



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

*“Obtención de películas delgadas de NiO: Li y su aplicación a diodos emisores de luz (LED’s) por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico”*

**TESIS**

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

PRESENTA:

M EN.C VÍCTOR HUGO LÓPEZ LUGO

TUTOR PRINCIPAL

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DRA. SUSANA OROZCO SEGOVIA  
FACULTAD DE CIENCIAS

CIUDAD DE MÉXICO

ABRIL 2023



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.

*A mi mamá*

## *AGRADECIMIENTOS*

Como muchas cosas en la vida, pero en particular en esta situación se puede aplicar la siguiente expresión: “Todo tiene un principio y un fin”, en este caso representa el fin de una etapa en la cual tuve que enfrentarme a grandes desafíos que muchas veces me provocaron frustraciones, depresión, estrés y ansiedad, ya que para culminar esta etapa se presentaron una gran cantidad de problemas, relacionados con la construcción de un LED (que si los explicara no terminaría). Pero durante esta etapa hubo personas que de alguna manera me apoyaron en la culminación de este trabajo las cuales considero importante mencionarlos.

Quisiera agradecer a mi madre, Martha Rosa Lugo Sánchez y a mi hermana Ana Berenice López Lugo quienes me han apoyado en todos los aspectos de mi vida.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por haberme dado la oportunidad de ser su estudiante y permitirme trabajar con él. Gracias a sus años de experiencia pude aprender bastante durante mi formación como doctor.

Al Dr. Manuel García Hipólito por todo el apoyo recibido durante el proceso de creación del LED quien gracias a su gran experiencia me ayudó a mejorar la calidad de las películas obtenidas.

A la Dra. Susana Orozco Segovia por formar parte de mi comité tutor y todas las sugerencias que permitieron mejorar este trabajo.

Quiero también agradecer al Dr. Arturo Rodríguez Gómez por habernos apoyado en la obtención de algunas de las imágenes SEM y por todo su apoyo en el proceso de publicación del artículo publicado con base en los resultados de esta investigación.

A las doctoras, Mirna Villavicencio Torres, Angélica Estrella Ramos Peña por sus valiosas observaciones y correcciones sobre este trabajo.

Agradezco a los técnicos académicos: Adriana Tejeda (difracción de rayos-X), Lourdes Bazán (algunas imágenes de SEM), Juan Gabriel Morales (IF, imágenes de AFM), Raúl Reyes, Carlos Ramos, Cain González y Alejandro Pompa (apoyo técnico).

A Luis Enrique Juárez Francisco (Kike) y Natalia Romero Ruedas quienes considero grandes compañeros de laboratorio y que mantuvieron una actitud muy alegre durante el tiempo que los conocí, quiero agradecerles por el gran apoyo recibido durante la preparación de las soluciones y sus observaciones, como químicos en formación me ayudaron a mejorar mi trabajo experimental, no dudo en lo más mínimo que serán grandes profesionales en la química y seres humanos.

Agradezco el apoyo económico brindado por CONACYT que permitió la culminación de este trabajo.

Quiero agradecer a la UNAM y al IIM por haberme brindado el conocimiento, experiencia y habilidades que me serán de utilidad durante toda mi vida profesional.

# TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	I
ABSTRACT .....	II
ESTADO DEL ARTE Y JUSTIFICACIÓN.....	III
OBJETIVOS .....	VI
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO: FUNDAMENTOS DE LOS SEMICONDUCTORES DE UNIÓN P-N .....</b>	<b>1</b>
1. 1. SEMICONDUCTORES .....	1
1. 2. DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES DE UNIÓN P-N .....	2
1. 2. 1. Unión p-n bajo la presencia de un voltaje externo.....	2
1. 2. 2. Inyección de carga y flujo de corriente.....	4
1. 3. DIODOS REALES: CONSECUENCIAS DE LOS DEFECTOS.....	8
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO: FUNDAMENTOS DE LOS DIODOS EMISORES DE LUZ (LED`S) .....</b>	<b>11</b>
2. 1. INTRODUCCIÓN .....	11
2. 2. DIODOS EMISORES DE LUZ (LEDs) DE HOMOUNIÓN .....	11
2. 2. 1. Principio básico de operación.....	12
2. 3. LEDs DE HETEROUNIÓN .....	15
2. 4. ECUACIÓN DE FOWLER-NORDHEIM .....	19
2. 4. 1. Barrera de potencial triangular.....	19
2. 5. DENSIDAD DE CORRIENTE .....	23
<b>CAPÍTULO 3. COMPONENTES DEL LED A UTILIZAR .....</b>	<b>25</b>
3. 1. ÓXIDO DE NÍQUEL Y ÓXIDO DE NIQUEL DOPADO CON LITIO (NiO Y NiO: Li):.....	25
3. 2. SULFURO DE ZINC CON MANGANESO (ZNS: Mn <sup>2+</sup> ): .....	26
3. 3. ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO (ZNO: Al):.....	28
<b>CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>30</b>
4. 1. ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.....	30
4. 2. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS PREVIOS AL DEPÓSITO. ....	32
4. 3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PRECURSORAS PARA LA PELÍCULA DELGADA DE NiO Y NiO: Li (x %). ....	34
4. 4. SULFURO DE ZINC DOPADO CON MANGANESO (ZNS: Mn <sup>2+</sup> ).....	35
4. 5. ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO (ZNO: Al):.....	36
4. 6. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA .....	37
4. 7. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ELÉCTRICA .....	37
4. 8. FABRICACIÓN DEL LED.....	38
4. 8. 1. Componentes internos del Sistema de Evaporación Térmica .....	38
4. 8. 2. Sistema general de Evaporación .....	40
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>41</b>
5. 1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DE NiO: Li (x %). ....	41
5. 2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE NiO Y NiO: Li (x %, x≠ 0) .....	44
5. 3. PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS .....	45
5. 4. INCORPORACIÓN DE NiO: Li EN UNA ESTRUCTURA LED.....	52
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>58</b>

<b>APÉNDICE A</b> .....	<b>59</b>
<i>UNIÓN P-N SIN LA PRESENCIA DE UN VOLATAJE EXTERNO.</i> .....	59
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>64</b>

*El rechazo es parte de la vida de cualquier hombre. Si no puedes aceptarla o por lo menos aprender de él, entonces no eres un verdadero hombre.*



*Para alcanzar tus metas debes trabajar realmente duro, tal vez sea más difícil de lo que esperas, pero si te mantienes firme podrás mover "piedras por grandes que sean"*

*La vida a veces duele, a veces cansa, a veces hiere, no es perfecta, no es coherente, no es fácil, no es eterna, pero a pesar de todo...*

*La vida es bella*



# RESUMEN

Las películas delgadas de NiO están encontrando cada vez más aplicaciones como capas transportadoras de huecos en dispositivos optoelectrónicos orgánicos e inorgánicos. La fabricación de películas de NiO por diferentes rutas es importante para extender y mejorar estas aplicaciones. En este trabajo, se utilizó el método de rocío pirolítico ultrasónico automatizado para fabricar películas delgadas de NiO y NiO dopadas con Li utilizando acetilacetato de níquel y dihidrato de acetato de litio como precursores metálicos y dimetilformamida como disolvente. Los efectos en la variación en la concentración de Litio desde 0 % a 20 % en cuanto a sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas fueron estudiados. El estudio por rayos X revela que todas las muestras son policristalinas con estructura cúbica y con una orientación preferencial en el plano (2 0 0). El tamaño de cristal fue calculado para cada muestra obteniéndose una variación de 21 a 25 nm conforme se incrementaba la concentración de Litio, aunque la tendencia no fue clara. Por otra parte, el análisis por AFM (microscopía por fuerza atómica) demuestra que todas las muestras poseen granos que forman agregados redondos con una baja rugosidad obteniéndose un rango de 5.47 a 6.40 nm y que en este caso si se sigue una tendencia creciente con respecto al incremento de Li. Los valores de Transmitancia de las películas de NiO dopadas con Li y sin dopar alcanzan un intervalo de 60% a 75% en la región visible, cuya tendencia es ascendente a medida que aumenta la concentración de Li, disminuyendo el espesor de la película. En el caso de la brecha prohibida óptica se obtuvo que aumenta con la concentración de litio. El estudio eléctrico muestra que las películas de NiO: Li (5-20%) son de conductividad tipo p. Además, la concentración del portador, la resistividad y la movilidad del portador dependen de la concentración de litio. Una vez que se analizaron sus propiedades ópticas y eléctricas de todas las muestras obtenidas de NiO: Li (x %), se determinó que el mejor candidato fue NiO: Li (10 %) para ser incorporado en una estructura LED junto a las películas delgadas de ZnS: Mn (2+) y ZnO: Al todas depositadas sobre un sustrato cubierto de ITO. Los espectros de electroluminiscencia y fotoluminiscencia muestran máximos de emisión centradas en 582 nm lo que implica que existe una transición radiativa entre los estados  $d$  de los iones Mn.



# Abstract

NiO thin films are finding more and more applications as hole transporting layers in organic and inorganic optoelectronic devices. The fabrication of NiO films by different routes is important to extend and improve these applications. In this work, an automated ultrasonic pyrolysis spray method was used to fabricate NiO and Li-doped NiO thin films using nickel acetylacetonate and lithium acetate dihydrate as metal precursors and dimethylformamide as solvent. The effects on the variation in lithium concentration from 0 % to 20 % in terms of its structural, morphological, optical and electrical properties were studied. The X-ray study reveals that all the samples are polycrystalline with a cubic structure and with a preferential orientation in the (2 0 0) plane. The crystal size was calculated for each sample, obtaining a variation of 21 to 25 nm as the lithium concentration increased, although the trend was not clear. On the other hand, the AFM (atomic force microscopy) analysis shows that all the samples have grains that form round aggregates with a low roughness, obtaining a range of 5.47 to 6.40 nm and that in this case there is a growing trend with respect to the increase in Li. The Transmittance values of the NiO films doped Li and undoped reach a range from 60% to 75% in the visible region, whose trend is upward as the dopant increases and the thickness of the film decreases. In the case of the optical forbidden gap, it was obtained that it increases with the lithium concentration. The electrical study shows that the NiO: Li (5 - 20 %) samples are p-type. In addition, the carrier concentration, carrier resistivity and mobility depend on the lithium concentration. Once all the samples obtained from NiO: Li (x %) were analyzed in terms of their optical and electrical properties, it was determined that the best candidate was NiO: Li (10 %) to be incorporated into an LED structure together with the ZnS: Mn<sup>(2+)</sup> and ZnO: Al<sup>3+</sup> thin films all deposited on an ITO-coated substrate. The electroluminescence and photoluminescence spectra show emission maxima centered at 582 nm, implying that there is a radiative transition between the d states of the Mn ions.

# ESTADO DEL ARTE Y JUSTIFICACIÓN

A partir de la creación del primer LED funcional, cuyo desarrollo se debe al profesor Nick Holonyak Jr. en 1962 (considerado como “el padre de los diodos emisores de luz”) [1], se inició un periodo en el cual se ha buscado a lo largo de estas décadas el mejoramiento de la eficiencia y salida de luz en dichos dispositivos, cuyo progreso ha sido de manera exponencial [2]. Este progreso se ha dado en paralelo al desarrollo de otras tecnologías de semiconductores, óptica y ciencia de materiales [2]. En particular, se han propuesto y llevado a cabo a la realidad ideas novedosas como: la aleación de semiconductores, los dispositivos de tipo heteroestructura, el pozo cuántico múltiple, la unión de chips, etc. Si no existieran estas innovaciones tecnológicas sería imposible desarrollar la siguiente generación de dispositivos emisores de luz.

En años recientes, la fabricación de diodos emisores de luz basados en materiales como InGaN/GaN ha mostrado impresionantes mejorías gracias a esfuerzos de varios grupos de trabajo dedicados a este campo de conocimiento [3]. Como resultado, los dispositivos basados en dichos materiales han mostrado características como: una eficiencia superior a 90 lm/W (que son los que se encuentran comercialmente disponibles), y eficiencias por encima de 120 lm/W han sido alcanzadas según lo reportado en otros trabajos. Los LEDs basados en GaN han sido considerados como excelentes materiales que han reemplazados a las lámparas fluorescentes, pues a diferencia de éstos últimos, poseen una alta eficiencia, buena tolerancia a los impactos y a agentes atmosféricos, velocidad de modulación rápida, largos tiempos de utilidad (miles de horas), flexibilidad de diseño, poca emisión de calor, bajos voltajes de operación en corriente directa [2] y además estos diodos están libres de gases tóxicos tales como el mercurio que se encuentran presentes en las lámparas fluorescentes.

A pesar de que dichos diodos poseen características superiores a otros dispositivos luminiscentes, existen trabajos que indican que los dispositivos basados en GaN se encuentran limitados, es decir se presentan un conjunto de mecanismos físicos que evitan alcanzar el funcionamiento óptimo, pues existen una discrepancia entre los valores de tiempo de vida media reportados en algunos trabajos y los que se indican de manera comercial (que corresponde a un valor de  $10^5$  hr) [3].

Se les ha adjudicado la responsabilidad de la degradación de los LEDs basados en GaN a algunos procesos físicos cuando son sometidos a ciertas condiciones, tales como alta corriente, alta temperatura y esfuerzos. Entre los procesos físicos que se pueden relacionar con la degradación se pueden citar:

- 1) La generación de defectos no radiativos, que limitan la eficiencia cuántica de los dispositivos [3, 4].
- 2) Modificaciones de las propiedades eléctricas de los contactos óhmicos, con la subsecuente acumulación de corriente, debido al incremento de la resistividad del material [3, 5].

- 3) Cambios en los mecanismos de inyección de carga dentro de la capa activadora (tunelaje puro, trampas/tunelaje asistido por fonones, emisión térmica, etc.) [3, 6].
- 4) Generación o modificación de complejos que involucran hidrógeno y el dopante aceptor [7–9].
- 5) Cambios en la concentración local de indio(In) en los pozos cuánticos [3, 10].

Muchos de los trabajos antes referenciados describen el efecto de las condiciones de altos esfuerzos en la confiabilidad de los LEDs basados en GaN: en la mayoría de los casos la alta corriente y alta temperatura se superponen y contribuyen juntos a la degradación del dispositivo. Además, mediante pruebas estándar de vida útil acelerada (es decir con niveles de corriente y temperatura más alta que los nominales), es difícil medir por separado la degradación de las diferentes partes del LED [3].

Aunque los LEDs basados en GaN tuvieron un gran éxito en décadas pasadas y fueron comercializados, dichos dispositivos presentan ciertas desventajas, pues éstos comúnmente se obtienen por técnicas muy costosas, tales como el depósito por vapor químico metal orgánico (MOCVD) y la epitaxia de haz molecular (MBE) [11,12]. Y aunque en la primera técnica se ha tratado de resolver problemas como la alta densidad de dislocaciones formadas por el crecimiento de los materiales pertenecientes a la columna III y V en un sustrato de zafiro mediante el sobre-crecimiento lateral epitaxial (LEO) para mejorar la eficiencia luminiscente, esto aún representa un problema por los altos costos en el uso de materiales secundarios y en la técnica misma [11, 13, 14].

Buscando nuevas alternativas de semiconductores inorgánicos con el objetivo de corregir las limitantes antes expuestas de los LEDs basados en GaN, y que pueda permitir la creación de nuevos diodos emisores de luz que emitan en el color blanco, se han propuesto materiales más accesibles en cuanto a costos y abundancia en el planeta. Entre ellos, se encuentra la creación de LEDs basados en una heterounión de ZnO (tipo n) y Silicio (tipo p) e incluso ITO, ya que éstos han atraído un gran interés por incorporar ZnO en la tecnología plana de silicio (Si), así como el tipo de portador de carga que presenta el ZnO bajo corriente eléctrica [15, 16]. Además, dicho compuesto se ha considerado prometedor no sólo por lo antes mencionado, sino por su amplia brecha prohibida directa (3.37 eV) y propiedades optoelectrónicas superiores, que hace al ZnO sea ampliamente utilizado en celdas solares, fotodetectores, LEDs, etc [17, 18]. Entre ellos, el ZnO en forma de nanocristales ha mostrado un interés considerable debido a su capacidad de procesamiento de solución, ancho de línea estrecho y su facilidad para utilizarse en la electrónica imprimible [17,19,20]. Otra característica no menos importante, es que el ZnO en nanocristales posee una gran energía de enlace del excitón de 60 meV, mucho más grande que la energía correspondiente al GaN cuyo valor es de aproximadamente 25 meV.

Recientemente se ha reportado el desarrollo de LEDs basados en heterouniones de ZnO con compuestos tipo p, tales como: GaN, Si, NiO, MgZnO y polímeros. Aunque en algunos casos ha tenido un poco de mejoría utilizando dichos compuestos, persiste un problema fundamental que es la técnica mediante la cual se realizan, pues la mayor parte de los diodos emisores de luz se fabrican mediante la técnica de erosión catódica (sputtering) utilizando un

magnetron por radio frecuencia y esto representa altos costos pues en principio se requieren sistemas de bajo y alto vacío. Lo que se propone en este trabajo es fabricar un LED mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, que es menos costosa, pues no requiere ningún sistema de vacío, utilizando materiales más abundantes, por ejemplo: Si (tipo p), NiO, ZnS: Mn<sup>(2+)</sup> y ZnO: Al<sup>3+</sup>. Actualmente en el laboratorio de preparación de películas delgadas del IIM-UNAM a cargo del Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, se han obtenido por separado algunas de las películas antes mencionadas y en algunos otros se requiere sintetizarlos por dicha técnica, con el propósito de conjuntar el trabajo para formar un LED a base de ITO, NiO: Li, ZnS: Mn<sup>(2+)</sup> y ZnO: Al<sup>(3+)</sup>, fungiendo en cada caso como: capa inyectora de huecos (semiconductor tipo p), capa fosforescente y contacto conductor transparente, respectivamente.

Es importante mencionar que para la fabricación del dispositivo LED se recurrió a la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP, por sus siglas en inglés) que es el fenómeno de generación de gotas inducido por ondas ultrasónicas con varias propiedades interesantes que incluyen su simplicidad, rentabilidad, operación continua, alta tasa de depósito y capacidad para depositar en amplias superficies. El tamaño de las gotas obtenidas es inferior a 20 µm en promedio [21]. Dicha técnica posee varias ventajas, tales como: mayor estabilidad en los recubrimientos obtenidos a comparación de los recubrimientos depositados al vacío, la diversidad de sus precursores de solución, rentabilidad y su relativa facilidad para construir el sistema. Además, es considerado un método de procesamiento adaptable para preparar películas delgadas de una o varias capas como recubrimientos cerámicos densos o porosos y diversos materiales en polvo [21].

# OBJETIVOS

## General:

- 1) Desarrollar un diodo emisor de luz (LED) mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico automatizado y a través del depósito en forma de película delgada de NiO: Li (tipo p), ZnS: Mn<sup>2+</sup> y ZnO: Al (tipo n) sobre un sustrato de vidrio cubierto de ITO, fungiendo el NiO: Li como capa inyectora de huecos.

## Particulares:

- 1) Determinar las condiciones óptimas de depósito de las películas delgadas de NiO: Li, ZnS: Mn<sup>2+</sup> y ZnO: Al.
- 2) Realizar la caracterización estructural de las películas de NiO: Li mediante rayos X.
- 3) Realizar la caracterización óptica de la película delgada de NiO: Li mediante la obtención de la curva de transmitancia por UV-vis, con el objetivo de verificar que es un contacto conductor transparente.
- 4) Llevar a cabo la caracterización eléctrica de las películas delgadas de NiO: Li mediante el uso de efecto Hall para determinar el tipo de portador de carga.
- 5) Obtener la curva I-V del diodo emisor de luz.
- 6) Evaluar las características fotoluminiscentes y electroluminiscentes del LED.

# Capítulo 1. Marco Teórico: Fundamentos de los semiconductores de unión p-n

*“Con frecuencia me han preguntado si un experimento que he planeado es ciencia pura o aplicada; para mí es más importante saber si el experimento producirá un conocimiento nuevo y probablemente duradero sobre la naturaleza. Si es probable que produzca tal conocimiento, es, en mi opinión, una buena investigación fundamental; y esto es más importante que si la motivación es la satisfacción puramente estética por parte del experimentador por un lado o la mejora de la estabilidad de un transistor de alta potencia por el otro.”*

*William B. Shockley*

## **1. 1. Semiconductores**

Como es ampliamente conocido, los diodos emisores de luz son dispositivos semiconductores de unión tipo p-n diseñados para emitir radiación dentro del espectro visible cuando se opera bajo polarización eléctrica directa [22–24]. Pero antes de comenzar a explicar el mecanismo de funcionamiento del LED, es necesario contestar algunas preguntas previas al tema principal, pero que están estrechamente relacionadas: ¿qué es un semiconductor?, ¿qué es una unión p-n de un dispositivo semiconductor? y ¿cuáles son las ecuaciones que describen el fenómeno de transporte en dichos dispositivos?

Los sólidos conocidos como semiconductores han sido el objeto de una amplia investigación en reciente décadas, no sólo por su interés intrínseco, sino también por sus aplicaciones cada vez más numerosas y potentes, en dispositivos tales como: rectificadores, transistores, celdas fotoeléctricas, celdas solares, láseres, etc.

Los semiconductores se pueden definir como aislantes cuya brecha prohibida o *gap* son suficientemente estrechas para permitir la excitación térmica permitiendo que una pequeña cantidad de electrones que inicialmente se encontraban en la banda de valencia pueda “brincar” a la banda de conducción. Este pequeño número de electrones puede ser influenciado por las impurezas químicas o incluso por la superficie del cristal [25]. Es importante mencionar que los semiconductores poseen características que los hacen diferentes, en cuanto a conductividad eléctrica y óptica, a materiales como los metales o aislantes. Dichas características son:

- 1) Sus resistividades decrecen cuando la temperatura aumenta, al menos en un cierto intervalo de temperatura.
- 2) Los semiconductores son sensibles a la luz visible o en la región del infrarrojo. Cuando son irradiados su resistividad decrece, y si éstos son homogéneos, un campo eléctrico inducido puede aparecer.
- 3) Exhiben un fuerte efecto termoelectrónico, es decir, se induce un campo eléctrico debido a un gradiente de temperatura.

- 4) Se pueden impurificar para aumentar su conductividad y obtener conductividades de distinto tipo: Tipo-n, cuando las impurezas son donadoras de electrones y su conductividad se debe a portadores con carga negativa (electrones); Tipo-p, cuando las impurezas son aceptores de electrones y su conductividad está dada por portadores con carga positiva (huecos).
- 5) Sus resistividades oscilan en un rango de  $10^{-4}$  y  $10^6 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ .

Los elementos con los cuales es posible crear los semiconductores, son usualmente elementos de la columna IV, por ejemplo: silicio (Si) y germanio (Ge); combinación de elementos de las columnas III-V, tales como: GaAs, GaSb, InSb, InP, etc. Compuestos de elementos de las columnas IV-VI; PbS, PbSe, PbTe, etc. Compuestos de las columnas II y VI; CdSe, CdTe,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ZnS, ZnO, compuestos ternarios como;  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Éstos han sido muy importantes en el progreso de los semiconductores.

## ***1. 2. Dispositivos semiconductores de unión p-n***

Los dispositivos semiconductores de tipo p-n han sido cruciales en el desarrollo de dispositivos electrónicos, tales como: diodos, celdas solares, dispositivos electroluminiscentes y recientemente dispositivos como los LED's. Primero empecemos por definir que un diodo es un componente electrónico de dos terminales que permite la circulación de la corriente eléctrica a través de él en un solo sentido. Dichos dispositivos consisten en un cristal semiconductor cuya concentración superficial de impurezas varía con  $x$ , entonces una región catalogada como tipo p se da cuando la concentración de impurezasceptoras ( $N_a$ ) es mayor que la concentración de impurezas donadoras ( $N_d$ ) ( $N_a > N_d$ ), y la región tipo n, se da cuando:  $N_a < N_d$ . Lo anterior, corresponde a un semiconductor inhomogéneo, donde las concentraciones de electrones y huecos varían con la posición, incluso en el equilibrio termodinámico y en ausencia de una corriente [25].

### ***1. 2. 1. Unión p-n bajo la presencia de un voltaje externo***

En esta sección se considerará la situación cuando el diodo es sometido a un voltaje externo con polaridad directa (polaridad positiva en la región tipo-p y negativa en la región tipo-n). Bajo la presencia de dicho voltaje, el balance entre las corrientes de difusión y de deriva ya no existirán y la corriente neta fluirá. En general, para realizar un estudio detallado del comportamiento del diodo tipo p-n, se requiere el uso de tratamientos numéricos [26]. Sin embargo, utilizando ciertas consideraciones, es posible explicar y modelar el mecanismo de conducción de los portadores de carga, tales consideraciones son las siguientes:

- La estructura del diodo puede ser descrita por regiones n y p así como una región de agotamiento como “*cuasi neutral*”. Aunque se verá más tarde, bajo un potencial con polaridad directa, los portadores de carga minoritarios serán inyectados en las

regiones cuasi neutrales. Sin embargo, en esta sección se considerará que la densidad inyectada es demasiado pequeña comparada con la densidad mayoritaria.

- Se asumirá que en la región de agotamiento, la distribución de electrones y huecos son descritos por la distribución de Boltzmann. Los niveles considerados “*cuasi-Fermi*” para los electrones y huecos se extiende desde las regiones cuasi neutrales, tal como se observa en la fig. 1.1. Esta aproximación es válida si la corriente es pequeña [26].
- A través de la región de agotamiento la densidad de portadores móviles es baja y, por lo tanto, el potencial externo cae principalmente a través de esta región. Esta afirmación es generalmente aplicable y depende del hecho de que el flujo de corriente sea continuo, donde sea que la densidad de carga sea baja entonces habrá un campo eléctrico alto.

En la Figura 1.1 se muestra cómo se ve afectado la región de agotamiento, la diferencia de potencial entre ambas regiones n y p, así como los niveles de Fermi cuando es aplicado un potencial externo con polaridad negativa y/o positiva. Cuando un voltaje de polaridad directa  $V_f$  es aplicado, el sitio p es un potencial negativo  $-V_r$  con respecto al sitio n. La forma en que se representan las bandas de energía incluye la carga del electrón por lo que la energía de las bandas tiene el signo opuesto al potencial mostrado.

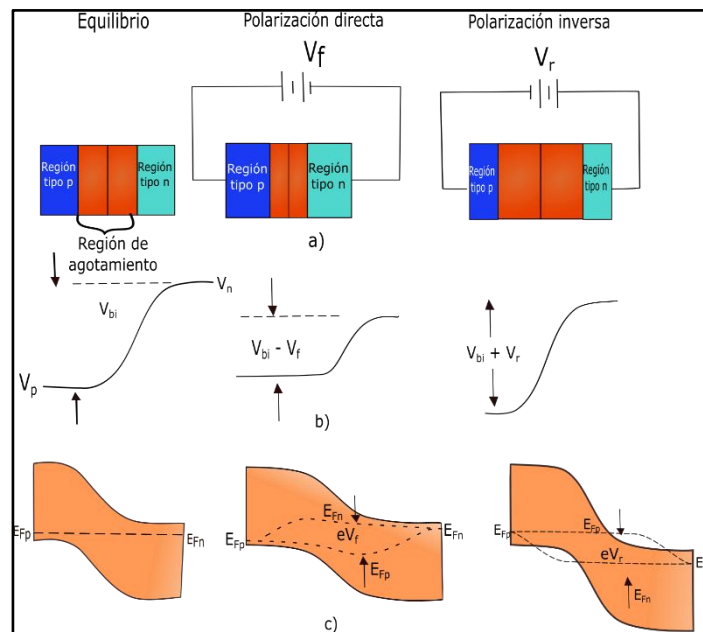


Fig 1.1. Esquema del diodo tipo p-n. a) Se muestra el diodo en equilibrio sin la presencia de ninguna fuente de voltaje, bajo una fuente de voltaje con polaridad directa e inversa. b) Se muestra el perfil del voltaje para cada caso y c) el perfil de la energía de banda para cada caso. En voltaje directo, el potencial a través de la unión decrece, mientras que en el voltaje de polaridad inversa se incrementa. Los niveles cuasi-Fermi se muestran en la región de agotamiento.

<sup>1</sup> Las perturbaciones del equilibrio ocurren cuando se inyectan electrones o huecos en las bandas de conducción o valencia del semiconductor respectivo al aplicar una polarización directa a una unión p-n (a través de un potencial eléctrico externo). En tal caso, ya no se puede usar un solo nivel de Fermi  $E_F$  en la función de Fermi Dirac para describir las poblaciones de portadores de carga. Se utiliza el concepto de cuasi-nivel de Fermi (o imref) mediante el cual se supone que se puede obtener nuevamente la población del portador de carga de la función de Fermi-Dirac siempre que el nivel cuasi-Fermi apropiado para cada tipo de portador de carga:  $E_{nF}$  para electrones en la banda de conducción y  $E_{pF}$  para huecos.



Como se observa en la Fig.1.1, la diferencia de potencial es mucho menor en el caso de una polarización directa, pues de esta manera permite un mayor flujo de electrones desde la región n hacia la región p, es por lo anterior que es de gran interés considerar este caso.

En el caso en que exista un voltaje con polaridad directa, la diferencia de potencial entre la región n y p está dado por:

$$V_{Tot} = V_{bi} - V = V_{bi} - V_f \quad (1)$$

Para el caso en el que exista un voltaje externo con polaridad inversa (en este caso el potencial es negativo, es decir:  $V = -V_r$ , donde  $V_r$  tiene un valor positivo).

$$V_{Tot} = V_{bi} - V = V_{bi} + V_r \quad (2)$$

### 1. 2. 2. *Inyección de carga y flujo de corriente*

Cuando un semiconductor no es sometido a una fuente de voltaje se ha mencionado que existe un desplazamiento de los portadores de carga conocido como una *corriente de difusión*. Ahora, cuando se aplica una fuente de voltaje a dicho dispositivo no sólo se tiene la corriente antes mencionada, sino que además hay que considerar una *corriente de deriva*. Sin embargo, al darse la presencia de ambas corrientes también hay que considerar los procesos de recombinación electrón-hueco, este proceso remueve los electrones y huecos, por lo tanto, afecta el transporte de carga. Para describir dicho proceso, es necesario utilizar una ecuación de continuidad.

Si se considera un volumen de espacio en el que el transporte de carga y de recombinación toma lugar, el flujo de partículas neta es [26]:

#### ***Razón de flujo de partículas***

= *razón de flujo de partículas debido a la corriente*  
 – *razón de pérdida de partículas debido a la recombinación*  
 + *ganancia de partículas debido a la generación.*

Si  $\delta n$  es el exceso de densidad de portadores en la región tipo p, la razón de recombinación  $R$  en el volumen  $A \cdot \Delta x$  puede ser escrito como [26,27]:

$$R = \frac{\delta n}{\tau_n} \cdot A \cdot \Delta x \quad (3)$$

donde  $\tau_n$  es el tiempo de recombinación de electrones por exceso de partículas debido a las componentes radiativas y no radiativas. La razón de flujo de partículas en el mismo volumen debido a la corriente  $J_n$  está dado por la diferencia de corriente de partículas que entra y la que sale de dicha región, es decir:

$$\left[ \frac{J_n(x)}{(-e)} - \frac{J_n(x+\Delta x)}{(-e)} \right] A \cong \frac{1}{e} \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} \Delta x \cdot A \quad (4)$$

Si  $G$  es la razón de generación por unidad de volumen, la razón de generación en el volumen  $A \cdot \Delta x$  es  $G \cdot A \cdot \Delta x$ . La razón total de electrones en el volumen  $A \cdot \Delta x$  es entonces [26]:

$$A \cdot \Delta x \left[ \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} \equiv \frac{\partial \delta n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} - \frac{\delta n}{\tau_n} + G \right]$$

De manera análoga, se obtiene el caso para los portadores de carga positiva. Las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos están dadas por:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} &\equiv \frac{\partial \delta n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} - \frac{\delta n}{\tau_n} + G \\ \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} &\equiv \frac{\partial \delta p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial J_p(x)}{\partial x} - \frac{\delta p}{\tau_p} + G \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Para el caso en que el desplazamiento de portadores de carga se da solamente por la corriente de difusión y no hay razón de generación, entonces se debe de considerar lo siguiente:

$$J_n(dif) = eD_n \frac{\partial \delta n}{\partial x} \quad (6)$$

$$J_p(dif) = -eD_p \frac{\partial \delta p}{\partial x} \quad (7)$$

Entonces las ecuaciones de continuidad se reducen a:

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 \delta n}{\partial x^2} - \frac{\delta n}{\tau_n} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \delta p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 \delta p}{\partial x^2} - \frac{\delta p}{\tau_p} \quad (9)$$

En el caso del estado estacionario (donde la derivada con respecto al tiempo es cero):

$$\frac{\partial^2 \delta n}{\partial x^2} = \frac{\delta n}{D_n \tau_n} = \frac{\delta n}{L_n^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 \delta p}{\partial x^2} = \frac{\delta p}{D_p \tau_p} = \frac{\delta p}{L_p^2} \quad (11)$$

Donde  $L_n$  definido como  $\sqrt{D_n \tau_n}$  es llamada longitud de difusión.

La presencia de un voltaje incrementa o disminuye el campo eléctrico en la región de agotamiento. Sin embargo, bajo niveles de voltaje moderados, el campo eléctrico en la región de agotamiento es siempre mayor que el campo para portadores con velocidad de saturación ( $E \geq 10 \text{ KV cm}^{-1}$ ). Por lo que el cambio en el campo eléctrico no altera la parte de la corriente de deriva del electrón o hueco en la región de agotamiento. Independientemente de la polaridad del voltaje, los electrones o huecos que se dirigen a la región de agotamiento contribuyen a la misma corriente independiente del campo [26].

La situación es ligeramente diferente para la corriente de difusión. Ya que la corriente de difusión depende del gradiente de la densidad de portadores, y como el potencial es alterado

de manera considerable bajo un potencial de polaridad directa. La densidad de portadores móviles cuando se encuentran en la región de agotamiento sin la presencia de un voltaje externo está dado por [26]:

$$\frac{p_p}{p_n} = e^{eV_{bi}/k_B T} \quad (12)$$

En la presencia de un voltaje de polaridad directa, la expresión anterior puede ser escrita como:

$$\frac{p(-W_p)}{p(W_n)} = e^{(V_{bi}-V)/k_B T} \quad (13)$$

Se asumirá que la inyección de portadores móviles es pequeña por lo que la densidad de portadores mayoritarios se mantiene sin cambios debido a la presencia de portadores de carga negativa. Se considerará la siguiente condición:  $p(-W_p) = p_p$ . Tomando el cociente entre las dos ecuaciones anteriores, se tiene lo siguiente:

$$\frac{p(W_n)}{p_n} = e^{eV/k_B T} \quad (14)$$

Esta ecuación sugiere que la densidad de portadores minoritarios debido a los huecos en el borde de la región de agotamiento cercano a donde se localizan los portadores tipo n pueden ser incrementados si se aplica un voltaje con polaridad externa. En un voltaje de polaridad inversa, la inyección de portadores es reducida. Sólo aquellos portadores de carga positiva que puedan sobrepasar la barrera de potencial  $V_{bi} - V$ <sup>2</sup> pueden alcanzar a la región n.

Un caso similar sucede para los portadores de carga negativa:

$$\frac{n(-W_p)}{n_p} = e^{eV/k_B T} \quad (15)$$

El exceso de portadores inyectados a través de la región de agotamiento está dado por:

$$\delta p_n = p(W_n) - p_n = p_n (e^{eV/k_B T} - 1)$$

$$\delta n_p = n(-W_p) - n_p = n_p (e^{eV/k_B T} - 1)$$

Se sabe que el exceso de portadores minoritarios que son introducidos decaerá dentro de la región mayoritaria debido a la recombinación con los portadores mayoritarios. Por lo que la densidad de portadores minoritarios fuera de la región de agotamiento está dada por [26]:

<sup>2</sup>Para mayores detalles de donde proviene la diferencia de potencial  $V_{bi} - V$ , consulte el apéndice A donde se trata el concepto de diodo de homounión p-n bajo la ausencia de un voltaje externo.

$$\begin{aligned}
\delta p(x) &= \Delta p_n e^{-(x-W_n)/L_p} \\
&= p_n \left( e^{eV/k_B T} - 1 \right) e^{-(x-W_n)/L_p} \quad , x > W_n \\
\delta n(x) &= \Delta n_p e^{\frac{(x+W_p)}{L_n}} \\
&= n_p \left( e^{eV/k_B T} - 1 \right) e^{\frac{(x+W_p)}{L_n}} \quad \left. \vphantom{\delta n(x)} \right\} \\
&\quad x < -W_p, x \text{ es negativa y } W_p \text{ es positiva}
\end{aligned} \tag{16}$$

Es importante mencionar que las expresiones anteriores provienen de resolver las ecuaciones de continuidad para el caso en que la longitud del semiconductor es mucho mayor que la longitud de la región de agotamiento ( $L \gg L_n$ ).

Con base en estas ecuaciones es posible calcular la corriente del diodo como función del voltaje aplicado (polaridad directa). Hay que recordar que se ha asumido que la corriente de deriva es inalterada debido al voltaje ya que el campo eléctrico en la región de agotamiento es siempre mayor que el campo eléctrico. Por lo tanto, la corriente neta que se requiere considerar es el exceso de electrones y huecos inyectados dados por el conjunto de ecuaciones (16).

La corriente de difusión debido a huecos en la región tipo n es:

$$I_p = -eAD_p \frac{d(\delta p(x))}{dx} = eA \frac{D_p}{L_p} (\delta p(x)) \quad , x > W_n$$

La corriente inyectada en la región tipo n es proporcional al exceso de la densidad de huecos en un punto en particular. La corriente debido a huecos inyectada en la región tipo n en  $x = W_n$  está dada por [26]:

$$I_p(W_p) = e \frac{AD_p}{L_p} p_n (e^{eV/k_B T} - 1)$$

De manera análoga, la densidad de corriente inyectada en la región p está dada por:

$$I_n(-W_p) = \frac{eAD_n}{L_n} n_p (e^{eV/k_B T} - 1)$$

Si se asume que en este caso se considera un diodo ideal en el cual no existe recombinación electrón-hueco en la región de agotamiento, la corriente total puede ser simplificada a través

del agregado de huecos inyectados en la región  $W_n$  y corriente de electrones inyectados a través de la región  $-W_p$ . La corriente del diodo es entonces:

$$\begin{aligned} I(V) &= I_p(W_n) + I_n(-W_p) \\ &= eA \left[ \frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right] \left( e^{eV/k_B T} - 1 \right) \\ I(V) &= I_o \left( e^{eV/k_B T} - 1 \right) \quad (17) \end{aligned}$$

La ecuación anterior conocida como ecuación del diodo proporciona la corriente a través de la unión p-n bajo un voltaje de polaridad directa ( $V > 0$ ), cuyo valor de  $I_o$  está dado por [26]:

$$I_o = eA \left( \frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{l_n} \right) \quad (18)$$

Donde A es el área de la unión,  $D_n$  y  $D_p$  son las constantes de difusión de electrones y huecos, respectivamente,  $L_n$  y  $L_p$  son las longitudes de difusión de electrones y huecos, respectivamente y  $n_p$  y  $p_n$  son las concentraciones de portadores en la región tipo p y en el tipo n respectivamente.

La ecuación (17) nos dice que bajo un voltaje externo la corriente se incrementa de manera exponencial, dicho comportamiento es lo que hace al diodo de unión p-n muy atractivo para muchas aplicaciones.

### ***1. 3. Diodos reales: consecuencias de los defectos.***

En las secciones anteriores se ha asumido que los semiconductores de unión p-n son perfectos, es decir, no existen defectos y estados de brechas prohibidas que puedan llevar a trampas o recombinación. En el análisis del diodo ideal, se ha asumido que los electrones y huecos inyectados a través de la región de agotamiento no pueden recombinarse mutuamente. Sólo cuando entran a las regiones con los portadores mayoritarios, los portadores minoritarios se recombinan con los primeros. Esta recombinación es descrita vía la longitud de difusión  $L_n$  y  $L_p$  que aparece en la expresión para  $I_o$  [26,27].

En un diodo real, existen un número de fuentes que pueden llevar a los estados de brecha prohibida. Estos estados pueden aumentar si la calidad del material no es muy pura por lo que existen impurezas químicas, lo anterior incluye el proceso de dopaje que puede causar defectos tales como: vacancias o sitios intersticiales. Para este estudio, se asumirá que el nivel profundo se encuentra en el centro de la brecha prohibida.

Para iniciar, es necesario considerar la razón de recombinación por unidad de volumen la cual está dada como [26]:

$$R_t = \frac{np}{\tau(n+p)} \quad (19)$$

Donde  $n$  y  $p$  son las concentraciones de electrones y huecos respectivamente y  $\tau$  es el tiempo de recombinación el cual está expresado como:

$$\tau = \frac{1}{N_t v_{th} \sigma} \quad (20)$$

donde  $v_{th}$  es la velocidad térmica de los electrones,  $\sigma$  es la sección transversal de captura de las trampas para los electrones o huecos y  $N_t$  es la densidad de estados de los niveles profundos. Como electrones y huecos entran en la región de agotamiento, una posible manera que ellos puedan atravesar la región sin superar la barrera de potencial es recombinarse entre sí. Lo anterior lleva a un flujo adicional de partículas cargadas. Esta corriente es conocida como *corriente de generación-recombinación*, por lo que debe ser considerada para la estimación de la intensidad de corriente calculada hasta ahora [26,28].

Ahora, considerando las ecuaciones (14) y (15) y usando la relación  $n_n p_n = n_i^2 = p_p n_p$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$n(-W_p) p_p(-W_p) = n_i^2 e^{(eV/k_B T)} = p(W_n) n_n(W_n) \quad (21)$$

Se asume que el producto  $np$  permanece constante en la región de agotamiento también. Lo anterior ha sido demostrado por detallados cálculos numéricos [26,27]. Considerando las ecuaciones (19) y (20) y utilizando la aproximación:  $n \cong p$  para una razón de recombinación máxima, se obtiene la siguiente ecuación para la recombinación electrón-hueco [26]:

$$R_t \cong \frac{n}{2\tau} \cong \frac{n_i}{2\tau} \exp\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) \quad (22)$$

La corriente de recombinación se puede expresar como:

$$I_R = eAWR_t = \frac{eAWn_i}{2\tau} \exp\left(\frac{eV}{2k_B T}\right)$$

$$I_R = I_{GR}^\circ \exp\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) \quad (23)$$

donde  $W$  es la longitud de la región de agotamiento del semiconductor. Es importante destacar que cuando no existe un voltaje de polaridad directa, la corriente de generación  $I_G$  equilibra la corriente de recombinación [26].

La corriente de recombinación-generación posee una dependencia exponencial del voltaje, pero el exponente es diferente. La corriente de generación – recombinación ( $I_{GR}$ ) está dada por:

$$I_{GR} = I_R - I_G = I_R - I_R(V = 0)$$

$$I_{GR} = I_{GR}^{\circ} \left[ \exp\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) - 1 \right] \quad (24)$$

La corriente total del dispositivo se expresa como:

$$I = I_o \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] + I_{GR}^{\circ} \left[ \exp\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) - 1 \right] \quad (25)$$

o

$$I \cong I_S \left[ \exp\left(\frac{eV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (26)$$

Donde  $n$  es el *factor de idealidad del diodo*. El factor  $I_{GR}^{\circ}$  puede ser mucho más grande que  $I_o$  para dispositivos reales. Ya que se ha expuesto los términos presentes en la corriente total del dispositivo semiconductor, es importante mencionar los casos que se presentan en función de la variación del voltaje aplicado; cuando el voltaje aplicado es bajo, la corriente del diodo es usualmente dominada por el segundo término de la ecuación (26). Sin embargo, conforme se incrementa el voltaje, la corriente de difusión comienza a dominar [26,27]. Por lo que se obtienen tres regiones características del diodo en términos de la corriente (I) vs voltaje aplicado (V), tal como se muestra en la fig. 1.2.

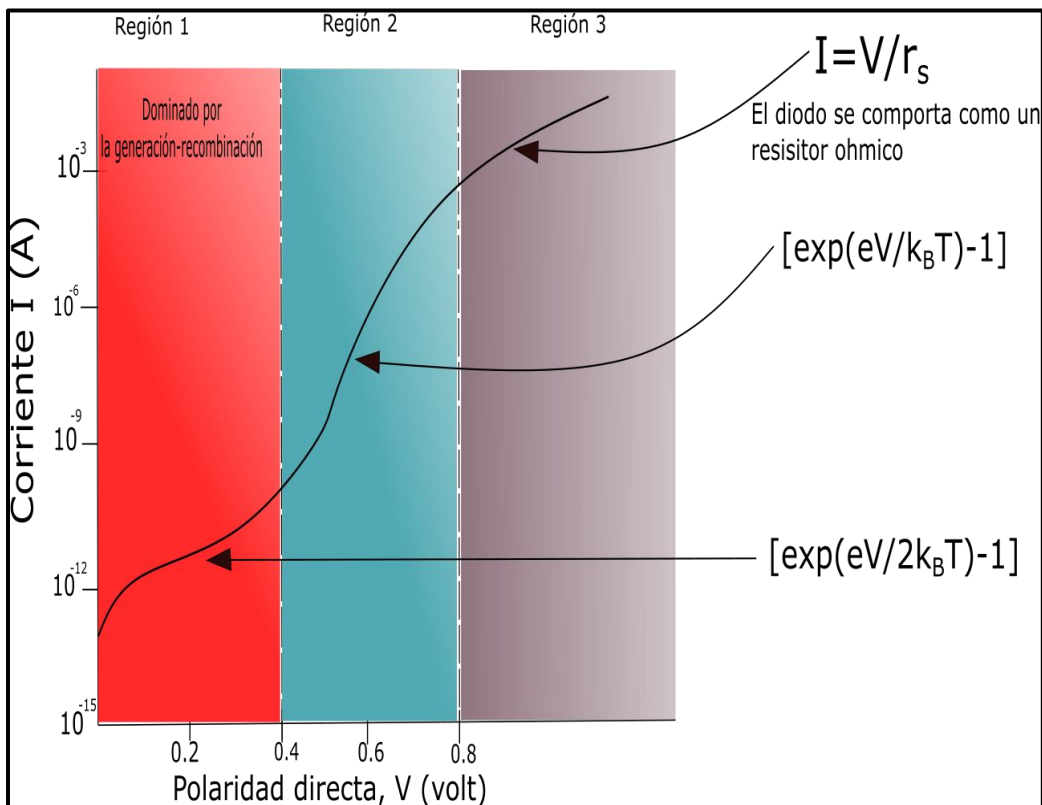


Fig 1.2. Gráfica de la corriente del diodo vs voltaje de polaridad directa. A una cantidad baja de voltaje, los efectos de recombinación son ligeramente pronunciados, mientras se incrementa el valor del voltaje la pendiente se acerca a la unidad. A mayor incremento del voltaje el comportamiento es semejante a un conductor óhmico.

## **Capítulo 2. Marco teórico: fundamentos de los diodos emisores de luz (LED`s)**

*“La eficiencia de la luz de los dispositivos LED es más de diez veces la iluminación incandescente regular, por lo que puede ahorrar al mundo cientos de miles de millones de dólares en costos de electricidad.”*

*Shuji Nakamura*

### **2. 1. Introducción**

A partir de los primeros avances de la emisión en el espectro visible de los dispositivos semiconductores mediante el uso de compuestos de la familia III-V de la tabla periódica en 1962, la tecnología de los diodos emisores de luz (LED) ha avanzado considerablemente. Actualmente, estos dispositivos se encuentran disponibles presentando emisiones en todo el espectro visible y en casi en todos los casos, la eficiencia que presentan es superior a los dispositivos luminiscentes convencionales [29]. Dichos avances han llevado a la penetración de estos dispositivos en varias áreas comerciales, tales como: aplicaciones automovilísticas, teléfonos celulares y ahora en iluminación general y pantallas de gran superficie. En este capítulo se abordarán los principios físicos del funcionamiento de los LEDs, iniciando con los de homounión y posteriormente los de heterounión, éstos últimos tendrán un papel importante en este trabajo junto con la presencia de los materiales a los que se ha incorporado algún dopante, pues éstos serán la clave para que se presente emisión en el espectro visible.

### **2. 2. Diodos emisores de luz (LEDs) de homounión**

Los diodos emisores de luz son dispositivos semiconductores de unión p-n diseñados para emitir radiación en el espectro visible cuando son sometidos a una fuente de voltaje de polaridad directa. En este tipo de dispositivos, la radiación emitida es generada por recombinación espontánea (opuesta a la recombinación estimulada en la que se basa en un láser), que se caracteriza como un proceso de emisión de luz incoherente con un ancho de línea grande que abarca varios modos ópticos [24]. La energía de emisión dominante se encuentra cerca del borde de la brecha prohibida del semiconductor utilizado para fabricar el LED, por lo que la longitud de onda de emisión de este tipo de dispositivos se puede modificar mediante la elección del semiconductor.



### 2. 2. 1. Principio básico de operación

Básicamente el LED es como un transductor; ya que éste convierte la energía eléctrica en energía luminosa en el espectro visible, a través del proceso de electroluminiscencia. Cuando se aplica un voltaje de polaridad directa a la unión p-n, los electrones mayoritarios de la región n son desplazados a la región p, lo que hace que se conviertan en portadores minoritarios en exceso. De manera similar, los huecos mayoritarios de la región p se convierten en minoritarios cuando son inyectados en la región n, tal como se representa en la fig. 2.1.

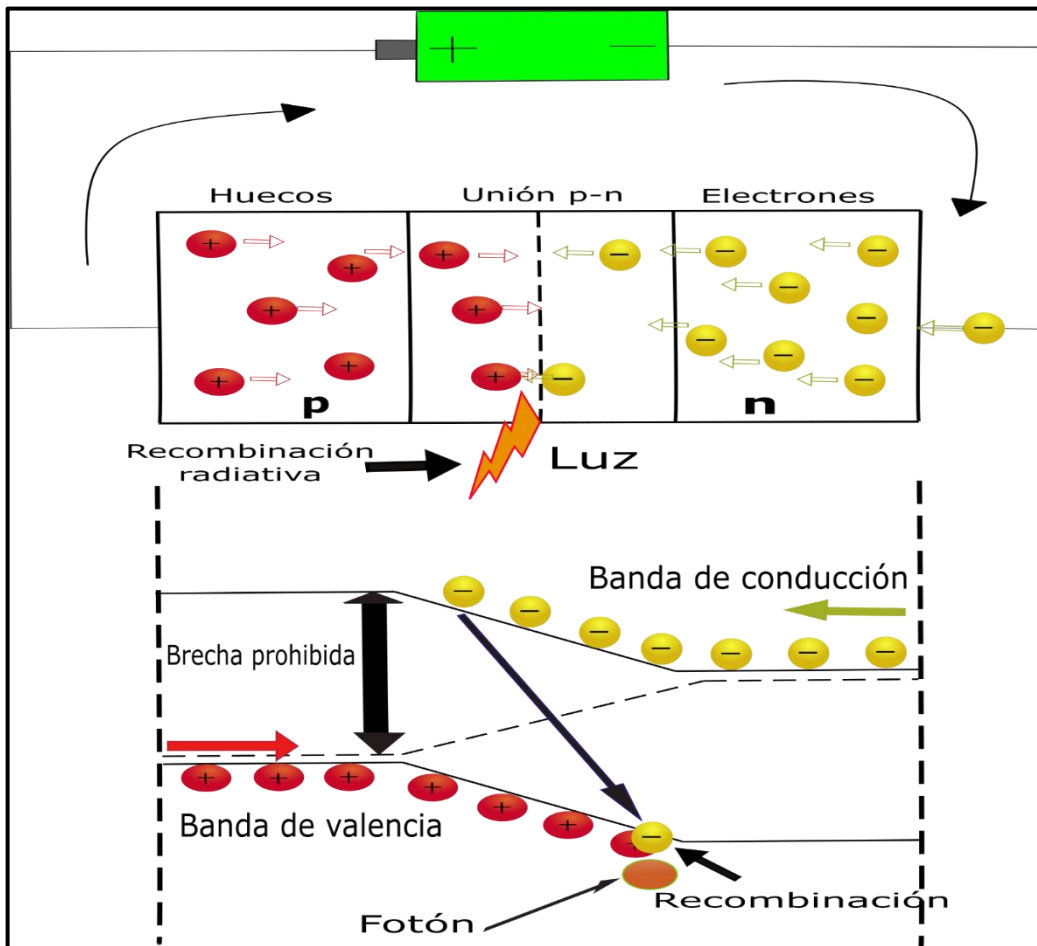


Fig 2.1. Principio básico de operación de un LED.

Estos portadores minoritarios inyectados tienen una densidad considerablemente más alta que su valor de equilibrio, por lo que entran en acción fuerzas termodinámicas para reducir su número. Específicamente, los portadores minoritarios en exceso se encuentran con los mayoritarios para recombinarse en ambos lados de la unión y al hacerlo liberan sus energías

cinética y potencial combinados [24]. La energía es un proceso de recombinación electrón-hueco que puede dar como resultado dos opciones: una recombinación radiativa en la cual se da la generación de un fotón o puede darse una recombinación no radiativa que significa que la energía de los electrones se convierte en energía vibracional que se disipa en los átomos de la red cristalina. Por lo tanto, la energía de los electrones es convertida en calor como se muestra en la figura 2.2. El principal efecto de las recombinaciones no radiativas es el aumento de la temperatura de unión del LED que es un parámetro crítico del rendimiento del LED debido a su gran influencia en la vida útil, el flujo luminoso, la eficacia y el comportamiento eléctrico [30].

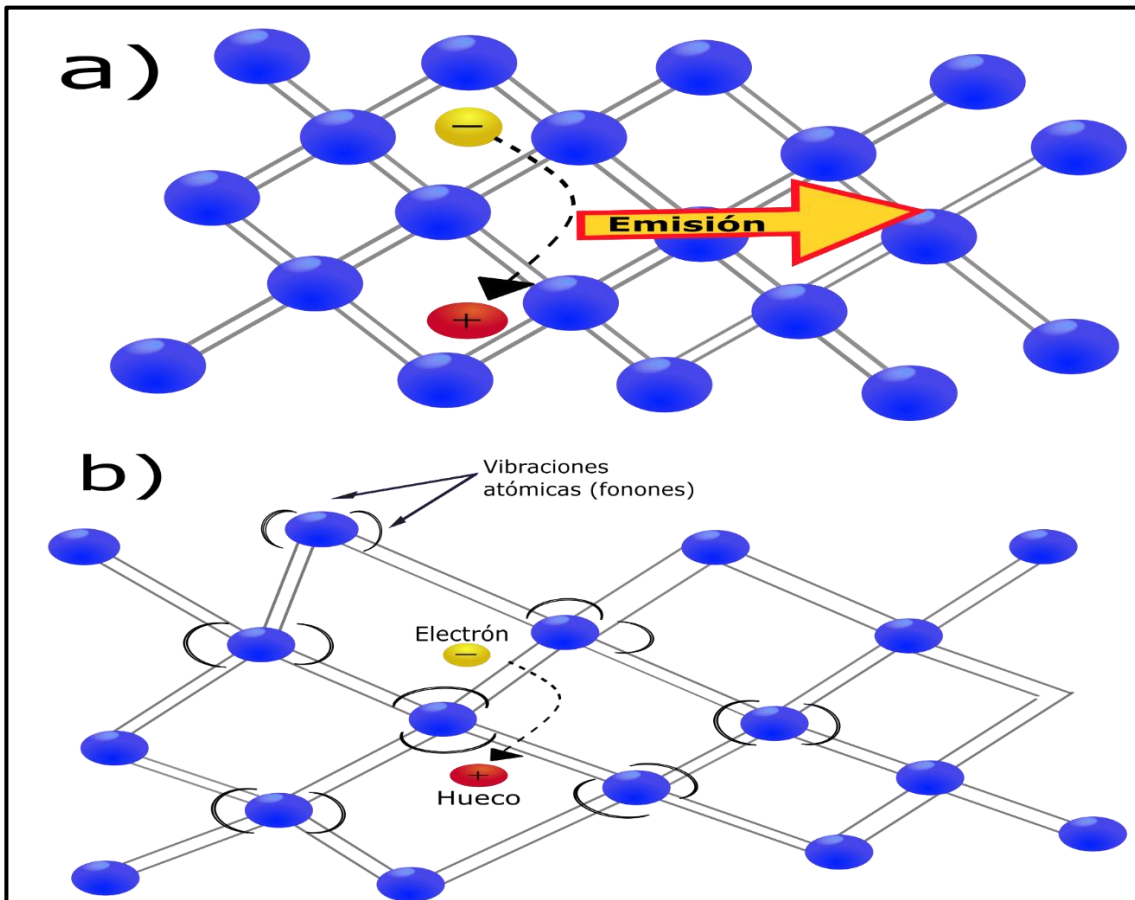


Fig 2.2. La figura 2.2 a) representa la recombinación radiativa de un par electrón-hueco acompañada de emisión de un fotón. En la parte b) representa la recombinación no radiativa, la energía es convertida en fonones.

A la relación entre la tasa de recombinación radiativa y la tasa de recombinación total se le conoce como eficiencia cuántica interna del LED. Dado que la diferencia de energía potencial entre el electrón y hueco es la energía de la brecha prohibida, y la energía cinética de los portadores de carga son pequeñas ( $\sim kT$ ), la energía del fotón es aproximadamente igual a la energía de la banda prohibida. Dado que la banda prohibida de un semiconductor depende

del material, la longitud de onda de emisión del LED está determinada en gran parte de la elección del material semiconductor.

De acuerdo con la teoría cuántica, durante un proceso de recombinación radiativa, los electrones de la banda de conducción saltan a la banda de valencia, ya que lo anterior conlleva a un salto de un nivel de mayor a menor energía, los electrones emiten el exceso de energía en forma de radiación. En dicha situación, el exceso de energía es igual a la energía de la brecha prohibida  $E_g$  como se ha mencionado previamente. Además, la longitud de onda de emisión en la recombinación radiativa se puede relacionar con la constante de Planck y la constante de la velocidad de la luz mediante la siguiente expresión [31]:

$$\lambda \approx \frac{h \times c}{E_g} \quad (27)$$

Lo anterior da como resultado una gran ventaja de los LEDs sobre otros dispositivos luminiscentes convencionales, pues la longitud de onda de salida de los diodos emisores de luz puede ser manipulada desde el infrarrojo hasta los diferentes colores del espectro visible e incluso en el espectro ultravioleta.

Cuando el dispositivo es sometido a una fuente de voltaje de polaridad directa, el comportamiento de la curva I-V es igual a un semiconductor de unión p-n. Cuando la tensión de polarización es suficientemente grande para superar la barrera de la región de agotamiento, la corriente fluye y se emite luz, pues lo anterior ocasiona una disminución en el campo eléctrico incorporado lo que genera un incremento en la corriente de difusión con respecto a la corriente de deriva dando como resultado una corriente neta en el diodo que se incrementa de manera exponencial cuando los incrementos del voltaje son pequeños (ver fig. 2.3). Por lo general, el voltaje de unión p-n está en el rango de 0.4 – 1.0 V, por lo tanto, una corriente continua de bajo voltaje puede encender fácilmente un LED a su brillo total.

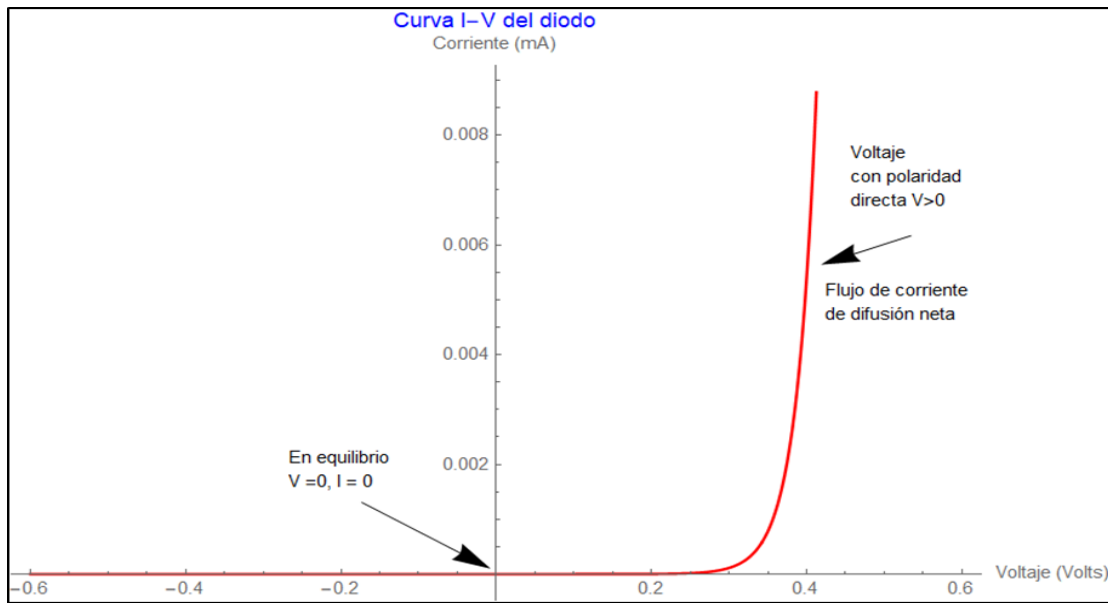


Fig.2.3. Gráfica de la corriente contra voltaje característica en un diodo comercial basado en GaN bajo la presencia de un voltaje con polaridad directa.

### 2. 3. LEDs de Heterounión

Como se ha mencionado, los LEDs de homounión son dispositivos semiconductores compuestos por el mismo material, pero con concentraciones de carga distintos, es decir un lado que posee una región tipo n y del otro una región tipo p. Bajo un voltaje de polaridad directa, los electrones son inyectados en la región tipo p y éstos últimos son inyectados en la región tipo n, la recombinación de electrones y huecos en la región de agotamiento da como resultado la generación de luz. Desafortunadamente, este tipo de LEDs no son útiles debido a que poseen varias limitantes para aplicaciones en la industria de la iluminación, y que tienen que ver con su eficiencia. La primera de ellas es que se desea inyección de electrones en la región tipo p para lograr una alta eficiencia cuántica interna, por lo tanto, se requiere un bajo nivel de inyección de huecos en la región tipo n. En segundo lugar, la autoabsorción de la luz generada es alta debido a que toda la estructura está compuesta por el mismo material, lo anterior reduce la eficiencia en la emisión de luz. Y en tercer lugar, la recombinación radiativa en este tipo de LEDs es monomolecular, por lo que sólo el aumento del dopaje puede aumentar la tasa de emisión [32,33].

Dado que la teoría correspondiente a los diodos de unión p-n está limitada, pues sólo se enfoca a diodos de tipo homounión y que en el presente trabajo se tiene contemplado trabajar con semiconductores muy diferentes, mediante el depósito en forma de película delgada de los siguientes semiconductores NiO (tipo p), ZnS:  $Mn^{2+}$  y ZnO: Al (tipo n) sobre un sustrato

de vidrio cubierto de ITO, entonces es necesario recurrir a los LEDs de tipo heterounión. A continuación, se mencionará la relevancia de este tipo de unión.

Considerando los procesos de recombinación descritos previamente donde existe la interacción entre los portadores de carga, es posible escribir la razón de recombinación total  $R$  para los portadores de carga en la región activa como [28]:

$$R = An + Bnp + C_n n^2 p + C_p np^2 \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (28)$$

donde  $n$  y  $p$  son las concentraciones de electrones y huecos,  $A$  es el coeficiente de recombinación Shockley-Read-Hall,  $B$  es el coeficiente de radiación bimolecular y  $C_n$  y  $C_p$  son los coeficientes de Auger. Para este caso, la eficiencia radiativa ésta puede ser expresada como [29]:

$$\eta_{rad} = Bnp / (An + Bnp + C_n n^2 p + C_p np^2) \quad (29)$$

La razón de recombinación está asociada con varios tiempos de decaimiento para portadores generados en la región activa. Es útil pensar en varios procesos en términos de los tiempos de decaimiento, ya que son directamente medibles en experimentos tales como fotoluminiscencia y electroluminiscencia resueltas en el tiempo. Si se asume un alto nivel de inyección para el cual  $n \sim p$ , los tiempos de vida radiativos y no radiativos pueden ser escritos como:

$$\tau_r = (Bn)^{-1} \quad (30)$$

$$\tau_{nr} = [A + (C_n + C_p)n^2]^{-1} \quad (31)$$

y está asociado con el tiempo de vida total del portador por:

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1} \quad (32)$$

en cuyo caso la eficiencia radiativa puede ser escrita como:

$$\eta_{rad} = \frac{\tau_r^{-1}}{(\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1})} \quad (33)$$

De la ecuación (29) se puede concluir que para que exista un proceso radiativo y dé como resultado una alta eficiencia en emisión de luz debe existir un fuerte balance entre las concentraciones de electrones y huecos. Lo anterior representa un problema en el caso de una simple estructura LED, de homounión p-n. Hay que recordar que el traslape de la distribución de electrones y huecos es gobernada por el balance de los portadores de arrastre y de difusión y varía ampliamente a través de la región de agotamiento. Esto hace muy difícil optimizar el dispositivo para obtener una alta eficiencia de emisión de luz.

La solución al problema anterior es la utilización de heterouniones de brecha prohibida amplia que permita el confinamiento de portadores a capas localizadas, por lo que se incrementaría el traslape electrón-hueco. Mientras que las estructuras de heterounión simple fueron investigadas en un inicio, las dobles heterouniones de LEDs poseen la ventaja de que resulta en una mejor eficiencia radiativa, la cual será explicada con más detalle (ver figura 2.4).

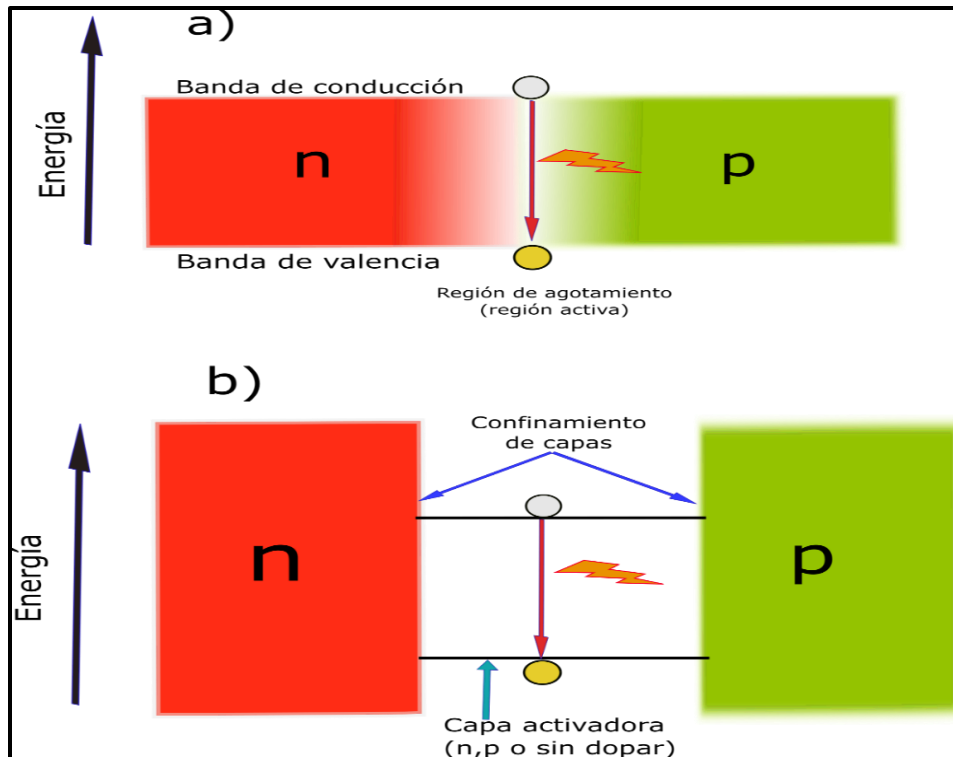


Figura 2.4. Diferencias entre una homounión y una heterounión. a) Representa una homounión. b) heterounión. La estructura de heterounión es ventajosa sobre la homounión por la capacidad de confinar a los portadores de cargas.

Actualmente, la fabricación de LEDs de alta eficiencia está basada en heteroestructuras, es decir, están compuestas por semiconductores de distinto material lo que conlleva a que posean distinta brecha prohibida. En la figura 2.5 a) se muestra el diagrama de bandas de energía para una simple heteroestructura; la región de tipo n está compuesta por un semiconductor con banda prohibida  $E_{g1}$  que es más ancha que la región tipo p llamada  $E_{g2}$ . La región tipo n forma una barrera de potencial suficientemente grande, lo que da como resultado una inyección de portadores de un sólo lado. Además, esta banda prohibida más amplia también ofrece transparencia para los fotones generados en la región tipo p, lo anterior minimiza la absorción interna de los fotones emitiendo hacia la región tipo n y mejora la eficiencia en la generación de luz [32,34].

Como se mencionó de manera breve, es posible mejorar el rendimiento de un LED mediante el uso de dobles heteroestructuras, ya que ésta consiste en una brecha prohibida estrecha de tipo p ubicada entre una banda prohibida amplia de tipo p y otra de tipo n, tal como se muestra en la figura 2.5 b). Esta estructura proporciona un confinamiento efectivo por medio de barreras potenciales para inyecciones direccionales de portadores en exceso en la capa activa, donde los electrones y huecos se recombinan. Lo anterior conduce al aumento de la densidad de portadores en exceso, así como la tasa de recombinación. Además, las capas epitaxiales n y p con banda prohibida más ancha son transparentes a la luz emitida por la región activa y por lo tanto, el efecto de absorción interna se minimiza. Un ejemplo de lo anterior es el uso de la doble heteroestructura de AlGaAs cuya emisión es en el rojo donde se demostró que su eficiencia es de aproximadamente el doble que el de una simple heteroestructura [34].

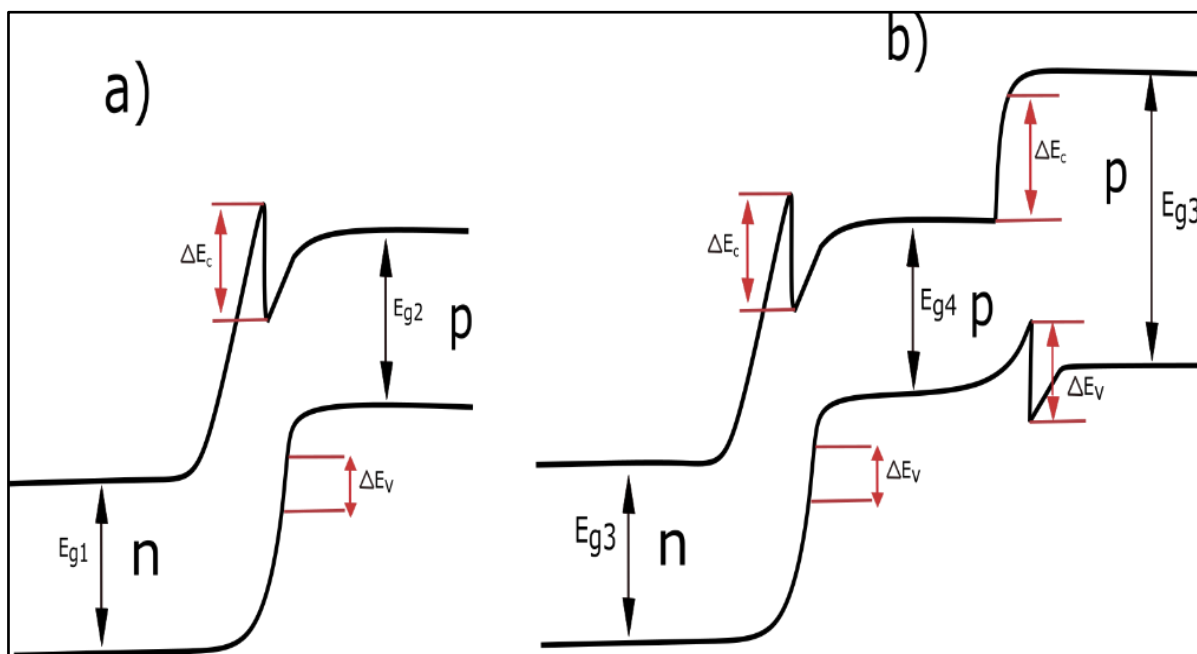


Fig 2.5. a) Diagrama de bandas de una heterounión p-n. b) Diagrama de bandas de una doble heteroestructura.

Dado que la eficiencia de un LED de heteroestructura se ve mejorada introduciendo varias capas (capa bloqueadora de electrones y transportadora de huecos) lo anterior ha complicado el proceso de fabricación y no sólo eso, sino que para explicar el comportamiento de corriente vs voltaje, así como el proceso de inyección de electrones en las bandas, la ecuación del diodo de Shockley resulta ineficiente, pues hay que considerar los efectos asociados a la mecánica cuántica como la probabilidad de transmisión a través de las barreras de potencial que conforman las bandas de valencia y de conducción del dispositivo. Lo anterior nos lleva a considerar una ecuación más general que considere el efecto anterior, la cual es conocida como *ecuación de Fowler-Nordheim*, lo que se explicará con detalle en la siguiente sección.

## 2. 4. Ecuación de Fowler-Nordheim

La emisión por efecto de campo es la emisión de electrones inducida por campos electromagnéticos externos. Se puede producir a partir de una superficie sólida o líquida, o directamente a nivel de un átomo en un medio gaseoso [35].

La teoría de la emisión de campo a partir de metales fue descrita por Fowler y Nordheim en 1928.

Este fenómeno físico representa un excelente ejemplo del efecto de tunelaje cuántico. Por ejemplo, consideremos el caso de un metal, que posee electrones cuasi-libres, al aplicar un campo eléctrico externo se deforma la caja de potencial del metal que contiene a los electrones cuasi-libres. Con campos eléctricos suficientemente altos ( $10^8 V/cm$ ) se reduce el ancho de la barrera de potencial de tal manera que forma una especie de triángulo, lo que ocasiona que una parte de los electrones pueda pasar por efecto de tunelaje [36].

Antes de describir la ecuación de Fowler-Nordheim en su forma general, es necesario realizar el estudio de la probabilidad de transmisión de una partícula en presencia de una barrera triangular, pues es necesario enfatizar que es la base principal de la ecuación antes mencionada.

### 2. 4. 1. Barrera de potencial triangular

Para determinar el coeficiente de transmisión en una barrera de potencial triangular, se requiere como en otros tipos de barreras, resolver la ecuación de Schrödinger, por el método WKB (nombrado también como: Wentzel, Kramers y Brillouin). Aunque en este caso se considerará un sistema en una dimensión, es necesario aclarar que puede ser aplicado al caso en tres dimensiones, si el potencial es esféricamente simétrico y existe una ecuación diferencial radial que puede ser separada.

El método WKB introduce una expansión en potencias de  $\hbar$  en la cual los términos que presentan potencias mayores a uno se pueden ignorar. Entonces, en la ecuación de Schrödinger es posible considerar un límite clásico ( $\hbar \rightarrow 0$ ). Sin embargo, el método puede ser aplicado incluso en regiones en la que la interpretación clásica resulta confuso [37].

Considere la ecuación de Schrödinger en una dimensión:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (34)$$

Considere sólo los estados estacionarios, y tomemos como solución de la ecuación (34) la función de onda de la forma:  $\psi(x) = e^{iu(x)}$ . Consideremos las siguientes abreviaciones:

$$k(x) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad \text{para } E > V(x) \quad (35)$$



$$k(x) = (-i)\chi(x) = \frac{-i}{\hbar} \sqrt{2m[V(x) - E(x)]} \text{ para } E < V(x) \quad (36)$$

Sustituyendo  $\psi(x)$  en la ecuación (34) se obtiene que  $u(x)$  satisface la siguiente ecuación:

$$i \frac{d^2 u}{dx^2} - \left( \frac{du}{dx} \right)^2 + [k(x)]^2 = 0 \quad (37)$$

En la aproximación WKB se expande  $u(x)$  en series de potencias de  $\hbar$ :

$$u(x) = u_0 + \frac{\hbar}{i} u_1 + \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 u_2 + \dots \quad (38)$$

Considerando sólo los primeros términos  $u_0$  y  $u_1$ . Se obtiene entonces la función de onda aproximada acorde al método WKB [37]:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(i \int_{x_1}^{x_2} k(x') dx'\right) + \frac{C_2}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(-i \int_{x_1}^{x_2} k(x') dx'\right) \quad (39)$$

Una región en la que  $E > V(x)$  es concida como región permitida clásicamente, mientras que para el caso en que  $E < V(x)$  es una región inaccesible clásicamente. Los puntos en la frontera entre esas dos regiones son llamados puntos de retorno (donde  $E = V(x)$ ).

La aproximación WKB está basada en la condición [37]:

$$\frac{1}{2} |k'(x)| \ll |k^2(x)| \quad (40)$$

Usando en la longitud de onda de Broglie  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ , es posible escribir la expresión (40) como:

$$\frac{\lambda}{4\pi} \left| \frac{dk}{dx} \right| \ll k \quad (41)$$

Considerando los puntos de retorno, para los cuales  $k(x_0) = 0$ , se tiene lo siguiente:

$$k \approx \frac{dk}{dx} \Big|_{x_0} (x - x_0) \quad (42)$$

La aproximación semiclassical es aplicable para una distancia desde el punto de retorno que satisface la condición:

$$|x - x_0| \gg \frac{\lambda}{4\pi} \quad (43)$$

Ahora, si consideramos una barrera de potencial  $V(x)$  entre  $x = a$  y  $x = b$  y una partícula con energía  $E$ , el coeficiente de transmisión en la aproximación WKB está dado por:

$$T = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right] \quad (44)$$

La aproximación WKB no sólo es aplicable a sistemas sencillos que generalmente se estudian en cursos de mecánica cuántica, sino que dicha aproximación puede ser extendida a sistemas más complejos tales como heteroestructuras, sólo que en dicho caso se tendría que reescribir la representación de la barrera de potencial que aparece en la expresión (44). Consideremos el siguiente caso:

Para un sistema como:  $Al - SiO_2 - Al$  se tienen que considerar varios factores en la forma de potencial. Primero, consideremos que la función de onda en la aproximación WKB, para un sistema como el antes mencionado se aproxima como [38,39]:

$$\psi(x)_{WKB} \approx \exp \left[ - \int_{x_1}^{x_2} k(x) dx \right] \quad (45)$$

Donde:

$$k(x) = \left[ \frac{2m_0}{\hbar^2} (U(x) - w) \right]^{1/2} \quad (46)$$

En este caso  $U(x)$  se representa como:

$$U(x) = w_F + \phi - q_0 E x \quad (47)$$

$U(x)$  representa la barrera de potencial triangular,  $w_F$  es la energía de Fermi,  $w$  es el nivel de energía de un nivel atómico,  $\phi$  es la altura no reducida de la barrera,  $q_0$  es la carga en valor absoluto del portador y  $E$  es el valor del campo eléctrico aplicado al sistema. Para este tipo de sistemas, la energía total del electrón es igual a la energía de Fermi por lo que:

$$k(x) = \left[ \frac{2m_0}{\hbar^2} (\phi - q_0 E x) \right]^{1/2} \quad (48)$$

Para calcular el coeficiente de transmisión, el valor de los límites de integración que aparecen en (45) deben ser determinados primero. Como se ha mencionado, los puntos  $x_1$  y  $x_2$  representan los puntos de retorno, donde la energía total es igual a la energía potencial de la partícula. Considerando que  $U(x) - w = 0$ , los límites de integración están dados como:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = 0 \\ x_2 = \frac{\phi}{q_0 E} \end{array} \right\} \quad (49)$$

Entonces, utilizando los límites de integración de (49) e integrando la ecuación (48), se tiene lo siguiente:

$$\int_0^{x_2} k(x) dx = \int_0^{x_2} \left[ \frac{2m_0}{\hbar^2} (\phi - q_0 E x) \right]^{1/2} dx$$

$$\text{sea } u = \phi - q_0Ex \rightarrow du = -q_0Edx \rightarrow dx = \frac{-du}{q_0E}$$

para el caso de los límites de integración:

$$\text{si } x_1 = 0 \rightarrow u_1 = 0, \quad \text{si } x_2 = \frac{\phi}{q_0E} \rightarrow u_2 = 0$$

entonces la integración de la expresión anterior queda como:

$$\int_0^{x_2} k(x) dx = \frac{-\sqrt{2m_0}}{q_0E\hbar} \int_{\phi}^0 u^{1/2} du = \frac{2\sqrt{2m_0}}{3q_0E\hbar} \phi^{3/2} \quad (50)$$

sustituyendo la expresión (50) en (45) se tiene que la función de onda se escribe como:

$$\psi(x) = \exp \left[ -\frac{2}{3} \left( \frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{q_0E} \cdot \phi^{3/2} \right] \quad (51)$$

El coeficiente de transmisión de acuerdo a la mecánica cuántica es:

$$T = \psi \cdot \psi^* = \exp \left[ -\frac{4}{3} \left( \frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{q_0E} \cdot \phi^{3/2} \right] \quad (52)$$

En el caso de una barrera triangular exacta, nuevamente se considera a la barrera de potencial como en (47), es decir:  $U(x) = H_0 - q_0Ex$ , donde  $H_0 = \phi + w_F$  es la altura de la barrera medida desde el mínimo de la banda de la conducción (ver fig. 2.5), entonces sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones (46) y (45) y realizando un procedimiento de integración análogo al caso anterior, se tiene lo siguiente [40]:

$$T(E, w) = \exp \left[ -\frac{B}{E} (H(w))^{3/2} \right] \quad (53)$$

donde  $H(w) = \phi + w_F - w$  es la altura de la barrera en presencia de un campo eléctrico igual a cero y  $B = \frac{8\pi\sqrt{2m_0}}{3q_0\hbar}$ . En la figura 2.5 se tiene la representación del diagrama de energías para el caso de una barrera triangular, en el cual se muestra la relación entre la energía de Fermi, la función de trabajo y la altura de la barrera a un campo eléctrico igual a cero. Ya que muchos de los electrones emitidos provienen de estados con energía cercanas a la energía



de transmitancia  $T(E, w)$  y la carga electrónica  $e$ . La densidad de carga total emitida se obtiene mediante la integración sobre todos los estados de energía  $w$ , es decir [40]:

$$J(E) = e \int N(w)T(E, w)dw \quad (55)$$

La función de suministro  $N(w)$  es igual al producto de la velocidad normal de grupo de los electrones, la densidad de estados con respecto al momento transversal y a la distribución de Fermi-Dirac, integrada sobre todos los momentos transversales, lo que da como resultado:

$$N(w) = \frac{4\pi m_0 k_B T}{h^3} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\frac{w - w_F}{k_B T} \right) \right] \quad (56)$$

Sustituyendo las ecuaciones (54) y (56) en la ecuación (55), extendiendo el límite inferior de integración a  $w = -\infty$  y desarrollando la integral sobre todas las energías  $w$ , se obtiene la expresión clásica de *Fowler-Nordheim* [40]:

$$J_{FN}(E) = \frac{A}{\phi} E^2 \exp \left[ -\frac{B}{E} \phi^{\frac{3}{2}} \right] \quad (57)$$

donde  $A = \frac{q^3}{8\pi h}$  es la primera constante de Fowler-Nordheim.

## Capítulo 3. Componentes del LED a utilizar

*“Nadie debería trabajar con semiconductores, eso es un lío asqueroso; quién sabe si existen.”*

*“Wolfgang Ernst Pauli”*

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es fabricar un LED mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, lo que representa una estrategia novedosa pues los LEDs que se fabrican hoy en día se basan en técnicas muy costosas que requieren vacío. Por otra parte, es necesario mencionar los componentes a utilizar para desarrollar dicho dispositivo, pues generalmente los LEDs se fabrican a partir de arseniuro de galio (GaAs). Buscando desarrollar la siguiente generación de diodos emisores de luz visible, se propone incorporar compuestos más accesibles de utilizar y que aproximen la eficiencia de los ya existentes. En este trabajo se propone desarrollar un LED con base en ITO, NiO: Li, ZnS: Mn<sup>2+</sup> y ZnO: Al utilizando al NiO:Li como capa inyectora de huecos y al mismo tiempo como capa bloqueadora de electrones. En las siguientes secciones se dará una justificación de su uso.

### ***3. 1. Óxido de Níquel y óxido de níquel dopado con litio (NiO y NiO: Li):***

Los contactos conductores transparentes basados en óxidos metálicos en forma de película delgada, tales como: ZnO, CdO, SnO<sub>2</sub>, etc. han sido exhaustivamente estudiados y utilizados debido a sus propiedades eléctricas pues presentan conductividad debido a los portadores de carga negativa (tipo n). Sin embargo, para expandir sus aplicaciones, es necesario el uso de películas delgadas cuya conductividad sea tipo p. Entre ellos se han obtenido y estudiado películas delgadas tales como: *Cu<sub>2</sub>O*, *SnO* y *NiO*. El óxido de níquel es uno de los materiales ampliamente estudiados como contacto conductor transparente. Dicho material cuyo valor de brecha prohibida se encuentra en un rango de 3.6 eV y 4.0 eV, es considerado un apropiado semiconductor tipo p debido a su capacidad semiconductor de banda ancha directa tipo p natural y una baja afinidad electrónica [41,42]. Dicho material ha sido obtenido por varios métodos tales como: RF pulverización catódica (RF magnetron sputtering) [43], pulverización de magnetrón DC [44], depósito por vapor químico [45], depósito por baño químico [46], sol-gel [47], depósito por láser pulsado [48] y por rocío pirolítico neumático [42,49,50] pero hasta ahora no se ha obtenido dicha película delgada por rocío pirolítico ultrasónico lo cual representa un tema novedoso. El óxido de níquel posee un alta resistividad del orden de  $10^{13} \Omega \text{ cm}$ , además dicho material ha sido de gran interés de investigación por sus aplicaciones variadas, por ejemplo: material electroquímico en ventanas inteligentes, material activo en sensores químicos, como capa interfacial anódica en celdas solares poliméricas, como componente de diodo de unión p-n y más recientemente como principal componente en diodos emisores de luz [49]. La última aplicación nos lleva a una de las partes importantes de este trabajo, pues se ha utilizado el NiO como una capa intermedia de bloqueo

de electrones y transporte de huecos con el objetivo de evitar los centros no radiativos mediante el control de la región del área de luminiscencia de recombinación lo cual ha mejorado de manera significativa la eficiencia en la emisión de los LEDs, de ahí el interés en el uso de esta película delgada para incorporarla en este trabajo [51].

A pesar de que el NiO ha sido considerado como un excelente candidato como contacto conductor transparente y como semiconductor tipo p para su aplicación en el desarrollo de dispositivos emisores de luz, la realidad es que el NiO por sí sólo no ha sido suficiente para mejorar la eficiencia de dichos dispositivos ya que dicho material posee una desventaja, la cual es que tiene una baja conductividad eléctrica y por lo tanto una baja inyección de huecos, lo que conlleva a una baja recombinación con los portadores tipo n afectando considerablemente la eficiencia de los LEDs [52]. El mecanismo principal de conducción en el caso de las películas delgadas de NiO es principalmente determinado por los huecos generados por las vacancias de níquel, átomos intersticiales de oxígeno y por dopantes, por lo que una manera viable de mejorar las propiedades eléctricas es a través del dopaje. Trabajos previos han revelado que la resistividad del NiO es reducida mediante la incorporación de litio como impureza lo que incrementa las vacancias de Ni. Además, el dopaje de litio incrementa el nivel de extracción de huecos debido a la profundidad del borde de la banda de valencia, y que ha incrementado el voltaje de operación en algunos dispositivos tales como en celdas solares [52,53]. Aunque la presencia de litio mejora las propiedades eléctricas hasta un determinado porcentaje de incorporación de litio, también se modifican otras, tales como: propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, es por ello que se requiere buscar un equilibrio para que la concentración de Li no afecte de manera sustancial las propiedades antes mencionadas.

### ***3. 2. Sulfuro de zinc con manganeso (ZnS: Mn<sup>2+</sup>):***

Uno de los componentes principales del LED para que posea una emisión dentro del espectro visible es la presencia de un material fluorescente. Probablemente unos de los materiales más estudiados en cuanto a las propiedades de emisión y la posibilidad de incluirlos en un diodo emisor de luz, ha sido el sulfuro de zinc dopado con manganeso (ZnS: Mn<sup>2+</sup>). El sulfuro de zinc ha sido adecuado como semiconductor para ser usado como matriz anfitrión de una amplia variedad de dopantes tanto de tierras raras como iones metálicos, y en años recientes ha demostrado poseer emisiones dentro del azul debido a la incorporación de pequeñas cantidades de europio [54,55], lo anterior se explica debido a que la matriz cristalina posee una amplia brecha prohibida de 3.74 eV. Como una alternativa para evitar el uso de tierras raras, el ion Mn<sup>2+</sup> incorporado en matrices cristalinas ha demostrado poseer buenas propiedades luminiscentes en años recientes [56]. Muchos de los fósforos dopados con dicho ion pueden dar una alta eficiencia luminiscente y pureza de color bajo distintas fuentes de excitación, tales como: rayos UV, haz de electrones y rayos X. Adicionalmente, la longitud de onda de emisión debido a la incorporación del ion Mn<sup>2+</sup> varía desde el verde hasta el

aranja aproximándose al rojo, dependiendo de la intensidad del campo cristalino del cristal anfitrión [56].

Dado que las propiedades luminiscentes del ion  $Mn^{2+}$  han sido ampliamente estudiadas en varios compuestos inorgánicos, se sabe que el tiempo de vida luminiscente de dicho ion es del orden de milisegundos, además, de acuerdo con el diagrama de Tanabe-Sugano se sabe que la emisión se debe a la transición  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  lo cual explica las siguientes propiedades espectrales: una amplia banda debido a la pendiente de los niveles de energía y un tiempo de decaimiento prolongado debido a la regla de selección de espín [57]. Como se ha mencionado, las propiedades luminiscentes se ven afectadas por la estructura del cristal anfitrión, es decir, por las propiedades de simetría. Por ejemplo; para sistemas con fósforo sin un centro de inversión tales como:  $ZnS: Mn^{2+}$  y  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$  los cuales tienen una estructura hexagonal, y en este caso la regla de selección de paridad de la transición d-d del ion  $Mn^{2+}$  coordinado tetraédricamente se puede relajar mediante la mezcla del estado p de paridad impar en el estado d, de tal modo que lo anterior causa una intensidad de emisión más fuerte que la estructuras cristalinas centrosimétricas y lo cual explica que las transiciones radiativas se dan entre los estados d del ion  $Mn^{2+}$  [58] tal como se observa en la figura 3.1.

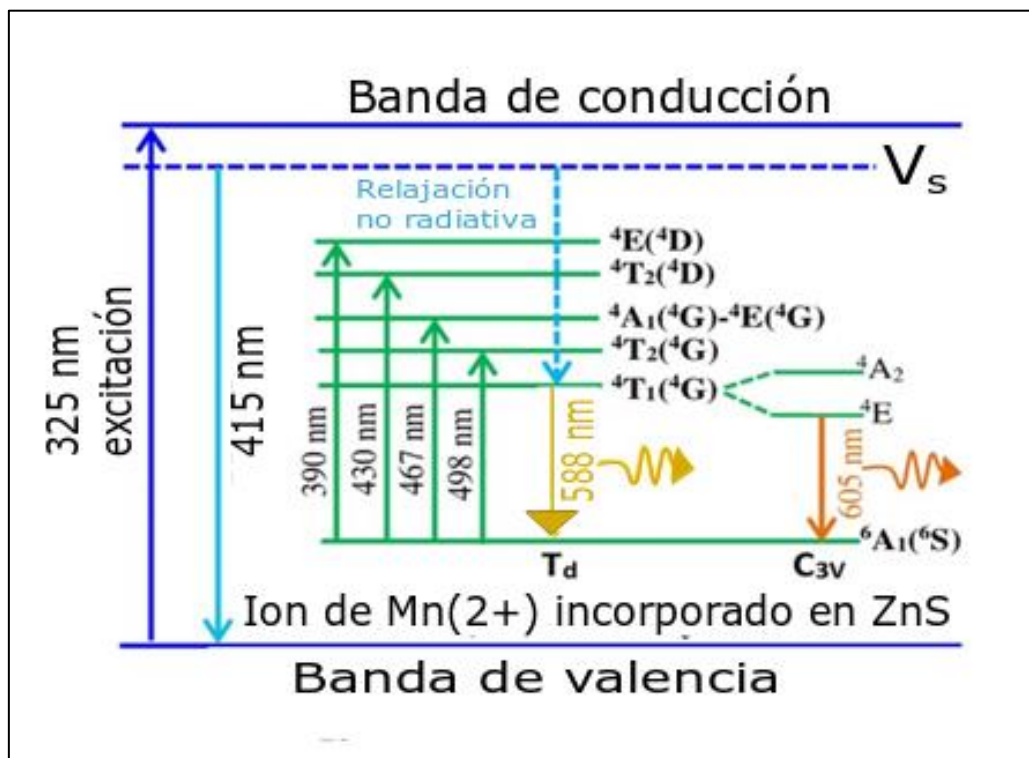


Fig 3.1. Mecanismo de emisión del ion Mn (2+) dentro del ZnS como matriz cristalina.



### 3. 3. Óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO: Al):

Los óxidos conductores transparentes han sido ampliamente estudiados debido a sus características tanto ópticas como eléctricas ya que sus aplicaciones son muy diversas, por ejemplo: dispositivos de cristal líquido, diodos emisores de luz orgánicos, celdas solares, sensores de gas y en otros dispositivos optoelectrónicos [59]. Como el máximo representante de los contactos conductores transparentes se encuentra el óxido de estaño e indio (ITO) debido a su alta conductividad eléctrica y alta transparencia óptica sobre distintas longitudes de onda del espectro visible. Sin embargo, los altos costos que conlleva fabricar dicho dispositivo, así como la escasez del Indio han dado como resultado la investigación de otro tipo de óxido conductor, el más ampliamente mencionado en la literatura es el óxido de zinc (ZnO). Dicho compuesto posee una brecha prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente, una gran energía de excitación de 60 meV, lo cual permite aplicaciones dentro de la fotoelectrónica, tales como: detectores UV, electrónica transparente de alta potencia y dispositivos de longitud de onda corta [59,60].

En cuanto a las técnicas de obtención de ZnO: Al en forma de película delgada, se han obtenido por una amplia variedad de métodos, tales como: depósito por láser pulsado [61,62], pulverización catódica (sputtering) [61, 62], recubrimiento por centrifugación (spin coating) [63, 64], sol-gel [67], rocío pirolítico neumático [66, 67] y rocío pirolítico ultrasónico [68, 69]. Dependiendo de la técnica de depósito, el ZnO se ha presentado en estructuras como: wurtzita, zinc blenda y tipo sal de roca, pero la estructura que se presenta bajo condiciones de temperatura y presión normal es la hexagonal wurtzita (ver figura 3.2) [59]. Además bajo dicha estructura el ZnO representa una gran opción para ser utilizado como contacto conductor transparente debido a que posee una Transmitancia mayor al 80% y resistividad baja del orden de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ . Comparado con el ITO, el ZnO es material de bajo costo que puede ser reproducido bajo distintas técnicas de depósito y estable a altas temperaturas, por si fuera poco, a dicha película delgada se le puede incrementar el número de portadores de carga negativa mediante la incorporación de impurezas pertenecientes a la columna III con el objetivo de asegurar la conductividad tipo n del material, por lo general se utiliza el aluminio como material dopante pues es el más abundante y de bajo costo. Lo anterior es de gran interés pues en trabajos previos se ha utilizado el ZnO como parte de un diodo emisor de luz en varios sustratos: silicio, nitruro de galio (GaN) tipo p, ITO y polímeros [18]. Entre ellos, la heteroestructura ZnO/Si (tipo p) han traído considerable interés por los potenciales circuitos de integración fotónica a través del proceso de fabricación de Si plano, por lo que no es nada descabellado pensar en incorporar ZnO: Al en el LED como semiconductor tipo n para igualar las propiedades de los diodos presentados en otros trabajos.

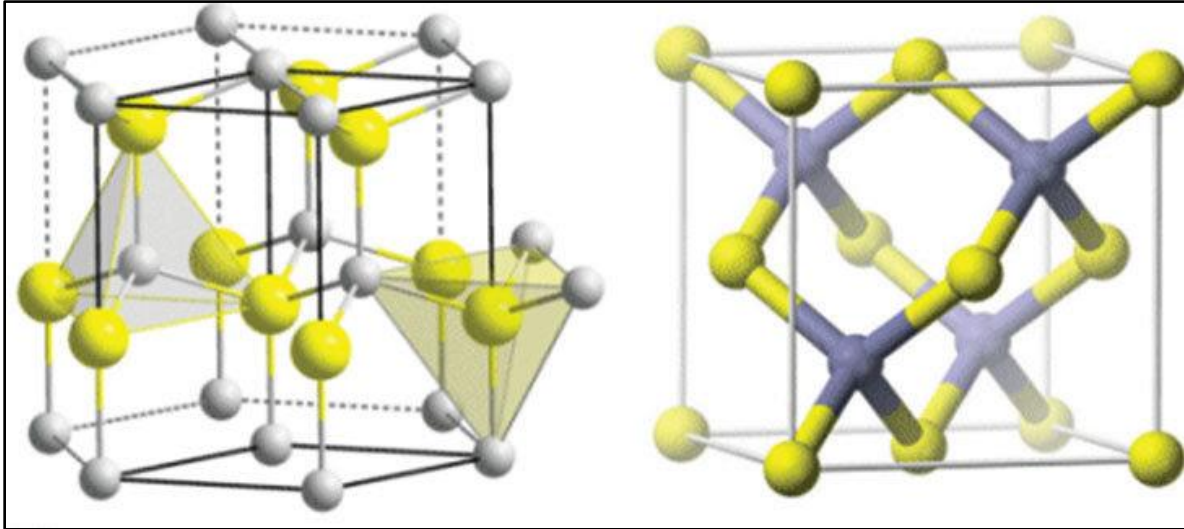


Fig 3.2. Estructuras que puede presentar ZnO:Al. Izquierda. Estructura hexagonal wurtzita estable a condiciones de temperatura y presión estándar. Derecha. Estructura zinc blenda presente sólo en ciertas técnicas de depósito como MOCVD. Obtenido: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite\\_polyhedra.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png) (dominio público).

## Capítulo 4. Desarrollo Experimental

*“No debemos esperar a que las cosas vengan, creyendo que está decidido por un destino irrevocable. Si lo queremos, debemos hacer algo al respecto.”*

*“Erwin Schrodinger”*

Como se ha mencionado previamente, uno de los objetivos del presente trabajo es obtener las condiciones óptimas de depósito de películas delgadas de NiO: Li (x %) para su incorporación a un diodo emisor de luz (LED), cuyos componentes principales de dicho dispositivo son: ITO, NiO: Li (x %), ZnS: Mn<sup>2+</sup>, ZnO: Al, fungiendo en cada caso como: capa inyectora de portadores de carga, capa bloqueadora de electrones y transportadora de huecos de manera simultánea, capa luminiscente y contacto transparente, respectivamente. Se ha enfatizado que la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es un método que se ha destacado por ser versátil para obtener diversas películas delgadas para distintos usos, así como el bajo costo que conlleva realizarlas pues es un método que no requiere vacío a diferencia de otras técnicas experimentales. Es por lo anterior que amerita que se mencionen algunas características de dicha técnica.

### ***4.1. Rocío pirolítico ultrasónico***

Se encuentra dentro de las técnicas por depósito de vapor químico (CVD por sus siglas en inglés), ésta se basa en el transporte y la posterior pirolisis de un aerosol generado por un atomizador ultrasónico. Específicamente consiste en utilizar un dispositivo que genere ondas ultrasónicas, por ejemplo, un humidificador o transductor que produzca una frecuencia en el rango de 100 kHz a 10 MHz, el haz ultrasónico es dirigido a una interfaz gas-líquido dando como resultado la formación de una fuente (*geiser*) en la superficie. La presencia de una fuente es acompañada por la generación de un aerosol, resultado de las vibraciones de las moléculas de la solución precursora (líquido). La cantidad del aerosol producido depende de factores como la intensidad acústica y de las propiedades físicas del líquido tales como: la presión de vapor, viscosidad y tensión superficial [72].

Las principales ventajas de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico son:

- 1) No requiere vacío
- 2) Sustratos con geometrías complejas pueden ser recubiertos
- 3) Películas uniformes y de alta calidad
- 4) Bajo costo

En general el depósito por rocío pirolítico ultrasónico, se puede dividir en tres etapas:

- 1) Atomización de la solución precursora
- 2) Transporte del rocío
- 3) Descomposición del aerosol precursor y crecimiento de la película.

Uno de los factores importantes que contribuyen en la formación de la película delgada es la temperatura pues de ésta dependen la evaporación del solvente, la descomposición química y vaporización de los compuestos precursores, y la formación de precipitados, procesos que se generan antes de llegar al sustrato. Como resultado de estas variables que están en función de la temperatura se generan cuatro situaciones que se muestran en la figura 4.1.

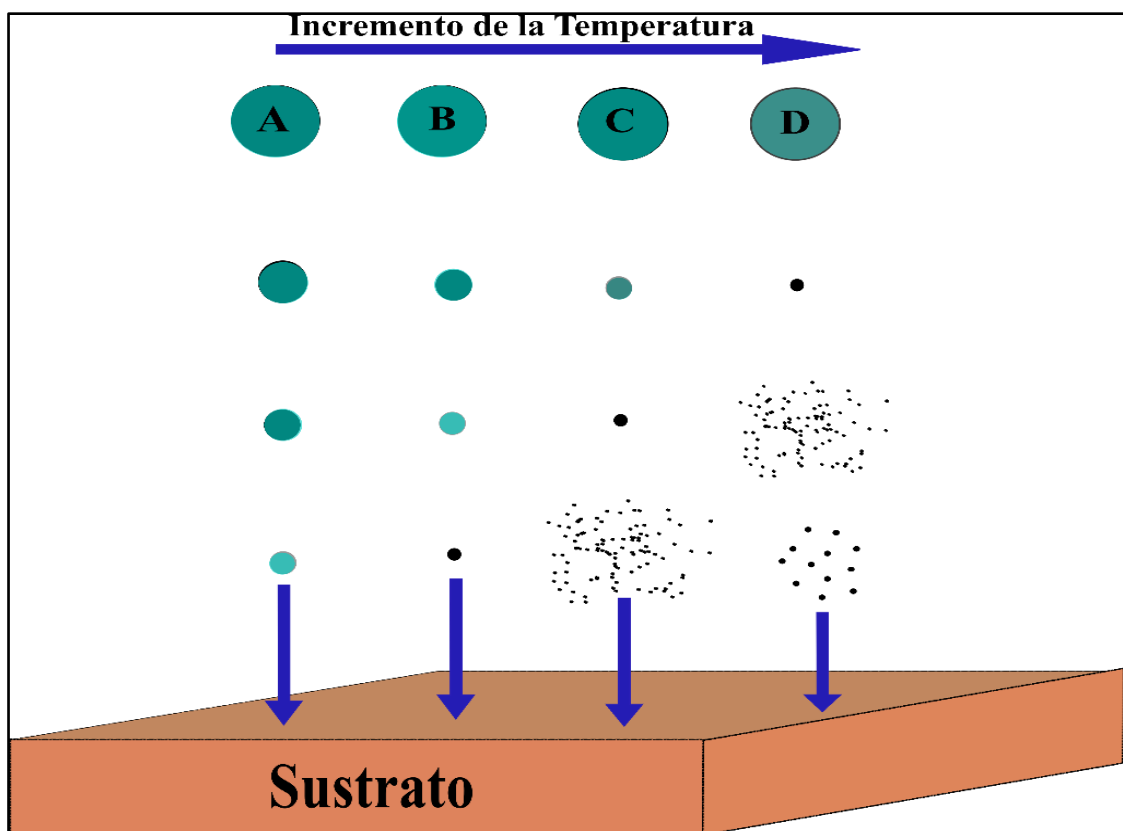


Fig 4.1. Procesos que se llevan a cabo en el depósito conforme se aumenta la temperatura del ambiente y del sustrato

En el **caso A)**, se tiene que cuando las gotas son grandes y alcanzan a impactar al sustrato debido a que la temperatura del sustrato no es lo suficientemente alta para evaporarlas, las gotas se descompondrán en la superficie. Tras el contacto, la gota se vaporiza por completo y queda un precipitado seco detrás, posteriormente la temperatura del sustrato disminuye pues se requirió calor para vaporizar la gota, lo que afecta la cinética de la reacción. En este proceso hay una muy baja probabilidad de adherencia. En el **caso B)** se tiene que inicialmente se forma una gota de tamaño mediano, se produce algo de evaporación, en esta situación se forma un precipitado similar a una sal amorfa y un precipitado seco golpea la superficie, dando como resultado que algunas partículas se evaporan y se condensan en los huecos que están entre las partículas, donde se produce la reacción superficial. Este proceso no es eficiente pues no se tiene una muy buena adherencia. Para el **caso C)**, se tiene que cuando la temperatura es lo suficientemente alta para evaporar las gotas antes de que lleguen al sustrato, se formará un precipitado. Conforme el precipitado se aproxime a la superficie del sustrato se convertirá en un vapor químico, en este proceso se lleva a cabo una serie de reacciones químicas que se simplifican en cuatro pasos: 1) las moléculas reactivas se difunden en la

superficie, 2) se da la adsorción de algunas moléculas, 3) una reacción química que incorpora el reactivo en la red cristalina, 4) desorción y difusión de las moléculas producto de la superficie [72]. Este caso corresponde al proceso CVD, que resulta en un depósito de una película delgada de alta calidad y una alta probabilidad de adherencia. En el **proceso D**, cuando la temperatura supera el caso anterior, las gotas se evaporan y posteriormente se produce una reacción química antes de que lleguen al sustrato, como resultado de esta reacción se producirá un precipitado del compuesto en polvo. El polvo cae sobre la superficie y no se generará una película adherida al sustrato.

#### ***4. 2. Preparación de los sustratos previos al depósito.***

Antes de realizar cualquier depósito de película delgada sobre los sustratos de vidrio, es necesario realizar un tratamiento de limpieza para cada sustrato, pues representa un factor importante a considerar durante el proceso experimental. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Los sustratos de vidrio son colocados en un vaso de precipitado y sumergidos en tricloroetileno, además de que dicho recipiente está sellado.
- Posteriormente, el vaso de precipitado se colocó en un baño ultrasónico cuya duración de este proceso corresponde a 7 min.
- Una vez finalizado el proceso anterior, se retira del baño ultrasónico y se vacía el tricloroetileno del recipiente en un frasco de residuos.
- Se vuelven a repetir los dos pasos anteriores pero en el recipiente de los sustratos se utiliza; metanol después acetona y por último metanol nuevamente.

El procedimiento anterior permite eliminar las suciedades presentes en los sustratos, tales como polvo y grasa que se encuentra adherida en la superficie.

Para la fabricación del LED, todas las películas involucradas en dicho dispositivo se depositaron sobre un sustrato de vidrio cubiertos con ITO (Biotain Hong Kong Co., Limited, 135 nm, 10-15 Ohm/sq), para este caso el proceso de limpieza es diferente, pues requiere un proceso más cuidadoso de tal manera que no se afecte la calidad de la película. Los pasos para dicha limpieza fueron los siguientes:

- 1) Los sustratos fueron colocados sobre un papel filtro y posteriormente se les agregó jabón HELMEX con ayuda de una micropipeta y con guante de Nitrilo (delgado) se frotó ligeramente sobre la superficie de ITO.
- 2) Se enjuagaron los sustratos con agua desionizada previamente calentada a 60 °C, y se colocaron en un recipiente de vidrio (caja coplin).
- 3) Se agregó acetona hasta que se cubrió los sustratos por completo y se colocó por 10 min en el baño ultrasónico, con temperatura encendida.
- 4) Se desechó la acetona y se repitió el paso anterior.
- 5) Se desechó la acetona utilizada y se agregó isopropanol nuevamente hasta cubrir los sustratos. Se colocó en baño ultrasónico por 10 min con temperatura encendida.

- 6) Se desechó el isopropanol utilizado y se repitió el paso 5).
- 7) Se retiraron los sustratos del baño ultrasónico y se llevaron al área de secado, ahí se retiraron de la caja coplin donde se encontraban sumergidos en isopropanol y se secaron con nitrógeno presurizado.
- 8) Una vez secos, se colocaron sobre un papel de aluminio dentro de la cámara de UV-ozono, se encendió dicha cámara y permanecieron durante 20 min.

En general cada película delgada que se fabrica sigue un procedimiento similar, es decir; el sistema usado para el depósito consiste en una cámara de acrílico conectada a un extractor de gases. En su interior se encuentra una campana de depósito sobre el sustrato y debajo de éste hay un baño de estaño que se desplaza horizontalmente (sobre el eje x) pues es conectado a un controlador que permite su movimiento, y la temperatura se puede modificar con un control de temperatura conectado a 4 resistencias de barra. También se tiene una esfera nebulizadora de vidrio *pyrex* colocada por encima de un vaso de precipitado que contiene agua desionizada y un transductor, la esfera es conectada con la campana de depósito a través de una manguera de teflón por medio de la cual viajan las gotas de la solución precursora hacia el sustrato ubicado por encima del baño de estaño. Es importante mencionar que tanto la esfera o cilindro nebulizador como la campana de depósito están conectados a dos suministros de gas, que dependiendo del tipo de película a realizar puede ser aire puro y seco o nitrógeno, que permite el control del tipo de gas que se usa para el arrastre y dirección del rocío (ver Fig. 4.2).

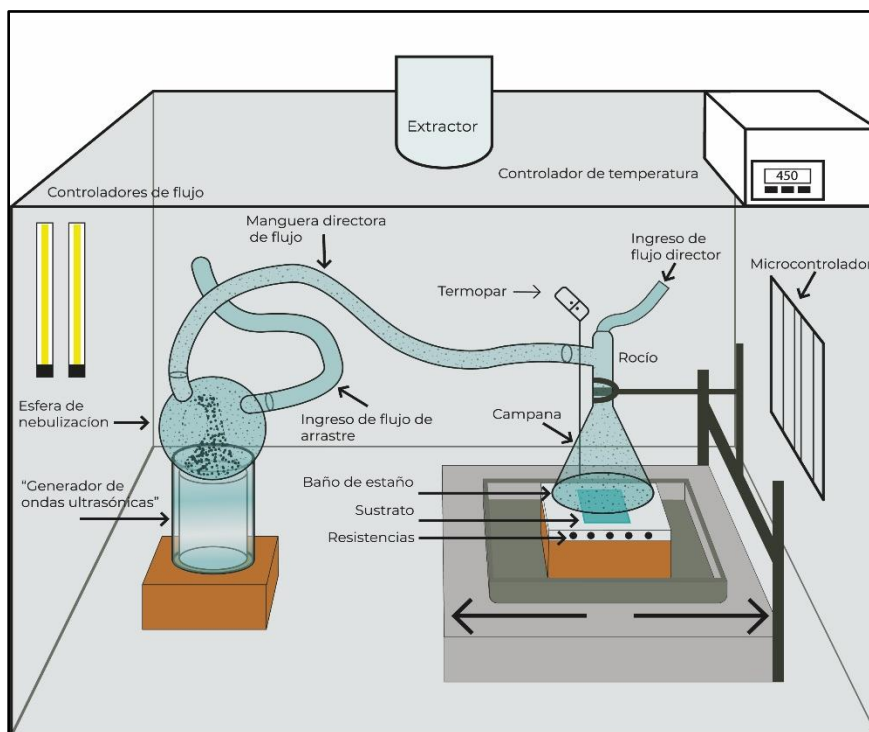


Fig. 4.2. Diagrama del montaje experimental utilizado para realizar los depósitos de cada película involucrada en el LED.

### 4. 3. Preparación de las soluciones precursoras para la película delgada de NiO y NiO: Li (x %).

La obtención de este material representó el primer desafío en la obtención de los componentes del LED, pues en los inicios para la obtención de esta película se obtuvieron películas con una alta resistividad y oscuras usando aire como flujos de arrastre y director, los cuales no eran viables para la incorporación en una estructura LED. A continuación se incluyen las cantidades de disolvente, soluto y los parámetros de depósito óptimos que se utilizaron.

Disolvente utilizado:

- 100 ml de dimetilformamida.

Para el caso del soluto:

- Acetilacetonato de níquel ( $256.91 \frac{gr}{mol}$  Sigma Aldrich) a una molaridad de 0.02 M.

Para la obtención de la masa se utilizó la siguiente expresión:

$$m = \left( molaridad \frac{mol}{l} \right) \left( masa\ molar \frac{gr}{mol} \right) (volumen\ de\ disolución\ l) \quad (58)$$

A continuación, se muestran los parámetros de flujo para nitrógeno utilizados en el proceso de depósito:

- Temperatura de controlador: 450 °C
- Flujo de arrastre: 55
- Flujo director: 15
- Tiempo de depósito: 25 min
- Solución utilizada: 25 ml.

Para la obtención de las películas delgadas de NiO: Li (x %) se utilizaron exactamente las cantidades previamente mencionadas, pero en este caso se incluyó como dopante el acetato de litio dihidratado ( $102.02 \frac{gr}{mol}$  Sigma Aldrich). Para la obtención de la masa del dopante, se utilizó la siguiente expresión:

$$m_{C_2H_3LiO_2 \cdot 2H_2O} = \left( masa\ molar \frac{gr}{mol} \right) \left( molaridad \frac{mol}{L} \right) (volumen\ de\ la\ disolución\ L) (\% \ de\ impureza) \quad (59)$$

donde % impureza se modificó para 5 %, 10 %, 15 % y 20 %.

Para este caso, los parámetros de flujo para nitrógeno que se usaron para depositar cada una de estas películas fueron las siguientes:

- Temperatura de controlador: 450 °C

- Flujo de arrastre: 55
- Flujo director: 15
- Tiempo de depósito: 25 min
- Solución utilizada: 30 ml

#### 4. 4. Sulfuro de zinc dopado con manganeso ( $ZnS: Mn^{2+}$ )

Para el depósito de esta película, se utilizaron los siguientes solutos y disolventes para su depósito:

Solutos:

- Acetilacetato de zinc dihidratado (263.59 gr/mol Sigma Aldrich) a una molaridad de 0.05 M.
- Dimetil-thiourea (104.17 gr/mol Sigma Aldrich) a una molaridad de 0.05 M
- Cloruro de manganeso (II) (197.91 gr/mol Sigma Aldrich) a una molaridad de 0.05 M.

Disolventes:

- 162 ml de metanol anhidro ( $CH_3OH$ )
- 38 ml de dietilenglicol
- 2.5 ml de ácido acético ( $CH_3COOH$ )

Para la obtención de cantidad de masa acetilacetato de zinc dihidratado y dimetil-thiourea, se utilizó la ecuación (58) y para la obtención de la masa para cloruro de manganeso se requirió la ecuación (59), se consideró como porcentaje de impureza 10 % respecto al zinc, ya que dicho soluto permite que se dé la luminiscencia dentro del espectro visible (naranja).

Para este caso, los parámetros óptimos que se utilizaron para el depósito sobre sustratos de vidrio y posteriormente sobre la película de NiO: Li (10 %) fueron los siguientes:

- Temperatura de controlador: 450 °C
- Flujo de arrastre: 55
- Flujo director: 15
- Tiempo de depósito: 27 min
- Solución total utilizada: 75 ml

Cabe aclarar que los flujos indicados fueron para aire y que la cantidad de solución mencionada no se realizó en una sola recarga en la esfera nebulizadora puesto que se observó



que la máxima nebulización para esta solución se alcanza para 25 ml aproximadamente, por lo que se realizaron 3 recargas de 25 ml.

Aunque en parte los solutos están basados en lo reportado en [73,74], no se consideraron los solventes ya que si se hubiera considerado todo, la calidad de la película hubiera sido comprometida, pues en la solución original reportada en dichos trabajos se consideró una gran cantidad de ácido acético y alcohol isopropílico que afectaba la nebulización y además con la presencia del ácido corroía la película de NiO: Li (x %) (Fig. 4.3) esto hace ver que cuando se deposita en una superficie que es distinto al vidrio cambia totalmente las condiciones de crecimiento de la película, es por lo anterior que se propuso como una alternativa los solventes antes mencionados, ya que además permitían obtener películas uniformes y lisas gracias a la presencia del dietilenglicol.



Fig 4.3. Distintos crecimientos de la película de ZnS: Mn (2+) sobre NiO: Li (10 %). A la izquierda se muestra la película de ZnS: Mn (2+) a base de metanol y dietilenglicol. A la derecha se muestra la misma película pero usando alcohol isopropílico y mayor cantidad de ácido acético lo que afecta la calidad de la película inferior.

#### ***4. 5. Óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO: Al):***

Al igual que en el caso anterior, este tipo de material ha sido ampliamente investigado por ser considerado como un buen contacto conductor transparente y por los bajos costos en el uso de sus precursores. En este caso la obtención del ZnO: Al<sup>3+</sup> se logró en parte por el proceso experimental reportado en [71], sólo que se realizó una modificación en cuanto al uso de los solutos y para el caso de los disolventes éstos se mantuvieron sin cambios con lo reportado en el artículo. A continuación, se mencionan los disolventes utilizados para la obtención de dicha película delgada:

- 87 ml de metanol anhidro
- 10 ml de agua desionizada
- 3 ml de ácido acético

En cuanto a los solutos, se utilizaron las siguientes proporciones:

- 0.2 M de acetilacetonato de zinc ( $263.59 \frac{gr}{mol}$  *Sigma Aldrich*)
- 0.2 M de acetilacetonato de aluminio ( $324.31 \frac{gr}{mol}$  *Sigma Aldrich*). Se utilizó un 3 % del material con el objetivo de utilizarlo como dopante y permitir la obtención de una película de conductividad tipo n.

En este caso, se utilizó nitrógeno como gas portador pues esto permite que las películas presenten menor resistividad y por lo tanto muestran una mejor medida en la conductividad. Los parámetros a utilizar para el depósito de la película delgada fueron los siguientes:

- Temperatura de controlador: 330 °C
- Flujo de arrastre: 15
- Flujo director: 10
- Tiempo de depósito: 12 min
- Cantidad de solución usada en cada película delgada: 15 ml

Es necesario mencionar que en cada depósito, la velocidad de desplazamiento del calentador conectado al controlador fue el mismo.

#### **4. 6. Caracterización estructural y morfológica**

El análisis estructural de las películas de NiO: Li (x %) depositadas sobre ITO y vidrio fueron realizadas utilizando un difractómetro Bragg-Brentano Rigaku ULTIMA IV con una fuente de rayos X de cobre de la línea  $K\alpha$  (0.15406 nm), a una configuración de haz rasante (ángulo de incidencia de  $1^\circ$ ). La superficie de las muestras fue estudiada a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM) modelo JSPM-4210 y un microscopio de electrones de barrido modelo JEOL JSPM-4210.

#### **4. 7. Caracterización óptica y eléctrica**

La transmitancia óptica de las muestras de NiO: Li (x %) fue medida en el rango de 190 nm a 1100 nm usando un espectrofotómetro PerkinElmer 35 de doble haz.

Para el caso de la caracterización eléctrica de dichas películas, se utilizó un sistema Ecopia HMS-3000 mediante efecto Hall utilizando el método de Van der Pauw de cuatro puntas para la obtención de los datos de portadores de carga, resistividad y movilidad.

## 4. 8. Fabricación del LED

Una vez que se caracterizaron las películas de NiO: Li (x %) y se obtuvo el mejor candidato a ser incorporado en un dispositivo emisor de luz basado en sus propiedades morfológicas, eléctricas y ópticas, se construyó una estructura multicapa para obtener la curva I vs V, así como sus características electroluminiscentes. Para lograr dicho objetivo se tuvo que depositar, tanto en la capa de ITO como en la parte superior de la estructura ITO/NiO:Li/ZnS: Mn<sup>2+</sup>/ZnO: Al<sup>3+</sup>, electrodos de aluminio (99.999 % de pureza), para esto, los electrodos con grosor de 100 nm fueron térmicamente evaporados usando una mascarilla de forma circular (ver fig. 4.5), lo anterior se logró usando un sistema de bajo y alto vacío. Es por ello que amerita que se mencione de manera breve sobre las componentes del sistema utilizado en la siguiente sección.

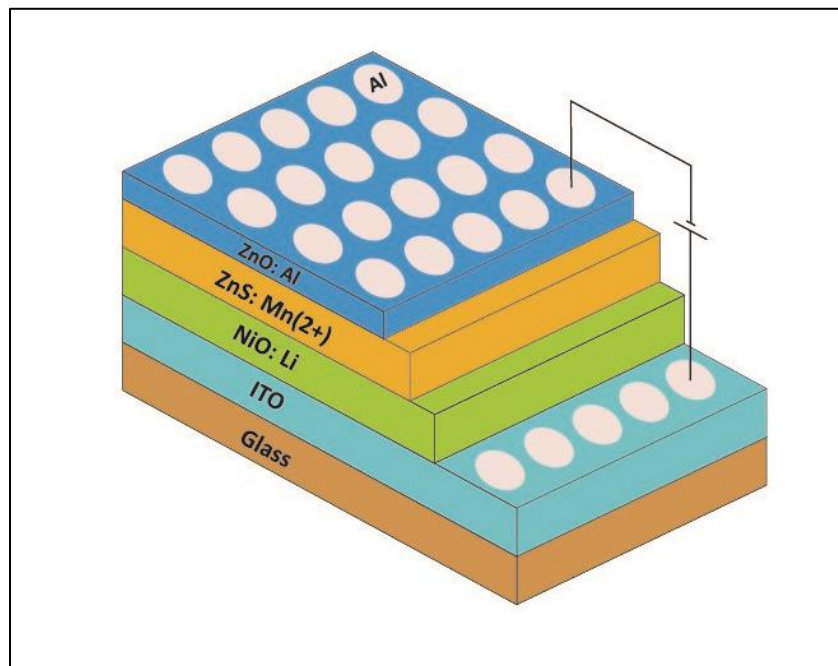


Fig 4.5. Diagrama de la estructura LED fabricada por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

### 4. 8. 1. Componentes internos del Sistema de Evaporación Térmica

El sistema de evaporación térmica está fundamentalmente compuesto por una cámara de vacío, una bomba de difusión, una bomba mecánica y válvulas de vacío. Además está integrado por una campana de vidrio, protector metálico para la campana y una tapa que es de vidrio también.

En el interior de la cámara en la parte superior se encuentra un medidor de espesor de cristal de cuarzo que está conectado a un flujo de agua para controlar su temperatura en el momento de la evaporación. En la parte inferior están dos postes o electrodos (de alta corriente eléctrica) donde se coloca el crisol de tungsteno, y sobre éste se coloca el material a evaporar [75]. Como se observa en la figura 4.5 se encuentra una placa metálica (shutter) entre el crisol y el medidor de espesor que tiene la función de cubrir los sustratos en los primeros segundos en que se inicia la evaporación del aluminio, lo anterior es con el objetivo de impedir que ciertas impurezas se adhieran a la muestra.

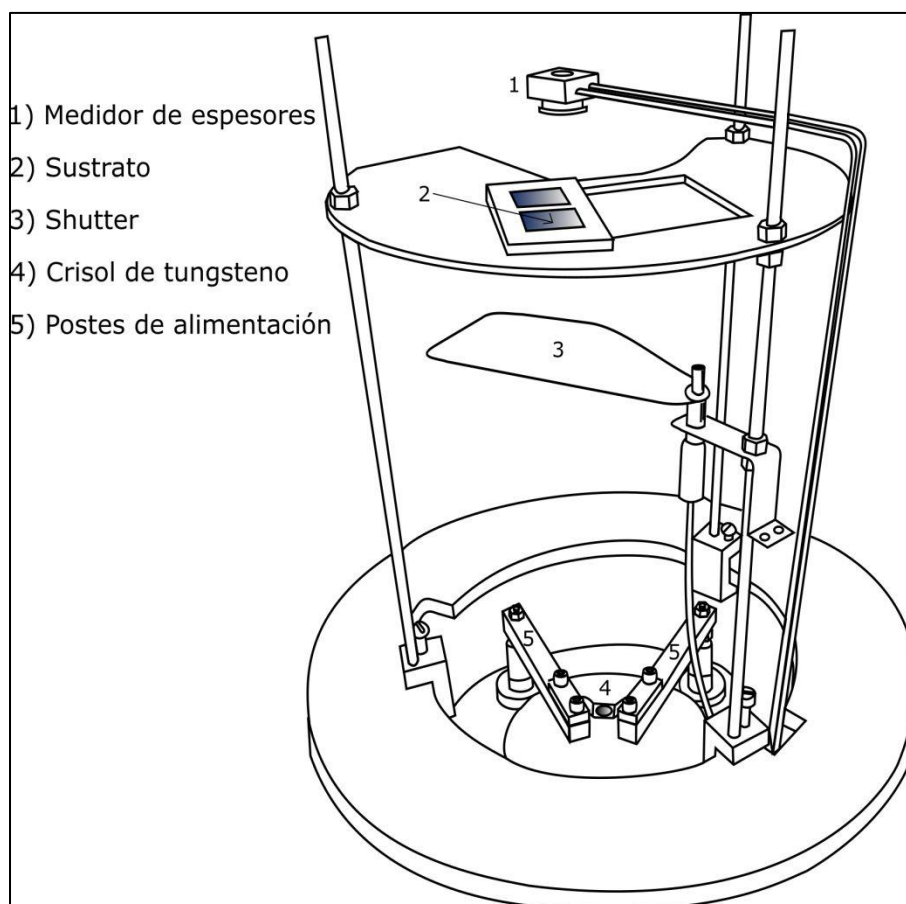


Fig 4.5. Parte interna del sistema de evaporación térmica y sus componentes que conforman dicho proceso. Tomado de [74].

## 4. 8. 2. Sistema general de Evaporación

Como ya se mencionó, el sistema que se usó para depositar los electrodos de aluminio de alta pureza está constituido por una cámara de vacío conectada a una bomba mecánica y a una bomba difusora, la función que tiene cada uno es de generar un vacío burdo ( $10^{-3}$  Torr) y un alto vacío ( $10^{-6}$  Torr) respectivamente. Es importante mencionar que la bomba difusora tiene una trampa fría que a su vez está conectada a un Dewar para proveer nitrógeno líquido, lo anterior es con el objetivo de evitar que el aceite de la bomba difusora se extienda hacia la parte interna del sistema de vacío y contamine la muestra. Para medir la presión interna de la cámara de vacío, se tienen equipados dos barómetros, uno para medir vacío burdo y otro para medir alto vacío (ver fig. 4.6).

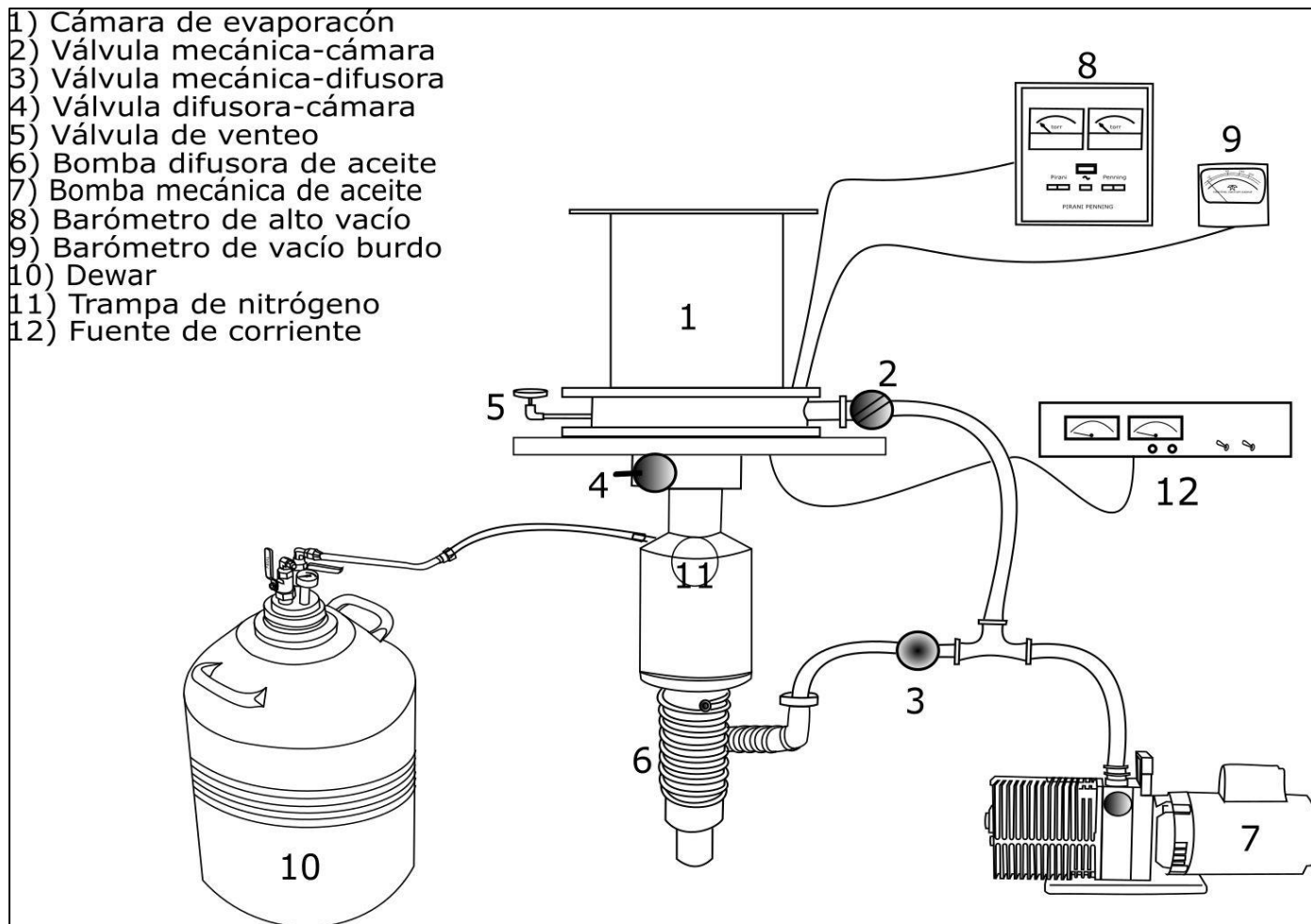


Fig 4.6. Diagrama del sistema general de vacío que se usó para depositar por evaporación térmica los electrodos de aluminio.

## Capítulo 5. Resultados y Análisis

*“Probablemente haya sido desafortunado el hecho de que la física y la química estuvieran siempre separadas. Ahora, con la teoría cuántica y la mecánica ondulatoria y sus explicaciones sobre interacciones atómicas, no hay realmente nada que las separe.”*

*John C. Slater*

### 5. 1. Caracterización estructural de las películas de NiO: Li (x %).

Se caracterizaron las 5 películas de NiO: Li (x %) depositadas por rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio. Inicialmente se utilizó la técnica de difracción de rayos X por haz rasante para determinar la estructura y orientación de los planos comparando con la información cristalográfica disponible. Posteriormente, se utilizó AFM y SEM para conocer con mayor detalle las propiedades de la superficie de cada película como la rugosidad o qué tan lisas son las películas.

En la figura 5.1 se presenta una serie de difractogramas correspondiente a las películas de NiO: Li (x %) para  $x = 0, 5, 10, 15$  y  $20$  % para mostrar cómo el incremento de Li modifica la intensidad de los picos e incluso la posición de los mismos (aunque en menor medida). Cada una de las muestras presenta una pequeña cantidad de picos de difracción, lo que está asociado a una estructura de alta simetría. Además, según la ficha número 01-080-5508 de la base de datos pdf NiO (2022) las películas depositadas son cúbicas, policristalinas, y todas ellas presentan dos picos de difracción que indican un crecimiento preferencial en los planos: (2 0 0) y (2 2 0). Otros planos como: (1 1 1) y (3 1 1) también están presentes, pero sus intensidades son muy pequeñas. No se observan picos de ninguna otra fase de NiO o picos de impurezas, lo que indica la alta pureza del NiO obtenido. Además, los picos de difracción son agudos, estrechos y simétricos con una línea de base baja y estable que sugiere que la muestra está bien cristalizada. Se observa que el ancho del pico se reduce a medida que aumenta la concentración de litio, lo que indica que el tamaño cristalino aumenta a medida que aumenta la concentración de litio, pero este comportamiento se observa entre NiO:Li (0 %), NiO:Li (10 %) y NiO :Li (20 %) ya que para el caso de NiO:Li (5 %) y NiO: Li (15 %) no hay un comportamiento muy claro.

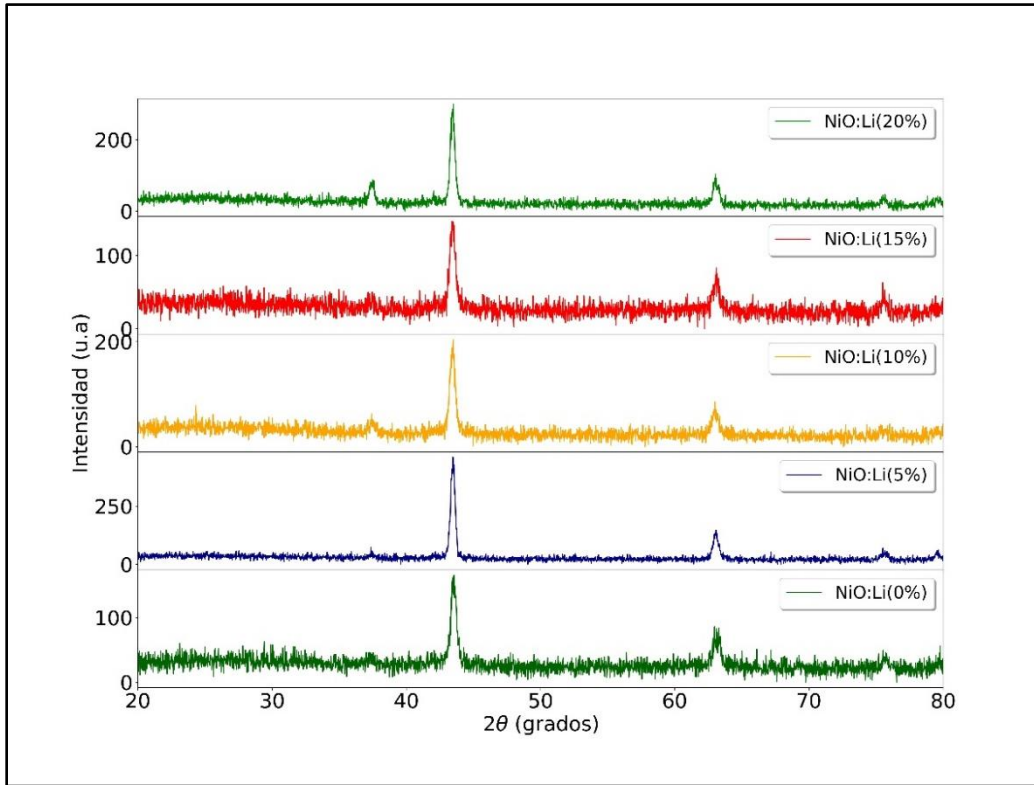


Fig 5.1. Difractograma de películas de NiO: Li depositadas con diferentes concentraciones de Li en la solución precursora.

Como ya se mencionó, cada uno de los difractogramas correspondientes al NiO: Li (x %) presentan una estructura cúbica, cuyos parámetros de red pueden ser obtenidos por medio de la siguiente ecuación [42]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (60)$$

donde  $a$  es el parámetro de red,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar, y  $h, k, l$  son los índices de Miller de los planos.

La distancia interplanar es calculado usando la siguiente ecuación [42]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (61)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X (0.1540 nm) y  $\theta$  es el ángulo de difracción. El tamaño de cristal  $D$  se calculó usando la fórmula de Scherrer [42,71,76]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (62)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $k$  es el factor de corrección igual a 0.9,  $\beta$  es el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

En la **Tabla 1** se muestran los tamaños de cristal que fueron obtenidos para los planos (2 2 0) y (2 0 0), y cuyos valores fueron estimados en un rango de 21.1 nm a 25.3 nm dependiendo de la concentración del dopante.

**Tabla 1.** Tamaños de cristal para las películas de NiO: Li (x %).

Película	D (nm)	D (nm)	D (nm)
	(2 0 0)	(2 2 0)	(promedio)
NiO:Li (20%)	24.3	22.4	23.3
NiO:Li (15%)	21.7	22.7	22.2
NiO:Li (10%)	22.6	20.2	21.4
NiO:Li (5%)	25.2	25.4	25.3
NiO:Li (0%)	22.1	20.1	21.1

De acuerdo con la información de la tabla 1, en general no existe una tendencia clara en el tamaño de grano a medida que aumenta la concentración del dopante, a diferencia de lo publicado en trabajos como: [52,77], donde el tamaño cristalino de los óxidos de níquel disminuye a medida que el litio aumenta la concentración. Se obtuvieron los valores de las constantes de red de las películas de óxido de níquel depositadas con diferentes concentraciones de litio y cuyo promedio: 0.416 nm se encuentra muy cercano al reportado con el valor estándar: 0.417 nm-0.418 nm [42,52,78]. El tamaño de grano y la posición de los picos asociados al plano (2 0 0) para cada película se muestran en la **Tabla 2**.

**Table 2.** Parámetros estructurales para las muestras de NiO sin dopar y NiO dopadas con litio.

Muestra	$2\theta$	d (Å)	Tamaño de cristal	Parámetro de red (Å)
NiO (20%)	43.446	2.081	24.309	4.162
<i>NiO</i> (15%)	43.450	2.081	21.739	4.162
<i>NiO</i> (10%)	43.442	2.081	22.623	4.162
<i>NiO</i> (5%)	43.475	2.080	25.162	4.160
<i>NiO</i> (0%)	43.540	2.077	22.183	4.154



## 5. 2. Caracterización morfológica de NiO y NiO: Li (x %, x≠ 0)

La morfología de la superficie de las películas dopadas con litio y sin dopar se estudió utilizando AFM. Para evaluar la rugosidad de la superficie, se procedió a realizar un escaneo en un área de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  en modo de golpeteo. Las imágenes bidimensionales de AFM se muestran en la Fig. 5.2. Se puede ver que todas las muestras tienen una distribución uniforme y granos densos de NiO cuyo tamaño varía a medida que aumenta la concentración de Li. Se obtuvo la rugosidad RMS de las películas delgadas de NiO:Li (0 %), NiO:Li (5 %), NiO:Li (15 %) y NiO:Li (20 %) cuyos valores corresponden a: 5.47 nm, 5.97 nm, 6.29 nm y 6.40 nm respectivamente. En las imágenes c) y d) se observa una mejor apreciación de los granos, lo que podría explicarse por la presencia de una mayor cantidad del dopante, y que se correlaciona con la rugosidad obtenida previamente, a diferencia de las imágenes a) y b) donde los granos no están muy bien definidos debido a la poca o nula presencia de Li.

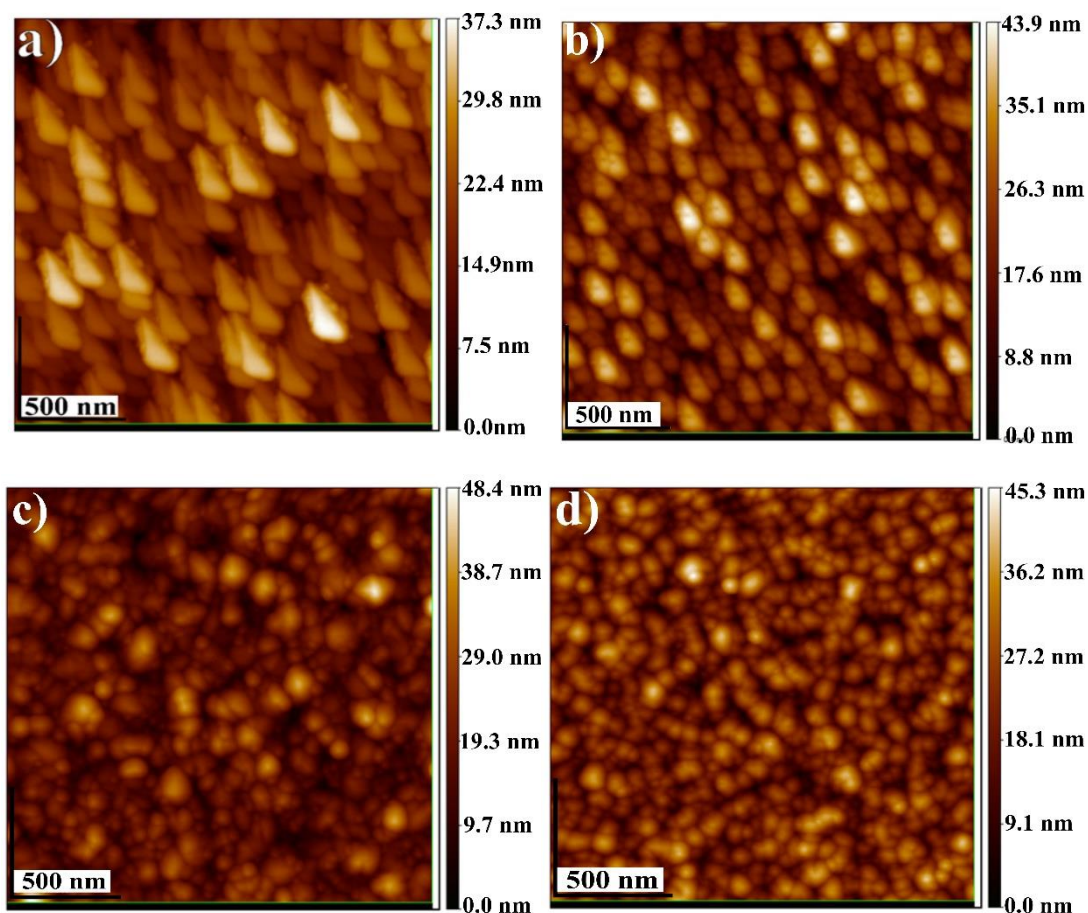


Fig. 5.2. Imágenes de AFM de películas delgadas de NiO: Li a distintas concentraciones de litio. Las imágenes corresponden a: a) NiO: Li (0 %), b) NiO: Li (5 %), c) NiO: Li (15 %) y d) NiO: Li (20 %).

La Fig. 5.3 (a) muestra una imagen SEM de alta resolución de una película de NiO sin dopar. La película presenta aglomerados de forma redonda bien empaquetados, con un tamaño promedio de 100 nm. La figura 5.3 (b) muestra una sección transversal de la misma película, presenta una excelente adherencia, así como una superficie plana y lisa con un espesor de 450 nm.

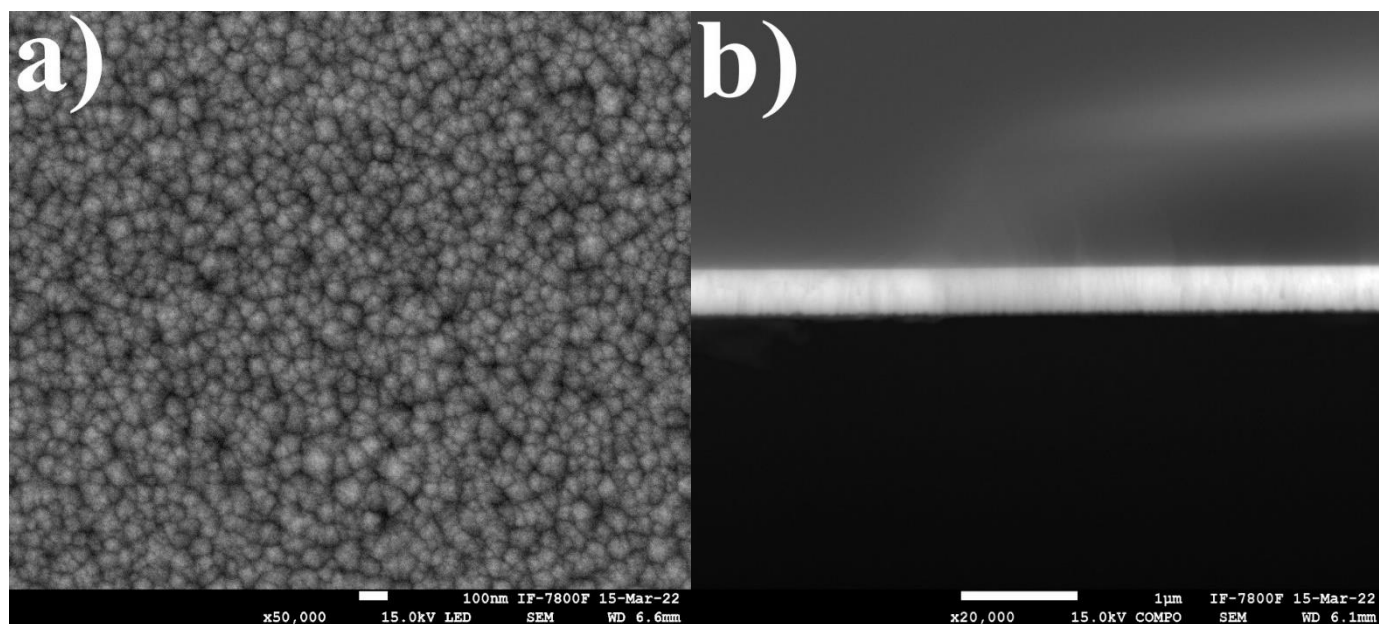


Fig 5.3. a) Micrografía SEM para NiO depositada sobre vidrio. b) Sección transversal de la misma película.

### 5. 3. Propiedades ópticas y eléctricas

En cuanto a sus propiedades ópticas, las películas de NiO: Li (x %) presentan una variación en la Transmitancia conforme se incrementa la cantidad de dopante, como puede observarse en la Figura 5.4, la Transmitancia se incrementa desde 60 % hasta cerca de 75 % en la región del visible, por otro lado el número de franjas de interferencia decrece y esto se puede explicar debido a que el grosor de la película va disminuyendo, lo que demuestra que la incorporación de litio afecta de manera considerable el proceso de crecimiento de las películas, ya que este dopante acelera el crecimiento de las películas conforme se incrementa la concentración de litio en la película.

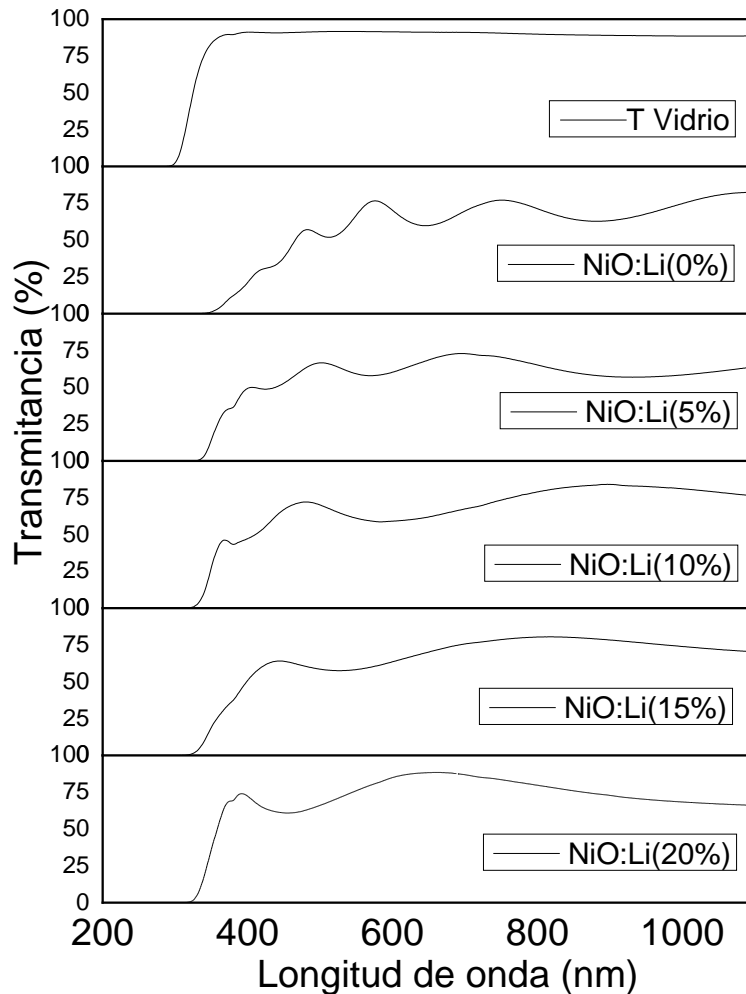


Fig 5.4. Espectro de transmitancia para las muestras de NiO: Li (x %), con  $x = 0, 5, 10, 15, 20$ . Se puede observar que la transmitancia se encuentra en un rango de 60 % a un valor cercano a 75 %. El espectro en la parte superior corresponde a un sustrato de vidrio.

A partir de los máximos y mínimos locales que presentan los espectros de transmitancia mostrados en la figura 5.4, es posible obtener información importante que cuantifica lo que se había mencionado previamente respecto a los espesores y las franjas de interferencia. Entonces, para determinar numéricamente el espesor de una película, existe una ecuación que relaciona lo anterior con las longitudes de onda en donde se presentan los máximos y mínimos, el índice de refracción  $n$  de la película y el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie de la película. En general, la ecuación que relaciona dichas variables se expresa como [79]:

$$d = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_1^2 - (\sin \theta_0)^2)^{1/2}} \quad (63)$$

donde  $\lambda_a$  y  $\lambda_b$  son las longitudes de onda correspondientes a dos máximos o mínimos,  $M_{ab}$  es el número de franjas entre dos máximos o mínimos. Por ejemplo, si se considera dos máximos consecutivos (o mínimos consecutivos) entonces el parámetro  $M_{ab}$  tomará el valor de 1. En el caso en que se eligieran un máximo y un mínimo consecutivos  $M_{ab}$  será igual a  $1/2$  [79]. Si el ángulo de incidencia se considera  $0^\circ$  y se consideran dos máximos (o mínimos) consecutivos, entonces la ecuación (63) se escribe como:

$$d = \frac{\lambda_a\lambda_b}{2n(\lambda_a - \lambda_b)} \quad (64)$$

Para obtener el espesor de cada muestra se consideraron las longitudes de onda para dos máximos consecutivos dentro de la región de alta transmitancia y que corresponde al espectro visible, en la **tabla 3** se muestran los espesores calculados para cada muestra de NiO: Li (x %).

De la información obtenida por espectrofotometría, también fue posible obtener la brecha prohibida óptica ( $E_g$ ) de las películas usando la gráfica de Tauc de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  correspondiente a la absorción óptica para transiciones directa y cuya ecuación está dada por [40, 78]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (65)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  es una constante independiente,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón incidente y  $E_g$  es la energía de la brecha prohibida. Además,  $\alpha$  está relacionado con la transmitancia ( $T$ ) y el espesor de la película ( $d$ ) a través de la ecuación [81]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (66)$$

**Tabla 3.** Transmitancia promedio obtenida en la región del visible, espesor medido a partir de las franjas de interferencia y energía de la brecha prohibida para cada muestra.

Muestra	Transmitancia promedio (%)	Espesor (nm) $d = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)}$	$E_g$ (eV)
NiO:Li (20%)	77.59	193.19	3.74
NiO:Li (15%)	64.49	357.30	3.66
NiO:Li (10%)	65.35	207.25	3.68
NiO:Li (5%)	63.76	350.15	3.65
NiO:Li (0%)	60.92	483.20	3.39

Como se puede observar en la tabla 3, el porcentaje de transmitancia en la región visible aumenta gradualmente a medida que aumenta el dopante, y a su vez está relacionado con el espesor de la película, ya que el dopante influye en la reducción del espesor a medida que se incrementa. La **Tabla 3** también muestra los valores estimados de la brecha de banda directa que se obtuvieron extrapolando la parte lineal de la gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  al eje de energía como se puede ver en la fig.5.5, para obtener la parte lineal que aparece en dicha figura se recurrió a un ajuste por mínimos cuadrados. La brecha prohibida aumenta de 3.39 a 3.74 eV con el aumento en la incorporación de litio. Valores altos en la banda prohibida puede explicarse por el hecho de que las películas se depositan a altas temperaturas así como por el aumento en la concentración de litio, dos factores que contribuyen a la mejora en la cristalinidad y menos defectos estequiométricos como se ha reportado en trabajos como en [81].

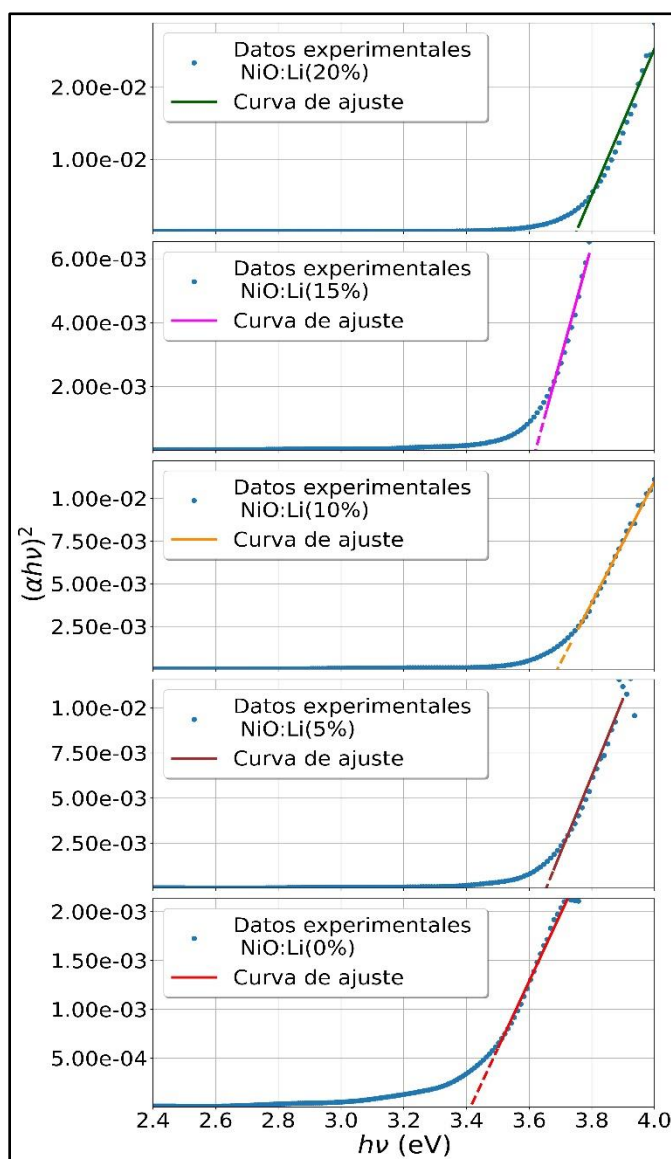


Fig 5.5. Coeficiente de absorción óptica como función de la energía del fotón para las películas delgadas de NiO: Li (x %).

Si bien, es común hacer una estimación de los espesores y de la brecha de energía prohibida de las películas usando las ecuaciones (64)-(66) provenientes de métodos simplificados, el proceso para la obtención del grosor y de los parámetros ópticos de películas delgadas depositadas sobre sustratos transparentes a partir de los espectros de transmitancia experimentales, representan un gran desafío. Para la obtención más precisa de los espesores y parámetros ópticos de las películas se requiere el uso de rigurosas expresiones asociadas a la transmitancia óptica de un sistema de película delgada absorbente sobre un sustrato transparente grueso, tales como las desarrolladas para películas de silicio amorfo [82,83]. Para nuestro caso, el espesor y las constantes ópticas para las muestras de NiO: Li fueron también calculadas usando un método riguroso similar y que recientemente fue aplicado a las películas de ZnO: Al depositadas sobre vidrio por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico [84]. Dicho modelo considera las expresiones de Sellmeier y el modelo de Drude-Lorentz para la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, también se considera el borde de absorción de Urbach en la región de bajas longitudes de onda, la contribución de la concentración de portadores libres para que disminuya la absorción en el rango visible y cercano al infrarrojo y el efecto de dispersión de la luz causado por la rugosidad de la superficie de las películas. Bajo estas consideraciones, la expresión teórica para la transmitancia está dada por la siguiente ecuación [84]:

$$T_{Model} = \left[ \frac{T_3}{1 - R_2' R_3'} \right] \left( \frac{T_{1rs} T_{2rs} e^{-\alpha d}}{1 - 2R_{1rs}^{1/2} R_{2rs}^{1/2} \cos\Phi + R_{1rs} R_{2rs} e^{-2\alpha d}} \right) \quad (67)$$

donde  $d$  es el grosor de la película,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y los subíndices en los coeficientes de transmitancia y reflectancia hacen referencia a las respectivas interfaces (1: aire - película, 2: película - sustrato, 3: sustrato - aire). El término con el factor  $\cos\Phi$ , donde  $\Phi = \frac{4\pi}{\lambda} n(\lambda)d$ , y  $n(\lambda)$  es la parte real del índice de refracción de la película, lo que da como resultado los máximos y mínimos de interferencia. La dependencia del índice de refracción es obtenida a partir de las ampliamente conocidas interrelaciones entre las respectivas parte real e imaginaria del índice de refracción complejo y las partes real e imaginaria de la función dieléctrica compleja [83]. Los detalles del proceso de ajuste entre la transmitancia teórica y experimental fueron obtenidos a partir de una serie de variaciones entre todas las variables involucradas en el proceso de transmitancia que fue logrado con un algoritmo implementado en *Origin* del Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, una explicación más detallada va más allá de los objetivos de este trabajo. Aquí se presentan en la figura 5.6 y en la **Tabla 4** los resultados del mejor ajuste para el cual fueron determinados el espesor y la brecha prohibida de las películas. Además, se presenta el valor del error cuadrático medio (MSE, por sus siglas en inglés) para cada muestra en la figura 5.6. Es importante mencionar que el menor valor de MSE corresponde a la muestra de NiO: Li (10%) con un espesor de 194 nm, que es un valor muy cercano al obtenido por SEM usando la sección transversal (cross section) para la misma película depositada sobre ITO y cuyo valor es de 197 nm. Vale la pena mencionar que el comportamiento del índice de refracción  $n(\lambda)$  usado para hacer el ajuste, resultó similar al reportado en [85], y el valor de  $n(\lambda = 632 \text{ nm}) = 2.35$  que es consistente con el índice de

refracción promedio obtenido ( $n = 2.3 \pm 0.2$ ) por elipsometría para varias películas depositadas sobre sustratos de silicio.

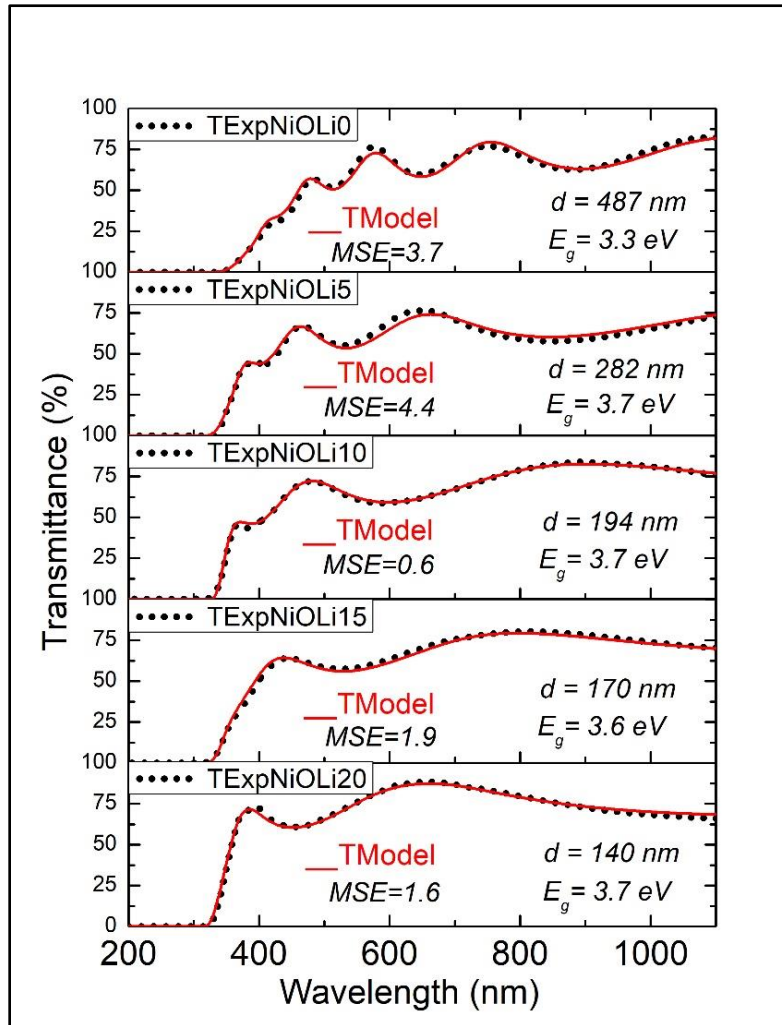


Fig 5.6. Espectro de transmitancia experimental y teórica con su respectivo error cuadrático medio para las muestras de NiO con distintas concentraciones de Li en la solución precursora.

La **Tabla 4** también muestra el incremento de la brecha prohibida óptica de 3.3 eV a 3.7 eV conforme se incrementa la concentración de Li en las muestras, lo que demuestra que el dopante así como las condiciones de alta temperatura a las que son depositadas, mejora la cristalinidad y a su vez aumentan los valores de  $E_g$ . Como se observa, existen diferencias en cuanto a la obtención del espesor ya que en la ecuación (64) no se consideraron los efectos ópticos presentes en las películas como en el caso de la expresión (67).

**Tabla 4.** Transmitancia promedio en la región visible, espesor y energía de la brecha prohibida de las películas determinadas a partir del modelo de ajuste.

<b>Muestra</b>	<b>Transmitancia promedio (%)</b>	<b>Espesor (nm)</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
NiO:Li (20%)	77.6	140	3.7
NiO:Li (15%)	67.1	170	3.6
NiO:Li (10%)	65.4	194	3.7
NiO:Li (5%)	63.8	282	3.7
NiO:Li (0%)	60.9	487	3.3

Con un sistema de medición de efecto Hall HMS300 se obtuvieron las propiedades eléctricas tales como: resistividad, concentración de portadores y movilidad. Como se puede observar en la **Tabla 5**, para el caso de la muestra NiO: Li (0 %) no fue posible obtener alguna medición ya que posee una alta resistividad, y esto se puede explicar debido a que la película obtenida no es estequiométrica por lo que pueden tener más o menos oxígeno en los estados de superficie, entonces cuando sucede lo anterior no solamente se presenta una alta resistividad sino también un aumento en el espesor de la muestra. Además no es raro que se presente esta situación ya que en varios trabajos se ha reportado que la resistividad del NiO en película delgada se encuentra en un rango de 10 a  $10^6 \Omega cm$  [77,86]. Otra razón por la cual se deba la muy alta resistividad de esta muestra es que posiblemente no exista una densidad significativa de defectos eléctricamente activos, es decir, vacancias de Ni [78].

**Tabla 5.** Propiedades eléctricas de las películas de NiO depositadas a distintas concentraciones de Li.

<b>Película</b>	<b><math>\rho</math>(resistividad) [Ohm – cm]</b>	<b><math>n_p</math> [cm<sup>-3</sup>]</b>	<b><math>\mu</math> <math>\left[ \frac{cm^2}{Vs} \right]</math></b>
NiO: Li (0%)	-----	-----	-----
NiO: Li (5%)	$2.5 \cdot 10^3$	$3.3 \cdot 10^{14}$	1.6
NiO: Li (10%)	$4.4 \cdot 10^2$	$4.9 \cdot 10^{15}$	2.9
NiO: Li (15%)	$2.8 \cdot 10^2$	$2.1 \cdot 10^{18}$	1.1
NiO: Li (20%)	$2.3 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^{17}$	0.2

Por otra parte, se observa en la **Tabla 5** que conforme se incrementa la concentración de litio en la matriz de NiO aumenta de manera gradual la concentración de portadores de carga (huecos), pero para el caso de la movilidad no hay una tendencia muy clara. Además un aumento en la concentración de portadores conlleva una reducción en la energía de activación y podría decrecer la resistividad de las películas ya que aumenta la densidad de huecos a



medida que los iones  $Li^+$  (0.6 Å) entran ocupando las posiciones  $Ni^{2+}$  (0.69 Å) ya que la sustitución es de manera eficiente debido a la gran semejanza de sus radios iónicos [50, 85]. En general la incorporación de litio en la red de óxido de níquel conlleva dos principales procesos: inicialmente, el litio entra sustitucionalmente a la red de NiO creando vacancias de oxígeno que da como resultado la absorción de oxígeno por la red de los alrededores [50, 86].

El efecto de dopar con litio contribuye de manera positiva en la concentración de portadores, desafortunadamente también afecta negativamente otras propiedades eléctricas, en este caso es la movilidad pues como se puede observar en la **Tabla 5** la tendencia empieza a disminuir cuando la concentración de litio es mayor al 10 %, y esto se debe al efecto dispersor de las impurezas ionizadas y los defectos neutrales introducidos por el exceso de dopaje con litio lo que dificultaría la movilidad del portador. En otras palabras, entra mayor sea la concentración de litio menor será la movilidad pues el mismo dopante fungirá como centros dispersores de los portadores de carga positiva.

#### **5. 4. Incorporación de NiO: Li en una estructura LED**

Hasta ahora se han realizado estudios de las propiedades estructurales, morfológicas ópticas y eléctricas de las películas delgadas de NiO: Li (x %) depositadas sobre vidrio, se ha mostrado que la incorporación de Li como dopante mejora de manera considerable las propiedades morfológicas obteniendo películas lisas y planas que se deducen de las imágenes obtenidas de AFM, también el proceso de dopaje mejoró las propiedades ópticas y eléctricas obteniendo porcentajes de transmitancia cercano al 75 % y concentraciones de portadores del orden de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Pero dado que uno de los objetivos de este trabajo es no sólo realizar un estudio de dicha película delgada sino también incorporarlo a una estructura LED, entonces es necesario que la muestra de NiO: Li (x %) cumpla ciertas propiedades, tales como: 1) que la película sea lo más plana posible, 2) que tenga una buena transmitancia, 3) que la movilidad y concentraciones de portadores sea la adecuada para que la inyección de huecos sea lo suficiente para que penetre la barrera de potencial del LED y se dé la emisión en la región de recombinación (ZnS:  $Mn^{2+}$ ), por lo que se reducen las opciones para elegir la película con dichas características.

De acuerdo con los resultados obtenidos para cada película, se puede mencionar que el litio si modifica todas las propiedades, en particular las propiedades eléctricas y ópticas son las que más relevancia tienen, ya que por una parte se requiere que la película tenga una buena transmitancia pues es del lado donde se encuentra el ITO donde se podrá observar la emisión y además se requiere que la movilidad sea óptima para que los huecos se desplacen. Entonces, de lo anterior se puede inferir que las muestras de NiO: Li (0 %) no es adecuada ya que no tiene la mejor transmitancia y su movilidad es prácticamente nula (es altamente resistiva), NiO: Li (x = 5 %) tiene una mejora en la transmitancia pero su movilidad es muy pequeña para ser considerado a incluir en la estructura, NiO: Li (x = 15 %, 20 %) tampoco son

adecuadas para ser aplicados a un LED ya que si bien la transmitancia que presentan es alta para ser un semiconductor tipo p, sus movilidades son más chicas que la que posee NiO: Li ( $x = 5\%$ ), por último nos queda la película de NiO: Li ( $10\%$ ), a diferencia de las muestras previamente mencionadas ésta posee la máxima movilidad (ver tabla 5) y una transmitancia de aproximadamente  $65\%$  en la región visible que si bien no es el máximo valor obtenido, pero lo que se busca es tener un equilibrio en ambas propiedades para que sea incorporada en un estructura multicapa, por lo que es un excelente candidato para ser utilizado para dicho objetivo.

Con base en la justificación anterior, se depositó la película de NiO: Li ( $10\%$ ) sobre un sustrato de vidrio cubierto de ITO exactamente con las condiciones que para el caso de los sustratos de vidrio. También se realizó difracción por rayos X en configuración de haz rasante (ángulo de incidencia a  $1^\circ$ ) para determinar la estructura y de acuerdo a dicho estudio se obtiene un crecimiento preferencial en el plano (2 0 0). Otros planos tales como: (1 1 1), (2 2 0) y (3 1 1) se presentan pero en menor intensidad, además los picos marcados con (\*) corresponden a los del ITO. Es importante mencionar que los picos de difracción son agudos, estrechos y simétricos con una línea de base baja y estable que sugiere que la muestra está bien cristalizada, tal como se muestra en la **Fig. 5.7**. En dicha figura se observa que la película es policristalina y la cantidad de picos es la misma que para el caso en el que se depositaron en vidrio. El tamaño de grano asociado al plano (2 0 0) se calculó mediante la ecuación (62) que corresponde a  $20.21\text{ nm}$  un valor no muy alejado del obtenido para el caso sobre vidrio (ver tabla 4). El valor de la constante de red fue de  $0.4165\text{ nm}$  obtenido de la ecuación (60).

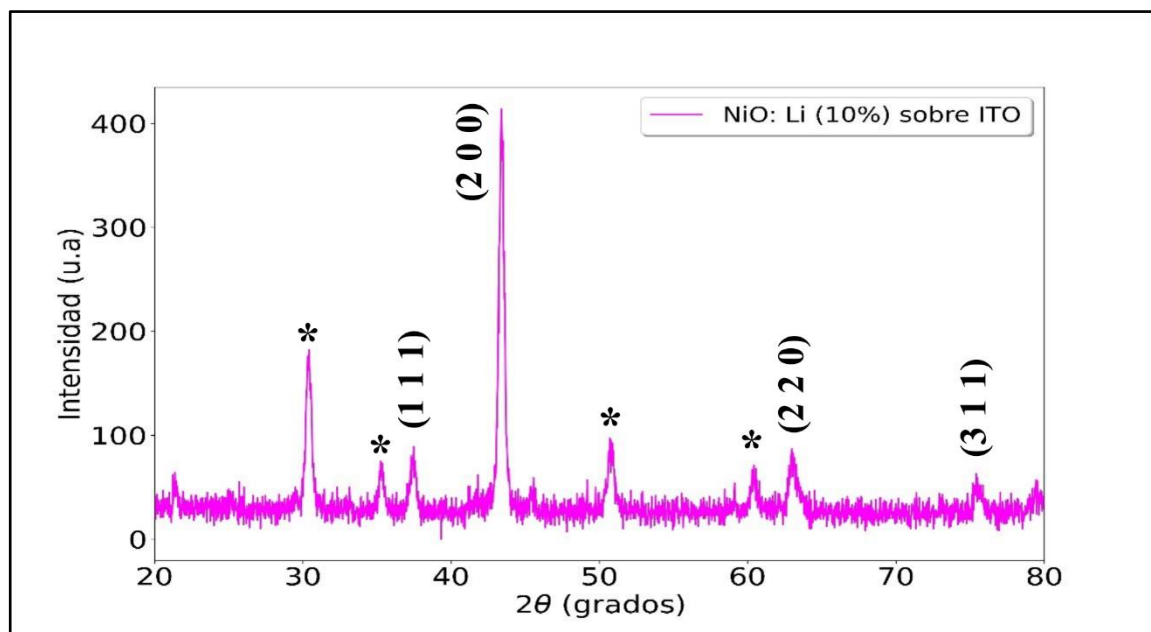


Fig 5.7. Difractograma de NiO: Li ( $10\%$ ) depositada sobre un sustrato de vidrio cubierto de ITO en las mismas condiciones en las que se hizo para sustratos vidrio.

Una vez que se realizó la caracterización estructural, se procedió a realizar microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología de la superficie. Como se observa en la **Fig. 5.8 (a)**, las partículas son menos redondas, con aristas y vértices bien definidos que se podría deber a que hubo una menor tasa de crecimiento de la película sobre el sustrato, lo anterior demuestra cómo la superficie afecta el crecimiento de la película pues a diferencia del caso en el cual se depositó sobre vidrio donde el grosor de la película fue de 207 nm, para este caso se obtuvo un espesor de 197 nm. Además, se observa en la imagen de SEM por sección transversal (**fig. 5.8 (b)**) que la película está bien adherida y distribuida uniformemente.

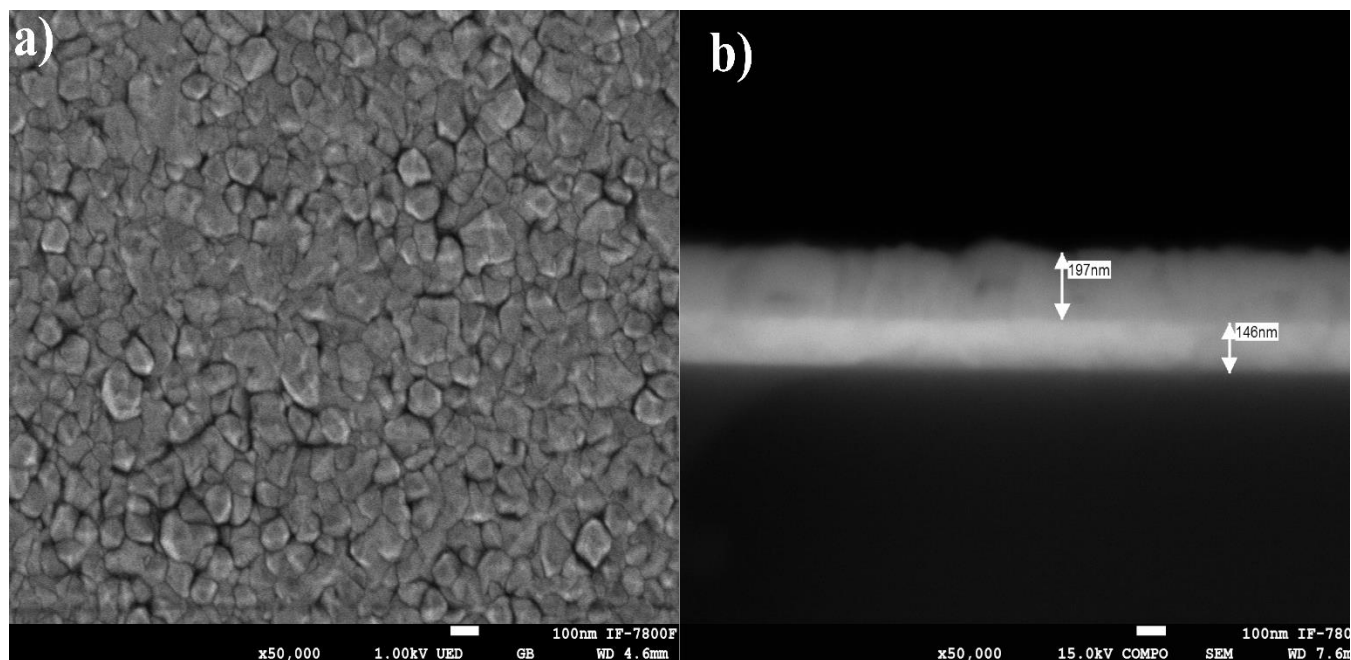


Fig 5.8. (a) Micrografía SEM obtenida para la película de NiO: Li (10 %) sobre ITO. b) Micrografía SEM por sección transversal.

Ya que se ha realizado la caracterización estructural y morfológica y se depositaron las capas de ZnS: Mn<sup>(2+)</sup> y ZnO: Al<sup>3+</sup>, así como los electrodos de aluminio en la configuración de la figura 4.5, se obtuvo la curva I vs V usando una fuente de voltaje Keithley 2450 System SourceMeter de doble canal. Como se muestra en la **figura 5.9 (a)**, la estructura LED demuestra un comportamiento rectificador no lineal por lo que la unión p-n con ZnS: Mn<sup>(2+)</sup> como capa fosforescente está presente. Por otra parte, se tiene que el voltaje de umbral de la unión p-n es de aproximadamente 4.0 V con voltaje en polaridad directa. La ecuación que mejor se ajusta a los datos experimentales es una relación directa de proporcionalidad entre  $I$  y  $V^2 e^{\left(\frac{q}{kT}\right)}$  que si bien, se parece mucho a la ecuación clásica del diodo (ecuación 26), no es la que mejor describe este comportamiento sino corresponde a la ecuación de *Fowler-Nordheim* que se ha utilizado en estructuras intercaladas basadas en puntos cuánticos para explicar la corriente de efecto túnel [89,90]. El voltaje de encendido de polarización directa

de la heteroestructura ITO/NiO:Li/ZnS:Mn/ZnO:Al es relativamente alto, lo que se atribuye a las altas alturas de barrera en las interfaces [41] como se puede observar en la **Fig. 5.9 (b)**.

Entonces, como se observa en la curva de ajuste de I vs V el comportamiento de la corriente no sigue una ecuación clásica del diodo ya que se tiene que considerar los efectos cuánticos para que los portadores de cargas tanto huecos como electrones se desplacen y lleguen a la región de recombinación algo que hubiera sido complicado de lograr si no se hubiera agregado la capa de NiO: Li (10 %) como capa inyectora de huecos.

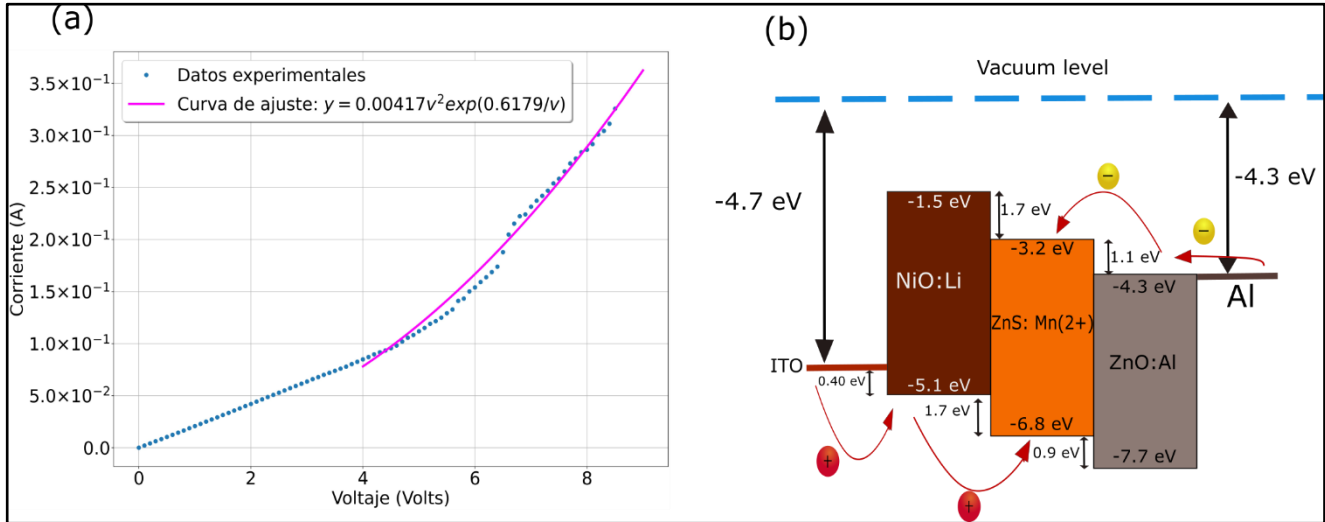


Fig. 5.9. a) Curva I vs V del dispositivo considerando a NiO: Li como capa intermedia. b) Diagrama de bandas del dispositivo fabricado, la película de NiO: Li fuge como capa transportadora de huecos y bloqueadora de electrones.

Ya que se obtuvo como primer paso la curva I vs V y se verificó que el comportamiento obedece a un diodo p-n, lo siguiente es obtener una buena caracterización del dispositivo comparando la emisión fotoluminiscente (FL) asociado a la emisión del ZnS: Mn (2+) con la emisión electroluminiscente (EL) del LED (**ver Fig. 5.10**). Como se observa en la figura de la derecha que corresponde al EL, se tiene que la emisión máxima es alrededor de 582 nm que en la región del espectro visible es una emisión en el naranja asociada a las transiciones entre los niveles *d* de los iones  $Mn^{2+}$  lo cual está en concordancia con la emisión fotoluminiscente (mostrado en la figura de la izquierda). Es importante mencionar que existe un pequeño corrimiento hacia el rojo, además de que el pico es muy estrecho lo que podría explicarse debido a que el tiempo de emisión es muy corto por lo que no todos los electrones provenientes de la región de ZnO: Al<sup>3+</sup> de la banda de conducción y los huecos del NiO: Li se recombinan de manera eficiente en la región de ZnS: Mn<sup>2+</sup> ya que parte de los portadores de carga negativa se desplazan a niveles superiores de la banda y decaen generando transiciones no radiativas dando como resultado la emisión de calor, entonces lo que se observa a simple vista es una emisión entre naranja-rojo.

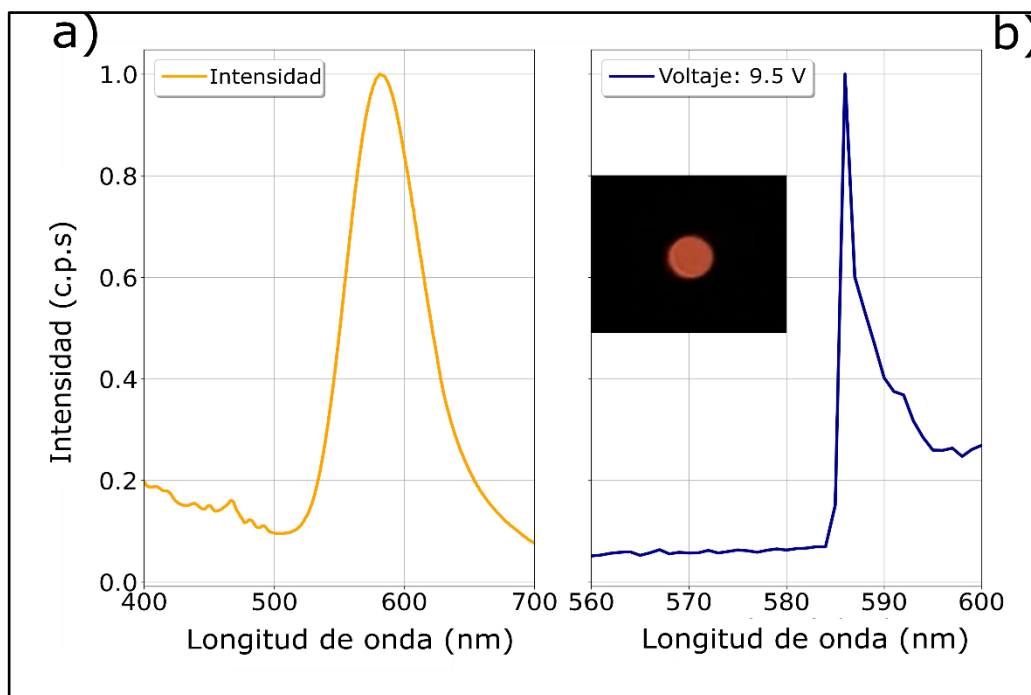


Fig 5.10. a) Emisión fotoluminiscente asociada a la película de ZnS: Mn<sup>2+</sup>. b) Emisión electroluminiscente del dispositivo LED cuya emisión es alrededor de 585 nm, también se muestra una fotografía de la emisión de la estructura multicapa.

Lo anterior demuestra la gran importancia de incorporar NiO: Li como capa transportadora de huecos pues uno de los factores que influyen en el proceso de emisión en un LED es el balance entre la cantidad de huecos y de electrones para que la recombinación sea lo más eficiente. Ya que sin la presencia de dicho material sería complicado que se obtuviera alguna caracterización electroluminiscente, en especial hay que enfatizar el papel que juega el litio ya que este dopante es el responsable de generar una concentración de huecos lo suficiente para que el dispositivo realizado sea funcional y lo anterior se demuestra en la **Fig. 5.11 (a)** que es el espectro electroluminiscente usando una heteroestructura ITO/NiO: Li (5 %)/ZnS: Mn<sup>2+</sup>/ZnO: Al<sup>3+</sup>. En dicha gráfica se observa una emisión a una longitud de onda alrededor de 582 nm, sin embargo, la intensidad de emisión es muy débil lo que quiere decir que no es suficiente la cantidad de huecos inyectados por la capa de NiO: Li (5 %) para que se dé la recombinación electrón-hueco. Por otra parte, en la **Fig. 5.11 (b)** se muestra cómo el incremento en el dopante mejora la intensidad electroluminiscente gracias al incremento en la concentración y movilidad de los huecos que permite que se desplacen a la región de recombinación (ZnS: Mn<sup>2+</sup>) así como los electrones provenientes de la capa de ZnO: Al debido a la diferencia de potencial aplicado.

Si bien se presenta una emisión predominante alrededor de 582 nm debido a la excitación de los centros luminiscentes de Mn<sup>2+</sup> dando como resultado transiciones entre los niveles *d*, también se muestra la emisión en longitudes de onda cercanos a 525 nm que corresponde al verde, aquí surge una pregunta interesante la cual es: ¿por qué se da esa emisión si es bien conocido que las películas delgadas de ZnS: Mn<sup>2+</sup> con estructura cristalina de tipo wurtzita

emiten en el amarillo-naranja?, para responder a dicha pregunta hay que recordar primero que cuando la película de ZnS está dopada con Manganeseo, se forman niveles atómicos dentro de la matriz cristalina los cuales se ven modificados por la presencia del campo cristalino y el efecto nefelauxético, por otra parte, se sabe que la matriz cristalina posee una coordinación tetraédrica ( $T_d$ ) lo que implica que la magnitud del campo cristalino es mayor que para otras estructuras con coordinaciones octaédrica ( $O_h$ ), dando lugar a que los picos de emisión sean a energías más bajas y por lo tanto a mayores longitudes de onda [91].

El efecto nefelauxético (“expansión de la nube carga”) está asociado con el desplazamiento de los niveles atómicos de los orbitales  $d$  hacia estados de menor energía y que dependen del tipo de compuesto en el que se encuentre rodeado la impureza. En este caso, ambos efectos tienen gran relevancia para el proceso de emisión que se observa en la **Fig 5.11 b)** ya que un factor que está asociado a nuestro dispositivo y que afecta las variables antes mencionadas es la temperatura, si bien todas las películas que se han depositado son muy estables a temperatura ambiente, la situación cambia un poco cuando en repetidas ocasiones se modifican las fuentes de voltaje, ya que el paso continuo de corriente produce un incremento sustancial de la temperatura por efecto Joule llegando el punto de romperse la estructura, entonces, lo anterior da como resultado que la película de ZnS: Mn (2+) se vea modificada alterando de manera local los niveles atómicos de la impureza debido a que los niveles  $d$  al poseer una mayor extensión espacial son los más susceptibles a los cambios estructurales de la matriz cristalina. Lo anterior da como resultado que el efecto de campo cristalino se debilite permitiendo emisiones en longitudes de onda más corta permitiéndonos observar emisión en verde, y se desplacen en mayor medida los niveles atómicos de la impureza hacia menores energía por el efecto nefelauxético como consecuencia del incremento de dicha variable termodinámica.

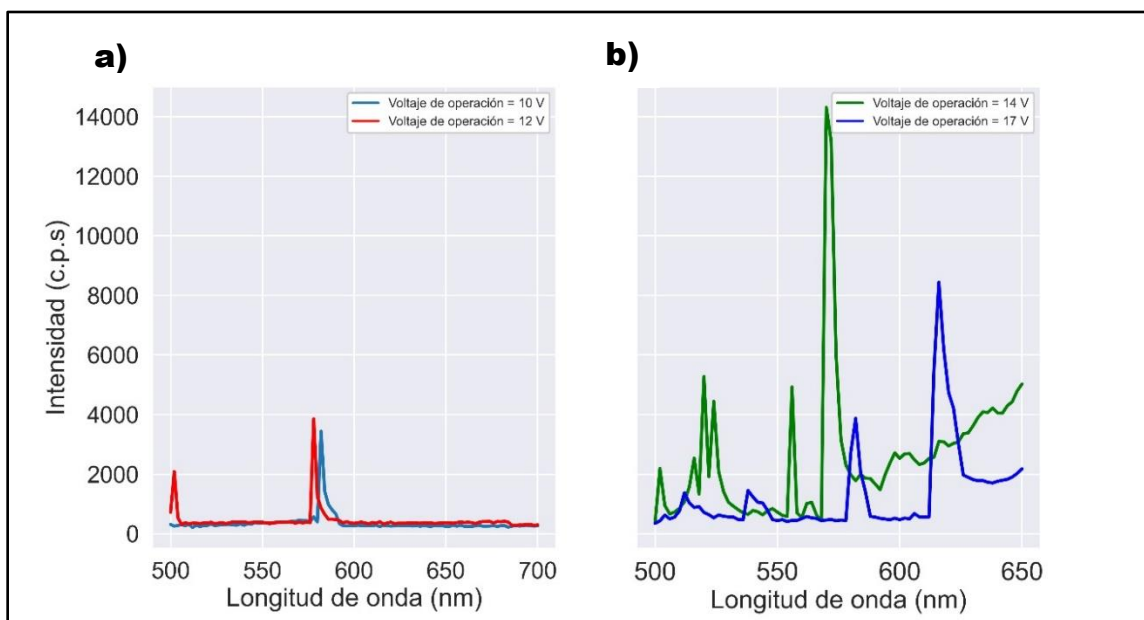


Fig. 5.11. a) Emisión electroluminiscente a distintos voltajes de operación de la estructura LED considerando NiO: Li (5%). b) Emisión electroluminiscente de la estructura LED pero considerando NiO: Li (10 %) con una intensidad de emisión mayor.

## Capítulo 6. Conclusiones

Las películas delgadas de NiO dopadas con Li se obtuvieron mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. El estudio por difracción de rayos X (XRD) muestra que las películas de NiO: Li (x %) son policristalinas con estructura cúbica y una orientación preferencial a lo largo del plano (200). El tamaño de cristal de las películas se encuentra entre 21.1 nm y 25.3 nm, cuya tendencia no es muy clara a medida que aumenta el dopante de litio, pero se observa un claro aumento en el parámetro de red de 4.1538 nm a 4.1626 nm a medida que aumenta el dopante. La caracterización óptica muestra que todas las películas tienen una transmitancia superior al 60 %, y conforme se aumenta el dopante, la transmitancia aumenta de 60.92% a 77.59 % en la región del visible. La brecha prohibida óptica calculada a partir de las medidas de transmitancia considerando las transiciones electrónicas directas permitidas, varió entre 3.39 eV y 3.74 eV que se incrementó en función de la concentración de litio. Las mediciones eléctricas muestran que las películas delgadas dopadas con litio tienen un comportamiento típico de tipo P. Asimismo, el aumento en la concentración de Li aumenta la concentración de portadores de  $3.3 \times 10^{14}$  a  $2.1 \times 10^{18}$ , sin embargo, la movilidad comienza a disminuir a partir de concentraciones mayores al 10 % de litio, afectando considerablemente el transporte de carga.

Las imágenes AFM y SEM revelan que las películas son compactas y bien empaquetadas, además de mostrarse lisas y planas, lo que las convierte en excelentes candidatas para ser incorporadas a una estructura multicapa, es específico para NiO: Li (10 %) por sus propiedades eléctricas antes mencionadas.

La muestra de NiO: Li (10 %) se utilizó para incorporarla a una estructura de LED que actúa como capa de transporte de huecos y bloqueo de electrones al mismo tiempo. Se obtuvo la curva I vs V para la estructura ITO/NiO: Li/ZnS: Mn/ZnO: Al mostrando un comportamiento no lineal. Se obtuvieron y compararon los espectros EL y PL; en ambos casos presentaron una emisión alrededor de 582 nm debido a las transiciones entre los estados *d* de los iones Mn. Además, se demostró cómo la concentración de Li influye de manera considerable en las intensidades de emisión de los espectros electroluminiscentes, mostrando que la incorporación de NiO: Li (10 %) permitió la máxima de emisión aumentando en más de 3 veces la intensidad con respecto a la estructura LED con NiO: Li (5 %). Como complemento a lo anterior, se realizaron variaciones en los voltajes en ambas estructuras encontrando una emisión en el verde atribuido a un uso “prolongado” en el voltaje que ocasionó un incremento sustancial en la temperatura lo que modificó de manera local la estructura de ZnS: Mn(2+) afectando el campo cristalino y el efecto nefelauético teniendo consecuencias sobre los niveles atómicos de la impureza en específico sobre los niveles *d* ya que éstos son más susceptibles a dichos efectos por poseer una mayor extensión espacial.

Por último, se logró fabricar un dispositivo multicapa funcional utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico en la que la mayoría de los elementos químicos utilizados en la incorporación del LED son elementos abundantes en la tierra y no son tóxicos.

# Apéndice A

## *Unión p-n sin la presencia de un voltaje externo.*

Para considerar los procesos físicos presentes en el funcionamiento de un dispositivo semiconductor de unión p-n bajo la influencia de un voltaje externo el cual es el caso que nos interesa, es necesario mencionar las propiedades de dicha unión en la ausencia de algún voltaje. Evidentemente no existe un flujo de corriente en el diodo, sin embargo, esto no significa que los electrones y huecos no experimenten alguna fuerza que cause el transporte de carga. Como se demostrará, existe mucha actividad en los portadores incluso cuando no existe una corriente neta.

En la figura A.1 (a) se muestra esquemáticamente los semiconductores tipo p y tipo n sin formar la unión entre ellos. En dicho diagrama se muestra las posiciones del nivel de Fermi, las bandas de conducción y de valencia, así como el nivel de energía en el vacío. La afinidad electrónica definida como la diferencia de energía entre la banda de conducción y el nivel de energía en el vacío, es también mostrado mediante la función de trabajo ( $e\phi_{sp}$  ó  $e\phi_{sn}$ ). La función de trabajo representa la energía requerida para remover un electrón desde el semiconductor hacia el nivel del vacío y es la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi [26,27].

Retomando el punto principal, surge una pregunta esencial y es la siguiente: ¿qué sucede cuando los materiales tipo p y tipo n se conjuntan para formar semiconductor tipo p-n y no existe un campo eléctrico aplicado? Es ampliamente conocido que, en la ausencia de algún voltaje, no existe una corriente eléctrica en el sistema. Además, se sabe que, en la ausencia de algún flujo de corriente, el nivel de Fermi es uniforme a través de la estructura.

De acuerdo con las figuras A.1 (a) y A.1 (b) existen tres regiones que pueden ser identificadas:

- I. La región tipo p (mostrada en la parte superior izquierda) donde el material es neutro y las bandas son planas. La densidad de aceptores exactamente balancea la densidad de huecos.
- II. La región tipo n (en la parte superior derecha) donde de nuevo el material es neutro y la densidad de donadores inmóviles exactamente balancea la densidad de electrones libres.
- III. La región de agotamiento donde las bandas se encuentran dobladas y existe un campo que ha desplazado a los portadores móviles, dejando atrás a los aceptores cargados negativamente en la región p y a los donadores cargados positivamente en la región n, tal como se muestra en la Fig. A.1 (b).



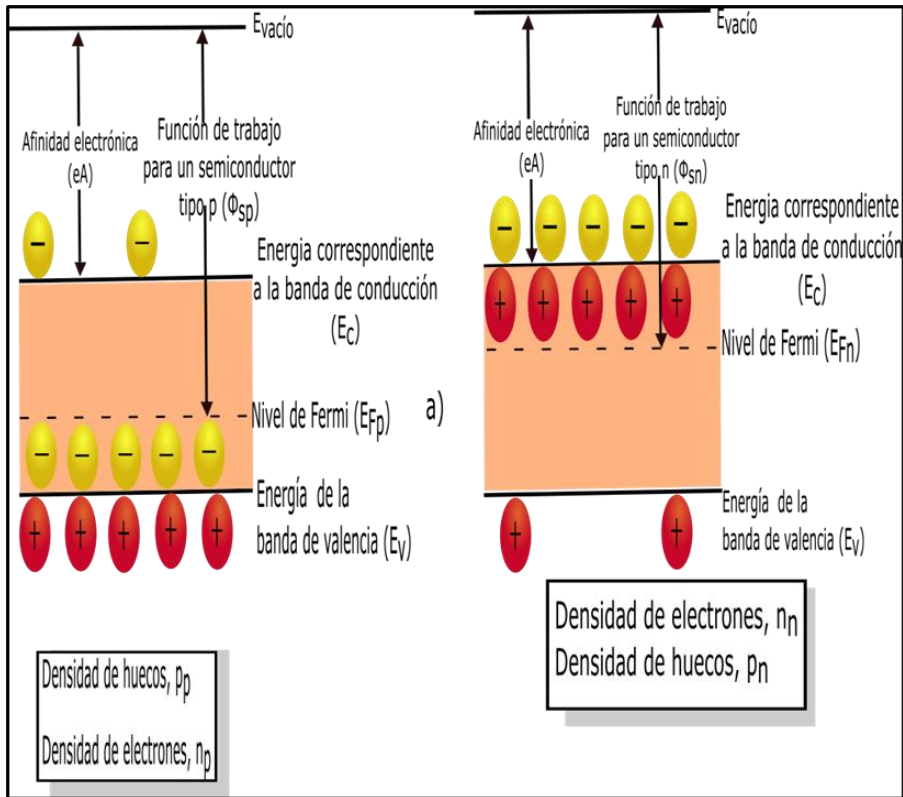


Fig. A.1 (a). Diagrama de semiconductores tipo n y tipo p antes de la unión.

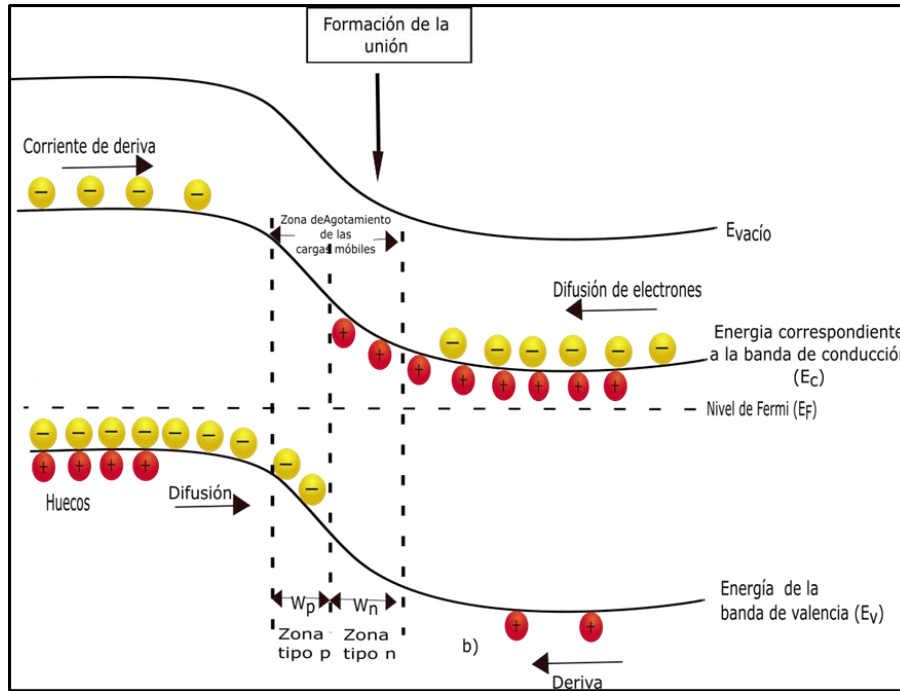


Fig. A.1 (b). Diagrama de la unión p-n. El nivel de Fermi es "plano" en la ausencia de flujo de corriente.

En la región de agotamiento, que posee una distancia  $W_p$  en la región p y una distancia  $W_n$  en la región n, existe la presencia de un campo eléctrico que causa el desplazamiento de los portadores de carga. Algunos electrones o huecos en la región de agotamiento son desplazados por dicho campo. Por lo que existe una *corriente de deriva* que se contrapone a la *corriente de difusión*, que se incrementa debido a la diferencia de densidades de electrones y huecos a través de la unión. Para describir las propiedades de la unión es necesario conocer la anchura de la región de agotamiento, la distribución de electrones y huecos, así como el campo eléctrico. Aunque en principio este problema es simple, los resultados sólo pueden ser obtenidos si se realizan algunas consideraciones [26,27]:

- I. La unión física es abrupta y cada sitio es uniformemente dopado.
- II. Mientras que la densidad de portadores de carga en la región de agotamiento no sea cero (de otro modo no habrá flujo de corriente posible) éste sea más pequeña que las cargas circundantes en su alrededor. Entonces, para resolver las ecuaciones de Poisson se asumirá que la densidad de portadores móviles es cero.

La transición de portadores de carga ya sea entre la región n o la región p y la región de agotamiento es abrupta. Mientras que en la realidad la transición es gradual, pero detallados cálculos han mostrado que asumir dicha consideración no es una mala aproximación [27].

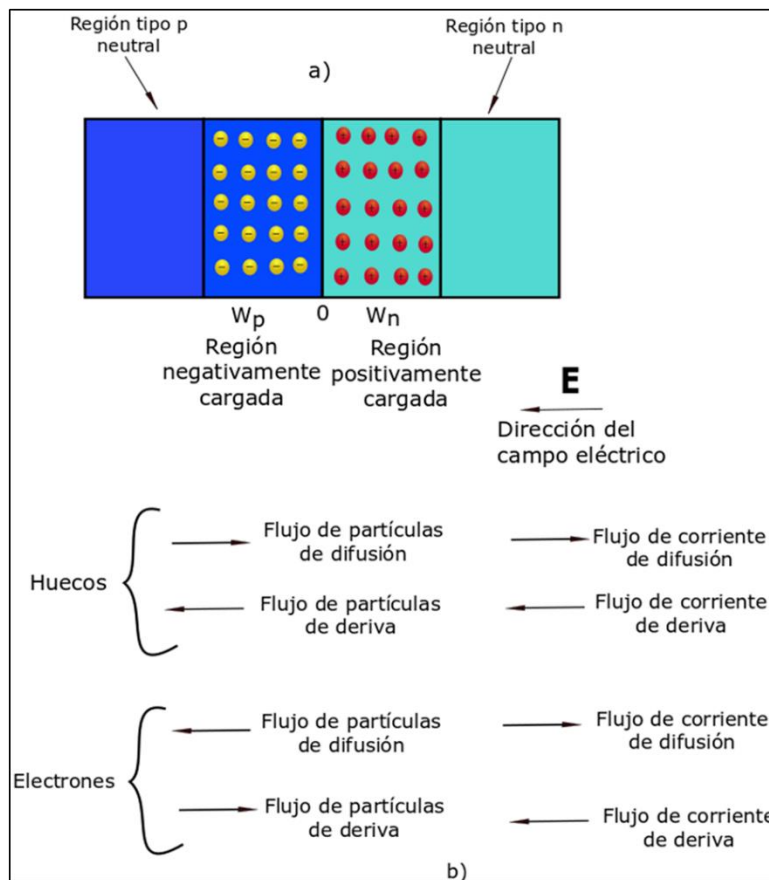


Fig A.2. Desplazamiento de electrones y huecos en la región de agotamiento en presencia de un campo eléctrico.

Para entender las propiedades del diodo, es necesario identificar todos los tipos de corriente que fluye en el material a pesar de la ausencia de una fuente de voltaje externo. De acuerdo a la figura A.2 existe una corriente de deriva debido a los electrones y una corriente de difusión, así como una corriente de deriva debido a los huecos y de difusión. Cuando no existe un voltaje externo, las corrientes asociadas a los huecos se cancelan unas a otras. Por lo que la corriente de difusión correspondiente a huecos está dada por [27]:

$$J_p = e \left[ \underbrace{\mu_p p(x) F(x)}_{\text{Deriva}} - \underbrace{D_p \frac{dp(x)}{dx}}_{\text{Difusión}} \right] = 0 \quad (1-A)$$

Como se ha mencionado anteriormente, existe un desplazamiento entre los portadores de carga aún sin la presencia de un voltaje externo, pero para que sea posible dicho desplazamiento debe de existir un trabajo necesario para que se lleve a cabo lo anterior, es decir un voltaje que permita a los portadores desplazarse entre las regiones n y p y este voltaje es conocido como *voltaje incorporado*  $V_{bi}$  dado por [27]:

$$eV_{bi} = E_g - (E_c - E_F)_n - (E_F - E_v)_p \quad (2-A)$$

Por otra parte, se sabe que:

$$(E_c - E_F)_n = -k_B T \ln\left(\frac{n_n}{N_c}\right) \quad (3-A)$$

donde  $n_n$  es la densidad de electrones en la región n del dispositivo. Asumiendo que todos los donadores están ionizados;

$$n_n = N_d \quad (4-A)$$

De manera análoga:

$$(E_F - E_v)_p = -k_B T \ln\left(\frac{p_p}{N_v}\right) \quad (5-A)$$

donde  $p_p$  es la densidad de huecos en la región p y está dado por:

$$p_p = N_a \quad (6-A)$$

Sustituyendo las ecuaciones (5) y (3) en la ecuación (2), se tiene que:

$$eV_{bi} = E_g + k_B T \ln\left(\frac{n_n p_p}{N_c N_v}\right) \quad (7-A)$$

Usando la relación:

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (8-A)$$

Se obtiene lo siguiente:

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{n_n p_p}{n_i^2}\right) \quad (9-A)$$

Si  $n_n$  y  $p_p$  son las densidades de electrones en la región tipo n y las densidades de huecos región tipo p respectivamente, y considerando la ley de acción de masas [26]:

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 \quad (10-A)$$

entonces considerando la ecuación anterior, el potencial de contacto se puede expresar como:

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{p_p}{p_n} \quad (11-A)$$

o

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{n_n}{n_p} \quad (12-A)$$

Como se ha mencionado anteriormente, la expresión anterior corresponde al voltaje incorporado en la ausencia de un voltaje externo. Bajo la aproximación discutida previamente, una expresión semejante es posible obtener considerando el caso en que existe un voltaje externo donde la expresión pasará de ser  $V_{bi}$  a  $V + V_{bi}$  [27].

## Referencias

- [1] N. Holonyak Jr, Lamelson-MIT Prize Winner. Lemelson MIT Program, (2004).
- [2] R. V. Steele, The story of a new light source, *Nat. Photonics*. 1 (2007) 25–26. doi:10.1038/nphoton.2006.44.
- [3] N. Trivellin, M. Meneghini, E. Zanoni, K. Orita, M. Yuri, T. Tanaka, D. Ueda, G. Meneghesso, A review on the reliability of GaN-based laser diodes, *IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. Proc.* 8 (2010) 1–6. doi:10.1109/IRPS.2010.5488866.
- [4] T. Yu, S. Shang, Z. Chen, Z. Qin, L. Lin, Z. Yang, G. Zhang, Luminescence degradation of InGaN/GaN violet LEDs, *J. Lumin.* 122–123 (2007) 696–699. doi:10.1016/j.jlumin.2006.01.263.
- [5] G. Meneghesso, S. Levada, R. Pierobon, F. Rampazzo, E. Zanoni, A. Cavallini, A. Castaldini, G. Scamarcio, S. Du, I. Eliashevich, Degradation mechanisms of GaN-based LEDs after accelerated DC current aging, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* (2002) 103–106. doi:10.1109/iedm.2002.1175789.
- [6] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A. V. Govorkov, J. Kim, B. Luo, R. Mehandru, F. Ren, K.P. Lee, S.J. Pearton, A. V. Osinsky, P.E. Norris, Enhanced tunneling in GaN/InGaN multi-quantum-well heterojunction diodes after short-term injection annealing, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 5203–5207. doi:10.1063/1.1465119.
- [7] M. Pavesi, M. Manfredi, G. Salviati, N. Armani, F. Rossi, G. Meneghesso, S. Levada, E. Zanoni, S. Du, I. Eliashevich, Optical evidence of an electrothermal degradation of InGaN-based light-emitting diodes during electrical stress, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3403–3405. doi:10.1063/1.1734682.
- [8] M. Meneghini, L.R. Trevisanello, U. Zehnder, G. Meneghesso, E. Zanoni, Reversible degradation of ohmic contacts on p-GaN for application in high-brightness LEDs, *IEEE Trans. Electron Devices*. 54 (2007) 3245–3251. doi:10.1109/TED.2007.908900.
- [9] M. Meneghini, L.R. Trevisanello, R. Penzo, M. Benedetti, U. Zehnder, U. Strauss, G. Meneghesso, E. Zanoni, Reversible degradation of GaN LEDs related to passivation, *Annu. Proc. - Reliab. Phys.* 53 (2007) 457–461. doi:10.1109/RELPHY.2007.369933.
- [10] C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S. Han, J.W. Yang, K.Y. Lim, H.W. Yu, Influence of various activation temperatures on the optical degradation of Mg doped InGaN/GaN MQW blue LEDs, *J. Cryst. Growth*. 250 (2003) 331–338. doi:10.1016/S0022-0248(02)02462-4.
- [11] C.C. Lee, *Light Emitting Diodes. The current trends of optics and photonics*, 2015. doi:10.1007/978-94-017-9392-6.
- [12] M.G. Craford, LEDs Challenge the Incandescents, *IEEE Circuits Devices Mag.* 8 (1992) 24–29. doi:10.1109/101.158509.
- [13] H. Jia, L. Guo, W. Wang, H. Chen, Recent progress in GaN-based light-emitting

diodes, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4641–4646. doi:10.1002/adma.200901349.

- [14] D.S. Wu, W.K. Wang, K.S. Wen, S.C. Huang, S.H. Lin, S.Y. Huang, C.F. Lin, R.H. Horng, Defect reduction and efficiency improvement of near-ultraviolet emitters via laterally overgrown GaN on a GaN/patterned sapphire template, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 2004–2007. doi:10.1063/1.2363148.
- [15] Y.Y. Xi, Y.F. Hsu, A.B. Djurišić, A.M.C. Ng, W.K. Chan, H.L. Tam, K.W. Cheah, NiOZnO light emitting diodes by solution-based growth, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008). doi:10.1063/1.2898505.
- [16] J.Y. Wang, C.Y. Lee, Y.T. Chen, C.T. Chen, Y.L. Chen, C.F. Lin, Y.F. Chen, Double side electroluminescence from p-NiO/n-ZnO nanowire heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 2–5. doi:10.1063/1.3232244.
- [17] Z. Li, Q. Lu, X. Cheng, X. Mo, Y. Zhou, X. Tao, Y. Ouyang, Toward near-white-light electroluminescence from n-ZnO nanocrystals/n-Si isotype heterojunctions via an AZO spectral scissor, *Opt. Express.* 25 (2017) 19004. doi:10.1364/oe.25.019004.
- [18] Z. Li, Q. Lu, C. Qi, X. Mo, Y. Zhou, X. Tao, Y. Ouyang, Enhanced electroluminescence from n-ZnO NCs/n-Si isotype heterojunctions by using i-NiO as electron blocking layer, *J. Lumin.* 204 (2018) 5–9. doi:10.1016/j.jlumin.2018.07.020.
- [19] T. Toyama, H. Takeuchi, D. Yamaguchi, H. Kawasaki, K. Itatani, H. Okamoto, Solution-processed ZnO nanocrystals in thin-film light-emitting diodes for printed electronics, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). doi:10.1063/1.3493157.
- [20] X. Xu, C. Xu, X. Wang, Y. Lin, J. Dai, J. Hu, Control mechanism behind broad fluorescence from violet to orange in ZnO quantum dots, *CrystEngComm.* 15 (2013) 977–981. doi:10.1039/c2ce26550h.
- [21] S. Rahemi Ardekani, A. Sabour Rouh Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, E. Saievar-Iranizad, A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 141 (2019) 104631. doi:10.1016/j.jaap.2019.104631.
- [22] N. Yeh, J.P. Chung, High-brightness LEDs-Energy efficient lighting sources and their potential in indoor plant cultivation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2175–2180. doi:10.1016/j.rser.2009.01.027.
- [23] S. Dutta Gupta, B. Jatothu, Fundamentals and applications of light-emitting diodes (LEDs) in in vitro plant growth and morphogenesis, *Plant Biotechnol. Rep.* 7 (2013) 211–220. doi:10.1007/s11816-013-0277-0.
- [24] C.C. Lin, K.J. Chen, D.W. Lin, H.V. Han, W.C. Lai, J.J. Huang, T.C. Lu, S.J. Chang, H.C. Kuo, Light emitting diodes, *Top. Appl. Phys.* 129 (2015) 179–234. doi:10.1007/978-94-017-9392-6\_8.
- [25] B. Sapoval, C. Hermann, *Physics of semiconductors*, First Edit, Springer-Verlag New York, Inc, New, 1995.
- [26] J. Singh, *Semiconductor Devices: basic principles*, 2<sup>o</sup> Edition, John Wiley and Sons

Inc, New York, 2001.

- [27] D. Roulston, An introduction to physics of semiconductors devices, 2<sup>a</sup> edition, Springer, New York, 2002.
- [28] A. Kitai, Materials for Solid State Lighting and Displays., first edit, John Wiley and Sons Ltd., United Kingdom, 2017.
- [29] A. Kitai, Luminescent Materials and Applications, John Wiley and Sons Inc, England, 2008.
- [30] V.C. Bender, T.B. Marchesan, J.M. Alonso, Solid-State Lighting: A Concise Review of the State of the Art on LED and OLED Modeling, IEEE Ind. Electron. Mag. 9 (2015) 6–16. doi:10.1109/MIE.2014.2360324.
- [31] W.A.D.M. Jayathilaka, A. Chinnappan, J.N. Tey, J. Wei, S. Ramakrishna, Alternative current electroluminescence and flexible light emitting devices, J. Mater. Chem. C. 7 (2019) 5553–5572. doi:10.1039/c9tc01267b.
- [32] F.K. Yam, Z. Hassan, Innovative advances in LED technology, Microelectronics J. 36 (2005) 129–137. doi:10.1016/j.mejo.2004.11.008.
- [33] F.M. Steranka, Chapter 3 AlGaAs Red Light-Emitting Diodes, Semicond. Semimetals. 48 (1997) 65–96. doi:10.1016/S0080-8784(08)62404-7.
- [34] F.M. Steranka, G.B. Stringfellow, M.G. Craford, AlGaAs red light-emitting diodes. High Brightness Light Emitting Diodes., Academic Press, New York, 1997.
- [35] R.H. Fowler, L. Nordheim, -Electron Emission in Intense Fields - Nordheim & Fowler, in: Proceeding, Proceedings of the Royal Society of London, 1928. doi:doi:10.1098/rspa.1928.0091.
- [36] N.O.W. Richardson, C H A P T E R 13 Fowler – Nordheim equation Conduction, (2018) 139–148.
- [37] Y. Peleg, R. Pnini, E. Zaarur, Theory and Problems of Quantum Mechanics, 2<sup>o</sup> Edition, McGraw-Hill, New York, 1998.
- [38] E.E. Faculty, New Approach in Determining the Tunneling, 76 (2014) 251–262.
- [39] Mohsen Razavy, Quantum Theory of Tunneling, 1<sup>a</sup> Edition, World Scientific, 2003.
- [40] A.A. Patterson, Theory and Modeling of Field Electron Emission from Low-Dimensional Electron Systems by, (2018).
- [41] B.O. Jung, Y.H. Kwon, D.J. Seo, D.S. Lee, H.K. Cho, Ultraviolet light emitting diode based on p-NiO/n-ZnO nanowire heterojunction, J. Cryst. Growth. 370 (2013) 314–318. doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.10.037.
- [42] S.M. Menaka, G. Umadevi, Concentration Dependent Structural, Morphological, Spectral, Optical and Electrical Properties of Spray Pyrolyzed NiO thin films, Silicon. 10 (2018) 2023–2029. doi:10.1007/s12633-017-9716-9.
- [43] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin

- films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 236 (1993) 27–31. doi:10.1016/0040-6090(93)90636-4.
- [44] S. Zhao, C.G. Ribbing, E. Wäckelgård, Optical constants of sputtered Ni/NiO solar absorber film - Depth-profiled characterization, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 84 (2004) 193–203. doi:10.1016/j.solmat.2003.12.014.
- [45] J.K. Kang, S.W. Rhee, Chemical vapor deposition of nickel oxide films from Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, *Thin Solid Films*. 391 (2001) 57–61. doi:10.1016/S0040-6090(01)00962-2.
- [46] H.C. Cheng, C.F. Chen, C.C. Lee, Thin-film transistors with active layers of zinc oxide (ZnO) fabricated by low-temperature chemical bath method, *Thin Solid Films*. 498 (2006) 142–145. doi:10.1016/j.tsf.2005.07.101.
- [47] R. Cerc Korošec, P. Bukovec, The role of thermal analysis in optimization of the electrochromic effect of nickel oxide thin films, prepared by the sol-gel method: Part II, *Thermochim. Acta*. 410 (2004) 65–71. doi:10.1016/S0040-6031(03)00373-3.
- [48] I. Fasaki, A. Koutoulaki, M. Kompitsas, C. Charitidis, Structural, electrical and mechanical properties of NiO thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 429–433. doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.006.
- [49] M. Krunk, J. Soon, T. Unt, A. Mere, V. Mikli, Deposition of p-type NiO films by chemical spray pyrolysis, *Vacuum*. 107 (2014) 242–246. doi:10.1016/j.vacuum.2014.02.013.
- [50] S. Sriram, A. Thayumanavan, Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Low Cost Spray Pyrolysis Technique, *Int. J. Mater. Sci. Eng.* 1 (2014) 118–121. doi:10.12720/ijmse.1.2.118-121.
- [51] H. Huang, G. Fang, X. Mo, H. Long, H. Wang, S. Li, Y. Li, Y. Zhang, C. Pan, D.L. Carroll, Improved and orange emission from an n-ZnO/p-Si heterojunction light emitting device with NiO as the intermediate layer, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). doi:10.1063/1.4768238.
- [52] J. Arunodaya, T. Sahoo, Effect of Li doping on conductivity and band gap of nickel oxide thin film deposited by spin coating technique, *Mater. Res. Express*. 7 (2019). doi:10.1088/2053-1591/ab5bf1.
- [53] W. Chia-Ching, Y. Cheng-Fu, Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 1–5. doi:10.1186/1556-276X-8-33.
- [54] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, J.C. Alonso, Luminescent properties of ZnS:Mn films deposited by spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1525–1527. doi:10.1063/1.351720.
- [55] M.J. Rivera-Medina, J. Hernández-Torres, J.L. Boldú-Olaizola, J. Barreto-Rentería, J.M. Hernández-Alcántara, V. Jancik, J.C. Alonso-Huitrón, Synthesis of europium-doped ZnS nano-crystalline thin films with strong blue photoluminescence, *RSC Adv.* 6 (2016) 107613–107621. doi:10.1039/C6RA24300B.



- [56] H. Chen, Y. Wang, Photoluminescence and cathodoluminescence properties of novel rare-earth free narrow-band bright green-emitting ZnB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> phosphor for LEDs and FEDs, *Chem. Eng. J.* 361 (2019) 314–321. doi:10.1016/j.cej.2018.12.039.
- [57] X. Zhang, H. Zeng, Q. Su, Mn<sup>2+</sup>-doped Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub> phosphor as a potential luminescent material for white LEDs, *J. Alloys Compd.* 441 (2007) 259–262. doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.090.
- [58] T.W. Kang, K.W. Park, G. Deressa, J.S. Kim, Drastic enhancement of blue-to-orange color conversion efficiency in heavily-doped ZnS:Mn<sup>2+</sup> phosphor and its application in white LEDs, *J. Lumin.* 194 (2018) 551–556. doi:10.1016/j.jlumin.2017.07.036.
- [59] R. Pandey, S. Yuldashev, H.D. Nguyen, H.C. Jeon, T.W. Kang, Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive oxide by ultrasonic spray pyrolysis, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) S56–S58. doi:10.1016/j.cap.2012.05.027.
- [60] F. Maldonado, A. Stashans, Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties, *J. Phys. Chem. Solids.* 71 (2010) 784–787. doi:10.1016/j.jpcs.2010.02.001.
- [61] R. Vinodkumar, I. Navas, S.R. Chalana, K.G. Gopchandran, V. Ganesan, R. Philip, S.K. Sudheer, V.P. Mahadevan Pillai, Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al: ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 708–716. doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.044.
- [62] X.Q. Gu, L.P. Zhu, L. Cao, Z.Z. Ye, H.P. He, P.K. Chu, Optical and electrical properties of ZnO:Al thin films synthesized by low-pressure pulsed laser deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 14 (2011) 48–51. doi:10.1016/j.mssp.2011.01.003.
- [63] B.S. Chua, S. Xu, Y.P. Ren, Q.J. Cheng, K. Ostrikov, High-rate, room temperature plasma-enhanced deposition of aluminum-doped zinc oxide nanofilms for solar cell applications, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 379–384. doi:10.1016/j.jallcom.2009.05.099.
- [64] R.N. Chauhan, R.S. Anand, J. Kumar, RF-sputtered al-doped ZnO thin films: Optoelectrical properties and application in photovoltaic devices, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 211 (2014) 2514–2522. doi:10.1002/pssa.201431107.
- [65] A.A. Al-Ghamdi, O.A. Al-Hartomy, M. El Okr, A.M. Nawar, S. El-Gazzar, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131 (2014) 512–517. doi:10.1016/j.saa.2014.04.020.
- [66] S.P. Shrestha, R. Ghimire, J.J. Nakarmi, Y.S. Kim, S. Shrestha, C.Y. Park, J.H. Boo, Properties of ZnO:Al films prepared by spin coating of aged precursor solution, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 112–115. doi:10.5012/bkcs.2010.31.01.112.
- [67] I.Y.Y. Bu, Sol-gel production of aluminium doped zinc oxide using aluminium nitrate, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 19–25. doi:10.1016/j.mssp.2014.06.011.
- [68] S.S. Badadhe, I.S. Mulla, Effect of aluminium doping on structural and gas sensing properties of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis, *Sensors Actuators, B Chem.* 156 (2011) 943–948. doi:10.1016/j.snb.2011.03.010.

- [69] M.A. Mahadik, Y.M. Hunge, S.S. Shinde, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, Semiconducting properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique, *J. Semicond.* 36 (2015). doi:10.1088/1674-4926/36/3/033002.
- [70] B.J. Babu, A. Maldonado, S. Velumani, R. Asomoza, Electrical and optical properties of ultrasonically sprayed Al-doped zinc oxide thin films, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 174 (2010) 31–37. doi:10.1016/j.mseb.2010.03.010.
- [71] M.J. Rivera, E.B. Ramírez, B. Juárez, J. González, J.M. García-León, L. Escobar-Alarcón, J.C. Alonso, Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts, *Thin Solid Films.* 605 (2016) 108–115. doi:10.1016/j.tsf.2015.11.053.
- [72] L. Filipovic, S. Selberherr, G.C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, F. Schrank, Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques, *Microelectron. Eng.* 117 (2014) 57–66. doi:10.1016/j.mee.2013.12.025.
- [73] E.B. Ramírez, M. Bizarro, J.C. Alonso, Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 548 (2013) 255–258.
- [74] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, J.C. Alonso, Luminescent properties of ZnS:Mn films deposited by spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1525–1528.
- [75] B. Juarez Garcia, Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultra-delgadas de Al, *Universida Nacional Autónoma de México*, 2016.
- [76] M.O. Dawood, S.S. Chiad, A.J. Ghazai, N.F. Habubi, O.M. Abdulmunem, Effect of Li doping on structure and optical properties of NiO nano thin-films by SPT, *AIP Conf. Proc.* 2213 (2020). doi:10.1063/5.0000136.
- [77] I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, H. Ezzaouia, Structural, optical and electrical properties of undoped and Li-doped NiO thin films prepared by sol-gel spin coating method, *Thin Solid Films.* 555 (2014) 131–137. doi:10.1016/j.tsf.2013.10.137.
- [78] J.Y. Zhang, W.W. Li, R.L.Z. Hoye, J.L. Macmanus-driscoll, M. Budde, Electronic and transport properties of Li-doped NiO epitaxial thin films, *Joural Mater. Chem. C.* 6 (2018) 2275–2282. doi:10.1039/c7tc05331b.
- [79] A.M. Goodman, Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer, *Appl. Opt.* 17 (1978) 2779. doi:10.1364/ao.17.002779.
- [80] M.M. Gomaa, G.R. Yazdi, S. Schmidt, M. Boshta, V. Khranovskyy, F. Eriksson, B.S. Farag, M.B.S. Osman, R. Yakimova, Effect of precursor solutions on the structural and optical properties of sprayed NiO thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 64 (2017) 32–38. doi:10.1016/j.mssp.2017.03.009.
- [81] T. Dutta, P. Gupta, A. Gupta, J. Narayan, Effect of Li doping in NiO thin films on its transparent and conducting properties and its application in heteroepitaxial p-n

junctions, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 0–7. doi:10.1063/1.3499276.

- [82] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon., *J. Phys.E Sci. Instrum.* 89 (1983) 1214–1222. doi:10.1080/14786430902835644.
- [83] E. Márquez, J.J. Ruíz-Pérez, M. Ballester, A.P. Márquez, E. Blanco, D. Minkov, S.M. Fernández Ruano, E. Saugar, Optical characterization of H-free a-Si layers grown by rf-magnetron sputtering by inverse synthesis using matlab: Tauc–lorentz–urbach parameterization, *Coatings*. 11 (2021) 1–26. doi:10.3390/coatings11111324.
- [84] B. Juárez-García, J. González-Gutiérrez, M.J. Rivera-Medina, A. García-Valenzuela, J.C. Alonso-Huitrón, Requirements and applications of accurate modeling of the optical transmission of transparent conducting coatings, *Appl. Opt.* 58 (2019) 5179. doi:10.1364/ao.58.005179.
- [85] D. Franta, B. Negulescu, L. Thomas, P. Richard, J. Mistrí, M. Guyot, I. Ohlí, Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed laser deposition technique, *Appl. Surf. Sci.* 244 (2005) 426–430. doi:10.1016/j.apsusc.2004.09.150.
- [86] A.J. Hassan, Study of Optical and Electrical Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films Deposited by Using a Spray Pyrolysis Technique, *J. Mod. Phys.* 05 (2014) 2184–2191. doi:10.4236/jmp.2014.518212.
- [87] K. Matsubara, S. Huang, M. Iwamoto, W. Pan, Enhanced conductivity and gating effect of p-type Li-doped NiO nanowires, *Nanoscale*. 6 (2014) 688–692. doi:10.1039/c3nr04953a.
- [88] D.K. Chakrabarty, V.B. Raju, Solid state properties of lithium doped nickel oxide and its catalytic activity towards dehydrogenation of isopropanol, *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A, Chem. Sci.* 87 (1978) 133–139. doi:10.1007/BF03182124.
- [89] X. Fang, Y. Bando, U.K. Gautam, C. Ye, D. Golberg, Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 509–522. doi:10.1039/b712874f.
- [90] Saikat Bhaumik and Amlan J. Pal, All-Inorganic Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Nontoxic and Earth- Abundant Nanocrystals, *IEEE J. Quantum Electron.* 49 (2013) 325–330. doi:10.1109/JQE.2013.2245404.
- [91] V. Morad, I. Cherniukh, L. Pöttschacher, Y. Shynkarenko, S. Yakunin, M. V. Kovalenko, Manganese(II) in Tetrahedral Halide Environment: Factors Governing Bright Green Luminescence, *Chem. Mater.* 31 (2019) 10161–10169. doi:10.1021/acs.chemmater.9b03782.