



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA ELÉCTRICA – INSTRUMENTACIÓN

DESARROLLO PRELIMINAR DE MATERIALES BASADOS EN OXIDO DE ZINC  
DEPOSITADOS POR PLD PARA DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
ADRIÁN ROBLES MORALES

TUTOR :  
ROSALBA CASTAÑEDA GÚZMAN  
ENTIDAD DE INSCRIPCIÓN: CCADET

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 2013



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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Hernández Cordero Juan Arnaldo

Secretario: Dra. Montiel Sánchez María Herlinda

Vocal: Dra. Castañeda Guzmán Rosalba

1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Pérez Ruiz Santiago Jesús

2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Torres Zúñiga Vicente

UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. ROSALBA CASTAÑEDA GÚZMAN

-----  
**FIRMA**

*A mi madre Carmen*

*A mis Hermanos Ricardo y Karina*

*Por el amor, apoyo y comprensión y por enseñarme a  
valorar todo lo que he logrado en mi vida*

## **Agradecimientos.**

Quiero agradecer a mi asesora, profesora y amiga la Dra Rosalba Castañeda Guzmán, por brindarme todo su apoyo para que pudiera finalizar este ciclo, por tenerme paciencia, por su asesoramiento, y por todas las enseñanzas que me brindó a lo largo de este trabajo.

A mi comité de tesis: Dr. Juan Hernández Cordero, Dra. Herlinda Montiel Sánchez, Dr. Santiago Jesús Perez Ruiz, Dr. Vicente Torres Zuñiga

Agradezco al CONACYT por el soporte económico que me otorgó a través de la beca número 377129

Quiero agradecer el apoyo institucional que me brindó la UNAM, mi ALAMA MATER, así como al CCADET y en especial al laboratorio de fotofísica por brindarme el apoyo en el uso de sus instalaciones, y donde se desarrollo íntegramente el trabajo tanto experimental como teórico.

A mis amigos Victor Frias, Teo Turner, Maurico Anzaldo, Maurico Alonso, Armando Lucio, por su apoyo, su amistad y por todos esos momentos compartidos.

A Eira Jaramillo, por el amor, alegría y apoyo que me brinda día a día.

## INDICE.

Resumen	1
<b>Cap.I. Introducción</b>	
I.1 Luminiscencia (Definiciones y Conceptos básicos)	4
I.2 Electroluminiscencia En Películas Delgadas	5
I.3 Propiedades Luminiscentes del Oxido de Zinc (Materiales)	7
I.3.1 El Oxido De Zinc En Películas Delgadas	11
I.3.2 Aplicaciones	13
I.4. Material Dieléctrico En Un Dispositivo	
Electroluminiscente De Película Delgada (TFEL)	14
I.4.1 El Titanato De Bario ( $\text{BaTiO}_3$ )	17
I.5 Estructura Propuesta A Base De $\text{BaTiO}_3/\text{Zn:Mn}/\text{BaTiO}_3$	19
I.6 La Técnica Fotoacústica	21
I.6.1 Fotoacústica Pulsada	22
I.6.2 La Transición De Fase	23
<b>Objetivo</b>	<b>26</b>
<b>Cap.II. Funcionamiento de una estructura tipo ACTFEL</b>	
II.1 Principio De Funcionamiento De Un ACTFEL	27
II.2 Inyección De Portadores De Carga en la capa activa ZnO	28
II.2.1 Inyección A Través De Una Barrera Schottky	30
II.2.2 Inyección Desde Trampas Tipo Poole Frenkel	32
II.2.3 Inyección Por Efecto Túnel	33
II.3 Transporte De Carga En La Capa Activa ZnO	34
II.3.1 Conducción De Corriente Limitada	
Por Carga Espacial	34
II.3.2 Dinámica De Los Portadores De Carga	
En La Capa Activa	36
II.4 Mecanismos De Excitación	37

<b>Cap.III. Síntesis De Películas Delgadas De ZnO:Mn y BaTiO<sub>3</sub></b>	
<b>Obtenidas por PLD</b>	
III.1 La Técnica PLD	39
III.1.1 Esquema Experimental del Sistema PLD	40
III.2 El Depósito por PLD con dos Blancos	44
III.3 Desarrollo Experimental	46
III.4 Obtención De Películas Delgadas De ZnO Por PLD	48
<b>Cap.IV. Caracterización De Películas Delgadas De ZnO: Mn,</b>	
<b>BaTiO<sub>3</sub> Obtenidas Por PLD</b>	
IV.1 La Caracterización Fotoacústica En Películas Delgadas	52
IV.1.1 Método De Medición De La Fotoacústica Pulsada	53
IV.1.2 Caracterización De Películas Delgadas De BaTiO <sub>3</sub>	55
IV.1.3 Caracterización De Películas Delgadas De ZnO:Mn	61
<b>Cap.V. Fabricación De Una Estructura Electroluminiscente</b>	
V.I Secuencia De Fabricación Del Dispositivo	67
V.2 Caracterización Eléctrica De Un Dispositivo Electroluminiscente	70
V.3 Caracterización Eléctrica De Un Dispositivo Electroluminiscente	
A Base De ITO/BaTiO <sub>3</sub> /ZnO:Mn/BaTiO <sub>3</sub> /Ag	74
<b>Cap.VI. Conclusiones y Trabajo Futuro</b>	
VI.1 Conclusiones Generales	76
VI.2 Trabajo Futuro	78
<b>Referencias</b>	80

# RESUMEN

---

Este trabajo es un desarrollo preliminar para obtener dispositivos electroluminiscentes de película delgada, a base de óxido de zinc (ZnO:Mn).

La motivación para el desarrollo de este trabajo es la de utilizar el sistema de depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) para crear películas delgadas con materiales dopados in situ, y en una estructura multicapa, finalmente, la posibilidad de fabricación de dispositivos electroluminiscentes, en miras de su posible aplicación como dispositivos de iluminación, además que diversifique entre la utilización de materiales electroluminiscentes actuales, con la utilización de óxido de zinc (ZnO) como una alternativa de material luminiscente damos pie a la investigación y a la búsqueda de materiales más eficientes, y con cualidades que puedan potencializar más la utilización de sistemas a pequeña escala.

Se realiza una revisión general sobre el fenómeno de la electroluminiscencia de materiales en película delgada, así como también se hace una descripción de las características que posee un material luminiscente, ya que el conocimiento de estas características nos facilitará la selección de un material adecuado para el desarrollo de un dispositivo electroluminiscente, el cual se propone que sea a base de  $\text{BaTiO}_3/\text{ZnO:Mn}/\text{BaTiO}_3$ , teniendo al ZnO como elemento con la propiedad de luminiscencia.

Se estudian los procesos de síntesis de películas delgadas de óxido de zinc, óxido de zinc dopado con manganeso ZnO:Mn y titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) por PLD (*Pulsed Laser Deposition*), se describen las características y procesos de depósito por láser pulsado, así como todas las variables de control que

intervienen en este proceso (tiempo de depósito, temperatura, presión, potencia de láser), destacando su cualidades como técnica de depósito.

Se realizó el depósito del material activo ZnO dopando in situ con el método de PLD de dos láseres y dos blancos, uno para el material principal (ZnO) y otro para el dopante Mn, y se determinó las condiciones de depósito para el ZnO puro y para el material ya dopado, con este nuevo método.

Se realizó el análisis de películas delgadas de ZnO, BaTiO<sub>3</sub>, y de la estructura desarrollada a base de BaTiO<sub>3</sub>/ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub> por el método de fotoacústica, la cual permite un estudio del material que permite obtener información sobre: impurezas, transiciones de fase, cambios en la estructura interna del material, además de obtener la temperatura de Curie.

Se describe la preparación de las capas que constituyen el sistema ACTFEL, se detallan los pasos de fabricación de una celda electroluminiscente y su caracterización eléctrica.

Por ultimo en este trabajo se sientan las bases para la construcción de dispositivos electroluminiscentes de película delgada depositadas mediante PLD.

# CAPITULO I

---

## INTRODUCCIÓN.

La ciencia y la tecnología de los materiales semiconductores es un campo que ha avanzado rápidamente en los últimos años, a causa de una mayor preocupación en el desarrollo e investigación en la aplicación de sistemas electrónicos y ópticos.

En este desarrollo, las películas delgadas basadas en compuestos semiconductores han adquirido un papel importante porque tienen mucho potencial para el desarrollo de esta tecnología. Puesto que hoy en día existen mayores exigencias tecnológicas para lograr dispositivos cada vez más pequeños, a dimensiones manométricas, además de la búsqueda de nuevos materiales que puedan brindar mejor estabilidad a los dispositivos [1].

Se cuenta ya con un gran desarrollo y estudio de materiales semiconductores, como es el caso del silicio (Si) y el germanio (Ge), el Ge fue empleado en el desarrollo de transistores y diodos, mientras que el Si, se emplea en la actualidad en circuitos integrados, transistores, en dispositivos que requieren la emisión o absorción de luz [2]. Pero en esta búsqueda de nuevos materiales semiconductores tenemos al óxido de zinc (ZnO) el cual se le ha dado en los últimos años un mayor interés, esto debido a sus propiedades físicas en el desarrollo de componentes para aplicaciones optoelectrónicas debido a sus propiedades luminiscentes.

## Capítulo I

Sus propiedades ópticas y eléctricas del óxido de zinc están siendo investigadas ampliamente hoy en día, y de ellas se desprenden valiosa información que se puede ver reflejada en posibles aplicaciones tecnológicas como: sensores, componentes de celdas solares, celdas electroluminiscentes, láseres de emisión ultravioleta y visible [3].

Las películas de ZnO se pueden obtener con diferentes métodos y dopados, el espectro de emisión depende de estos dopados incorporados y a su vez de las características estructurales, es aquí que existe una preocupación en el método de obtención de las películas delgadas.

Con la técnica PLD (*Pulsed Laser Deposition*), tenemos una herramienta eficiente en el crecimiento de películas delgadas donde las variaciones de las condiciones de deposición (temperatura, presión, tiempo de depósito) pueden mejorar las propiedades estructurales y a su vez las propiedades luminiscentes. Generando resultados sobre las propiedades luminiscentes, que ayuden al desarrollo de técnicas de fabricación de las capas activas, para mejorar así las características operativas de los dispositivos.

### **I.1 Luminiscencia.**

La luminiscencia es el nombre dado a la emisión de luz por un material como consecuencia de su absorción de energía. Se pueden presentar varios tipos de luminiscencia, los cuales reciben diferentes terminologías, por mencionar algunas, tenemos:

*Fotoluminiscencia*: es el fenómeno que se observa cuando algunos materiales emiten luz visible al absorber luz con longitud de onda distinta a la emitida.

*Electroluminiscencia*: el fenómeno se presenta como resultado de la aplicación

## Capítulo I

de un campo eléctrico.

*Cátodoluminiscencia*: usa rayos catódicos o electrones para proveer energía.

*Quimioluminiscencia*: utiliza reacciones químicas como fuente de excitación.

*Termoluminiscencia*: fenómeno que se da por la liberación térmica de energía almacenada en un sólido previamente excitado con radiación ionizante.

La luminiscencia ocurre en materiales semiconductores cuando un electrón en la banda de conducción regresa a la banda de valencia liberando una cantidad de energía igual a la brecha energética.

Existen dos maneras en que esto puede ocurrir: la primera es mediante la emisión de fotones, que se conoce como relajación radiativa y la segunda es por medio de la generación de calor o fonones, que se conoce como relajación no radiativa.

La probabilidad de que uno u otro mecanismo de relajación ocurra depende de varios factores como la estructura cristalina del material y la configuración electrónica de los elementos que lo forman.

Por lo cual la luz emitida por el material es de una longitud de onda mayor a la incidente (Ley de Stokes). La longitud de onda de la luz emitida es característica de cada material.

### **I.2 Electroluminiscencia en Películas Delgadas.**

Como ya se mencionó, la electroluminiscencia (EL) es la producción de luz como resultado de la aplicación de un campo eléctrico a un material determinado.

Las películas delgadas, son capas con un espesor que van desde 0,1 $\mu$ m-300 $\mu$ m, pueden realizarse de cualquier material, incluidos metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas, entre otras, estas películas son contenidas o depositadas en un sustrato, de este depende para que la película delgada tenga un apoyo

## Capítulo I

estructural. El desarrollo de estas películas ha sido gracias a que posee propiedades y características que han permitido el uso de aplicaciones tecnológicas, ya sea como obtener películas aislantes, semiconductoras, o con propiedades ópticas, magnéticas, y en nuestro caso propiedades electroluminiscentes.

La creación de dispositivos electroluminiscentes compuestos por películas delgadas (TFEL), comenzó a partir de 1960, donde SOXMAN produjo un dispositivo electroluminiscente formado por una película fosforescente de ZnS:Mn y una capa de material dieléctrico SiO<sub>2</sub>, de igual forma empresas como SHARP continuaron con la producción y desarrollo de este tipo dispositivos esto debido al gran interés en el desarrollo de aplicaciones en pantallas planas de imagen. En 1987 Yoshimasa A. Ono, publicó un trabajo relacionado con el estudio del funcionamiento de una celda electroluminiscente a base de una capa activa de ZnS:Mn; Esta celda estaba compuesta por cinco capas, dos de ellas correspondían a los electrodos compuestos por ITO (*indium tin oxide*) y aluminio, una capa activa de ZnS:Mn y dos capas aislantes a base de SiO<sub>2</sub>. En películas delgadas, para que se presente el efecto de electroluminiscencia por campo eléctrico, se requiere de cuatro fenómenos básicos para producirse.

- La inyección de portadores de carga a la región del semiconductor, por acción del campo eléctrico, la cual ocurre en las superficies o fronteras que lo limitan.
- La aceleración de estos portadores, inducida por el mismo campo eléctrico.
- La excitación de los centros luminiscentes por impacto directo de los portadores de carga.
- La emisión de fotones desde los centros luminiscentes.

### I.3 Propiedades Luminiscentes del Oxido de Zinc.

Si se tuviera que enumerar los materiales que componen a un dispositivo electroluminiscente por orden de importancia, el material activo (electroluminiscente) sería el número uno. Por ello, una de las características que debe de tener un material de este tipo (además de la propiedad de luminiscencia, claro esta) es la de proporcionar un transporte eficiente de electrones de alta energía, y son los óxidos metálicos los que son capaces de transportar corrientes de electrones, siendo estos materiales más refractarios que los sulfuros[4].

Se pueden utilizar materiales de la familia II-VI, además del ya conocido ZnS[5], el oxido de zinc es uno de los elementos más iónicos de dicha familia.

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal, la estructura de tipo wurzita, entonces, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta característica queda representada en la figura 1.

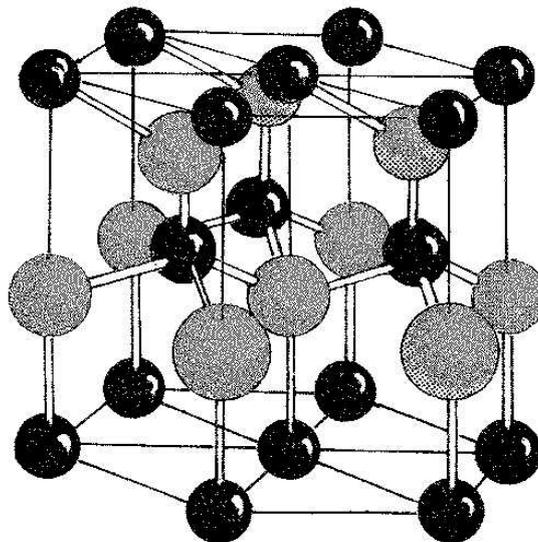


Figura1. Estructura cristalina del ZnO.

## Capítulo I

Dicha estructura cristalina pertenece al grupo espacial  $P6_3mc(C_{6v}^4)$  y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c$  su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para el material, en condiciones normales de presión y temperatura, son  $a = 3.253 \text{ \AA}$  y  $c = 5.213 \text{ \AA}$  [6]. En la Tabla I se enlistan las propiedades del ZnO.

Parámetro	Símbolo	Valor
Temperatura de Fusión	$T_f$ (K)	$> 2250$
Densidad	$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	5675
Coeficiente de expansión térmica	$\alpha_a$ (K <sup>-1</sup> )	$6.5 \times 10^{-6}$
	$\alpha_c$ (K <sup>-1</sup> )	$3.0 \times 10^{-6}$
Conductividad térmica	$\lambda$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.6
Constantes dieléctricas	$\epsilon_{0\parallel}, \epsilon_{0\perp}$	8.75, 7.8
	$\epsilon_{\infty\parallel}, \epsilon_{\infty\perp}$	3.75, 3.70
Energía de enlace excitónico	$E_b$ (meV)	60
Masa efectiva de los electrones	$m_n$	$0.28 \cdot m_0$
Masa efectiva de los huecos	$m_p$	$0.59 \cdot m_0$

Tabla I: Propiedades Físicas del Oxido de zinc.

## Capítulo I

El ZnO tiene una banda de energía prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente y una alta energía de enlace excitónica de 60 MeV. El ZnO es un semiconductor de tipo n debido en parte a la desviación en la estequiometría, es decir, debido a la presencia de átomos Zn intersticiales (Zni) en gran cantidad de huecos y la presencia de vacantes de oxígeno (V0) en la red cristalina, y por otra parte debido a la presencia de donadores como hidrógeno o aluminio. Estos defectos forman niveles dadores de unos 0.05 eV. Pero la posibilidad de conseguir doparlo tipo p, del mismo modo que obtener capas epitaxiales, nanocolumnas y diferentes estructuras nanométricas han incrementado el interés en este material.

Debido a estas propiedades, el ZnO es un material promisorio como emisor de luz ultravioleta (UV) y como posible dispositivo utilizando efectos excitónicos, inclusive a temperatura ambiente.

Es bien conocido el carácter fuera de estequiometria del ZnO, el cual le confiere la condición rico en zinc (Zn) o deficiente en oxígeno (O): Este carácter “natural”, modifica las propiedades ideales del ZnO entre las que se encuentran las propiedades luminiscentes.

Las propiedades de luminiscencia del ZnO se ven reflejados en un espectro de fotoluminiscencia que consiste principalmente en dos bandas: a) La banda ultravioleta localizada alrededor de 380 nm, la cual, es atribuida a los estados de excitones principalmente. b) En el espectro visible, esta banda ha sido ampliamente estudiada para asociar los mecanismos responsables con esta emisión; generalmente se señala a defectos puntuales intrínsecos, comúnmente se relaciona con las vacancias de oxígeno, vacancias de Zn y/o dopados (impurezas) [8], la emisión de luz en el espectro visible de ZnO con diferentes dopados tiene una amplia variedad de colores : ZnO:Cu y ZnO:Co produce diferentes verdes, ZnO:Li en color amarillo, ZnO:Fe emite en color rojo. ZnO:V produce azul, para otros defectos intrínsecos como vacancias o

intersticios de Zn y O se les atribuye las bandas de emisión en el rango amarillo-naranja hasta púrpura. En la figura 2., se incluye un espectro de fotoluminiscencia que se obtuvo a partir de un deposito PLD de película delgada de ZnO a 400 °C [7]

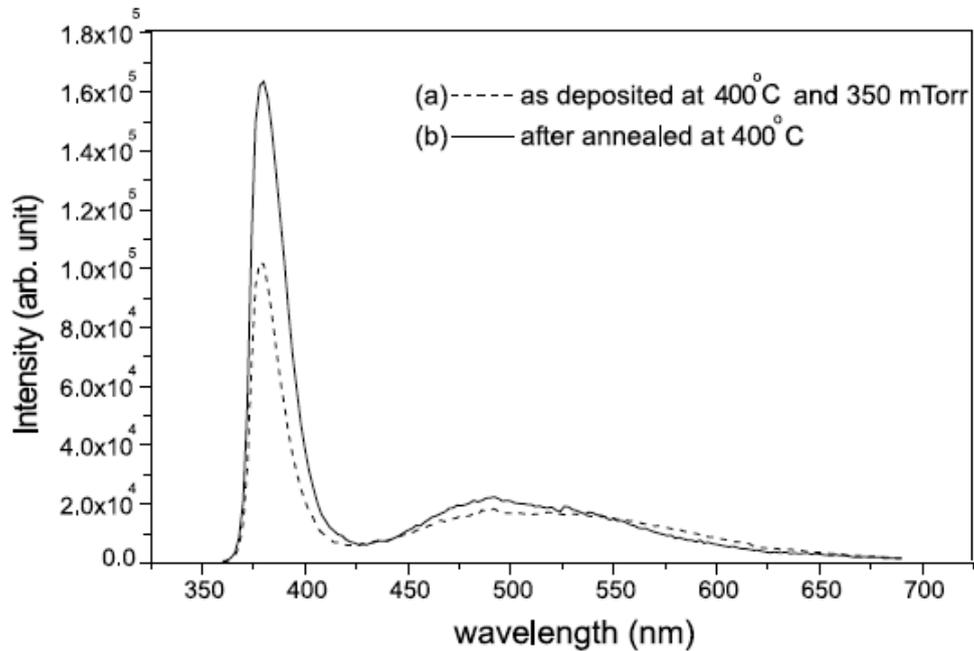


Figura 2. Espectro de fotoluminiscencia de películas delgadas de ZnO: a) depositados a 400°C de temperatura del sustrato y 350 mTorr de presión de oxígeno, b) tratamiento térmico a 400°C en ambiente de oxígeno [7].

Con respecto a los procesos de excitación y emisión en óxidos de metal, como el ZnO que es un material fosforescente, y presenta emisión en el rango visible (alrededor de los 540 nm), cuando se excitan con fotones de energía mayor que su ancho de banda [9], su emisión se atribuye a niveles donadores, debido a la formación de vacancias de oxígeno [10]. En la Figura 3. se muestra el diagrama de bandas de energía, donde se encuentran los niveles donadores profundos (correspondientes a las vacancias de oxígeno) hasta la banda de valencia, se asocia a la emisión de fotoluminiscencia en ZnO.

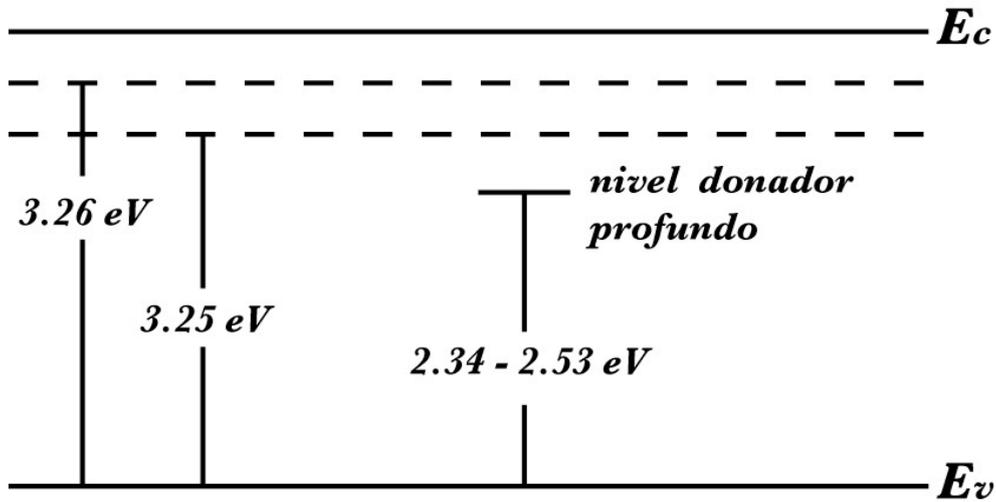


Figura 3. Diagrama de bandas de energía, se muestra la transición de niveles de donadores profundos relacionados con vacancias de oxígeno a la banda de valencia.

### I.3.1 El Oxido De Zinc En Películas Delgadas.

La obtención del ZnO dependiendo de su aplicación requiere de dos tipos de crecimiento con diferentes técnicas:

**Crecimientos en bulto (*bulk*).** Se obtienen monocristales de gran calidad y áreas considerables, las técnicas utilizadas para este crecimiento pueden ser:

- Crecimiento por tratamiento hidrotérmal
- Crecimiento por fase vapor
- Crecimiento por fusión

**Crecimiento en películas delgadas.** Se obtienen películas delgadas de ZnO crecidas sobre un sustrato, donde la capa formada conservará generalmente la orientación del sustrato donde se generó su crecimiento.

Las nanoestructuras de ZnO se han sintetizado por varias técnicas de crecimiento para películas delgadas, tales como:

## Capítulo I

- Depósito por láser pulsado (PLD)
- Magnetron Sputtering por radiofrecuencia (RF)
- Sol-gel
- Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE)
- Deposición química en fase de vapor (CVD)
- Deposición química de vapor metalorgánica (MOCVD)
- Deposición por baño químico (CBD)
- Electrodeposición

Pero siendo los más importantes: haz molecular epitaxial y deposición por láser pulsado (PLD) [11, 12]. Debido a que el ZnO tiene una alta temperatura de fusión ( $T_f > 2250$  K) [13], y la epitaxia molecular la requiere, se hace necesario la utilización de una técnica alternativa a la fundición y a los procesos químicos, perfilándose la técnica de ablación láser en la más acertada en el crecimiento de películas de ZnO.

Dado el gran interés por el ZnO, el desarrollo de la técnica de crecimiento de películas delgadas de este material se ha mejorado, dando mejores resultados en el control de sus propiedades eléctricas: conductividad, piezoelectricidad y electroluminiscentes.

La técnica de deposición por láser pulsado (PLD) es una de las herramientas más exitosas para crear películas delgadas y partículas a escala nanométrica. Esta técnica se ha empleado para el depósito de películas delgadas de alta calidad que incluye materiales superconductores, ferroeléctricos, y orgánicos [14]. Una descripción detallada de esta técnica y del procedimiento de crecimiento de películas delgadas de ZnO se encuentra en el capítulo III de este trabajo.

### **I.3.2 Aplicaciones.**

Recientemente se le ha dado un especial interés al óxido de zinc, al cual se le busca dar diferentes aplicaciones, esto por sus muy particulares características ya antes mencionadas.

La energía excitónica de  $\sim 60$  meV prepara el camino para una emisión de excitones intensa tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, porque el valor es 2.4 veces el valor de la energía térmica ( $kBT = 25$  meV) a temperatura ambiente (RT), lo que implica la utilización del ZnO en láseres a temperatura ambiente y también a altas temperaturas.

Algunos experimentos confirman que el ZnO es muy resistente a radiaciones de alta energía, lo que hace a este material un candidato para su utilización en aplicaciones espaciales.

Se ha encontrado recientemente otra aplicación del ZnO, su uso en la fabricación de transistores de capas finas transparentes [15, 16], donde se ha podido eliminar el recubrimiento protector a la exposición lumínica puesto que los transistores de este tipo basados en ZnO son insensibles a la luz visible.

Dopando el ZnO y controlando el nivel de dopaje las propiedades eléctricas pueden ser cambiadas de forma que se puede pasar de un semiconductor tipo n a un metal, manteniendo invariable la transparencia óptica lo cual es muy útil para la fabricación de electrodos transparentes para paneles y células solares.

El ZnO también es un candidato prometedor para el campo de las aplicaciones espintrónicas [15], predijeron una temperatura de Curie  $>300$ K para ZnO dopado con Mn. También se predijo un comportamiento ferromagnético con estabilidad para la alta temperatura de Curie en ZnO dopado tipo n con hierro, cobalto o níquel. Hay numerosas publicaciones que aparentemente confirman estas predicciones aunque han generado controversia [16,17].

Sin embargo, el posible crecimiento de ZnO dopado tipo p, es uno de los mayores retos, por la gran cantidad de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, aunque hay grandes progresos todavía no es efectivo un crecimiento de ZnO dopado tipo p de gran calidad y reproducible, lo que llevaría al desarrollo de homouniones p-n más cercanas a la teoría del diodo perfecto.

### **I.4. Material Dieléctrico En Un Dispositivo Electroluminiscente De Película Delgada.**

El propósito principal de la capa aislante en un dispositivo electroluminiscente de película delgada, es evitar el flujo de corriente a través del dispositivo y además de proteger la capa activa de la descomposición de los campos eléctricos de hasta 2 mV/cm. Debido a la importante función de los aisladores, los requisitos para ellos son bastante estrictos. Sin embargo, los requisitos más importantes para ellos son:

#### a) Alta Constante Dieléctrica

Por debajo del umbral, el voltaje aplicado es capacitivamente dividido por el elemento activo y los aisladores siguen respecto a la siguiente función donde  $V_a$  es la tensión aplicada y  $V_I$  y  $V_P$  son los voltajes a través de los aisladores y la capa activa, respectivamente.  $C_I$  y  $C_P$  son el aislador y la capacitancia de fósforo, respectivamente.

Para maximizar la porción de la tensión aplicada que cae a través de la capa activa, la capacitancia de los aisladores debe ser maximizada mientras que la de la capa activa debe ser minimizado. Para optimizar la capacidad aislante, ya sea la constante dieléctrica debe ser maximizada o el espesor de la capa debe ser mínima. Puesto que el espesor de la capa

## Capítulo I

no puede ser demasiado bajo debido al procesamiento y cuestiones de degradación, una constante dieléctrica elevada es deseable.

### b) Alta resistencia del campo eléctrico

Debido al efecto de pinza, una tensión excesiva por encima de la tensión de umbral se reducirá a través de la capa aislante. Así, es necesaria una alta resistencia de campo eléctrico del material para evitar la ruptura dieléctrica.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que a medida que aumenta la constante dieléctrica, la fuerza del campo eléctrico disminuye ya que estas propiedades son inversamente proporcionales entre sí.

Además, un grosor uniforme y una capa libre de orificios también son importantes para los aisladores. Estos son procesos dependientes.

La siguiente tabla presenta una comparación de las propiedades de algunos de los dieléctricos utilizados para películas delgadas.

## Capítulo I

Material	Constante Dieléctric $\epsilon_r$	Campo de Ruptura $E_{DB}$ (MV/cm)	Modo de Ruptura	Método de Deposito
SiO <sub>2</sub>	4	6	SHB	Sputtering
SiON	6	7	SHB	Sputtering/ PECVD
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	5	SHB	Sputtering
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	8	SHB	ALE
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	8	6-8	SHB	Sputtering
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	3-5	SHB	Sputtering/EBE
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23-25	1.5-3	SHB	Sputtering
BaTiO <sub>3</sub>	14	3.3	SHB	Sputtering
BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	22	3.5	SHB	Sputtering
PbTiO <sub>3</sub>	150	0.5	PB	Sputtering
TiO <sub>2</sub>	60	0.2	PB	ALE
SrTiO <sub>3</sub>	140	1.5-2	PB	Sputtering
Sr(Zr <sub>2</sub> Ti)O <sub>3</sub>	100	3	PB	Sputtering

Tabla 2. Tipicos materiales aislantes.

*SHB- self healing breakdown; PB-propagating breakdown; PECVD-plasma enhanced chemical vapor deposition; ALE-atomic layer epitaxy; EBE-electron beam evaporation[18]*

En un dispositivo electroluminiscente de película delgada (TFEL), cuanto más delgada sea la capa de aislamiento mayor será la probabilidad de tener defectos y pequeños poros en la película. Esto es sobre todo un problema de procesamiento por lo cual un cuidadoso control de procesos puede minimizar el problema. Otra limitación es la fuerza por campo eléctrico, además de la intensidad de campo eléctrico,  $E = V / t$ . Para una tensión fija, a más delgada la película dieléctrica es mayor la intensidad de campo eléctrico y mayor es la

probabilidad de ruptura dieléctrica.

En general, se ha observado que los materiales con una constante dieléctrica superior tiene una resistencia pequeña a la ruptura, y viceversa. Además, los materiales de constante dieléctrica alta tienden a mostrar una propagación de ruptura, lo que significa que pequeños defectos pueden conducir a un fallo catastrófico.

### **I.4.1 El Titanato De Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ).**

El grupo de materiales dieléctricos denominados ferroeléctricos presentan polarización eléctrica espontánea, o sea, polarización en ausencia de un campo eléctrico. Son la analogía dieléctrica de los materiales ferromagnéticos, los cuales tienen un momento magnético permanente. En los materiales ferroeléctricos existen dipolos eléctricos permanentes,

El titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) es un material ferroeléctrico, que por su naturaleza dieléctrica, y por las bajas pérdidas dieléctricas que presenta, es utilizado para diversas aplicaciones electrónicas, ya sea como capacitor en los condensadores cerámicos multicapa (MLCC) como también en capacitores integrados en circuitos impresos.

La polarización espontánea en estos materiales, es una consecuencia de las posiciones de los iones de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  dentro de la celda unitaria, tal como se presenta en la figura 4.

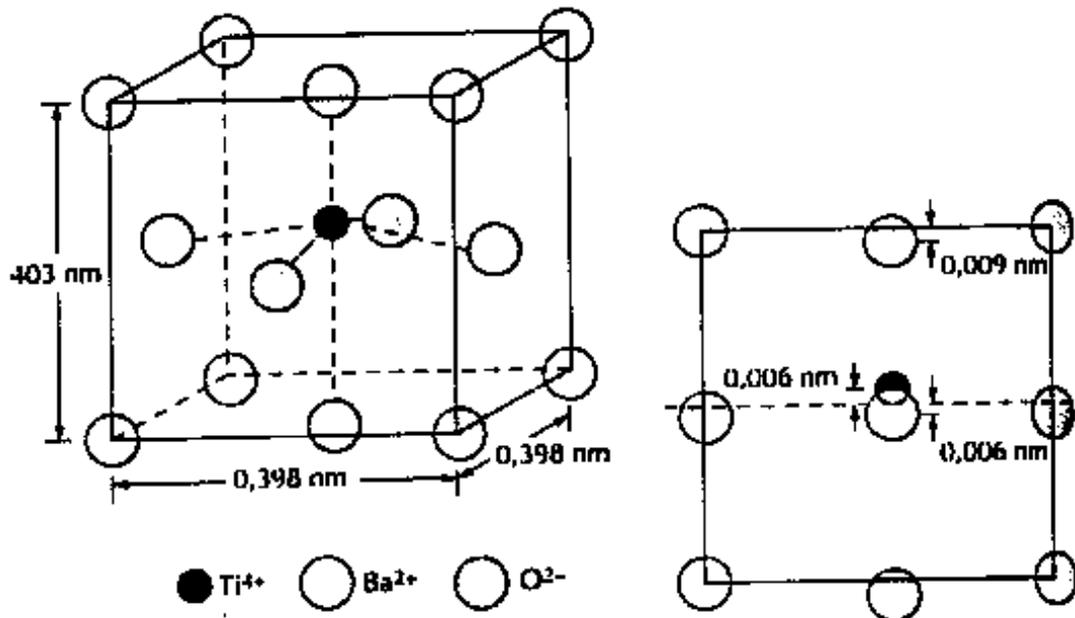


Figura 4. Celda unitaria del titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>); proyección isométrica y vista perpendicular a una cara mostrando los desplazamientos de los iones de Ti<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup> desde el centro de la cara

Los iones de Ba<sup>2+</sup> están situados en los vértices de la celda unitaria, la cual tiene simetría tetragonal (un cubo que ha sido alargado ligeramente en una dirección). El momento dipolar resulta de los desplazamientos relativos de los iones O<sup>2-</sup> y Ti<sup>4+</sup> de sus posiciones simétricas, tal como se muestra en la vista lateral de la celda unitaria [19]. Los iones están colocados cerca, pero ligeramente por debajo, de los centros de cada una de las seis caras, mientras que los iones de Ti<sup>4+</sup> están desplazados hacia arriba respecto del centro de la celda unitaria. Por lo tanto, el momento iónico dipolar permanente está asociado a cada celda unitaria. Sin embargo cuando el titanato de bario se calienta por encima de la temperatura de Curie (120°C), la celda unitaria se hace cúbica y todos los iones adoptan posiciones simétricas dentro de la celda unitaria; el material tiene ahora la estructura cristalina de la perovskita, con lo cual cesa el comportamiento ferroeléctrico y se vuelve paraeléctrico [20].

## Capítulo I

La polarización espontánea en este grupo de materiales resulta como consecuencia de las interacciones entre los dipolos permanentes, los cuales se alinean mutuamente, todos en la misma dirección. En el titanato de bario, los desplazamientos relativos de los iones  $O^{2-}$  y  $Ti^{4+}$  están en la misma dirección en las celdas unitarias dentro del volumen de una región de la muestra. Entre otros materiales que presentan ferroelectricidad cabe citar la sal de Rochelle ( $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ), fosfato monopotásico ( $KH_2PO_4$ ), niobato de potasio ( $KNbO_3$ ) y titanatocirconato de plomo ( $Pb[ZrO_3, TiO_3]$ ). Los ferroeléctricos tienen constantes dieléctricas muy elevadas a bajas frecuencias de campo aplicado. Por ejemplo, a temperatura ambiente, el titanato de bario puede alcanzar valores de permitividad relativa de 5000.

### **I.5. Estructura Propuesta A Base De $BaTiO_3/Zn:Mn/BaTiO_3$**

En general la estructura de un dispositivo electroluminiscente de película delgada TFEL (*thin film electroluminescence*) se representa en la figura 5. El cual es de tipo MISIM (*metal/insulator semiconductor/insulator/metal*) y que se compone de un electrodo transparente depositado en un sustrato transparente, esto para que la emisión de luz sea observable, después tenemos la capa aislante que encapsulara a la capa activa, es decir el material luminiscente, por último se tendrá el segundo electrodo, y finalmente a estos electrodos se conectara a una fuente de corriente alterna, el cual excitara al sistema y así producirse el fenómeno de electroluminiscencia.

## Capítulo I

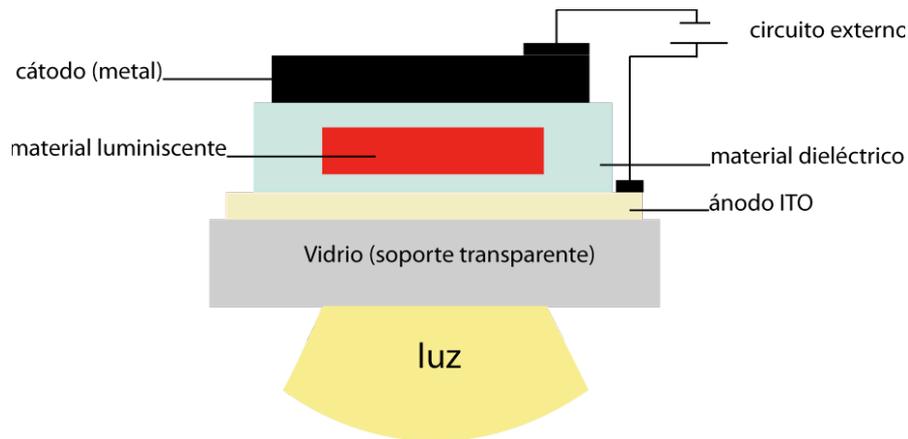


Figura 5. Estructura de un dispositivo electroluminiscente.

Nuestra propuesta de estructura TFEL consiste en utilizar como primer electrodo, el material ITO (*indium tin oxide*) como conductor transparente, depositado sobre vidrio, ya explicado anteriormente, es necesario contar con un electrodo transparente para que la emisión de luz sea perceptible, posteriormente se tendrá la capa del material dieléctrico constituida por el  $\text{BaTiO}_3$  sobre esta segunda capa tendremos contenido al material activo  $\text{ZnO:Mn}$ , una capa adicional de  $\text{BaTiO}_3$  se depositara sobre el material activo, creando un encapsulamiento del  $\text{ZnO}$ .

Se debe de tomar en cuenta que para la fabricación de una estructura tipo TFEL, la capa activa es el elemento más importante ya que esta tiene el propósito de controlar las propiedades de encendido de la estructura, donde sus propiedades de rigidez dieléctrica, permitirán que los electrones adquieran suficiente energía.

### **I.6 La Técnica Fotoacústica.**

La fotoacústica es una técnica espectroscópica no destructiva. Su origen es la interacción de radiación electromagnética, modulada y de baja energía, con la materia. El resultado de la interacción es la generación, en el interior del material donde incide la onda electromagnética, de una onda sonora que puede ser detectada en el exterior.

En términos sencillos, lo que ocurre en un experimento de fotoacústica es que, cuando en un material se hace incidir radiación electromagnética, pulsada, la energía es absorbida por un conjunto enorme de los átomos que forman el sistema. La energía debe ser suficiente para sacar a cada uno de estos átomos de su estado de energía estable. Los átomos serán excitados. Posteriormente, en tiempos muy cortos, los átomos volverán a sus estados energéticos normales; desexcitándose. El decaimiento energético puede ser de naturaleza radiativa o no radiativa, pero también puede ser una mezcla de decaimiento radiativo acompañado de decaimiento no radiativo.

Este principio básico ha evolucionado en su desarrollo experimental a la par que la tecnología, generando un gran número de variaciones en donde sólo es claro que el efecto fotoacústico se sigue cumpliendo. Sin embargo, se pueden reconocer al menos tres etapas, cada una de ellas con ritmos de evolución diferentes:

- i) Energía de excitación
- ii) Métodos de detección
- iii) Materiales de prueba

Cuando ocurre el efecto fotoacústico por incidencia de un haz láser sobre un material pueden presentarse dos casos: régimen de ablación y régimen

## Capítulo I

termoelástico. El primero se logra cuando se utiliza alta potencia de radiación, la superficie irradiada se ve afectada al punto que se funde y se evapora; el evento es destructivo, en este régimen las fuerzas generadas son normales a la superficie irradiada. El termoelástico, se logra utilizando una potencia de radiación que produzca pulsos láser de baja potencia, de suerte que no es destructivo, no se modifica la superficie irradiada, la fuente acústica generada por el calor depositado en la superficie del material debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie [23].

Aunque en ambos regímenes es posible obtener información útil sobre las transiciones de fase, es el régimen termoelástico el de mayor interés para caracterizar materiales, pues representa una técnica no destructiva.

### **I.6.1 Fotoacústica Pulsada.**

Las espectroscopías fotoacústicas y fototérmicas convencionales, han sido beneficiadas con la utilización de láseres (mayor energía, menor ancho de banda y alta direccionalidad) en lugar de lámparas moduladas y filtradas con monocromadores y con el uso de cristales piezoeléctricos en contacto físico con la muestra, en reemplazo de los micrófonos convencionales en celdas fotoacústicas abiertas o cerradas. Con esta combinación, la técnica fotoacústica en medios condensados, posee un grado de sensibilidad mayor que cualquier otra alternativa y se optimiza la alta relación señal/ruido propia de la técnica (relación entre la señal acústica, cuando se detecta con piezoeléctricos PZT, vista en el osciloscopio y el ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico que se puede introducir en la medición). El ruido generado es normalmente muy bajo, debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas

## Capítulo I

ultrasónicas de alta frecuencia. Debido a estos bajos niveles de ruido es posible evitar blindajes y cuidados adicionales, que son necesarios cuando se trabaja a bajas frecuencias, donde el ruido ambiente generado por vibraciones mecánicas, frecuencia de línea, etcétera, es importante en la zona de 10kHz. Además, el empleo de técnicas de detección con resolución temporal, permiten elegir convenientemente la parte de la señal a estudiar, donde se mejora aún más la relación señal/ruido.

Existen numerosos trabajos que tratan el problema de generación de ondas acústicas en un medio, originada por la absorción de luz. En el trabajo de Patel y Tam se puede encontrar una lista de referencias más extensa. Sin embargo, para el caso en que las muestras tienen baja absorción óptica y el pulso de excitación es suficientemente corto como para despreciar la difusión térmica, fue desarrollado un modelo fenomenológico por Patel y Tam [24,25], el cual sigue siendo muy usado

### **I.6.2 La Transición de fase.**

El concepto de sistema heterogéneo implica el concepto de **fase**. Fase es toda porción de un sistema con la misma estructura o arreglo atómico, con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye y con una interfase definida con toda otra fase vecina. Puede tener uno ó varios componentes. Debe diferenciarse del concepto de componente, que se refiere al tipo de material que puede distinguirse de otro por su naturaleza de sustancia química diferente. Por ejemplo, una solución es un sistema homogéneo (una sola fase) pero sin embargo está constituida por al menos dos componentes. Por otro lado, una sustancia pura (un solo componente) puede aparecer en dos de sus estados físicos en determinadas condiciones y así identificarse dos fases con diferente organización atómica y

## Capítulo I

propiedades cada una y con una clara superficie de separación entre ellas (interfase).

El concepto transición de fase se ha elaborado a partir de las descripciones de los procesos de transformación entre los distintos modos de agregación de la materia.

Las transiciones se clasifican según la continuidad de las derivadas del potencial de Gibbs: cuando hay cambios de estado discontinuos (primeras derivadas de discontinuas), tenemos una *transición de fase de primer orden* y los estados correspondientes a cada fase se hallan en regiones separadas del espacio de configuraciones termodinámicas; cuando los cambios de estado son continuos (derivadas superiores discontinuas), nos encontramos con *transiciones de fase continuas o de orden superior*, también denominados fenómenos críticos.

Los equilibrios entre fases pueden corresponder a los más variados tipos de sistemas heterogéneos: un líquido en equilibrio con su vapor, una solución saturada en equilibrio con el soluto en exceso, dos líquidos parcialmente solubles el uno en el otro, dos sólidos totalmente solubles en equilibrio con su fase fundida, dos sólidos parcialmente solubles en equilibrio con un compuesto formado entre ellos, etc. El objetivo es describir completamente el sistema.

El comportamiento de estos sistemas en equilibrio se estudia por medio de gráficos que se conocen como diagramas de fase: se obtienen graficando en función de variables como presión, temperatura y composición y el sistema en equilibrio queda definido para cada punto (los gráficos de cambio de estado físico ó de presión de vapor de una solución de dos líquidos son ejemplos de diagramas de fases).

## Capítulo I

La mayoría de los diagramas de fase han sido construidos según condiciones de equilibrio (condiciones de enfriamiento lento), siendo utilizadas por ingenieros y científicos para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de materiales.

A partir de los diagramas de fase se puede obtener información como:

1. Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de enfriamiento lento (equilibrio).
2. Averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento ( o compuesto) en otro.
3. Determinar la temperatura en la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación.
4. Conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases.

Los equilibrios de fase y sus respectivos diagramas de fase en sistemas multicomponentes tienen aplicaciones importantes en química, geología y ciencia de los materiales. La ciencia de materiales estudia la estructura, propiedades y aplicaciones de los materiales científicos y tecnológicos.

# OBJETIVO

---

El objetivo general de este trabajo es el desarrollo preliminar de materiales basados en óxido de zinc depositados por PLD para dispositivos electroluminiscentes de película delgada, donde el Óxido de Zinc será dopado con manganeso (ZnO:Mn), y se tendrá además BaTiO<sub>3</sub> como capa aislante en la composición para dispositivos electroluminiscentes, de tal manera se destaca el uso de la técnica de PLD (*Pulsed Laser Deposition*), para la formación de las películas delgadas. Para cumplir con este objetivo, se establecen los siguientes objetivos específicos.

- Realizar el depósito por PLD de la capa aislante BaTiO<sub>3</sub> y caracterizar con el método fotoacústica buscando las mejores condiciones de temperatura, presión y tiempo de depósito.
- Realizar el depósito del material activo ZnO dopando in situ con el método de PLD de dos láseres y dos blancos, uno para el material principal (ZnO) y otro para el dopante (Mn), y obtener las condiciones de depósito para el ZnO puro y para el material ya dopado, con este nuevo método.
- Realizar los depósitos de multicapa, para el material activo ZnO:Mn, y la del BaTiO<sub>3</sub> con la utilización de mascarillas metálicas fabricadas por microlitografía.
- Desarrollar un proceso preliminar para la creación de dispositivos electroluminiscentes en películas delgadas con los parámetros optimizados para el depósito por PLD de estos materiales.
- Optimizar el sistema de excitación del dispositivo electroluminiscente, el cual consistirá de una fuente de poder de corriente alterna.

# **CAPITULO II**

---

## **FUNCIONAMIENTO DE UNA ESTRUCTURA TIPO ACTFEL**

En esta sección se refiere principalmente a los procesos físicos básicos y sus interrelaciones que dan lugar al fenómeno de electroluminiscencia en un dispositivo electroluminiscente de película delgada (ACTFEL).

Se describen los mecanismos de transporte, los procesos de emisión y transferencia de energía a través de la capa activa de óxido de zinc (ZnO); y que de dichos procesos puedan determinar el espesor óptimo de la capa activa de ZnO. Finalmente se estudian las propiedades de interface y de interacción de los portadores de carga durante la transferencia de energía, así como las condiciones de operación.

### **II.1 Principio De Funcionamiento De Un ACTFEL**

El proceso de activación de una estructura electroluminiscente de película delgada con una señal de corriente alterna (ACTFEL), se lleva a cabo inicialmente en la interfase.

El modelo simplificado de funcionamiento del dispositivo ACTFEL consta en general de cinco procesos primarios; Proceso 1. Se realiza la inyección de portadores de carga a la región del material activo por acción del campo eléctrico.

Proceso 2. Se produce la aceleración de los electrones inyectados, inducida por el mismo campo eléctrico.

## Capítulo II

Proceso 3. La excitación de los centros de luminiscencia por impacto directo de los portadores de carga.

Proceso 4. La relajación de los centros de luminiscencia. Si esta relajación es radiativa, un fotón es emitido por el centro luminiscente. De lo contrario, la energía potencial liberada del centro de luminiscencia se transfiere en energía térmica de la red huésped de la capa activa por la emisión de fonones.

Proceso 5. Finalmente, se lleva a cabo la emisión de los fotones generados por la relajación radiativa de los centros luminiscentes.

En la figura 6. Se muestra un esquema de los procesos mencionados.

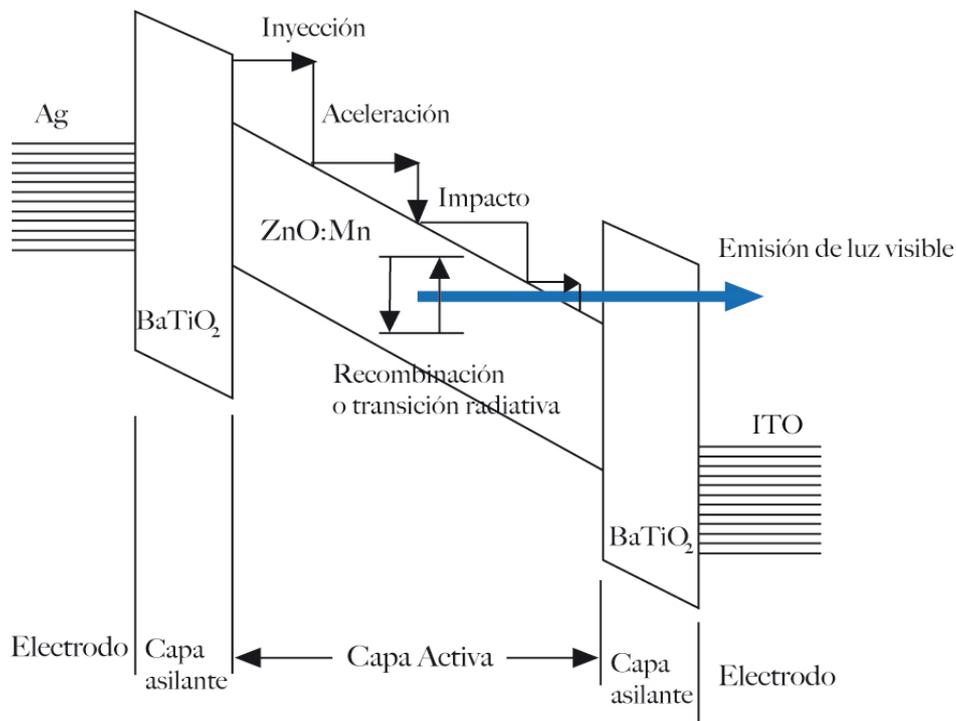


Figura 6. Procesos básicos para activación de un ACTFEL

### II.2 Inyección De Portadores De Carga En la capa activa.

Lo primero que se debe conocer para explicar la inyección de portadores de carga es el origen de tal carga. A causa del diseño de los TFEL formado por

## Capítulo II

múltiples películas delgadas, la mayor parte de la carga, que son principalmente electrones, se acumula en las interfaces de la capa activa y proviene de defectos de la red cristalina que se producen durante el crecimiento de cada película delgada. A este tipo de defectos o regiones donde se puede acumular carga se les conoce como carga espacial. Durante el crecimiento de la capa activa sobre el dieléctrico se crea carga espacial en la interfaz. Algunos estados energéticos de dicha carga espacial coinciden con la banda prohibida del material activo. En la Figura 7 se presenta un esquema que muestra algunos estados energéticos de la carga espacial de la interfaz capa activa/dieléctrico. En el interior del material activo también se acumula carga espacial, que se genera por defectos de la red cristalina como dislocaciones, maclas y fronteras de grano. Estos defectos se crean durante el crecimiento de la capa delgada del material activo. Obviamente, las regiones de carga espacial solo pueden existir en materiales no conductores. En el proceso de inyección intervienen tres mecanismos, el primero se conoce como de inyección a través de una barrera Schottky, el segundo inyección desde trampas tipo Poole-Frenkel y el tercero es la emisión por efecto túnel

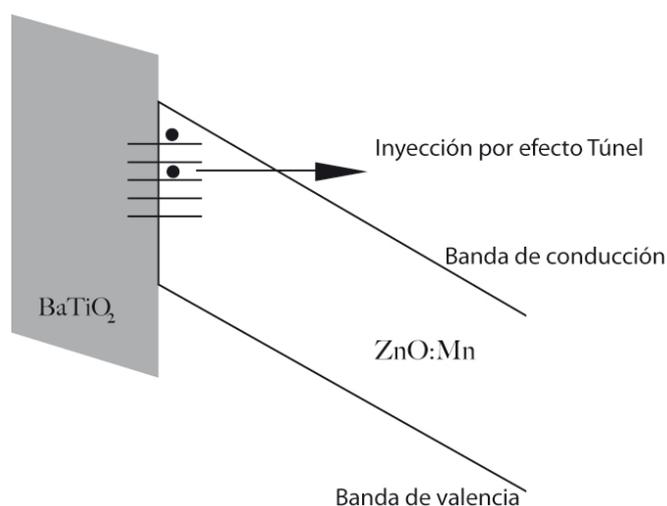


Figura 7. Inyección de electrones desde estados de la interfaz sometidos a un campo eléctrico

II.2.1 Inyección a través de una barrera Schottky.

Cuando un material, ya sea dieléctrico o semiconductor, se pone en contacto con un metal se crea una barrera de potencial conocida como barrera Schottky. Por el conocido efecto Schottky, se puede reducir la altura de esta barrera si se aplica un campo eléctrico,  $E$ . La función de trabajo del metal,  $q\phi_m$ , es la energía mínima que necesita un electrón para salir de su lugar dentro de la distribución de Fermi en el metal hacia el material adyacente. Como se aprecia en la Figura 8.

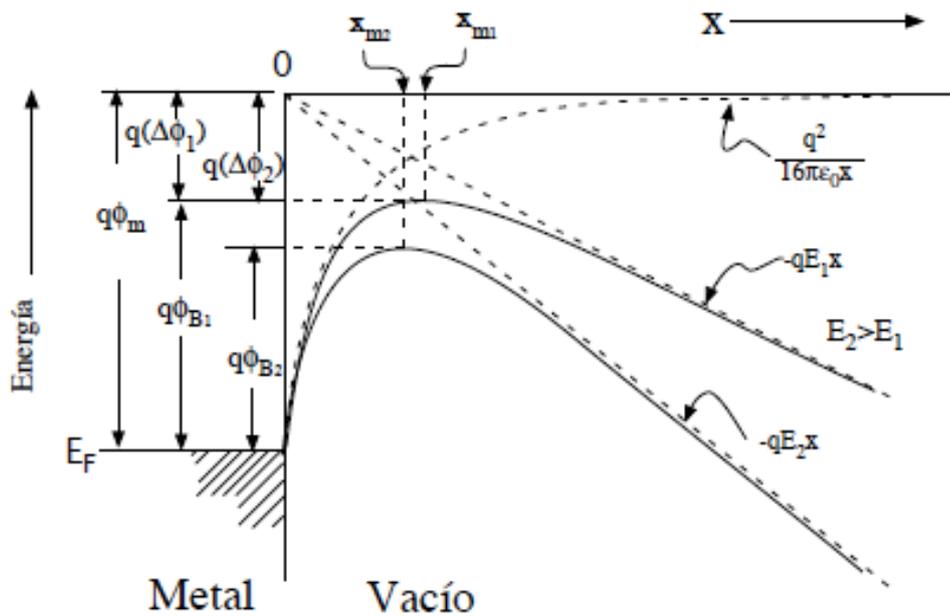


Figura 8. Diagrama de bandas de energía que representa el efecto Schottky entre la superficie de un metal y el vacío.

Cuando un electrón se coloca a una distancia  $x$  de la interfaz, fuera del metal, se induce una carga positiva en la superficie del metal. La fuerza de atracción entre el electrón y esa carga positiva inducida es igual a la fuerza que existiría

## Capítulo II

entre el electrón y una carga positiva de la misma magnitud colocada a una distancia  $-x$  de la interfaz, llamada fuerza imagen, la cual es una fuerza de atracción y está dada por:

$$F = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_r x^2}$$

donde  $q$  es la carga del electrón y  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica relativa del material.

El potencial está dado por:

$$V = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r x}$$

Finalmente, cuando se aplica un campo eléctrico externo,  $E$ , la energía potencial total,  $V_T$ , en función de la distancia se determina mediante la expresión

$$V_T(x) = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r x} + qE_x$$

Cuando el campo  $E$  es grande ( $> 10^3$  V/cm), la barrera de potencial se reduce significativamente y la función de trabajo efectiva del metal,  $q\Phi_B$ , también disminuye, de tal manera; los electrones excitados térmicamente podrían pasarla, produciendo así la inyección de portadores hacia el material adyacente, que puede ser el vacío, un semiconductor o un aislante. La densidad de corriente producida por este mecanismo depende fuertemente de la temperatura y se puede calcular de la siguiente forma:

$$J = AT^2 e^{\left(\frac{-q\Phi_B - (qE/4\pi\epsilon_s)^{1/2}}{kT}\right)}$$

### II.2.2 Inyección desde trampas tipo Poole Frenkel.

Este proceso de inyección ocurre dentro de los materiales aislantes, en los cuales se forman regiones de carga espacial en cualquiera de los defectos ya mencionados. Cuando se aplica un campo eléctrico grande al material ( $> 1 \times 10^3 \text{V/cm}$ ), se liberan portadores de carga en la banda de conducción, tal como lo muestra la Figura 9. El efecto Poole Frenkel describe como los electrones atrapados en el bulto son promovidos a la banda de conducción por una combinación del campo eléctrico grande y la energía que adquieren los electrones por efectos térmicos. La expresión que determina la densidad de corriente producida por este mecanismo es igual a la de efecto Schottky cuando el potencial de la trampa es de tipo coulombiano,  $V \propto 1/r^n$ , y se puede escribir como

$$J = E e \left( \frac{q\Phi_B - (qE/\pi\epsilon_r)^{1/2}}{kT} \right)$$

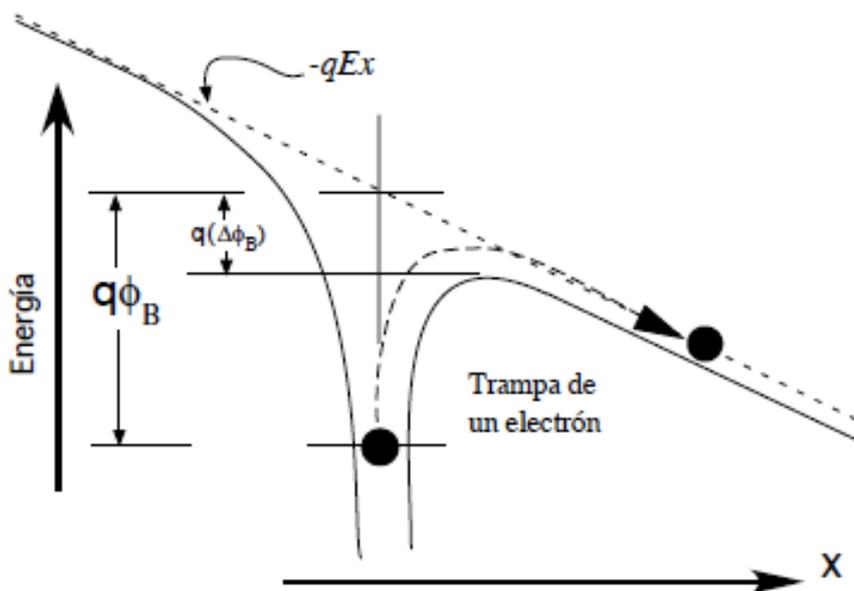


Figura 9. Diagrama que muestra la energía potencial de una trampa electrónica profunda sometida a un campo eléctrico alto, el electrón sale de la trampa por el efecto Poole Frenkel.

### II.2.3 Inyección por efecto Túnel.

El efecto túnel ocurre en barreras de potencial tipo Poole Frenkel o barreras Schottky cuando se aplica un campo eléctrico extremadamente alto al material ( $\sim 10^5 \text{V/cm}$ ). En esta situación, la barrera de potencial se hace muy estrecha, alrededor de  $100 \text{ \AA}$ . En estas condiciones, los electrones atraviesan la barrera directamente hacia la banda de conducción, como puede apreciarse en la Figura 10. La densidad de corriente producida por efecto túnel no depende de la temperatura; solo depende del campo eléctrico aplicado y la describe la siguiente ecuación:

$$J = E^2 e \left( \frac{-4(2m^*)^{1/2}(q\Phi_B)^{3/2}}{3qhE} \right)$$

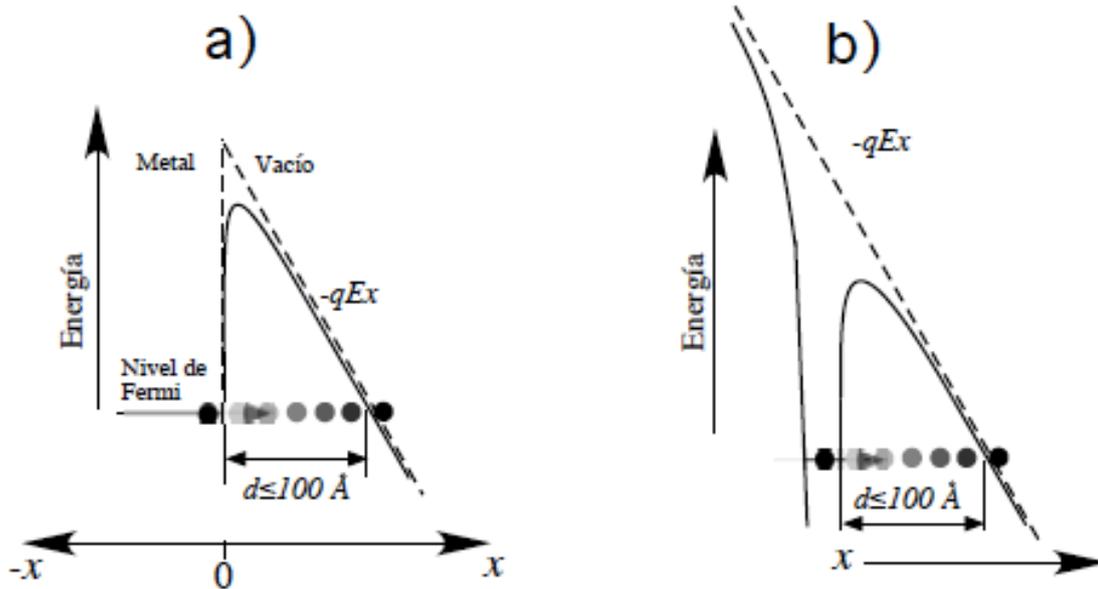


Figura 10. Diagrama que muestra la energía potencial de: a) Una barrera Schottky y b) Una trampa tipo Poole Frenkel sometidas a un campo eléctrico extremadamente alto.

La emisión por efecto túnel domina cuando el campo eléctrico es muy alto y, dado que en la operación de TFEL el campo eléctrico alcanza fácilmente  $1 \times 10^5$

## Capítulo II

V/cm, se puede decir que el efecto túnel es el principal mecanismo de inyección de carga, la cual es necesaria para que se produzca el fenómeno de EL en películas delgadas.

### **II.3 Transporte de Carga en la capa activa ZnO.**

Podemos abordar el estudio del transporte de carga en la capa activa de ZnO, a partir de los siguientes procesos: a) Conducción de corriente limitada por regiones de carga, b) Dinámica de los portadores de carga en la capa activa.

#### **II.3.1 Conducción de corriente limitada por carga espacial.**

Cuando la inyección de carga hacia la banda de conducción del dieléctrico no es lo que limita el proceso de transporte, adquiere importancia el efecto producido por la carga espacial existente en la banda de conducción, es decir que se constituyen altas densidades de corriente que contienen mayor concentración de portadores de carga, además de la existencia de trampas, que se atribuye al desorden estructural del semiconductor. Las trampas son llenadas por portadores de carga previamente emitidos, estos son parte de la formación de una región de carga. El efecto de esta carga reduce el valor del campo eléctrico en la zona cercana al cátodo y su consecuencia es la limitación de la conducción. Esta limitación se hace presente cuando la concentración de portadores libres emitidos por uno de los electrodos, comienza a ser mayor que la concentración de los portadores generado térmicamente y por portadores atrapados por las trampas.

Cuando se aplica un voltaje de operación inferior al voltaje de umbral (voltaje mínimo necesario, para la activación de un dispositivo electroluminiscente) en la estructura electroluminiscente, existe una mínima emisión de portadores

## Capítulo II

desde el electrodo, pero cuando aumenta el voltaje aplicado y se alcanza un voltaje conocido como voltaje de transición, las trampas empiezan a llenarse, lo que determina un incremento de la conducción de corriente, de acuerdo con Langmuir-child [33].

La formación de una región de carga en la capa activa oxido de zinc (ZnO), se logra por la ionización de impurezas, como se representa en la Figura 11 a). Dada la existencia de defectos estructurales en el volumen del ZnO, se forman niveles de energía localizados en el interior de la banda prohibida, en los cuales se presenta una transición de un electrón de un estado de defecto donador con carga positiva  $D^+$  (vacancias de oxígeno) a la banda de valencia, con  $N_d \gg N_a$ , como se ve en la Figura 11 a). En cambio en la Figura 11 b). se observa como puede originarse una transición de un electrón, entre un estado de defecto donador y un estado de defecto aceptor (Vacancias de zinc) con carga negativa  $A^-$ , cuando  $N_d \approx N_a$

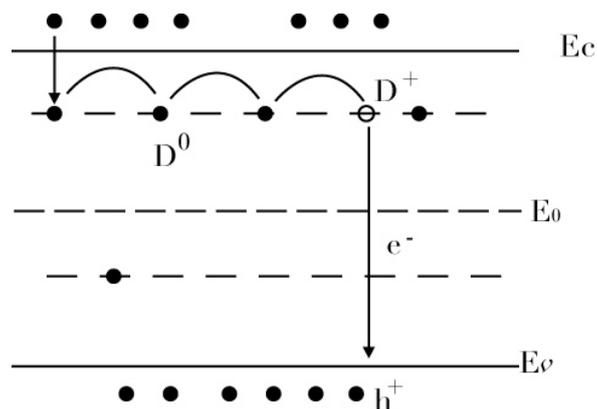


Figura 11 a). Diagrama de niveles de energía para defectos discretos tipo donador y aceptor en una película delgada de ZnO, cuando  $N_d \gg N_a$

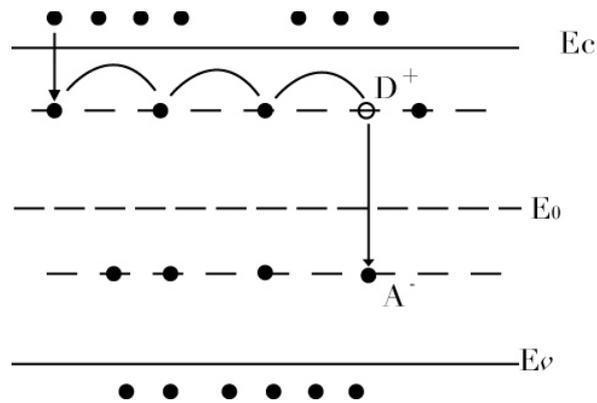


Figura 11 b). Diagrama de niveles de energía para defectos discretos tipo donador y aceptor en una película delgada de ZnO, cuando  $N_d \approx N_a$

### II.3.2 Dinámica de los portadores de carga en la capa activa.

Se conoce que la distribución de electrones a campos eléctricos altos, está regida por la ecuación de Boltzman, que considera el efecto del campo, los fonones y los procesos de ionización de los electrones. Cuando los electrones experimentan colisiones por debajo de una energía de umbral de ionización ( $E_i$ ), su distribución es quasi-Maxwelliana con la temperatura, que dependen del campo eléctrico, trayectoria media y energía del fonon óptico.

Son pocos los electrones que alcanzan la energía suficiente para causar ionización, los cuales generan las colisiones que aleatorizan la dirección de su movimiento. Sin embargo, la pérdida de energía por colisión es mucho menor que la energía por colisión es mucho menor que la energía ganada por los electrones que colisionan.

### II.4 Mecanismos de Excitación.

Si consideramos el transporte electrónico sin pérdidas, la ecuación que describe la energía del electrón ( $E_e$ ) como función de la distancia ( $x$ ) es:

$$E_e(x) = Ex \quad (1)$$

en la cual,  $E$  es el campo eléctrico aplicado. El valor típico del campo eléctrico en operación de TFEL es 1 MV/cm. Con este campo eléctrico, un electrón obtiene aproximadamente 2.75 eV en 28 nm, que es la energía suficiente para excitar por impacto a un centro luminiscente azul (450 nm) [32]. Sin embargo, en situaciones prácticas, la ecuación 1 no es válida en absoluto. Además, la función de distribución de energías de los electrones en TFEL reales es una complicada función de los mecanismos de dispersión que se dan en presencia de un campo eléctrico alto [33], como la dispersión de fonones acústicos, la dispersión en impurezas ionizadas, la ionización por impacto de banda a banda y la excitación por impacto directo, entre otras. Todos estos procesos de dispersión dependen de las propiedades de las bandas de energía del material luminiscente, ya sea intrínseco o extrínseco [34].

Se pueden encontrar dos tipos de centros de luminiscencia en los materiales luminiscentes: los centros donante aceptor y los centros localizados. Los iones de tierras raras y metales de transición se clasifican como centros luminiscentes localizados y, cuando se encuentran en dispositivos TFEL, su principal mecanismo de excitación es por impacto directo [35].

La excitación por impacto directo ocurre cuando un electrón caliente tiene una colisión con un ion de una tierra rara, como lo muestra la Figura 12. El impacto provoca transiciones electrónicas en este ion, es decir alguno de sus electrones gana energía y sube a un estado excitado. Al regresar este electrón al estado

## Capítulo II

base emite un fotón por el fenómeno de relajación radiativa.

Para los dispositivos ACTFEL, es necesario maximizar la eficiencia radiativa y para reducir al mínimo la eficiencia no-radiativa, ya que los fonones son vibraciones en la superficie de la capa activa y son perjudiciales para la eficiencia radiativa.

En la mayoría de los dispositivos ACTFEL, el mecanismo de radiación es una transición atómica, lo que significa que la energía de transición atómica está dominado por los elementales o libre de iones propiedades cuánticas del centro luminiscente. Este evento puede ocurrir por cualquiera de las transiciones *intershell* o *intrashell* en función de los números cuánticos de los estados inicial y final.

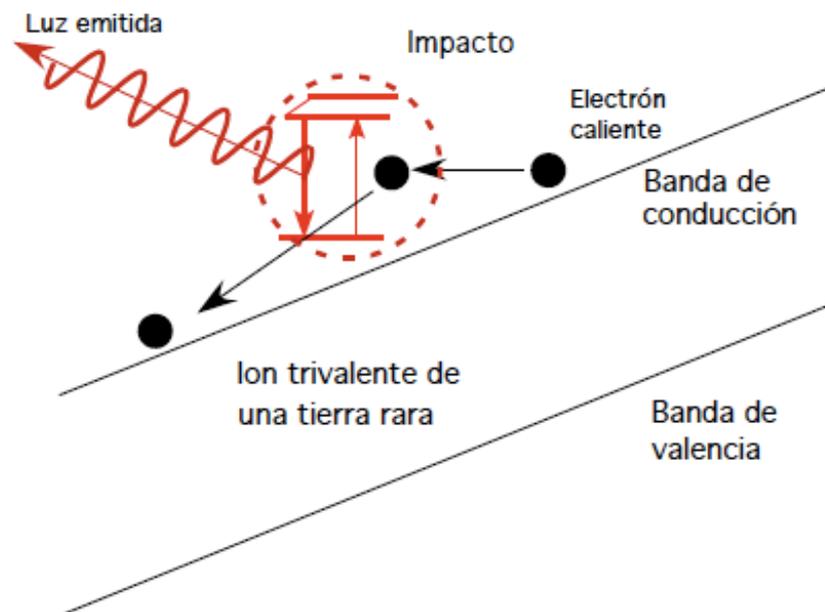


Figura 12. Diagrama de bandas de energía, donde se ejemplifica el mecanismo de excitación por impacto directo.

## CAPITULO III

---

### **Síntesis de Películas Delgadas de ZnO:Mn y BaTiO<sub>3</sub> obtenidas por PLD.**

Este capítulo describe el proceso de depósito por láser Pulsado PLD, haciendo uso de un solo láser pulsado y un blanco, así como el uso de dos láseres y dos blancos, para formar películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> y ZnO:Mn, respectivamente. Se describe la técnica de obtención de las capas activas para la construcción de la estructura ACTFEL, bajo distintas condiciones de crecimiento: temperatura, presión y tiempo de depósito.

#### **III.1 La Técnica PLD.**

La técnica de ablación láser o depósito de películas delgadas con láser pulsado, es una técnica útil para la obtención de películas delgadas con diversos materiales. En principio la técnica se dio gracias al desarrollo en la investigación de los láseres, principalmente el desarrollo del láser pulsado y a los experimentos posteriores relacionados con la interacción de la radiación láser con la materia. Si bien el objetivo entonces solo era la búsqueda de una aplicación misma de los láseres pulsados, con el tiempo, el desarrollo se orientó a formar una técnica, la cual tuviera una aplicación específica, misma que se dio gracias al interés por la ciencia de los materiales.

### **III.1.1 Esquema Experimental del Sistema PLD.**

El esquema experimental utilizado para el depósito PLD es simple, una representación de esta composición se muestra en la figura 13.

Tenemos entonces, dentro de una cámara de vacío un blanco del material de interés y el sustrato sobre el que se quiere depositar la película; la intervención de la radiación láser pulsado enfocada sobre el blanco, proporcionará la energía para la ablación, esta concentración de energía será capaz de estar por encima del umbral de densidad de energía, el cual dependerá del material que este constituido el blanco, la materia liberada del blanco, será considerable y en forma de plasma se propagará a grandes velocidades y formará la película delgada que estará depositada en un sustrato frente al blanco, la formación de dicha película quedará sujeta al tiempo de depósito.

Esta técnica permite el control de diferentes parámetros, entre ellos, la fluencia del láser, la distancia blanco-sustrato, la presión del gas ambiente, la temperatura del sustrato, entre otros.

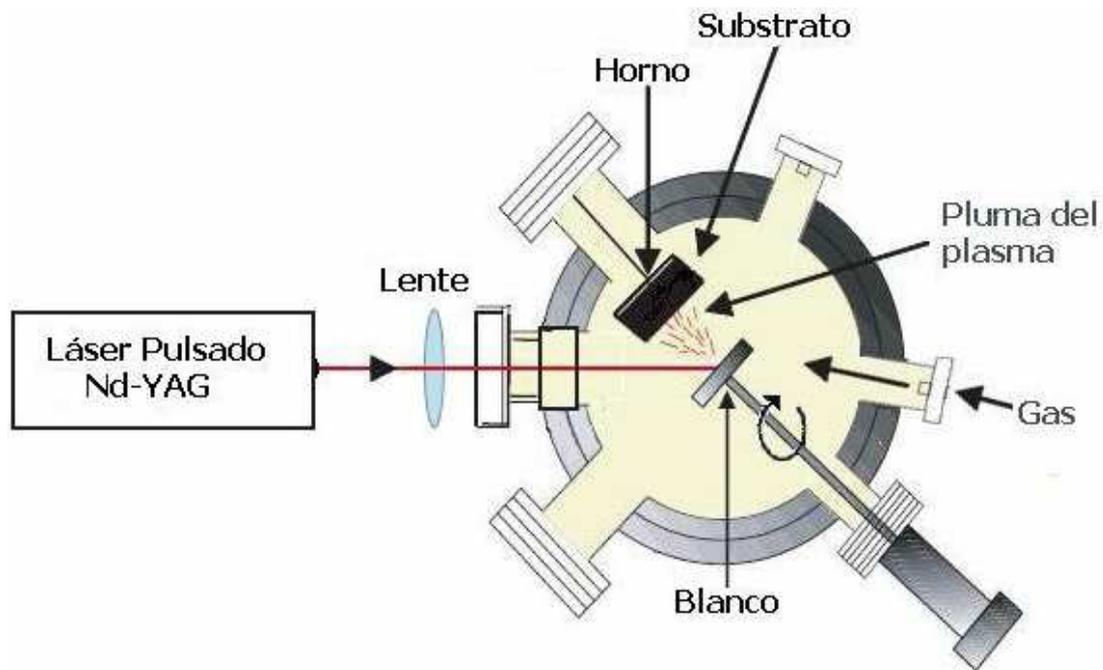


Figura 13. Esquema de Depósito de películas delgadas por PLD.

Se puede decir que el proceso de producción de capas delgadas por PLD sucede en tres etapas:

1. La absorción de luz, la generación de calor y la ablación produce una pluma, esta es direccionada hacia delante del blanco en una trayectoria normal a él. Figura 14.
2. La interacción del material evaporado en su ruta hacia el sustrato.
3. Se crea un fenómeno de condensación y crecimiento de la película en un sustrato.

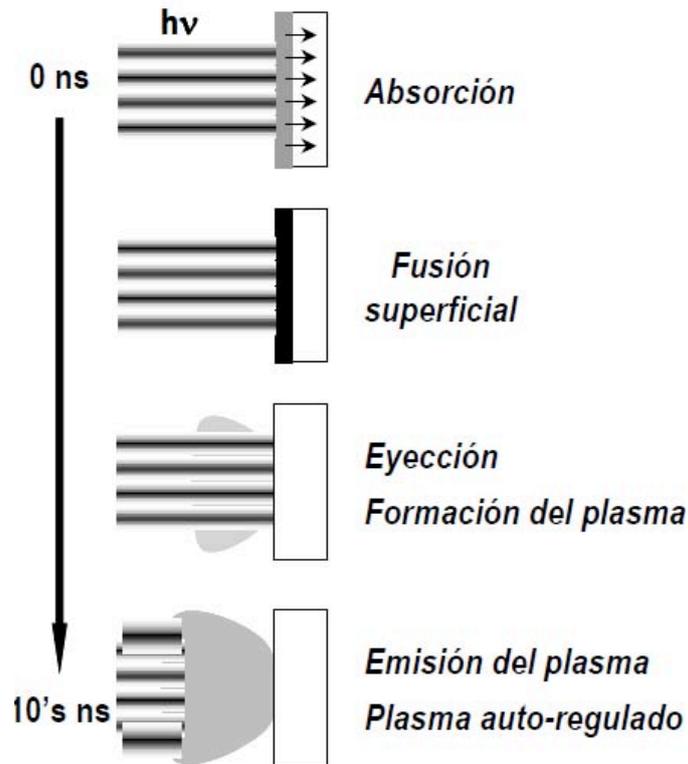


Figura 14. Representación esquemática del proceso de interacción del láser con el blanco.

La técnica de PLD tiene además dos características importantes que se destacan de otras técnicas de síntesis: la elevada energía cinética de las especies producidas en el proceso de ablación y la velocidad de depósito. Al elevar la energía cinética de las especies, aumenta la densidad de las láminas dando como resultado una buena adherencia al sustrato. La velocidad de depósito es un parámetro que se relaciona con la velocidad de transferencia de la energía de las especies en fase gaseosa al sustrato y, por tanto, con su velocidad de “enfriamiento” sobre el sustrato. Cuanto mayor es esta velocidad, mayor es la capacidad de la técnica para producir materiales o fases metaestables de metales, cerámicos o vidrios [36 - 38]. Hay que tomar en cuenta que la duración típica del pulso utilizado en la ablación es de 10-20 ns, y que el depósito se produce algunas decenas de  $\mu s$  después, a una velocidad real de depósito 4 a 5 órdenes de magnitud superior.

### Capítulo III

A pesar de las características positivas que posee la técnica PLD, también posee algunas desventajas importantes que limitan su aplicación en la industria. Una de ellas es la alta direccionalidad de las especies que salen del blanco, esto ocasiona que se obtengan películas no homogéneas, lo que también trae consigo problemas en la producción de películas delgadas a grandes formatos, es decir problemas en producir películas con áreas grandes, para su producción industrial, ya que el área de depósito con grosor homogéneo es no mayor de unos pocos  $\text{mm}^2$ .

Además durante la preparación de las muestras se pueden presentar inconvenientes tales como:

**Adherencia a los sustratos.** Se puede presentar una mala adherencia de las películas a los sustratos, esto se le puede atribuir a realizar depósitos a baja temperatura, o también por el enfriamiento brusco del plasma en el momento de depositarse [39].

**Estequiometría.** Existen problemas relacionados con factores como la fluencia del láser, la falta de homogeneidad en la intensidad del pulso en la zona de impacto del mismo que permiten la evaporación no estequiométrica del material, alterando la composición en la superficie del blanco, en este caso la incidencia de pulsos sucesivos modifica sus propiedades termodinámicas, alterando las características del plasma emitido, a su vez la frecuencia de pulsos del láser, no solo se relaciona con la tasa de crecimiento de las películas, si no también con su composición[39].

Otra desventaja, es la formación de las partículas relativamente grandes del material sobre el sustrato fenómeno al que se denomina “*splashing*” o salpicado. Los mecanismos que generan estas partículas son varios y pueden darse más de uno a la vez:

### Capítulo III

- Protuberancias u otras irregularidades en la superficie del blanco se pueden desprender debido a esfuerzos mecánicos causados por gradientes térmicos.
- La rápida expansión de burbujas atrapadas en el blanco debido al aumento de temperatura puede lanzar trocitos de material.
- Salpicaduras líquidas (gotas) pueden ser proyectadas debido a la ebullición explosiva.

Se puede evitar el salpicado, cuando es causado por irregularidades o porosidad del blanco, sinterizando o usando monocristales para hacer ablación o también buscar el valor óptimo de energía láser, suficiente para conseguir una buena evaporación pero no excesivo para evitar la formación de pequeñas gotas [40].

#### **III.2 El Depósito por PLD con dos blancos.**

La técnica de depósito de películas delgadas por la ablación de un material con dos pulsos láser es llamada DBPLD (por sus siglas en inglés *dual-beam pulsed laser deposition*). En DBPLD se tienen dos opciones, utilizar un solo pulso láser y dividirlo en dos para una ablación simultánea, o bien utilizar directamente dos láseres. En cualquiera de los casos cada pulso láser incide en diferentes blancos, colocados de forma paralela entre sí, como se muestra en la figura 3.b. Un retardo variable (en el caso de dos láseres) puede ser usado entre uno y otro láser durante el proceso de ablación.

Una aplicación clave de la técnica DBPLD ha sido el dar una solución al problema del “*splashing*” que tiene PLD.

Otra de las variantes de PLD que involucra la generación de dos plasmas es

### Capítulo III

CBPLD (*cross beam pulsed laser deposition*, por sus siglas en ingles), donde el transporte de gotas fundidas al substrato es confiablemente prevenido a través del filtrado de estas en la intersección de las plumas de ablación.

La ausencia de estas macro inclusiones en las películas permite la implementación de un largo número de métodos de superficies para caracterizar la estructura y propiedades de las películas producidas.

La idea de la separación de las gotas en la dinámica de gases al hacer colisionar las plumas láser fue inicialmente propuesto por Gapanov [41]. En esta técnica dos plumas de ablación láser colisionan e interaccionan una con otra, y las especies ligeras (átomos, iones y moléculas) son redirigidas hacia un substrato colocado fuera de los patrones direccionales de ambas plumas. Las macropartículas pesadas, las cuales se creía en esos años que eran provocadas por la condensación, no se deflectan de su trayectoria inicial y no pueden por tanto alcanzar al substrato. La experiencia ha mostrado, sin embargo, que las macropartículas son eyectadas de la superficie del blanco ablacionado.

La técnica se aplicó una década después para el depósito de cerámicas superconductoras de alta temperatura en una atmosfera de oxígeno de 75 mTorr a 150 mTorr. Adicionalmente al esquema de Gapanov se introdujo un diafragma que protegía al substrato de la exposición directa de las plumas de ablación primarias.

Esta técnica puede ser considerada como una variación de la técnica PLD convencional, donde dos blancos están colocados tan cercanamente entre sí que las plumas de ablación emergentes pueden interactuar entre sí, dependiendo de la sincronización entre los pulsos láser. La sincronización entre láseres permite una interacción entre las plumas del plasma, de forma que estas no se propaguen de manera totalmente independiente.

### Capítulo III

Si ambos láseres se sincronizan de forma tal que la salida de sus pulsos láser sea simultánea, las plumas del plasma se intersecan entre sí alrededor el eje de simetría del sistema. Si la densidad local del plasma en la región de intersección es suficientemente alta y las componentes del momento horizontal de ambas plumas láser se compensan entre sí, el flujo del plasma resultante puede ser desviado hacia el sustrato.

Las pesadas macropartículas eyectadas desde los blancos o condensadas en las primeras etapas de la evolución del plasma no serán desviadas ya que su velocidad es mucho más pequeña comparada con la velocidad del plasma. Estas partículas entran a la región de intersección posteriormente al núcleo del plasma, cuando la densidad local del plasma y su propia concentración son muy bajas para inducir colisiones y proporcionar suficiente momento de transferencia en la dirección del sustrato.

La condición para el momento horizontal se cumple automáticamente en el caso de que los 2 blancos sean del mismo material y las condiciones de ablación láser en ambos blancos sean las mismas. Sin embargo, los materiales del blanco no tiene que ser necesariamente los mismos. Una opción interesante de CBPLD consiste en la posibilidad de ablacionar dos diferentes materiales, que se pueden mezclar cuando las 2 plumas láser colisionan y depositarse en el sustrato posteriormente.

### **III.3 Desarrollo Experimental**

En la figura 15. se presenta el esquema del arreglo experimental utilizado para el depósito de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>, ZnO:Mn, por medio de la técnica PLD.

### Capítulo III

Se utilizó un láser excímero, emitiendo a 248 nm con duración de pulso de 30 ns, para hacer ablación sobre el blanco de ZnO.

Para ablacionar el blanco de Mn se utilizó un segundo láser Nd:YAG, emitiendo en su longitud de onda fundamental (1064 nm) con una duración de pulso de 10 ns, tal y como se muestra en la figura. El crecimiento de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> se realizó con la misma configuración manteniendo el láser excímero apagado.

El haz proveniente del láser excímero incide sobre un espejo que redirige su trayectoria hacia una de las ventanas de cuarzo de la cámara de vacío. Durante su trayecto, el haz incide en una lente planoconvexa de 50 cm de distancia focal, enfocando al haz sobre la superficie del blanco de ZnO.

De igual manera el haz láser Nd:YAG sigue una trayectoria, mostrada en la figura, a su paso se encuentran dos espejos que se interponen para dirigirlo hacia otra de las ventanas de la cámara de vacío. Antes de incidir sobre la ventana, el haz atraviesa una lente plano convexa de 50 cm de distancia focal que enfoca al haz láser sobre la superficie del blanco de Mn.

Ambos láseres están conectados al generador de pulsos con retardo variable de manera que el disparo de inicio de ambos puede ser controlado. De este modo los láseres están sincronizados entre sí, es decir los pulsos son simultáneos y además se puede introducir un retardo relativo y fijo entre ambos.

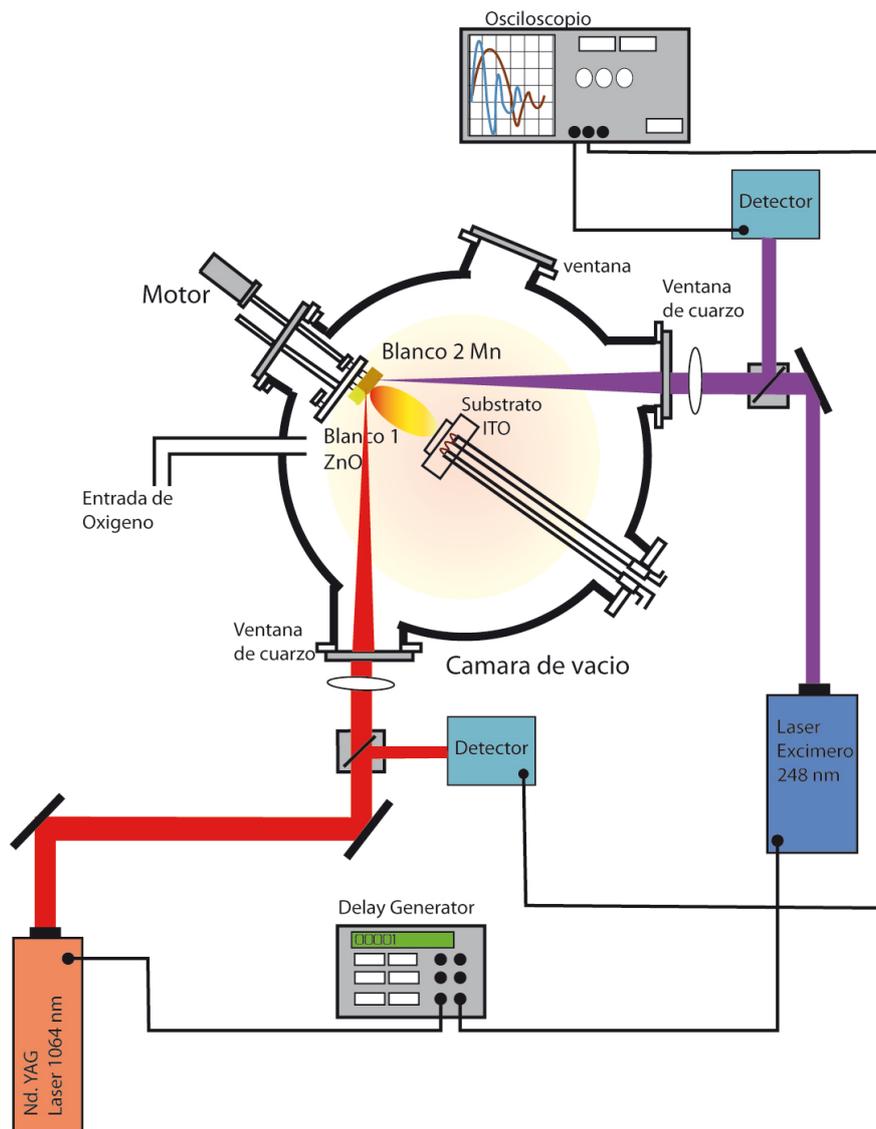


Figura 15. Arreglo experimental del PLD con dos plasmas

### III.4 Obtención de películas delgadas de $\text{BaTiO}_3$ , $\text{ZnO}$ y $\text{ZnO:Mn}$ por PLD.

Para el depósito de películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{ZnO:Mn}$  por el método PLD, existen reportes de distintos valores en los parámetros que afectan a la película depositada, esto debido a que la formación de la películas delgadas por este método dependen de múltiples variables experimentales, tales como:

### Capítulo III

temperatura del sustrato, presión de la cámara de vacío, potencia del láser, longitud de onda del láser, tiempo de depósito, etc.

A continuación se presentan los parámetros escogidos para los depósitos de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>, ZnO:Mn, ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/ITO

Inicialmente se realizó el depósito de BaTiO<sub>3</sub> sobre sustrato de vidrio, variando dos parámetros, la temperatura y el número de pulsos (tiempo de depósito). Se utilizó en el primer arreglo un láser Nd:YAG emitiendo 1064 nm. Las condiciones de depósito de las películas de BaTiO<sub>3</sub> se muestran en la Tabla 3.

De igual forma se realizó el depósito de ZnO sobre vidrio.

La finalidad de realizar los depósitos de BaTiO<sub>3</sub> y ZnO por separado y no en la secuencia de la estructura electroluminiscente MISIM, es para realizar la caracterización fotoacústica de los materiales por separado para obtener así su comportamiento sin la interacción de los otros materiales, los cuales pudieran afectar a la composición final del dispositivo TFEL.

El análisis y caracterización de RX, composición, espesor, del ZnO sólo y ZnO:Mn se pueden ver en la tesis previa a este trabajo [43], en él se muestra el resultado de los análisis de rayos X realizados a películas de ZnO y ZnO:Mn, depositadas sobre sustratos de vidrio, y que confirmaron que éstas poseen una estructura cristalina correspondiente al ZnO. De las tres estructuras posibles para el ZnO, las películas formaron una estructura tipo wurtzita (la más estable).

Se encontró además que tal concentración varía al modificar alguna de estas 3 variables de depósito: la energía del láser Nd:YAG, el retardo entre láseres y la presión del gas O<sub>2</sub>.

### Capítulo III

Así este trabajo tomó como referencia las variables para la obtención de películas delgadas de ZnO:Mn, ya que la relevancia que estas condiciones tienen para este trabajo consiste en que al variar su valor creemos que es posible variar para el caso de ZnO:Mn la distribución y concentración del elemento dopante.

BaTiO <sub>3</sub> / vidrio	Láser	Presión (O <sub>2</sub> )	Temperatura
Primer depósito	Excímero 50 [mJ] 10hz	100m Torr	400 °C
Segundo depósito	Excímero 50 [mJ] 20hz	100 mTorr	400°C
Tercer depósito	Excímero 50 [mJ] 10hz	100 mTorr	100°C

Tabla 3 Parámetros utilizados para la obtención de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>.

Finalmente se depositó una primera serie del dispositivo electroluminiscente a base de BaTiO<sub>3</sub>/ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/ITO. Para el depósito de ZnO:Mn se utilizó el sistema de PLD con dos blancos y dos haz láser uno correspondiente al láser Nd:YAG emitiendo a 1064 nm y un segundo láser de tipo Excímero emitiendo a 248 nm .

### Capítulo III

En la tabla se muestra los parámetros utilizados para el depósito.

Material	Sustrato	láser	Tiempo de Deposito	Tiempo de Deposito	Presión (O <sub>2</sub> )
BaTiO <sub>3</sub>	ITO	Excímero 248 nm	18 min	18 min	10 mTorr
ZnO:Mn	BaTiO <sub>3</sub> /ITO	Nd: YAG / Excímero 1064 nm/ 248 nm	10 min	10 min	10 mTorr
BaTiO <sub>3</sub>	ZnO:Mn/BaTiO <sub>3</sub> / ITO	Excímero 248 nm	18 min	18 min	10 mTorr

Tabla 4 Parámetros utilizados para el depósito de películas delgadas a base de BaTiO<sub>3</sub>/ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/ITO.

Todas las películas delgadas obtenidas por PLD posteriormente como ya se mencionó se analizarán con la técnica fotoacústica, en el capítulo siguiente de este trabajo se presenta el resultado del análisis de dichas películas.

## **CAPITULO IV**

---

### **Caracterización de Películas Delgadas de ZnO: Mn, y BaTiO<sub>3</sub> Mediante la Técnica Fotoacústica**

En este capítulo se abordará el desarrollo de la caracterización de películas delgadas de ZnO:Mn, y BaTiO<sub>3</sub>, mediante la técnica fotoacústica, la cual es una técnica que nos brinda información respecto a las fases del material depositado, esta información es importante para la formación de nuestro dispositivo ACTFEL, ya que asegurando que nuestro depósito de película delgada de material mantiene su estructura, para el ZnO semiconductora, y para el BaTiO<sub>3</sub> dieléctrica, podemos entonces fijar los parámetros utilizados en su depósito PLD previo.

Se describe el efecto fotoacústico, además del desarrollo del método de medición de la fotoacústica pulsada.

#### **IV.1 La Caracterización Fotoacústica En Películas Delgadas.**

Con la técnica fotoacústica nosotros podemos obtener la información del estado paraeléctrico-ferroeléctrico, de las películas delgadas de ZnO:Mn, y BaTiO<sub>3</sub>, así como la concentración de dopante Mn para el ZnO, como también información del grosor, esta información para nosotros será primordial, para la optimización del depósito PLD, donde, con el control de los parámetros del PLD, temperatura, presión, tiempo de depósito; podremos formar las películas

## Capítulo IV

delgadas que mantengan las propiedades del material y conformen un dispositivo electroluminiscente más eficiente.

De forma que, la técnica fotoacústica para nosotros será más que una herramienta de análisis será una herramienta de control.

### **IV.1.1 Método De Medición De La Fotoacústica Pulsada.**

En la Figura 16 se muestra esquemáticamente, el diseño experimental del método de medición de señales fotoacústicas. Se utilizó como fuente de luz pulsada un láser Nd: YAG de Continuum, modelo Surelite I a una frecuencia de 10 Hz, con ancho del pulso de 5 ns, se utilizó el tercer armónico del láser (355 nm) para el análisis de las películas de BaTiO<sub>3</sub> y el segundo armónico (532 nm) para el análisis de las películas de ZnO:Mn.

Como transductor acústico se utilizó un piezoeléctrico PZT con una frecuencia de resonancia de 240 kHz Este transductor fue encapsulado en un conector BNC (según diseño propuesto por Patel y Tam [38]), cuyas dimensiones son de 51 mm. de largo, y la carcasa tiene un diámetro exterior de 9.5 mm. Para mayores detalles sobre la instrumentación empleada, ver la referencia [41].

La variación de la temperatura se realizó mediante un horno Omega y un controlador de Omega Engineering, Inc. mod CN2011K con una resolución de 0.5 °C. El tipo de termopar usado fue K. Los ciclos de programación dependieron del material empleado y del rango de temperatura en que se tenía que medir, normalmente se iniciaba a temperatura ambiente y se subía en una rampa rápida hasta cerca de la zona de interés. En esta zona se programaba una rampa lenta con la intención de lograr el equilibrio térmico el tiempo necesario para realizar las mediciones. En la descripción de cada material se mencionará su velocidad de calentamiento y su ciclo de control general.

## Capítulo IV

Las señales fueron registradas en un osciloscopio Tektronix TDS 524 que permitió almacenar las señales fotoacústicas directamente en memoria. La muestra contenida dentro del horno se unió al detector PZT mediante una varilla para evitar el calentamiento del sensor. El tipo de varilla utilizada dependió de la temperatura máxima de medición; se utilizó vidrio cuando la temperatura fue inferior a los 500 °C .

Para acoplar la varilla de vidrio o cuarzo al espécimen, se pegó el espécimen con algún pegamento que no variara en el intervalo de temperatura de medición. Para temperaturas menores a los 200 °C se utilizó un pegamento basado en cianoacrilato (kola-loca).

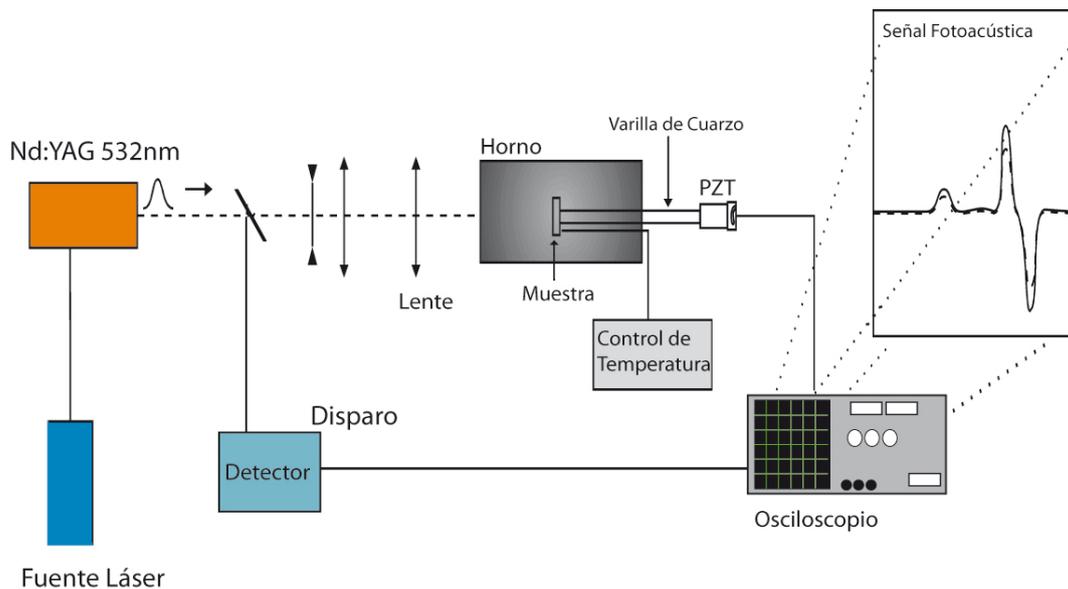


Figura 16 . Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas.

Las señales fotoacústicas se miden como curvas de voltaje vs. tiempo. En la Figura 17, se muestra una curva típica de las señales fotoacústicas para una

cerámica. El primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal. La onda acústica transversal que arribó solo unos cuantos microsegundos después, se encuentra enmascarada por la onda longitudinal y por los picos subsecuentes que se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y del PZT.

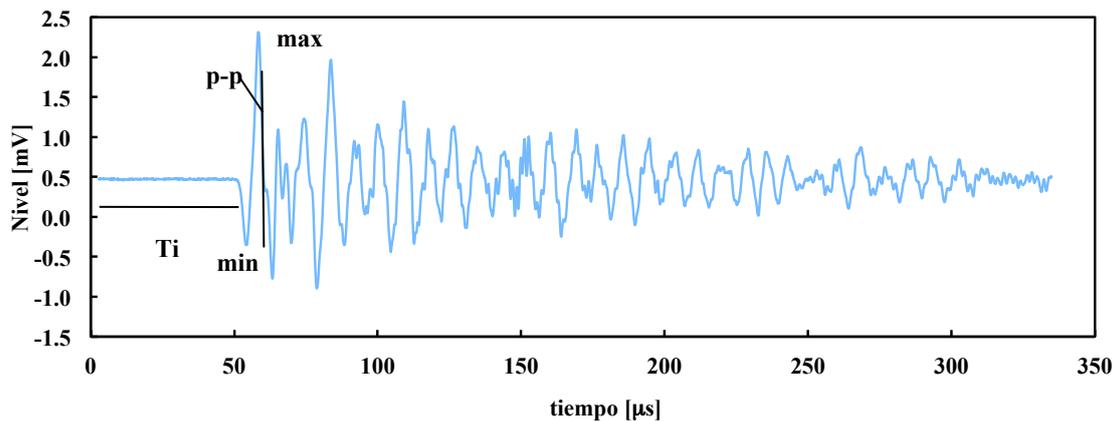


Figura 17. Señal Fotoacústica. Ti= tiempo de arribo, p-p= pico a pico, Max= 1er. pico, Min= 1er mínimo.

### IV. 1.2 Caracterización de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>.

Se realizó la caracterización fotoacústica de la película delgada de BaTiO<sub>3</sub> depositada sobre un sustrato de vidrio, se buscó como primer lugar encontrar su temperatura de Curie o transición de fase (transición ferroeléctrica) que, con trabajos antes realizados en el laboratorio del CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) esta transición se encuentra o se presenta aproximadamente a los 110 °C.

Los parámetros para realizar fotoacústica pulsada fueron:

Para el análisis fotoacústico medido hasta 140 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °/min obteniendo una curva cada 5 grados, para las películas delgadas de BaTiO<sub>2</sub> depositadas a 100 y 400 °C, con una presión de

## Capítulo IV

oxígeno de 100 mTor, tiempo de depósito de 30 min.

Sabemos que la técnica fotoacústica, al ser muy sensible, es capaz de proporcionarnos información sobre los cambios físicos y de composición, que sucede a través del tratamiento térmico al que es sometido el material, en el caso del análisis de la película de BaTiO<sub>3</sub> que fue depositada a 100°C, la gráfica de correlación nos muestra un comportamiento con constantes cambios, esto significa que durante su depósito el sustrato el BaTiO<sub>3</sub> sufrió cambios en su estructura, recordemos que la estructura mas equilibrada del BaTiO<sub>3</sub> es de tipo wurzita, también consideramos la posibilidad de que contenga algunos átomos de oxígeno ya que el depósito se dio en una atmósfera controlada de oxígeno, entonces vemos presentes estas pequeñas transiciones o reajustes estructurales del material, también observamos una transición evidente que se presenta a los 90°C, esta transición corresponde a su transición de fase, es evidente que esta transición no se presentó a los 110°C como se esperaba, lo que demuestra que la fase estructural aun no está bien lograda. En un segundo análisis a una película de BaTiO<sub>3</sub> depositada a 400°C, observamos un comportamiento sin pocas transiciones y con una transición de fase a los 110°C, aunque es claro un pico de baja temperatura, probablemente de otra fase estructural no deseada, pero lo importante es que la estructura wurzita está presente en este depósito a 400 °C.

## Capítulo IV

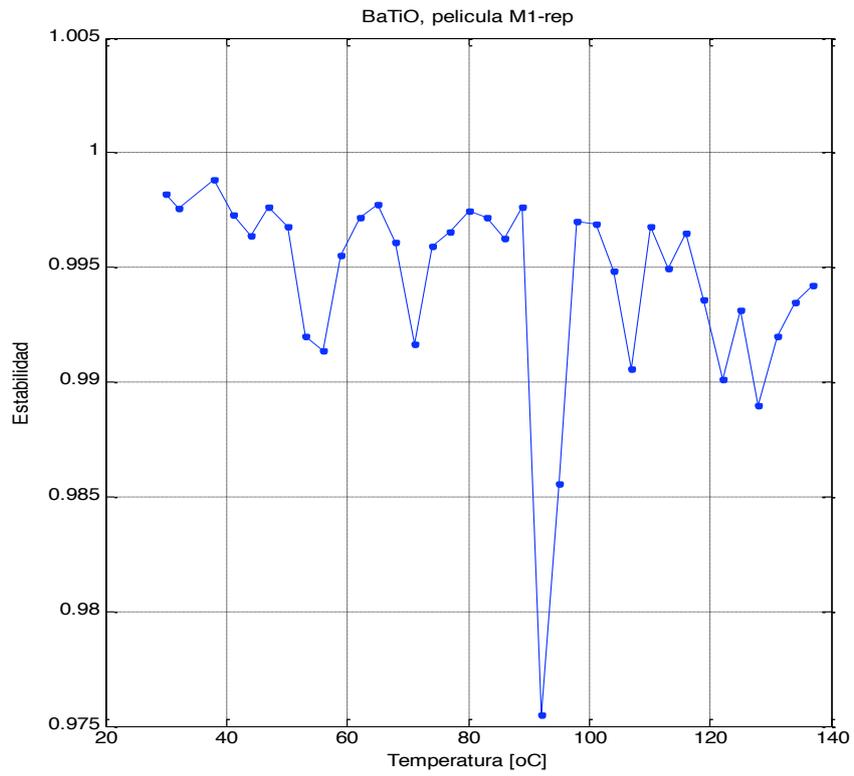


Figura 18. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de BaTiO<sub>3</sub> que fue depositada por PLD a 100°C

## Capítulo IV

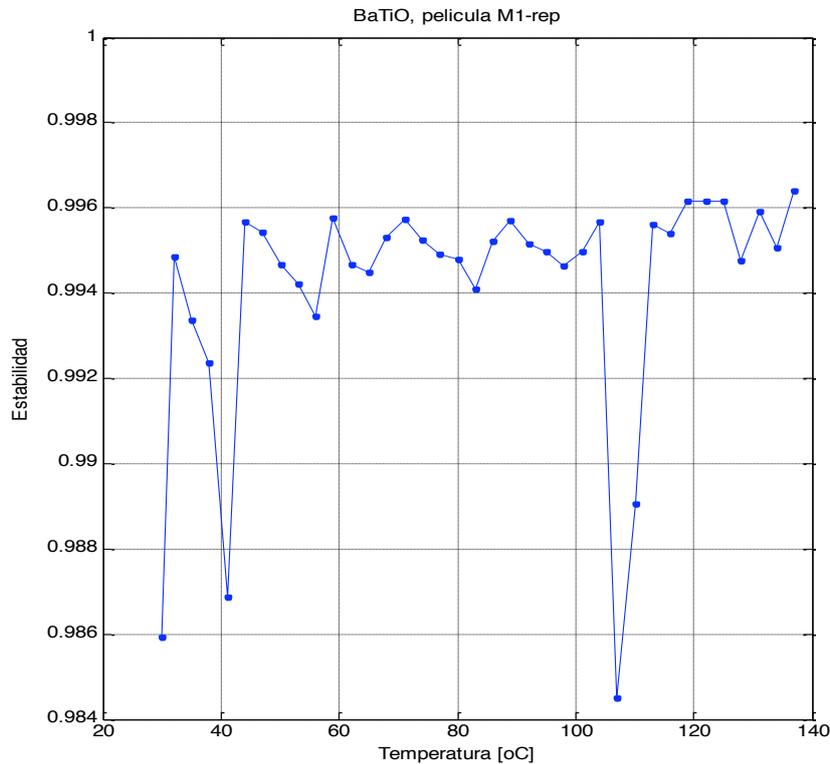


Figura 19. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de BaTiO<sub>3</sub> que fue depositada por PLD a 400°C

Podemos decir que el depositar la película delgada de BaTiO<sub>3</sub> a una temperatura mayor obtenemos una estructura con una transición cerca a 110 °C lo cual corresponde a la estructura adecuada de BaTiO<sub>3</sub> [44 ], de igual manera se debe de tomar en cuenta que el dispositivo electroluminiscente tiene una estructura de multicapa y que todas las películas delgadas serán depositadas por PLD, por consecuencia las primeras películas irán sufriendo tratamientos térmicos de las subsecuentes, lo cual como con el BaTiO<sub>3</sub> las estructuras de los materiales depositados se verán afectados; Aquí de la importancia de nuestro análisis fotoacústico, y la detección de estos comportamientos. Por lo mismo se aplicaron tratamientos térmicos de 400 °C a las muestras antes presentadas, que es la temperatura a la que se expondrán en el dispositivo y se demostró que la fase ferroeléctrica aparece después del tratamiento en ambas películas

## Capítulo IV

depositadas por PLD ( a 100 y a 400 °C).

Estos análisis demostraron que depositando el BaTiO<sub>3</sub> a 400 °C, no cambiaría cuando depositáramos el material activo, también a esta temperatura. Pero no conocíamos el efecto del sustrato con el electrodo transparente (ITO) ya depositado, así, a continuación se muestra, el análisis fotoacústico de la película de ITO, solo y del análisis fotoacústico del ITO/BaTiO<sub>3</sub> el análisis de la película de BaTiO<sub>3</sub> depositada sobre el electrodo ITO comercial, depositado sobre vidrio.

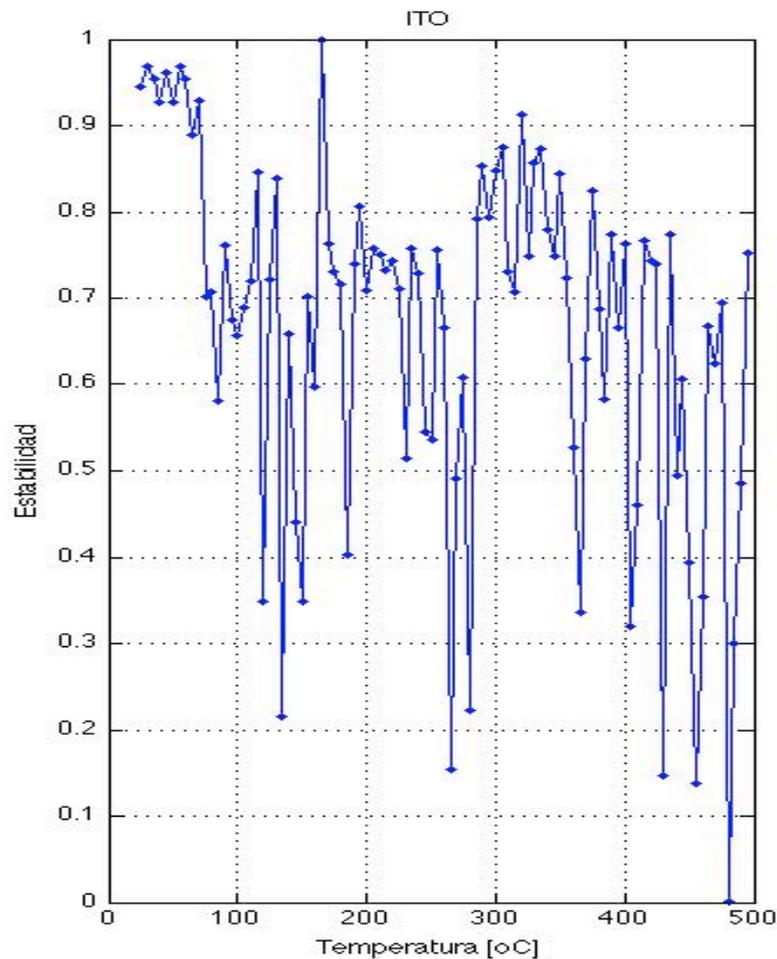


Figura 20. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de ITO/ vidrio .

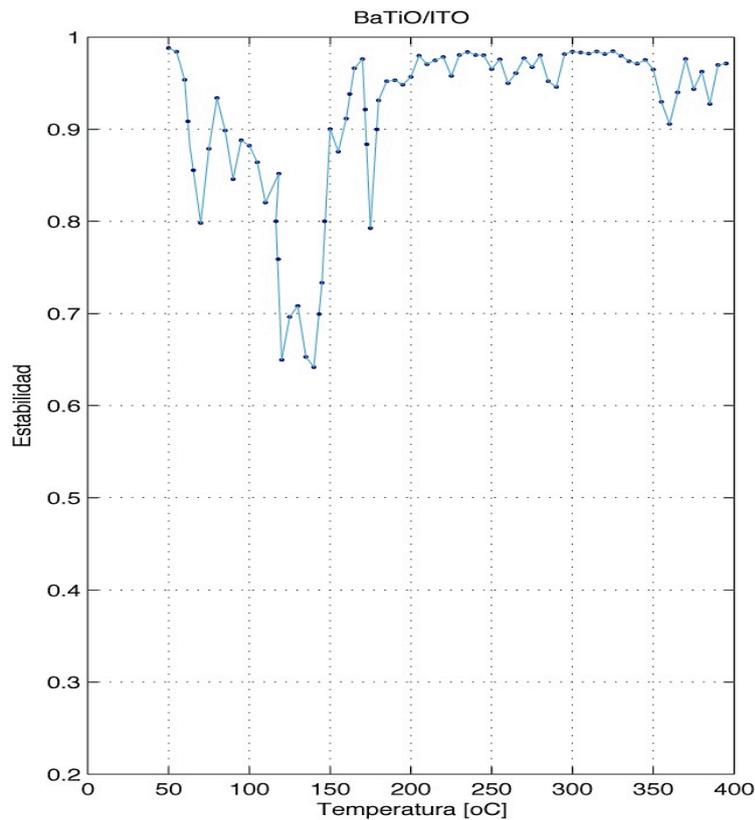


Figura 21. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de BaTiO<sub>3</sub>/ITO, que fue depositada por PLD a 400°C

En este análisis de correlación de la caracterización fotoacústica se observa una variación con respecto al análisis obtenido del BaTiO<sub>3</sub> solo, esto debido a la interacción con el ITO y que si bien estas transiciones son resultado de un reacomodo de la estructura de los elementos, observamos también un ensanchamiento del pico de transición del BaTiO<sub>3</sub>, lo que demuestra que el ITO si afecta la estructura del BaTiO<sub>3</sub>, al ser depositado subsecuenteemente, tomamos en cuenta que el ITO tiene una transición mayor a los tratamientos que se ha sometido durante el depósito y caracterización fotoacústica, por lo cual en el análisis fotoacústico no observamos la transición de fase producida por el ITO, esto permite que el ITO no modifique su estructura durante todos los depósitos.

### IV. 1.3 Caracterización de películas delgadas de ZnO:Mn

A continuación observamos el análisis de correlación de la señal fotoacústica obtenida de la película delgada de ZnO:Mn sobre vidrio de forma individual y el análisis de correlación de la señal fotoacústica obtenida de parte de las películas delgadas ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/ITO

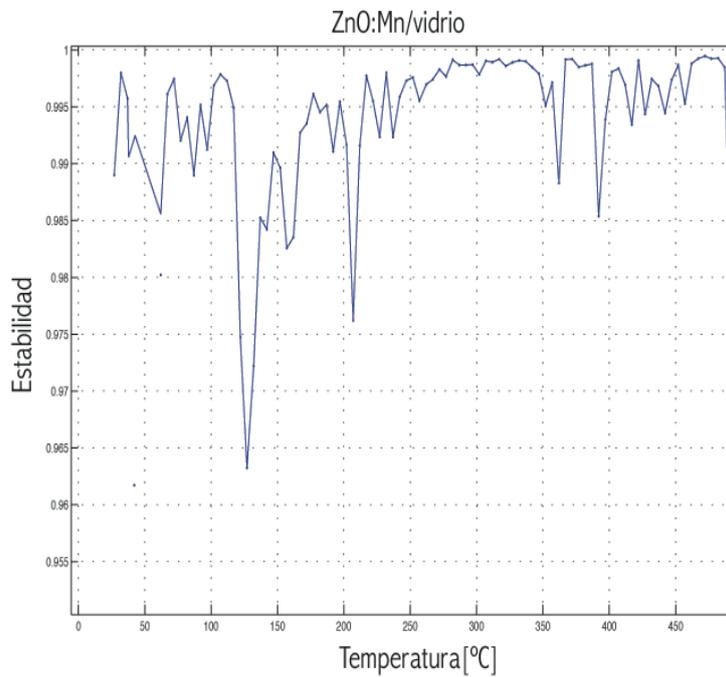


Figura 22. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de ZnO:Mn/vidrio

## Capítulo IV

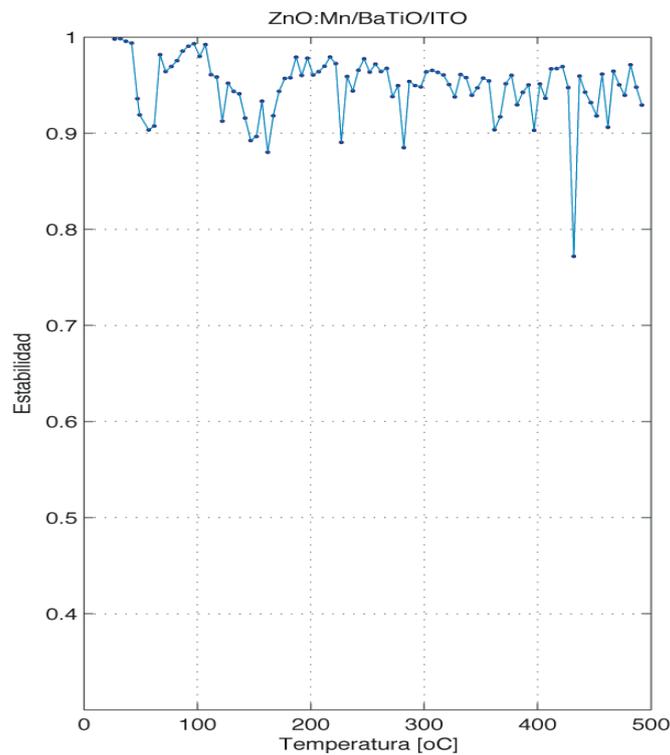


Figura 23 Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/ITO.

En estas mediciones, la técnica fotoacústica nos muestra su versatilidad, mostrándonos, cuando conocemos bien el material a depositar, si se encuentran en la fase correcta o no. Además nos muestra el comportamiento de la película cuando es sometido a tratamientos térmicos y si estos son convenientes a la hora de depositar la siguiente capa en el dispositivo. Finalmente nos muestra como se van afectando las capas superiores por las inferiores, y en conjunto, comparado esta con, como sería si alguna de las capas estuviera sola.

# CAPITULO V

---

## **Fabricación De Un Dispositivo Electroluminiscente.**

En este capítulo, se describe la formación del dispositivo electroluminiscente de película delgada, explicando la secuencia de depósito PLD de cada una de las películas que conforman dicha estructura, así como la utilización de mascarillas metálicas para obtener diferentes áreas de depósito de película y por último se establecen ciertas condiciones para la formación de la estructura.

Se propone además un sistema de excitación, el cual por falta de experiencia en este proceso, el poder determinar de forma óptima las características de operación del efecto de electroluminiscencia no fueron las esperadas.

La fabricación del dispositivo electroluminiscente de película a base de ITO/BaTiO<sub>3</sub>/ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/ fue depositado por PLD añadiendo por último pintura de plata como electrodo. En la figura 24 se ilustra el dispositivo propuesto, la configuración es de tipo MISIM, el cual nos proporciona mayor facilidad entre los cambios de los electrodos y la capa aislante, ya que al ser una forma secuencial de depósito podemos estudiar las propiedades paso a paso de cada capa.

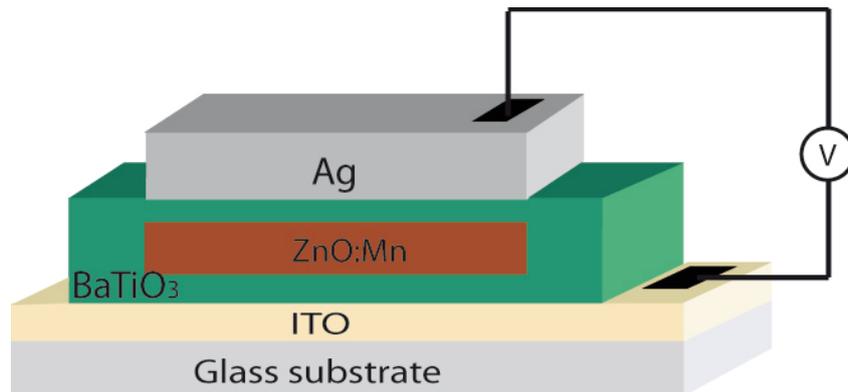


Figura 24. Esquema de un dispositivo electroluminiscente de película delgada a base de ITO/BaTiO<sub>3</sub>/ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/Ag

Los requisitos principales para la elección de los sustratos para el dispositivo ACTFEL estándar, son: el bajo costo y fácil disponibilidad, alto coeficiente de transmisión, un coeficiente de expansión térmica que sea próxima a la de las películas depositadas y bajo contenido de metal alcalino (difusión de los iones metálicos del vidrio en la capa activa resulta en un rendimiento deteriorado). El material de sustrato más común es Corning 7059 de sosa-cal-silicato de vidrio. Este es libre de álcali, el vidrio de borosilicato de bario es utilizado a menudo como sustrato para pantallas LCD[46]. Tiene una temperatura de reblandecimiento de  $\sim 598$  °C y los paneles grandes pueden sufrir rápidas recocidos térmicos (RTA's) de hasta 650 °C sin daños significativos o deformación[47]. Este Vidrio es utilizado porque presenta una barrera de difusión a los metales alcalinos. En la Figura 25. Se muestra el espectro de transmisión de este vidrio.

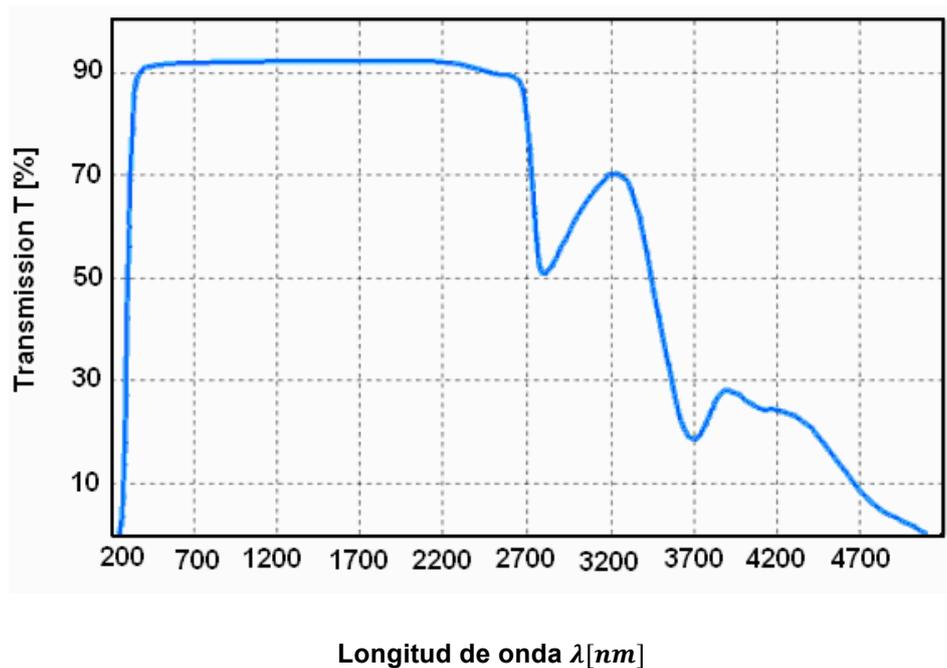


Figura 25. Espectro de transmisión del Vidrio Corning 7059

Para temperaturas mayores, se puede optar por la utilización de cerámica de vidrio, que cumplen los requisitos de sustrato, pero estos materiales son costosos y no son económicamente viables para aplicaciones comerciales. Una alternativa más barata para estos sustratos caros es el silicio, que es fácilmente disponible y puede ser utilizado ampliamente para dispositivos ACTFEL visibles en el formato de la estructura invertida, o para dispositivos ACTFEL emisores de luz infrarroja, en el formato de estructura estándar. Estos sustratos pueden resistir las altas temperaturas de los tratamientos térmicos de recocido post-deposición.

Para los dispositivos de estructura invertida, los requisitos son una superficie lisa y la capacidad de cumplir las consideraciones térmicas para el procesamiento de las capas posteriores. Para la estructura invertida Figura 26, el sustrato actúa como parte del dispositivo que comprende el aislador inferior, y las propiedades eléctricas deben ser consideradas.

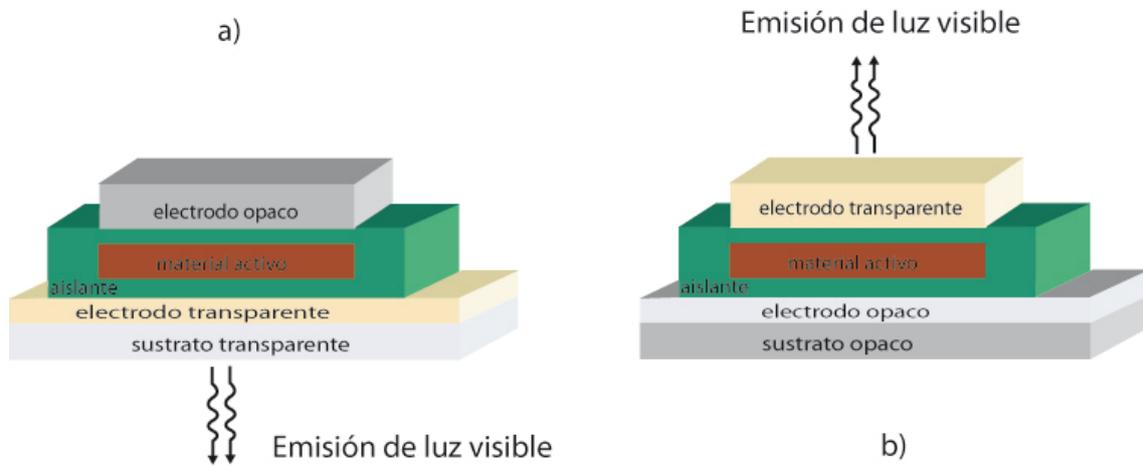


Figura 26. a) Estructura ACTFEL estándar. B) Estructura ACTFEL invertida

La elección de los electrodos, se dio en principio por la necesidad y requisito de que fueran conductores, y transparentes, de esta manera se asegura una transmitancia óptica en el rango del visible, logrando además que se reduzca el coeficiente de absorción, otra característica es la de la resistencia a los tratamientos térmicos a los que serán sometidas las capas subsecuentes en el momento del depósito.

Podemos encontrar que para estas características el ITO (*Indium Tin Oxide*) es un material idóneo para nuestra aplicación, el cual por su alta concentración de donadores poco profundos localizados a niveles de energía por debajo de la banda de conducción, pueden ser activados térmicamente a temperatura ambiente.

Este electrodo será el que contendrá las capas subsecuentes de la estructura, por otra parte la etapa final de construcción del dispositivo requerirá depositar un electrodo superior, para este electrodo se requiere que sea de baja resistividad. Existen varios electrodos que cumplen con dicho requerimientos y que son elegidos para esta aplicación; entre los electrodos utilizados que

## Capítulo V

satisfacen estos requerimientos, se tienen películas delgadas de plata (Ag) y de aluminio (Al), en este trabajo se optó por utilizar plata.

### **V.I Secuencia de Fabricación del dispositivo.**

La secuencia de fabricación del dispositivo electroluminiscente inicia con la utilización de un sustrato de vidrio cubierto por ITO de 100 nm de espesor, sobre el cual se deposita una película de BaTiO<sub>3</sub> a partir de un blanco de BaTiO<sub>3</sub> por la técnica de PLD, usando los parámetros que se dan en la tabla capítulo 3 (depósito de películas delgadas), el tiempo de depósito fue de 18 minutos alcanzando un espesor de 520 nm.

Sucesivamente se deposita la capa activa de ZnO:Mn; propuesta en el capítulo 3: en esta capa se utilizó la técnica PLD con la utilización de dos plasmas para lograr el ZnO dopado con Mn, se obtuvo una película de 400 nm de espesor.

Una vez depositado el ZnO:Mn se depositó una segunda película de BaTiO<sub>3</sub>, el depósito de esta película no tuvo variaciones en los parámetros de depósito con respecto a la primera película de BaTiO<sub>3</sub>.

A continuación se ilustra de manera gráfica las etapas de depósito,

Para obtener las películas con diferentes áreas, se utilizaron dos mascarillas metálicas de acero inoxidable. La primera mascarilla tiene cuatro ventanas de 6mm<sup>2</sup> y la segunda mascarilla tiene cuatro ventanas con área de 2mm<sup>2</sup>. En la Figura 27, se muestra el aspecto geométrico, y en la figura 28 se representa la secuencia de colocación de las mascarillas para la fabricación del dispositivo electroluminiscente tipo MISIM. Así pues tenemos que: en 1) se procede a depositar la película de BaTiO, en 2) se deposita por PLD la película de ZnO:Mn, mientras en 3) se depositó la segunda capa de BaTiO y finalmente en

4) se depositó los electrodos de plata (Ag)

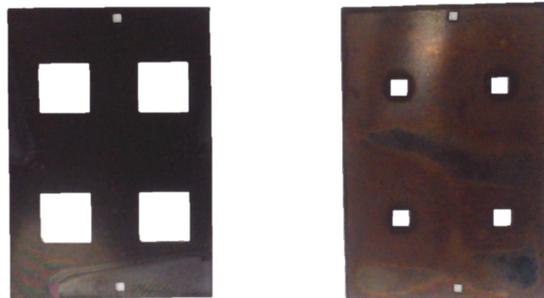


Figura 27. Mascarillas metálicas utilizadas para formar las películas delgadas con diferentes áreas, la mascarilla de la lado izquierdo fue utilizada para depositar la película de  $\text{BaTiO}_3$ , la mascarilla del lado derecho para depositar la película de  $\text{ZnO:Mn}$ .

Así entonces se realizó la secuencia de formación del dispositivo electroluminiscente, donde se fabricaron dos series de cuatro dispositivos electroluminiscentes, en la primera serie se desarrollo el depósito dejando pasos intermedios en cada uno de los depósitos, es decir, se depositó sobre ITO la capa correspondiente al  $\text{BaTiO}_3$  en esta todos los dispositivos fueron depositados por igual en la siguiente etapa que fue el deposito del  $\text{ZnO:Mn}$  sólo en tres de estos dispositivos se depositó el material, posteriormente se realizó el depósito de la segunda capa de  $\text{BaTiO}_3$ , esto fue solo en dos capas, de esta manera se obtuvo una separación de etapas, las cuales tenían la finalidad de que fueran caracterizados por el método de fotoacústica y que a partir de este análisis se obtuviera la información respecto a la estructura del material depositado, estos resultados se mencionaron en el capítulo IV.

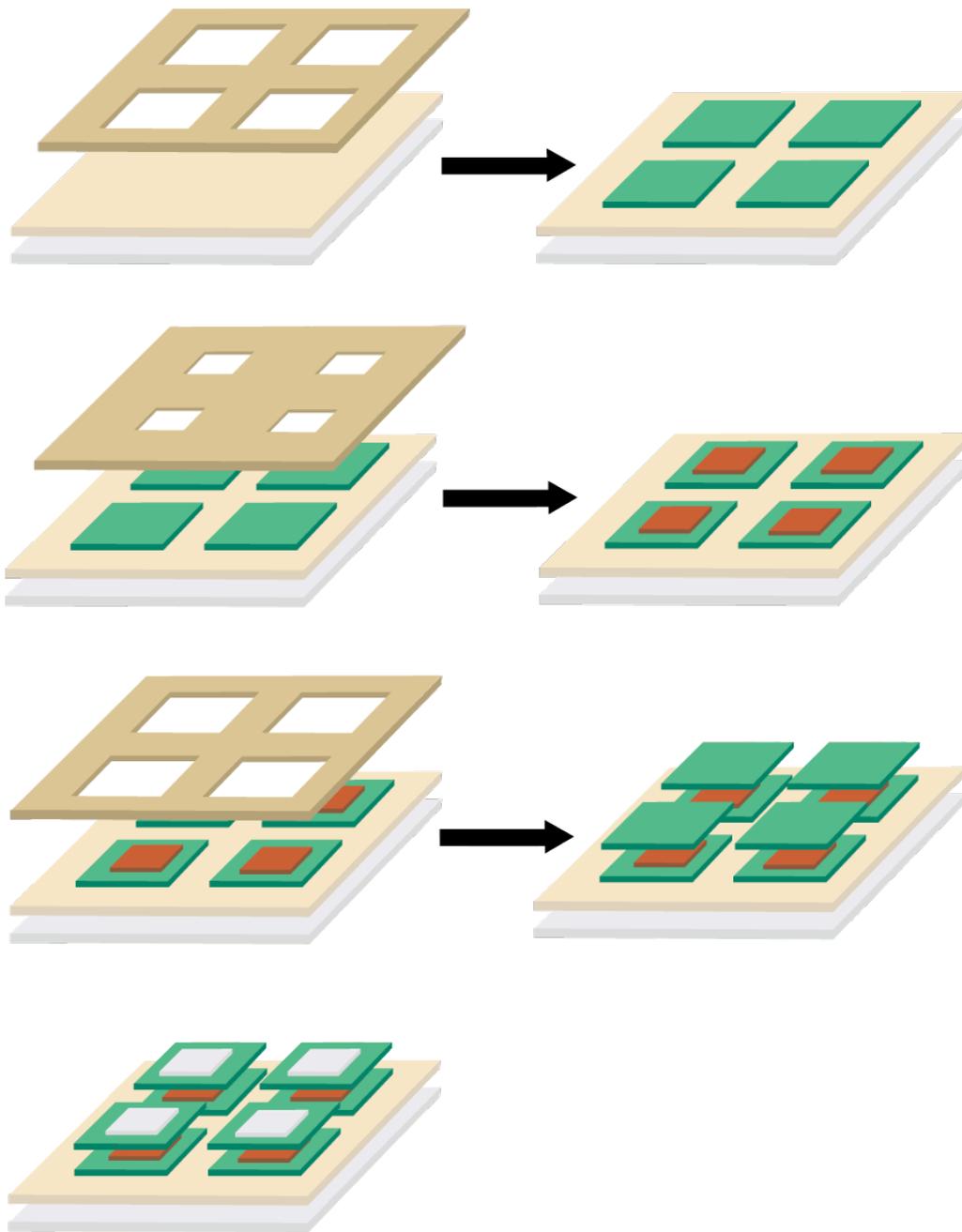


Figura 28. Representación de la secuencia de colocación de mascarillas metálicas en el proceso de fabricación de un dispositivo electroluminiscente.

Finalmente se obtuvo una serie completa con los cuatro dispositivos en un solo sustrato de vidrio, estos fueron depositados con los siguientes parámetros, que

fueron determinados a partir de los resultados de la caracterización fotoacústica.

Una vez obtenido la estructura final de nuestro dispositivo el siguiente paso a desarrollar es la etapa de excitación, para obtener una respuesta óptica, espectro de emisión, así como el tiempo de vida de operación, en general poder caracterizar eléctricamente nuestra estructura. A continuación se describe el proceso de caracterización eléctrica de un dispositivo electroluminiscente.

### **V.2 Caracterización Eléctrica De Un Dispositivo Electroluminiscente.**

Realizar una medición de la salida óptica de un dispositivo ACTFEL, es útil para evaluar su potencial como un producto de visualización, pero no proporciona información adecuada sobre la física de la operación del dispositivo. Una visión más clara en la física de la operación de un dispositivo ACTFEL se obtiene con el uso de varias técnicas de caracterización eléctrica. En esta sección se describe la técnica de caracterización eléctrica de uso común para investigar la física de los dispositivos ACTFEL.

Para la caracterización eléctrica de dispositivos ACTFEL, la forma de onda utilizada es la forma de onda bipolar trapezoidal; La forma de onda trapezoidal bipolar, en comparación con otras formas de onda de CA, tiene la ventaja de aumentar la separación de las diferentes regiones de operación del dispositivo ACTFEL. Consiste en porciones de tiempo, durante el cual la tensión aplicada es constante o variable linealmente, cosa que hace que sea fácil para determinar la capacitancia del dispositivo dinámico, este comportamiento se muestra en la Fig.29.

## Capítulo V

Con el fin de coincidir los puntos en un gráfico de datos con puntos en la forma de onda de conducción, utilizamos un sistema de etiquetado A-L, representado en la Figura 29. de los puntos C -I se identifica el voltaje de la forma de onda en la que el dispositivo comienza la conducción de carga, o la tensión de encendido.

Las mediciones de caracterización se toman generalmente después que el dispositivo ACTFEL ha establecido un estado de equilibrio con la forma de onda de voltaje aplicado. Dependiendo del tipo de dispositivo ACTFEL evaluado, es el número de pulsos de voltaje aplicados para establecer el estado de equilibrio que varía de varios a varios cientos de períodos de la forma de onda de voltaje aplicado.

Como la estructura del dispositivo indica que los dispositivos ACTFEL están acoplados capacitivamente. Puesto que solo el desplazamiento de la corriente puede fluir a través de las capas aislantes, la señal de accionamiento debe ser una forma de onda de polaridad alterna.

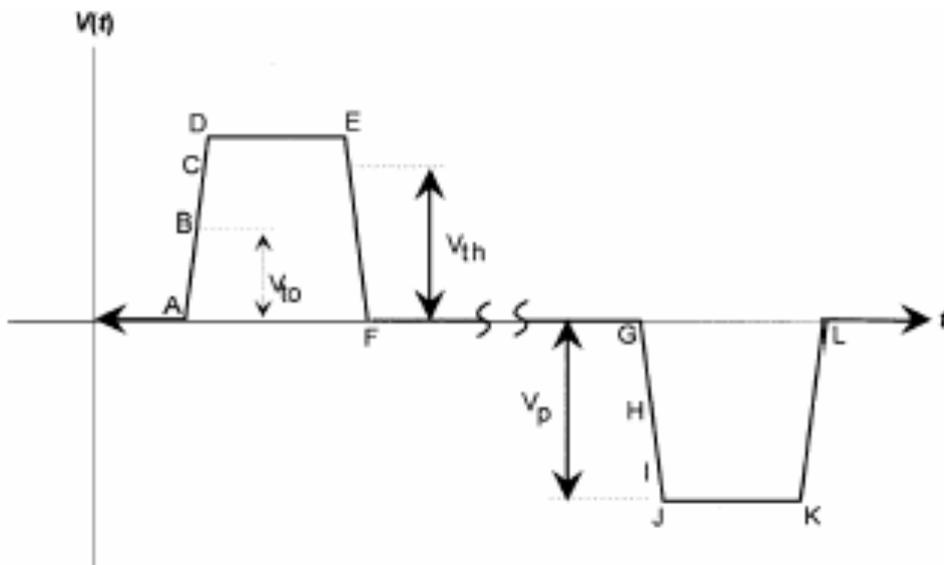


Figura 29. Forma de onda bipolar trapezoidal para la activación de un sistema ACTFEL, los puntos A-L muestra la conducción de la onda

## Capítulo V

Podemos puntualizar la dinámica de carga en un dispositivo ACTFEL de la siguiente manera.

1. Iniciamos con el sistema en equilibrio.
2. Al aplicar un voltaje negativo, la carga en la interfaz ITO/BaTiO<sub>3</sub> es inyectada en la capa activa y acelerada por el campo eléctrico presente en la capa activa; en este caso la emisión es pobre dada la baja densidad de portadores. Simultáneamente, en la otra interfaz se acumula una gran cantidad de electrones a causa de la polarización del BaTiO<sub>3</sub> que los atrae por una interacción coulombiana.
3. Después de excitar algunos centros luminiscentes los electrones son atrapados en la capa activa por trampas electrónicas.
4. En este periodo el voltaje aplicado es cero, así que los electrones vuelven a la interfaz ITO/ZnO:Mn mediante un proceso de relajación.
5. Cuando se aplica un pulso positivo, la interfaz ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub> inyecta una gran cantidad de electrones a la capa activa, que al acelerarse a causa del campo eléctrico, producen una emisión fuerte comparada con la del pulso negativo. Además, la inyección de electrones es mejorada por el efecto de polarización del BaTiO<sub>3</sub> que empuja los electrones por una interacción de repulsión coulombiana.
6. Después de excitar los centros luminiscentes los electrones son atrapados en la capa activa por trampas electrónicas.
7. En este periodo el voltaje aplicado otra vez es cero, de modo que los electrones vuelven a la interfaz ZnO/BaTiO<sub>3</sub> mediante un proceso de relajación.

Esta secuencia se repite en cada periodo de la señal aplicada.

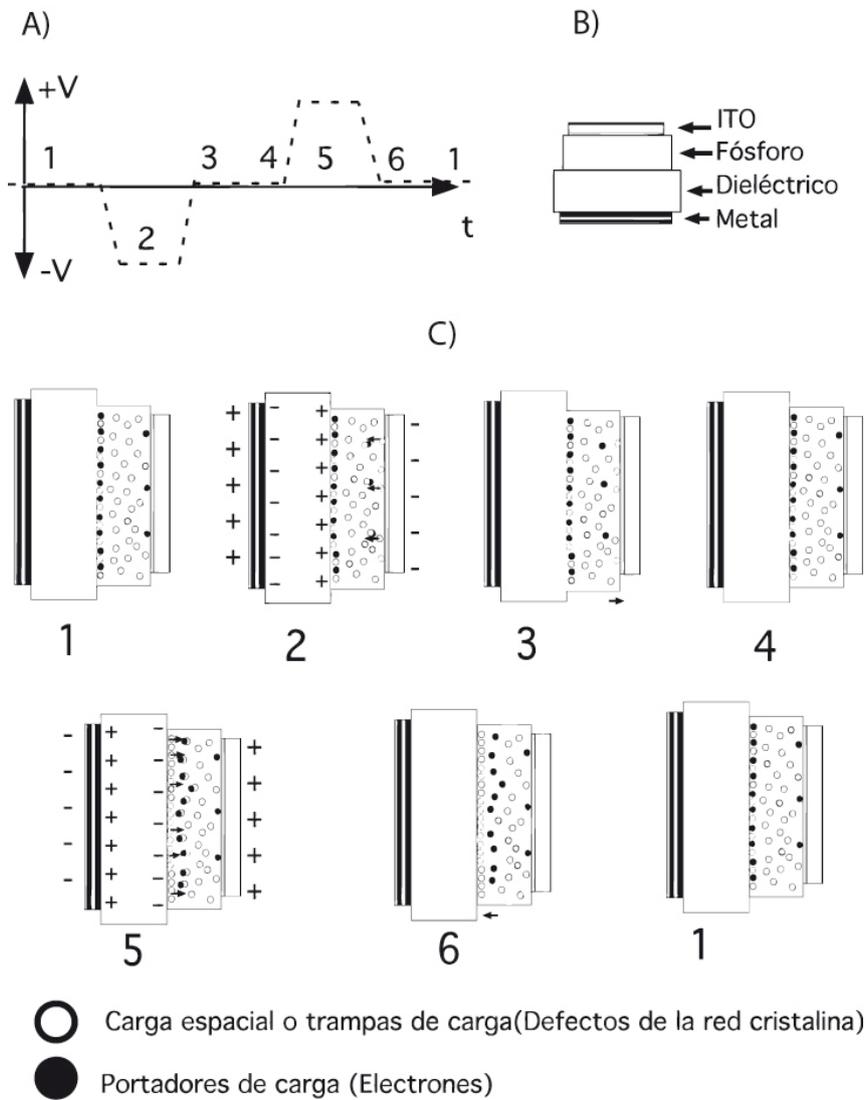


Figura 30. A) Forma de onda aplicada, B) Estructura del dispositivo, C) Secuencia, del movimiento de carga en cada etapa de la forma de onda

### V.3 Caracterización Eléctrica De un Dispositivo Electroluminiscente a base de ITO/BaTiO<sub>3</sub>/ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/Ag.

Para la activación del dispositivo electroluminiscente a base de ITO/BaTiO<sub>3</sub>/ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/Ag, se utilizó un circuito eléctrico el cual proporcionó un voltaje desde 12 v a 20v, con una señal de pulsos positivos de corta duración y con una frecuencia de operación de 10KHz, de esta manera se aseguraba que la emisión de electrones por efecto túnel llegara al interior de la capa activa de ZnO, y consecuentemente se produjera la activación de los centros luminiscentes.

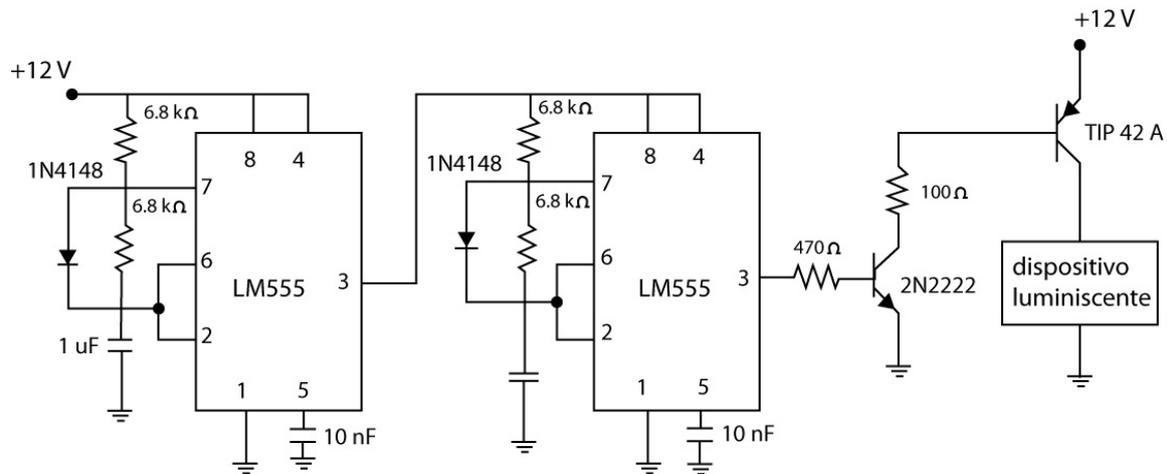


Figura 31. Circuito propuesto para la activación del dispositivo electroluminiscente

A partir del circuito propuesto en la figura 31, se trató de estimar un valor de voltaje y de frecuencia para la obtención de alguna emisión por parte de nuestra estructura electroluminiscente a base de ZnO:Mn, se aplicó la señal cuadrada con amplitud de 12 volts que gradualmente se aumento hasta llegar a un valor de 20 volts, por un intervalo de 2 minutos, en este tiempo no

## Capítulo V

percibimos alguna emisión visible, se dio el incremento de voltaje, ya que cuando la extensión de carga empieza a crecer, la celda electroluminiscente presenta un comportamiento resistivo, debido a que la concentración de portadores libres emitidos comienza a ser mayor que la generación de portadores generados térmicamente, aumentando así el flujo de corriente a través de la celda electroluminiscente [54].

Al llegar a los 20 volts de entrada, observamos un destello el cual no fue lo suficientemente largo para registrarlo, posteriormente se origino un ligero calentamiento de la estructura que finalmente se reflejo en una degradación de nuestra estructura, esto debido a que se pudo haber producido un aumento descontrolado del valor de corriente de operación (comportamiento resistivo), que puede producir fenómenos de ruptura en la capa activa.

Cabe mencionar que la falta de experiencia en el desarrollo del proceso de caracterización eléctrico limito en una parte el avance en la obtención de resultados con respecto a la emisión de una longitud de onda en el espectro visible, ya que la obtención de una emisión de longitud de onda durante un lapso largo de tiempo, nos daría pie a plantear nuevas condiciones, en este caso para la implementación del circuito eléctrico, en el cual se tendrían que considerar aspectos como la magnitud de voltaje de excitación, la frecuencia y los ciclos de operación.

Otro aspecto a considerar es que para obtener todo un perfil del espectro de electroluminiscencia, es necesario contar con el equipo adecuado, es decir un espectrómetro, un tubo fotomultiplicador, y una fuente de voltaje que permita operar a la celda electroluminiscentes por largos periodos de tiempo,

# CAPITULO VI

---

## Conclusiones y Trabajo Futuro

### VI.1 Conclusiones Generales

Se obtuvo un desarrollo preliminar de un dispositivo electroluminiscente depositado por PLD, con una estructura multicapa, a base de ITO/BaTiO<sub>3</sub>/ZnO:Mn/BaTiO<sub>3</sub>/Ag.

La utilización de mascarillas metálicas fue importante durante el depósito, ya que al tener áreas específicas de material activo y material aislante, optimizamos el uso los materiales y tiempos de depósito, así en un solo depósito obtuvimos cuatro estructuras, lo cual fue útil para los análisis de fotoacústica. Ahora bien al controlar las áreas de deposito podemos pensar en la formación de redes de dispositivos que puedan operar independientes o en serie, esto también es pensado para el trabajo futuro.

Por primera vez, se obtuvieron películas delgadas de ZnO:Mn utilizando el sistema PLD con dos haz láser, y dos blancos, este sistema permitió hacer el dopado de manganeso sobre el oxido de zinc *in situ*, con las mismas condiciones de presión y temperatura, de esta manera se tuvo mayor control en la formación de la capa activa apara la implementación del dispositivo electroluminiscente

## Capítulo VI

La caracterización fotoacústica proporcionó información sobre la formación de la estructura de las películas delgadas, de esta manera se determinó para la película de  $\text{BaTiO}_3$  así como para la película de  $\text{ZnO}$  los parámetros de temperatura y tiempo de depósito para obtener una estructura estable, se determinó que para depósitos del  $\text{BaTiO}_3$  a temperaturas mayores a  $400^\circ\text{C}$  se obtiene una estructura tipo wurzita con su transición de fase a  $120^\circ\text{C}$ , además que los subsecuentes depósitos no modificaron estructuralmente al  $\text{BaTiO}_3$ , de igual manera para el ITO, este no modificó la formación de las películas depositadas sobre el, por último, el óxido de zinc dopado con manganeso, mostro en los dos análisis (individual y en multicapa con los otros materiales), ninguna transición la cual modificara la estructura del material, siendo más estable e ideal para la construcción del dispositivo

La caracterización eléctrica así como la obtención de un espectro de luminiscencia para el dispositivo obtenido en nuestro trabajo, no mostro resultados cuantitativos, o cualitativos los cuales fueran posibles discutir o capaces de determinar un comportamiento eléctrico, si bien durante la caracterización se pudo visualizar por un corto lapso de tiempo un espectro luminiscente, no fue lo suficientemente largo para recabar información, cabe mencionar que este fue un desarrollo preliminar en la formación de películas delgadas para dispositivos electroluminiscentes y la operación de un dispositivo electroluminiscente sería un tema al cual dedicaríamos al trabajo futuro.

Existió una degradación en nuestro dispositivo, el cual es un indicativo de que cuando se excitaba el dispositivo, en él circulaba una corriente capaz de generar un transporte de carga, pero muy grande, al grado de degradar la estructura.

Es posible que en la capa activa  $\text{ZnO:Mn}$  se hayan dado condiciones que no

## Capítulo VI

favorezcan al fenómeno de electroluminiscencia, entre ellas:

- Cuando se dopa ZnO con un metal se puede tener un material conductor, como consecuencia se puede llevar al óxido de zinc a su región conductora.
- Es posible que de acuerdo a su porcentaje de material el Mn pudo provocar que el ZnO se encontrara en su fase conductora.
- En un porcentaje alto de Mn durante el depósito se pudo haber provocado la formación MnO y no ZnO, provocando que se perdieran las propiedades de luminiscencia.

Estos aspectos pudieron haber sido determinados con el análisis de las películas delgadas utilizando otras técnicas además de la fotoacústica, que si bien fotoacústica nos brinda información de la presencia de diferentes estructuras y fases, no nos especifica de cuales se tratan.

### **VI.2 Trabajo Futuro**

Para mejorar la construcción y operación de dispositivos electroluminiscentes de película delgada, es necesario realizar y tomar en cuenta ciertas actividades:

Buscar las mejores condiciones de depósito PLD para la película aislante BaTiO<sub>3</sub> y para el elemento activo ZnO (presión, temperatura, tiempo de depósito)

Mejorar las condiciones eléctricas y luminiscentes de la película de ZnO (óxido de zinc) dopando con otros elementos (Mn, Al, In, etc.).

## Capítulo VI

Crear un adecuado sistema de excitación del campo eléctrico, donde se pueda alargar el tiempo de operación del dispositivo, para la caracterización eléctrica y óptica de los dispositivos fabricados.

Realizar la metodología para la fabricación dispositivos electroluminiscentes donde exista la posibilidad de utilizar distintos materiales activos.

El laboratorio de Fotofísica del CCADET ha adquirido varios materiales con el propósito de ser depositados junto con el ZnO, en sustratos adecuados, de esta manera conseguir la composición adecuada para obtener un material electroluminiscente más eficiente y con una distinta emisión de longitud de onda; además de contar con el equipo necesario para realizar los depósitos PLD

## Referencias

---

- [1] Soki T, Hatanaka Y, Look D. *Appl. Phys. Lett.* 2000; **76**: 3257-3258.
- [2] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 8026.
- [3] Chu S, Olmedo M, Yang Z, Kong J, Liu J. *Appl. Phys. Lett.* 2008; **93**: 181106-181108.
- [4] Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, V. Avrutin, S. J. Cho y H. Morkoc, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal of Applied Physics*, 98, pp. 57-62, 2005.
- [5] K.W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics*, New York (1990)
- [6] “CRC Handbook of Chemistry and Physics” 67th edition, CRC Press, Inc. Florida, (1986).
- [7] S. Hyuck Bae, S. Yeol Lee, H. Young Kim, S. Im, “Effects of post-annealing treatment on the light emission properties of ZnO thin films on Si”, *Optical Materials*, 17, 327-330, 2001.
- [8] J.A. Pérez, J.L. Gallego, H. Riascos, et al, “Películas Nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO)”, Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira (2008).
- [9] Landolt Börnstein, “Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology”, volumen 17 *Semiconductors*, Editors: O. Madelung, M. Schulz H. Weiss, Springer-Verlag Berlin Heideñberg, New York 1982.
- [10] Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Jae Wonk Kim, and Sang Yeol Lee, “Annealing effect on the property of ultraviolet and Green emissions of ZnO thin films”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 3, pp. 1246-1250, February, 2004.
- [11] A. Tsukazaki et al., *Nat. Mater.* 4, 42 (2005).
- [12] T. Nobis, E. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Phys. Rev. Lett.* 93, 103903 (2004).

## Referencias

- [13] R. Tena-Zaera “El óxido de zinc: crecimiento cristalino Mediante transporte en fase gaseosa y Caracterización de propiedades físicas” Universitat de valencia. Valencia (2004).
- [14] S. M. Green, A. Piqué, K. S. Harshavardhan y J. Bernstein, *Equipment*, capítulo 2 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 23-54.
- [15] T. Diell, H. Ohno, D. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).
- [16] S. J. Pearton W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* 19, R59 (2004).
- [17] S. J. Pearton *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, R209 (2004).
- [18] BRINGUIER, E., J. Impact excitation in ZnS-type electroluminescence, *Journal of Applied Physics*, 1991, Vol. 70, No. 8, p. 4505-4512.
- [19] C. Caballero, J. F. Fernandez, P. Duran, C. Moure, “Titanato de Bario Cerámico” , *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 33 (1994) 1, 5-21
- [20] C. Fernández, E. Rivera, J. E. Rodríguez Páez, “Caracterización eléctrica y microestructural de cerámicas densificadas de BaTiO<sub>3</sub> obtenido por pechini”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 49,6, 399-404 (2010)
- [21] J.B. Webb, D.F. Williams, M.Buchanan, *Appl. Phys.Lett.* 39 (1981) 640
- [22] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, *Thin Solid Films* 246 (1994) 86.
- [23] Rose L.R.F. "Point-source representation for laser-generated ultrasound". (1984), *J. Acoust. Soc. Am.* 75 p.p. 723.
- [24] C.K.N. Patel, y A.C. Tam. “Pulsed Optoacoustic spectroscopy of condensed matter”, *Rev. Mod. Phys.* 53, 517-550, (1981).
- [25] A.C. Tam. “Applications of photoacoustoc sensing techniques”. *Rev. Mod. Phys.* 58, 381-431, (1986).

## Referencias

- [26] Márquez-Herrera, E. Hernández-Rodríguez, O. Calzadilla-Amaya, M. Meléndez-Liray M. Zapata-Torres, “Efecto de la temperatura de sustrato en las propiedades estructurales, ópticas y ferroeléctricas de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas por RF sputtering”, *Revista Mexicana de Física* 58, 308-312 (2012).
- [27] R. López, T. Díaz, E. Rosendo, G. García, A. Coyopol, H. Juárez, “Propiedades Fotoluminiscentes De Películas ZnO: A-SiO<sub>x</sub> Obtenidas Por La Técnica CVD Asistido Por Filamento Caliente”, *Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31, 59-63 (2011)
- [28] Philippe F. Smet , Iwan Moreels , Zeger Hens and Dirk Poelman, “Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future”, *Materials* , 3, 2834-2883, 2010.
- [29] J.D. Davidson, J. F. Wager, R. I. Khormaei, C. N. King, R. Williams, “Electrical Characterization and Modeling of Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent Devices”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 39, 5, May 1992.
- [30] Andy Y. G. Fuh and C. R. Sheu, “Studies of the Electra-Optical Characteristics of Memory-Type ZnS:Mn Electroluminescent Devices: Temperature and Thickness Effects”, *Chinese Journal Of Physics*, Vol. 31, 2, 1993.
- [31] Y. A. Ono, H. Kawakami, M. Fuyama, “Transferred Charge in the Active Layer and EL Device Characteristics of TFEL Cells”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 26, No. 9, pp.1482-1492, 1987
- [32] K Bhattacharyya, S.M. Goodnick, y J. F. Wager. 1993. “Monte Carlo simulation of electron transport in alternating current thin film electroluminescent devices”. *Journal of Applied Physics*. 73(7):3390 3395.
- [33] Philip D. Rack y Paul Holloway. 1998. “The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays”. *Materials Science and Engineering Reports*. R21:171 219.
- [34] Shen Mengyang y Xu Xurong. 1989. “Anisotropy of the cross section of

## Referencias

impact

excitation in electroluminescence”. Solid State Communications. 72(8):803-806.

[35] Shigeo Shionoya y William M. Yen. 1999. Phosphor Handbook. CRC Press., New York, 897 pp.

[36] D.B.Chrisey y G.K. Hubler. John Wiley & Sons, Inc., (1994).

[37] John Miller, Springer-Verlag (1994).

[38] P.R. Willmot, J.R. Huber. Reviews of Modern Physics 72 (2000).

[39] Y.Z. Peng, W.D. Song, C.W. An, J.J. Qiu, J.F. Chong, B.C. Lim, M.H. Hong, T. Liew<sup>1</sup> T.C. Chong, “Room Temperatura Diluted Magnetic Semiconductor Synthesized By Dual Beam Laser Deposition”, Appl. Phys. A 80, 565-568 (2005).

[40] L. Chen, *Particulates Generated by Pulsed Laser Ablation*, capítulo 6 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p.167-198.

[41] S.V. Gaponov, A. A. Gudkov and A.A. Fraerman, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 27, 1130 (1982).

[42] J. J.. O’Dwyer, “The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics”, Clarendon Press Oxford, pp. 19-74, 1973

[43] C.Sánchez, R. Camacho, L. Moreno, “Deposition and composition-control of Mn-doped ZnO thin films by combinatorial pulsed laser deposition using two delayed plasma plumes

[44] C.K.N. Patel, y A.C. Tam. “Pulsed Optoacoustic spectroscopy of condensed matter”, Rev. Mod. Phys. 53, 517-550, (1981).

[45] Murray A. Lampert, Peter Mark, “Current Injection In Solids”, Academy Press, New York, 1970

[46] Y.s. Yu, G. Y. Kim, B. H. Min and S.C. Kim, “Optical characteristics of Ge doped ZnO Compoun”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp.

## Referencias

1865-1868,2004

[47] A.C. Tam. "Applications of photoacoustic sensing techniques". Rev. Mod. Phys. **58**, 381-431, (1986).

[48] Y. Z. Peng, T. Liew, T. C. Chong, W. D. Song, H. L. Li and W. Liu, "Growth and characterization of dual-beam pulsed-laser-deposited Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O thin films", Journal Of Applied Physics **98**, 114909 (2005).

[49] E. Bringuier, "High Field conduction in semi-insulating ZnS films", Philosophical Magazine B, Vol. **75**, No. 2, pp. 209-228, 1997

[50] R. Castañeda Guzmán "Fotoacústica aplicada al estudio de transiciones de fase en materia condensada: transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroeléctricas". Tesis de Maestría, UNAM, (1997).

[51] R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, J. Saniger Blesa, O. Pérez. " Photoacoustic phase transition of the ceramic BaTiO<sub>3</sub> ". Appl. Phys. Lett. **52-5**, (1998).

[52] R. Castañeda, M. Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. "Structural phase transition in ferroelectrics by photoacoustics". X International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Roma, Italia. Septiembre de 1998.

[53] Rosalba Castañeda, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. "Detección Fotoacústica de transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio. **38 (5)**, p.439-442 1999.

[54] O'Dwyer J.J, The Theory of Electrical conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Clarendon Press Oxford, (1973)chapter 5