, al igual que el ZnS:Mn, se tiene un cambio de número de momento angular nulo. El criterio de selección de Laporte se ve relajado por la

¹¹Que requiere de un dopaje extra para compensar la discrepancia de cargas entre iones de la red del material huésped y iones de los átomos luminiscentes.

geometría que tienen los átomos del material fósforo, que al igual que el ZnS:Mn, se trata de una geometría tetraédrica, tal como lo muestra la Figura 3.12 (b). El Terbio es un elemento lantánido, lo que provoca que sus orbitales f se encuentran protegidos del exterior por los orbitales 5s y 5p, tal como se observa en la Tabla 3.3, lo que hace que la presencia del material huésped no afecte las energías de las transiciones electrónicas que se llevan a cabo entre los mismos orbitales tipo f. En este caso, como los orbitales tipo f en los que se realizan las transiciones electrónicas se encuentran protegidos, no hay un acoplamiento energético entre los centros luminiscentes y la red del material huésped, lo que tiene como consecuencia macroscópica que el ZnS:Tb no sea tan eficiente como el ZnS:Mn. Una de las razones de la disminución de la eficiencia del ZnS:Tb en comparación con el ZnS:Mn radica en la discrepancia de valencias entre iones de la red y iones luminiscentes, ya que es complicado tener altas concentraciones de Tb dentro del material huésped, lo que provoca que no se tenga una cantidad considerable de centros luminiscentes dentro de la red disminuyendo así la emisión del material fósforo. Para aumentar la eficiencia de este material fósforo se recurre a técnicas de codopaje en las que se introducen materiales llamados "lumocens" (centros moleculares luminiscentes), incrementando de manera significativa la luminancia y la eficiencia del material fósforo. Los lumocens son centros complejos de elementos de tierras raras que tienen la característica de ser altamente electronegativos para poder capturar electrones de manera más efectiva que centros luminiscentes como el terbio. Los lumocens que se introducen en el ZnS:Tb son átomos de oxígeno y flúor dando origen a un material fósforo del tipo ZnS:TbOF con mayor cristalinidad que el material no codopado, lo cual provoca que los decaimientos del tipo no radiativo disminuyan dando lugar a un incremento en el decaimiento electrónico dentro del centro luminiscente del tipo radiativo.

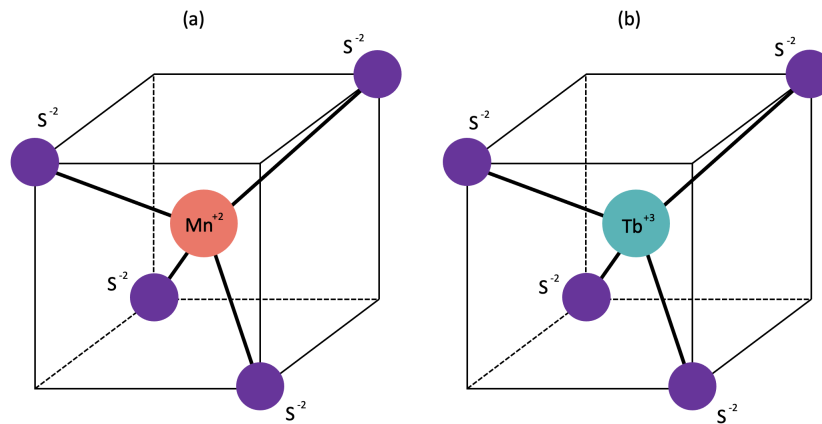


Figura 3.12: Estructuras cristalinas de los materiales fósforos (a) ZnS:Mn y (b) ZnS:Tb.

El **ZnS:Eu** como material fósforo no es tan común como el CaS:Eu, tal como lo muestra la Tabla 3.2 para materiales emisores del color rojo. El ZnS:Eu tiene transiciones intra-capa "4f-4f" correspondientes a los metales de transición. De nuevo, este tipo de transición no debería estar permitida por el principio de exclusión de Laporte, sin embargo dicha condición se relaja debido a la estructura que adopta el ZnS:Eu. Este material fósforo tiene la peculiaridad de tener una discrepancia de valencias entre el ion Eu^{+3} y la matriz del material huésped Zn^{+2} , haciendo que los tamaños iónicos sean muy distintos, 0.95 \AA y 0.75 \AA , respectivamente, lo que induce la formación de Eu_2O_3 durante el proceso de síntesis del material y se pueden producir distorsiones estructurales. Este factor es fundamental en el desempeño del material como emisor electroluminiscente, ya que no es posible

introducir grandes cantidades de europio dentro del ZnS como para lograr una eficiencia y una luminancia similares a las obtenidas con ZnS:Mn. El europio introducido dentro el ZnS muestra 5 picos de emisión en longitudes de onda de 574, 591, 617, 700 y 754 nm, es decir, el intervalo de longitudes de onda correspondientes al color rojo. También se sabe que la intensidad de la emisión disminuye al aumentar la concentración de Eu dentro del ZnS, lo cual se puede deber a que hay un aumento en la formación de Eu_2O_3 . El decremento en la luminancia con el aumento de la concentración de centros luminiscentes se puede deber también a que existe una pérdida de energía electrónica necesaria para lograr la excitación debido a que la frecuencia de colisiones con más cantidad de centros luminiscentes aumenta, cediendo así parte de la energía electrónica en cada colisión [51], [52], [53]. Recientemente se ha estudiado la introducción de Eu dentro del ZnS con el ion Eu^{+2}

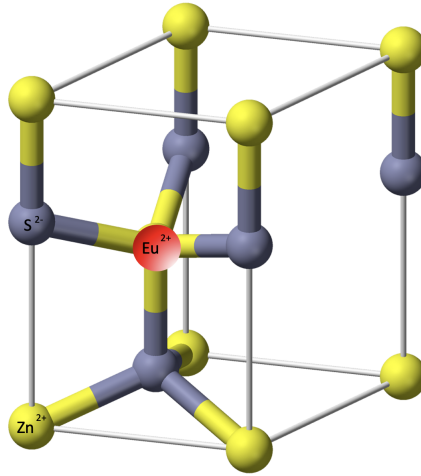


Figura 3.13: Estructura cristalina del material fósforo ZnS:Eu²⁺, [54].

como centro luminiscente emisor de colores azul-verde. El uso del Eu^{+2} no sólo se limita con el ZnS como material huésped, si no con una gran variedad de materiales huéspedes los cuales definen el color de emisión que provoca el ion. La alta eficiencia del Eu^{2+} es debida a las transiciones tipo $5d \Rightarrow 4f$, en particular se ha encontrado que la energía de la principal transición electrónica $4f^7 \Rightarrow 4f^6 5d$ (4.2 eV o 295 nm) tiene un corrimiento al rojo (menores energías o mayores longitudes de onda) debido al efecto del material huésped que se utiliza, así la luz emitida puede ser modulada mediante el control de la composición y estructura del material huésped. En la actualidad existen muy pocos estudios de la combinación del ion Eu^{2+} como centro luminiscente y el ZnS como material huésped, a pesar de que el ZnS ha sido usado frecuentemente como el material huésped por excelencia para fabricar estructuras electroluminiscentes de alta eficiencia al utilizar centros luminiscentes de tierras raras como el Mn, Cu, Co, Ni o Sm. Tal como se mencionó previamente, existen estudios de incorporación de Eu^{3+} como emisor de tonos rojos dentro del huésped ZnS, no obstante, se ha encontrado que los iones de Europio tienden a ser estables al presentarse en un estado de carga de 2+, debido a que la capa 4f se encuentra semi llena, logrando así incorporarse dentro de la matriz del material huésped sustituyendo iones Zn^{2+} sin discrepancia de compensación de carga. El ZnS:Eu²⁺ se encuentra actualmente bajo investigación ya que dependiendo el proceso de síntesis del material y los precursores utilizados se pueden obtener distintas nanoestructuras que emitan en azul o en verde, o una combinación de ambos colores. Actualmente se encuentra reportado que películas de ZnS:Eu²⁺ son emisoras de color azul centrado en 454 nm debido a la transición electrónica $4f^7 \Rightarrow 4f^6 5d$ y la estructura que adopta el material es de cristales de wurtzita hexagonales, tal como lo muestra la Figura 3.13, [55].

Modelado de estructura MISIM

En este capítulo, se muestran los modelos necesarios para simular el comportamiento de la estructura electroluminiscente tipo MISIM. Se realiza un modelado del campo eléctrico a través de la capa activa, así como del voltaje umbral de emisión. Todos los modelos se realizaron utilizando el software de *Wolfram Mathematica 12*.

4.1. Modelo de campo eléctrico a través de la capa activa E_s

El campo eléctrico a través de la capa activa puede ser calculado a partir de las condiciones de la interfaz entre la capa activa y la capa aislante, en las que el vector de desplazamiento eléctrico es igual en ambas capas. La Figura 4.1 ilustra el esquema de las capas aislantes y activa que constituyen a la estructura MISIM, modelándola como un capacitor con distintos materiales dieléctricos conectados en serie. Sean D_i^t , D_s y D_i^b las magnitudes de los vectores eléctricos de desplazamiento en la capa

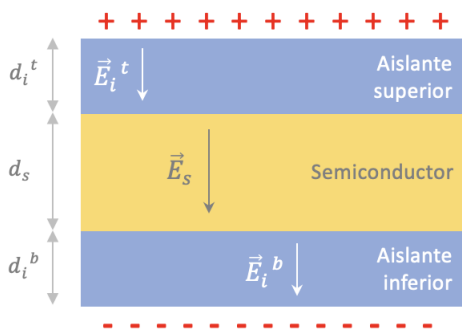


Figura 4.1: Estructura MISIM modelada como tres capacitores conectados en serie.

aislante superior, en la capa activa y en la capa aislante inferior respectivamente ¹, ². En la interfaz

¹Los subíndices que hacen referencia al material de cada capa son i y s y corresponden a aislante (del inglés *insulator*) y a semiconductor, respectivamente.

²Los superíndices t y b hacen referencia al orden de las capas aislantes, ya sea superior (del inglés *top*) o inferior (del inglés *bottom*), respectivamente.

entre la capa activa y la capa superior aislante el vector de desplazamiento eléctrico tiene el mismo valor. Lo mismo ocurre entre la interfaz de la capa activa y la capa aislante inferior. Al tratarse del mismo material para ambas capas aislantes es posible escribir la ecuación 4.1

$$\vec{D}_i^t = \vec{D}_s = \vec{D}_i^b, \quad (4.1)$$

que de acuerdo con la ecuación 3.12 puede ser reescrita en términos de los campos eléctricos como:

$$\epsilon_i^t |\vec{E}_i^t| = \epsilon_s |\vec{E}_s| = \epsilon_i^b |\vec{E}_i^b|. \quad (4.2)$$

La diferencia de potencial entre dos placas paralelas es $V = Ed$ en donde d es la distancia de separación entre las placas conductoras. En este caso, las capas constituyentes de la estructura MISIM tienen espesores d_i^t , d_s y d_i^b , tal como lo muestra la Figura 4.1. Si se considera que las tres capas están conectadas en serie, entonces el voltaje total a través de la estructura MISIM es

$$V_{Tot} = E_i^t d_i^t + E_s d_s + E_i^b d_i^b. \quad (4.3)$$

Si se considera que el espesor de las capas aislantes superior e inferior es el mismo, $d_i^t = d_i^b = d_i$, y que el material de ambas capas es el mismo, entonces el campo eléctrico a través de ellas será el mismo, $E_i^t = E_i^b = E_i$, haciendo que la ecuación 4.3 tenga la forma de

$$V_{Tot} = E_s d_s + 2E_i d_i, \quad (4.4)$$

entonces la expresión 4.2 se reescriba como

$$E_s = \frac{\epsilon_i E_i}{\epsilon_s}. \quad (4.5)$$

Sustituyendo 4.4 en 4.5 se obtiene:

$$E_s = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i d_s + 2d_i \epsilon_s} V_{Tot}. \quad (4.6)$$

Así el campo eléctrico a través de la capa activa dependerá de los valores de ϵ_i , ϵ_s , d_i , d_s y V_{Tot} , es decir, $E_s = E_s(\epsilon_s, d_i, d_s, V_{Tot})$. Para poder entender cómo se comporta E_s en su totalidad es necesario conocer cómo se comporta en función de cada una de las variables de las que depende, dejando fijas las demás. A continuación, se discute la dependencia de E_s en función de cada una de los parámetros.

4.1.1. Comportamiento de E_s en función de los parámetros de las capas aislantes

Se realizó el modelo de la ecuación 4.6 dejando fijos los valores de ϵ_s y d_s , con el fin de conocer la magnitud de la dependencia del comportamiento de E_s en función de los parámetros de las capas aislantes. Se varió el valor de la constante dieléctrica de la capa aislante κ_i en un intervalo de 6.5 a 22.0, debido a que así se contempla el intervalo de constante dieléctrica reportado para el ZnO (6.5 a 9.5) como para el ZrO₂ (10.0 a 22.0). Dicho intervalo de constantes dieléctricas utilizado corresponde a los valores de materiales aislantes con la propiedad de auto-reparación, requerida para el buen funcionamiento de la estructura MISIM [40]. El intervalo de espesor de capa aislante utilizado fue desde 50 hasta 500 nm. La Figura 4.2 muestra el comportamiento del campo eléctrico

Variable	Valor utilizado
Permitividad del vacío ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
Constante dieléctrica del semiconductor κ_s	8.3
Espesor de la capa semiconductor d_s	300 nm
Espesor de cada capa aislante d_i	50 - 500 nm
Constante dieléctrica del aislante κ_i	6.0 - 22.0
Voltaje a través de la estructura V_{Tot}	125 V

Tabla 4.1: Valores de cada variable utilizada en el modelo de E_s en función de los parámetros de las capas aislantes κ_i y d_i .

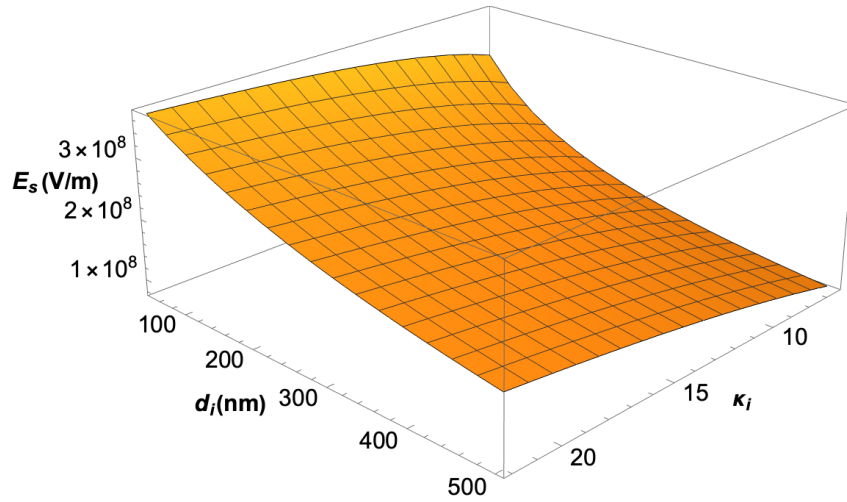


Figura 4.2: Variación de E_s en función de la constante dieléctrica κ_i y el espesor d_i de las capas aislantes, utilizando ZnO y ZrO₂ como aislantes.

en función de κ_i y d_i , la cuál fue obtenida utilizando los valores de cada parámetro representados por la Tabla 4.1.

La Figura 4.2 permite apreciar que al aumentar el valor de la constante dieléctrica y disminuir el espesor de las capas de material aislante es posible establecer un campo eléctrico de mayor magnitud a través de la capa activa. Al aumentar el valor de la constante dieléctrica se garantiza que el material se oponga de mayor manera al establecimiento del campo eléctrico en su interior. La oposición se realiza en el establecimiento de un campo interno que polariza al material haciendo que en la frontera aislante-semiconductor se almacenen los portadores de carga que posteriormente son inyectados dentro de la banda de conducción de la capa activa por medio del efecto túnel. Por otra parte, este aumento en la acumulación de carga en las interfaces aislante-semiconductor y semiconductor-aislante debida a la polarización provoca que el campo que se establece a través de la capa activa aumente su valor debido a la diferencia de potencial generada entre las interfaces mencionadas. Por otra parte, de acuerdo al comportamiento de E_s en función del espesor d_i es posible proponer el uso de espesores pequeños sin la preocupación de que el material experimente un rompimiento dieléctrico, ya que la fuerza dieléctrica aumenta al disminuir el espesor, es decir, el material dieléctrico tolera campos de mayor magnitud antes del rompimiento dieléctrico cuando se disminuye el espesor con el que es fabricada la película delgada [42], [43].

4.1.2. Comportamiento de E_s en función de los parámetros de la capa activa

Para conocer como varia el valor del campo eléctrico a través de la capa semiconductor en función de los parámetros de la capa activa κ_s y d_s se graficó la ecuación 4.6 utilizando valores fijos de los parámetros de las capas aislantes. Se varió el valor de la constante dieléctrica de capa activa κ_s en un intervalo de 7.5 a 9.5, de acuerdo a los valores reportados. Por otra parte, el intervalo de espesor de capa activa utilizado fue de 50 a 500 nm. La Figura 4.3 muestra el comportamiento de E_s en función de κ_s y d_s al utilizar ZnO y ZrO₂ como aislantes. Los valores de cada parámetro utilizado se encuentran en la Tabla 4.2.

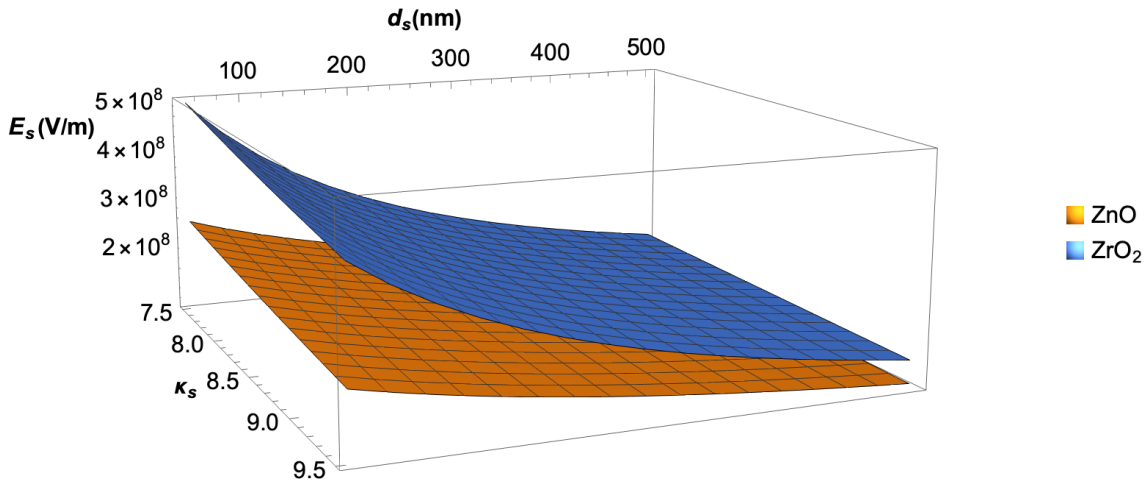


Figura 4.3: Variación de E_s en función de la constante dieléctrica κ_s y el espesor d_s de la capa activa, utilizando ZnO y ZrO₂ como aislantes.

Variable	Valor utilizado
Permitividad del vacío ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
Constante dieléctrica del semiconductor κ_s	7.5 - 9.5
Espesor de la capa semiconductor d_s	(50 - 500) nm
Espesor de cada capa aislante d_i	200 nm
Constante dieléctrica del aislante ZnO κ_s	8.0
Constante dieléctrica del aislante ZrO ₂ κ_s	16.0
Voltaje a través de la estructura V_{Tot}	125 V

Tabla 4.2: Valores de cada variable utilizada en el modelo de E_s en función de los parámetros de la capa activa κ_s y d_s .

La Figura 4.3 permite observar que al aumentar el valor de la constante dieléctrica de la capa activa, el valor de E_s es de menor magnitud, lo cual concuerda con que valores mayores de constante dieléctrica significan que el material se opone en mayor medida al establecimiento del campo a través de él, haciendo que la magnitud de E_s disminuya. Por otra parte, se puede observar que el valor de E_s incrementa al utilizar espesores de capa activa de menor tamaño, similar al resultado obtenido para el espesor de las capas aislantes. El comportamiento descrito se cumple para ambos materiales aislantes utilizados, sin embargo, es posible observar un notorio aumento de tamaño de E_s al utilizar ZrO_2 a comparación del ZnO , dicho resultado debido a la diferencia de tamaño en la constante dieléctrica de cada material.

Así, para la fabricación de estructuras electroluminiscentes tipo MISIM eficientes se propone utilizar materiales semiconductores huéspedes con constantes dieléctricas de valores pequeños y de espesores pequeños, debido a que de esta manera se garantiza que el campo eléctrico que acelera los portadores de carga dentro de la capa activa sea mayor y se pueda aumentar la probabilidad de tener portadores de carga con la suficiente energía para realizar impactos de excitación que resulten en la emisión de fotones de la longitud de onda deseada.

4.2. Modelo del voltaje de activación de la estructura MISIM

La estructura MISIM operada con corriente alterna se conecta a una diferencia de potencial que genera un campo eléctrico alterno a través de la estructura. Al encender la diferencia de potencial, el campo eléctrico a través de la estructura no tiene la suficiente magnitud para que exista probabilidad de tener portadores de carga lo suficientemente energéticos para lograr impactos de excitación con los centros luminiscentes dentro de la capa activa. Al ir aumentando la intensidad del voltaje aumenta la magnitud del campo eléctrico hasta llegar a un punto, el **voltaje umbral**, que corresponde al voltaje a partir del cual la estructura será capaz de emitir luz. Es decir, el voltaje umbral es la energía mínima requerida para aumentar la probabilidad de que los portadores de carga logren impactos de excitación y se obtenga la radiación específica que emiten los centros luminiscentes. Al ir aumentando el voltaje llegará un punto en el que la cantidad de fotones emitidos por la estructura ya no pueda aumentar debido a las limitaciones de densidad de centros luminiscentes presentes en la capa activa. Se conoce como **voltaje de saturación** al voltaje a partir del cual la luminosidad emitida por la estructura tiene cambios despreciables.

El modelo aquí presentado hace uso de un circuito equivalente principal que representa la función de cada capa presente en la estructura MISIM, apoyándose de un modelo realizado previamente por el grupo de Jayaraj y Vallabhan [56]. En este trabajo se hace la contribución de resolver el circuito considerando la naturaleza compleja de las impedancias resultantes de someter el circuito a una corriente alterna. El circuito equivalente consiste en dos circuitos secundarios conectados en serie entre sí, en donde uno representa a ambas capas aislantes y el otro a la capa activa. El circuito secundario que representa a las capas aislantes utiliza un capacitor de capacitancia C_i y una resistencia R_i conectadas en paralelo entre sí. La C_i y la R_i representan las características de ambas capas aislantes en conjunto. Es posible proponer la representación de las capas aislantes con los elementos mencionados debido a que al ser materiales dieléctricos son capaces de almacenar energía y por lo tanto tienen una capacitancia. Por otra parte, al tratarse de materiales aislantes, éstos cuentan con una resistencia finita. La resistencia R_i incluida en el circuito también sirve para

tener en cuenta las posibles corrientes de fuga que se puedan tener presentes. El segundo circuito secundario representa a la capa activa y hace uso de nuevo de un capacitor de capacitancia C_s debido a que el material también es capaz de almacenar energía (aunque en menor proporción que el aislante). También se utiliza una resistencia variable o potenciómetro de resistencia R_s ya que se trata de un material semiconductor que es capaz de cambiar el valor de su resistencia dependiendo de la magnitud del voltaje aplicado. La diferencia de potencial entre ambos circuitos secundarios es V , mientras que la diferencia de potencial a través del circuito secundario que representa a la capa semiconductor es U , que es el valor que determina la energía a través de dicha capa para lograr o no la emisión de fotones. El circuito equivalente de la estructura MISIM previamente descrito está ilustrado en la Figura 4.4, [56].

Lo que se busca al proponer el circuito equivalente es conocer cómo cambia el voltaje umbral de emisión con la frecuencia de excitación del voltaje alterno aplicado. El fin de realizar el modelo para corriente alterna es el de evitar el uso de convertidores de corriente alterna a directa, o el de elevadores de frecuencia, que son incluidos en muchos dispositivos electroluminiscentes que se conectan a la línea doméstica. Se busca encontrar las características de espesor y material de las capas aislantes constituyentes de la estructura MISIM basadas en el fósforo semiconductor ZnS:Eu, Tb o Mn, para disminuir los valores de voltajes y frecuencias de operación a valores cercanos a las de la línea doméstica cuyas características son $125 V_{RMS}$ a 60 Hz [43], [44], [56].

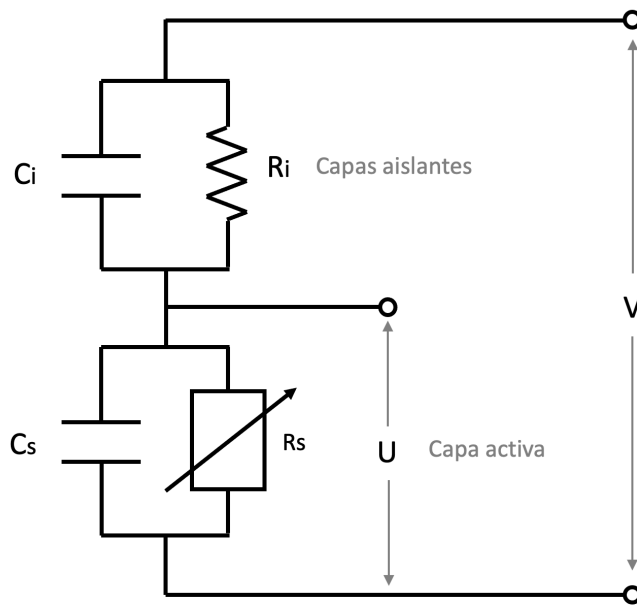


Figura 4.4: Circuito equivalente de la estructura MISIM por debajo del voltaje umbral.

Para resolver el circuito que representa a la estructura MISIM de la Figura 4.4 hay que recordar algunos conceptos necesarios en la resolución de circuitos que operan con corriente alterna. El voltaje y la corriente alternas pueden ser representados en términos de la unidad compleja $i = \sqrt{-1}$ de la siguiente forma:

$$V(t) = |V|e^{i(\omega t + \phi_V)}, \quad (4.7)$$

$$I(t) = |I|e^{i(\omega t + \phi_I)}, \quad (4.8)$$

en donde $|V|$ e $|I|$ representan la magnitud del voltaje y corriente alternas respectivamente, ω es la frecuencia angular dada por $\omega = 2\pi f$ con f la frecuencia medida en Hertz y ϕ_V y ϕ_I son las fases de la señal de voltaje y de corriente respectivamente.

Así, se define a la **impedancia** como la oposición que presenta un elemento electrónico o un circuito al flujo de corriente alterna cuando es aplicado un voltaje dependiente del tiempo. La impedancia es un número complejo debido a que se define como la proporción que existe entre el voltaje aplicado y la corriente fluyendo a través del circuito dependientes del tiempo. Así, la representación en términos de cosenos tanto de V como de I en términos de números complejos hacen que la impedancia sea también un número complejo dado por

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{|V|}{|I|} e^{i(\phi_V - \phi_I)}, \quad (4.9)$$

en donde la diferencia de fase $\theta = \phi_V - \phi_I = \arg(Z)$ representa la medida o fase en la que la señal de voltaje es retrasada o adelantada respecto a la señal de corriente. De la misma manera que el voltaje y la corriente alternas son funciones del tiempo, la impedancia depende del tiempo pero es más común ver la representación en la que ésta depende de la frecuencia ω .

A continuación se muestra el procedimiento para resolver el circuito propuesto. El voltaje total V a través de dos elementos conectados en serie es la suma del voltaje a través de cada elemento. Sabiendo que el voltaje a través de un elemento que opera en corriente alterna es $U_Z(t) = I_Z(t)Z$ entonces el voltaje a través de todo el circuito es:

$$V(t) = I_i(t)Z_i + I_s(t)Z_s, \quad (4.10)$$

en donde las letras I y Z denotan la corriente y la impedancia respectivamente y los subíndices i y s hacen referencia al elemento de la estructura que representan ya sea aislante o semiconductor, respectivamente. Sabiendo que la corriente en los circuitos en elementos conectados en serie es la misma entonces $I_i = I_s = I$ haciendo que

$$V(t) = I(t)(Z_i + Z_s),$$

analizando la malla de la capa activa $I(t) = \frac{U(t)}{Z_s}$ entonces:

$$V(t) = \frac{U(t)}{Z_s}(Z_i + Z_s)$$

,

$$U(t) = \frac{Z_s}{Z_i + Z_s}V(t). \quad (4.11)$$

La ecuación 4.11 permite conocer el valor del voltaje a través de la capa de material fósforo que determinará la magnitud del campo a través de ella. El valor U depende de la impedancia total ofrecida por las capas aislantes Z_i , de la impedancia total ofrecida por la capa de semiconductor Z_s y el voltaje a través de toda la estructura. Sea U_{th} el voltaje umbral del dispositivo para la emisión y V_{th} el voltaje total aplicado correspondiente a U_{th} para una frecuencia dada, entonces la ecuación 4.11 se convierte en una función de la frecuencia AC utilizada:

$$\frac{U_{th}}{V_{th}}(\omega) = \frac{Z_s(\omega)}{Z_i(\omega) + Z_s(\omega)}. \quad (4.12)$$

Se busca conocer la magnitud de $\left|\frac{U_{th}}{V_{th}}\right|$ que es posible calcularla mediante la equivalencia representada por la ecuación 4.13

$$\left|\frac{U_{th}}{V_{th}}\right| = \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}, \quad (4.13)$$

la cuál se encuentra demostrada en el Apéndice 1. Así, es posible calcular la magnitud de la Ecuación 4.12 en términos de las magnitudes de sus componentes:

$$\frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) = \frac{|Z_s(\omega)|}{|Z_i(\omega) + Z_s(\omega)|}. \quad (4.14)$$

Para poder sustituir los valores de las impedancias correspondientes a cada tipo de material es necesario calcular la impedancia equivalente para cada uno de los circuitos secundarios con

$$\frac{1}{Z_{eq_{i/s}}} = \frac{1}{Z_{R_{i/s}}} + \frac{1}{Z_{C_{i/s}}}, \quad (4.15)$$

haciendo que las impedancias equivalentes de cada circuito secundario sean:

$$Z_i = \frac{R_i(1 - i\omega R_i C_i)}{1 + (\omega R_i C_i)^2}, \quad (4.16)$$

$$Z_s = \frac{R_s(1 - i\omega R_s C_s)}{1 + (\omega R_s C_s)^2}. \quad (4.17)$$

Los valores de las impedancias Z_i y Z_s que serán sustituidas en 4.14 serán los que corresponden a la magnitud del número complejo que representan. Es decir, dado un número complejo a la magnitud de a está dada por $|a| = \sqrt{aa^*} = \sqrt{\text{Re}(a)^2 + \text{Im}(a)^2}$. Así, utilizando los valores de $|Z_i|$ y $|Z_s|$ en 4.14 se obtiene:

$$\frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) = \frac{\frac{R_s}{\sqrt{1+\omega^2 R_s^2 C_s^2}}}{\sqrt{\left(\frac{R_s}{1+\omega^2 R_s^2 C_s^2} + \frac{R_i}{1+\omega^2 R_i^2 C_i^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega R_s^2 C_s}{1+\omega^2 R_s^2 C_s^2} + \frac{\omega R_i^2 C_i}{1+\omega^2 R_i^2 C_i^2}\right)^2}}, \quad (4.18)$$

en donde se puede observar que el valor de la razón de $\frac{U_{th}}{V_{th}}$ depende de la frecuencia ω , pero también de los valores de resistencia y capacitancia de cada tipo de material, ya sea aislante o semiconductor.

4.2.1. Límites de la razón U_{th}/V_{th}

Esta sección tiene el objetivo de mostrar qué ocurre con la ecuación 4.18, que es la que relaciona la razón U_{th}/V_{th} con los parámetros de frecuencia, resistencia y capacitancia de cada una de las capas de la estructura MISIM en los límites de alta y baja frecuencia para distintas condiciones de capacitancia y resistencia, con el objetivo de explicar lo que ocurre en los resultados obtenidos para las estructuras ideales. Recordando, la ecuación 4.18 está dada por:

$$\frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) = \frac{\frac{R_s}{\sqrt{1+\omega^2 R_s^2 C_s^2}}}{\sqrt{\left(\frac{R_s}{1+\omega^2 R_s^2 C_s^2} + \frac{R_i}{1+\omega^2 R_i^2 C_i^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega R_s^2 C_s}{1+\omega^2 R_s^2 C_s^2} + \frac{\omega R_i^2 C_i}{1+\omega^2 R_i^2 C_i^2}\right)^2}}.$$

Primero se mostrarán las tendencias cuando la frecuencia del voltaje alterno aplicado es muy grande y se puede considerar que $\omega \rightarrow \infty$. Así, la ecuación 4.18 se convierte en

$$\begin{aligned}
\frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) &\approx \frac{\frac{R_s}{\sqrt{\omega^2 R_s^2 C_s^2}}}{\sqrt{\left(\frac{R_s}{\omega^2 R_s^2 C_s^2} + \frac{R_i}{\omega^2 R_i^2 C_i^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega R_s^2 C_s}{\omega^2 R_s^2 C_s^2} + \frac{\omega R_i^2 C_i}{\omega^2 R_i^2 C_i^2}\right)^2}} \\
&\Rightarrow \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{\frac{R_s}{\sqrt{\omega^2 R_s^2 C_s^2}}}{\sqrt{\left(\frac{\omega R_s^2 C_s}{\omega^2 R_s^2 C_s^2} + \frac{\omega R_i^2 C_i}{\omega^2 R_i^2 C_i^2}\right)^2}} \\
&\Rightarrow \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{\frac{1}{\omega C_s}}{\sqrt{\left(\frac{1}{\omega C_s} + \frac{1}{\omega C_i}\right)^2}} \\
&\Rightarrow \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{\frac{1}{C_s}}{\left(\frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_i}\right)}, \tag{4.19}
\end{aligned}$$

lo que significa que los factores determinantes a altas frecuencias son principalmente las capacitancias y por lo tanto la constante dieléctrica y el espesor de capa activa y aislantes. Generalmente se tiene que la capacitancia de las capas aislantes es mucho mayor que la capacitancia de la capa activa, por lo que la ecuación 4.19 se modifica a

$$\Rightarrow \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{\frac{1}{C_s}}{\frac{1}{C_s}} = 1, \tag{4.20}$$

por lo que en el límite de altas frecuencias se espera que U_{th}/V_{th} tienda a uno, que concuerda con las tendencias de los resultados obtenidos para las estructuras MISIM calculadas a $\omega = 10,000$ Hz a lo largo de este estudio.

Por otra parte, en el límite de bajas frecuencias $\omega \rightarrow 0$, que es la zona de interés de este estudio, se tiene que la ecuación 4.18 se convierte en

$$\begin{aligned}
\frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) &\approx \frac{R_s}{\sqrt{(R_s + R_i)^2 + (\omega R_s^2 C_s + \omega R_i^2 C_i)^2}} \\
&\Rightarrow \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{R_s}{\sqrt{(R_s + R_i)^2}} \\
&\Rightarrow \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{R_s}{R_s + R_i}. \tag{4.21}
\end{aligned}$$

La ecuación 4.21 muestra que a bajas frecuencias el comportamiento de U_{th}/V_{th} está dominado por los valores de resistencia y por lo tanto por los de resistividad y espesor de las capas activa y aislantes. Por lo general se tiene que la resistencia de las capas aislantes es mucho mayor que la de la capa activa, lo que provoca que:

$$\Rightarrow \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{R_s}{R_i} \ll 1,$$

sin embargo, como lo muestran los resultados de las estructuras tanto perfecta como ideal se puede notar que los valores de resistividad de las capas aislantes son menores que los de resistividad de la

capa activa, lo que provoca que se utilice el criterio de $R_s \gg R_i$, lo que convierte la ecuación 4.21 en

$$\Rightarrow \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{R_s}{R_s} = 1,$$

que concuerda con los resultados obtenidos. Así, para obtener una estructura que opere eficientemente a bajas frecuencias es necesario cumplir con el requisito de que $R_s \gg R_i$ en al menos un orden de magnitud como se muestra a continuación.

Por ejemplo, una estructura con ZnO como material aislante y ZnS como semiconductor del material fósforo. Si se consideran los valores mostrados en la Tabla 4.3 se obtiene que la razón U_{th}/V_{th} tiene un valor aproximado de

$$\frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}(\omega) \approx \frac{R_s}{R_s + R_i} = 0.937,$$

que es un valor obtenido para estructuras de alta eficiencia a bajas frecuencias y similar a los obtenidos con el modelo de estructura ideal. Este criterio es válido para el uso del ZnO ya que los valores de resistividad reportados son similares a los reportados para el ZnS, sin embargo, no se puede aplicar para el ZrO₂ como material aislante, ya que la resistividad reportada suele ser varios ordenes de magnitud mayor que la del ZnS.

Material	Resistividad (Ωm)	Espesor (nm)	Área (m^2)	Resistencia (Ω)
ZnO	1×10^5	200	3.14×10^{-6}	6.37×10^3
ZnS	1×10^6	300	3.14×10^{-6}	9.55×10^4

Tabla 4.3: Valor de cada parámetro utilizado para obtener la razón U_{th}/V_{th} en el límite $R_s \gg R_i$ mostrado en el ejemplo.

Las siguientes secciones muestran el cambio en la ecuación 4.18 respecto a cada una de las variables de las que dependen utilizando los resultados encontrados del comportamiento en casos límites, utilizando los siguientes materiales para cada una de las capas constituyentes de la estructura MISIM:

- Materiales de la capa activa: Sulfuro de Zinc, ZnS, como huésped semiconductor y manganeso como material de los centros luminiscentes.
- Material de las capas aislantes: óxido de Zinc, ZnO, y dióxido de circonio, ZrO₂.

Así, se modelarán dos tipos de estructuras MISIM distintas:

Sn ₂ O ₂ :Sb	ZnO	ZnS:Mn	ZnO	Al
ATO	Aislante	Fósforo	Aislante	Conductor
Sn ₂ O ₂ :Sb	ZrO ₂	ZnS:Mn	ZrO ₂	Al
ATO	Aislante	Fósforo	Aislante	Conductor

El cálculo de los modelos que se mostrarán de la sección 4.3 a la 4.5 tienen como objetivo el de ilustrar y conocer como depende la razón de U_{th}/V_{th} de cada uno de los valores de las variables que lo

conforman. Se busca encontrar las condiciones que permitan disminuir tanto el voltaje de operación como la frecuencia de la estructura, deseando encontrar las condiciones que logren que la estructura opere a voltajes RMS cercanos o menores a los de la línea doméstica de 125 V y a frecuencias al rededor de los 60 Hz. La manera de saber que la estructura se encuentra en sus condiciones de operación será el punto a partir del cual la razón U_{th}/V_{th} tenga un valor casi constante y su pendiente tienda a cero, ya que en ese punto el valor de U_{th} que es el voltaje en la capa semiconductor es muy similar al del voltaje de alimentación V_{th} , lo cuál significa que para ese valor de frecuencia gran parte de la energía proporcionada está siendo utilizada en la capa semiconductor para el establecimiento del campo eléctrico que acelera a los electrones que logran los impactos de excitación.

4.3. Variación de la constante dieléctrica

La ecuación 4.18 aparte de depender de las resistencias y de la frecuencia de excitación depende de las capacitancias de las capas aislantes y del material huésped semiconductor de la capa activa. El estudio de la variación de la constante dieléctrica se realizará primero para las capas aislantes y después para la capa activa. Se utilizarán los distintos valores de constante dieléctrica relativa de cada material de manera indirecta con el uso de la ecuación 3.14 que relaciona la capacitancia con la constante dieléctrica relativa κ , con el espesor de la película d y con el área superficial A del electrodo metálico de la estructura MISIM.

4.3.1. Variación de los parámetros de las capas aislantes

En esta sección se muestran los resultados de los cálculos de variar los valores de la constante dieléctrica de dos materiales: el ZnO y el ZrO_2 para estructuras MISIM independientes. Los valores de todas las demás variables de las que depende la ecuación 4.18 se dejaron fijos. Los valores de los parámetros utilizados para cada una de las variaciones de constante dieléctrica se encuentran en el Apéndice, sección 6, Tabla 6.1. Cabe mencionar que los cálculos hechos para la variación de la constante dieléctrica no incluyen la dependencia de dicha constante con la frecuencia de excitación, es decir, se considera una constante. La razón de considerarla una constante es porque, como se mencionó en la sección 3.7.2, el intervalo de frecuencias utilizado para realizar este modelo yace por debajo de los 10 000 Hz que es un valor de menor magnitud que el rango de frecuencias de microondas, que es el punto en el que la constante dieléctrica comienza a tener cambios significativos con la frecuencia.

ZnO como material de la capa aislante

Las condiciones en las que se realizaron los cálculos correspondientes a una estructura MISIM fabricada con ZnS como material de la capa semiconductor y ZnO como material de la capa aislante se encuentran en la Tabla 6.1. Los valores de la constante dieléctrica κ_i utilizados para representar al ZnO son valores reportados [57]-[64]. El valor de la k_i del ZnO depende de las condiciones de síntesis de la película de dicho material, sin embargo se utiliza una variación entre los valores máximo y mínimo reportados que corresponden a 9.5 y 6.5. El valor de k_i para este material que se reporta con mayor frecuencia en las referencias previamente mencionadas es el de 8.1.

ZrO₂ como material de la capa aislante

Las condiciones en las que se realizaron los cálculos correspondientes a una estructura MISIM

fabricada con ZnS como material semiconductor y ZrO_2 como material de la capa aislante se encuentran en la Tabla 6.1. De la misma manera, los valores utilizados para representar al ZrO_2 son valores reportados y también dependen de las condiciones de síntesis de la película de ZrO_2 . Los valores mínimo y máximo reportados son 10.0 y 22.0, siendo $\kappa_i = 16$ el más popular [65]-[67].

La Figura 4.5 muestra los resultados de los cálculos realizados para cada utilizando el intervalo de valores de constante dieléctrica que puede tomar al utilizar ZnO o ZrO_2 como material de las capas aislantes. Se puede observar que al utilizar películas aislantes con constantes dieléctricas de

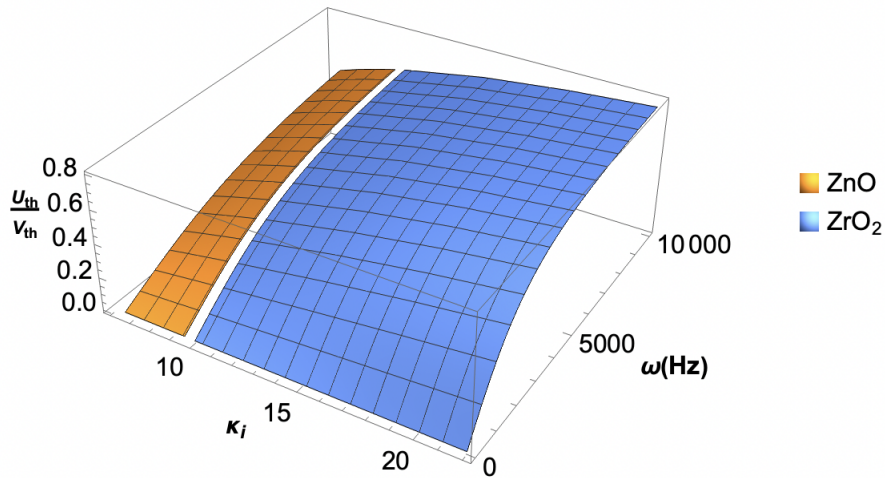


Figura 4.5: Comportamiento de $\frac{U_{th}}{V_{th}}$ en función de ω y κ_i , en el intervalo de valores de constante dieléctrica para ZnO y ZrO_2 como aislante.

mayor valor se obtienen valores mayores de U_{th}/V_{th} , lo que quiere decir que estos materiales permiten que el voltaje (y por lo tanto el campo eléctrico) que se establece en la capa activa sea mayor. El comportamiento obtenido es un crecimiento considerable en el intervalo de 0 a 4000 Hz para después tender asintóticamente a un valor, en cada una de las κ_i utilizadas. Es notorio el cambio de magnitud en el valor que logra alcanzar cada curva de U_{th}/V_{th} con cada κ_i , tendiendo a mayor magnitud al utilizar constantes dieléctricas de mayor tamaño. Dicho resultado es de importancia ya que, como previamente se mencionó, al establecer un mayor campo eléctrico a través de la capa activa la probabilidad de obtener impactos de excitación con los centros luminiscentes aumenta ya que la cantidad de electrones con la suficiente energía para lograr un impacto de excitación aumenta, aumentando así la probabilidad de lograr un impacto de excitación que origine la emisión de fotones por parte de la capa activa. Por otra parte, se tiene una dependencia creciente de U_{th}/V_{th} con la frecuencia con la que cambia el voltaje. Así, se requieren mayores frecuencias de operación para aumentar la cantidad del voltaje total suministrado que será utilizado a través de la capa activa.

Por otra parte, existe una diferencia en la magnitud de U_{th}/V_{th} al utilizar capas de ZrO_2 , ya que dicho material tiene un intervalo de constante dieléctrica de mayor magnitud. Al tener mayor magnitud de U_{th}/V_{th} se requerirá excitar a la estructura con frecuencias menores para lograr que esta emita luz sin cambios considerables en la emisión, en comparación con el uso de ZnO. Por otra parte, la obtención de curvas U_{th}/V_{th} de mayor magnitud provoca que la intensidad del campo eléctrico que se establece en la capa activa sea de mayor magnitud, si se supone que ambas estructu-

ras se conectan a la misma diferencia de potencial. Este mayor campo tiene la consecuencia directa de aumentar la probabilidad de obtener impactos de excitación en la capa activa, aumentando la eficiencia de la estructura, si está se fabrica con ZrO_2 .

Como previamente se mencionó, un aspecto de importancia es el porcentaje del voltaje total aplicado que es utilizado en la capa activa, es decir, cuánto de V_{th} se convierte en U_{th} . Dicho porcentaje está representado en la Figura 4.6 utilizando dos valores de frecuencia de excitación: **(a)** 10,000 Hz, que es el valor máximo que se utilizó para realizar el modelo y **(b)** la frecuencia de interés, 60 Hz, que es la que corresponde a la línea doméstica, para el ZnO y ZrO_2 como aislante. Es visible que para ambos materiales y para ambas frecuencias se obtiene que el mayor valor de porcentaje de voltaje total aplicado a través de la capa activa ocurre cuando se utilizan capas aislantes con mayor constante dieléctrica. Por otra parte, cuando se excita la estructura con frecuencia de $\omega = 10,000$ Hz se obtienen los mayores valores de porcentaje total del voltaje aplicado a través de la capa activa. Por último, los valores de interés para esta investigación son los correspondientes a $\omega = 60$ Hz en los que se puede observar que el rango de porcentajes de V_{th} que está a través de la capa activa es mucho más pequeño que para las frecuencias mencionadas previamente. En este punto cabe destacar que el uso de ZrO_2 como material aislante da como resultado mayores porcentajes de voltaje a través de la capa activa, teniendo como consecuencia directa menor consumo energético por parte de la estructura MISIM fabricada con este material. Como muestran los resultados, el

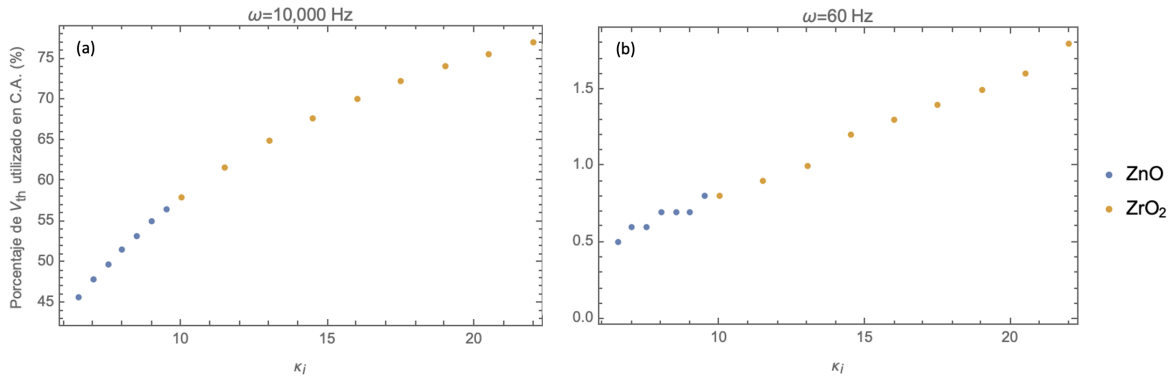


Figura 4.6: Porcentajes del voltaje total suministrado V_{th} que es utilizado a través de la capa activa para frecuencias de excitación de **(a)** 10,000 Hz y **(b)** 60 Hz, para los materiales aislantes ZnO y ZrO_2 , al variar κ_i .

uso de frecuencias muy altas, como 10,000 Hz o la frecuencia de operación, garantiza que un mayor porcentaje de V_{th} se establezca a través de la capa activa aumentando la probabilidad de tener más impactos de excitación en la capa activa y así aumentando la eficiencia de la estructura. Sin embargo, para poder tener acceso a dichas frecuencias utilizando una fuente de alimentación que brinda frecuencias al rededor de la de la línea doméstica sería necesario el uso de multiplicadores de frecuencia, que generan un gasto energético extra al de operación de la estructura MISIM por si sola. El intervalo de porcentajes que se obtuvieron para el caso de excitar la estructura con 60 Hz es demasiado pequeño como para garantizar que la probabilidad de obtener emisión de luz por parte de las estructuras MISIM fabricadas con ZnO como material de la capa activa. Así, si se quisiera aumentar la probabilidad de emisión de luz a esta frecuencia se requeriría aumentar considerablemente el voltaje total aplicado a través de la estructura.

4.3.2. Variación de los parámetros de la capa activa

A continuación se muestran los resultados de los cálculos hechos para U_{th}/V_{th} al variar los valores de la constante dieléctrica de la capa semiconductor ZnS, dejando fijos los valores de R_s de la capa activa y R_i y C_i del material aislante. Se calcularon dos tipos de estructuras distintas e independientes: una que utiliza ZnO y otra que utiliza ZrO_2 como material de la capa aislante. Los valores utilizados para cada una de las variables para cada tipo de estructura se encuentran en la Tabla 6.2 del Apéndice. Los valores de la constante dieléctrica del semiconductor utilizados para la variación de dicho parámetro corresponden a los reportados en la literatura que corresponden a un intervalo entre 8.5 y 8.9, siendo el valor de 8.5 el más popular, [68]-[70]. De nuevo, se descartó la dependencia de la constantes dieléctrica con la frecuencia de excitación debido a que el intervalo de frecuencia utilizado para los cálculos fue de 0 a 10,000 Hz.

La Figura 4.7 muestra el comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de la frecuencia ω y de la constante dieléctrica del semiconductor huésped de la capa activa, utilizando ZnO e, independientemente, ZrO_2 como materiales aislantes. Se puede observar que el cambio en el valor de la constante dieléctrica de la capa semiconductor no representa ningún cambio considerable en la forma de U_{th}/V_{th} para frecuencias por debajo de 4,000 Hz, lo cual puede tener como consecuencia que no se requiera ser tan estrictos en el proceso de síntesis de la película de ZnS para obtener un valor específico de κ_s . Para frecuencias mayores a 4,000 Hz comienza a notarse la dependencia de las curvas en función de la constante dieléctrica de la capa semiconductor, en donde se obtiene mayor magnitud al utilizar constantes dieléctricas del semiconductor de menor valor, contrario a lo que ocurre al variar el valor de la constante dieléctrica del material aislante. La Figura 4.8 ilustra el porcentaje del

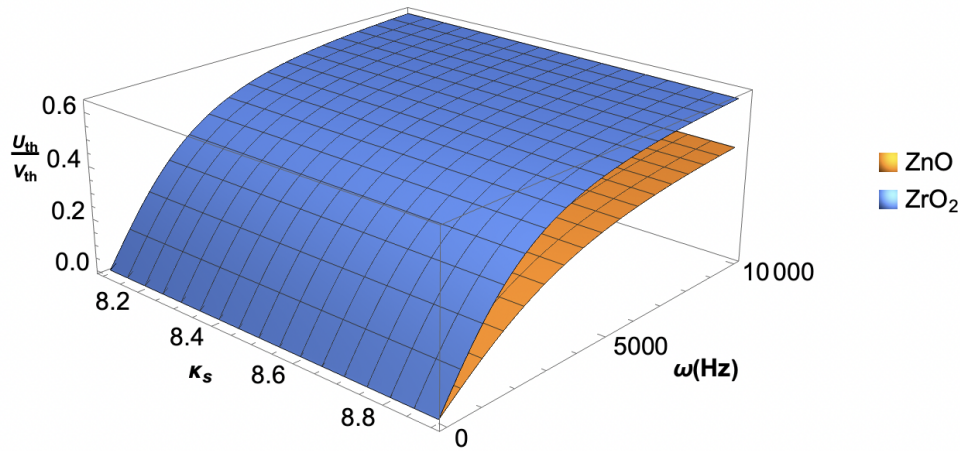


Figura 4.7: Comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de ω y κ_s al utilizar ZnO y ZrO_2 como material de las capas aislantes.

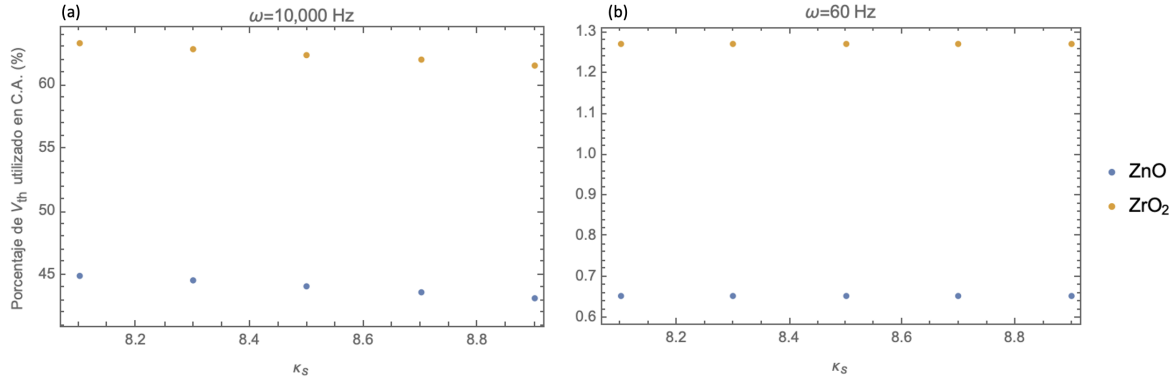


Figura 4.8: Porcentajes del voltaje total suministrado V_{th} que es utilizado a través de la capa activa para frecuencias de excitación de (a) 10,000 Hz y (b) 60 Hz, para los materiales aislantes ZnO y ZrO₂, al variar κ_s .

voltaje total utilizado a través de la capa activa para valores de κ_s , con frecuencias de 10 000 Hz y 60 Hz, utilizando ZnO y ZrO₂ como aislantes. De nuevo, es posible notar que el mayor porcentaje se obtiene al utilizar la mayor de las frecuencias, obteniendo un intervalo entre el 43.2% y 44.9% para el ZnO y un intervalo entre 61.5% y 63.4% para el ZrO₂. En la frecuencia de alimentación doméstica el intervalo de porcentajes obtenido varía a partir de la quinta cifra decimal, por lo cual para fines prácticos podría considerarse como constante, teniendo un 0.7% para el ZnO y 1.8% para el ZrO₂. Debido a que la variación en los porcentajes obtenidos es despreciable es posible tener mayor flexibilidad al momento de elegir la constante dieléctrica del semiconductor de la capa activa, ya que un cambio en dicha constante implicaría un cambio despreciable en el comportamiento de la estructura MISIM. En el caso en el que se busque mayor exactitud, es posible asegurar que al aumentar la constante dieléctrica de la capa activa se obtiene un mayor porcentaje del voltaje total a través de dicha capa, garantizando así que el campo E_s sea mayor, sin embargo, la contribución que esta elección puede otorgar al comportamiento de la estructura MISIM puede resultar mínimo. Tanto para la magnitud de U_{th}/V_{th} , como para el porcentaje a través de la capa activa, se obtienen resultados relacionados con uso de menores frecuencias de operación y menor consumo energético por parte de la estructura al calcularla con ZrO₂, el cual es un resultado similar al obtenido en la variación de la constante dieléctrica de las capas aislantes.

4.4. Variación de la resistividad

Como se puede apreciar, la ecuación 4.18 depende de los valores de la resistencia, tanto de las capas aislantes como de la capa activa. Esta sección se dedica al estudio del comportamiento de la ecuación 4.18 al cambiar los valores de los parámetros R_i y R_s tomando en cuenta la dependencia de la resistencia con la resistividad de la película en cuestión. Se utilizan valores de resistividad reportados para los materiales constituyentes de la estructura MISIM, de acuerdo con la ecuación 4.22, en donde R es la resistencia, ρ la resistividad, d el espesor de la película y a el área total de la película.

$$R = \rho \frac{d}{a}. \quad (4.22)$$

4.4.1. Variación de la resistividad de las capas aislantes

A continuación se muestran los resultados de los cálculos de variar el valor de la resistividad de la capa aislante utilizando dos distintos aislantes: ZnO y ZrO₂. Los valores de las demás variables de las que depende 4.18, tales como ϵ_i , ϵ_s y R_s se dejaron fijos. Los valores de todos los parámetros utilizados para cada una de las estructuras se encuentran en la sección 6, del Apéndice.

ZnO como material de la capa aislante

Las condiciones en las que se realizaron los cálculos de las estructuras MISIM que utilizan ZnO como material de la capa aislante se encuentran en la Tabla 6.3. Los valores de resistividad ρ_i de ZnO utilizados se encuentran en un intervalo de 1×10^5 a 1×10^{12} Ωm , de acuerdo con los diversos valores reportados en los que se observa que dicho valor depende de la técnica de síntesis de las películas delgadas de este material [57]-[60], [62]-[67]. La Figura 4.9 muestra las curvas U_{th}/V_{th} en función de la frecuencia ω aplicada y del valor de resistividad de la película aislante de ZnO. Es apreciable una clara dependencia en la forma e intensidad de cada curva en función del valor de resistividad del ZnO utilizado. Es posible observar que dependiendo de la magnitud de la resistividad de las capas

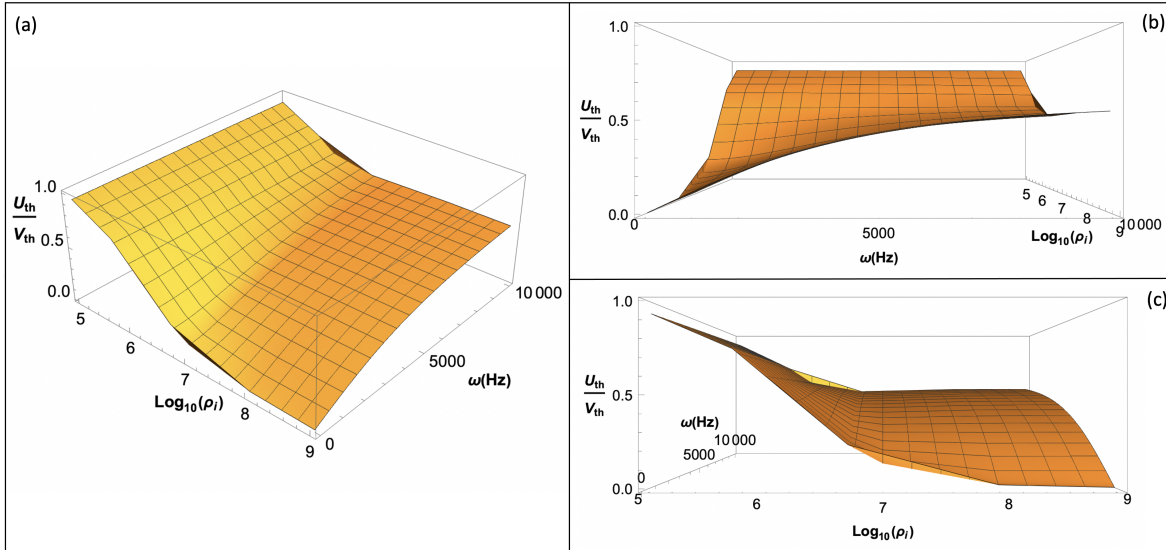


Figura 4.9: Comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de ω y $\log_{10}(\rho_i)$ para una estructura MISIM calculada con ZnO como material aislante.

aislantes se tendrán diferentes comportamientos de la razón U_{th}/V_{th} en función de la frecuencia ω , tal como se puede observar en la Figura 4.9 (a) y (b):

- Para resistividades en el intervalo de $(1 \times 10^8 - 1 \times 10^{12})$ Ωm se observa un comportamiento similar al obtenido al variar la constante dieléctrica, es decir, un crecimiento suave asintótico que tiende a un valor específico, que está por debajo del valor de $U_{th}/V_{th} = 0.6$.
- Para el caso de $\rho_i = 1 \times 10^7$ Ωm se observa un cambio en la forma de U_{th}/V_{th} , en el que la intensidad a bajas frecuencias es mucho mayor que la obtenida para resistividades de mayor tamaño, sin embargo, el crecimiento de la curva tiende a la misma forma que las de las ρ_i de mayor magnitud, llegando asintóticamente a una intensidad menor.

- Para las resistividades de menor intensidad, $1 \times 10^6 \Omega\text{m}$ y $1 \times 10^5 \Omega\text{m}$ se puede observar que se pierde por completo la forma de la curva obtenida para los otros valores de ρ_i , ya que ya no existe un crecimiento en la intensidad suave, si no que se trata de comportamientos constantes en valores de mayor intensidad que los alcanzados por las estructuras con resistividades de mayor magnitud. Este comportamiento es de especial interés, ya que las estructuras MISIM fabricadas con estas condiciones pueden operar de manera eficiente con la frecuencia de la línea doméstica.

De la Figura 4.9 (c) es posible observar que dependiendo de la frecuencia con la que se alimente la estructura MISIM se pueden obtener distintos valores de la proporción U_{th}/V_{th} . Una manera de cuantificar dicha razón es calculando el porcentaje del voltaje total V_{th} que es utilizado a través de la capa activa. Así, la Figura 4.10 representa dicho porcentaje para las frecuencias de 10,000 Hz y de 60 Hz, que es el valor de la frecuencia doméstica. Para el resistividades de ($a \times 10^8 - 1 \times 10^{12}$)

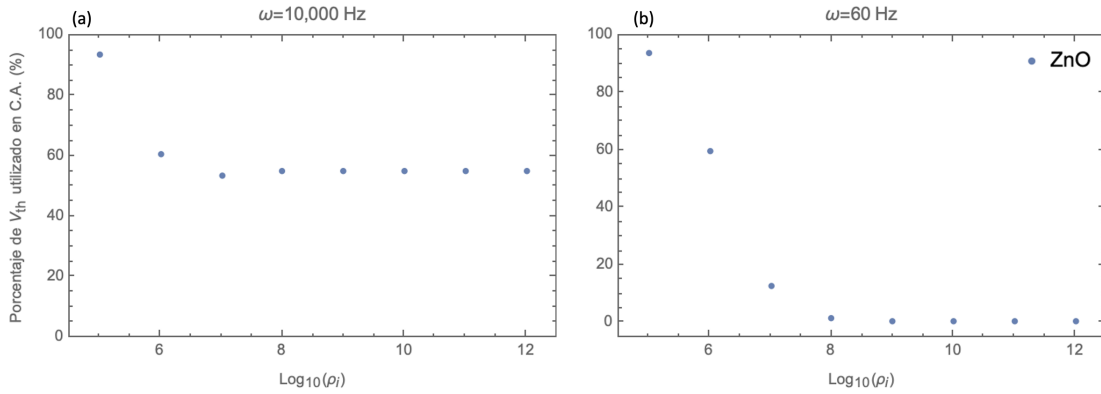


Figura 4.10: Porcentajes del voltaje total suministrado V_{th} que es utilizado a través de la capa activa para frecuencias de alimentación de (a) 10,000 Hz y (b) 60 Hz, al variar la ρ_i del ZnO como aislante.

Ωm , el mayor porcentaje se obtuvo para la mayor frecuencia utilizada, con un promedio de 54.9%. Al utilizar la frecuencia de operación, el porcentaje disminuye aproximadamente 15 %, obteniendo un promedio de porcentaje de 38.7%. Por último, al utilizar la frecuencia de la línea doméstica, se puede ver una disminución drástica en el porcentaje del voltaje total que es utilizado a través de la capa activa, obteniendo un promedio de 0.9 % con una desviación del 0.4 %. Utilizar ZnO como aislante con las resistividades de este grupo garantiza solo un 54.9 % de voltaje total a través de la capa activa solo si se utiliza una frecuencia de 10,000 Hz, lo cuál no es tan eficiente como se desearía, ya que se requeriría amplificar la frecuencia de la línea doméstica 166.6 veces para lograr obtener la frecuencia que brinda el mayor porcentaje obtenido para el resistividades de ($a \times 10^8 - 1 \times 10^{12}$) Ωm . Otro punto que es necesario recalcar es que el máximo porcentaje que se alcanza tiene un valor del 54 %, con lo que se requeriría conectar a la estructura a un voltaje del doble del valor de voltaje necesario para acelerar a los electrones a la energía necesaria para lograr impactos de excitación.

Al utilizar ZnO aislante con $\rho_i = 1 \times 10^7 \Omega\text{m}$ se puede observar que al utilizar 10,000 Hz el valor del porcentaje disminuye respecto al obtenido en el grupo A. Sin embargo, para el caso de la frecuencia de operación y el de la línea doméstica aumenta, teniendo un aumento considerable de porcentaje para 60 Hz. A pesar de tener dicho aumento, se requerirían consideraciones similares a las hechas para el grupo A respecto a la frecuencia y voltaje que se tendrían que utilizar para

tener un comportamiento aceptable de la estructura MISIM fabricada con estas características. Por último, el grupo de estructuras fabricadas con resistividades de la capa aislante de $1 \times 10^6 \Omega\text{m}$ y $1 \times 10^5 \Omega\text{m}$ son las que tienen el desempeño más eficiente: Se obtiene un porcentaje del voltaje total aplicado utilizado a través de la capa activa constante para cualquier frecuencia de excitación, con 60 % para $1 \times 10^6 \Omega\text{m}$ y 93.7 % para $1 \times 10^5 \Omega\text{m}$. Este resultado implica que la estructura tendrá el mismo comportamiento sin importar el valor de frecuencia a la que se conecte, y que el voltaje suministrado a la estructura disminuye, ya que para el caso de $\rho_i = 1 \times 10^5 \Omega\text{m}$ el porcentaje que está a través de la capa activa es casi el 100 %, lo que implica que casi todo el voltaje total suministrado será utilizado para establecer el campo eléctrico que acelera a los electrones que provocan los impactos de excitación con los centros luminiscentes, haciendo que sólo se tenga que tener en cuenta cuál es la energía necesaria para lograr dichos impactos y con base en ello, conectar la estructura a una fuente de voltaje que brinde dicha energía.

ZrO₂ como material de la capa aislante

Los valores de los parámetros utilizados en el cálculo de U_{th}/V_{th} para estructuras MISIM con ZrO₂ como material de la capa aislante se encuentran en la Tabla 6.3. En este caso se utilizaron resistividades de la capa aislante en el intervalo de 1×10^{13} a $1 \times 10^{18} \Omega\text{m}$, de acuerdo con los valores reportados [65]-[66]. La Figura 4.11 muestra el comportamiento de U_{th}/V_{th} para el intervalo de magnitudes de resistividad utilizados. Se puede observar que todas las curvas U_{th}/V_{th} en función de

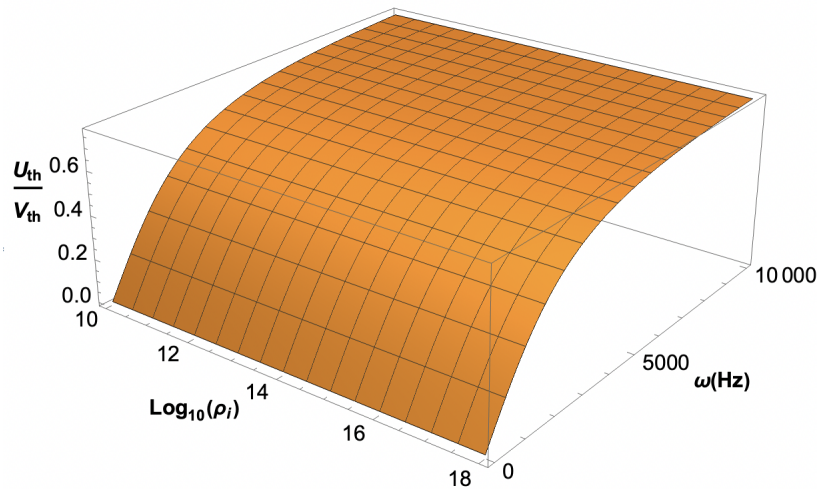


Figura 4.11: Comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de ω y $\log_{10}(\rho_i)$ para una estructura MISIM calculada con ZrO₂ como material aislante.

la frecuencia ω tienen la misma forma: para bajas frecuencias se tiene un incremento considerable a comparación de la zona de altas frecuencias en la que parecen tender asintóticamente a un valor. En este caso, no se observa una dependencia de la intensidad ni de la forma con el cambio en la resistividad del ZrO₂, lo cual permite afirmar que no es de relevancia el valor con el que se fabriquen las estructuras MISIM con ZrO₂ como material de la capa aislante.

Al ser equivalentes todas las estructuras, basta con encontrar el porcentaje del voltaje total V_{th} que es utilizado en la capa activa para un solo valor de resistividad. La Tabla 4.4 representa dichos porcentajes. El porcentaje de mayor tamaño ocurre al utilizar la frecuencia de 10,000 Hz, con un

valor de 79.5 %, el cual disminuye al porcentaje más pequeño que corresponde al de la frecuencia de la línea doméstica, con un valor de 2.0 %. Para el caso de utilizar películas de ZrO_2 es posible afirmar que la estructura MISIM requeriría de la asistencia de un multiplicador de frecuencia para lograr llegar a una frecuencia de operación que garantice que U_{th}/V_{th} tenga valores de mayor tamaño.

$\omega = 10,000 \text{ Hz}$	$\omega = 60 \text{ Hz}$
(%)	(%)
79.5	2.0

Tabla 4.4: Porcentaje del voltaje total suministrado que se utiliza en la capa activa de la estructura MISIM al variar la resistividad de la capa aislante ZrO_2 .

4.4.2. Variación de la resistividad de la capa activa

Esta sección está dedicada a mostrar el comportamiento de la ecuación 4.18 al variar el valor de la resistencia del semiconductor de la capa activa mediante la variación de la resistividad ρ_s . Los valores de los demás parámetros de los que depende U_{th}/V_{th} se encuentran en la Tabla 6.4 en la sección 6 del apéndice. Los valores utilizados para la resistividad³ de la capa semiconductor se encuentran en el intervalo de magnitudes de $(1 \times 10^1 - 1 \times 10^8) \Omega m$ que corresponden a los valores reportados [68]-[82], en el que el valor más popular se encuentra en el orden de $1 \times 10^5 \Omega m$. La

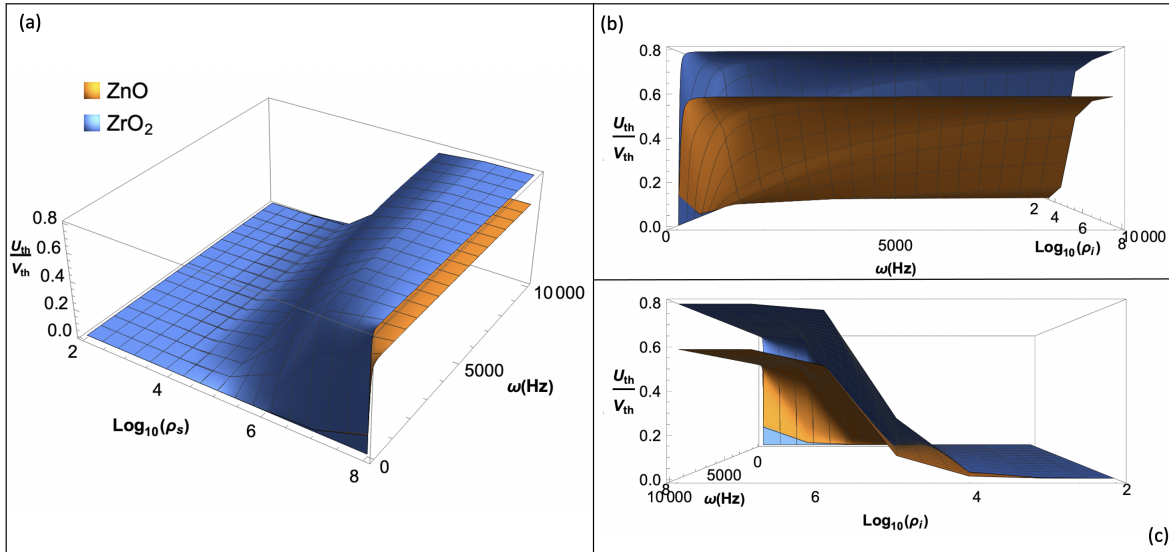


Figura 4.12: Comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de ω y $\log_{10}(\rho_s)$ para una estructura MISIM calculada con ZnO y ZrO_2 como material para las capas aislantes.

Figura 4.12 muestra el comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de la frecuencia ω para cada valor de resistividad de la capa activa utilizado, utilizando ZnO y ZrO_2 como materiales aislantes, desde diferentes ángulos. De la misma manera que ocurrió en la sección 4.4.1, se obtienen tres distintos comportamientos, por lo que se dividirá el conjunto de curvas en 3 grupos:

³Considerando que los valores de resistividad ρ_s son utilizados para películas de espesor y temperatura constante.

- Las curvas que conforman este grupo son las del conjunto de resistividades de capa activa dentro del intervalo $1 \times 10^2 - 1 \times 10^5 \Omega\text{m}$, en las que el comportamiento es lineal y en tres casos tiende a una constante. Se puede observar que para la curva correspondiente a 1×10^5 el comportamiento muestra una pendiente, alcanzando valores menores al 0.1, mientras que las curvas con comportamiento similar al de una constante se encuentran en valores cercanos al 0.0. Los resultados mostrados por este grupo implican que el uso de sus condiciones en la fabricación de estructuras MISIM sería inadecuado, ya que los valores de U_{th}/V_{th} alcanzados son demasiado pequeños como para garantizar que exista emisión por parte de este tipo de estructuras, para ambos materiales aislantes.
- Está compuesto por la curva correspondiente a la resistividad de $1 \times 10^6 \Omega\text{m}$ en la que se tiene un crecimiento suave para todo el intervalo de frecuencia utilizado. A diferencia del primer grupo, esta curva no tiende a un valor fijo en el intervalo de frecuencia utilizada.
- Son las curvas correspondientes a $\rho_s = 1 \times 10^7, 1 \times 10^8 \Omega\text{m}$ en las que para bajas frecuencias se tiene un cambio considerable en comparación de frecuencias mayores a los 2,000 Hz. Estas curvas tienden asintóticamente a un valor entre el 0.5 y 0.6 para ZnO y un valor de 0.8 para el ZrO_2 .

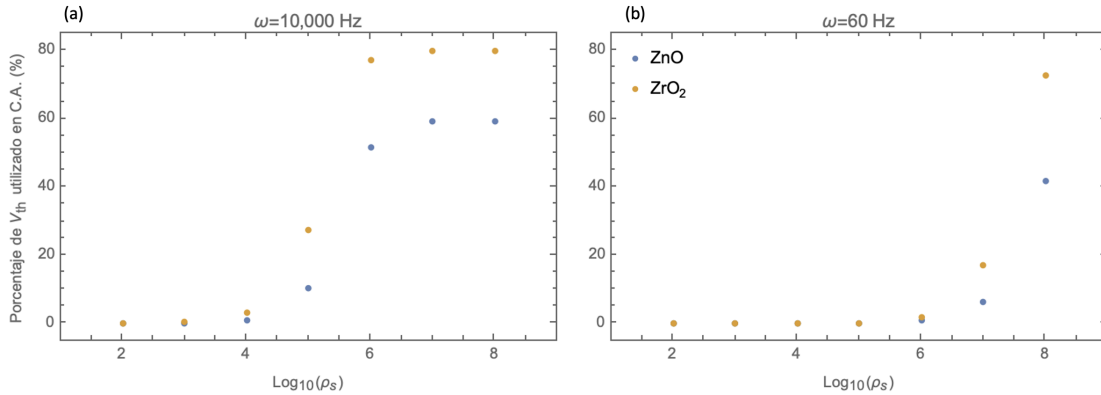


Figura 4.13: Porcentaje del voltaje total suministrado que se utiliza en la capa activa de la estructura MISIM al variar la resistividad de la capa activa, con ZnO y ZrO_2 como aislantes.

Para ambos materiales aislantes se cumple que el uso de resistividades de capa activa de mayor magnitud contribuirá a que aumenta la magnitud de U_{th}/V_{th} . La manera de cuantificar dicha magnitud es traduciéndolo al porcentaje de voltaje total que se suministra que es utilizado a través de la capa activa. La Figura 4.13 muestra el porcentaje del voltaje total que es utilizado a través de la capa activa para las frecuencias de 10,000 y 60 Hz para las estructuras MISIM fabricadas con ZnO y ZrO_2 como material aislante y con distinto valor de ρ_s . Se puede observar que las magnitudes de porcentaje alcanzadas por todas las estructuras del grupo de resistividades entre $1 \times 10^2 - 1 \times 10^5 \Omega\text{m}$, para las frecuencias mostradas se encuentran en valores cercanos al cero. Este hecho quiere decir que la magnitud del voltaje total suministrado a estas estructuras tendría que ser considerablemente grande (ya que solo la pequeña fracción de él es utilizada en la capa activa) para poder establecer un campo de la magnitud necesaria para tener emisión suficiente para considerar un funcionamiento adecuado de la estructura, por lo que se reafirma la premisa hecha previamente, que hace referencia

a que no es adecuado utilizar este tipo de estructuras si lo que se busca es disminuir el voltaje de operación. Al aumentar el valor de la resistividad de la capa activa se observa que el porcentaje que se establece a través de la capa activa aumenta para las frecuencias utilizadas. Se puede notar que al aumentar la frecuencia a la que se conecta esta estructura se obtiene un mayor valor del porcentaje de voltaje total a través de la capa activa, lo que supone que el voltaje de operación de la estructura disminuya. Es de importancia mencionar que se sigue manteniendo el comportamiento encontrado en las variaciones previas en el que el uso de ZrO_2 como aislante aumenta el porcentaje del voltaje total que es utilizado a través de la capa aislante, a comparación del uso de ZnO . Por otra parte, al alimentar a la estructura con voltajes con frecuencia más alta hará posible utilizar resistividades de capa activa de menor magnitud, permitiendo así mayor flexibilidad, tal como se observa en la Figura 4.13 (a). Sin embargo, al utilizar la frecuencia de operación de la línea doméstica, el intervalo de magnitud de la resistividad de la capa activa disminuye, permitiendo tener estructuras que emitan luz al utilizar ρ_s de mayor magnitud, como se observa en la Figura 4.13 (b).

4.5. Variación del espesor

Por último se mostrarán los resultados de la variación del espesor tanto de las películas de las capas aislantes, como de la película semiconductor de la capa activa. El cambio en el espesor tiene consecuencia directa en cambio de la resistencia y de la capacitancia de cada una de las capas que conforman la estructura MISIM, por lo que para cada espesor se esperan obtener distintos comportamientos de la ecuación 4.18. De nuevo, para calcular la capacitancia y la resistencia se utilizará el conjunto de ecuaciones previamente empleadas en las secciones de variación de la constante dieléctrica y de la resistividad, representadas por el conjunto 4.23 y 4.24:

$$C = \epsilon_0 \kappa \frac{a}{d}, \quad (4.23)$$

$$R = \rho \frac{d}{a}, \quad (4.24)$$

en donde κ es la constante dieléctrica del material, a es el área de la película, ρ es la resistividad y d es el espesor de la película. De nuevo se modelarán dos tipos de estructuras MISIM independientes. Ambas estructuras utilizan $ZnS:Mn$ como material fósforo para la capa activa, sin embargo, una de ellas utiliza ZnO y otra utiliza ZrO_2 como material de las capas aislantes. Primero se mostrarán los resultados de variar el espesor de la capa aislante, para ZnO y ZrO_2 , y posteriormente los de variar el espesor de la capa activa, para cada material de la capa aislante.

4.5.1. Variación del espesor de las capas aislantes

En esta sección se muestran el comportamiento de 4.18 al variar el espesor de las capas aislantes, utilizando ZnO y ZrO_2 como materiales aislantes, lo que ocasiona cambios en la capacitancia y en la resistencia de las capas aislantes, C_i y R_i , respectivamente. Para obtener los resultados aquí mostrados se fijaron los parámetros de la capa activa, es decir, tanto C_s como R_s se fijaron como constantes. Dichos parámetros de los que depende U_{th}/V_{th} se encuentran en la Tabla 6.5 en la sección 6 del apéndice. Los valores de espesor de la capa aislante utilizados se encuentran dentro de los espesores experimentales reportados, ya que las propiedades tanto ópticas como eléctricas dependen por completo del espesor de las películas. La Figura 4.14 muestra el comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de la frecuencia ω y del espesor de la capa aislante d_i al utilizar un intervalo de 20-500 nm, para ZnO y ZrO_2 como material de la capa aislante. Al utilizar espesores de menor tamaño y

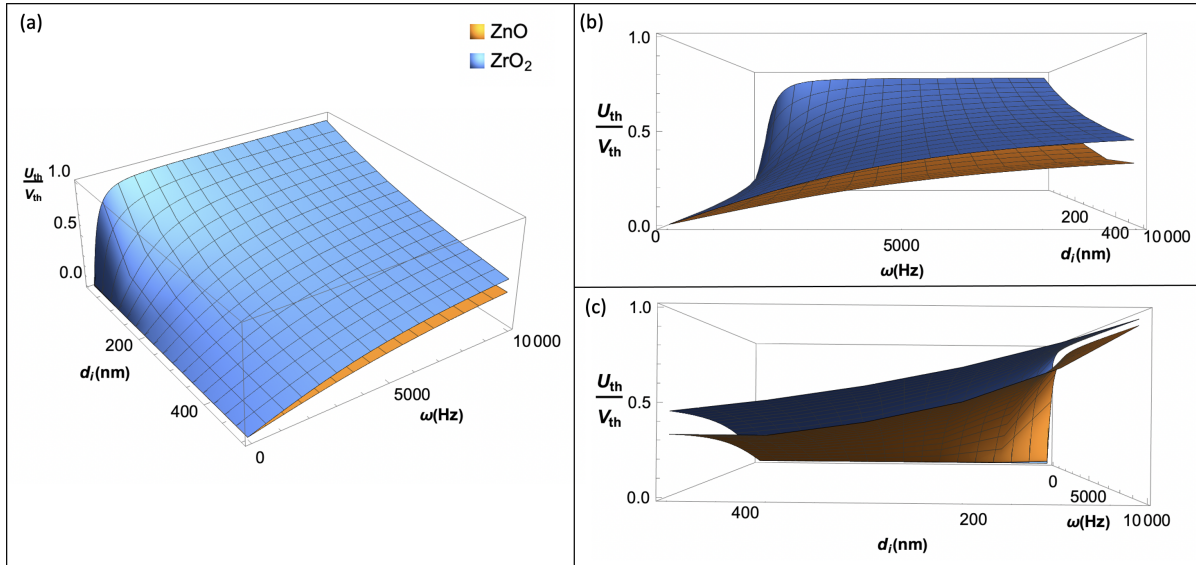


Figura 4.14: Comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de ω y d_i , al utilizar ZnO y ZrO_2 como aislantes.

mayores frecuencias de alimentación se obtienen valores más altos de la proporción U_{th}/V_{th} , para ambos materiales aislantes. Con ayuda de la Figura 4.14 (b) se puede observar el comportamiento de U_{th}/V_{th} como función de ω y se puede notar que el uso de espesores de menor tamaño da como resultado curvas con cambios de pendiente más pronunciados a bajas frecuencias alcanzando valores altos de U_{th}/V_{th} , lo que se traduce directamente como estructuras MISIM que son capaces de operar a frecuencias más bajas y de manera eficiente. El caso contrario ocurre al utilizar espesor de capa aislante de mayor tamaño, ya que los valores máximos de U_{th}/V_{th} que se alcanzan al utilizar $d_i = 500$ nm están por debajo del 0.5 para el ZrO_2 y menores al 0.4 para el ZnO. También se observa que para alcanzar dichos valores máximos es necesario alimentar a la estructura con la mayor frecuencia aquí utilizada, es decir 10,000 Hz.

La Figura 4.15 muestra los porcentajes del voltaje total que son utilizados a través de la capa

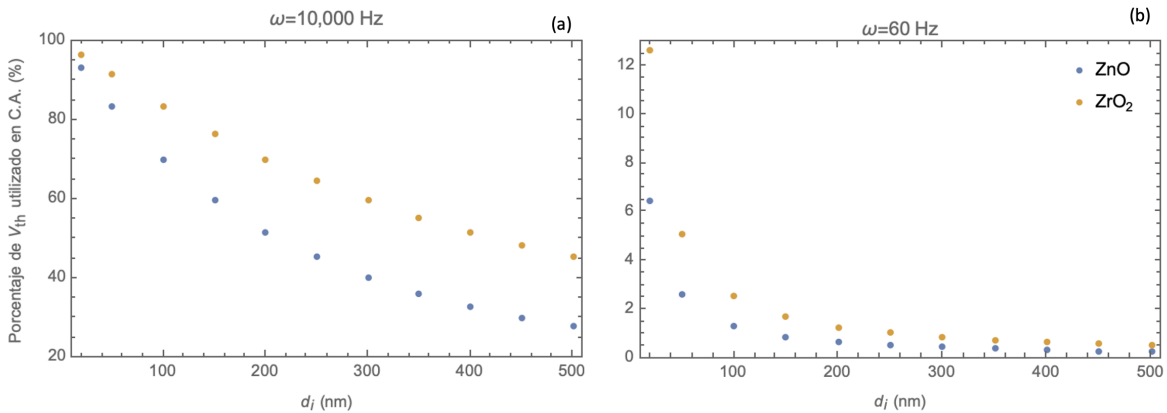


Figura 4.15: Porcentaje del voltaje total suministrado que se utiliza en la capa activa de la estructura MISIM al variar el espesor de la capa aislante, con ZnO y ZrO_2 como aislantes.

activa para establecer el campo que acelera a los electrones que realizan los impactos de excitación con los centros luminiscentes, en frecuencias de (a) 10 000 Hz y (b) 60 Hz. Se puede observar que para el conjunto de espesores utilizado se obtuvieron los mayores porcentajes del voltaje total a través de la capa activa al utilizar la mayor frecuencia de alimentación, así como el menor porcentaje fue obtenido al conectar la estructura MISIM a la línea directa de la alimentación doméstica. Por otra parte, se puede observar que el valor del porcentaje aumenta al disminuir el espesor de la capa aislante, obteniendo los mayores valores para $d_I = 20$ nm, con valores de 93.2% para 10 000 Hz y 6.4% para la frecuencia de la línea doméstica al utilizar ZnO; y 96.5% para 10 000 Hz y 12.6% para la frecuencia de la línea doméstica al utilizar ZrO₂. Así, se recomienda utilizar películas con espesores aislantes con el menor espesor posible, con el fin de incrementar la eficiencia de la estructura, ya que esta característica logra incrementar el porcentaje del voltaje total a través de la capa activa, lo que supone un decremento en el voltaje de alimentación, así como también disminuye la frecuencia de operación.

4.5.2. Variación de los parámetros de la capa activa

En esta sección se muestran los resultados de variar el espesor de la capa activa, de estructuras MISIM que utilizan ZnO y ZrO₂ como material de la capa aislante. La variación del espesor de la capa activa tiene como consecuencia directa cambio en la resistencia y la capacitancia de dicha capa, por lo que los parámetros de las capas aislantes se dejaron fijos para la obtención de los resultados mostrados a continuación. Los valores de los parámetros de las capas aislantes y los valores utilizados para la variación del espesor de la capa semiconductor se encuentran en la Tabla 6.6 del apéndice. Para los cálculos de las estructuras con cada uno de los distintos materiales aislantes se utilizaron espesores de la capa activa en un intervalo entre 20 y 1,000 nm, que corresponde a un intervalo de espesores de las capas de ZnS que se pueden sintetizar con distintas técnicas, dependiendo el grosor y la precisión que se busca en el espesor de la película. Aunque se ha encontrado que el tamaño de la energía de la brecha prohibida entre la banda de valencia y la de conducción depende del espesor de la película de ZnS, el intervalo de espesores aquí utilizado presenta valores de band gap mayores a los 3 eV, lo que garantiza que para cualquiera de los centros luminiscentes utilizados, ya sean iones de manganeso, terbio, europio, o algún elemento de tierras raras, los fotones emitidos no tienen la suficiente energía para excitar los electrones del material huésped ZnS, evitando así la absorción de fotones provenientes de los centros luminiscentes por parte del material huésped [83]-[88].

Es importante recalcar que el siguiente estudio se realizó con la finalidad de conocer cómo cambia la magnitud del voltaje total suministrado que es utilizado a través de la capa activa para establecer el campo eléctrico que hace que las bandas de valencia y de conducción del semiconductor se doblen y se logre generar el tunelamiento de electrones por parte de la interfaz aislante-semiconductor, para después ser acelerados por el mismo campo E_s y lograr alcanzar la energía necesaria para lograr impactos de excitación con los centros luminiscentes.

La Figura 4.16 muestra el comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de la frecuencia de alimentación ω y del espesor de la capa activa d_s , al utilizar ZnO y ZrO₂ como material de las capas aislantes. Se puede observar que el comportamiento de la superficie es creciente respecto a la frecuencia y decreciente respecto a el espesor de la capa activa, en donde se distinguen las siguientes características:

- Al aumentar el espesor de la capa activa, la superficie es más explícita en su alto crecimiento para frecuencias por debajo de los 2,000 Hz para que a partir de una cierta frecuencia marquen una tendencia a un valor constante.
- La intensidad de las curvas es mayor al utilizar espesores más gruesos de la película de la capa activa.

A continuación, se comparan los resultados del voltaje total suministrado que es utilizado a través de

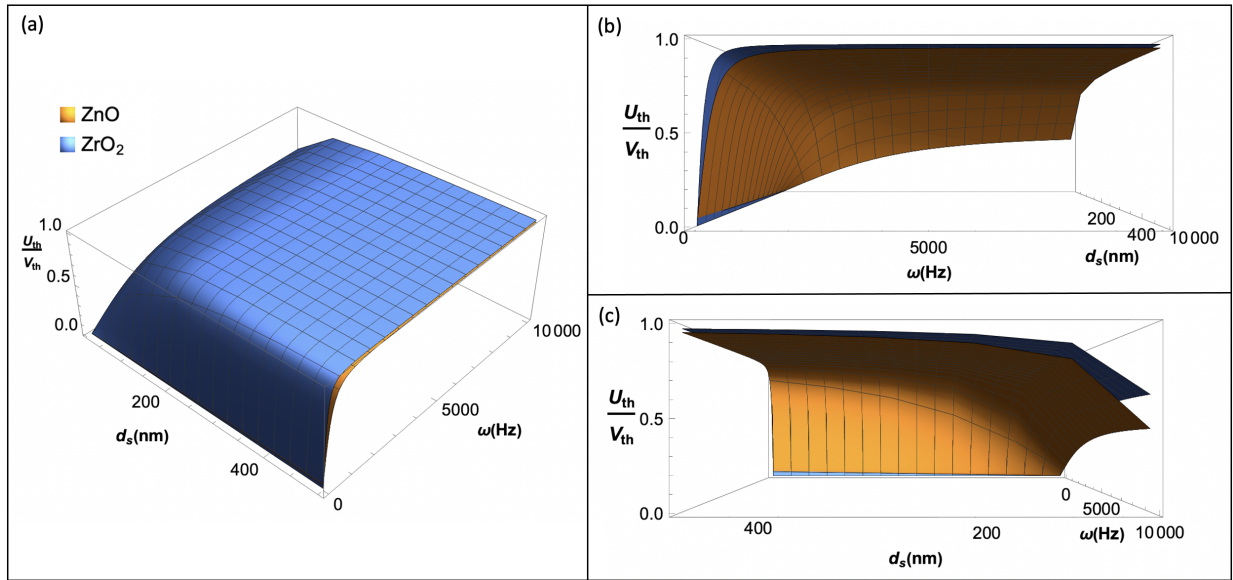


Figura 4.16: Comportamiento de U_{th}/V_{th} en función de ω y d_s , al utilizar ZnO y ZrO_2 como aislantes.

la capa activa para las tres frecuencias que se han venido analizando hasta el momento. En la Figura 4.17 se aprecia que el porcentaje del valor del voltaje total que se administra a la estructura que es utilizado a través de la capa activa aumenta con el espesor de dicha capa, para las tres frecuencias mostradas. Este resultado tiene como consecuencia que el voltaje de operación de la estructura sea menor al utilizar espesores mayores de la capa aislante. Los mayores porcentajes se obtienen cuando se alimenta la estructura con la frecuencia de 10,000 Hz, teniendo un valor de 95.9 % para el uso de ZnO y 97.6 % al utilizar ZrO_2 , para el mayor de los espesores aquí calculados, correspondiente a 500 nm. Por otra parte, al alimentar a la estructura con las condiciones de la línea doméstica, los mayores porcentajes obtenidos corresponden a 15.6 % para el ZnO y 30.3 % para el ZrO_2 , lo que supone un mayor consumo de energía al utilizar dicha frecuencia. Las prestaciones que brinda el uso de capas activas de ZrO_2 de mayor espesor es que se disminuyen tanto las frecuencias, como los voltajes de operación, permitiendo el uso de técnicas de depósito de la película menos costosas y con menores requerimientos técnicos y tecnológicos, ya que no se requieren depositar películas delgadas de espesor pequeño de dicho material. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede apreciar que el arreglo de materiales del que están conformadas ambas estructuras MISIM que utilizan ZnO y ZrO_2 como aislantes hace que al aumentar el espesor de la capa activa o fósfora se garantice que la estructura operará de manera más eficiente ya que aumenta la razón U_{th}/V_{th} y disminuyen las frecuencias de operación. Sin embargo, estos resultados parecen contradecirse con los obtenidos para el modelo del campo eléctrico a través de la capa semiconductor, mostrado en la sección ??, en el que se encontró que a mayor espesor de la capa activa, el campo eléctrico que se establece a través

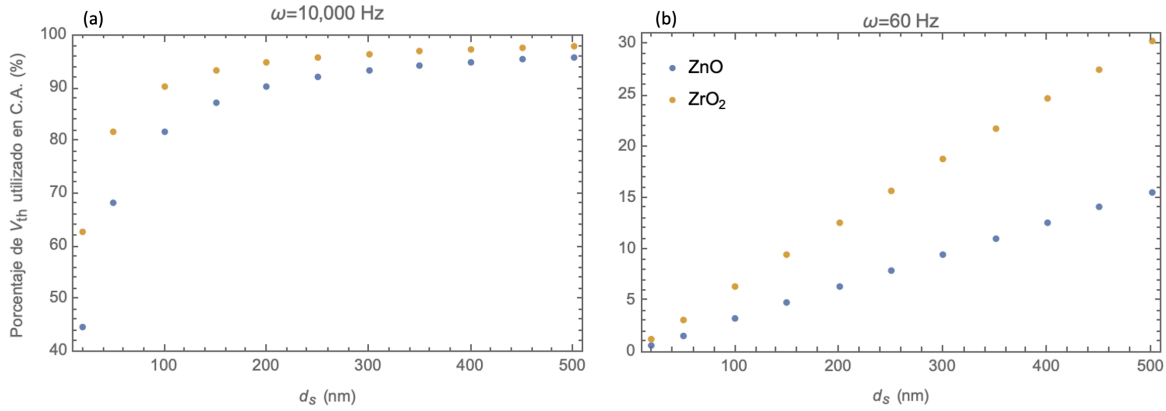


Figura 4.17: Porcentaje del voltaje total suministrado que se utiliza en la capa activa de la estructura MISIM al variar el espesor de la capa activa, con ZnO y ZrO₂ como aislantes.

de ella es menor. La diferencia entre resultados yace en que se trata de modelos independientes en el que uno sirve para conocer la proporción del voltaje total suministrado es utilizado para establecer el campo a través de la capa activa, es decir, se refiere a la eficiencia de la estructura, mientras que el otro se refiere de la magnitud del campo que se puede alcanzar en la capa activa. Así, los resultados indican que el uso de espesores de capa activa de mayor magnitud hará que la estructura se comporte más eficientemente, sin embargo, de acuerdo con los resultados del modelo de E_s , el campo eléctrico que se establezca disminuirá su magnitud si el espesor aumenta. Por lo que se recomienda utilizar capas activas de espesores intermedios del intervalo total de espesores de capa activa utilizados (~ 300 nm) para garantizar que la estructura pueda operar de manera eficiente. Por otra parte el uso de espesores de tamaños intermedios de los que se utilizaron para realizar los modelos garantiza que el campo tenga la suficiente magnitud considerando que el fenómeno de inyección de portadores de carga proviene de la interfaz aislante-semiconductor y tanto la cantidad como la energía que logran alcanzar dichos portadores depende de la magnitud del campo eléctrico utilizado. De esta manera se tomarán en consideración los resultados obtenidos con el modelo de E_s haciendo que el espesor de dicha capa no afecte la magnitud del campo que se establece a través de ella. De esta manera se puede garantizar que las estructuras MISIM, tanto con ZnO como con ZrO₂ como materiales de la capa aislante, tengan un funcionamiento eficiente y que la energía que se requiera para inyectar y acelerar los portadores de carga dentro del material fósforo no sea exageradamente alta.

4.6. Uso de valores que maximizan U_{th}/V_{th}

En esta sección se muestran las curvas de U_{th}/V_{th} utilizando los valores de cada parámetro del que depende la ecuación 4.18 que maximizan la intensidad de U_{th}/V_{th} y minimizan la frecuencia de operación para estructuras MISIM que utilizan ZnO y ZrO₂ como materiales de las capas aislantes. Los valores de cada parámetro utilizado se encuentran en la Tabla 4.5⁴, los cuales se fundamentan en los resultados de la variación de la constante dieléctrica, la resistividad y el espesor tanto de las capas aislantes como de la capa activa que fueron mostrados previamente.

⁴Para el espesor de la capa activa se utiliza un espesor de 300 nm, ya que así se garantiza que la estructura trabaje eficientemente y que el campo eléctrico que se establece a través de la capa activa no se vea disminuido debido al uso de espesores gruesos, como los utilizados en el grupo (c) (500-1000) nm.

Tipo de capa	Material	Constante dieléctrica	Resistividad (Ωm)	Espesor (nm)
Activa	ZnS	8.9	1×10^8	300
Aislante	ZnO	9.5	1×10^5	20
Aislante	ZrO ₂	22.0	1×10^{15}	20

Tabla 4.5: Valores de cada parámetro utilizados para maximizar la intensidad de U_{th}/V_{th} y minimizar la frecuencia de operación de estructuras MISIM que utilizan ZnS como material huésped de la capa activa y ZnO o ZrO₂ como material de las capas aislantes. Se considera únicamente al material huésped semiconductor del material fósforo para representar a la capa activa, ya que las propiedades eléctricas del fósforo emisor son heredadas del material huésped.

Los resultados de utilizar los valores mostrados en la Tabla 4.5 son mostrados en la Figura 4.18, para cada uno de los materiales aislantes. Es posible apreciar que para ambos materiales aislantes se obtienen comportamientos de U_{th}/V_{th} constantes por encima del 0.99, lo que implica que al menos el 99% del voltaje total que es aplicado a través de la estructura es utilizado en la capa activa para establecer el campo eléctrico que acelera los electrones y provoca los impactos de excitación. Al utilizar los valores de cada parámetro mostrado en la tabla 4.5 se obtienen comportamientos constantes, lo que implica que estas estructuras no tengan dependencia con la frecuencia del voltaje de corriente alterna aplicado y por lo tanto puedan operar a bajas frecuencias, sin la necesidad de utilizar electrónica de asistencia como multiplicadores de frecuencia.

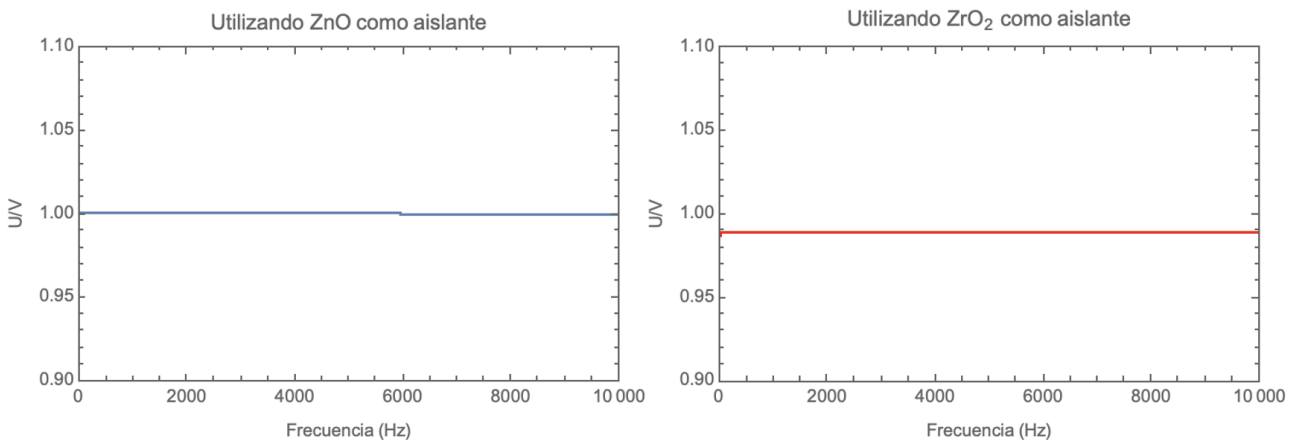


Figura 4.18: Resultados del uso de los valores de cada parámetro del que depende la ecuación 4.18 que maximizan la intensidad de U_{th}/V_{th} , al utilizar ZnO y ZrO₂ como materiales de las aislantes.

Sin embargo, es necesario indagar en las técnicas de síntesis de películas delgadas con las que se puede obtener los valores de los parámetros de constante dieléctrica, resistividad y espesor de cada uno de los materiales modelados, considerando accesibilidad, facilidad y costo tanto económico como energético. De acuerdo con los resultados reportados, las técnicas con las que se pueden obtener películas delgadas con las condiciones mostradas por la tabla 4.5 para cada material son:

- ZnS:** Técnicas de depósito en fase de vapor (PVD por Physical Vapor Deposition), procesos de liberación de sustancias iónicas con los precursores en otra solución que provoca la condensación del ZnS sobre los sustratos, técnica de depósito por sol-gel asistido por dip-coating, depósito por baño químico (CBD por Chemical Bath Deposition) [68], [82], [89]-[93].
- ZnO:** Sputtering de alto vacío, Magnetron Sputtering, RF Magnetron Sputtering, técnicas de sol gel (se obtienen las propiedades eléctricas, el espeso menor a 300 nm no es garantizado) , depósito en vacío por arco catódico filtrado pulsado (PFCVAD por Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition), rocío pirolítico (es posible obtener las propiedades eléctricas, sin embargo espesores menores a 300 nm no son garantizados) [58], [61], [63] [64], [74], [76],[77].
- ZrO₂:** Técnica de depósito de Sputtering , Magnetron Sputtering con recocido, rocío pirolítico químico, técnica de depósito por sol-gel asistido por dip-coating, CBD, [78], [79], [94]-[96].

Como se puede apreciar, las técnicas utilizadas para la fabricación de la película de ZnS son más flexibles y económicas ya que la mayoría no requiere del establecimiento de un alto vacío. Técnicas como sol-gel y el rocío pirolítico permiten depósitos de mayor cantidad de material y son relativamente económicas. Con todas las técnicas mostradas para la elaboración de películas de ZnS es posible conseguir las condiciones de cada parámetro eléctrico y de espesor mostrado en la Tabla 4.5. Por otra parte, las técnicas con las que se depositan las películas delgadas de las capas aislantes ZnO y ZrO₂ requieren más energía debido al uso de bombas de alto vacío como las utilizadas en sputtering, altos voltajes para la atomización de los materiales precursores, cuidado en la preparación y montajes del sustrato y los precursores para evitar contaminación y además no se garantiza que con todas se puedan alcanzar espesores tan pequeños como del orden de 20 nm. Los resultados representados por la Figura 4.18 corresponden a estructuras que utilizan los valores que maximizan U_{th}/V_{th} y eliminan la dependencia con la frecuencia de operación, por lo que pueden considerarse como “estructuras MISIM perfectas” para cada material aislante utilizado. Sin embargo, como ya se mencionó, pueden existir limitaciones en las técnicas de síntesis, sobre todo para lograr los espesores de menor tamaño. Por esta razón se propone el concepto de *estructura ideal* que corresponde a estructuras que pueden operar en condiciones de parámetros de κ , ρ y d más flexibles que las utilizadas por las estructuras perfectas, sobre lo cual se discutirá a continuación.

4.7. Estructura MISIM ideal

Para los fines de este estudio se definirá a la *estructura MISIM ideal* como aquella estructura que tenga una razón $U_{th}/V_{th} \geq 0.6$ para la frecuencia de 60 Hz, ya que con dichas condiciones se garantiza que más de la mitad de la energía de alimentación de la estructura está siendo utilizada a través de la capa activa, aumentando así la probabilidad de tener impactos de excitación. Así, basados en los resultados de la variación de cada uno de los parámetros κ , ρ y d tanto para capas aislantes como para capa activa, se identificaron las dependencias de U_{th}/V_{th} de mayor importancia, para poder establecer intervalos de cada parámetro con los que es posible obtener una estructura ideal, para cada material aislante.

4.7.1. ZrO₂ como material aislante

De acuerdo con los resultados de utilizar ZrO₂ como material aislante se encontró que tanto la magnitud como la forma de U_{th}/V_{th} dependen con mayor importancia del espesor de las capas aislantes d_i , la constante dieléctrica de las capas aislantes κ_i y de la resistividad de la capa activa

ρ_s . Los resultados previos muestran que el comportamiento de la estructura MISIM al utilizar ZrO_2 como aislante tienen dependencias despreciables con los parámetros de la constante dieléctrica de las capas aislantes κ_s , la resistividad de las capas aislantes ρ_i y el espesor de la capa activa d_s ⁵, por lo que el intervalo de valores que pueden tomar es el correspondiente a los utilizados en la variación de cada uno de ellos, y por lo tanto, es flexible. La Figura 4.19 muestra los comportamientos de U_{th}/V_{th} de estructura ideal en un rango de frecuencias bajas de [0-100] Hz para un intervalo de espesores de capas aislantes de entre 20 y 400 nm, calculados con los valores de los parámetros mostrados en la tabla contenida en la figura. Es posible apreciar que al utilizar espesores de menor tamaño se obtienen estructuras MISIM de mayor valor de U_{th}/V_{th} , y al ir incrementando el espesor de capa aislante se va disminuyendo la razón U_{th}/V_{th} hasta el correspondiente a 300 nm que es el espesor de mayor tamaño que cumple con el criterio de estructura ideal.

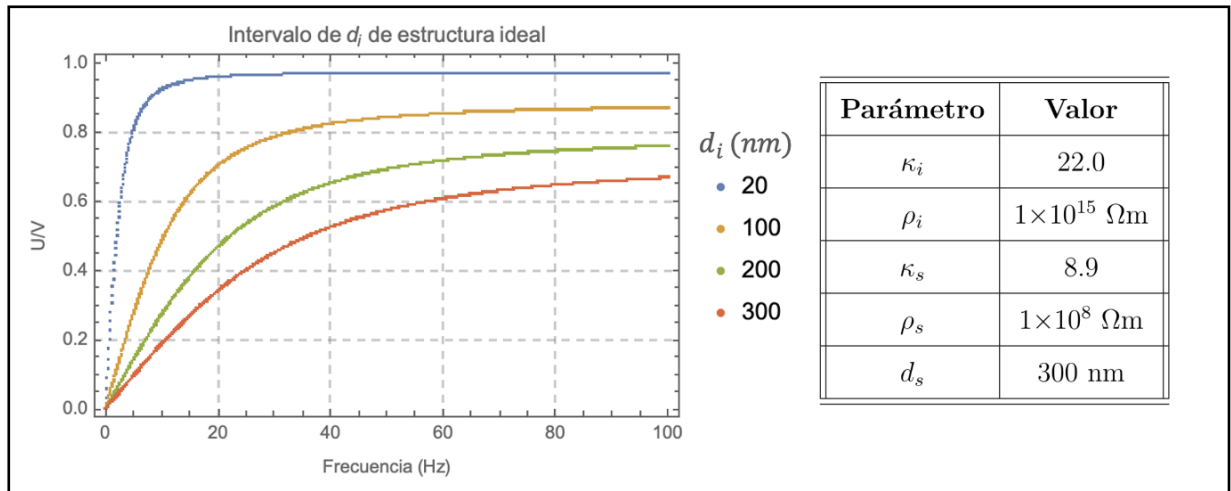


Figura 4.19: Intervalo de espesores de capas aislantes de ZrO_2 para estructuras MISIM ideales. La tabla muestra el valor utilizado para cada parámetro.

Posteriormente se calcularon estructuras con distintos valores de constante dieléctrica de las capas aislantes, basados en el resultado que a mayor κ_i se obtienen mayores razones U_{th}/V_{th} y menores frecuencias de operación, representados por la Figura 4.20, con su respectiva tabla de valores de cada parámetro utilizados para dichos cálculos. En este caso se utilizó un espesor de las capas activas de 100 nm, ya que se considera es el valor intermedio entre el intervalo de espesores previamente encontrado y por sencillez en la técnica de depósito. Para dichas condiciones se encontró que el intervalo de constante dieléctrica del aislante con el que se pueden obtener estructuras ideales es de [22.0-10.0], teniendo estructuras más eficientes al utilizar κ_i de las películas de ZrO_2 de mayor valor. Dicho intervalo de constantes dieléctricas puede disminuir descartando los valores más pequeños (a partir del 10.0) si se utilizan espesores de las capas aislantes de mayor tamaño, ya que como previamente se mostró, al aumentar dicho espesor, la eficiencia de la estructura disminuye, lo cual tiene un impacto directo en la magnitud de las curvas de U_{th}/V_{th} calculadas para distintas κ_i . El último parámetro que tiene gran influencia en el comportamiento ideal de la estructura MISIM al utilizar ZrO_2 como aislante es la resistividad de la capa activa, ya que dependiendo de la magnitud utilizada se pueden obtener distintos tipos de comportamientos. Se eligió realizar los cálculos con

⁵Los resultados muestran que tanto la razón U_{th}/V_{th} como la frecuencia de operación aumentan al aumentar el espesor de la capa activa, lo cual permite utilizar capas activas en el orden de 300 nm que es el espesor más comúnmente utilizado para dicha capa y se tomará como constante a partir de este punto.

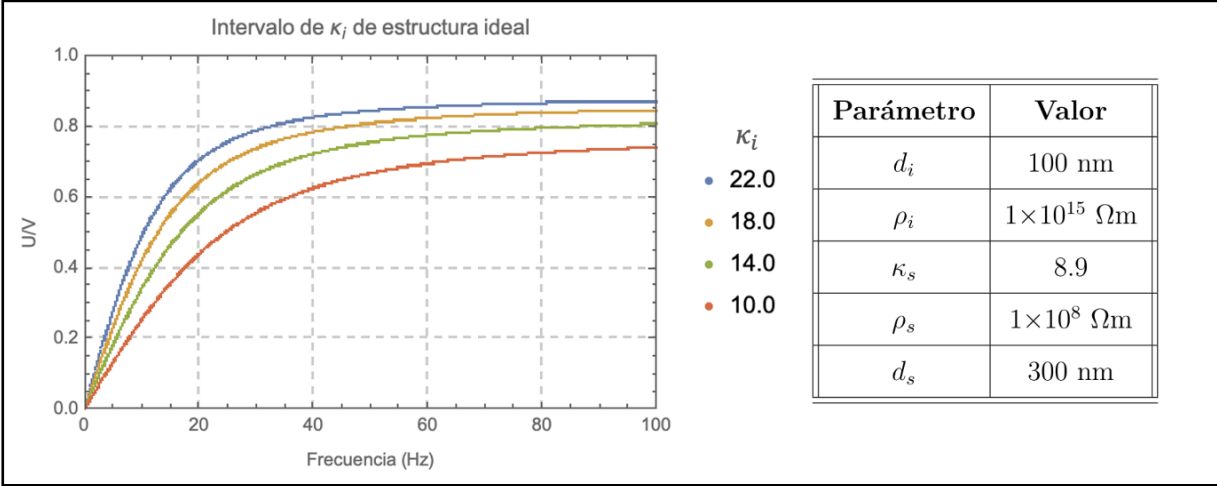


Figura 4.20: Intervalo de constantes dieléctricas de capas aislantes de ZrO_2 para estructuras MISIM ideales.

los ordenes de magnitud de las resistividades de capa activa de mayor tamaño reportadas que son 1×10^8 , 1×10^7 y $1 \times 10^6 \Omega\text{m}$. La Figura 4.21 muestra la tabla con los valores utilizados para dichos cálculos así como las curvas U_{th}/V_{th} para los tres distintos espesores de capas aislantes previamente calculados, con el objetivo de identificar como afecta el cambio de ambos parámetros para obtener el comportamiento de estructura ideal. Se puede observar que al utilizar el espesor de capas aislantes de menor tamaño se pueden utilizar las dos resistividades de capa activa de mayor magnitud. Al incrementar el espesor de las capas aislantes a 200 nm el intervalo de ρ_s que se puede utilizar se limita al uso de un solo orden de magnitud de $1 \times 10^8 \Omega\text{m}$. Al utilizar el espesor de capa aislante más grande la única curva que se acerca al criterio de estructura ideal es la de la resistividad de mayor tamaño. Así, solo se puede tener mayor flexibilidad en el intervalo de magnitudes de resistividades de capa activa cuando se utilizan espesores de capas aislantes de menor magnitud. Si se utilizan d_i por arriba de los 100 nm es necesario el uso de ρ_s de mayor magnitud correspondiente a $1 \times 10^8 \Omega\text{m}$.

Material	Parámetro	Intervalo de valores
ZrO_2	κ_i	10.0 - 22.0
	ρ_i	$[1 \times 10^5 - 1 \times 10^5] \Omega\text{m}$
	d_i	[20 - 200] nm
ZnS	κ_s	8.1 - 8.9
	ρ_s	$[1 \times 10^7 - \mathbf{1 \times 10^8}] \Omega\text{m}$
	d_i	[100 - 500] nm

Tabla 4.6: Intervalo de valores que puede tomar cada parámetro para obtener una estructura MISIM ideal al utilizar ZrO_2 como material aislante.

La tabla 4.6 engloba los intervalos que puede tomar cada parámetro para obtener una estructura MISIM ideal de acuerdo con el criterio establecido cuando se utiliza ZrO_2 , en el que los valores

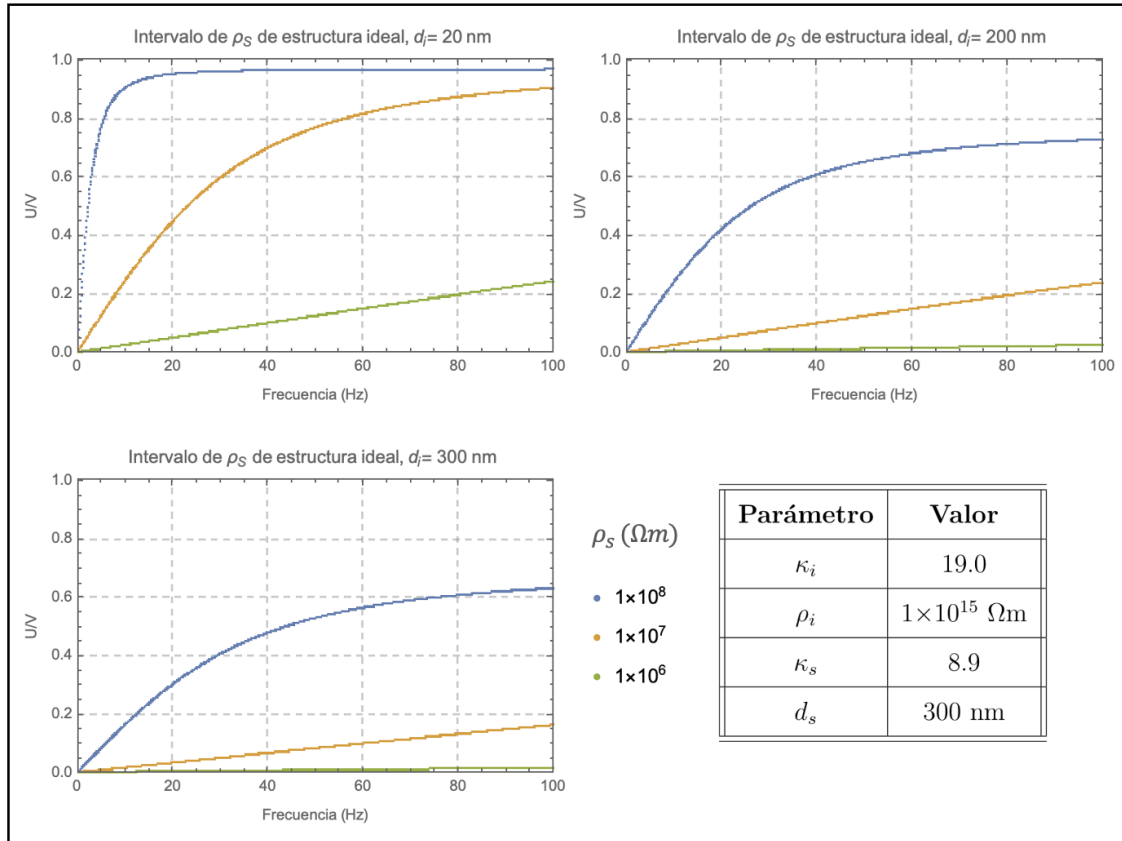


Figura 4.21: Intervalo de resistividades de la capa activa, para distintos espesores de capas aislantes de las estructuras MISIM ideales, utilizando ZrO_2 como aislante.

resaltados en negritas son los que hacen que la estructura sea más eficiente. De acuerdo con dicha tabla, se muestra que es posible fabricar estructuras MISIM ideales con ZrO_2 como aislante utilizando técnicas de síntesis más económicas como lo es el rocío pirolítico, ya que esta presenta ventajas sobre otras técnicas ya que no requiere de alto vacío y es posible depositar películas delgadas de áreas mucho mayores a las obtenidas con técnicas que involucran el uso de cámaras de vacío, lo cual involucra una disminución en costos energéticos y por lo tanto económicos considerables. Dicha técnica puede ser utilizada para obtener espesores cercanos a 100 nm y el control sobre los valores requeridos para las variables de constante dieléctrica de las capas aislantes, así como la resistividad de la capa activa pueden obtenerse mediante el uso adecuado de las concentraciones de los materiales precursores de la síntesis.

4.7.2. ZnO como material aislante

Para encontrar los intervalos de los valores que pueden tomar los parámetros que determinan que la estructura MISIM con ZnO como aislante tenga un comportamiento de estructura ideal se identificaron los parámetros que son determinantes en el comportamiento de las curvas U_{th}/V_{th} . Conforme con los resultados obtenidos en la variación de cada parámetro se encontró que los de mayor importancia son el espesor y la resistividad de las capas aislantes, d_i y ρ_i respectivamente, así como la resistividad de la capa activa ρ_s . La influencia de los demás parámetros, constante dieléctrica de capas aislantes κ_i , constante dieléctrica de capa activa κ_s y espesor de capa activa d_s

tienen influencia despreciable en el comportamiento de estructura ideal, por lo que se utilizarán los valores más populares reportados para los modelos de estructura ideal con ZnO como aislante.

La Figura 4.22 muestra las curvas U_{th}/V_{th} para un intervalo de espesores de capa aislante de 20-400 nm con los respectivos valores de cada parámetro mostrados en la tabla correspondiente. En este caso se obtuvieron curvas constantes para el intervalo de bajas frecuencias de [0-100] Hz para todos los espesores utilizados, lo cual significa que el comportamiento de la estructura ya no depende de la frecuencia y se puede operar de igual manera en todo el intervalo de frecuencia aquí mostrado. Por otra parte, es de importancia notar que los cálculos para todos los espesores utilizados se encuentran por encima del 0.99, lo cual significa que mas del 99% del voltaje total aplicado a la estructura está siendo utilizado para establecer el campo eléctrico a través de la capa activa. Esto se traduce como un menor consumo energético al utilizar estructuras con ZnO que con el uso de ZrO_2 como aislante, ya que al utilizar ZrO_2 algunas estructuras se encuentran muy cercanas al criterio de estructura ideal, es decir, U_{th}/V_{th} se encuentra muy cercano al 0.6, que significa que se requieren mayores voltajes de alimentación para poder establecer campos a través de la capa activa de la misma magnitud que los que se pueden establecer con ZnO.

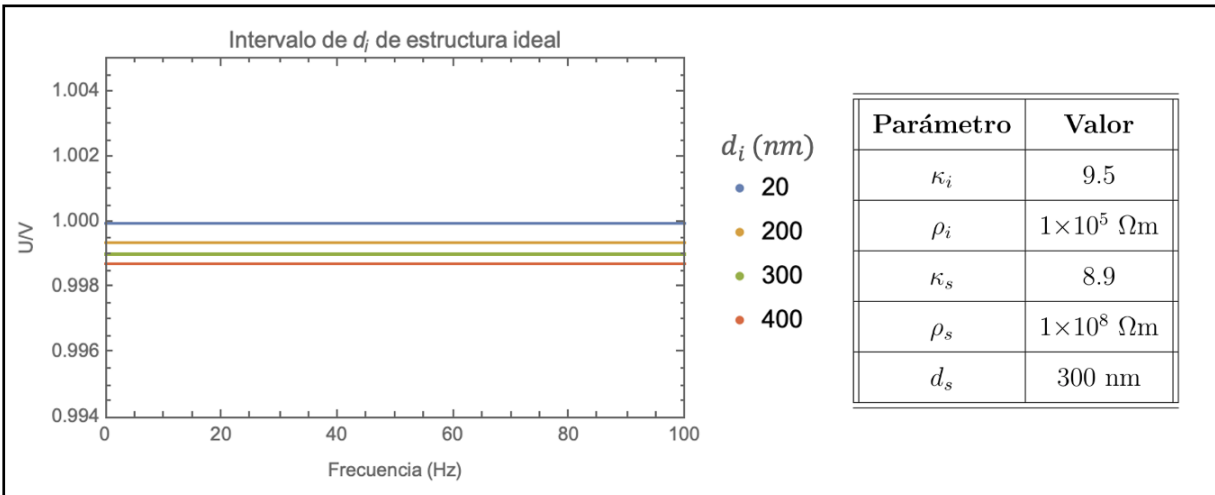


Figura 4.22: Intervalo de espesores de capas aislantes de ZnO para estructuras MISIM ideales.

La Figura 4.23 muestra las curvas de U_{th}/V_{th} para el intervalo de magnitudes de resistividades de películas aislantes utilizado para conocer las características de estructura ideal de entre $[1 \times 10^5 - 1 \times 10^9] \Omega m$. Tal como se obtuvo previamente, al utilizar resistividades del aislante de mayor magnitud disminuye la intensidad de las curvas. La resistividad de mayor magnitud utilizada ya no cumple con el criterio de estructura ideal, así como también se pierde el comportamiento constante obtenido para resistividades de menor magnitud. Por otra parte, con el intervalo de resistividades de entre $[1 \times 10^5 - 1 \times 10^7]$ es el conjunto que hasta este punto cumple con el criterio de estructura ideal ⁶.

Por último, la Figura 4.24 muestra las curvas calculadas para diferentes valores de resistividad de la capa activa ρ_s para cada valor de magnitud de resistividad del aislante ρ_i dentro del intervalo establecido previamente. Se puede observar que al utilizar mayor ρ_s y menor ρ_i se obtienen las estructuras de mayor eficiencia, alcanzando valores de U_{th}/V_{th} muy cercanos al 1. Sin embargo, para

⁶El valor de $\rho_i = 1 \times 10^8 \Omega m$ no se incluye en el intervalo ya que puede poner más restricciones en los demás parámetros de los que depende U_{th}/V_{th} .

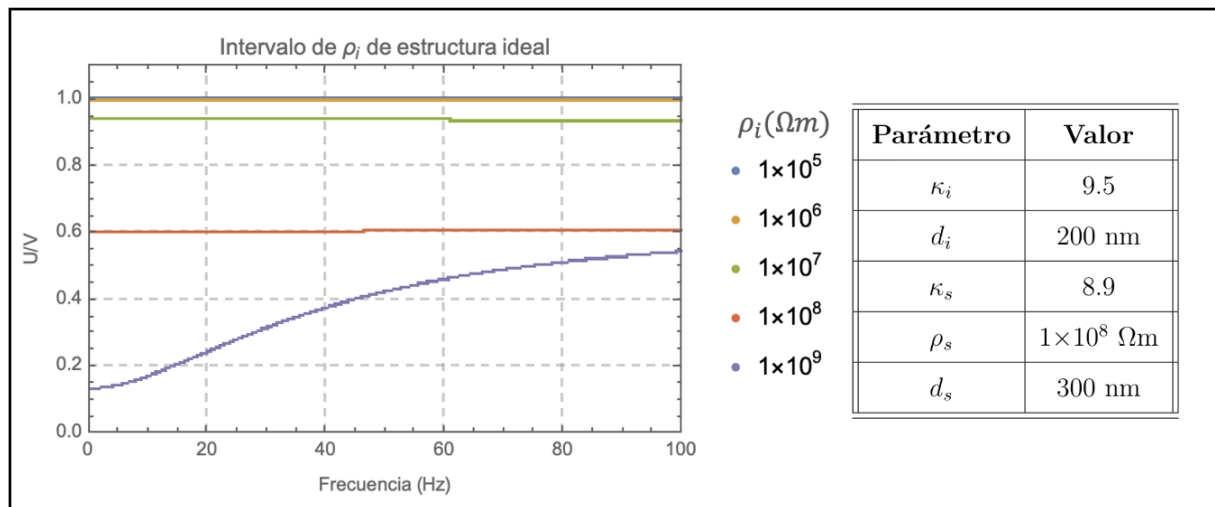


Figura 4.23: Intervalo de resistividades de capas aislantes de ZnO para estructuras MISIM ideales.

el uso de la $\rho_i = 1 \times 10^7 \Omega\text{m}$ la estructura disminuye su eficiencia haciendo que sólo el uso de ρ_s de magnitud 1×10^7 y $1 \times 10^8 \Omega\text{m}$ cumplan con el criterio de estructura ideal.

La tabla 4.7 muestra el intervalo de valores que puede tomar cada parámetro de constante dieléctrica, resistividad y espesor para fabricar una estructura ACTFEL tipo MISIM utilizando ZnO como material aislante que opere de manera eficiente a frecuencias bajas, en donde los valores sobresaltados corresponden a aquellos con los que se incrementa la eficiencia de la estructura. La ventaja del uso de ZnO como aislante yace en el intervalo de espesores de dicha capa, ya que se tiene un amplio rango de valores de espesor con los que se puede fabricar su película delgada y el comportamiento eficiente de la estructura no se va a ver afectado considerablemente con el espesor elegido para dichas películas. Esto da mayor tolerancia con la técnica de síntesis, ya que espesores mayores a 100 nm son sencillamente alcanzables con técnicas económicas como rocío pirolítico, sobre lo que ya se discutió previamente.

Material	Parámetro	Intervalo de valores
ZnO	κ_i	7.5 - 9.5
	ρ_i	$[1 \times 10^5 - 1 \times 10^7] \Omega\text{m}$
	d_i	$[20 - 400] \text{nm}$
ZnS	κ_s	8.1 - 8.9
	ρ_s	$[1 \times 10^7 - 1 \times 10^8] \Omega\text{m}$
	d_i	$[100 - 500] \text{nm}$

Tabla 4.7: Intervalo de valores que puede tomar cada parámetro para obtener una estructura MISIM ideal al utilizar ZnO como material aislante.

Así, los parámetros sobre los que hay que ser más cuidadoso son las resistividades tanto de capas aislantes como de activa, sin embargo, el modelo da como resultado que el uso de ZnO como aislante va a producir estructuras MISIM de mayor eficiencia, comportamiento independiente de la

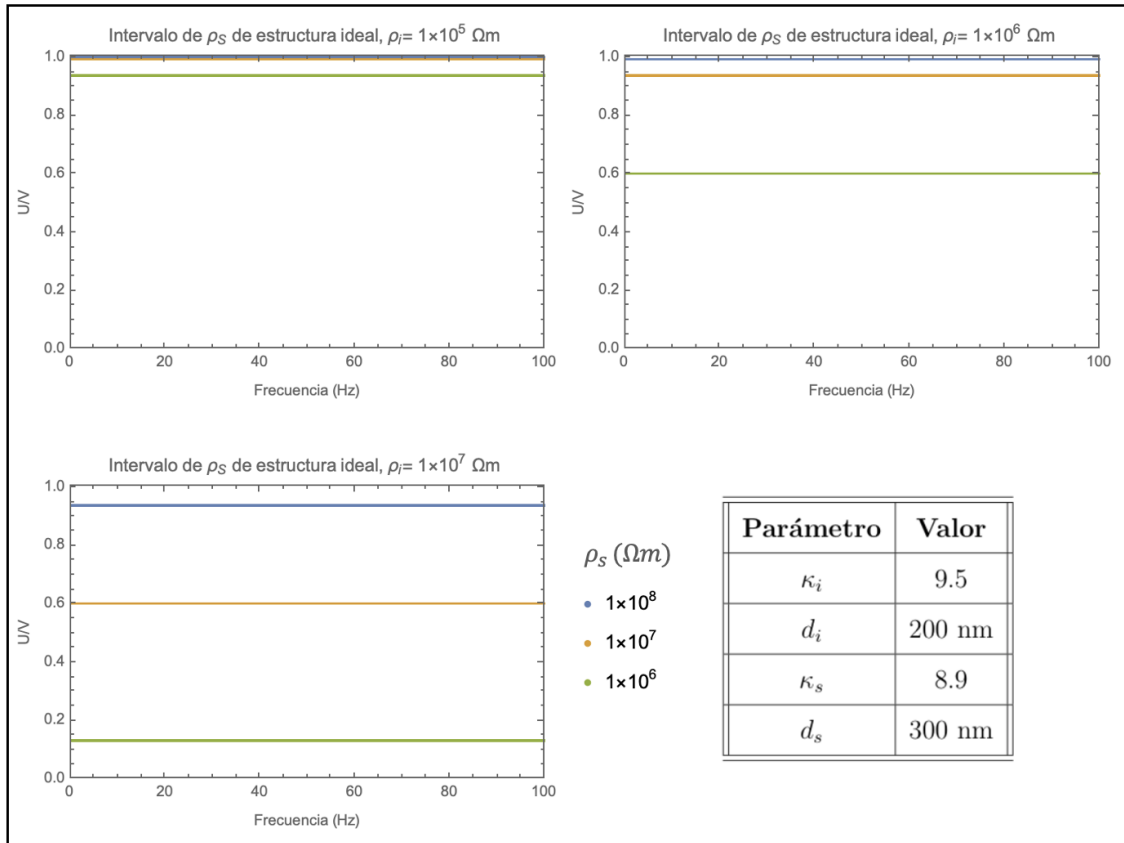


Figura 4.24: Intervalo de resistividades de la capa activa, para distintos espesores de capas aislantes de las estructuras MISIM ideales, utilizando ZnO como aislante.

frecuencia del voltaje de corriente alterna aplicado y por lo tanto, un funcionamiento eficiente en frecuencias bajas. Los intervalos de cada parámetro obtenidos para este material aislante permiten ser tolerantes con los valores necesarios lo que se traduce como amplia flexibilidad en las técnicas de síntesis, comparado con los resultados obtenidos para el ZrO_2 como aislante.

Conclusiones

Los modelos aquí estudiados permitieron conocer los valores de los parámetros correspondientes a los materiales constituyentes de la estructura MISIM que hacen que (1) el campo eléctrico a través de la capa activa $|\vec{E}_s|$ y (2) el cociente entre el voltaje a través de la capa activa U_{th} y el voltaje de alimentación V_{th} sean mayores; al utilizar ZnO y ZrO_2 como material de las capas aislantes y ZnS como huésped semiconductor de la capa activa.

El modelo de $|\vec{E}_s|$ permitió conocer los valores de los parámetros de constante dieléctrica y de espesor requeridos para hacer que su valor sea el más alto permitido por la estructura. Se encontró que se requiere que las capas aislantes, ya sea de ZnO o de ZrO_2 , tengan el mayor valor de constante dieléctrica y el huésped semiconductor utilice el menor valor de la constante dieléctrica, debido a que se requiere la menor oposición por parte del material al establecimiento de un campo interno para acelerar los electrones que hacen los impactos de excitación. Se encontró que el uso de menor espesor tanto para capas aislantes como para capa activa hace que la magnitud del campo a través de la capa activa aumente.

Por otra parte, el modelo de U_{th}/V_{th} permitió establecer los intervalos de constante dieléctrica, resistividad y espesor que debe de tener cada capa de la estructura para aumentar dicho cociente, haciendo así, que la estructura pueda operar con menor consumo energético. Los resultados de los intervalos representados por la Tabla 4.6 para la estructura modelada con ZrO_2 como aislante y la Tabla 4.7 para la estructura con ZnO como aislante permiten afirmar que el uso de ZnO como material aislante puede tener ventajas considerables sobre el uso de ZrO_2 , ya que se obtienen comportamientos de U_{th}/V_{th} independientes de la frecuencia de alimentación. Dicho resultado representa una gran ventaja, ya que las estructuras fabricadas con dicho material aislante prometen poder operar con las condiciones de alimentación doméstica y de manera eficiente, ya que con dichos parámetros, se puede esperar que más del 60% del voltaje de alimentación sea utilizado en la capa activa para establecer el campo eléctrico que origina el fenómeno de emisión de luz debido a los impactos de excitación que hay en el interior de la capa activa. Por otra parte, para obtener estructuras eficientes es necesario que se cumpla que la resistencia de la capa activa sea mayor que la de las capas aislantes, lo cual es posible obtener si se fabrican estructuras con parámetros dentro de los intervalos previamente mencionados. Por otra parte, a pesar que durante la elaboración de este trabajo pareció que el uso de ZrO_2 representaría ventajas sobre el uso de ZnO como aislante, fue posible establecer el intervalo de cada parámetro que afirma disminuir el consumo energético y disminuir la frecuencia a la que operan las estructuras que utilizan ZrO_2 como aislante.

Adicionalmente, el establecimiento de intervalos que puede tomar cada parámetro de los materiales constituyentes de la estructura con el fin de obtener una operación de menor uso energético y de frecuencia de alimentación permite ser más flexibles con las técnicas de síntesis. La principal dificultad encontrada en el cálculo de la estructura perfecta mostrada en la sección 4.6 fue la de la síntesis de películas delgadas aislantes de espesores menores a los 100 nm, ya que se requieren técnicas de síntesis de película delgada costosas y poco accesibles. Sin embargo, al establecer los intervalos de estructura ideal se encontró que se puede ser más flexible en lo que a espesor de capas aislantes se refiere, ya que si no se puede alcanzar espesores tan pequeños experimentalmente, es posible compensarlo con el uso de distintos valores de los otros parámetros, como la resistividad y la constante dieléctrica, lo cual se puede lograr cambiando la concentración de los precursores utilizados en el proceso de síntesis. Dicho resultado predice que es posible fabricar estructuras MISIM tanto con ZnO como con ZrO₂ como aislantes con técnicas relativamente sencillas y económicas como lo es el rocío pirolítico, ya que hasta el momento no se han reportado estructuras ACTFEL tipo MISIM con capas aislantes fabricadas con dicha técnica. El uso de técnicas económicas y accesibles a futuro puede disminuir de manera considerable el costo de producción de tecnología que utilice pantallas electroluminiscentes que operan con el arreglo ACTFEL MISIM.

Apéndice 1

A continuación se muestra que se cumple la relación representada por la ecuación 4.13.

P.d.

$$\left| \frac{U_{th}}{V_{th}} \right| = \frac{|U_{th}|}{|V_{th}|}.$$

Sean $U_{th} = z = z_1 + iz_2$ y $V_{th} = y = y_1 + iy_2$ números complejos, con i la unidad imaginaria $i = \sqrt{-1}$ y z_1, z_2, y_1 y y_2 números reales. Los números complejos conjugados de z y y están dados por $z^* = z_1 - iz_2$ y $y^* = y_1 - iy_2$, respectivamente. Es posible calcular la magnitud de un número complejo z mediante la relación

$$|z| = \sqrt{z_1^2 + z_2^2} = \sqrt{zz^*}.$$

Así, calculando la magnitud del cociente entre z y y se obtiene

$$\left| \frac{z}{y} \right| = \left| \frac{z_1 + iz_2}{y_1 + iy_2} \right| = \left| \frac{(z_1 + iz_2)(y_1 - iy_2)}{(y_1 + iy_2)(y_1 - iy_2)} \right| = \left| \frac{(z_1 + iz_2)(y_1 - iy_2)}{y_1^2 + y_2^2} \right|$$

pero $|y|^2 = y_1^2 + y_2^2$, entonces

$$\begin{aligned} \left| \frac{z}{y} \right| &= \frac{|(z_1y_1 + z_2y_2) + i(z_2y_1 - z_1y_2)|}{|y|^2}, \\ \left| \frac{z}{y} \right| &= \frac{\sqrt{(z_1y_1 + z_2y_2)^2 + (z_2y_1 - z_1y_2)^2}}{|y|^2}. \end{aligned}$$

Desarrollando y simplificando las operaciones en el numerador se obtiene

$$\begin{aligned} \left| \frac{z}{y} \right| &= \frac{\sqrt{z_1^2y_1^2 + z_2^2y_2^2 + z_2^2y_1^2 + z_1^2y_2^2}}{|y|^2} \\ \left| \frac{z}{y} \right| &= \frac{\sqrt{z_1^2(y_1^2 + y_2^2) + z_2^2(y_1^2 + y_2^2)}}{|y|^2} \\ \left| \frac{z}{y} \right| &= \frac{\sqrt{z_1^2 + z_2^2} \sqrt{y_1^2 + y_2^2}}{|y|^2} \\ \left| \frac{z}{y} \right| &= \frac{|z||y|}{|y|^2} = \frac{|z|}{|y|}. \end{aligned}$$

Apéndice 2: Datos de las variables utilizadas en el modelo del voltaje de activación de la estructura MISIM

Datos de la variación de las constantes dieléctricas de la capa aislante y capa activa

La Tabla 6.1 contiene los datos utilizados para el cálculo de U_{th}/V_{th} al variar la constante dieléctrica del material de las capas aislantes tanto de ZnO y de ZrO₂.

La Tabla 6.2 contiene los datos utilizados para el cálculo de U_{th}/V_{th} al variar la constante dieléctrica del material de la capa semiconductor ZnS.

Datos de la variación de la resistividad de la capa aislante y capa activa

La Tabla 6.3 contiene los datos utilizados para el cálculo de U_{th}/V_{th} al variar la resistividad del material de las capas aislantes tanto de ZnO y de ZrO₂.

La Tabla 6.4 contiene los datos utilizados para el cálculo de U_{th}/V_{th} al variar la resistividad del material de la capa semiconductor ZnS.

Datos de la variación de los espesores de la capa aislante y capa activa

La Tabla 6.5 contiene los datos utilizados para el cálculo de U_{th}/V_{th} al variar el espesor del material de las capas aislantes tanto de ZnO y de ZrO₂.

La Tabla 6.6 contiene los datos utilizados para el cálculo de U_{th}/V_{th} al variar el espesor del material de la capa semiconductor ZnS, utilizando ZnO y ZrO₂ como material de las capas aislantes en estructuras independientes.

Variable	Valor utilizado
Permitividad del vacío, ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
Área de las películas, A	3140 nm = 3.14×10^{-6} m
Rango de frecuencias, ω	(0.0 - 10 000.0) Hz
Paso de muestreo de frecuencias, $d\omega$	5.0 Hz
Datos fijos del semiconductor ZnS	
Constante dieléctrica del semiconductor ZnS, κ_s	8.3
Permitividad de la capa semiconductor ZnS, ϵ_s	$7.3489758 \times 10^{-11}$ F/m
Resistencia del semiconductor, R_s	9.55×10^4 Ω
Espesor de la capa activa de ZnS, d_s	300 nm = 3.0×10^{-7} m
Datos de las capas aislantes de ZnO	
Constante dieléctrica del aislante ZnO, κ_i	6.5 - 9.5
Paso de muestreo de la constante dieléctrica de ZnO, $d\kappa_i$	0.5
Resistividad del aislante ZnO, ρ_i	1×10^9 Ωm
Resistencia del aislante ZnO, R_i	6.36943×10^7 Ω
Espesor de cada capa aislante, d_i	200 nm = 2.0×10^{-7} m
Datos de las capas aislantes de ZrO₂	
Constante dieléctrica del aislante, ZrO ₂ κ_i	10.0 - 22.0
Paso de muestreo de la constante dieléctrica de ZrO ₂ , $d\kappa_i$	0.5
Resistividad del aislante ZrO ₂ , ρ_i	1×10^{15} Ωm
Resistencia del aislante ZrO ₂ , R_i	6.36943×10^{13} Ω
Espesor de cada capa aislante de ZrO ₂ , d_i	200 nm = 2.0×10^{-7} m

Tabla 6.1: Valores de cada variable utilizada en el modelo de $\frac{U_{th}}{V_{th}}$ para la variación de la constante dieléctrica de las **capas aislantes** de material ZnO y ZrO₂.

Variable	Valor utilizado
Permitividad del vacío, ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
Área de las películas, A	3140 nm = 3.14×10^{-6} m
Rango de frecuencias, ω	(0.0 - 10 000.0) Hz
Paso de muestreo de frecuencia, $d\omega$	5.0 Hz
Datos fijos de las capas aislantes de ZnO	
Constante dieléctrica del aislante ZnO, κ_i	8.0
Permitividad de la capa aislante ZnO, ϵ_i	1.11206×10^{-9} F/m
Resistividad del aislante ZnO, ρ_i	1×10^9 Ω m
Resistencia del aislante ZnO, R_i	6.36943×10^7 Ω
Espesor de cada capa aislante, d_i	200 nm = 2.0×10^{-7} m
Datos fijos de las capas aislantes de ZrO₂	
Constante dieléctrica del aislante ZrO ₂ , κ_i	16.0
Permitividad de la capa aislante ZrO ₂ , ϵ_i	2.22412×10^{-9} F/m
Resistividad del aislante ZrO ₂ , ρ_i	1×10^{15} Ω m
Resistencia del aislante ZrO ₂ , R_i	6.36943×10^{13} Ω
Espesor de cada capa aislante de ZrO ₂ , d_i	200 nm = 2.0×10^{-7} m
Datos utilizados en el semiconductor ZnS	
Constante dieléctrica del semiconductor ZnS, κ_s	8.1 - 8.9
Paso de muestreo de constante dieléctrica del semiconductor, $d\kappa_i$	0.2
Resistencia del semiconductor, R_s	9.55×10^4 Ω
Espesor de la capa activa de ZnS, d_s	300 nm = 3.0×10^{-7} m

Tabla 6.2: Valores de cada variable utilizada en el modelo de $\frac{U_{th}}{V_{th}}$ para la variación de la constante dieléctrica de la **capa semiconductor** ZnS.

Variable	Valor utilizado
Permitividad del vacío, ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
Área de las películas, A	3140 nm = 3.14×10^{-6} m
Rango de frecuencias, ω	(0.0 - 10 000.0) Hz
Paso de muestreo de frecuencias, $d\omega$	5.0 Hz
Datos fijos del semiconductor ZnS	
Constante dieléctrica del semiconductor ZnS, κ_s	8.3
Permitividad de la capa semiconductor ZnS, ϵ_s	$7.3489758 \times 10^{-11}$ F/m
Resistencia del semiconductor, R_s	9.55×10^4 Ω
Espesor de la capa activa de ZnS, d_s	300 nm = 3.0×10^{-7} m
Datos de las capas aislantes de ZnO	
Constante dieléctrica del aislante ZnO, κ_i	9.0
Resistividad del aislante ZnO, ρ_i	1×10^5 - 1×10^{12} Ωm
Paso de muestreo de la resistividad del ZnO, $d\rho_i$	1×10^1 Ωm
Espesor de cada capa aislante, d_i	200 nm = 2.0×10^{-7} m
Datos de las capas aislantes de ZrO₂	
Constante dieléctrica del aislante ZrO ₂ , κ_i	22.0
Resistividad del aislante ZrO ₂ , ρ_i	1×10^{15} Ωm
Paso de muestreo de la resistividad de ZrO ₂ , $d\kappa_i$	1×10^1 Ωm
Espesor de cada capa aislante de ZrO ₂ , d_i	200 nm = 2.0×10^{-7} m

Tabla 6.3: Valores de cada variable utilizada en el modelo de $\frac{U_{th}}{V_{th}}$ para la variación de la resistividad de las **capas aislantes** de material ZnO y ZrO₂.

Variable	Valor utilizado
Permitividad del vacío, ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
Área de las películas, A	3140 nm = 3.14×10^{-6} m
Rango de frecuencias, ω	(0.0 - 10 000.0) Hz
Paso de muestreo de frecuencia, $d\omega$	5.0 Hz
Datos fijos de las capas aislantes de ZnO	
Constante dieléctrica del aislante ZnO, κ_i	8.0
Permitividad de la capa aislante ZnO, ϵ_i	1.11206×10^{-9} F/m
Resistividad del aislante ZnO, ρ_i	1×10^9 Ω m
Resistencia del aislante ZnO, R_i	6.36943×10^7 Ω
Espesor de cada capa aislante, d_i	200 nm = 2.0×10^{-7} m
Datos fijos de las capas aislantes de ZrO₂	
Constante dieléctrica del aislante ZrO ₂ , κ_i	22.0
Permitividad de la capa aislante ZrO ₂ , ϵ_i	1.9478×10^{-10} F/m
Resistividad del aislante ZrO ₂ , ρ_i	1×10^{15} Ω m
Resistencia del aislante ZrO ₂ , R_i	6.36943×10^{13} Ω
Espesor de cada capa aislante de ZrO ₂ , d_i	200 nm = 2.0×10^{-7} m
Datos utilizados en el semiconductor ZnS	
Constante dieléctrica del semiconductor ZnS, κ_s	8.3
Resistividad del semiconductor, ρ_s	$1 \times 10^1 - 1 \times 10^8$ Ω m
Paso de muestreo de la resistividad del semiconductor, $d\rho_s$	1×10^1 Ω m
Espesor de la capa activa de ZnS, d_s	300 nm = 3.0×10^{-7} m

Tabla 6.4: Valores de cada variable utilizada en el modelo de $\frac{U_{th}}{V_{th}}$ para la variación de la resistividad de la **capa semiconductor** ZnS.

Variable	Valor utilizado
Permitividad del vacío, ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
Área de las películas, A	3140 nm = 3.14×10^{-6} m
Rango de frecuencias, ω	(0.0 - 10 000.0) Hz
Paso de muestreo de frecuencias, $d\omega$	5.0 Hz
Datos fijos del semiconductor ZnS	
Constante dieléctrica del semiconductor ZnS, κ_s	8.3
Permitividad de la capa semiconductora ZnS, ϵ_s	$7.3489758 \times 10^{-11}$ F/m
Resistividad del semiconductor, ρ_s	1×10^6 Ω m
Resistencia del semiconductor, R_s	9.55×10^4 Ω
Espesor de la capa activa de ZnS, d_s	300 nm = 3.0×10^{-7} m
Datos de las capas aislantes de ZnO	
Constante dieléctrica del aislante ZnO, κ_i	8.0
Resistividad del aislante ZnO, ρ_i	1×10^9 Ω m
Datos de las capas aislantes de ZrO₂	
Constante dieléctrica del aislante ZrO ₂ , κ_i	16.0
Resistividad del aislante ZrO ₂ , ρ_i	1×10^{15} Ω m
Datos de los conjuntos de espesores de las capas aislantes de ZnO y ZrO₂	
Conjunto de espesores (a) de cada capa aislante, $d_{i(a)}$	20 - 100 nm
Paso de muestreo del espesor del conjunto (a), $dd_{i(a)}$	10 nm
Conjunto de espesores (b) de cada capa aislante, $d_{i(b)}$	100 - 500 nm
Paso de muestreo del espesor del conjunto (b), $dd_{i(b)}$	50 nm
Conjunto de espesores (c) de cada capa aislante, $d_{i(c)}$	550 - 1000 nm
Paso de muestreo del espesor del conjunto (c), $dd_{i(c)}$	50 nm

Tabla 6.5: Valores de cada variable utilizada en el modelo de $\frac{U_{th}}{V_{th}}$ para la variación del espesor de los **capas aislantes** de material ZnO y ZrO₂.

Variable	Valor utilizado
Permitividad del vacío, ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
Área de las películas, A	3140 nm = 3.14×10^{-6} m
Rango de frecuencias, ω	(0.0 - 10 000.0) Hz
Paso de muestreo de frecuencias, $d\omega$	5.0 Hz
Datos fijos del aislante ZnO	
Constante dieléctrica de las capas aislantes ZnO, κ_i	8.0
Resistividad de las capas aislantes ZnO, ρ_i	1×10^9 Ω m
Espesor de cada capa aislante ZnO, d_i	20 nm
Datos fijos del aislante ZrO₂	
Constante dieléctrica de las capas aislantes ZrO ₂ , κ_i	22.0
Resistividad de las capas aislantes ZrO ₂ , ρ_i	1×10^{16} Ω m
Espesor de cada capa aislante ZrO ₂ , d_i	20 nm
Datos de la capa semiconductor ZnS	
Constante dieléctrica de la capa semiconductor, κ_s	8.3
Resistividad de la capa semiconductor, ρ_s	1.5×10^6 Ω m
Datos de los conjuntos de espesores de la capa semiconductor ZnS	
Conjunto de espesores (a) de la capa semiconductor, $d_{s(a)}$	20 - 100 nm
Paso de muestreo del espesor del conjunto (a), $dd_{s(a)}$	10 nm
Conjunto de espesores (b) de la capa semiconductor, $d_{s(b)}$	100 - 500 nm
Paso de muestreo del espesor del conjunto (b), $dd_{s(b)}$	50 nm
Conjunto de espesores (c) de la capa semiconductor, $d_{s(c)}$	550 - 1000 nm
Paso de muestreo del espesor del conjunto (c), $dd_{s(c)}$	50 nm

Tabla 6.6: Valores de cada variable utilizada en el modelo de $\frac{U_{th}}{V_{th}}$ para la variación del espesor de la **capa semiconductor** de material ZnO y ZrO₂.

Bibliografía

- [1] Wang, L., Xiao, L., Gu, H., Sun, H. (2019). Advances in Alternating Current Electroluminescent Devices. *Advanced Optical Materials*, 7(7), 1–30.
- [2] www.databridgemarketresearch.com/reports/global-electroluminescent-display-market, consultado el 1 de Julio del 2021
- [3] www.alliedmarketresearch.com/flat-panel-display-market consultado el 1 de julio del 2021
- [4] Liu, S. Y., Chang, J. H., Wu, I. W., Wu, C. I. (2014). Alternating current driven organic light emitting diodes using lithium fluoride insulating layers. *Scientific Reports*, 4, 1–7.
- [5] Zhao, D., Qian, J., Ye, S., Li, Y., Wang, J. (2020). White electroluminescent devices based on hybrid structure with quantum dot color convertors. *Optics Express*, 28(10), 14176.
- [6] Rivera-Medina, M. J., Carrillo-Verduzco, A., Rodríguez-Gómez, A., Loi, M. A., Alonso-Huitrón, J. C. (2021). White-emission from ZnS:Eu incorporated in AC-driven electroluminescent devices via ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 270, 124866.
- [7] Rack, P. D., Holloway, P. H. (1998). The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21(4), 171–219.
- [8] <http://www.crazywatches.pl/gruen-teletime-field-effect-lcd-1972>, consultado el 8 de Agosto del 2021
- [9] King C.N., *Journal of the Society of Information Display* 1 (1996).
- [10] Ciez, M., Porada, Z. W. (2004). Thick film electroluminescent lamps on ZnS, Cu base and their application in safety systems. 5566, 228–233.
- [11] Halsted, R. E. , Koller, L. R., (1953). Electroluminescence in Thin Films of ZnS:Mn. *Phys. Rev.* 93, 349.
- [12] Russ, M. J., Kennedy, D. I. (1967). The Effects of Double Insulating Layers on the Electroluminescence of Evaporated ZnS:Mn Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(10), 1066.

- [13] Jain, G., Kumar, R. (2004). Electrical and optical properties of tin oxide and antimony doped tin oxide films. *Optical Materials*, 26(1), 27–31.
- [14] Song, I. S., Heo, S. W., Lee, J. H., Haw, J. R., Moon, D. K. (2012). Study on the wet processable antimony tin oxide (ATO) transparent electrode for PLEDs. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 312–316.
- [15] <https://www.eenewseurope.com/news/transparent-electroluminescent-displays-designers-perspective/> consultado el 13 de Julio del 2021
- [16] Ritter, A. (2007). *Smart materials in architecture, interior architecture and design*. Basel: Birkhäuser, 132
- [17] Sauer, C. (2010). *Made of: new materials sourcebook for architecture and design*. Berlin: Gestalten, 166.
- [18] <http://materiability.com/electroluminescent-displays/>, consultado el 13 de Julio del 2021.
- [19] <https://crystal-display.com/cds-lumineq-guidelines-for-transparent-displays-in-vehicles/>
- [20] Berger L. I. (1997). *Semiconductor Materials*. CRC Press Inc.
- [21] Meulebroeck, W., Baert, K., Ceglia, A., Cosyns, P., Wouters, H., Nys, K., Terryn, H., Thienpont, H. (2012). The potential of UV-VIS-NIR absorption spectroscopy in glass studies. *Integrated Approaches to the Study of Historical Glass*, 8422(April), 842208.
- [22] Beall, G. H., Duke, D. A. (1969). Transparent glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 4(4), 340–352.
- [23] Mohamed, S. H., El-Hossary, F. M., Gamal, G. A., Kahlid, M. M. (2009). Properties of indium tin oxide thin films deposited on polymer substrates. *Acta Physica Polonica A*, 115(3), 704–708.
- [24] Hofmann, A. I., Cloutet, E., Hadziioannou, G. (2018). *Materials for Transparent Electrodes: From Metal Oxides to Organic Alternatives*. *Advanced Electronic Materials*, 4(10).
- [25] Xie, T., Edwards, T. E. J., della Ventura, N. M., Casari, D., Huszár, E., Fu, L., Zhou, L., Maeder, X., Schwiedrzik, J. J., Utke, I., Michler, J., Pethö, L. (2020). Synthesis of model Al-Al₂O₃ multilayer systems with monolayer oxide thickness control by circumventing native oxidation. *Thin Solid Films*, 711(March), 138287.
- [26] Petroff, P., Sheng, T. T., Sinha, A. K., Rozgonyi, G. A., Alexander, F. B. (1973). Microstructure, growth, resistivity, and stresses in thin tungsten films deposited by rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, 44(6), 2545–2554.
- [27] Li, Z. H., Cho, E. S., Kwon, S. J. (2011). Molybdenum thin film deposited by in-line DC magnetron sputtering as a back contact for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Applied Surface Science*, 257(22), 9682–9688.
- [28] Aqil, M. M., Azam, M. A., Aziz, M. F., Latif, R. (2017). Deposition and characterization of molybdenum thin film using direct current magnetron and atomic force microscopy. *Journal of Nanotechnology*, 2017.

- [29] Zentile, M. A., Keaveney, J., Weller, L., Whiting, D. J., Adams, C. S., Hughes, I. G. (2015). ElecSus: A program to calculate the electric susceptibility of an atomic ensemble. *Computer Physics Communications*, 189, 162–174.
- [30] Sutton, A. P. (1993). *Electronic Structure of Materials*. Oxford University Press.
- [31] Griffiths, D. J., (2012) *Introduction to Electrodynamics*. Pearson Education.
- [32] Naidu, S. M. (2013). *Engineering Physics*. Pearson Education.
- [33] Jonscher, A. K. (1999). Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(14), R57–R70.
- [34] Sayan, S., Nguyen, N. V., Ehrstein, J., Emge, T., Garfunkel, E., Croft, M., Zhao, X., Vanderbilt, D., Levin, I., Gusev, E. P., Kim, H., McIntyre, P. J. (2005). Structural, electronic, and dielectric properties of ultrathin zirconia films on silicon. *Applied Physics Letters*, 86(15), 1–3.
- [35] Jonsson, A. K., Niklasson, G. A., Veszelei, M. (2002). Electrical properties of ZrO₂ thin films. 402, 242–247.
- [36] Agocs, E., Fodor, B., Pollakowski, B., Beckhoff, B., Nutsch, A., Jank, M., Petrik, P. (2014). Approaches to calculate the dielectric function of ZnO around the band gap. *Thin Solid Films*, 571(P3), 684–688.
- [37] Li, X. D., Chen, T. P., Liu, P., Liu, Y., Liu, Z., Leong, K. C. (2014). A study on the evolution of dielectric function of ZnO thin films with decreasing film thickness. *Journal of Applied Physics*, 115(10), 1–6.
- [38] Adachi, S., Ozakil, S. (1993). Optical constants of cubic zns. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(11 R), 5008–5013.
- [39] Lesaint, C., Risinggard, V., Hølto, J., Aæternes, H. H., Hestad, Ø., Hvidsten, S., Glomm, W. R. (2014). Self-healing high voltage electrical insulation materials. *EIC 2014 - Proceedings of the 32nd Electrical Insulation Conference*, June, 241–244.
- [40] Alam, M. J., Cameron, D. (2001). *Preparation and Characterization of Suitable Insulating and Transparent Conducting Thin Films for Thin Film Electroluminescent Devices By Sol-Gel Process*.
- [41] Campo, E. A. (2008). *Physical Properties of Polymeric Materials. Selection of Polymeric Materials*, 175–203.
- [42] Agarwal, V. K., Srivastava, V. K. (1971). Thickness dependence of breakdown field in thin films. *Thin Solid Films*, 8(5), 377–381.
- [43] Lyon, D., Hubler, A. (2013), "Gap size dependence of the dielectric strength in nano vacuum gaps, in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, no. 4, 1467-1471.
- [44] Anastassakis, E. M., Joannopoulos, J. D. (1990). *The Physics of Semiconductors*.
- [45] McArthur, R. C., Davidson, J. D., Wager, J. F., Khormaei, I., King, C. N. (1990). Capacitance-voltage characteristics of alternating-current thin-film electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, 56(19), 1889–1891.

- [46] Davidson, J. D., Wager, J. F., Khormaei, R. I., King, C. N., Williams, R. (1992). Electrical Characterization and Modeling of Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent Devices. *IEEE Transactions on electron Devices*, 39(5), 1122–1128.
- [47] <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/selrules.html>, consultado el 12 de Mayo del 2021.
- [48] [chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_\(Housecroft\)/06%3A_Structures_and_energetics_of_metallic_and_ionic_solids/6.11%3A_Ionic_Lattices/6.11E%3A_Structure_-_Zinc_Blende_\(ZnS\)](http://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_(Housecroft)/06%3A_Structures_and_energetics_of_metallic_and_ionic_solids/6.11%3A_Ionic_Lattices/6.11E%3A_Structure_-_Zinc_Blende_(ZnS)), consultado el 1 de Abril del 2021.
- [49] Rack, P. D., Holloway, P. H. (1998). The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21(4), 171–219.
- [50] Liu, G., Bailey, P., Lobban, K. (1998). Investigation of Rare Earth Doped Thiogallates as Potential Phosphors for TDEL Displays. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 29(1), 648.
- [51] Licht, D. (2010). ZnS:Eu thin film electroluminiscent devices prepared by R.F. magnetron sputtering. *Technology*, 199(April), 31–33.
- [52] Singh Lotey, G., Jindal, Z., Singhi, V., Verma, N. K. (2013). Structural and photoluminescence properties of Eu-doped ZnS nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6), 2044–2050.
- [53] Leskelä, M. (1998). Rare earths in electroluminescent and field emission display phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 275–277, 702–708.
- [54] <https://es.wikipedia.org/wiki/Wurtzita>, Consultado el 21 de Abril del 2021.
- [55] Rivera-Medina, M. J., Hernández-Torres, J., Boldú-Olaizola, J. L., Barreto-Rentería, J., Hernández-Alcántara, J. M., Jancik, V., Alonso-Huitrón, J. C. (2016). Synthesis of europium-doped ZnS nano-crystalline thin films with strong blue photoluminescence. *RSC Advances*, 6(109), 107613–107621.
- [56] Jayaraj, M. K., Vallabhan, C. P. G. (1990). Low-voltage driven ZnS: Mn MIS and MISIM thin film electroluminescent devices with Eu₂O₃ insulator layer. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23(12), 1706–1710.
- [57] Jeong, W. J., Kim, S. K., Park, G. C. (2006). Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell. *Thin Solid Films*, 506–507, 180–183.
- [58] Aranovich, J., Ortiz, A., Bube, R. H. (1979). OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO FILMS PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS FOR SOLAR CELL APPLICATIONS. *Journal of Vacuum Science Technology*, 16(4), 994–1003.
- [59] Lai, L. W., Lee, C. T. (2008). Investigation of optical and electrical properties of ZnO thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2–3), 393–396.

- [60] Roy, T. K., Sanyal, D., Bhowmick, D., Chakrabarti, A. (2013). Temperature dependent resistivity study on zinc oxide and the role of defects. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 332–336.
- [61] Jiwei, Z., Liangying, Z., Xi, Y. (2000). Dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol-gel process. *Ceramics International*, 26(8), 883–885.
- [62] Mesa Rodríguez, F. G., Arredondo Orozco, C. A. (2017). Resistividad eléctrica y Efecto Hall en películas delgadas de ZnO depositadas por evaporación reactiva. *Avances Investigación En Ingeniería*, 13(1), 15.
- [63] Ayouchi, R., Leinen, D., Martín, F., Gabas, M., Dalchiele, E., Ramos-Barrado, J. R. (2003). Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 426(1–2), 68–77.
- [64] Raimondi, D. L., Kay, E. (1970). High Resistivity Transparent ZnO Thin Films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 7(1), 96–99.
- [65] Cassir, M., Goubin, F., Bernay, C., Vernoux, P., Lincot, D. (2002). Synthesis of ZrO₂ thin films by atomic layer deposition: Growth kinetics, structural and electrical properties. *Applied Surface Science*, 193(1–4), 120–128.
- [66] Fridman (2002). Thin Film Surface Resistivity. *Methods in Materials Engineering*, 0–24.
- [67] Botero, M., Gordillo, G., Calderón, C. (2013). Preparación y estudio de películas delgadas de ZnS y ZnS:In. *Revista Colombiana de Física*, 45(2), 168–171.
- [68] Goswami, A. P. (1973). Elsevier Sequoia S.A., Lausanne-Printed in Switzerland 175. 16(1649), 175–185.
- [69] Mosiori, C. O., Njoroge, W. K., John, O. (2014). Electrical Behaviour of Zinc Sulphide (ZnS)Thin Films Grown by Chemical Bath Deposited. *The Rift Valley Journal of Science and Technology*, 1(3).
- [70] Makeover, A. M. (2017). *Physical Sciences Research Highlights*. April 2008, 2–3.
- [71] Joseph, J. D., Neville, R. C. (1975). Some Electrical Properties of High-Resistivity Zinc Sulfide. *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, 5(4), 421–439.
- [72] Chopra, K. L. (1965). Dielectric properties of ZnS films. *Journal of Applied Physics*, 36(2), 655–656.
- [73] Kumar, V., Singh, N., Mehra, R. M., Kapoor, A., Purohit, L. P., Swart, H. C. (2013). Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 539, 161–165.
- [74] Tüzemen, E. Ş., Eker, S., Kavak, H., Esen, R. (2009). Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 255(12), 6195–6200.
- [75] Guillén, C., Herrero, J. (2010). Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum. *Vacuum*, 84(7), 924–929.

- [76] Lin, W., Ma, R. X., Xue, J., Kang, B. (2007). RF magnetron sputtered ZnO:Al thin films on glass substrates: A study of damp heat stability on their optical and electrical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(20), 1902–1905.
- [77] Gonçalves, R. S., Barrozo, P., Brito, G. L., Viana, B. C., Cunha, F. (2018). The effect of thickness on optical, structural and growth mechanism of ZnO thin film prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 661, 40–45.
- [78] Chang, S., Doong, R. (2005). ZrO₂ thin films with controllable morphology and thickness by spin-coated sol – gel method. 489, 17–22.
- [79] Li, Y., Zhao, L., Wei, S., Xiao, M., Dong, B., Wan, L. (2018). Effect of ZrO₂ film thickness on the photoelectric properties of mixed-cation perovskite solar cells. *APPLIED SURFACE SCIENCE*.
- [80] Kato, K., Saito, T., Shibayama, S., Sakashita, M., Takeuchi, W., Taoka, N., Nakatsuka, O., Zaima, S. (2014). Stabilized formation of tetragonal ZrO₂ thin film with high permittivity. 557, 192–196.
- [81] Cassir, M., Goubin, F., Bernay, C., Vernoux, P., Lincot, D. (2002). Synthesis of ZrO₂ thin films by atomic layer deposition: Growth kinetics, structural and electrical properties. *Applied Surface Science*, 193(1–4), 120–128.
- [82] Doña, J. M., Herrero, J. (1994). Process and Film Characterization of Chemical-Bath-Deposited ZnS Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(1), 205–210.
- [83] Ubale, A. U., Kulkarni, D. K. (2005). Preparation and study of thickness dependent electrical characteristics of zinc sulfide thin films. *Bulletin of Materials Science*, 28(1), 43–47.
- [84] Goktas, A., Aslan, F., Yasar, E., Mutlu, I. H. (2012). Preparation and characterisation of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol-gel technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(7), 1361–1366.
- [85] Ubale, A. U., Sangawar, V. S., Kulkarni, D. K. (2007). Size dependent optical characteristics of chemically deposited nanostructured ZnS thin films. *Bulletin of Materials Science*, 30(2), 147–151.
- [86] Roy, P., Ota, J. R., Srivastava, S. K. (2006). Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization. *Thin Solid Films*, 515(4), 1912–1917.
- [87] Zhang, Y., Dang, X. Y., Jin, J., Yu, T., Li, B. Z., He, Q., Li, F. Y., Sun, Y. (2010). ZnS thin film deposited with chemical bath deposition process directed by different stirring speeds. *Applied Surface Science*, 256(22), 6871–6875.
- [88] Göde, F., Gümüş, C., Zor, M. (2007). Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 299(1), 136–141.
- [89] Chopra, K. L. (1965). Dielectric properties of ZnS films. *Journal of Applied Physics*, 36(2), 655–656.
- [90] Goktas, A., Aslan, F., Yasar, E., Mutlu, I. H. (2012). Preparation and characterisation of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol-gel technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(7), 1361–1366.

- [91] Göde, F., Gümüş, C., Zor, M. (2007). Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 299(1), 136–141.
- [92] Joseph, J. D., Neville, R. C. (1975). Some Electrical Properties of High-Resistivity Zinc Sulfide. *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, 5(4), 421–439.
- [93] Liu, X., Cai, X., Qiao, J., Mao, J., Jiang, N. (2003). The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films. *Thin Solid Films*, 441(1–2), 200–206.
- [94] Kato, K., Saito, T., Shibayama, S., Sakashita, M., Takeuchi, W., Taoka, N., Nakatsuka, O., Zaima, S. (2014). Stabilized formation of tetragonal ZrO₂ thin film with high permittivity. 557, 192–196.
- [95] Journal, A. S. (2009). Growth and Characterization of Zinc Sulphide Thin Film By. 10(3), 238–244.
- [96] Cassir, M., Goubin, F., Bernay, C., Vernoux, P., Lincot, D. (2002). Synthesis of ZrO₂ thin films by atomic layer deposition: Growth kinetics, structural and electrical properties. *Applied Surface Science*, 193(1–4), 120–128.