



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

**FOTOLUMINISCENCIA Y ELECTROLUMINISCENCIA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE SULFURO DE ZINC IMPURIFICADAS CON TERBIO
FABRICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO
ULTRASÓNICO**

TESIS

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

PRESENTA:

FÍS. ANGÉLICA CARRILLO VERDUZCO

TUTOR PRINCIPAL

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DRA. ALICIA MARÍA OLIVER Y GUTIÉRREZ

INSTITUTO DE FÍSICA

DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ

INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.

ENERO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis padres...

Agradecimientos

Gracias a mi comité tutor: Dra. Alicia María Oliver y Gutiérrez y Dr. Arturo Rodríguez Gómez por su seguimiento durante mi maestría.

A los miembros de mi jurado: Dr. Luis Rodríguez Fernández, Dr. José Manuel Hernández Alcántara, Dr. Ernesto Rivera García y Dra. Elsi Mejía Uriarte les agradezco por sus observaciones a este trabajo que sin duda ayudaron a mejorarlo.

Por último agradezco el apoyo económico brindado por parte del CONACyT.

Resumen

En el presente trabajo se han sintetizado estructuras electroluminiscentes tipo MISIM (metal -insulator-semiconductor-insulator-metal) mediante reduna técnica simple y de bajo costo conocida como rocío pirolítico ultrasónico. Se ha utilizado óxido de indio estaño (conocido como ITO por sus siglas en inglés *Indium Tin Oxide*) como contacto conductor transparente, óxido de zirconio (ZrO_2) como película aislante y sulfuro de zinc impurificado con terbio ($ZnS:Tb^{3+}$) como película semiconductor. Se han determinado las condiciones de depósito para la obtención de las estructuras con buena uniformidad y adherencia al sustrato.

Bajo la aplicación de una diferencia de potencial tipo AC a 10 kHz, estas estructuras muestran el espectro de emisión característico del ion Tb^{3+} debido a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$. El pico más intenso está centrado en los 542 nm que corresponde al color verde y se debe a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. También exhiben fotoluminiscencia en el color azul con máximo de emisión alrededor de los 450 nm cuando son excitadas con luz de longitud de onda de 330 nm. Ambos mecanismos de emisión se discuten.

Abstract

MISIM (metal-insulator-semiconductor-insulator-metal) structures of alternating current thin film electroluminescent (ACTFEL) devices were deposited on ITO/glass substrates by the ultrasonic spray pyrolysis technique. Zirconium oxide and terbium doped zinc sulfide were used as dielectric and semiconductor phosphor layers, respectively. The deposition conditions were investigated.

Characteristic Tb^{3+} emission bands due the ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ transitions were obtained by voltage application at 10 kHz with the main peak centered at 542 nm, corresponding to green color. Increase of electroluminescent intensity with increase of the applied voltage was observed with a threshold of 46 V. Also, blue photoluminescence emission centered ~ 450 nm was observed under 330 nm wavelength radiation. Both emission mechanisms are discussed.

Índice general

Agradecimientos	V
Resumen	VII
Abstract	VIII
Introducción	XI
Objetivos	XIII
1. Luminiscencia	1
1.1. Fotoluminiscencia	1
1.1.1. Luminiscencia extrínseca	1
1.1.2. Absorción y emisión. Diagrama de coordenada configuracional	3
1.2. Electroluminiscencia en películas delgadas	5
1.2.1. Mecanismo de funcionamiento	5
2. Propiedades de la película dieléctrica y la película semiconductor (fósforo)	9
2.1. Dieléctrico	9
2.2. Fósforo	10
2.2.1. Sulfuro de zinc	10
2.2.2. Terbio	12
3. Procedimiento experimental	15
3.1. Síntesis	15
3.1.1. Limpieza de sustratos	15
3.1.2. Película dieléctrica	15
3.1.3. Película fósforo	16
3.1.4. Estructura electroluminiscente	16
3.2. Caracterización	17
4. Resultados y discusión	19

4.1. Película dieléctrica	19
4.2. Película semiconductora	20
4.3. Estructuras electroluminescentes	24
4.4. Mecanismos de emisión de las estructuras	26
5. Conclusiones	31
A. Campo eléctrico en el fósforo	33
B. Términos espectroscópicos y reglas de Hund	35
B.1. Reglas de Hund	36
C. Colorimetría	39
D. Otros resultados	41
Bibliografía	43

Introducción

Los dispositivos electroluminiscentes han sido el foco de atención desde hace décadas por el amplio mercado que cubren sus diversas aplicaciones. Por ejemplo, los dispositivos electroluminiscentes a base de polvos son utilizados en los focos ahorradores. La electroluminiscencia en película delgada (TFEL *Thin Film Electroluminescence* por sus siglas en inglés) se está desarrollando para su aplicación en televisores. Los diodos emisores de luz (LED) cumplen la función de luz de fondo en las pantallas de cristal líquido. En el campo de dispositivos portátiles con pantalla, los OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*) están empezando a tomar importancia.

Los LED's (ya sean orgánicos o inorgánicos) funcionan mediante la aplicación de corriente directa (DC) por lo que la pérdida de energía en este tipo de dispositivos es inevitable pues se requieren de transformadores y rectificadores para poder usarlos con las fuentes de alimentación de corriente alterna (AC). Por otro lado, los dispositivos electroluminiscentes a base de polvo o películas delgadas pueden funcionar perfectamente con corriente alterna. Además, los dispositivos AC-TFEL poseen varias ventajas como lo son su naturaleza rígida y en estado sólido, ligereza, alta luminosidad y un amplio ángulo de visualización.

La configuración más usada de un dispositivo AC-TFEL es la tipo MISIM que consiste en un apilamiento de las diferentes películas (véase Figura 1). Sobre un sustrato de vidrio se encuentra el primer electrodo (M) consistente de una película conductora transparente, le siguen la primera capa dieléctrica (I), la capa semiconductor (S) que es el fósforo, la segunda capa dieléctrica (I) y finalmente otro electrodo (M) reflejante.

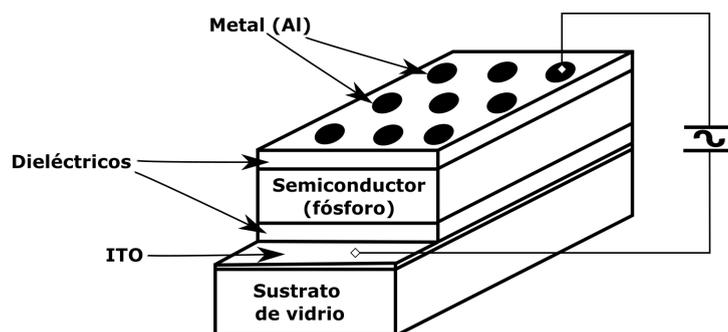


FIGURA 1: Configuración MISIM de una estructura electroluminiscente.

Para la síntesis de cada una de las capas de la estructura MISIM, existen diferentes materiales que han sido empleados. Además del ya conocido óxido de indio y estaño (ITO: *indium tin oxide*) otros contactos conductores transparentes que se han estudiado son el óxido de zinc y el óxido de estaño cada uno impurificado con diferentes elementos [1–5].

La capa semiconductor por lo general consiste en un material anfitrión al que se le añade una pequeña cantidad de iones de tierra raras o de metales de transición. Los materiales más estudiados para estos fines son los óxidos y los sulfuros. Sin embargo, estos últimos poseen algunas ventajas sobre los primeros: cristalización a temperaturas moderadas (alrededor de los 500 °C) necesaria para evitar que los electrones sean atrapados en fronteras de grano y bajas energías de interacción electrón-fonón que es el mecanismo encargado de la dispersión electrónica [6].

El sulfuro de zinc impurificado con iones de diferentes tierras raras (Tb, Sm) o metales de transición (Cu, Mn) es de los materiales más estudiados y empleados para cumplir la función de capa fósforo (S) en los dispositivos electroluminiscentes [7–11].

Objetivos

El objetivo primario del presente trabajo es la fabricación y caracterización de estructuras electroluminiscentes en película delgada tipo MISIM sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico utilizando como capa semiconductora sulfuro de zinc impurificado con terbio.

Para conseguir esto, se tienen como objetivos secundarios la obtención de los parámetros de depósito (temperatura, flujo de arrastre, flujo director y tiempo de depósito) y caracterización sobre vidrio y en la estructura tanto de la película aislante como de la película fósforo.

Capítulo 1

Luminiscencia

La luminiscencia consiste en la emisión espontánea de luz proveniente de la relajación de un electrón desde un estado excitado al estado base. Según el tipo de fuente de excitación es la clase de luminiscencia obtenida. Así, por ejemplo, si la fuente es luz, se llama *fotoluminiscencia*, si es un campo eléctrico se llama *electroluminiscencia*, si es una reacción química se llama *quimioluminiscencia*, etc.

1.1. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia se divide en dos grandes grupos: intrínseca y extrínseca. Dentro de la intrínseca tenemos 3 tipos: luminiscencia *inter-banda*, luminiscencia *por excitones* y luminiscencia *cruzada*. Y la extrínseca está dividida en *deslocalizada* y *localizada* dependiendo de si los electrones excitados y los agujeros de la red del huésped participan en procesos de luminiscencia o si los procesos de excitación y emisión de luminiscencia están confinados a centros localizados. En este trabajo sólo se consideran los dos tipos de luminiscencia extrínseca.

1.1.1. Luminiscencia extrínseca

Esta clase de luminiscencia es la que tiene más aplicaciones prácticas. Su origen radica en defectos o en impurezas añadidas intencionalmente. A estas últimas se les conoce como *activadores* y a los materiales que las hospedan como *fósforos*.

Luminiscencia extrínseca deslocalizada

El subgrupo principal de esta clase de luminiscencia es la llamada luminiscencia *donador-acceptor* (figura 1.1) en el que, después de la excitación banda-banda, un electrón es atrapado

por un nivel donador ionizado, un hueco es atrapado en un nivel aceptor y se combinan. Una característica de este proceso específico de recombinación es que la energía de emisión depende de la separación de los niveles aceptores y donadores.

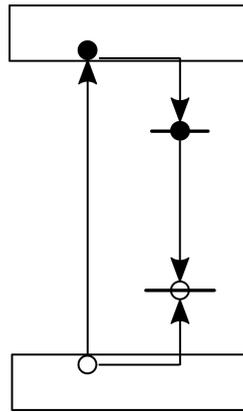


FIGURA 1.1: Luminiscencia tipo donador-aceptor.

Luminiscencia extrínseca localizada

Las impurezas más comunes que se agregan a un semiconductor para crear centros luminiscentes localizados son metales de transición y tierras raras, aunque también algunos tipos de defectos pueden actuar como tales. Estos activadores se incorporan a la matriz como defectos sustitucionales. El proceso de luminiscencia ocurre una vez que el activador absorbe su energía de excitación, ya sea directamente de una fuente externa (figura 1.2a), de la matriz (figura 1.2b) o de otras impurezas añadidas intencionalmente conocidas como *sensibilizadores* (figura 1.2c)

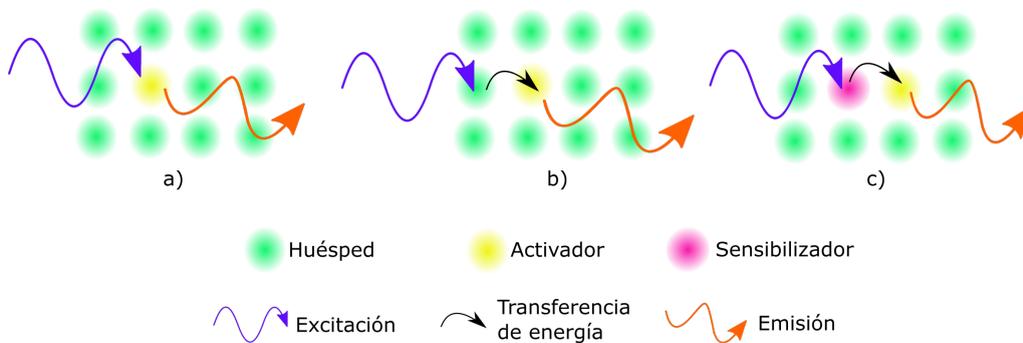


FIGURA 1.2: Modos de excitación de un centro luminiscente dentro de una matriz.

1.1.2. Absorción y emisión. Diagrama de coordenada configuracional

Los estados electrónicos de las impurezas están fuertemente acoplados a las vibraciones de la red que los aloja mediante la interacción electrón-fonón. Se asume que esta interacción es del tipo armónico en el que los átomos de los alrededores del activador se acercan y alejan de él en fase.

El proceso de fotoluminiscencia se puede explicar con ayuda del diagrama de coordenada configuracional que se muestra en la Figura 1.3. En éste, se considera que las transiciones electrónicas son tan rápidas que el núcleo no se mueve de manera significativa en el proceso (Principio de Frank-Condon).

Los estados de energía base y excitado, (representados por las parábolas) están en función de la coordenada configuracional (en este caso R , la distancia internuclear). La curva del estado excitado se puede desplazar a una nueva posición R_0' debido a cambios en la longitud de enlace. Las líneas horizontales en el estado base y excitado representan los estados vibracionales cuantizados separados entre sí por una energía de $\frac{1}{2}h\nu$.

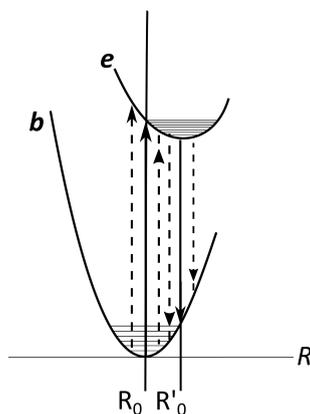


FIGURA 1.3: Diagrama de coordenada configuracional. Se muestran el estado base b y excitado e con sus respectivos estados vibracionales.

Cuando el activador es excitado por una fuente de luz, un electrón en el estado base pasa al estado excitado mediante una transición vertical. A bajas temperaturas la transición más probable es desde la posición R_0 en el estado vibracional más bajo marcado en la figura 1.4 por la flecha sólida vertical (valor fijo de la posición R_0) hacia arriba. También se puede empezar en valores distintos a R_0 , aunque sea menos probable. Estas transiciones contribuyen al ancho de la banda de absorción como lo indican las flechas punteadas en la Figura 1.3.

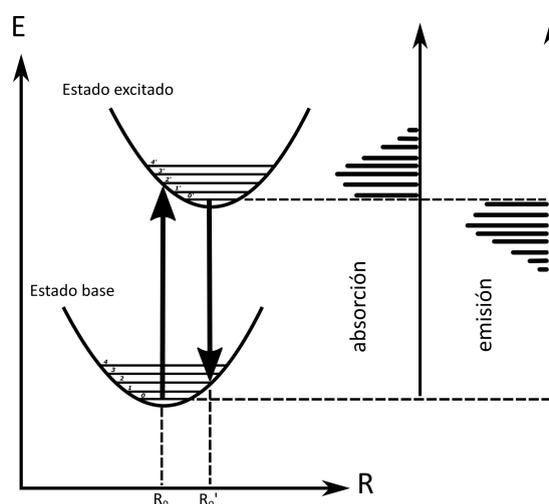


FIGURA 1.4: Procesos de absorción y emisión. La absorción siempre empieza a energía mayores que la emisión.

El electrón en el estado excitado puede relajarse a lo largo de la curva de excitación emitiendo fonones hasta ser recogido por uno de los modos vibracionales. A temperaturas bajas, para que ocurra emisión, el electrón debe relajarse primero al mínimo del estado excitado con coordenada configuracional R_0' , y luego sufrir una transición, también vertical, hacia un estado vibracional del estado base (flecha sólida hacia abajo en la Figura 1.4). Al igual que en el proceso de absorción, el proceso de emisión puede empezar en valores distintos a R_0' . El electrón llega al estado base para finalmente relajarse hasta el mínimo estado vibracional.

A temperaturas más altas, las transiciones pueden ocurrir en cualquier modo vibracional del estado excitado estando el activador en cualquier posición y pueden terminar en cualquier lugar de la curva del estado base o en cualquier modo vibracional disponible del estado base. Son entonces los modos vibracionales y las transiciones entre éstos, los que dan pie al ancho de las bandas de emisión. A menor cantidad de modos vibracionales disponibles el espectro de emisión tiende a estrecharse.

Dada esta explicación del fenómeno de fotoluminiscencia, se infiere fácilmente que la energía de la luz excitadora es siempre mayor que la energía de la luz emitida derivado de los fenómenos de relajamiento involucrados. A esta diferencia de energías se le conoce como *corrimiento Stokes*.

1.2. Electroluminiscencia en películas delgadas

Los materiales que se utilizan en los dispositivos electroluminiscentes en película delgada son generalmente materiales policristalinos inorgánicos que permiten la manufactura de dispositivos de áreas grandes a bajo costo y con emisión de luz altamente uniforme. Estas características son difíciles de conseguir con los LEDs que, aunque son fuentes intensas de luz, usan materiales de un solo cristal por lo que son de área pequeña.

1.2.1. Mecanismo de funcionamiento

Como se mencionó en la introducción, la estructura MISIM es el tipo de estructura comercial más utilizada de los dispositivos electroluminiscentes de corriente alterna en película delgada también conocidos como ACTFEL.

La física del funcionamiento de un dispositivo ACTFEL se puede dividir en 4 procesos principales que son: (1) emisión túnel de electrones desde estados en la interfase aislante-fósforo, (2) aceleración de los electrones a altas energías dentro del fósforo, (3) excitación o ionización de los centros luminiscentes y (4) desexcitación por recombinación radiativa (emisión de un fotón) o no radiativa (fonón). Estos cuatro procesos se ilustran en la Figura 1.5.

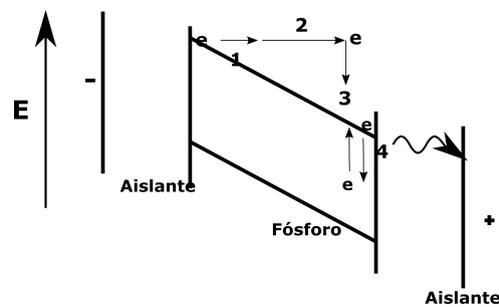


FIGURA 1.5: Procesos principales en el fenómeno de electroluminiscencia de un dispositivo ACTFEL. 1: emisión túnel, 2: aceleración, 3: excitación, 4: desexcitación.

Emisión por tunelaje

En general hay dos mecanismos responsables de la inyección de electrones, que son (ver Figura 1.6): (1) emisión termoiónica y (2) emisión por campo o tunelaje. La teoría más aceptada para la inyección de portadores en la mayoría de los fósforos es tunelaje desde estados de la interfaz aislante-fósforo.

El proceso inicia con la aplicación del pulso de voltaje; conforme éste crece, las bandas de energía se van doblando bajo la influencia del campo eléctrico inducido. Eventualmente, se alcanza un voltaje (o campo) umbral cuando las bandas de energía se doblan lo suficiente para

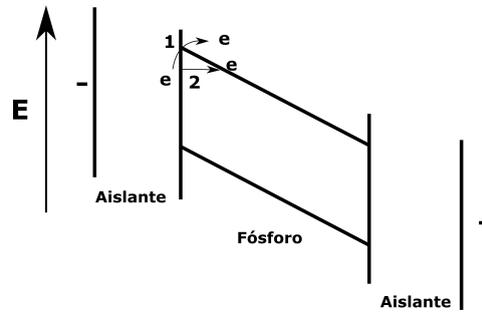


FIGURA 1.6: Inyección de electrones en la banda de conducción del fósforo por (1) emisión termoiónica y (2) efecto túnel.

que los electrones en los estados de la interfaz pasen a la banda de conducción del fósforo por efecto túnel.

Aceleración de electrones

Una vez que los electrones son inyectados por efecto túnel en la banda de conducción de la capa del fósforo, éstos son acelerados bajo la influencia del campo eléctrico.

Si consideramos a la capa fósforo y a las capas dieléctricas como capacitores en serie de placas planas paralelas ideales con espesores d_p y d_i y constantes dieléctricas ϵ_p y ϵ_i respectivamente, el campo eléctrico en la capa fósforo puede ser calculado aplicando las ecuaciones de Maxwell y queda expresado como¹:

$$E_p = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i d_p + 2\epsilon_p d_i} V_{tot} \quad (1.1)$$

con V_{tot} el voltaje aplicado a la estructura.

De la ecuación se nota fácilmente que, para un voltaje aplicado fijo, el campo eléctrico aumenta al aumentar la constante dieléctrica de las capas aislantes y también al disminuir los espesores de ambos tipos de capas.

Si suponemos que los electrones se aceleran libremente sin pérdidas, la energía cinética $K_e = E_{ne}(x)$ que adquieren al viajar una distancia x dentro del fósforo, es el trabajo hecho por el campo eléctrico dentro del fósforo E_p , es decir:

$$K_e = E_{ne}(x) = eE_p x \quad (1.2)$$

Sin embargo, debido a que los electrones se dispersan y pierden energía mediante diferentes mecanismos, esta relación tan simple no se cumple.

¹La obtención de esta expresión se desarrolla en el apéndice A

La figura 1.7 muestra la distribución de energías de los electrones en sulfuro de zinc a 300K generada por simulación Monte Carlo considerando diversos mecanismos de dispersión y un modelo de banda de conducción no parabólica [12]. Si además se estima la sección transversal de excitación por impacto de electrones de los iones impurificantes en la matriz en función de la energía, se puede conocer sobre la eficiencia cuántica de los dispositivos electroluminiscentes pues su traslape con la distribución de energías antes mencionada es una medida de este parámetro.

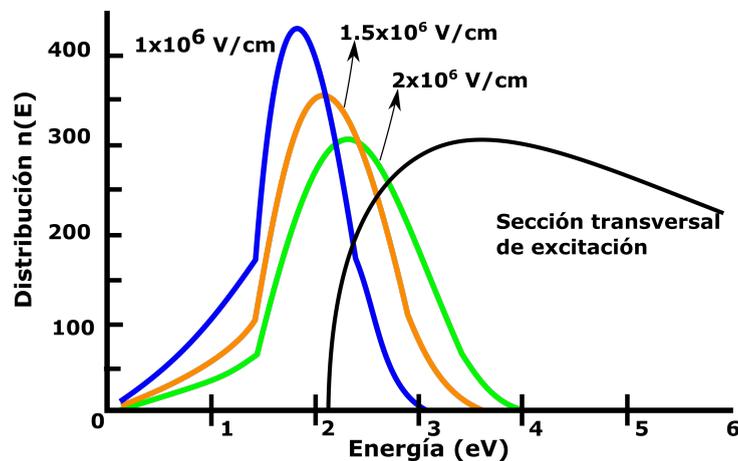


FIGURA 1.7: Distribución de energías de los electrones dentro del sulfuro de zinc en función del campo eléctrico aplicado y sección transversal de excitación del Mn^{2+} .

Excitación o ionización del centro luminiscente

Cuando los electrones son acelerados a energías suficientemente altas pueden interactuar con los electrones en el estado base de los centros luminiscentes promoviéndolos ya sea a un estado excitado en el mismo centro o a la banda de conducción del fósforo. Al primer proceso se le conoce como *excitación por impacto* y al segundo *ionización por impacto* (figura 1.8). Estando el electrón excitado en un nivel energético más alto puede regresar al estado base radiativamente o no radiativamente.

Cuando se encuentra en la banda de conducción, es acelerado de inmediato hacia el ánodo por acción del campo eléctrico. La ionización por impacto causa la multiplicación de electrones y es referida como ruptura de avalancha. Para obtener emisión radiativa a partir de este tipo de ionización, se requiere que un electrón en la banda de conducción pueda ser recapturado por el centro luminiscente. Este proceso, por tanto, predomina en regiones de campo bajo.

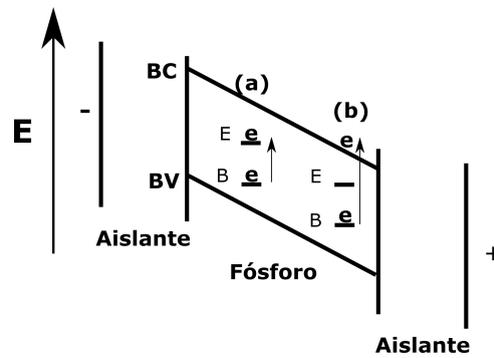


FIGURA 1.8: Tipo de interacciones de los electrones acelerados con el centro luminiscente: (a) excitación por impacto y (b) ionización por impacto (b). B representa el estado base y E el estado excitado

Desexcitación

La relajación radiativa del electrón en un estado excitado al estado base, consiste simplemente en la emisión de un fotón cuya longitud de onda está relacionada con la diferencia de energía de estos estados.

Por otro lado, la relajación no radiativa se debe, típicamente, a la generación de fonones que producen calor vía las vibraciones de la red. También actúan como centro de recombinación no radiativas defectos puntuales como intersticios, vacancias, defectos lineales como dislocaciones y defectos superficiales como fronteras de grano.

Eventualmente, los electrones llegan a la interfaz del lado del ánodo y quedan atrapados en los estados de ésta. Para que siga ocurriendo el proceso de excitación y, consecuentemente, emisión de luz es necesario invertir la polaridad del campo eléctrico. Es por esto que es necesaria la aplicación de voltaje tipo AC.

Capítulo 2

Propiedades de la película dieléctrica y la película semiconductor (fósforo)

2.1. Dieléctrico

De acuerdo con la ecuación $E_p = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i d_p + 2\epsilon_p d_i} V_{tot}$ para incrementar la intensidad del campo eléctrico en la capa fósforo el material aislante debe de poseer una constante dieléctrica grande y una rigidez dieléctrica suficiente para evitar la ruptura eléctrica. También indica que para aumentar la intensidad del campo, la capa dieléctrica debe de ser lo más delgada posible; sin embargo, esto trae como consecuencia la creación de *pinholes* que propician la ruptura dieléctrica anticipada.

En el presente trabajo se ha decidido trabajar con dióxido de zirconio (ZrO_2) cuyas propiedades eléctricas mencionadas en la tabla 2.1 lo hacen un buen candidato para utilizarse como película dieléctrica en una estructura AC-TFEL.

Características	Valor	Referencias
Brecha de energía	5-5.65 eV	[13–15]
Constante dieléctrica	15-25	[14, 16, 17]
Rigidez eléctrica	10-22MV/cm	[14, 16]

TABLA 2.1: Algunas propiedades eléctricas del óxido de zirconio.

2.2. Fósforo

La capa fósforo debe de cumplir las siguientes características para generar buena emisión de luz [6, 18]:

- Ser transparente a la longitud de onda de la luz emitida.
- Contener impurezas con estados cuánticos localizados.
- Ser aislante eléctrico por debajo del voltaje umbral de la electroluminiscencia .
- Presentar el proceso de ruptura en avalancha cuando es sometido a un campo eléctrico crítico del orden de 10^8 V/m.
- El tamaño del catión de la red anfitriona debe de ser similar al del ion activador para facilitar la incorporación sustitucional.
- El estado de oxidación del catión de la red debe ser, preferiblemente, el mismo que el del ion activador, aunque se puede compensar incorporando otras impurezas.

La concentración del activador suele ser pequeña (entre el 1 % y 5 %) pues al aumentar el número de iones activadores, se incrementa la transferencia de energía entre ellos (desexcitación no radiativa). Adicionalmente, altas concentraciones de impurezas pueden distorsionar la red modificando el proceso de excitación.

2.2.1. Sulfuro de zinc

Como se mencionó en la introducción de este trabajo, el sulfuro de zinc es uno de los materiales más utilizados como red anfitriona en los fósforos. Es un material semiconductor con brecha de energía directa con valor entre 3.5 y 3.8 eV [19–22] y constante dieléctrica ~ 8.3 [22, 23]. Puede presentarse en dos estructuras cristalinas (figura 2.1), la estructura blenda cuando es procesada a bajas temperatura o la estructura hexagonal (también conocido como wurtzita) cuando es procesada a mayores temperaturas. Ambas con simetría tetragonal. A temperatura ambiente, la primera es estable y la segunda es metaestable.

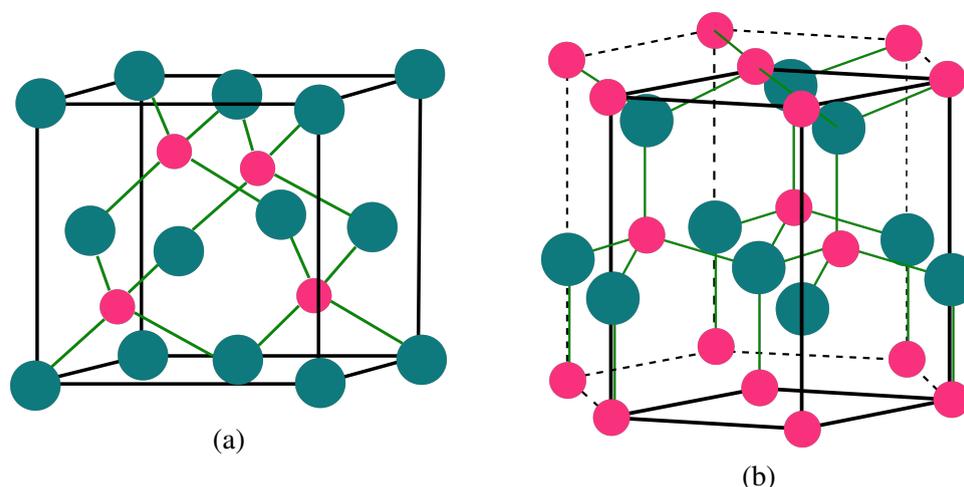


FIGURA 2.1: Estructuras cristalinas (a) zinc blenda y (b) wurtzita del sulfuro de zinc.

Defectos en la red ZnS

Los defectos en una red cristalina modifican las propiedades ópticas y eléctricas del semiconductor según su naturaleza y concentración. Las vacancias e intersticios tanto del catión (Zn^{2+}) como del anión (S^{2-}) son ejemplo de defectos puntuales. La vacancia de zinc doblemente ionizada es de los defectos puntuales mejor caracterizados. Ésta genera un nivel entre 1 y 1.1 eV por encima de la banda de valencia [24]. Una vacancia de zinc ionizada, se reporta, crea un nivel de defecto entre 0.2 y 0.6 eV por encima de la banda de valencia [25].

Los iones incorporados intencionalmente en la red del ZnS también son defectos puntuales. Entre ellos se encuentran los iones trivalentes de tierras raras que entran sustituyendo al zinc en su sitio tetraédrico.

La diferencia de carga entre estos iones y el ion Zn^{2+} , usualmente es compensada con la adición de aniones de cloro o flúor. El cloro por sí solo y su asociación con una vacancia de zinc, generan niveles energéticos diversamente ubicados según los autores. En la figura 2.2 se representan algunos niveles reportados por Georgobiani et al. [25] en cristales de ZnS:Cl.

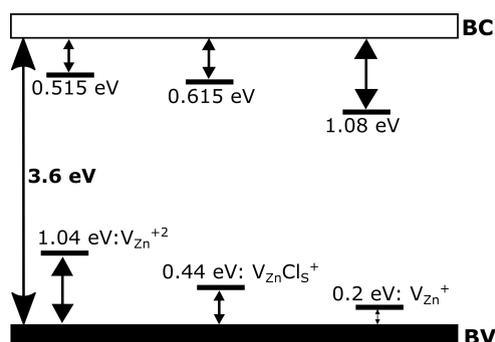


FIGURA 2.2: Diagrama esquemático del bandgap del ZnS:Cl donde se muestran niveles profundos de defectos.

2.2.2. Terbio

El terbio es un elemento químico de número atómico 65 que pertenece al grupo de los lantánidos también conocidos como tierras raras (junto con el itrio y el escandio). Su ion trivalente posee la configuración electrónica $[Xe]4f^8$ con un radio de 0.923\AA [22].

Los electrones de la capa $4f$ están protegidos por las subcapas llenas $5s$ y $5p$ que son más externas, aunque de menor energía. Debido a esto, la red tiene poca influencia en las transiciones dentro de la capa $4f$ por lo que las líneas espectrales son definidas asemejándose a las del ion libre.

Las posiciones de los niveles de la configuración $4f^n$ surgen de la combinación de la interacción coulombiana entre electrones, el acoplamiento spin-orbita y el campo eléctrico cristalino. Estas divisiones se representan en la figura 2.3. La interacción electrostática da los términos ^{2S+1}L con separaciones en el orden de 10^4 cm^{-1} . Cada uno de estos términos se divide en varios niveles J a causa del acoplamiento espín-órbita con separaciones del orden de 10^3 cm^{-1} . Y por último, la división del orden de 10^2 cm^{-1} es a causa del campo cristalino de la red anfitriona. Obtenemos así, los términos espectroscópicos ² que caracterizan los niveles del ion libre. $2S + 1$ representa la multiplicidad del espín total, L el momento angular orbital total y J el momento angular total.

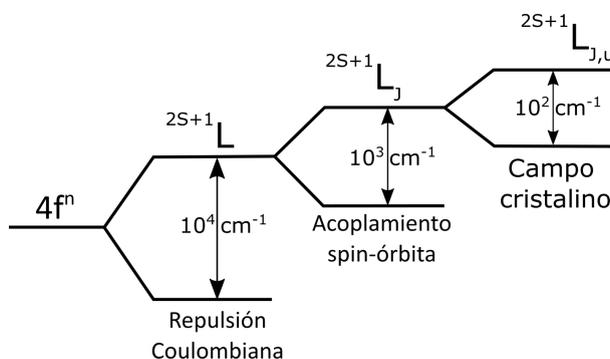


FIGURA 2.3: División de los niveles $4f$ a causa de la repulsión coulombiana, el acoplamiento spin-órbita y el campo cristalino.

Las transiciones $f-f$ son transiciones de dipolo eléctrico y dipolo magnético. Las primeras son de paridad prohibida y las segundas de paridad permitida. El espectro de emisión del ion terbio es una combinación de ambos tipos de transiciones. En términos espectroscópicos, el espectro de emisión del Tb^{3+} (figura 2.4), se debe a las transiciones $5_4^D \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6 - 0$) (figura 2.5), siendo la más intensa la $5_4^D \rightarrow {}^7F_5$ en el color verde. En la tabla 2.2 se especifican algunas características de estas transiciones.

²Revísese Apéndice B

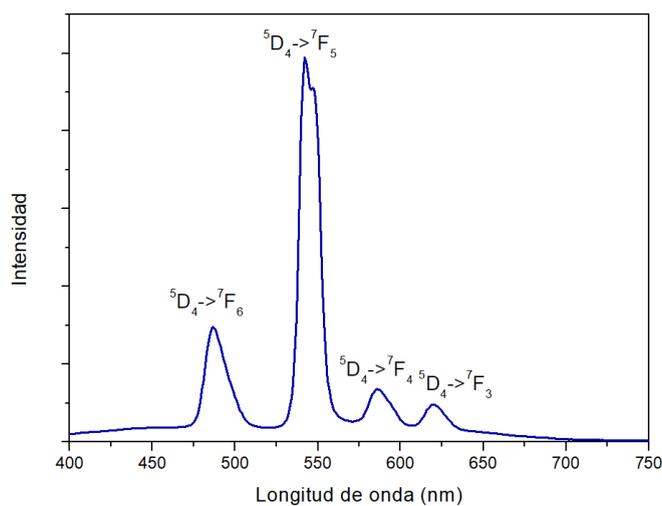


FIGURA 2.4: Espectro de emisión característico del ion Tb^{3+} obtenido en el presente trabajo

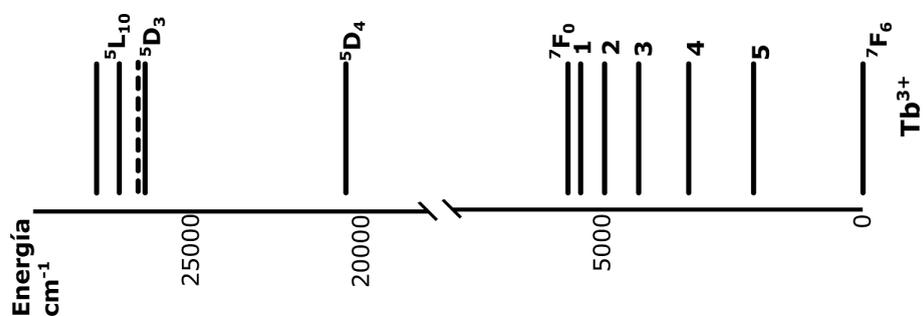


FIGURA 2.5: Niveles de energía del ion Tb^{3+} [26]

J	Región (nm)	Intensidad	Comentarios
6	480-505	Media a fuerte	Sensible al entorno
5	535-555	Fuerte a muy fuerte	Buena prueba
4	580-600	Media a fuerte	Sensible al entorno
3	615-625	Media	
2	640-6556	Débil	Sensible al entorno

TABLA 2.2: Características de las transiciones luminiscentes ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ del Tb^{3+}

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3.1. Síntesis

Las técnicas utilizadas para la síntesis de las estructuras electroluminiscentes fueron el rocío pirolítico ultrasónico para las capas aislantes y fósforo [27–30] y evaporación térmica al vacío para los contactos de aluminio [31, 32].

3.1.1. Limpieza de sustratos

La elaboración de las estructuras se llevó a cabo sobre vidrio recubierto con una película delgada de ITO. Estos sustratos se limpiaron utilizando jabón HELLMANEX y agua desionizada para después ser sometidos a un baño ultrasónico con acetona e isopropanol (uno después del otro). El proceso de limpieza se finaliza con un tratamiento en cámara de ozono durante 20 minutos.

3.1.2. Película dieléctrica

La solución precursora de las películas de óxido de zirconio consistió en una disolución al 0.05 M de

- Acetilacetato de zirconio ALDRICH 97 %

en una mezcla con relación 9:1 de

- Metanol anhidro SIGMA-ALDRICH 99.8 % y
- Dietilenglicol ALDRICH ≥ 98.0 %

Lo primero que se determinó fueron los parámetros de depósito para películas con buena adherencia y uniformidad. Después, se depositaron a una temperatura fija a diferentes tiempos para posteriormente determinar la tasa de crecimiento del óxido de zirconio sobre ITO.

3.1.3. Película fósforo

Los polvos para la solución precursora de esta capa fueron:

- Cloruro de terbio hexahidratado ALDRICH 99.9 %
- Acetato de zinc di-hidratado ALDRICH 98+ %
- 1-3 dimetil-2 tiourea ALDRICH 99 %

Los disolventes fueron:

- Metanol anhidro SIGMA-ALDRICH 99.8 %
- Agua desionizada
- Ácido acético glacial SAFC

El acetato de zinc y la dimetil-tiourea tuvieron una concentración al 0.033M y el cloruro de terbio al 1.65 mM. La mezcla de metanol anhidro y agua desionizada es 3:1 más 5 % de ácido acético del volumen total.

3.1.4. Estructura electroluminiscente

Se realizaron varias estructuras MISI (es decir, sin los contactos de aluminio) para conseguir uniformidad y verificar la fotoluminiscencia.

Los pasos consecutivos a seguir para la fabricación de la estructura electroluminiscentes en el sistema de rocío pirolítico ultrasónico son los siguientes:

- Calentamiento a priori del sustrato durante 1 minuto.
- Colocación del sustrato sobre el baño de estaño.
- Depósito de la primera capa dieléctrica.
- Depósito de la capa fósforo.
- Depósito de la segunda capa dieléctrica.

Cabe mencionar que tanto las películas dieléctricas como la película fósforo se depositan con material exclusivo para cada una de ellas con la finalidad de evitar contaminación de la solución. Por último se depositan los electrodos de aluminio mediante la técnica de evaporación térmica al vacío.

3.2. Caracterización

Mediante la técnica de difracción de rayos X de haz rasante en un difractómetro *Ultima IV* de *Rigaku* se caracterizaron las siguientes películas:

- Óxido de zirconio depositado sobre vidrio
- Óxido de zirconio depositado sobre ITO
- Sulfuro de zinc depositado sobre vidrio
- Sulfuro de zinc impurificado con terbio depositado sobre:
 - vidrio
 - óxido de zirconio depositado a su vez sobre vidrio
 - óxido de zirconio depositado a su vez sobre ITO.

Espectros de emisión y absorción de la capa fósforo depositada sobre vidrio y de las estructuras MISIM se obtuvieron utilizando un espectrofluorímetro *FluoroMax* de SPEX.

Espesores de las muestras se obtuvieron mediante la técnica de perfilometría de contacto DEK-TAK IIA.

La caracterización de la electroluminiscencia se realizó utilizando un generador de señales WAVETEK 182A a 10 kHz, un transformador, un osciloscopio *hp* 1741A y el espectrofluorímetro antes mencionado, operado en modo de fibra óptica. El montaje se para realizar dicha caracterización se ilustra en la figura 3.1

El proceso de caracterización electroluminiscente consiste, primeramente, en someter a la estructura a un curado eléctrico en el que se le aplica por periodos de 10 minutos una diferencia de potencial pequeña (alrededor de los 20V), e ir aumentando en pasos de $\Delta V = 10V$. Después, cerca del valor en el que se estima empezará a emitir, se inicia la lectura de la intensidad de la luz emitida en el rango de longitudes de onda del visible. Finalizada la lectura se aumenta el voltaje un ΔV y se hace otra medición. Este proceso continúa hasta someter a la estructura al mayor voltaje proporcionado por el generador de señales o, en su caso, hasta que haya ruptura eléctrica.

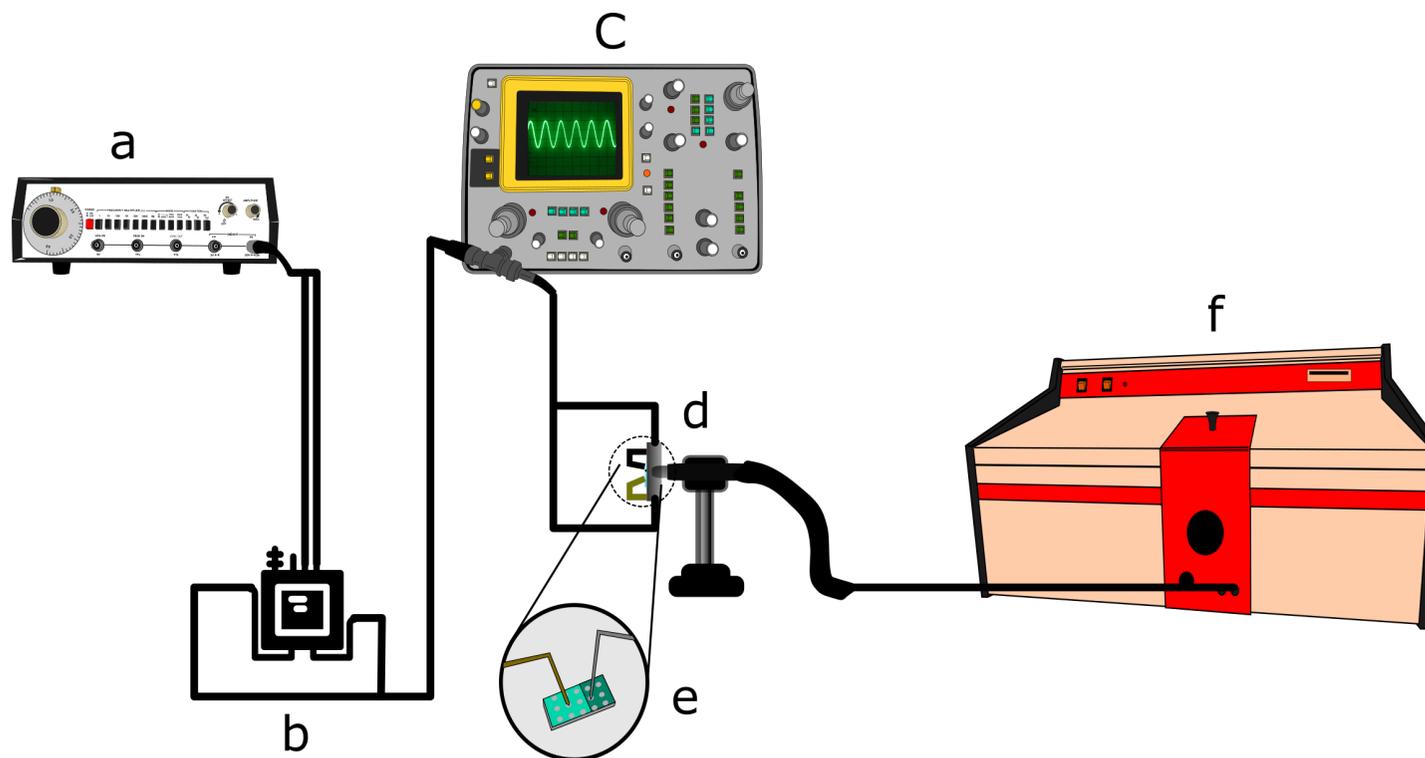


FIGURA 3.1: Montaje para la caracterización electroluminescente. Son sus partes: a) Generador de señales, b) Transformador c) Osciloscopio, d) Fibra óptica acoplada para recibir la emisión proveniente de e) la estructura sometida a una diferencia de potencial y f) espectrofluorímetro.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Película dieléctrica

En la tabla 4.1 se despliegan los valores de las variables de depósito con la que se obtuvieron películas dieléctricas de buena adherencia al sustrato al igual que buena uniformidad. Para obtener la tasa de crecimiento de la película dieléctrica sobre el sustrato con ITO se midieron mediante perfilometría de contacto los espesores de cinco muestras con diferencia de 30 segundos en el tiempo de depósito. En la gráfica de la figura 4.1 se muestra la relación obtenida³. Cabe mencionar que no se pudieron obtener valores de espesor a tiempos mayores de 5 minutos pues la película empieza a tornarse de color café.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura	420° C
Flujo de arrastre	2.51 L/min
Flujo director	0.84 mL/min
Tiempo de depósito	2.5-5 min

TABLA 4.1: Valores de las variables de depósito para las películas de ZrO_2

³El detalle de los espesores obtenidos se encuentran en la tabla D.1 del apéndice D

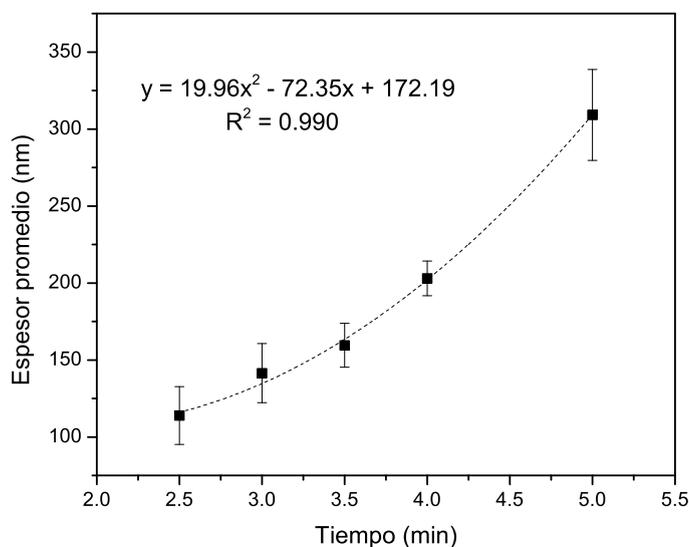


FIGURA 4.1: Tasa de crecimiento polinomial de grado dos de la película dieléctrica sobre ITO.

4.2. Película semiconductor

Las condiciones de depósito para estas películas se despliegan en la tabla 4.2 . Con estos parámetros, la capa fósforo posee un espesor promedio de 550 nm sobre vidrio y apariencia opaca (figura 4.2). La caracterización por difracción de rayos X indica que esta película posee una estructura cristalina tipo wurtzita y orientación altamente preferencial en la dirección del plano (002) (véase figura 4.3). El tamaño promedio de grano, obtenido mediante la fórmula de Scherrer [33], resultó ser de 24.13 nm .

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura	420°C
Flujo de arrastre	1.81 L/min
Flujo director	0.613 mL/min
Tiempo de depósito	15 min

TABLA 4.2: Condiciones de depósito sobre vidrio para la película fósforo



FIGURA 4.2: Película delgada de ZnS impurificada con terbio

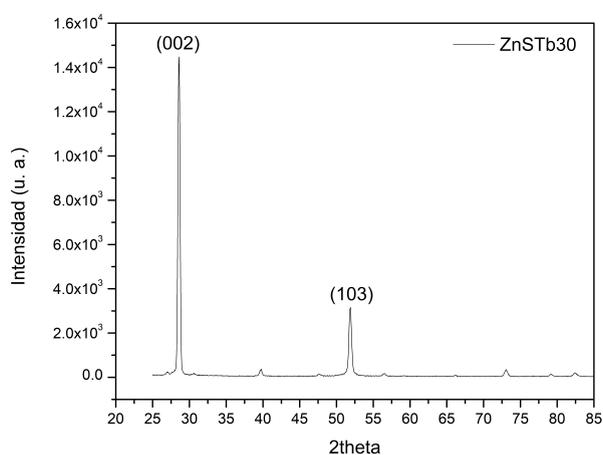


FIGURA 4.3: Difractograma de la película fósforo depositada sobre vidrio.

Las figuras 4.4 y 4.5 muestran el espectro de emisión y excitación de una película fósforo depositada sobre vidrio. Se nota de inmediato que el espectro de emisión no corresponde al espectro característico del terbio; se tiene en su lugar una banda ancha centrada 451 nm correspondiente al color azul. El espectro de excitación es característico de la absorción interbandas y tiene su máximo en la longitud de onda de 329 nm que equivale en energía a 3.77 eV. En la figura 4.6 se muestran en el diagrama CIE las coordenadas de película. Estas últimas se especifican en la tabla 4.3 así como la pureza de excitación.

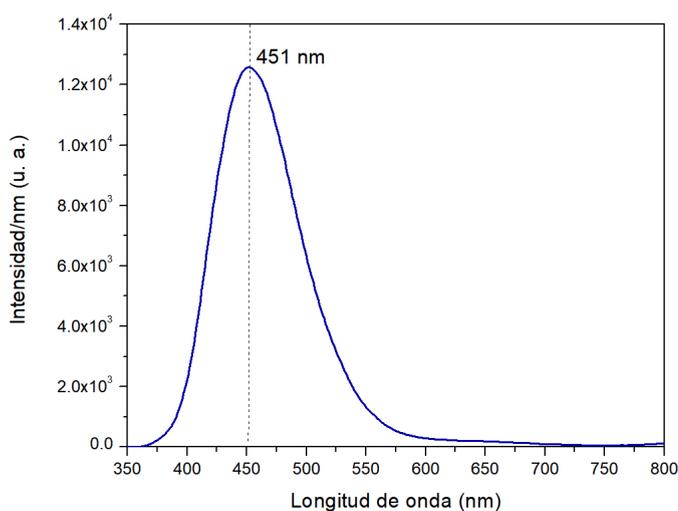


FIGURA 4.4: Espectro de emisión de la capa fósforo depositada sobre vidrio. Su máximo de emisión se encuentra en los 451 nm

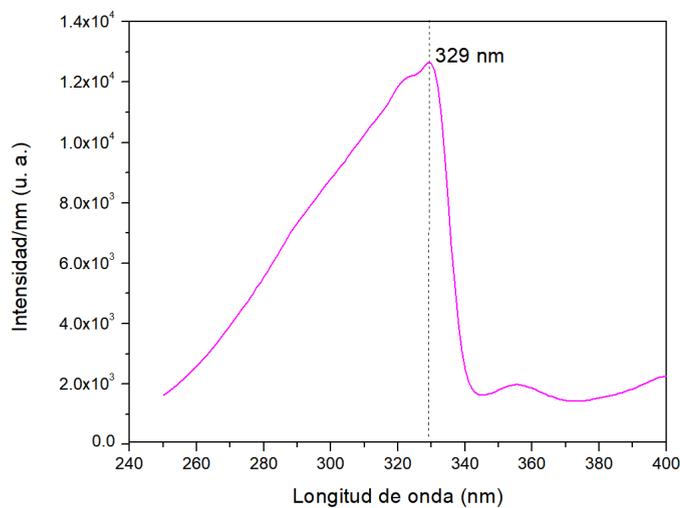


FIGURA 4.5: Espectro de excitación de la película fósforo depositada sobre vidrio característico de la absorción interbandas.

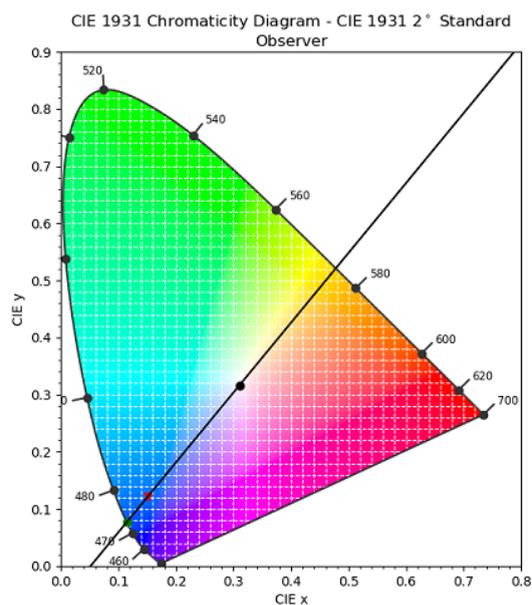


FIGURA 4.6: Diagrama CIE de la emisión fotoluminiscente de la película fósforo. Se muestra igualmente la ubicación del blanco C y de la longitud de onda dominante.

x	0.151
y	0.121
Pureza	81 %

TABLA 4.3: Coordenas en el diagrama CIE y pureza de la película fósforo

Para indagar sobre el origen de la fotoluminiscencia en azul de las estructuras, se realizó el depósito de películas delgadas con diferentes fuentes de cloro. En la tabla 4.4 se muestran las características relevantes de cada una. El espectro de intensidad por unidad de espesor obtenido se muestra en la figura 4.7. Todas las películas poseen estructura cristalina wurtzita, picos de emisión máxima en un intervalo pequeño de longitudes de onda y un buen grado de pureza de excitación.

Podríamos entonces inferir que la fotoluminiscencia se debe, en efecto, a la incorporación del cloro a la red y las transiciones radiativas que los electrones realizan entre los niveles generados por este elemento y los propios de la red de sulfuro de zinc.

Nombre	Precursor de cloro	Temperatura de depósito [$^{\circ}$ C]	Longitud de onda de emisión [nm]	Pureza de excitación %
ZnSTb30	$TbCl_3$	420	451	81
GdCl06	$GdCl_3$	400	457	76
YCl10	YCl_3	400	452	81
ZnSCu09	$CuCl_2$	375	457	73
ZnSHCl03	HCl	400	455	78

TABLA 4.4: Precursores, temperatura de depósito, longitud de onda de emisión y pureza de diferentes películas con fotoluminiscencia en el azul

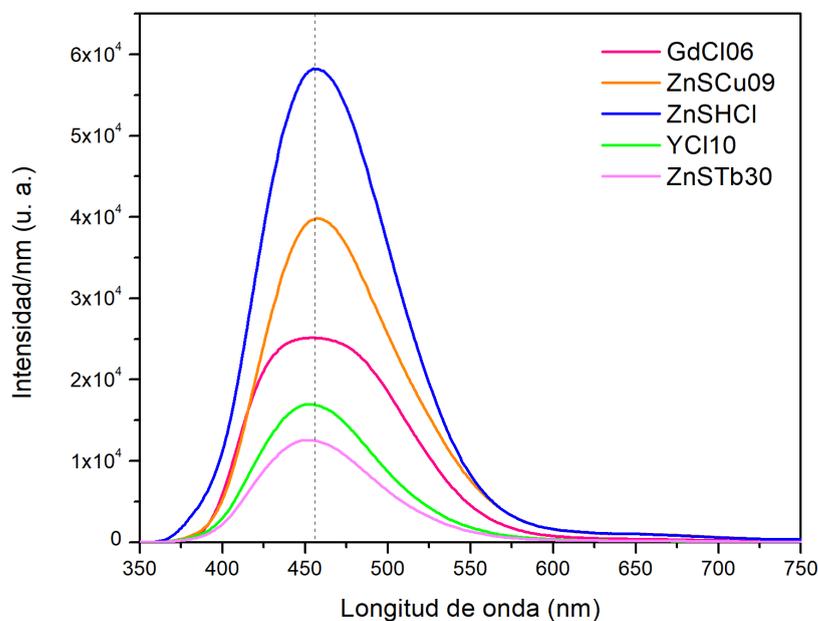


FIGURA 4.7: Emisión fotoluminiscente de las películas de la tabla 4.4

4.3. Estructuras electroluminescentes

La estructura MISIM completa tiene un espesor aproximado de 897 nm de acuerdo con los espesores de cada película mostrados en la tabla 4.5 La película fósforo posee un espesor menor en la estructura que sobre vidrio indicando la influencia del sustrato en el crecimiento de esta película.

Película	Espesor (nm)
ITO	150
ZrO_2	141
$ZnS : Tb^{3+}$	325
ZrO_2	141
Contactos de aluminio	140

TABLA 4.5: Espesores promedios de cada una de las capas de la estructura MISIM

En la figura 4.8 se muestran tres estructuras representativas sintetizadas bajo las mismas condiciones. Como se puede apreciar, estas estructuras emiten en el color azul bajo la influencia de radiación con longitud de onda de 254 nm⁴. Las longitudes de onda de emisión son 454 nm, 455 nm y 459 nm para las estructuras nombradas EST20, EST21 Y EST22 respectivamente (excitadas, ahora, con luz de longitud de onda de 327 nm⁵). Los espectros de emisión y excitación fotoluminiscentes de las estructuras (figuras 4.9 y 4.10, respectivamente) poseen el mismo comportamiento que los correspondientes del fósforo depositado sobre vidrio en las figuras 4.4 y 4.5. La diferencia en las intensidades del conjunto de estructuras es consecuencia de la cantidad depositada del precursor de la película fósforo en cada una de ellas pues ésta fue de 14 mL para la EST20, 15 mL para la EST21 y 16 mL para la EST22. Las coordenadas xy en el sistema CIE para cada una se despliegan en la tabla 4.6 así como su pureza de excitación.

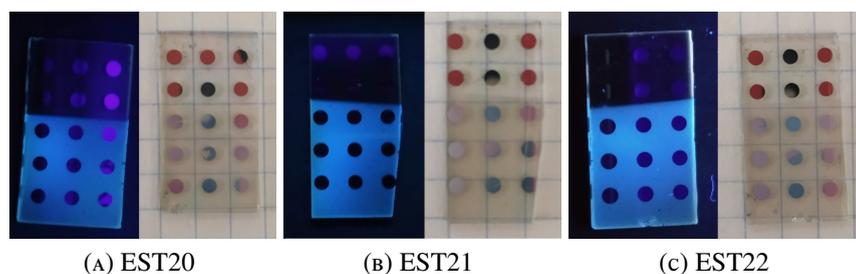


FIGURA 4.8: Estructuras expuestas a luz ambiente y a luz con longitud de onda de 254 nm.

⁴Longitud de onda correspondiente a la lámpara que se utilizó para excitarlas y tomar la foto

⁵Esta longitud de onda proviene de la lámpara de Xenón del espectrofluorímetro donde se obtiene el espectro de emisión.

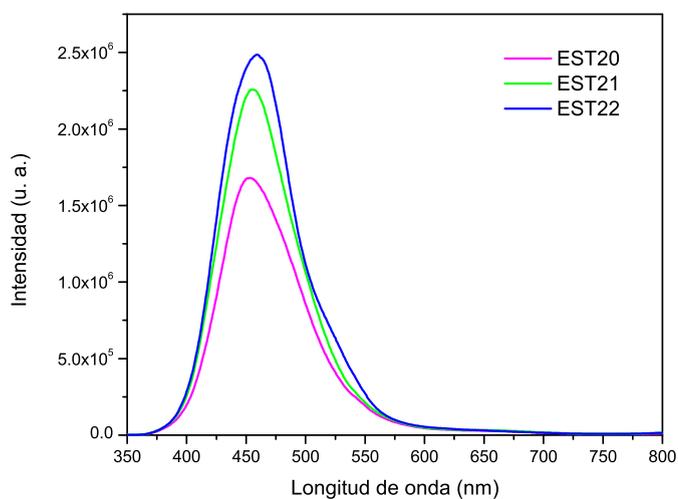


FIGURA 4.9: Espectro de emisión de las estructuras al ser excitadas con radiación de longitud de onda de 327nm

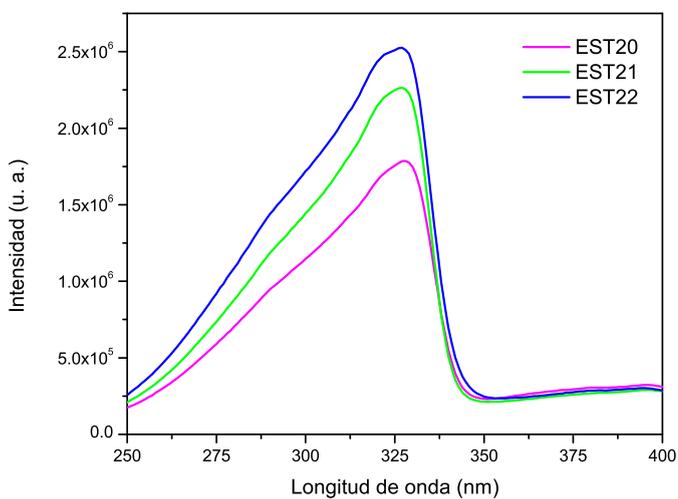


FIGURA 4.10: Espectro de excitación de las estructuras.

<i>Estructura</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>Pureza de excitación</i>
EST20	0.152	0.128	80 %
EST21	0.150	0.119	82 %
EST22	0.150	0.124	81 %

TABLA 4.6: Coordenas en el diagrama CIE y pureza de la fotoluminiscencia de las estructuras

El difractograma de la película fósforo sobre la película aislante (depositada a su vez sobre ITO) mostrada en azul en la figura 4.11, indica que la estructura tipo wurtzita prevalece, no obstante, el tamaño de grano disminuye a 19.56 nm.

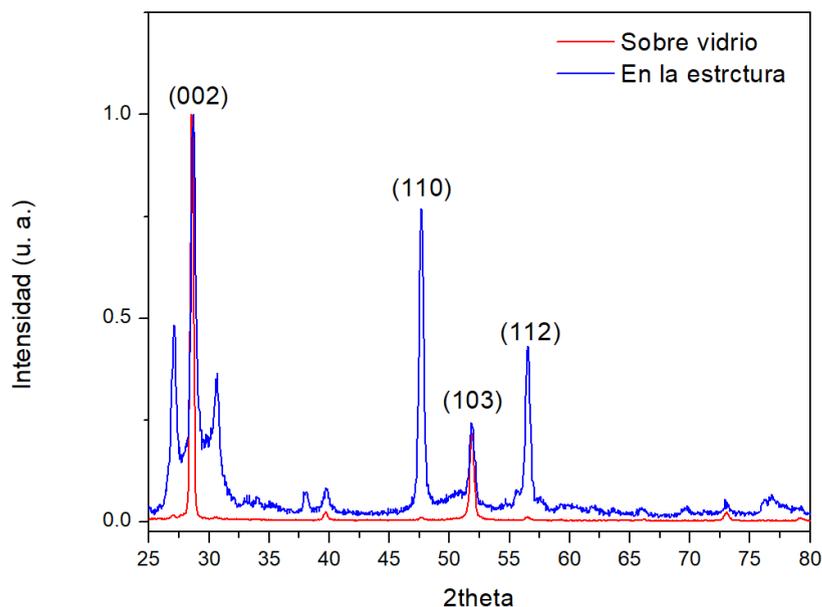


FIGURA 4.11: Difractogramas de la película fósforo depositada sobre vidrio y en la estructura. Ambas son tipo wurtzita.

4.4. Mecanismos de emisión de las estructuras

Fotoluminiscencia

De acuerdo con la sección 2.2.1 el cloro al incorporarse en la red crea imperfecciones en ésta que agregan niveles en el gap energético del sulfuro de zinc. La emisión en el azul de la película en cuestión se debe, probablemente, a transiciones de relajación entre estos niveles agregados y los generados por los defectos propios de la matriz. Proceso antecedido por la promoción de un electrón a la banda de conducción a causa de la absorción de un fotón con energía $h\nu \geq 3.77$ eV. En la figura 4.12 se muestran las posibles transiciones que originan el máximo (y una vecindad pequeña alrededor de éste) en el espectro de emisión.

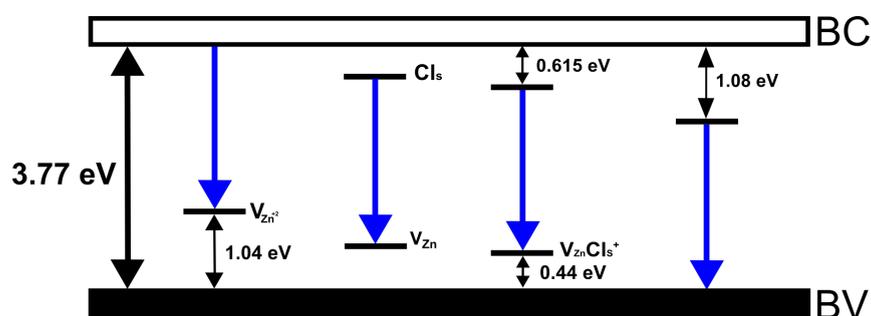


FIGURA 4.12: Posibles procesos de relajación fotoluminiscente entre los niveles generados por la incorporación de cloro en el sulfuro de zinc y los defecto propios de esta matriz.

Electroluminiscencia

En el proceso de electroluminiscencia, la fuente de excitación son electrones acelerados por el campo eléctrico generado por la diferencia de potencial. Si consideramos $\epsilon_i=20$ y $\epsilon_i=25$ [14] el valor mínimo y máximo de la constante dieléctrica del óxido de zirconio, el campo eléctrico en la capa fósforo tiene valores para el voltaje mínimo y máximo aplicado:

	$\epsilon_i=20$	$\epsilon_i=25$ y
E_{min}	1.04×10^6	1.1×10^6
E_{max}	1.74×10^6	1.84×10^6

TABLA 4.7: Valores del campo eléctrico en la película fósforo considerando los posibles valores de las constantes dieléctricas

donde se han usado $d_p = 3.246 \times 10^{-5} \text{ cm}$, $d_i = 1.412 \times 10^{-5} \text{ cm}$ y $\epsilon_p = 8.3$ en la ecuación 1.1.

La caracterización por electroluminiscencia de estas estructuras sí arroja el espectro de emisión del ion trivalente del terbio debido a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ siendo la principal la $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. En la figura 4.13 se muestran los espectros de las tres estructuras sometidas a una diferencia de potencial de $76.9 V_{rms}$. Se puede notar que la diferencia de intensidad en el pico principal es prácticamente nula. La intensidad de este pico en las tres estructuras aumenta exponencialmente al incrementar el voltaje como se puede observar en la gráfica de la figura 4.14 y en las ecuaciones de ajuste.

El voltaje umbral para la estructura EST22 fue de 38.9 V mientras que para las otras dos fue de 46 V. En la figura 4.15 se muestra el comportamiento del espectro de electroluminiscencia de la estructura EST20 al ir aumentando el voltaje.

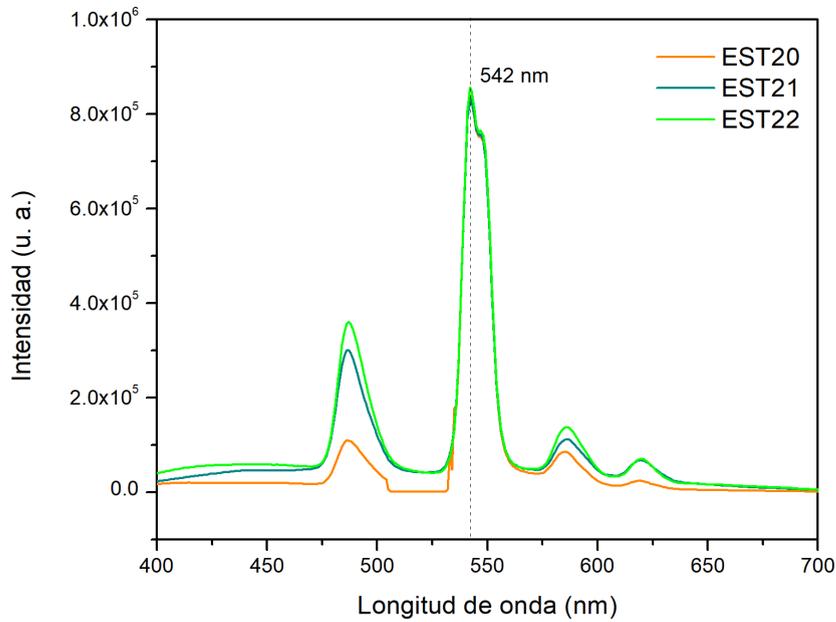


FIGURA 4.13: Espectros de electroluminiscencia de las tres estructuras a un mismo voltaje.

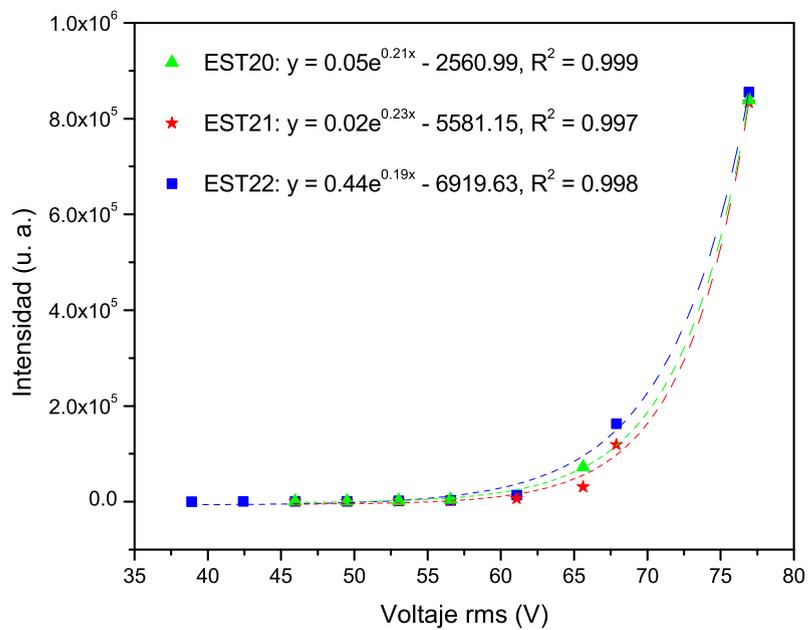


FIGURA 4.14: Intensidad del pico ubicado en 542 nm en función del voltaje aplicado y las ecuaciones de la curva de tendencia de cada una.

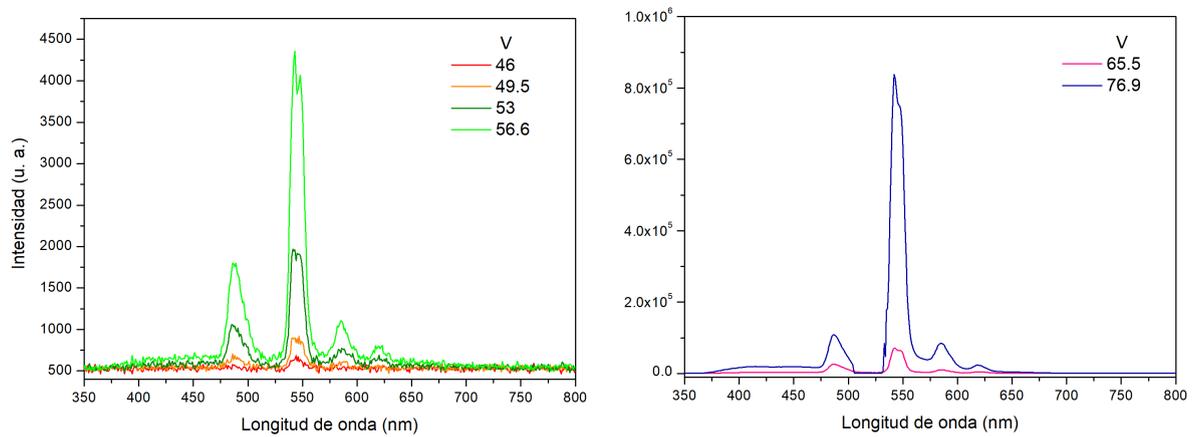


FIGURA 4.15: Espectro de emisión de la estructura EST20 al ir aumentando el voltaje.

Se elaboraron 4 estructuras tipo MISIM con espesores promedio de 114 nm, 141 nm, 160 nm y 203 nm. El comportamiento de la intensidad de luminiscencia de estas estructuras (presentadas en escala logarítmica en la figura 4.16) es consistente con lo que predice la ecuación 1.1. Se tiene que, al aumentar el espesor de esta película, disminuye el campo eléctrico en la película fósforo y por tanto los electrones poseen menos energía para excitar centros luminiscentes. Consecuentemente, la intensidad disminuye y el voltaje umbral aumenta, siendo éste 46 V, 53 V y 67.9 V para las estructuras con dieléctricos de espesor 141 nm, 160 nm y 203 nm, respectivamente. Cabe mencionar que no se consiguió lectura de intensidad electroluminiscente de la estructura con el espesor menor (114 nm), debido, probablemente a la generación de *pinholes*. También es importante destacar que a las estructuras se les aplicó el máximo voltaje permitido por el generador de señales, sin que se presentara la ruptura dieléctrica.

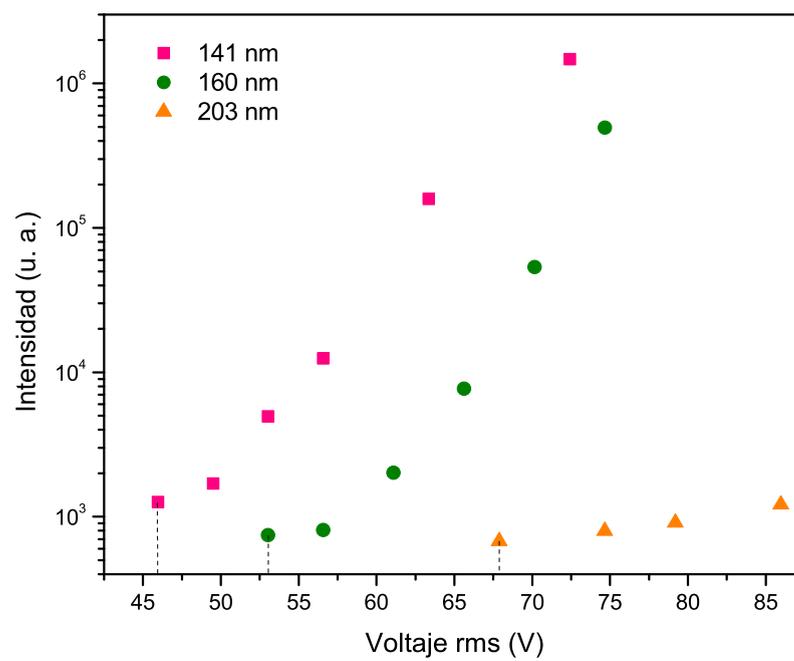


FIGURA 4.16: Intensidad de electroluminiscencia del pico principal en función del espesor de la película dieléctrica en la estructura

Capítulo 5

Conclusiones

- Se logró fabricar, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, estructuras electroluminiscentes en película delgada tipo metal/óxido/semiconductor/metal (MISIM- del inglés *metal/insulator/semiconductor/insulator/metal*), sobre sustratos de vidrio, utilizando óxido de indio y estaño (ITO) como electrodo conductor transparente, óxido de zirconio (ZrO_2) como capas aislante, sulfuro de zinc impurificado con terbio ($ZnS:Tb^{3+}$) como fósforo semiconductor y aluminio como el otro electrodo metálico.
- Los espectros de emisión electroluminiscente de las estructuras MISIM fueron característicos de las transiciones radiativas entre los niveles 4f del ion Tb^{3+} con la máxima emisión en el color verde (542 nm), debido a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Además, se demostró que al disminuir el espesor de las capas aislantes, el voltaje umbral (de encendido) disminuye y que la intensidad máxima de la electroluminiscencia aumenta. Los voltajes de operación de las estructuras son relativamente bajos, aunque operan a grandes frecuencias.
- Se observó que, para el mismo tiempo de depósito de la película luminiscente de $ZnS:Tb^{3+}$, el espesor obtenido es mayor sobre vidrio (550 nm) que sobre la primera capa aislante de ZrO_2 de la estructura MISIM (325 nm). De acuerdo con la caracterización mediante difracción de rayos $-X$, la estructura cristalina de las películas fósforo de $ZnS:Tb^{3+}$, fue del tipo hexagonal (wurtzita) tanto para las depositadas sobre vidrio como para las depositadas sobre la primera capa aislante de ZrO_2 de la estructura MISIM; aunque el tamaño de grano fue mayor (24.1 nm) en el primer caso que en el segundo (19.6 nm). Lo anterior demuestra que hay un efecto del sustrato y/o la capa subyacente sobre el crecimiento de la película de $ZnS:Tb^{3+}$.

- Un resultado interesante que se obtuvo en este trabajo, es que la emisión fotoluminiscente (excitando con luz ultravioleta) fue en el azul (pico centrado alrededor de 457 nm), tanto de la película fósforo depositada sobre vidrio como de toda la estructura. La explicación de la diferencia de las emisiones fotoluminiscente y electroluminiscente es que la emisión en verde se debe a la excitación de los centros luminiscentes por impacto de electrones acelerados en la capa fósforo, seguida de la desexcitación radiativa, mientras que la emisión en azul es debida a la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción por absorción de fotones seguida de la transición radiativa entre niveles generados por la inclusión de cloro y los defectos propios de la red. Para corroborar este último mecanismo de emisión, se depositaron sobre vidrio películas de ZnS impurificadas con diferentes elementos (Gd, Cu, Y y HCl) cuyos precursores fueron todos cloruros. Todas éstas presentaron fotoluminiscencia en el azul.

Apéndice A

Campo eléctrico en el fósforo

Una vez que los electrones son inyectados por efecto túnel en la banda de conducción de la capa del fósforo, éstos son acelerados bajo la influencia del campo eléctrico. El campo eléctrico en la capa del fósforo puede ser calculado, considerando las capas aislantes y del fósforo como capacitores en serie de placas planas paralelas ideales (ver figura A.1), y aplicando las ecuaciones del electromagnetismo de Maxwell.

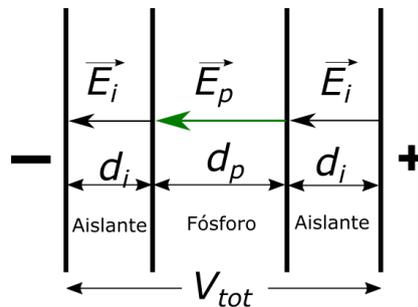


FIGURA A.1: Campos eléctricos en las capas aislante y fosforo al aplicar un voltaje externo V_{tot}

El voltaje V_{tot} aplicado a la estructura se relaciona con el campo eléctrico en el fósforo E_p y en las capas aislantes E_i a través de la definición de la diferencia de potencial:

$$V_{tot} = \int \vec{E} \cdot d\vec{l} = E_i d_i + E_p d_p + E_i d_i \quad (\text{A.1})$$

donde d_i y d_p son los espesores de las capas aislantes y fósforo respectivamente.

Se llega a que:

$$V_{tot} = E_p d_p + 2E_i d_i \quad (\text{A.2})$$

Por otro lado, aplicamos la ley de Gauss para el vector $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$ sobre una superficie cerrada hipotética cilíndrica que encierre a la interfaz fósforo-aislante, con sus tapas paralelas a esta interfaz y de longitud muy pequeña (ver figura A.2). Debido a que no hay carga neta encerrada en esta interfaz encontramos que:

$$Q_{encerrada} = \oiint \vec{D} \cdot d\vec{S} = 0 \quad (\text{A.3})$$

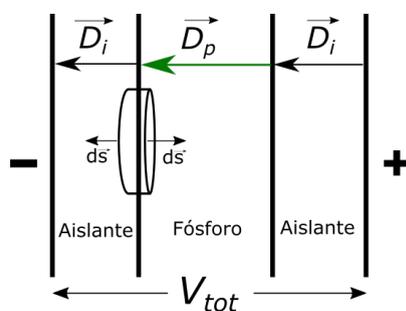


FIGURA A.2: Aplicación de la ley de Gauss para una superficie cerrada que encierra la interfaz aislante-fósforo

De la ecuación A.3 se obtiene que:

$$E_i = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_i} E_p \quad (\text{A.4})$$

Sustituyendo A.4 en A.2:

$$V_{tot} = E_p d_p + 2 \frac{\epsilon_p}{\epsilon_i} E_p d_i \quad (\text{A.5})$$

Despejando E_p se obtiene que

$$E_p = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i d_p + 2\epsilon_p d_i} V_{tot} \quad (\text{A.6})$$

Apéndice B

Términos espectroscópicos y reglas de Hund

Términos espectroscópicos

La notación de los términos espectroscópicos es:

$$^{2S+1}L_J \quad (B.1)$$

Donde L es el número cuántico de momento angular orbital de todos los electrones del átomo

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

$$l_i = \text{componente } z = m_l$$

$$L = \sum_i l_i = \sum_l m_l$$

L	0	1	2	3	4	5	6
Letra asociada	S	P	D	F	G	H	I

S es el número cuántico de momento angular total de espín

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

$$S = \sum_i s_i = \sum_s m_s$$

J es el número cuántico de la suma de los momentos angulares o momento angular total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{l}_i + \sum_i \vec{s}_i$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| + 1, |L - S|$$

La multiplicidad de espín es el número de posibles orientaciones (m_s) del momento angular de espín correspondiente a un número cuántico total de espín S y se calcula como $2S + 1$.

B.1. Reglas de Hund

Las reglas de Hund permiten determinar cuál es la configuración electrónica del estado base de un átomo y de sus primeros estados excitados:

- La multiplicidad de espín tiene que ser tan grande como sea posible para el estado base.
- En caso de que haya más de un término con la misma multiplicidad de espín, el término con el momento angular más alto (o valor L) es el estado base
- Para capas electrónicas que están menos de la mitad llenas, el estado base tiene el valor más bajo posible de J .
- Para capas electrónicas que están más de la mitad llenas, el estado base tiene el valor más alto posible de J .

A continuación, se obtendrán los términos espectroscópicos del estado base y del primer estado excitado del ion terbio Tb^{3+} . Éste posee 62 electrones. Su configuración es por tanto: $[Xe]4f^86s^0$.

El momento angular de cada electrón $4f$ es $l_i = 3$ por lo que:

m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3
m_s	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

$$L = \sum_l m_l = 3 + 3 + 2 + 1 + 1 - 1 - 2 - 3 = 3 = F$$

El número total de espín de éstos ocho electrones es

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{6}{2} = 3$$

y por lo tanto el valor más alto de J es: $J = L + S = 3 + 3 = 6$, $2S + 1 = 6 + 1 = 7$.

Así, el término espectroscópico de menor energía del estado base del ión Tb^{3+} es:

$7F_6$

Los demás términos espectroscópicos son:

Valor de J	Término espectroscópico
$J=L+S-1=5$	7F_5
$J=L+S-2=4$	7F_4
$J=L+S-3=3$	7F_3
$J=L-S+2=2$	7F_2
$J=L-S+1=1$	7F_1
$J=L-S=0$	7F_0

Ahora se obtendrá el término espectroscópico del primer estado excitado del ion. En éste un electrón dentro del mismo nivel $4f$ cambia de valor de m_l :

m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3
m_s	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

El momento angular de cada electrón $4f$ es $l_i = 3$ por lo que

$$L = \sum_l m_l = 3 + 2 + 2 + 1 - 1 - 2 - 3 = 2$$

El número total de espín de estos ocho electrones es

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

Consecuentemente

$$J = L + S = 2 + 2 = 4 \quad \text{y} \quad 2S + 1 = 4 + 1 = 5$$

Así, el término espectroscópico del estado primer estado excitado del ion:

$5D_4$

Apéndice C

Colorimetría

La tricromaticidad es la propiedad de la visión de color del ojo humano que permite producir cualquier color monocromático a partir de tres colores diferentes. Para esto, se utilizan dos fuentes de luz. Una es la combinación de tres colores (rojo, verde y azul) y la otra es el color monocromático. Una persona puede, entonces, ajustar las intensidades relativas de las tres luces para que su combinación aparente ser la luz monocromática. Estos ajustes se pueden transformar matemáticamente en un conjunto de tres funciones conocidas como color-matching functions (CMF's) $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$. Sea $P(\lambda)$ el flujo radiante espectral del estímulo luminoso, los valores tri-estímulo, que al sumarse igualan a la luz dada, quedan determinados por [18]

$$X = \int_{400nm}^{700nm} \bar{x}P(\lambda)d\lambda \quad Y = \int_{400nm}^{700nm} \bar{y}P(\lambda)d\lambda \quad Z = \int_{400nm}^{700nm} \bar{z}P(\lambda)d\lambda$$

Estos valores se normalizan para calcular las coordenadas cromáticas x , y y z

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

El valor de z se puede determinar a partir de x y y pues $x + y + z = 1$. De esta manera se puede crear un diagrama en dos dimensiones usando las coordenadas cromáticas (x, y) . El diagrama de cromaticidad se muestra en la figura C.1. Los colores monocromáticos se encuentran en el borde del diagrama mientras que la luz blanca se encuentra en el centro. Cualquier color puede ser descrito por las coordenadas cromáticas (x, y) .

Cuando se utiliza una luz en la cual el flujo radiante es el mismo en cada intervalo de longitud de onda (espectro de igual energía), se obtiene:

$$x = 0.333, \quad y = 0.333$$

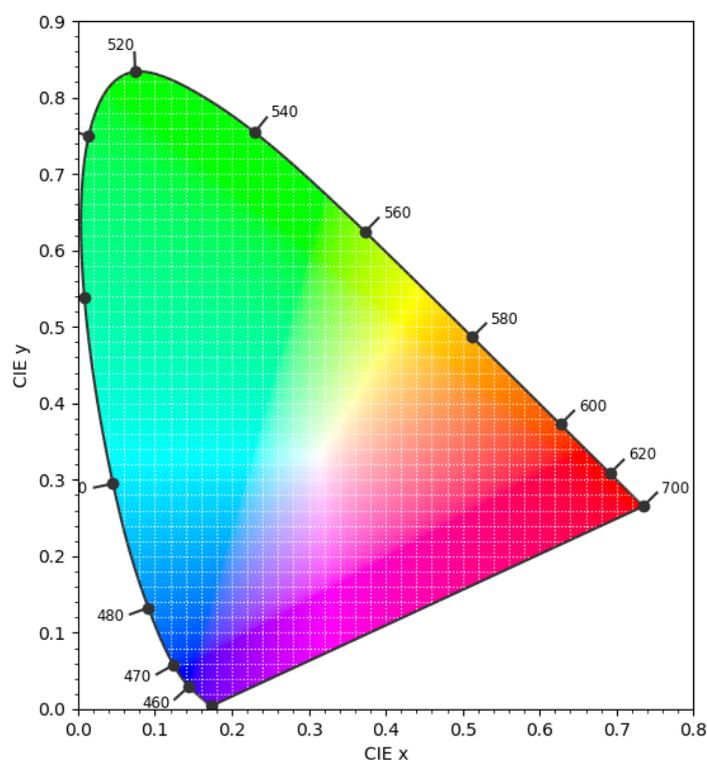


FIGURA C.1: Diagrama de cromaticidad CIE 1931

La cromaticidad de tal muestra corresponde a luz blanca o *iluminante E*. La CIE en 1931 definió un patrón luminoso, denominado *iluminante C*, que sustituye con suficiente aproximación a la luz blanca media diurna, y tiene coordenadas de cromaticidad [34]: $x_i = 0.31006$, $y_i = 0.31616$

Longitud de onda dominante y pureza

La longitud de onda dominante de un color dado es la longitud de onda monocromática en la cual la recta que parte del punto blanco o iluminante $C(x_i, y_i) = (0.31006, 0.31616)$, y pasa a través del punto muestra que representa el color (x_s, y_s) , interseca a la curva lugar del espectro[31].

La pureza de una fuente de luz está determinada por la cercanía de sus coordenadas cromáticas a la longitud de onda dominante. Su valor se obtiene dividiendo la distancia entre el punto de la fuente y el punto blanco entre la distancia entre el punto de la longitud de onda dominante y el punto blanco [31]:

$$\text{Pureza de color} = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100 \%$$

Apéndice D

Otros resultados

Nombre	Tiempo de depósito (min)	Espesor promedio (nm)
ZrITO12	2.5	114.0
ZrITO09	3.0	141.4
ZrITO11	3.5	159.5
ZrITO10	4.0	203.0
ZrITO13	5.0	309.1

TABLA D.1: Datos para la obtención de la tasa de crecimiento del óxido de zirconio sobre ITO para una misma temperatura de 420 °C

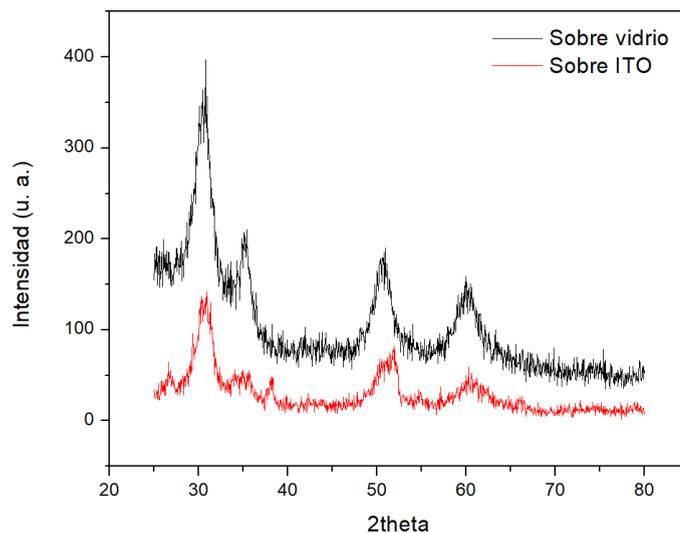


FIGURA D.1: Diffractogramas de la película aislante depositada sobre vidrio y sobre ITO. No parece haber cambios importantes.

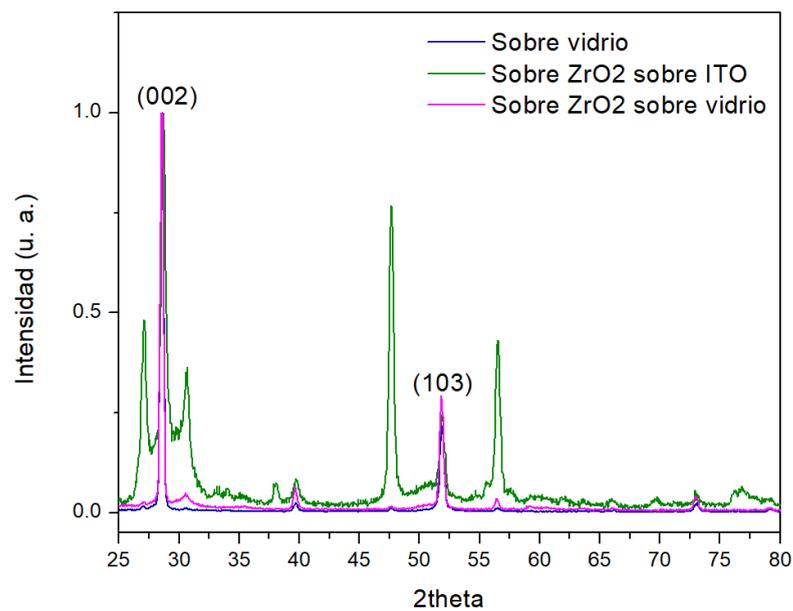


FIGURA D.2: Difractogramas de la película fósforo depositada sobre vidrio, sobre zirconio depositado a su vez sobre vidrio y sobre zirconio depositado a su vez sobre ITO (Ésta última es la de la estructura).

Bibliografía

- [1] I. Garnica, A. D. Pérez Santiago, Y. Gochi-Ponce, and F. Paraguay-Delgado. Caracterización de películas delgadas de SnO₂ obtenidas sobre vidrio por aspersión pirolítica intermitente para celdas solares tipo Grätzel. *Superficies y Vacío*, 26(2):36–41, 2013. ISSN 16653521.
- [2] Afrina Sharmin, Samia Tabassum, M. S. Bashar, and Zahid Hasan Mahmood. Depositions and characterization of sol–gel processed Al-doped ZnO (AZO) as transparent conducting oxide (TCO) for solar cell application. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 13(2):123–132, 2019. ISSN 22517235. doi: 10.1007/s40094-019-0329-0.
- [3] Zdenek Remes, M. Vanecek, H. M. Yates, P. Evans, and D. W. Sheel. Optical properties of SnO₂:F films deposited by atmospheric pressure CVD. *Thin Solid Films*, 517(23): 6287–6289, 2009. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2009.02.109.
- [4] R. Riveros, E. Romero, and G. Gordillo. Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO₂:F and In₂O₃:Sn thin films deposited by spray pyrolysis. *Brazilian Journal of Physics*, 36(3b):1042–1045, 2006. ISSN 0103-9733. doi: 10.1590/s0103-97332006000600065.
- [5] Ahmed A. Al-Ghamdi, Omar A. Al-Hartomy, M. El Okr, A. M. Nawar, S. El-Gazzar, Farid El-Tantawy, and F. Yakuphanoglu. Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131:512–517, 2014. ISSN 13861425. doi: 10.1016/j.saa.2014.04.020.
- [6] Philippe F. Smet, Iwan Moreels, Zeger Hens, and Dirk Poelman. Luminescence in sulfides: A rich history and a bright future. *Materials*, 3(4):2834–2883, 2010. ISSN 19961944. doi: 10.3390/ma3042834.
- [7] V. Pankov A. Ortiz, J. C. Alonso. Photo and electroluminescence from terbium doped zinc sulfide films deposited by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 10(7):503–507, 1999. ISSN 0957-4522. doi: 10.1023/A:1008932219237.

- [8] Takatoshi Nishiguchi, Yuchi Onishi, Kunitoshi Yanagihara, and Noboru Miura. Electroluminescence from impact excitation and carrier injection processes in a single device. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(SF):SFFB02, 2019. ISSN 0021-4922. doi: 10.7567/1347-4065/ab1247.
- [9] William W. Piper and Ferd E. Williams. Electroluminescence of single crystals of ZnS:Cu [3]. *Physical Review*, 87(1):151–152, 1952. ISSN 0031899X. doi: 10.1103/PhysRev.87.151.
- [10] E. B. Ramírez, M. Bizarro, and J. C. Alonso. Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 548:255–258, 2013. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.003.
- [11] W. Kong, J. Fogarty, and R. Solanki. Atomic layer epitaxy of ZnS:Tb thin film electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, 65(6):670–672, 1994. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.112263.
- [12] S. M. Goodnick K. Bhattacharyya and J. F. Wager. Monte carlo simulation of electron transport in alternating-current thin-film electroluminescent devices. *J. Appl. Phys*, 1993.
- [13] et. al. Yanming Shen, Shuying Shao. Influences of oxygen partial pressure on structure and related properties of zro2 thin films prepared by electron beam evaporation deposition. *Applied Surface Science*, 2007.
- [14] Ming Tsong Wang, Tsung Hong Wang, and Joseph Ya Min Lee. Electrical conduction mechanism in high-dielectric-constant ZrO₂ thin films. *Microelectronics Reliability*, 45 (5-6):969–972, 2005. ISSN 00262714. doi: 10.1016/j.microrel.2004.11.014.
- [15] A. Milanov et. al. R. Thomas, R. Bhakta. Thin films of zro2 for high-k applications employing engineered alkoxide- and amide-based mocvd precursors. *Chemical Vapor Deposition*, 2007.
- [16] J. P. Chang and Y.-S. Lin. Dielectric property and conduction mechanism of ultrathin zirconium oxide films. *Applied Physics Letters*, 2001.
- [17] Sang Yun Lee, Hyounsub Kim, Paul C. McIntyre, Krishna C. Saraswat, and Jeong Soo Byun. Atomic layer deposition of ZrO₂ on W for metal-insulator-metal capacitor application. *Applied Physics Letters*, 82(17):2874–2876, 2003. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.1569985.

- [18] Adrian Kitati. *Materials for Solid State lighting and displays*. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. ISBN 9781119140580.
- [19] Poonam Tandon, Jaya Pandey, and Eram Khan, editors. *Proceeding of international symposium on Advances in Functional and Biological Materials*. Number June. 2019. ISBN 9789353518240.
- [20] R.H. Mauch and H.-E. Gumlich, editors. *Inorganic and organic electroluminescence*.
- [21] Mark (Department of Physics Fox and Astronomy/University of Sheffield). *Optical properties of solids*. Oxford Univeristy Press, 2009. ISBN 9780198506126.
- [22] D R Vij and Institute of Physics (Great Britain). The handbook of electroluminescent materials. *Series in optics and optoelectronics*, pages xv, 646 p., 2004.
- [23] A. Goswami and Amit P Goswami. Dielectric and optical properties of ZnS films. *Thin Solid Films*, 16(2):175–185, may 1973. ISSN 00406090. doi: 10.1016/0040-6090(73)90166-1.
- [24] N. A. Vlasenko, M. M. Chumachkova, Z. L. Denisova, and L. I. Veligura. On nature of centers responsible for inherent memory in ZnS:Mn thin-film electroluminescent devices. *Journal of Crystal Growth*, 216(1):249–255, 2000. ISSN 00220248. doi: 10.1016/S0022-0248(00)00436-X.
- [25] A. N. Georgobiani, R. G. Maev, Y. V. Ozerov, and E. E. Strumban. Investigation of deep centres of chlorine-doped zinc sulfide crystals. *Physica Status Solidi*. 77:77–83, 1976.
- [26] Dhiraj K. Sardar. Absorption intensities and emission cross sections of Tb³⁺ (4f⁸) in TbAlO₃. *Journal of Applied Physics*, 100, 2006. doi: 10.1063/1.2358401.
- [27] Aleksandar Tucic, Goran Brankovic, Zorica Marinkovic, Lidija Mancic, and Olivera Milosevic. Synthesis of thin films by the pyrosol process, 2002.
- [28] Dainius Perednis and Ludwig J Gauckler. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14:103–111, 2005.
- [29] Lado Filipovic, Siegfried Selberherr, Giorgio C Mutinati, Elise Brunet, Stephan Steinhauer, K Anton, Jordi Teva, Jochen Kraft, and Franz Schrank. Modeling Spray Pyrolysis Deposition. II:6–11, 2013.
- [30] M. Langlet and J. C. Joubert. The pyrosol process or the pyrolysis of an ultrasonically generated aerosol. *Chemistry of Advanced Materials*, 1993.

-
- [31] Benito Juárez García. Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultra-delgadas de Al. Master's thesis, Facultad de Ciencias, UNAM, 2016.
- [32] R. W. Carlson G. L. Weissler. *Vacuum Physics and Technology*. Academic Press, 1979.
- [33] Francisco Tiago Leitão Muniz, Marcus Aurélio Ribeiro Miranda, Cássio Morilla dos Santos, and José Marcos Sasaki. The scherrer equation and the dynamical theory of x-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 72(3):385–390, apr 2016. doi: 10.1107/s205327331600365x.
- [34] Yurong Shi, Yan Wen, Meidan Que, Ge Zhu, and Yuhua Wang. Structure, photoluminescent and cathodoluminescent properties of a rare-earth free red emitting β -Zn₃B₂O₆:Mn²⁺ phosphor. *Dalton Transactions*, 43(6):2418–2423, 2014. ISSN 14779226. doi: 10.1039/c3dt52405a.