



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# Desarrollo y evaluación de películas sensores de UV basadas en microestructuras de ZnO

David Alfredo Garzón Ramos

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura  
Manizales, Colombia  
2014



# Desarrollo y evaluación de películas sensores de UV basadas en microestructuras de ZnO

**David Alfredo Garzón Ramos**

Trabajo de grado de pregrado para optar al título de:  
**Ingeniero Electrónico**

Director:  
Dr. Carlos Vargas Hernández

Áreas Temáticas:  
Ciencia de Materiales – Instrumentación Electrónica  
Grupo de Investigación:  
Propiedades Ópticas de los Materiales

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura  
Manizales, Colombia  
2014



## Dedicatoria

Este trabajo es dedicado al alma, fuerza y corazón de mi vida, mi familia.

“If you want to find the secrets of the universe, think in terms of energy, frequency and vibration.”.

Nikola Tesla



# Agradecimientos

Agradezco al profesor Carlos Vargas Hernández por manifestarme su interés en dirigir mi trabajo de grado, por su confianza, colaboración y apoyo en mi proceso de formación como investigador.

Al grupo de Propiedades Ópticas de los Materiales y el Grupo de Investigación en Telecomunicaciones Aplicadas de la Universidad de Antioquia por su amistad, tiempo y valioso conocimiento compartido.

A la Universidad Nacional de Colombia, en especial a la Facultad de Ingeniería y Arquitectura, el Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Computación, la Dirección de Investigaciones de Manizales (DIMA) y en general a todos aquellos que contribuyeron al desarrollo y divulgación de este trabajo.



## Resumen

Esta tesis presenta la investigación desarrollada en la síntesis y caracterización óptica, estructural, vibracional, morfológica y eléctrica de películas microestructuradas de ZnO para implementarse como sensores de radiación UV. En este trabajo se desarrollaron herramientas para asistir la producción y análisis de las películas: (i) un sistema electromecánico de deposición de puntos de nucleación sobre los sustratos, (ii) un sistema computacional para la eliminación automática de la fluorescencia en espectros Raman de ZnO, y (iii) una celda de fotoimpedancia eléctrica para realizar pruebas de las películas como sensores UV. Los resultados indican que los sistemas desarrollados en la tesis son efectivos, y la película microestructurada obtenida es viable para desarrollar los sensores de UV.

**Palabras clave:** Sensor UV, microestructuras, ZnO.

## Abstract

This thesis describes the synthesis and optical, structural, vibrational, morphological and electrical characterization of microstructured ZnO films, which are designed to be used as UV sensors. This research work contributes to the production and analysis of this films by providing tools that assists their realization: (i) an electromechanical deposition system to fix nucleation points on the substrates; (ii) a computational system that enables the automatic removal of the fluorescence effects in ZnO Raman spectra; and (iii) an electric photoimpedance cell to assess the viability of using the ZnO films as UV sensors. Results show that the systems developed in the thesis are effective, and the ZnO microstructured films obtained in the research are a viable alternative to develop UV sensors.

**Keywords:** UV sensor, microestructures, ZnO.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>vii</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
<b>2. Fundamentación</b>	<b>4</b>
2.1. Deposición de materiales por el Método SILAR . . . . .	4
2.2. Crecimiento de microestructuras por Método Hidrotérmico . . . . .	4
2.3. Luz visible, radiación UV y la Técnica de Espectroscopía de Absorción Óptica	5
2.4. Estructuras cristalinas y la Técnica de Difracción de Rayos X . . . . .	7
2.5. Dispersión Raman y la Técnica de Espectroscopía Raman . . . . .	9
2.5.1. Ruido en espectros Raman . . . . .	11
2.5.2. Reconstrucción de línea base en espectros Raman . . . . .	12
2.6. Morfología y la Técnica de Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	14
2.7. Impedancia eléctrica y la Técnica de Espectroscopía de Impedancia . . . . .	15
2.7.1. Sensores Lumínicos . . . . .	16
<b>3. Detalles Experimentales</b>	<b>17</b>
3.1. Deposición de semillas de ZnO por la Técnica SILAR . . . . .	17
3.1.1. Sistema SILAR . . . . .	18
3.2. Crecimiento de microvaras de ZnO por el Método Hidrotérmico . . . . .	23
3.3. Medidas de Absorción Óptica . . . . .	25
3.4. Medidas de Difracción de Rayos X . . . . .	25
3.5. Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	25
3.6. Medidas de Espectroscopía Raman . . . . .	25
3.6.1. Reconstrucción automática de espectros Raman de ZnO . . . . .	26
3.7. Medidas de Espectroscopía de Impedancia Eléctrica . . . . .	28
3.7.1. Celda de Espectroscopía de Fotoimpedancia Eléctrica . . . . .	31
3.7.2. Sensor UV de ZnO . . . . .	33
<b>4. Resultados y análisis</b>	<b>35</b>
4.1. Caracterización por absorción óptica . . . . .	35
4.2. Caracterización estructural . . . . .	35

---

4.3. Caracterización vibracional . . . . .	37
4.4. Caracterización morfológica . . . . .	38
4.5. Caracterización eléctrica . . . . .	38
4.5.1. Disminución de la impedancia . . . . .	39
4.5.2. Tiempo de saturación y relajación . . . . .	40
4.5.3. Sensor UV de ZnO . . . . .	42
<b>5. Conclusiones</b>	<b>43</b>
5.1. Conclusiones . . . . .	43
5.2. Trabajos futuros . . . . .	44
<b>A. Anexo: Reconocimientos y Divulgación</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>48</b>

# Lista de Figuras

2-1. Diagrama del método SILAR. . . . .	5
2-2. Poliedro de coordinación tetraédrico en una estructura hexagonal [1]. . . . .	6
2-3. Espectro electromagnético. . . . .	7
2-4. Diagrama instrumental de un espectrofotómetro convencional [2]. . . . .	8
2-5. Tipos de estructuras cristalinas y estructura del ZnO. . . . .	10
2-6. Difractómetro y difractograma de ZnO en polvo. . . . .	10
2-7. Espectro Raman y los tipos de dispersión que lo componen. . . . .	11
2-8. Estimación de línea base en el espectro Raman de ZnO. . . . .	12
2-9. Diagrama instrumental de un microscopio electrónico de barrido y micrografías de a) microtetrapods, b) micropelotas, c) microalambres y d) microdiscos de ZnO [3]. . . . .	15
3-1. Esquema de obtención de requerimientos. . . . .	19
3-2. <i>V-model</i> de desarrollo del sistema. . . . .	19
3-3. Representación de la arquitectura MVC. . . . .	20
3-4. Proyecciones del sistema SILAR. . . . .	20
3-5. Interfaz de usuario del sistema SILAR. . . . .	21
3-6. Diagrama de flujo del algoritmo del VI Sistema SILAR. . . . .	22
3-7. Esquema de funcionamiento del sistema SILAR. . . . .	24
3-8. Fotografía del sistema SILAR implementado. . . . .	24
3-9. Rampas de calentamiento en el tratamiento térmico. . . . .	25
3-10. Estimación de la línea base con las cuatro funciones. . . . .	27
3-11. Influencia de la variación del umbral $s$ en la función Truncada Asimétrica. . . . .	29
3-12. Influencia del orden del polinomio en la función Truncada Asimétrica. . . . .	29
3-13. Influencia del orden del polinomio en el valor de correlación. . . . .	30
3-14. Influencia del umbral $s$ en el valor de correlación. . . . .	30
3-15. Reconstrucción con variación de umbral para la función Truncada Asimétrica. . . . .	31
3-16. Reconstrucción con variación de polinomio para la función Truncada Asimétrica. . . . .	31
3-17. Configuración de electrodos paralelos en la medida de impedancia eléctrica. . . . .	32
3-18. Diagrama de la celda de fotoimpedancia eléctrica. (A) Cámara oscura y esfera integradora. (B) Sistema eléctrico de calentamiento. (C) Matrices de LEDs con diferentes longitudes de onda. . . . .	33
3-19. Fotografías de la celda de fotoimpedancia. . . . .	34

---

<b>3-20.</b>	Fotografías del sensor UV de ZnO. . . . .	34
<b>4-1.</b>	Espectro de reflectancia de la película de ZnO . . . . .	36
<b>4-2.</b>	Difractograma XRD de la película de ZnO . . . . .	36
<b>4-3.</b>	Espectro Raman de la película de ZnO . . . . .	37
<b>4-4.</b>	Micrografía superficial de la película de ZnO . . . . .	38
<b>4-5.</b>	Micrografía de puntos de nucleación en la película de ZnO . . . . .	39
<b>4-6.</b>	Diagrama de bode de los cambios de impedancia en temperatura ambiente. .	39
<b>4-7.</b>	Diagrama de bode de los cambios de impedancia en 120°C . . . . .	40
<b>4-8.</b>	Gráfica del cambio de la resistencia en función del tiempo para la temperatura ambiente. . . . .	41
<b>4-9.</b>	Gráfica del cambio de la resistencia en función del tiempo para 120°C. . . . .	41
<b>4-10.</b>	Diagrama de funcionamiento optoelectrónico de la película: la variable ( <i>i</i> ) ilustra la corriente que atraviesa el sensor cuando este es excitado con radiación UV en temperatura ambiente (izquierda) y a 120°C (derecha). . . . .	42

# 1. Introducción

En años recientes, la investigación aplicada hacia el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser usados como elementos activos en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, ha llevado a un gran progreso en el campo de la electrónica, la sensórica, la comunicación de datos, entre otros. El desarrollo de estos materiales, o de sistemas con propiedades físicas bien definidas y en algunos casos modulables, es lo que los hace útiles en aplicaciones como: procesamiento de información de datos (compuertas electrónicas), dispositivos fotovoltaicos (celdas solares), emisores de luz (láseres en el verde-azul-violeta), dispositivos de carga acoplada (CCD) y diodos láseres, guiando a la industria al campo de la nanoescala y la nanotecnología. Algunos de estos sistemas de materiales como las micro y nanoestructuras semiconductoras (películas, pozos cuánticos, superredes (dos dimensiones), alambres o hilos cuánticos (una dimensión) y puntos cuánticos (cero dimensiones) y cristales ópticos no lineales son ejemplo de estos nuevos sistemas.

En lo que corresponde a los nuevos sistemas semiconductores de respuesta óptica, la ingeniería de bandas ha enfocado los estudios a las propiedades ópticas asociadas con el ancho de la brecha prohibida o gap, defectos y esfuerzos en el sistema y propiedades electrónicas asociadas con la conductividad; las cuales son fuertemente dependientes de los parámetros de crecimiento y las técnicas de obtención. Uno de los grupos de materiales más promisorios y ampliamente estudiados para la formación de estos sistemas son los semiconductores, entre los cuales tenemos el ZnO, el cual posee un gap óptico cercano al UV, además gran diversidad de propiedades ópticas, mecánicas y químicas. El crecimiento de este material de forma controlada, es decir, manipulando las variables de obtención, permite mejorar la homogeneidad y reproducibilidad de la síntesis; llegando a ser posible su producción en gran escala para aplicarse como elemento activo de bajo costo en el desarrollo de fotodetectores. La investigación en el desarrollo de estos nuevos sistemas requiere de la caracterización in-situ de las propiedades físicas ópticas y eléctricas. Para este propósito se pueden emplear diversas técnicas de caracterización de materiales como la Espectroscopia de Absorción Óptica, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Impedancia Eléctrica. Cada una de estas técnicas permite determinar cualitativa y cuantitativamente la evolución de las propiedades intrínsecas asociadas a la absorbancia de energías, parámetros de ordenamiento estructural, fenómenos vibraciones moleculares o de red, morfologías, y transporte eléctrico iónico o electrónico. Estas técnicas de caracterización pueden ser extendidas cuando en sus sistemas se incorporan aditamentos como sistemas de calentamiento (microcalentadores) y celdas fotoeléctricas que permiten la caracterización

in-situ. De igual forma, el desarrollo de nuevos sistemas computacionales que permiten el procesamiento de la información recolectada por los equipos de caracterización mejoran la interpretación de los resultados obtenidos, dando mayor fluidez y certeza a los procesos de investigación.

En los capítulos siguientes se tratan los temas centrales de este trabajo, como son: el diseño de un dispositivo para deposición de puntos de nucleación de ZnO sobre diferentes sustratos, la síntesis de películas microestructuradas de ZnO, la caracterización de las diversas propiedades físicas de las películas, el desarrollo de un sistema computacional para mejorar la calidad de espectros Raman de ZnO y el estudio de la implementación de la película como posible componente de sensores UV; esto último mediante el desarrollo de una novedosa técnica de caracterización de materiales asociada a fenómenos de fotoimpedancia eléctrica a diferentes temperaturas.

## 2. Fundamentación

En el presente capítulo se describen los conceptos básicos de las técnicas de síntesis y caracterización de materiales empleadas en el trabajo de investigación; así como los métodos instrumentales más relevantes.

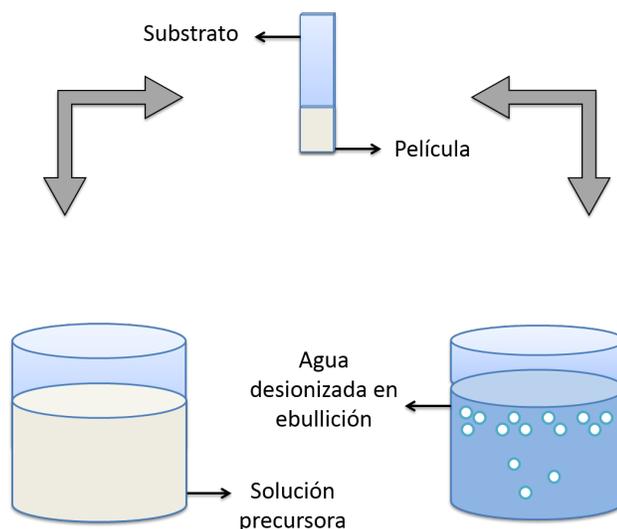
### 2.1. Deposición de materiales por el Método SILAR

En la elaboración de películas microestructuradas de óxidos metálicos comúnmente se emplean métodos electrónicos, físicos o químicos como magnetrón sputtering, pulsed laser ablation, chemical vapor deposition, chemical bath deposition y molecular beam epitaxy; los cuales son poco modificables y requieren condiciones especiales de operación como altas presiones, altas temperaturas, reactivos peligrosos y equipos de alto costo [4].

En contraposición existe el método SILAR. Esta técnica se basa en la inmersión de un sustrato en soluciones de precursores catiónicos y aniónicos a baja temperatura y lavado en agua desionizada; convirtiéndose en un proceso cíclico de adsorción de iones, lavado y reacción [5]. La importancia del método SILAR radica en que el control de las características de las películas producidas están directamente relacionadas a las variaciones de los parámetros de crecimiento como son el tiempo de inmersión, calidad de las soluciones precursoras, temperatura y pH de crecimiento, número de ciclos y concentración de iones, permitiendo obtener películas semiconductoras microestructuradas uniformes, de buena calidad y a bajo costo [6]. En la **Figura 2-1** se observa el procedimiento para la obtención de películas a través del método SILAR.

### 2.2. Crecimiento de microestructuras por Método Hidrotérmico

El método hidrotérmico [7] es un método químico, basado en agua, para la preparación de polvos y películas de óxidos metálicos de alta calidad. Los materiales preparados por este método tienen buena cristalinidad, homogeneidad y no muestran aglomeración macroscópica. En la reacción hidrotérmica existen niveles bajos de sobresaturación, razón por la cual las partículas preparadas tienden a poseer fases cristalinas poliédricas regulares. El método hidrotermal es también un método ideal para investigar los hábitos de crecimiento de cristales bajo diferentes condiciones; siendo estos determinados principalmente por la estructura



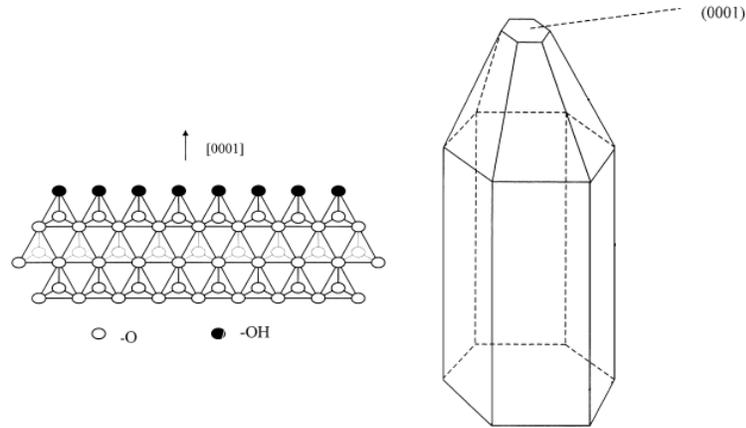
**Figura 2-1.:** Diagrama del método SILAR.

interna del cristal, y afectado por condiciones externas tales como la temperatura, la sobresaturación, valor de pH de la solución, entre otros. De este modo, a partir del estudio de los hábitos de crecimiento de los cristales, se puede extraer información sobre los mecanismos de síntesis y crecimiento de los mismos.

La obtención de cristales contempla el proceso de formación de unidades de crecimiento, siendo estos complejos que se forman por la conexión de cationes con iones  $\text{OH}^-$ , y la incorporación de dichas unidades sobre una interfaz de crecimiento. Entonces, una interfaz ideal de crecimiento puede ser considerada como un arreglo ordenado que liga unidades de crecimiento mediante los  $\text{OH}^-$  sobre un poliedro de ordenamiento determinado. La relación entre la unidad de crecimiento y la interfaz es establecida por la reacción de deshidratación. La tasa de crecimiento del cristal está relacionada con la orientación del poliedro en la interfaz, existiendo una relación entre la tasa de crecimiento de diferentes caras del cristal que dependen de la estructura de interfaz y el efecto de condiciones externas. Por lo anterior es posible explicar la diferencia en la tasa de crecimiento entre las caras no equivalentes ( $hkl$ ) y ( $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ) de un cristal polar como el ZnO. En la **Figura 2-2** se puede apreciar el tetraedro de crecimiento de un cristal de ZnO, en él se puede apreciar como la diferencia entre las razones de crecimiento de las caras permite la obtención de varas hexagonales [1].

### 2.3. Luz visible, radiación UV y la Técnica de Espectroscopía de Absorción Óptica

La radiación electromagnética puede ser descrita como una combinación de un campo eléctrico y un campo magnético alternativo que viajan a través del espacio en forma de ondas. Su



**Figura 2-2.:** Poliedro de coordinación tetraédrico en una estructura hexagonal [1].

comportamiento se ha descrito como una dualidad onda-partícula, en donde se escoge el modelo de representación según la facilidad de interpretación del fenómeno. En su forma ondulatoria, la radiación puede ser clasificada en términos de su longitud de onda o frecuencia por la expresión (2-1), en donde  $f$  corresponde a la frecuencia,  $\lambda$  a la longitud de onda y  $c$  a la velocidad de la luz en el vacío.

Por definición, el espectro electromagnético es el rango de todas las frecuencias de radiación electromagnética posible. La luz visible y la radiación UV son una pequeña parte de este espectro, en donde se encuentran también las ondas de radio, el infrarrojo, los rayos X y los rayos cósmicos. Para el análisis de la luz suele emplearse el carácter corpuscular de la radiación electromagnética, en donde se emplea una representación con partículas energéticas llamadas fotones. La energía de fotón asociada a una cierta radiación electromagnética se describe en la ecuación (2-2), en donde  $E$  representa la energía,  $h$  la constante de Planck y  $f$  la frecuencia. A partir de esta expresión es posible concluir que entre más corta sea la longitud de onda, más energética será la radiación asociada. En la **Figura 2-3** se puede apreciar el espectro electromagnético, así como algunos materiales que absorben en bandas cercanas al UV y al visible.

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (2-1)$$

$$E = hf \quad (2-2)$$

Cuando la radiación interactúa con la materia pueden ocurrir un gran número de procesos como reflexión, dispersión, absorbancia, fluorescencia, ruptura de enlaces, entre otros. Las longitudes de onda absorbidas son aquellas que tienen la energía requerida para mover un electrón desde un estado de menor a uno de mayor energía. Entonces, los tipos de radiación absorbida son aquellos que poseen la energía necesaria para causar estas transiciones. Este tipo de energía se denomina energía de brecha prohibida y está directamente relacionada

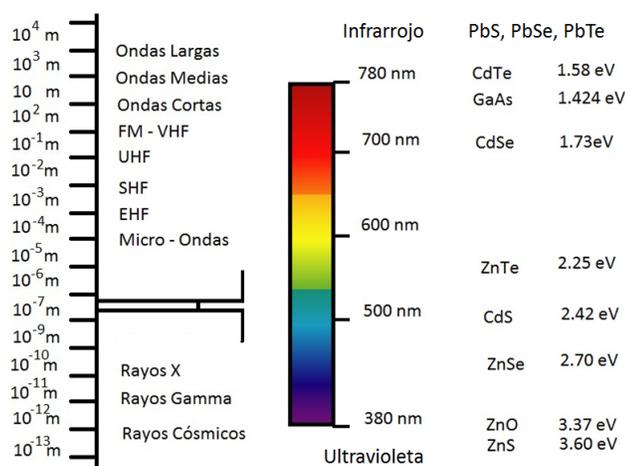


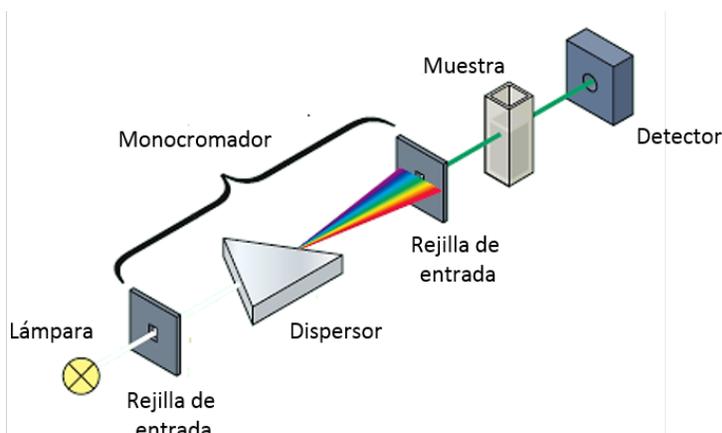
Figura 2-3.: Espectro electromagnético.

con la naturaleza del compuesto. Cuando la luz es reflejada o atraviesa un material se puede determinar la cantidad de luz absorbida a través de la diferencia entre la radiación incidente y la radiación transmitida, medida en términos de absorbancia o transmitancia. De forma precisa, a través de la espectroscopía de absorción óptica.

Así, la espectroscopia de absorción óptica puede ser empleada para determinar características fisicoquímicas de diferentes compuestos a través del estudio de la relación entre la reflectancia, absorbancia y transmitancia de la radiación UV y visible. En esta técnica se emplea una fuente de luz policromática que se apunta hacia una rejilla a través de un monocromador. La rejilla, a su vez, transmite selectivamente las bandas de luz obtenidas y las dirige a la muestra. Después de atravesar la muestra, la luz incidente se recoge en un fotodetector. La absorbancia de una muestra es determinada por la medida de la intensidad de la luz que llega al detector cuando no hay muestra alguna, comparada con la intensidad de luz que llega después de atravesar la muestra. De forma general, los espectrofotómetros contienen dos lámparas fuente: una lámpara de deuterio para la generar radiación UV y una lámpara de tungsteno para generar radiación visible. En la Figura **Figura 2-4** se puede apreciar el esquema instrumental de un espectrofotómetro convencional [2].

## 2.4. Estructuras cristalinas y la Técnica de Difracción de Rayos X

A través del estudio de materiales se ha logrado determinar la importancia que tiene la forma en que los átomos se arreglan para la formación de microestructuras y la obtención de ciertas propiedades físicas asociadas a ellas. Existen tres ordenamientos atómicos básicos: sin orden, orden de corto alcance y orden de largo alcance, todos dependientes del tipo de enlace que los une. Cuando los átomos transitan libremente y están dispersos de forma aleatoria sobre



**Figura 2-4.:** Diagrama instrumental de un espectrofotómetro convencional [2].

un medio se consideran sin orden. El orden de corto alcance se encuentra determinado por enlaces en donde el átomo solo se encuentra relacionado directamente con sus vecinos más cercanos. De esta forma, compuestos como el vapor de agua, polímeros, vidrio o algunos cerámicos se consideran amorfos; esto debido a que aunque existen enlaces determinados entre sus átomos, se presenta una aleatoriedad en la forma en que se unen sus moléculas. Por otro lado, el orden de largo alcance permite obtener redes cristalinas, en donde se encuentran ordenes de corto alcance acomodados de forma periódica y cuyas propiedades dependen del tamaño de los átomos y el tipo de enlace que los une. Así, la estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, la forma y la organización atómica dentro de la red cristalina. Para poder estudiar una estructura cristalina se hace necesario reducir su representación al máximo, llegándose a obtener la celda unitaria. Esta es la subdivisión mínima en la que se puede dividir la estructura de forma que se conserven las características de toda la red. La celda unitaria esta determinada por un número específico de átomos, que junto a parámetros de red como las dimensiones de los costados y los ángulos formados entre ellos, permiten obtener un modelo de su tamaño y forma. En la **Figura 2-5** se pueden apreciar los catorce tipos de celdas unitarias asociadas a siete sistemas cristalinos diferentes. En la **Figura 2-5** también se muestra la estructura cristalina del ZnO, correspondiente a un sistema hexagonal wurtzita en donde los átomos de zinc y oxígeno se encuentran coordinados de forma tetraédrica [8].

La técnica de caracterización de materiales por difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura cristalina de los materiales. En esta técnica se emplea la interferencia constructiva generada por haces monocromáticos cuya longitud de onda está en el mismo orden que la distancia interatómica de los materiales bajo estudio. Cuando el haz interactúa con el material, los rayos X se dispersan en todas direcciones, permitiendo una interferencia constructiva solo en las direcciones que resultan de golpear ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos. La ley de Bragg (2-3) permite determinar la existencia

de interferencia constructiva, considerando que  $n$  es un número entero,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $d$  es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz.

$$n\lambda = 2d\text{Sen}(\theta) \quad (2-3)$$

En los difractómetros convencionales, un detector móvil de rayos X registra los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz, generando un patrón característico de difracción (**Figura 2-6**). Así, es posible determinar los espaciamientos interplanares a partir de la longitud de onda de los rayos X emitidos, permitiendo la identificación de los planos que causan dicha difracción [9].

## 2.5. Dispersión Raman y la Técnica de Espectroscopía Raman

La dispersión Raman describe el comportamiento inelástico de interacción de la luz con distintos materiales. De forma típica, cuando un haz de luz monocromático golpea un material con energía de brecha prohibida superior a la del haz, esta excita a los electrones y los eleva a un nivel energético superior. Sin embargo, en la dispersión Raman, dichos electrones no alcanzan los estados correspondientes a la banda de conducción y se relajan antes de llegar a dichos estados. Este fenómeno es representado mediante estados electrónicos virtuales, en donde los tiempos de excitación y relajación se acercan a la instantaneidad.

Cuando un electrón se excita por efecto de la interacción con un fotón y regresa de un estado energético superior, pueden ocurrir tres fenómenos que se relacionan a la energía resultante de esa transición: dispersión elástica, Stokes y Anti-Stokes. Cuando el electrón cae en el mismo estado inicial, existe una dispersión elástica, o Rayleigh, en donde se emite un fotón de igual energía que el incidente y el material no altera su comportamiento. La dispersión Stokes se presenta cuando el electrón regresa a un estado energético superior, emitiéndose un fotón de energía menor al original, y dando origen a un estado vibratorio molecular que ocupa la energía restante. En la dispersión Anti-Stokes, el electrón regresa a un nivel energético inferior, razón por la cual se emite un fotón de mayor energía; en donde la energía excedente es suministrada a través de la reducción de un movimiento vibratorio de la molécula. La construcción del espectro Raman (**Figura 2-7**) se hace a partir del estudio de estas tres dispersiones, siendo más común el trabajo del lado Anti-Stokes debido a la facilidad instrumental que presenta trabajar con fotones de mayor energía [10].

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que permite caracterizar los modos normales de vibración de diferentes tipos de compuestos [11]. Basándose en el comportamiento de las bandas de emisión presentes en el espectro, se extrae información sobre la cristalinidad, ambiente molecular, impurezas, distorsiones y defectos en las redes; además de algunas características morfológicas [12]. Esta técnica se basa en el estudio de

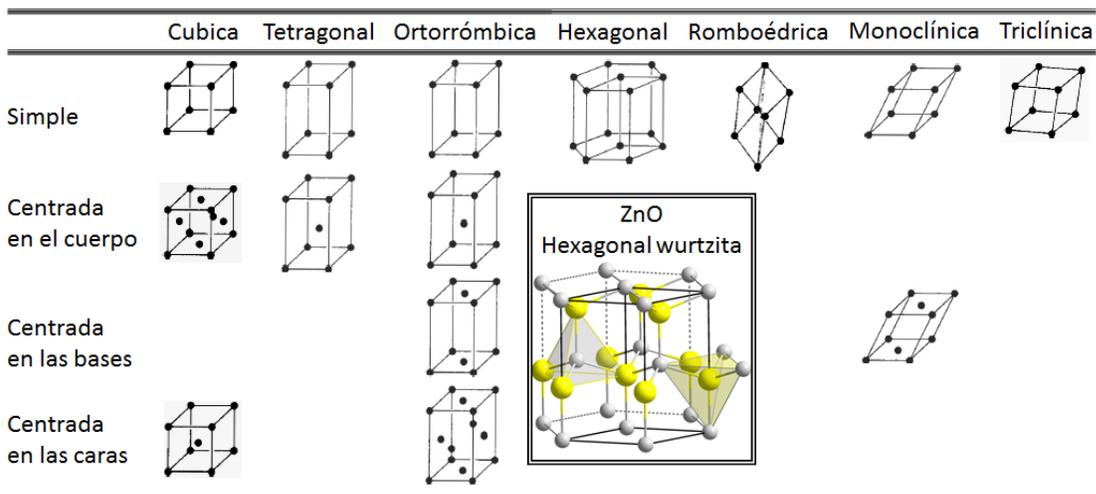


Figura 2-5.: Tipos de estructuras cristalinas y estructura del ZnO.

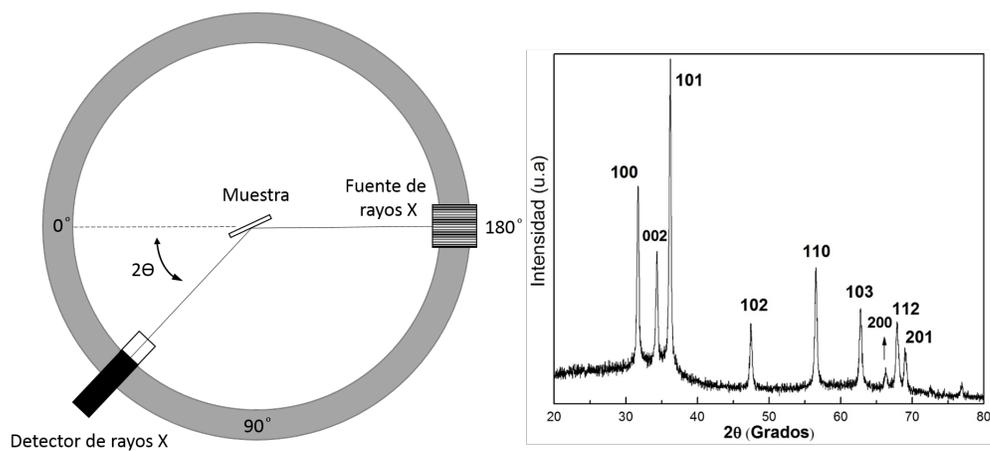
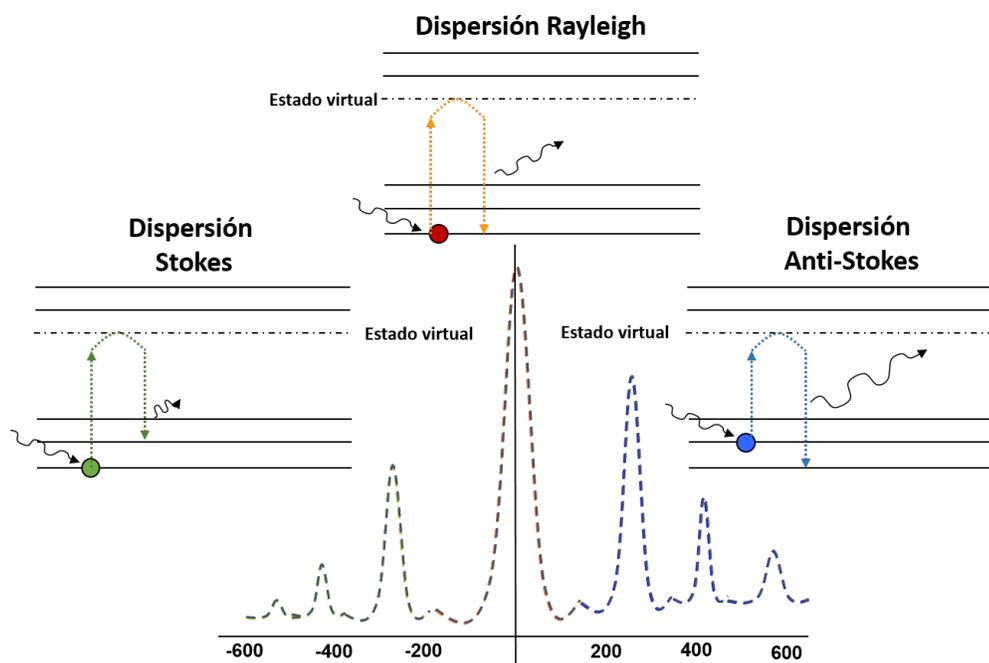


Figura 2-6.: Difractómetro y difractograma de ZnO en polvo.



**Figura 2-7.:** Espectro Raman y los tipos de dispersión que lo componen.

las frecuencias obtenidas en la dispersión inelástica de un haz de luz monocromático cuando interactúa con la materia. Cuando el haz de luz incide sobre la muestra excita las moléculas, lo que se traduce en la generación de fonones (rotacionales o vibracionales) con una frecuencia característica y en la emisión de un fotón de mayor o menor energía que el incidente [13].

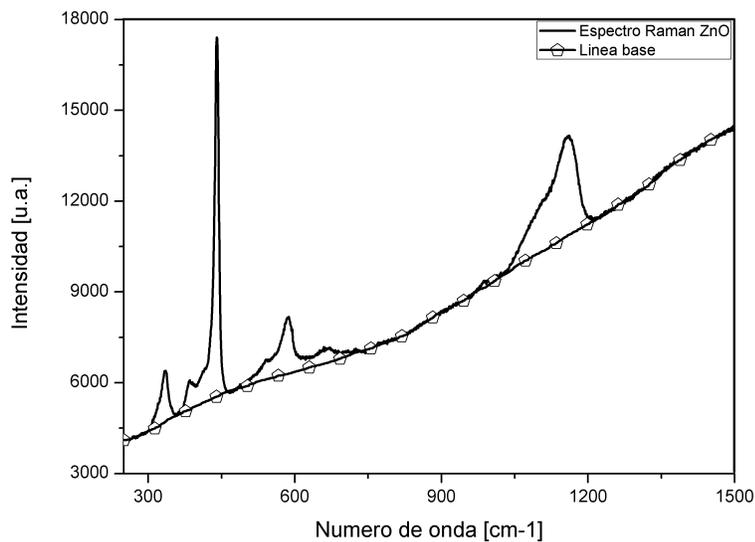
### 2.5.1. Ruido en espectros Raman

La espectroscopia Raman sufre de atenuaciones y distorsiones que afectan la señal obtenida. Estas son comúnmente ocasionadas por efectos de la luz ambiente, ruido cósmico asociado a la presencia de partículas gamma, errores de calibración, ruido térmico proveniente de los dispositivos electrónicos del equipo y la pérdida de información en la discretización de la señal. Durante la obtención de los espectros se procede a eliminar señales espurias mediante la exposición de la muestra a largos tiempos de adquisición y el aumento de la potencia del láser; que incrementan costos de operación del equipo y pueden crear errores en la interpretación de los resultados. Además de las fuentes de ruido mencionadas anteriormente, existe una distorsión del espectro asociado a la emisión de luz de los materiales analizados y a los procesos de luminiscencia en el que los materiales emiten fotones debido a que sus moléculas se encuentran en un estado electrónico excitado. Este proceso se denomina fluorescencia, y se manifiesta como la superposición de la línea base del espectro sobre una curva ancha; que cubre parcial o completamente la información útil [14].

La fluorescencia presente en el espectro está directamente relacionada al tipo de laser con que se excitan las muestras. El uso de longitudes de onda bastante energéticas promueve transiciones electrónicas que pueden aumentar este efecto en los espectros. Por esta razón suelen emplearse lasers en el rojo o infrarrojo cercano que tienen fotones menos energéticos. Sin embargo, esto se traduce en la necesidad de sistemas de mucha mayor potencia para obtener índices eficientes de dispersión Raman.

### 2.5.2. Reconstrucción de línea base en espectros Raman

La fluorescencia dificulta la interpretación de los espectros Raman. De forma común, se realizan operaciones manuales que corrigen el espectro a partir de la identificación visual, el trazado manual de la línea base del espectro y la sustracción del ruido apreciado. Este proceso requiere conocimiento especializado del equipo de espectroscopía Raman y del material bajo estudio. Como alternativa al proceso manual, se pueden aplicar métodos computacionales que permiten automatizar la corrección de los espectros. El método planteado en esta tesis se desarrolla en dos etapas: una etapa de implementación y una etapa de verificación. En la etapa de implementación se realiza la estimación automática y posterior reconstrucción de la línea base del espectro (**Figura 2-8**), evaluando la capacidad de diferentes tipos de funciones de linealización para mitigar el ruido de fluorescencia. En la etapa de verificación se evalúa el rendimiento de la reconstrucción automática de los espectros, comparando el máximo coeficiente de correlación entre los espectros reconstruidos de forma manual y los espectros obtenidos por medio de funciones de linealización [15, 16, 17, 18].



**Figura 2-8.:** Estimación de línea base en el espectro Raman de ZnO.

### Funciones de Costo

Las funciones de linealización empleadas son funciones que se comportan de forma cuadrática en las vecindades de cero, cuando la fluorescencia y el espectro de emisión son cercanos, pero que crecen más lentamente que una función cuadrática cuando se supera un umbral  $s$ ; de tal forma que los picos del espectro no influyeran de mayor medida la estimación de la línea base. En [19], se proponen dos funciones de costo como técnica de estimación de *outliers*[20, 21]: las Funciones de Huber y cuadrática truncada, ecuaciones (2-4) y (2-5), respectivamente. Dichas expresiones se consideran simétricas, lo cual implica un bajo costo para grandes valores positivos, pero también para grandes valores negativos. Esto es adecuado en el caso en que los espectros se ubican en ambos sectores de la ordenada. Para solucionar el caso en que los picos son netamente positivos, se propone utilizar las correspondientes funciones asimétricas de las funciones de costo. Las Funciones de Huber y cuadrática truncada asimétricas corresponden a las ecuaciones (2-6) y (2-7), respectivamente. Este tipo de funciones dan un bajo costo para los picos positivos, pero son cuadráticos en la parte negativa, considerando un modelo de ruido Gaussiano.

$$\forall x \in \mathbb{R}, \varphi(x) = \begin{cases} x^2, & \text{si } |x| < s \\ 2s|x| - x^2, & |x| \geq s \end{cases} \quad (2-4)$$

$$\forall x \in \mathbb{R}, \varphi(x) = \begin{cases} x^2, & \text{si } |x| < s \\ s^2, & |x| \geq s \end{cases} \quad (2-5)$$

$$\forall x \in \mathbb{R}, \varphi(x) = \begin{cases} x^2, & \text{si } x < s \\ 2sx - x^2, & x \geq s \end{cases} \quad (2-6)$$

$$\forall x \in \mathbb{R}, \varphi(x) = \begin{cases} x^2, & \text{si } x < s \\ s^2, & x \geq s \end{cases} \quad (2-7)$$

### Medida de rendimiento

El rendimiento de la estimación automática de la línea base puede ser determinado a partir de la correlación que existe entre las cuatro técnicas automáticas de reconstrucción, empleando las 4 funciones de costo descritas anteriormente, con los espectros previamente linealizados de forma manual y por inspección visual. La función de correlación está definida en la expresión (2-8):

$$\hat{R}_{xy}(k) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1-k} y_n + kx_n, \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (2-8)$$

Donde  $x_n$  representa la función linealizada de forma manual por un experto, mientras que  $y_n$  se toma a partir del espectro linealizado por cada una de las técnicas implementadas.

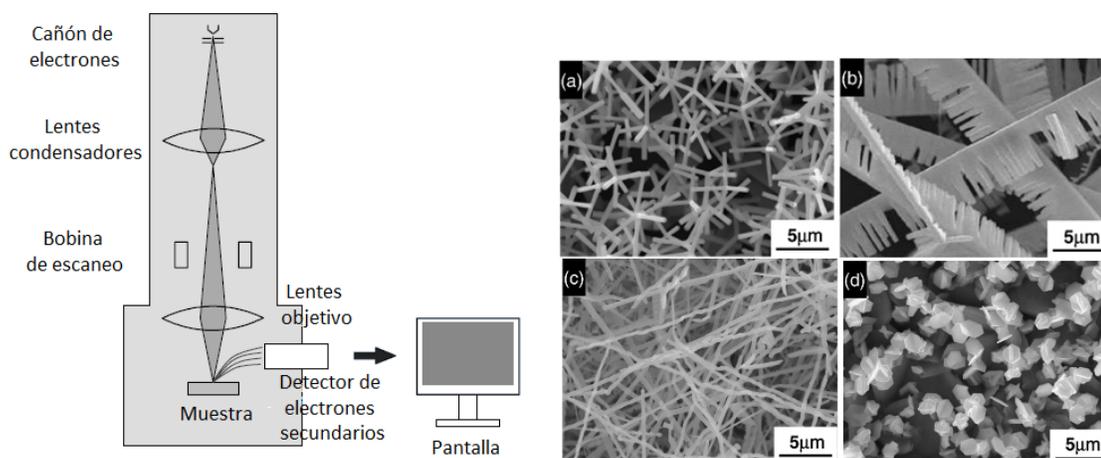
## 2.6. Morfología y la Técnica de Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de un material se define como la formación topográfica superficial de dicho material. Esta se encuentra estrechamente relacionada con factores inherentes a la estructura cristalina del material, impurificaciones en la etapa de síntesis y deformaciones causadas por efectos térmicos, presión y esfuerzos.

La microscopia electrónica de barrido se emplea para observar la superficie de materiales con gran cantidad de aumento y resolución. Su funcionamiento se basa en la exposición del material a un haz de electrones, también llamado sonda, para obtener electrones secundarios emitidos desde la superficie y así reconstruir la topografía en una imagen monocromática bidimensional. Cuando la sonda impacta el material hay transmisión y absorción electrónica, además de generarse diferentes tipos de dispersión como rayos X, catodoluminiscencia, electrones de corte, electrones de retrodispersión y electrones secundarios; siendo los últimos los de menor energía y los necesarios para la construcción de las micrografías.

Los electrones entran en la muestra y son dispersados en su interior, de esta forma poco a poco pierden su energía al tiempo que son absorbidos por la misma. El rango de dispersión de los electrones dentro de la muestra es diferente dependiendo de la energía del electrón, el número atómico de los elementos que componen la muestra y su densidad atómica. Con energías mayores se logra una penetración relativa mayor en la muestra, tomando en consideración a su composición. La muestra emite electrones secundarios provenientes de la banda de valencia. Dado que estos se desprenden con muy poca energía, aquellos que provienen de lugares más profundos que la superficie son rápidamente reabsorbidos por la muestra; de este modo solo aquellos generados en la parte superior de la muestra son emitidos con éxito. Un parámetro importante a tener en cuenta es el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie; siendo más eficientes los ángulos que tienden a ser oblicuos, y menos eficientes aquellos cercanos a al eje perpendicular. En esta técnica existen efectos de borde causados por la polarización o concentración de electrones sobre las aristas de algunos cristales.

Los factores mencionados anteriormente contribuyen a la diferencia de contraste en las micrografías, en donde las áreas más iluminadas corresponden a regiones de las cuales se logró obtener un mayor número de electrones secundarios. Para obtener imágenes con mayor acercamiento tan solo es necesario reducir el área del haz de electrones. Así, al concentrar la sonda sobre un área menor en la superficie, es posible magnificar la imagen sobre dicho punto. En la **Figura 2-9** se puede apreciar el esquema instrumental de un microscopio electrónico de barrido y micrografías de ZnO con diferente morfología [22].



**Figura 2-9.:** Diagrama instrumental de un microscopio electrónico de barrido y micrografías de a) microtetrapods, b) micropieles, c) microalambres y d) microdiscos de ZnO [3].

## 2.7. Impedancia eléctrica y la Técnica de Espectroscopía de Impedancia

La impedancia eléctrica es una propiedad asociada al comportamiento eléctrico de los materiales. En ella se denota la relación entre la tensión aplicada a un componente y la corriente que circula por él, en una frecuencia dada. A pesar de que normalmente se describe como el impedimento al paso de corriente eléctrica por un conductor, esta engloba un concepto más amplio que incluye comportamientos capacitivos e inductivos.

Gran cantidad de materiales presentan características de conducción eléctrica asociada diferentes aspectos como morfología, composición, estructura, entre otros. Dichos factores pueden ser alterados mediante el sometimiento del material a condiciones externas como radiación, temperatura y esfuerzos para disminuir o aumentar su conducción eléctrica. Estas alteraciones influyen en la cantidad de portadores de carga, la movilidad de los portadores y las restricciones geométricas asociadas. Así, con el control de algunas de estas características se puede modular la respuesta del sistema y construir dispositivos que responden eléctricamente a estímulos específicos.

Las primeras medidas de impedancia estuvieron asociadas a la determinación de la conductividad de algunos materiales iónicos. Estas medidas fueron llevadas a cabo aplicando un voltaje constante en corriente directa (DC). Sin embargo, la técnica tenía muchas limitaciones asociadas a su configuración y a los elementos de medición empleados. Por ejemplo, determinándose que para realizar medidas exactas en espectroscopía de impedancia, uno de los componentes principales en la configuración de medida es el arreglo electrodos. De forma precisa, los electrodos deben estar contruidos de tal forma que no se genere un bloqueo

iónico en el material bajo estudio. Es decir, los electrodos deben estar configurados como si fuesen un capacitor, en donde la resistencia de la muestra es el componente más significativo de la impedancia medida.

Existe una gran variedad de procesos que contribuyen a la medida de la impedancia. El objetivo de analizar materiales con esta técnica es obtener medidas de conductividad sobre un amplio rango de frecuencias en corriente alterna (AC). En estos estudios se busca que el efecto de elementos que tengan comportamientos inductivos o capacitivos no sea simplemente ignorados, sino que puedan ser aislados y así obtener la impedancia de la muestra. Entonces, la espectroscopia de impedancia eléctrica se define como el estudio de la resistividad de una muestra sobre un amplio rango de frecuencias, que van desde varios mHz hasta los MHz, y en donde cada espectro individual provee información sobre de la respuesta resistiva, inductiva o capacitiva del sistema [3].

### **2.7.1. Sensores Lumínicos**

Los sensores lumínicos son dispositivos electrónicos que cambian su comportamiento eléctrico en función de diferentes radiaciones ópticas incidentes. Entre los más comunes encontramos sensores resistivos o capacitivos, los cuales aumentan o disminuyen su magnitud en ciertos rangos de operación según el tipo de excitación obtenida y el tipo de semiconductor empleado. Cuando los fotones interactúan con la superficie de estos detectores, elevan a los electrones a estados energéticos superiores. Esto permite que dichos electrones sean aprovechados en la banda de conducción y disminuyan la resistencia eléctrica del material. Entonces, la construcción de fotodetectores eficientes está asociada a la respuesta única de los materiales empleados a una banda específica en el espectro electromagnético. En particular, para radiación UV, de forma tradicional se han empleado materiales costosos que hacen de los fotoresistores o fotocapacitores elementos de difícil acceso.

## 3. Detalles Experimentales

En este capítulo se exponen las prácticas y metodologías empleadas para la síntesis y caracterización de las películas. También se exponen los trabajos de optimización desarrollados para mejorar la deposición de puntos de nucleación de ZnO, la eliminación automática del ruido ocasionado por fluorescencia en espectros raman de ZnO, y la implementación de la celda de fotoimpedancia eléctrica.

### 3.1. Deposición de semillas de ZnO por la Técnica SILAR

En este proceso se emplearon sustratos de vidrio de tipo portaobjetos. Fue necesario adecuar dichos sustratos en miras a obtener una mejor adherencia de la película de ZnO. Los vidrios se sometieron a un proceso de lavado con jabón y agua destilada, posteriormente se sumergieron en una solución acuosa de ácido sulfúrico con relación de volumen 1:10 a una temperatura de 85°C durante una hora. El ácido además de ayudar en la limpieza del sustrato corroe el vidrio haciendo lugares de anclaje para las partículas. A continuación, se enjuagan los sustratos con agua destilada y se introducen en una solución 1:1 de acetona-etanol con ultrasonido por 30 minutos. El ultrasonido remueve partículas de gran tamaño que funcionan como centros de nucleación y que causan el fácil desprendimiento de la película. El almacenamiento de los sustratos tratados debe ser limpio y de fácil manipulación, recomendándose hacerlo en acetona o agua destilada.

Para el crecimiento de las películas se escogió la técnica SILAR, un método de Deposición por Baño Químico (CBD), debido a su simplicidad, eficiencia y bajo costo. La técnica SILAR es un proceso derivado del crecimiento por baño químico convencional que ha permitido obtener cristales que se constituyen de un material primario, el cual luego es sometido a tratamientos térmicos posteriores con el objetivo de eliminar impurezas y mejorar la cristalinidad. En esta tesis, los parámetros de síntesis sobre el sustrato se tomaron de la literatura [23]. Se depositaron semillas de ZnO sobre sustratos de vidrio mediante baños químicos en una solución precursora de Sulfato de Zinc Heptahidratado ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a 0.1 M e Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), alternado con un lavado en agua desionizada en ebullición con tiempos de inmersión de dos segundos en cada etapa, repitiendo el proceso en 30 ciclos. Las películas obtenidas tienen un lavado final en agua destilada y son expuestas al ambiente durante una hora, tiempo correspondiente a la etapa de secado.

### 3.1.1. Sistema SILAR

De forma tradicional, la introducción del substrato de manera secuencial en cada uno de los recipientes que contiene tanto la fuente de iones de zinc como la fuente de oxígeno se ha realizado de forma manual. Sin embargo, este es un proceso repetitivo y laborioso. Tomando en consideración estas problemáticas, se construyó un sistema automatizado para ejecutar la técnica SILAR. El objetivo de este sistema es garantizar la reproducibilidad y homogeneidad en los ciclos de depósito de iones para formar las capas de la película de ZnO.

En esta tesis se diseñó, implementó y evaluó un sistema electromecánico para la deposición de las semillas de ZnO sobre los substratos de vidrio empleando la técnica SILAR [24, 25, 26]. A través de la aplicación de principios de ingeniería de requerimientos se logró modelar un sistema con arquitectura tipo MVC distribuido en diferentes módulos que hacen posible realizar tareas de actualización, mejora, rediseño y monitorización de los mismos, sin la necesidad de volver a desarrollar e implementar el sistema en su totalidad. El sistema SILAR reúne la información suministrada por el usuario sobre los parámetros de crecimiento: el número de ciclos que deben ejecutarse, la duración de la inmersión de los substratos, la secuencia en que se debe ubicar y sumergir los porta-muestras en las soluciones precursoras y, a partir de esta información, ejecuta las operaciones correspondientes. Además, el sistema es capaz de monitorizar la temperatura de dichas soluciones y visualizar esta información junto a la de los demás parámetros en tiempo real a través de una interfaz de usuario desarrollada en LabVIEW.

#### Diseño

Para identificar las funciones, necesidades y restricciones del sistema SILAR se integraron modelos de ingeniería de requerimientos que permiten una sencilla identificación de los requisitos funcionales y no funcionales, una completa diagramación del sistema y una estructuración ordenada del trabajo. Cada requerimiento se definió bajo el proceso mostrado en la **Figura 3-1**.

Así, se adquirió información clara sobre cada una de las actividades necesarias, los componentes asociados y el nivel de importancia y urgencia. Organizando los requerimientos en un *V-model* [27], descrito en la **Figura 3-2**, se logró construir una secuencia lineal de desarrollo que discrimina las etapas de diseño, implementación y evaluación del sistema con sus respectivas tareas.

Entre los requerimientos funcionales se destaca que el sistema SILAR debe ejecutar operaciones diferentes en respuesta a los múltiples parámetros de crecimiento de las películas, como son el número de ciclos de crecimiento, el tiempo y número de inmersiones en cada recipiente, la distancia que debe bajar el portamuestras en las estaciones, además de la temperatura y el pH de cada solución. Como requerimientos no funcionales se identificó que debe ser de fácil uso y mantenimiento, fiable, seguro, portable, de larga duración, reproducible, entre otros. La restricción más importante es que se el proyecto se debía desarrollarse,

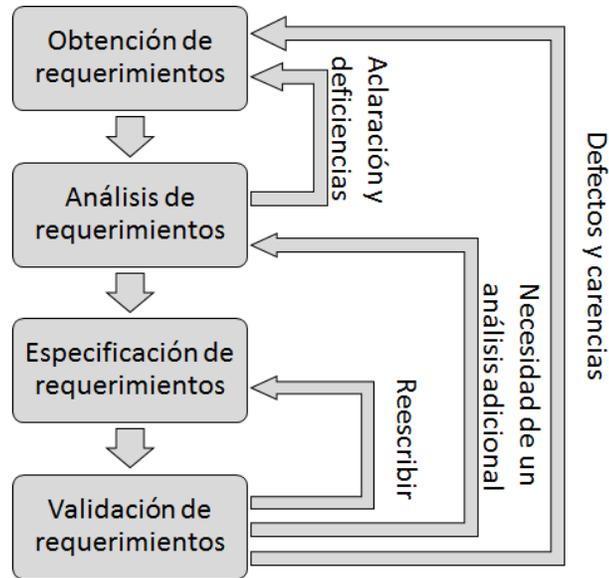


Figura 3-1.: Esquema de obtención de requerimientos.

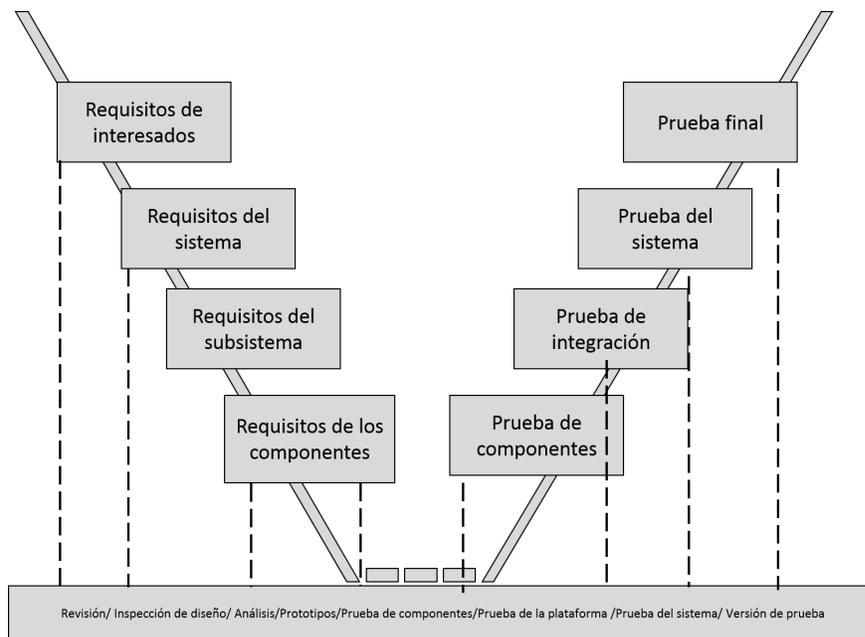
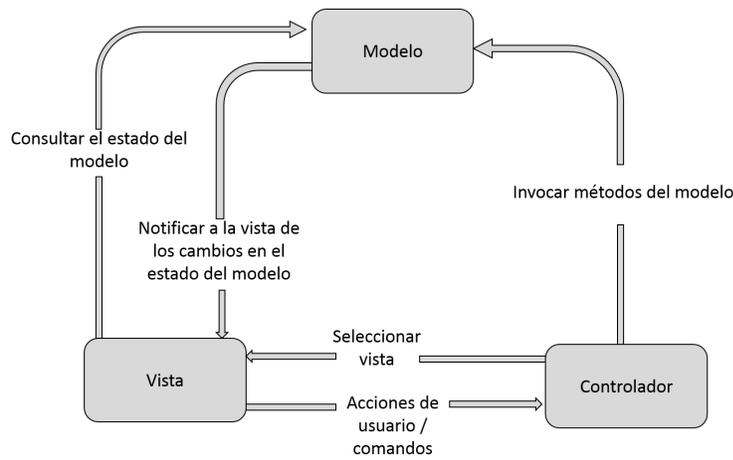


Figura 3-2.: V-model de desarrollo del sistema.

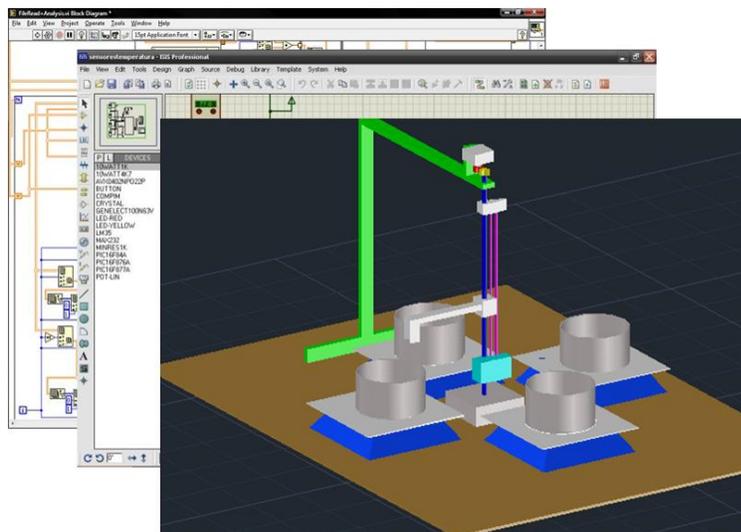
implementarse y evaluarse a un costo bajo.

Gracias al trabajo previo de recolección de información, se descompuso el sistema en subsistemas que agrupan los componentes encargados de ejecutar tareas relacionadas. Los subsistemas fueron integrados dentro de una arquitectura MVC (Model-View-Controller) [28, 29], que se adapta al *V-model*, y el cual permite tener una perspectiva más amplia sobre cada proceso que se debe ejecutar en el sistema. El modelo de la estructura MVC es indicado en la **Figura 3-3**.

Para finalizar la fase de diseño, se simularon y evaluaron los componentes MVC a través de herramientas de proyección como el entorno de programación LabVIEW, el software diseño grafico AutoCAD y el simulador de circuitos ISIS de PROTEUS **Figura 3-4**.



**Figura 3-3.:** Representación de la arquitectura MVC.

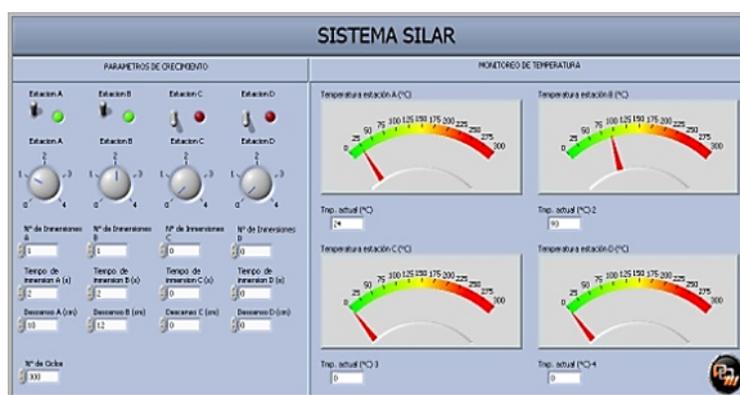


**Figura 3-4.:** Proyecciones del sistema SILAR.

## Implementación

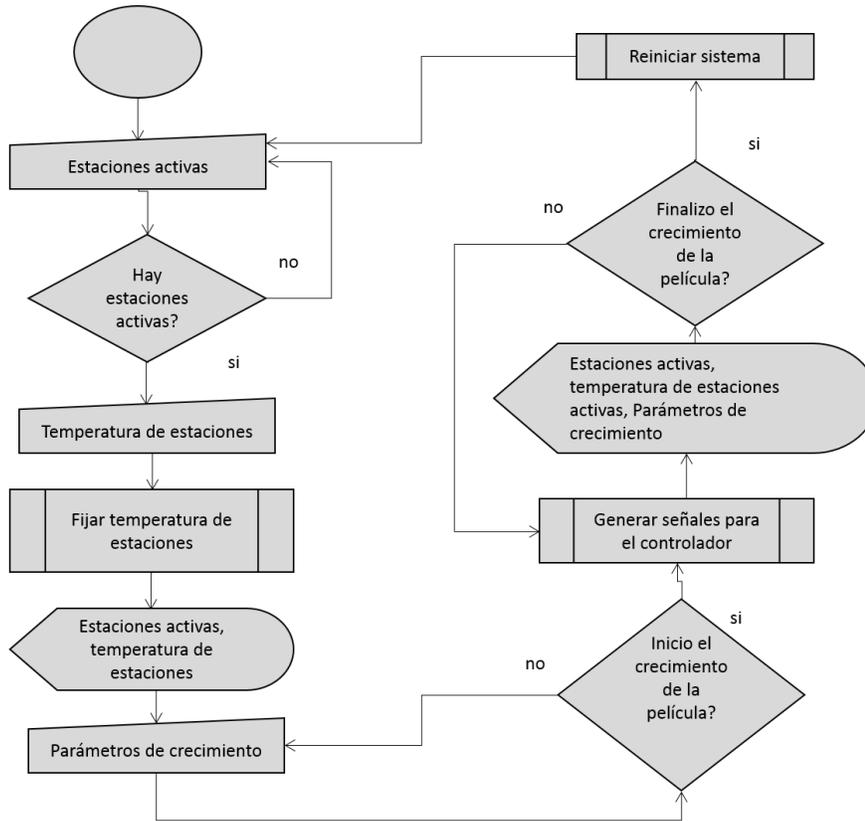
En la etapa de implementación se siguieron los lineamientos de la arquitectura MVC, adaptando y conectando los componentes para formar sinergias que operen según las tareas específicas para las que fueron diseñados. Dado que los sub-sistemas están semi-acoplados, es posible realizar tareas de actualización, mejora, rediseño y monitoreo de cada uno sin la necesidad de desarrollar e implementar el sistema en su totalidad.

- Vista:** El componente de vista corresponde a la interfaz de usuario del VI (Virtual Instrument) del sistema, **Figura 3-5**. Esta fue elaborada en LabVIEW y permite recoger y observar en tiempo real la información de los parámetros de crecimiento; así como el proceso transcurrido desde el inicio hasta la finalización del crecimiento de las películas.



**Figura 3-5.:** Interfaz de usuario del sistema SILAR.

- Modelo:** Dentro del modelo se encuentran los sub-sistemas que establecen la lógica que permite la adquisición y procesamiento de información, así como la generación de respuestas apropiadas para cada evento. Los sub-sistemas que integran este componente son el algoritmo de funcionamiento, representado en la **Figura 3-6**, la gestión de errores del VI desarrollado en LabVIEW y la tarjeta de adquisición de datos NI DAQ-6009 encargada de recibir y transmitir la información desde y hacia el componente controlador.
- Controlador:** La gran cantidad de sub-sistemas asociados al controlador hacen que este componente sea el de mayor complejidad, debido a que en él se incorpora el sensor de temperatura, los circuitos de control de los actuadores y el montaje mecánico del dispositivo. Dado que la temperatura de las soluciones es uno de los parámetros más importantes para obtener morfologías definidas en las películas semiconductoras, se hace necesario un subsistema que sea estable y preciso. Por esta razón, se optó por un sistema de



**Figura 3-6.:** Diagrama de flujo del algoritmo del VI Sistema SILAR.

sensado que toma la información con termocuplas tipo J, posteriormente adecua la señal mediante amplificadores de instrumentación mientras el modelo procesa la información, y luego visualiza la señal en la interfaz gráfica. Aunque el sistema SILAR está diseñado para cuatro estaciones con temperaturas independientes, estas no se implementaron en su totalidad debido a limitaciones en la disponibilidad de las planchas de calentamiento. Sin embargo, las dos estaciones implementadas muestran la eficiencia del diseño y son suficientes para hacer pruebas en crecimientos de películas semiconductoras de ZnO.

El segundo sub-sistema que integra al controlador es la máquina, el circuito de control y los motores que ubican y sumergen el portamuestras en las soluciones correspondientes. La estructura fue construida en aluminio para dar rigidez, manteniendo la estructura con un peso bajo. Esto permite evitar el requerimiento de motores de elevada potencia para mover la estructura. La máquina posee un grado de libertad de orden dos. Dado que se requieren movimientos de precisión, se emplearon dos motores paso a paso encargados de rotar la estructura para ubicar el portamuestras sobre las estaciones y de descender la estructura a una velocidad controlada. Los actuadores reciben la información de la tarjeta de adquisición de datos a través de una maya de

aislamiento de optoacopladores y un arreglo de transistores tipo Darlington; los cuales regulan el flujo de corriente según indican las entradas TTL del mismo.

Por fuera de la arquitectura MVC se encuentra el sub-sistema de alimentación que se compone de fuente regulada de 12 V. La cual es capaz de alimentar los motores paso a paso, los circuitos de control y la cual sirve también para polarizar los amplificadores de instrumentación. La **Figura 3-7** muestra el diagrama de bloques del sistema SILAR y la **Figura 3-8** corresponde a una fotografía del sistema implementado.

### Evaluación

El *V-model* expuesto anteriormente contiene los medios adecuados para hacer una evaluación de los requerimientos propuestos. De esta forma, se realizaron pruebas independientes para cada componente, sub-sistema, y del sistema en general. Las pruebas realizadas indican que la ejecución del proyecto cumplió con la gran mayoría de los requisitos planteados. El dispositivo es estable, no presenta inconvenientes durante jornadas de funcionamiento de varias horas y se permite producir películas semiconductoras homogéneas de ZnO mediante el método SILAR que son comparables a aquellas obtenidas manualmente por investigadores expertos.

## 3.2. Crecimiento de microvaras de ZnO por el Método Hidrotérmico

En esta tesis se emplea un procedimiento típico de crecimiento de partículas de ZnO, preparando una solución acuosa de 50 ml con agua desionizada y Acetato de Zinc Dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a 0.2 M con pureza de 99,5%. Se emplea Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) como agente complejante, agregando 4.5 ml para ajustar el pH a un valor de 10 en agitación magnética constante, produciendo una solución blanca. Posteriormente, se aumenta la temperatura a 80°C durante 2 horas mientras se mantiene la agitación magnética. Dejando enfriar naturalmente, la solución luego es transferida a un autoclave (135 ml), sellándolo con un 80% de su capacidad volumétrica y adicionando agua desionizada a la solución. A continuación se mantiene la temperatura a 100°C durante 10 horas. El precipitado es recolectado y dejado enfriar naturalmente, para hacer posteriores baños con agua destilada. Luego, el precipitado es secado a 80°C. El polvo obtenido es sometido a un tratamiento térmico por rampas para eliminar impurezas, para esto se sigue el comportamiento mostrado en la **Figura 3-9**. Este proceso se ha empleado también en otros estudios asociados al crecimiento de varas de ZnO [30].

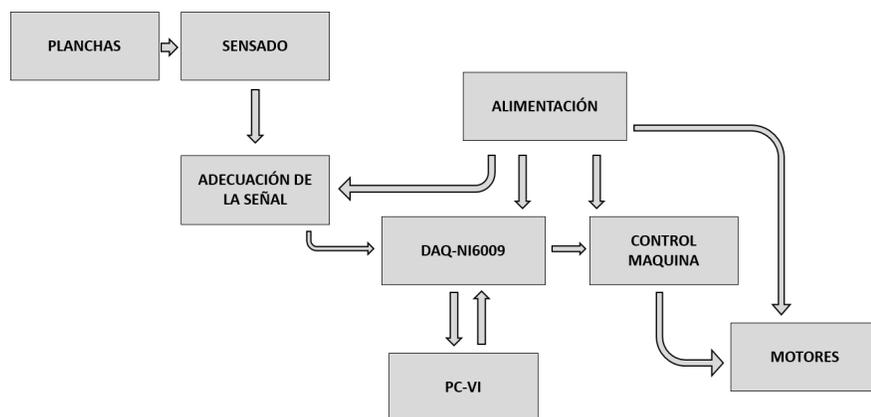


Figura 3-7.: Esquema de funcionamiento del sistema SILAR.

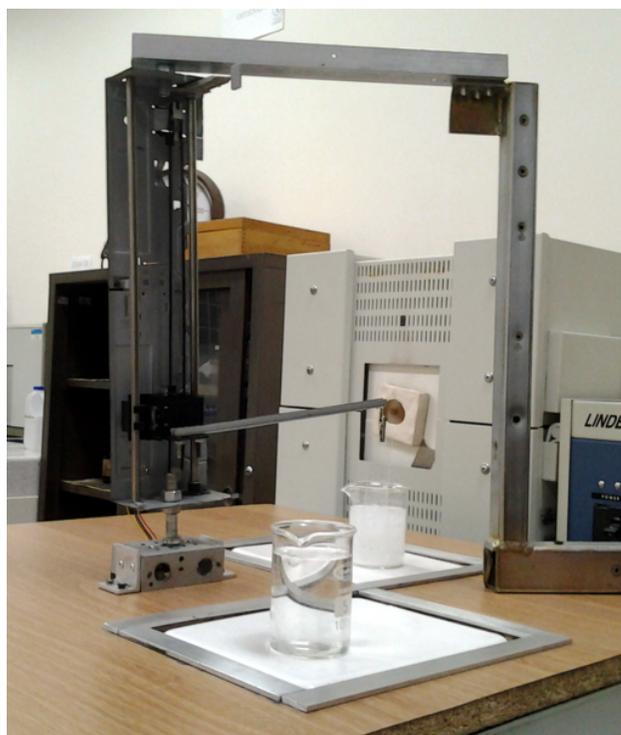


Figura 3-8.: Fotografía del sistema SILAR implementado.

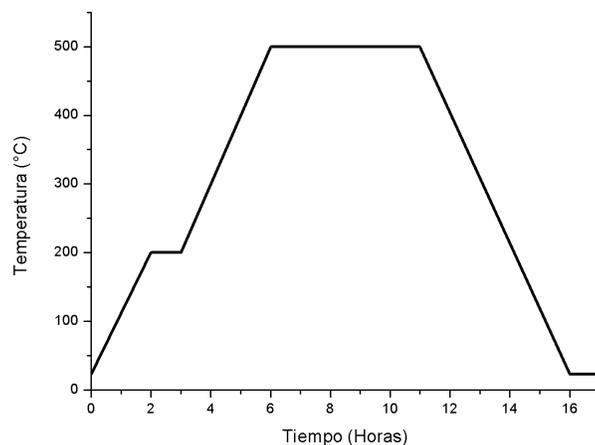


Figura 3-9.: Rampas de calentamiento en el tratamiento térmico.

### 3.3. Medidas de Absorción Óptica

La caracterización del comportamiento óptico de las películas fue realizada en un espectrofotómetro Perkin-Elmer  $\lambda$  UV-Visible de doble haz, haciendo un barrido entre 350 y 900 nm.

### 3.4. Medidas de Difracción de Rayos X

La caracterización estructural de las películas fue realizada empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  de 1.5406 Å. El rango de barrido  $2\theta$  se realizó entre 10 y 80° a una velocidad de 0.02 deg/min.

### 3.5. Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización morfológica se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca Philips/FEI XL30 ESEM TMP con una resolución entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ .

### 3.6. Medidas de Espectroscopía Raman

El análisis vibracional se realizó por medio de la técnica de espectroscopia Raman. Se empleó un equipo LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) equipado con un laser DPSS con una línea de excitación de 473 nm y trabajando a una potencia  $< 30$  mW. El *spot* del láser fue focalizado sobre la muestra utilizando un objetivo de 50x Optic Olympus.

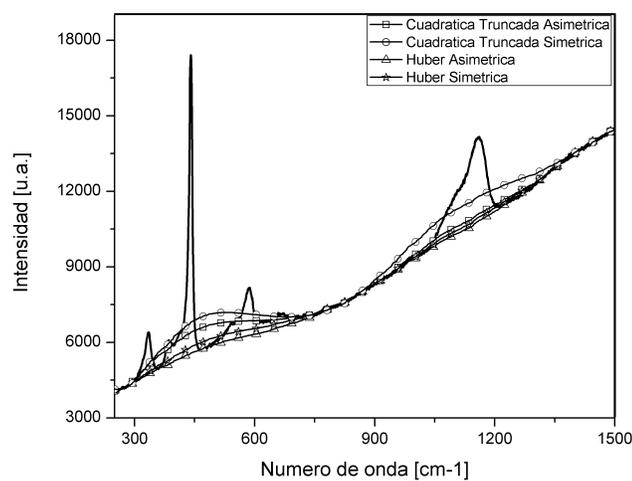
Debido a la naturaleza compleja de los materiales, estos presentan diferentes configuraciones estructurales que dan origen a comportamientos vibracionales distintos, incluso para un mismo compuesto. Así, la obtención de espectros Raman de buena calidad es un proceso que está directamente relacionado con la experiencia del operario del equipo de espectroscopía y a su experiencia con el tipo de muestra a analizar. Entre las consideraciones más relevantes en este proceso se encuentra la selección del área sobre la cual se realiza la medición. El equipo de espectroscopía Raman cuenta con un microscopio electrónico con objetivos de 10x, 50x y 100x, los cuales corresponden a juegos de lentes que permiten seleccionar el tamaño de la superficie de la muestra sobre la cual se tomará el espectro; procurando que esta sea homogénea para evitar que existan focos múltiples en el microscopio. Debido a susceptibilidades de los materiales a las altas concentraciones de luz en que son expuestos, se cuenta con diferentes tipos de filtros configurables. Existe un filtro de potencia principal que regula la potencia del laser en múltiplos de la misma y un filtro *Hole* que concentra el laser en un cono de mayor o menor área. También existe un filtro *Slit* que se asocia a la cantidad de radiación que ingresa a la cámara CCD; sistema encargado de capturar la señal Raman. También, existen tres tiempos configurables para la medida: el tiempo de exposición de la muestra al haz de luz, el tiempo de captura de la señal Raman radiada a causa de la excitación, y un tiempo de relajación entre los tiempos de muestreo. De igual forma se tiene en cuenta la calibración del equipo, que en este caso se realiza tomando el espectro de una muestra de silicio y ubicando posteriormente el pico característico en  $520\text{ cm}^{-1}$ , valor reportado para su modo vibracional más representativo [31].

### 3.6.1. Reconstrucción automática de espectros Raman de ZnO

La reconstrucción de la línea base de espectros para eliminar la fluorescencia es el eje central de esta sección. Con el fin de automatizar el proceso de reconstrucción del espectro, se evaluó el rendimiento de diferentes técnicas de linealización, las cuales emplean las funciones de Huber y cuadrática truncada en sus versiones simétrica y asimétrica [32, 33].

#### Base de datos

En el tratamiento de líneas base se escogió el semiconductor ZnO debido a sus características tecnológicas ampliamente estudiadas en aplicaciones en dispositivos tales como transistores, sensores de gas, sistemas emisores de luz, entre otros [3]. Para realizar la extracción automática, se parte de una base de datos de espectros Raman de ZnO. La base de datos se compone de 137 espectros de muestras obtenidas por diferentes rutas químicas, siendo también el producto de la variación de los parámetros de medida en busca de los mejores resultados.



**Figura 3-10.:** Estimación de la línea base con las cuatro funciones.

## Metodología

En esta etapa se proponen dos experimentos. El primer experimento permite analizar la influencia de la elección de los parámetros de las funciones, tales como: tipo de función (Huber o Cuadrática truncada), la versión de la función (simétrica o asimétrica), el umbral ( $s$ ) y el orden del polinomio ( $p$ ). En el segundo experimento se propone evaluar el desempeño que ofrecen las diferentes funciones propuestas en la metodología. Para tal fin, se comparan espectros cuya línea base ha sido previamente estimada de forma manual con aquellos que han sido linealizados de forma automática. Esto se realiza, mediante las medidas de rendimiento propuestas, descritas en el Capítulo de Fundamentación, las cuales permiten determinar qué tipo de función es la que mejor modela la fluorescencia de los espectros. La **Figura 3-10** muestra las cuatro funciones aplicadas a un mismo espectro. Para evaluar el rendimiento en este experimento, se estima la correlación entre las señales procesadas por cada una de las cuatro funciones. Para cada función se varían dos parámetros: el orden del polinomio (entre 1 y 10) y el umbral (entre  $1 \times 10^{-4}$  hasta  $5 \times 10^{-4}$ ). Para determinar la función más idónea de modelado de la línea base se estiman los estadísticos de media y desviación estándar sobre cada orden del polinomio y umbral elegido.

## Evaluación

En primera instancia se evalúa visualmente la influencia en la elección de un valor específico de umbral. Experimentalmente se pudo notar que para modelar este tipo de materiales es necesario tener en cuenta valores del orden de  $10^{-4}$ , con los cuales se pudo encontrar una mayor aproximación al modelo manual. En la **Figura 3-11** se evaluó la función asimétrica truncada variando los valores de umbral, lo cual indicó que entre menor es el valor, se eleva la probabilidad de encontrar el mejor modelo de reconstrucción de línea base.

Adicionalmente, se tuvo en cuenta la implicación del orden del polinomio. Como es espera-

do, variar este parámetro entre 1 y 10 genera líneas base con mayores raíces. Esto permite formular la siguiente conjetura: para elementos con fluorescencias que afectan casi linealmente al espectro, se puede usar un orden de polinomio con bajo orden. En esta tesis se determinó que para los espectros observados el modelo tiene un mayor rendimiento con valores cercanos a 3. Por otra parte, para elementos que se ven afectados por curvatura mucho más pronunciada, es necesario incrementar este orden hasta por lo menos un valor de 7. La **Figura 3-12** muestra la influencia que tiene el orden del polinomio en la función asimétrica truncada.

Con el fin de extender el análisis, se implementó una variación exhaustiva de los parámetros de umbral y orden del polinomio en las cuatro funciones propuestas. La figura **Figura 3-13** muestra el mejor caso de análisis, en el cual se tiene valor de umbral fijo y se varía el orden del polinomio en la reconstrucción de espectros de ZnO.

De la misma forma, la **Figura 3-14** muestra la variación del umbral  $s$ , con un orden de polinomio fijo, en la reconstrucción de espectros de ZnO. Este gráfico permite analizar el comportamiento del sistema y encontrar una zona en la cual se tiene el mejor rendimiento en términos de correlación. En estas figuras se puede notar que el uso de umbrales que tienden al orden de  $10^{-4}$  benefician al sistema, lo cual implica que se debe hacer una búsqueda sobre la zona de más bajo valor.

Para evaluar el rendimiento de cada una de las funciones propuestas, se presentan los resultados más relevantes en términos del coeficiente de correlación. La **Tabla I** muestra los mejores valores de correlación obtenidos en cada una de las funciones.

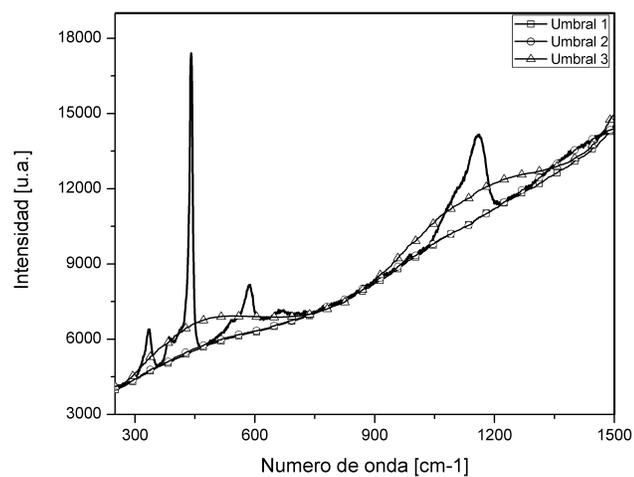
**Tabla I.** Mejores resultados de correlación.

Función	Coefficiente de correlación	Umbral	Polinomio
Huber Asimétrica	0.9858	0.0004	3
Truncada Asimétrica	0.9818	0.004	3
Huber Simétrica	0.8394	0.01	2
Truncada Simétrica	0.8033	0.5	2

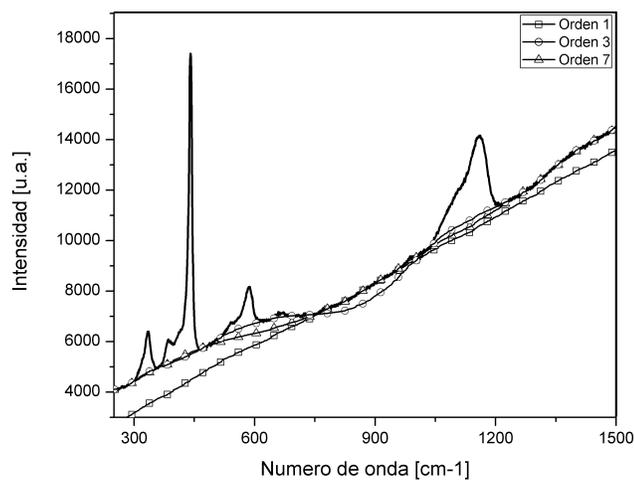
El modelado con funciones asimétricas presenta una alta tasa de correlación, indicando que la metodología es idónea para este tipo de datos, y permite automatizar el proceso de estimación y reconstrucción de la línea base. Las Figuras 3-15 y 3-16 muestran resultados de la reconstrucción de espectros de ZnO con el sistema desarrollado. La **Figura 3-15** corresponde a la función de Truncada Asimétrica con diferentes valores de umbral y la **Figura 3-16** representa la misma función, pero variando el orden del polinomio.

### 3.7. Medidas de Espectroscopía de Impedancia Eléctrica

En este trabajo de investigación se realizaron prácticas para determinar la eficiencia de la celda desarrollada en el estudio de propiedades fotoeléctricas de la película microestructurada



**Figura 3-11.:** Influencia de la variación del umbral  $s$  en la función Truncada Asimétrica.



**Figura 3-12.:** Influencia del orden del polinomio en la función Truncada Asimétrica.

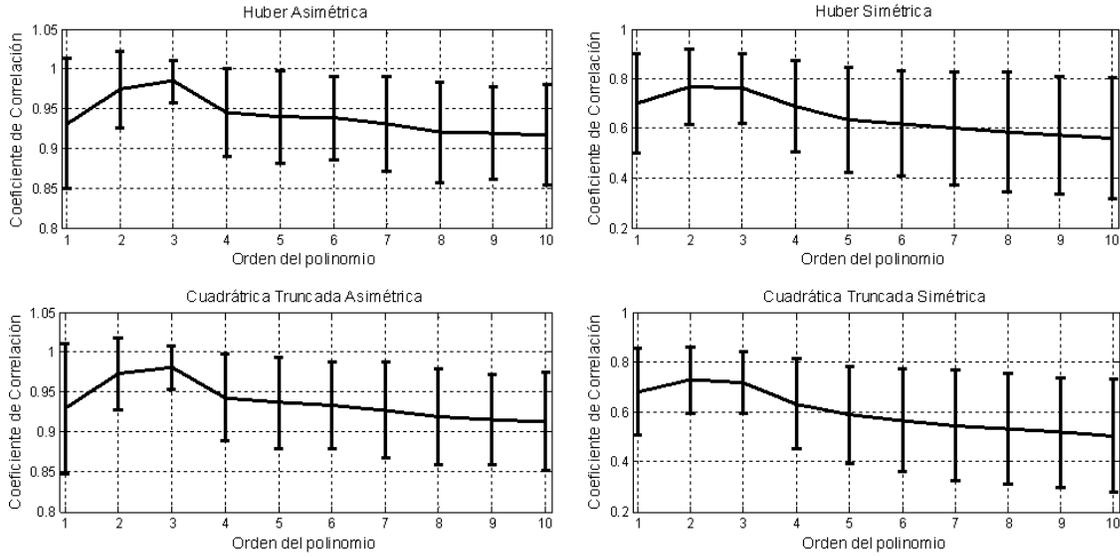


Figura 3-13.: Influencia del orden del polinomio en el valor de correlación.

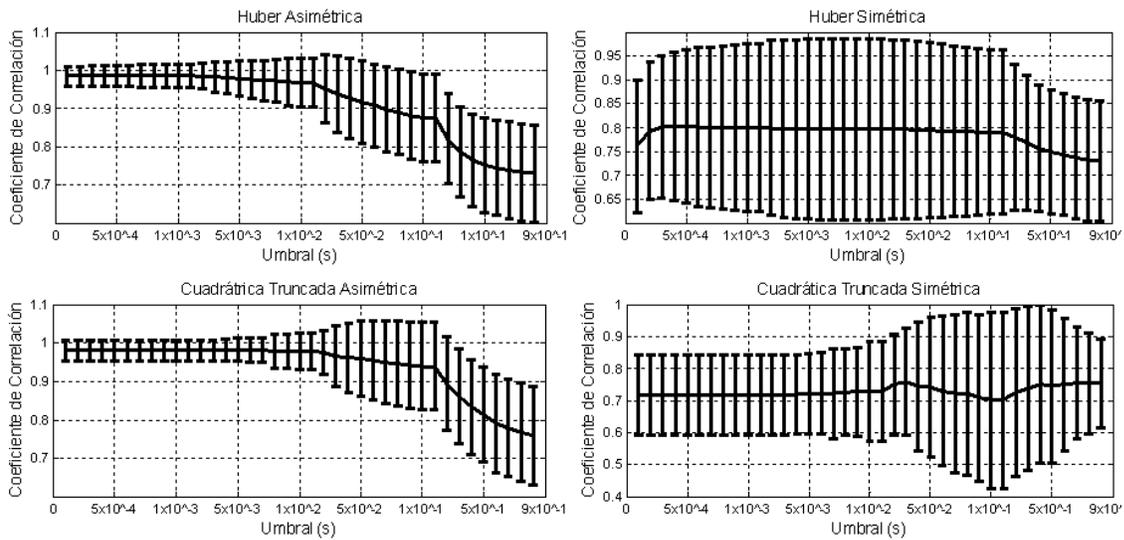


Figura 3-14.: Influencia del umbral  $s$  en el valor de correlación.

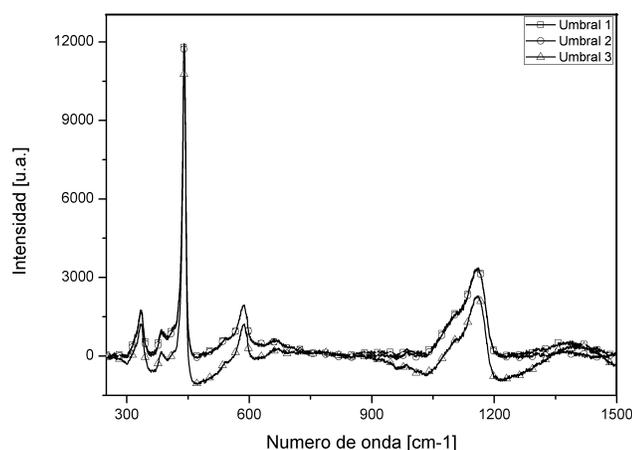


Figura 3-15.: Reconstrucción con variación de umbral para la función Truncada Asimétrica.

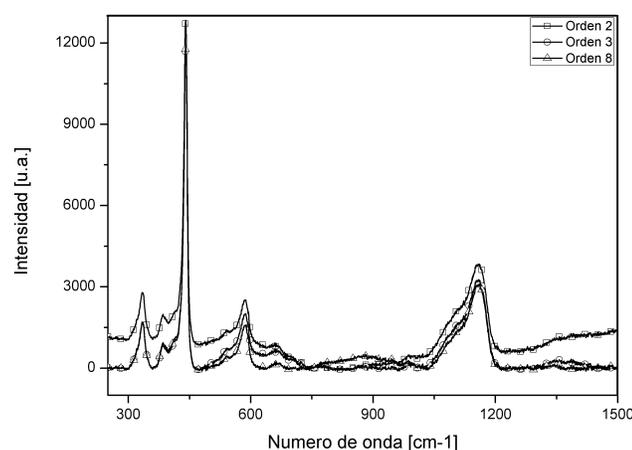


Figura 3-16.: Reconstrucción con variación de polinomio para la función Truncada Asimétrica.

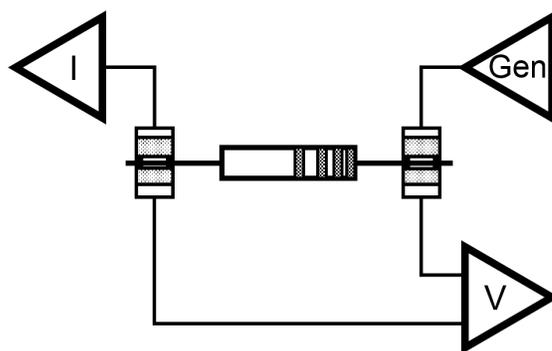
de ZnO [34, 35, 36]. Se estudiaron los cambios en la resistencia eléctrica de la película por efectos de radiación UV en temperatura ambiente y a 120°C. En ambas experiencias se llevaron a cabo medidas de espectroscopia de impedancia eléctrica a través del equipo SI SOLARTRON 1260 (Impedance/Gain-Phase Analyzer) ubicando la película entre electrodos de aluminio, con una tensión de 2500 mV en AC. entre ellos, y en un barrido de frecuencias desde 10 Hz hasta 32 MHz. Los datos fueron extraídos para la construcción de los espectros mediante el software Zplot.

### 3.7.1. Celda de Espectroscopía de Fotoimpedancia Eléctrica

La variación de la respuesta de un material con respecto a las excitaciones eléctricas puede verse alterada cuando este sufre los efectos de otros tipos de energía interactuando con él, ya sea incrementando o disminuyendo la intensidad de la misma. En la técnica propuesta

de espectroscopia de fotoimpedancia eléctrica se evalúan los cambios del comportamiento eléctrico de los materiales en presencia de diferentes tipos de radiación óptica como UV, visible e infrarrojo cercano; estudios que con temperaturas controladas permiten obtener información relevante para el desarrollo de sensores ópticos.

En la realización de las medidas se emplea una de las configuraciones de medición más utilizadas en espectroscopia de impedancia como son los electrodos en paralelo, en donde una señal eléctrica variable en frecuencia se genera entre los dos electrodos y se mide la respuesta con respecto a la señal de entrada. En la **Figura 3-17** se puede observar la configuración para este tipo de medidas en donde se envía una señal de corriente que circula por la muestra y se toma información sobre la diferencia de potencial entre sus terminales para construir los diagramas de impedancia.



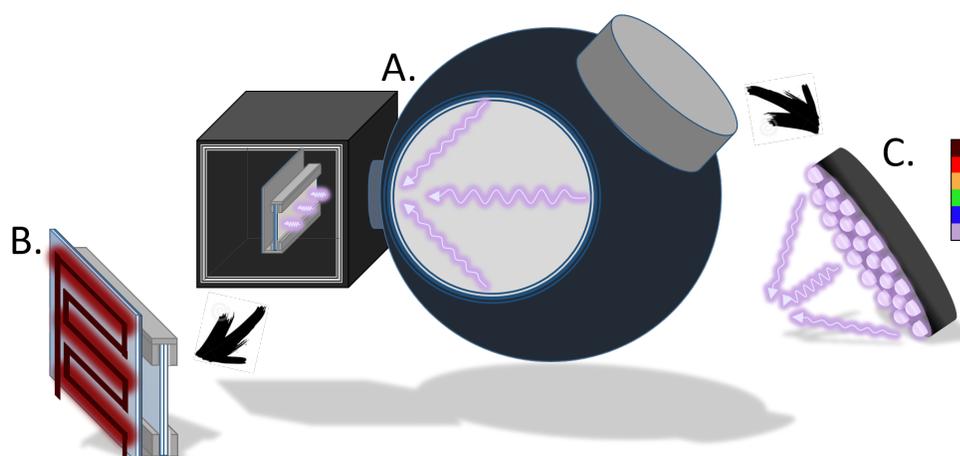
**Figura 3-17.:** Configuración de electrodos paralelos en la medida de impedancia eléctrica.

### Diseño e implementación

En principio, se identificaron las funciones, necesidades y restricciones de la cámara oscura con emisión de radiación óptica controlada, denominada cámara de fotoimpedancia eléctrica. En este proceso se emplearon modelos de ingeniería de requerimientos que permitieron reconocer los requisitos funcionales y no funcionales, diagramar completamente el sistema y estructurar el trabajo de forma ordenada.

Partiendo de una problemática correctamente identificada, se procede a la solución de problemas específicos, mediante el diseño e implementación de subsistemas. De igual forma que en el Sistema SILAR, el empleo de sistemas semi-acoplados posibilita realizar tareas de actualización, mejora, rediseño y monitoreo del proyecto para trabajos futuros sin necesidad de implementar el sistema en su totalidad.

Se encontró que los procesos de medida son dependientes del control realizado sobre la radiación emitida. Por esto se emplearon matrices de dispositivos LED de alta luminosidad que emiten en el infrarrojo, rojo, amarillo, verde, azul y ultravioleta. A través de la regulación de su alimentación por modulación por ancho de pulso (PWM), se obtuvo control sobre la cantidad de radiación que reciben las muestras. El sistema de control de radiación resulta



**Figura 3-18.:** Diagrama de la celda de fotoimpedancia eléctrica. (A). Cámara oscura y esfera integradora. (B) Sistema eléctrico de calentamiento. (C) Matrices de LEDs con diferentes longitudes de onda.

entonces en un sistema acoplado a la cámara oscura que permite al usuario ingresar la intensidad de la radiación emitida.

Debido a las características de difusión de los encapsulados de los dispositivos LED, se hizo necesario incluir una esfera integradora de marca LabSphere que elimina los patrones de difracción generados en la radiación emitida por los LED. De esta forma se emite una radiación uniforme sobre las muestras. Dentro de la celda se incorpora un arreglo de electrodos de aluminio que integra un sistema eléctrico de calentamiento para realizar las pruebas de funcionamiento de las películas.

La **Figura 3-18** muestra el proceso de funcionamiento de la celda de fotoimpedancia eléctrica, en donde las matrices de LED de los diferentes colores radian el interior de la esfera. La esfera integradora uniformiza la luz en su interior y la transporta hacia la muestra dentro de la cámara oscura. La **Figura 3-19** muestra una fotografía de la celda implementada junto al arreglo de electrodos.

### 3.7.2. Sensor UV de ZnO

Para la implementación de la película como sensor, se recubrieron los bordes de la película de ZnO con pintura de plata. Este recubrimiento permite mejorar los contactos a los extremos de la película. La distancia entre electrodos se ajustó para aprovechar al máximo la superficie recubierta con ZnO y poder evidenciar en mayor medida los efectos causados por la excitación de la muestra. La **Figura 3-20** muestra una fotografía del sensor.

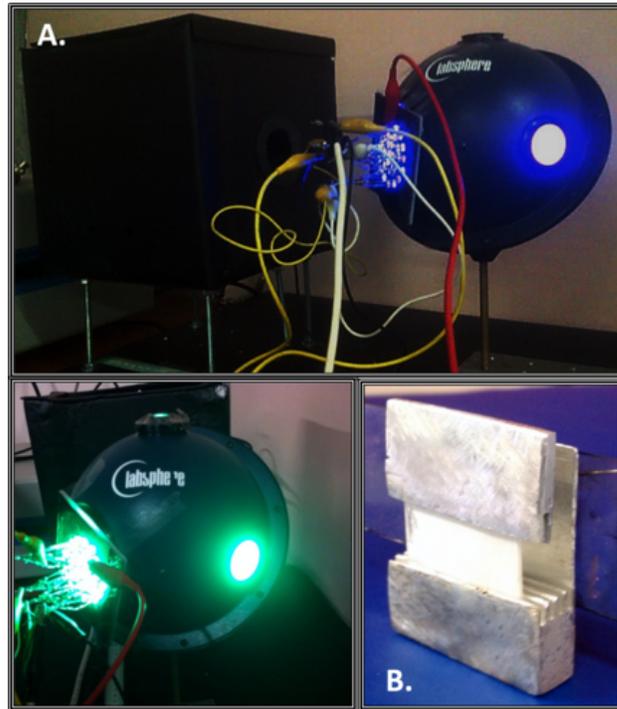


Figura 3-19.: Fotografías de la celda de fotoimpedancia.



Figura 3-20.: Fotografías del sensor UV de ZnO.

## 4. Resultados y análisis

Las películas de ZnO depositadas presentan diferencias en su espesor, indicando la cantidad de partículas que se acomodan sobre el sustrato de vidrio; característica proporcional a la cantidad de luz reflejada en la superficie de la muestra. De este modo, comparando las muestras obtenidas a través de inspección visual, se puede identificar aquellas de mayor espesor y homogeneidad. La gran cantidad de partículas adheridas en dichas películas aumenta la absorción de ciertas longitudes de onda, logrando que los procesos de reflexión se atenúen. A este fenómeno se asocia también la incidencia de hidróxidos residuales e impurezas en la coloración de las películas; siendo esta normalmente blanca, pero que en algunos casos llega a alcanzar ligeras tonalidades de azul. Este tipo de hidróxidos, en especial el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , se forman en las etapas primeras del crecimiento de la película y generalmente se inician por acción de los centros de nucleación generados por las vacancias de oxígeno que se producen en el proceso de limpieza de los sustratos de vidrio.

### 4.1. Caracterización por absorción óptica

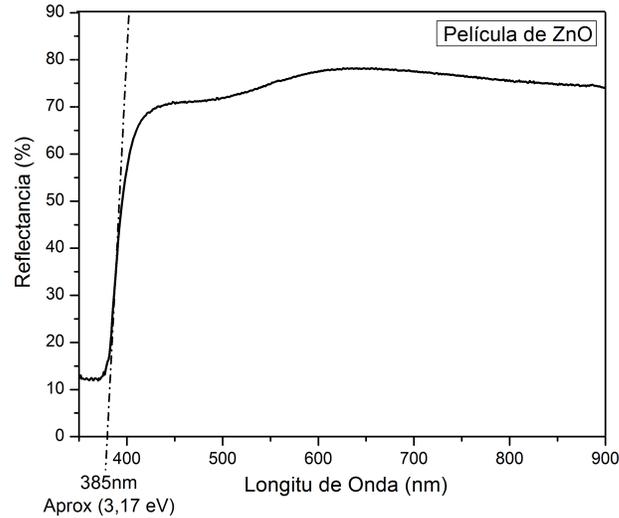
En la **Figura 4-1** se muestran los espectros de reflectancia de las películas de ZnO. El trazo de la línea tangencial de la banda de transición permitió ubicar la energía de la banda de brecha prohibida en 3.17 eV, valor que se encuentra dentro de la región del UV. De este modo se puede estimar una gran eficiencia de la película en la absorción de este tipo de radiación; parámetro deseado en el desarrollo de los sensores.

En este estudio se decidió realizar medidas de reflectancia, en lugar de absorbancia, debido a que este fenómeno permite estudiar en mayor medida los estados electrónicos superficiales. La poca inclinación y mayor amplitud en la curva sobre el punto de inflexión superior es evidencia de la reconstrucción de bandas por la cantidad de carga acumulada sobre la superficie. En cambio, el punto de inflexión menor presenta un corte más ideal, debido a que las pocas micras de grosor de la película no generan considerables fenómenos volumétricos de deformación de bandas.

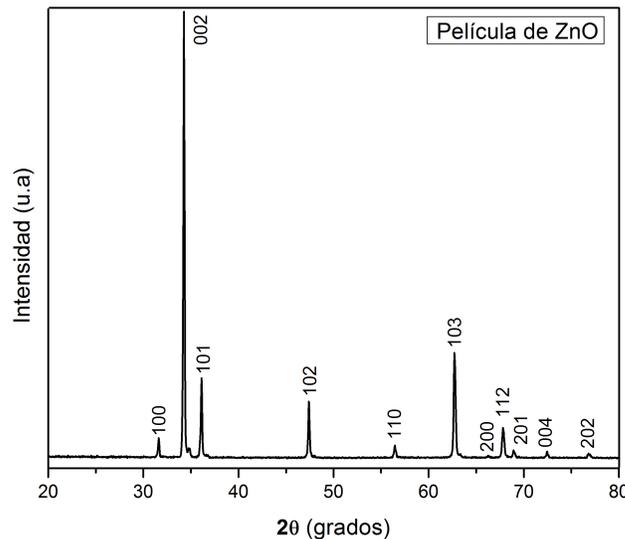
### 4.2. Caracterización estructural

El difractograma de XRD de la **Figura 4-2** muestra los picos asociados con planos cristalinicos tales como (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202).

La indexación de estos picos se llevó a cabo considerando una estructura tipo hexagonal wurtzita, de acuerdo con la carta JCPDF No. 00 036 1451. Los difractogramas indican que



**Figura 4-1.:** Espectro de reflectancia de la película de ZnO



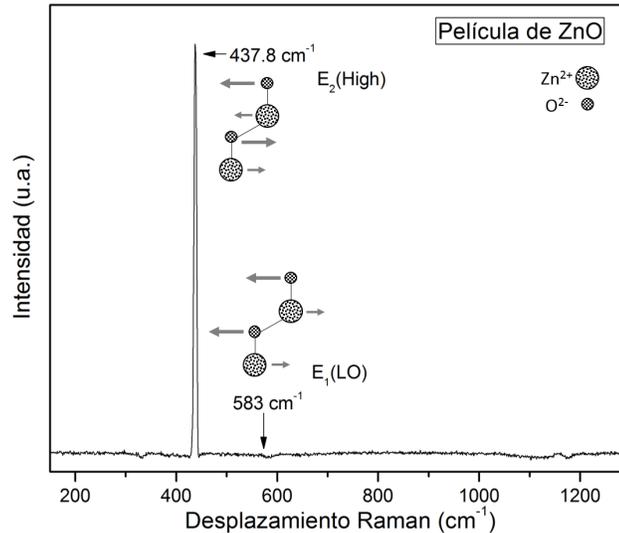
**Figura 4-2.:** Difractograma XRD de la película de ZnO

en el proceso de crecimiento por la técnica hidrotérmica, los microcristales en las películas están orientados a largo del eje  $c$  con dirección (002) y poseen un crecimiento con morfología de microvara. Muchos autores han reportado esta orientación preferencial de las películas de ZnO, algunas explicaciones sugieren que puede deberse a una minimización del estrés interno y la energía superficial [37, 38], o también, por la facilidad de crecimiento debido a la

mayor densidad atómica encontrada a lo largo del plano (002). La información suministrada por los difractogramas de XRD indica también que los tratamientos térmicos promueven la formación de una película de mejor calidad cristalina. En estas, se puede apreciar que existe cierta influencia en la calidad de la película de acuerdo al precursor o fuente de iones  $\text{Zn}^{2+}$  utilizado.

### 4.3. Caracterización vibracional

El espectro Raman obtenido (**Figura 4-3**) muestra la presencia del modo  $E_2(\text{High})$  en  $437.8 \text{ cm}^{-1}$ , banda característica reportada en la literatura para el ZnO [6]. El dominio de este modo vibracional esta asociado la mayor facilidad de excitación de las microvaras en direcciones diferentes al eje  $c$  por la dirección del campo del haz de luz incidente. Este resultado es acorde a lo mostrado por los difractogramas de rayos X. También se encontró una reducción de la intensidad relativa del pico en la banda de  $583 \text{ cm}^{-1}$  en relación al modo  $E_2(\text{High})$ . Este pico esta asociado al modo vibracional  $E_1(\text{Longitudinal Óptico})$  que indica la presencia de vacancias de oxígeno. Al encontrarse reducido en temperatura ambiente, es posible usar este pico como un factor para modular la conducción electrónica a través del calentamiento de la película y la evaporación de los grupos  $\text{OH}^-$  presentes en la superficie; con el fin de aumentar los portadores de carga en la película.

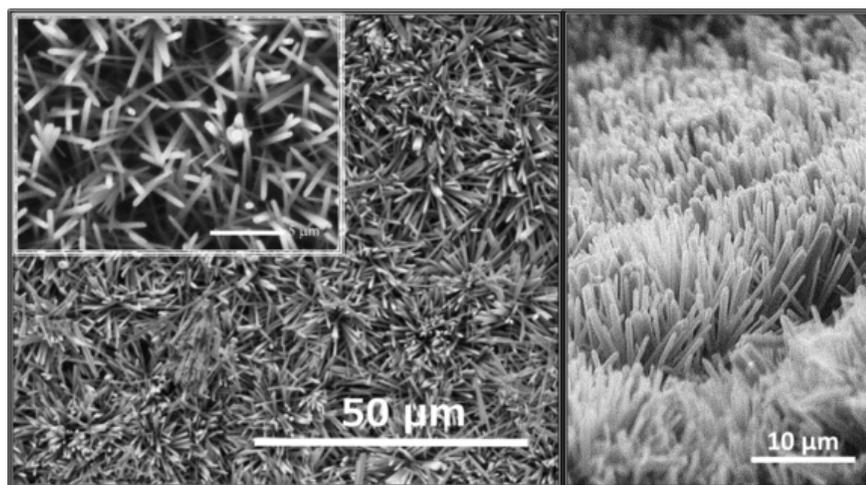


**Figura 4-3.:** Espectro Raman de la película de ZnO

## 4.4. Caracterización morfológica

En las micrografías de la **Figura 4-4** se observan las microestructuras obtenidas para el ZnO, correspondiente a varas con estructura hexagonal. Esta morfología está asociada a la forma hexagonal wurzita de la celda unitaria para el ZnO. Las varas tienen longitudes de cercanas a  $4.2 \mu\text{m}$  y presentan diámetros uniformes de alrededor de  $280 \text{ nm}$ .

La implementación de puntos de nucleación se considera efectiva, permitiendo obtener ho-



**Figura 4-4.:** Micrografía superficial de la película de ZnO

mogeneidad en el recubrimiento de la película. La **Figura 4-5** muestra el crecimiento de diferentes varas sobre la semilla de ZnO. Con estos experimentos se pudo determinar que la duración prolongada del tiempo que los substratos permanecen en el autoclave permite un crecimiento óptimo de las microvaras. Se encontraron incluso microvaras que sirven como nuevos puntos de nucleación para estructuras que crecen en diferentes direcciones según la orientación de los cristalitas. Este comportamiento permite la interacción superficial de las microestructuras y facilita la conducción electrónica entre ellas. Algunos efectos de conservación de carga pueden estar asociados a las dislocaciones y defectos causados por el no total ordenamiento del ZnO sobre el substrato, resultados acordes a lo presentado en la caracterización por absorción óptica.

## 4.5. Caracterización eléctrica

Dentro de la caracterización de impedancia eléctrica se tuvo en consideración dos aspectos fundamentales para validar la aplicación de la película de ZnO como sensor UV: el rango de operación, determinado a través de la disminución de la impedancia en presencia de UV, y los tiempos de respuesta de la película entre saturación y relajación.

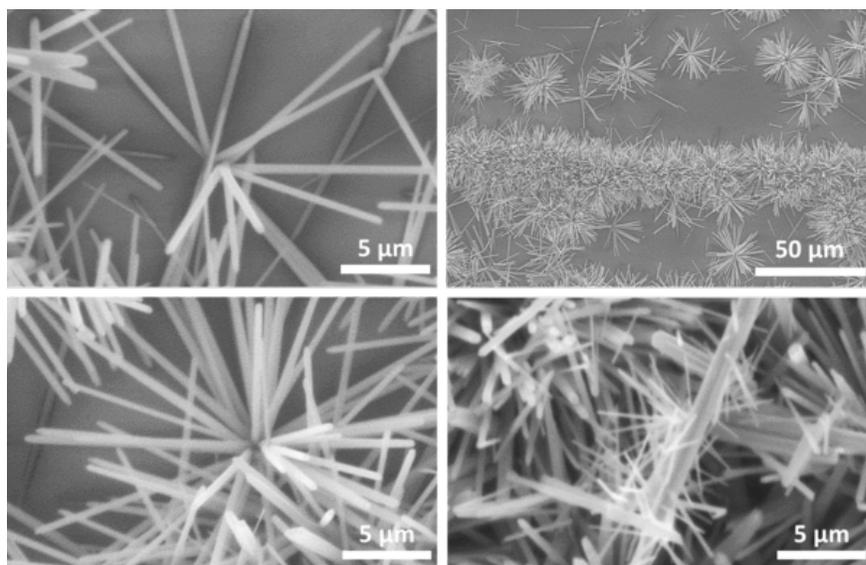


Figura 4-5.: Micrografía de puntos de nucleación en la película de ZnO

#### 4.5.1. Disminución de la impedancia

En las Figuras 4-6 y 4-7 se muestran los diagramas de bode respecto a la magnitud de la impedancia de la película en temperatura ambiente y a  $120^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Ambas configuraciones evidencian una disminución de la impedancia por causa de la radiación UV. Este efecto se asocia al aumento del número de portadores de carga por causa del rompimiento de enlaces como respuesta al bombardeo con fotones UV, cuya energía es cercana al gap de 3.17 eV calculado para la película de ZnO.

En la película a temperatura ambiente se obtuvo una disminución de la impedancia en

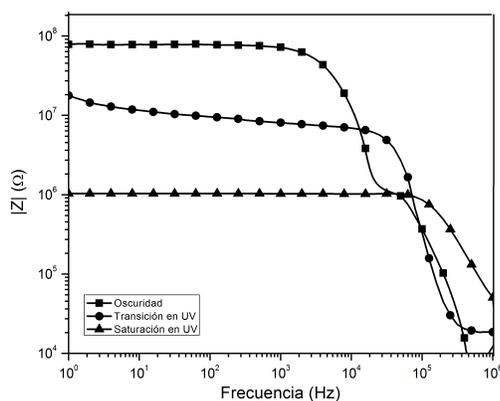
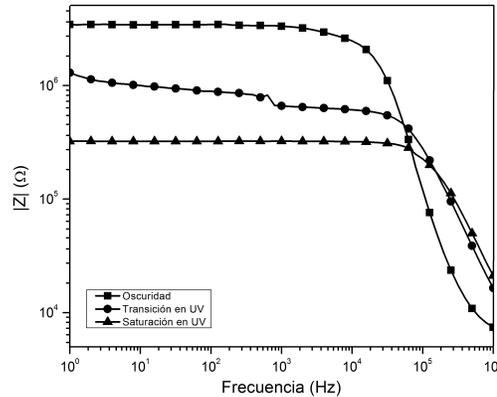


Figura 4-6.: Diagrama de bode de los cambios de impedancia en temperatura ambiente.



**Figura 4-7.:** Diagrama de bode de los cambios de impedancia en 120°C

D.C., equivalente a la resistencia de la película, desde  $7,5 \times 10^7$  hasta  $1 \times 10^6 \Omega$ . En el estudio realizado a 120°C se alcanzó una disminución de la resistencia desde  $2,6 \times 10^5$  hasta  $2,8 \times 10^6 \Omega$ . La reducción de la resistencia de la película en oscuridad a 120°C, en comparación a cuando no sufre los efectos de temperatura, se relaciona con la generación de vacancias de oxígeno por la evaporación del agua presente en la superficie. En la medida realizada a temperatura ambiente se aprecia como en oscuridad la película mantiene su impedancia constante hasta frecuencias cercanas a  $10^3$  Hz, valor que aumenta hasta la cercanía de  $10^5$  Hz en la saturación causada por la radiación UV. Con la temperatura de 120°C se encontró una disminución en la diferencia de las regiones constantes de impedancia de tan solo un orden de magnitud, pasando de  $10^4$  Hz en oscuridad a  $10^5$  Hz en saturación; pudiéndose afirmar entonces que existe una mejora en la estabilidad en frecuencia gracias a los efectos de temperatura. La pendiente en las regiones de transición en ambas temperaturas está asociada al estado cambiante de la película mientras llega a su estado de saturación.

#### 4.5.2. Tiempo de saturación y relajación

En las **Figuras 4-8** y **4-9** se puede apreciar el tiempo de exposición UV y de relajación en oscuridad de la película para las temperaturas ambiente y 120°C. En ambos casos se obtuvo tiempos de saturación cercanos a los 50 minutos. No obstante, la magnitud de la resistencia disminuida en ambiente es mucho mayor, y por tanto se presentó una mayor velocidad de saturación en este caso.

Por otra parte, se encontró que el tiempo de relajación y regreso al estado natural de las películas en temperatura ambiente es excesivamente alto, entre otros factores, en respuesta a la gran cantidad de resistencia disminuida. Para la película a 120°C se obtuvieron tiempos de relajación mucho menores debido a la disminución en la interferencia de la estabilización del material por la reducción de las moléculas de agua presentes en la superficie. En consecuencia,

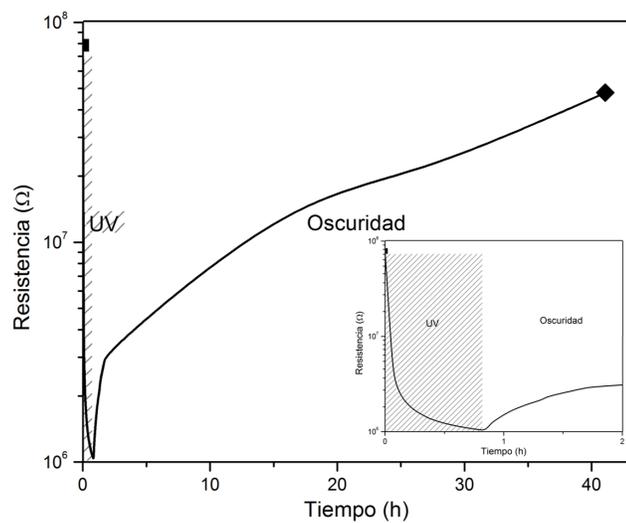


Figura 4-8.: Gráfica del cambio de la resistencia en función del tiempo para la temperatura ambiente.

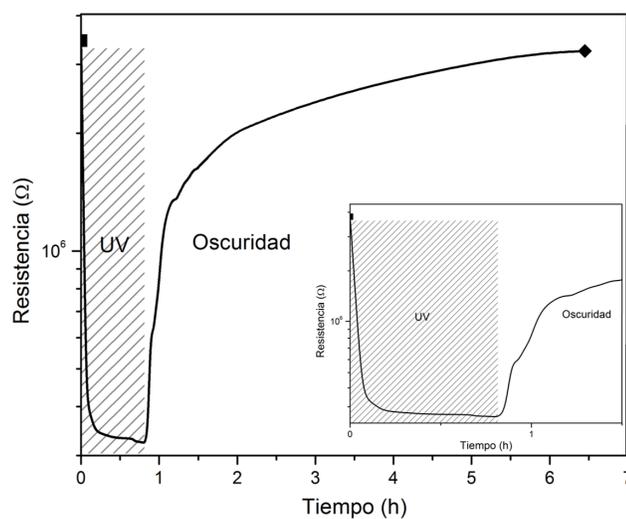
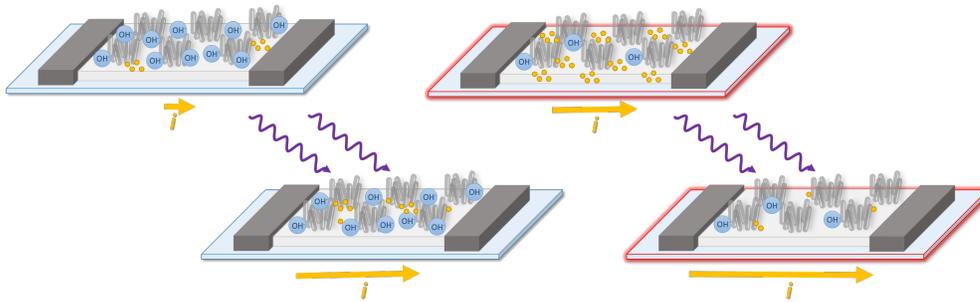


Figura 4-9.: Gráfica del cambio de la resistencia en función del tiempo para  $120^\circ\text{C}$ .

se pudo determinar el aumento de la velocidad de relajación en la película sometida a efectos de temperatura.

### 4.5.3. Sensor UV de ZnO

A través de la información recogida en las técnicas de caracterización, se logró obtener algunos indicadores del funcionamiento físico la película microestructurada de ZnO al ser implementada como sensor UV. Estos indicadores son ilustrados en la **(Figura 4-10)**, la cual resume el funcionamiento optoelectrónico del sensor. La figura muestra las diferencias de corriente ( $i$ ) de acuerdo a la transición de estados de la película antes y después de ser excitada con radiación UV, y en temperatura ambiente y a 120°C.



**Figura 4-10.:** Diagrama de funcionamiento optoelectrónico de la película: la variable ( $i$ ) ilustra la corriente que atraviesa el sensor cuando este es excitado con radiación UV en temperatura ambiente (izquierda) y a 120°C (derecha).

# 5. Conclusiones

## 5.1. Conclusiones

En esta tesis se diseñaron e implementaron los sistemas de deposición de puntos de nucleación sobre sustratos a través del método SILAR, el sistema de reconstrucción automática y eliminación de la fluorescencia de espectros Raman de ZnO, y la celda de fotoimpedancia eléctrica acoplada al equipo de caracterización de materiales de Espectroscopía Impedancia Eléctrica. Los sistemas desarrollados son confiables, de bajo costo, presentan buen desempeño y son de gran utilidad en los procesos de síntesis y caracterización de materiales asociados a trabajos de investigación de materiales en pregrado y posgrado.

Se produjeron y caracterizaron películas microestructuradas de ZnO empleando las herramientas desarrolladas en la tesis, lo que resultó en una optimización de los procesos y un mejoramiento en la calidad de los resultados. Las diferentes técnicas de caracterización empleadas permitieron determinar una relación entre factores estructurales, morfológicos y ambientales en los procesos fotoeléctricos de las películas.

A través de la caracterización por absorción óptica se determinó una energía de brecha prohibida de 3.17 eV para las películas. La disminución de esta energía, con respecto a los valores normales del ZnO, se debe a la deformación de las bandas por efectos de carga acumulada en dislocaciones y defectos superficiales. Así, la respuesta óptica de las películas se vio favorecida, al entrar más en la región del UV y disminuyendo efectos de radiación visible.

La caracterización estructural mostró una forma hexagonal wurtzita, correspondiente a lo reportado para el ZnO, con dirección preferencial de crecimiento en el eje  $c$ . Este patrón de crecimiento se asocia a la técnica de síntesis hidrotermal, la cual favorece la formación de este tipo de cristales por la adición preferencial de unidades de crecimiento tetraédricas de zinc y oxígeno sobre el plano (0001).

La técnica de espectroscopia Raman ayudó a establecer una calidad adecuada de las películas, en las cuales predomina el modo vibracional  $E_2(\text{High})$ , en relación a los demás modos. Este comportamiento se asocia a que, por la dirección del campo, la energía del haz de luz promueve el movimiento de una mayor cantidad de moléculas que se han depositado en dirección  $c$  en forma de vara. El modo  $E_1(\text{Longitudinal Óptico})$ , asociado a las vacancias de oxígeno, se encontró reducido debido a la exposición de la película a la humedad ambiental. Por este motivo se evaluó el efecto del factor de temperatura en la aplicación de la película como sensor, rompiendo los enlaces  $\text{OH}^-$  superficiales y aprovechando esas vacancias de oxígeno para aumentar la cantidad de portadores de carga y mejorar así la conducción eléctrica.

Las micrografías obtenidas de la película muestran la homogeneidad en el crecimiento de las microvaras. Se logró determinar que la deposición de puntos de nucleación favorece la uniformidad en el recubrimiento del sustrato, al tiempo que mejora la interacción entre las microvaras. Se encontraron defectos y efectos de tensión por la interacción de las estructuras, lo que se constata los resultados presentados en la caracterización por espectroscopía de absorción óptica.

En relación al comportamiento eléctrico, la película microestructurada de ZnO muestra características deseables en para materiales empleados como sensor UV. De forma precisa, esta presenta cambios significativos en su comportamiento eléctrico en presencia de radiación UV. En general, la radiación UV causó una disminución en la impedancia eléctrica de las películas, sin embargo, a pesar de que en ambiente existiría una mayor resolución del sensor por la mayor disminución de la impedancia, la velocidad de recuperación del estado natural es muy pequeña y no posibilita su uso como dispositivo electrónico. Para solucionar este problema, es posible aumentar el rompimiento de enlaces y obtener mayores reducciones de la impedancia en D.C. por efectos de temperatura. Cuando la temperatura se eleva por encima del punto de evaporación del agua, se obtiene un comportamiento más estable y velocidades de relajación más rápidas; razón por la cual se recomienda el uso de las películas de ZnO en altas temperaturas para su implementación en sensores.

## 5.2. Trabajos futuros

Las películas microestructuradas presentan un futuro promisorio en el desarrollo de sensores UV debido a su bajo costo de producción, alta reproducibilidad y excelentes propiedades optoelectrónicas. Los trabajos futuros se plantean bajo cuatro ejes principales: la completa automatización de la síntesis de las películas, el desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento de información que faciliten el análisis e interpretación de los resultados de caracterización, la optimización de la celda de fotoimpedancia eléctrica para realizar medidas en ambientes controlados, y el trabajo de diseño geométrico e instrumentación específica para la implementación de la película como un dispositivo sensor.

# A. Anexo: Reconocimientos y Divulgación

## Reconocimientos

- Mejor trabajo de grado de pregrado en Ingeniería Electrónica, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, 2014.
- Mejor Trabajo Teórico – X ENFMC, Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada. 2012.

## Artículos de Investigación

- SISTEMA SILAR PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS CON DIFERENTES APLICACIONES. Revista De Investigaciones Universidad Del Quindío. ISSN: 1794-631X ed: Editorial Universidad Del Quindío v.1 fasc.23 pp.16 - 22 ,2012.
- ESTUDIOS POR IMPEDANCIA ELÉCTRICA DE NANOESTRUCTURAS DE ZNO. Scientia Et Technica. ISSN: 0122-1701 ed: Universidad Tecnológica de Pereira v.18 fasc.2 ,2013
- SISTEMA SILAR DE PRODUCCIÓN PARA PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS APLICADAS EN SENSORES DE HUMEDAD. Capítulo en memoria. 16 Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura. ISBN: 978-959-261-405-5. Cujae, 2012.
- RECONSTRUCCIÓN DEL ESPECTRO RAMAN MEDIANTE LA SUSTRACCIÓN DE LA LÍNEA BASE USANDO LAS FUNCIONES DE HUBER Y CUADRÁTICA TRUNCADA. Revista Colombiana de Física. (Aceptado)
- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, VIBRACIONALES Y ELÉCTRICAS DE LA MATRIZ COMPLEJA PVA + MICROVARAS DE ZnO. Revista Colombiana de Materiales. (Aceptado).
- DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOIMPEDANCIA ELÉCTRICA EN EL DESARROLLO DE SENSORES ÓPTICOS BASADOS EN MICROVARAS DE ZnO. Revista De Investigaciones Universidad Del Quindío. (Aceptado).

## Participación en Eventos

- Seminario Taller Latinoamericano de Instrumentación, Control y Telecomunicaciones. Ponencia: “SISTEMA SILAR PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS PARA DIFERENTES APLICACIONES”, Universidad del Quindío. Mayo 2012
- 3er Congreso de Ingeniería Física. Ponencias: “IMPLEMENTACION DE LA DAQ NI-USB6009 EN EL SISTEMA SILAR PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS” y “CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, VIBRACIONAL Y MECÁNICA DE HUESO TIPO FÉMUR VACUNO”. Universidad EAFIT. Septiembre 2012. Medellín.
- X ENFMC. Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada. Organizador y Ponencia: “RECONSTRUCCION AUTOMATICA DE LA LINEA BASE EN ESPECTROS RAMAN DE ZnO A TRAVES DE LAS FUNCIONES DE HUBER Y CUADRÁTICA TRUNCADA”. Universidad Nacional de Colombia. Octubre 2012. Manizales.
- 16 Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura. Palacio de Convenciones. Noviembre 2012. La Habana.
- VIII Seminario Euro Latinoamericano de Sistemas de Ingeniería. Ponencia: “SISTEMA SILAR DE PRODUCCIÓN PARA PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS APLICADAS EN SENSORES DE HUMEDAD”. Palacio de Convenciones. La Habana 2012.
- SNNC Semana de la Nanociencia y la Nanotecnología en Colombia. Universidad de Antioquia. Julio 2012. Medellín.
- NANODYF’2013: Simposio Iberoamericano de Divulgación y Formación en Nanociencia y Nanotecnología. Universidad de Antioquia. Julio 2013. Medellín.
- Participación en NanoAntioquia 2013: II Taller Internacional de Materiales Nanoestructurados. Ponencia: “AUTOMATIC BACKGROUND REMOVAL FROM ZnO AND GaAs RAMAN SPECTRA USING HUBER AND QUADRATIC TRUNCATED FUNCTIONS”. Universidad de Antioquia. Julio 2013. Medellín.
- Participación en VII Congreso Internacional de Materiales. Ponencia: “ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, VIBRACIONALES Y ELÉCTRICAS DE LA MATRIZ COMPLEJA PVA + MICROVARAS DE ZnO”. Universidad de Antioquia. Octubre de 2013. Medellín.

### Proyectos de Investigación Asociados

- Semillero de investigación en Emprendimiento: “AUTOMATIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE CRECIMIENTO SILAR PARA PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS CON APLICACIONES EN SENSORES DE HUMEDAD” Grupo de Trabajo Académico (GTA), Propiedades Ópticas de los materiales. Marzo 2013. Universidad Nacional de Colombia.
- Semillero de investigación: “DESARROLLO DE CÁMARA DE ESTUDIO DE IMPEDANCIA EN FUNCIÓN DE UV PARA PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS” Grupo de Trabajo Académico (GTA), Propiedades Ópticas de los materiales. Octubre 2013. Universidad Nacional de Colombia y COLCIENCIAS.

# Bibliografía

- [1] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, and Z.W. Yin. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal Of Crystal Growth*, 203:186–196, 1999.
- [2] T. Owen. *Fundamentals of UV-Visible Spectroscopy*. Agilent Technologies, Germany, 2000.
- [3] J. Zhao, X. Yan, Y. Yang, Y. Huang, and Zhang Y. Raman spectra and photoluminescence properties of In-doped ZnO nanostructures. *Materials Letters*, 64:569–572, 2010.
- [4] P. Kuman, R. Suresh, A. Dhayal, D. Mangalaraj, and D. Nataraj. Hydrophobic ZnO nanostructured thin films on glass substrate by simple successive ionic layer absorption and reaction (SILAR) method. *Thin Solid Films*, 518:183–186, 2010.
- [5] X. Gao, X.M. Li, and W.D. Yu. Synthesis and optical properties of ZnO nanocluster porous films deposited by modified SILAR method. *Applied Surface Science*, 229:275–281, 2004.
- [6] C. Vargas, F.N. Jimenez, J.F. Jurado, and V. Henao. Comparison of ZnO thin films deposited by three different SILAR processes. *Microelectronics Journal*, 39:1349–1350, 2008.
- [7] A. Somiya, K. Hishinuma, and T. Akiba. A new materials processing—hydrothermal processing. *Bull Mater. Sci.*, 18:811, 1995.
- [8] D.R. Askeland. *Ciencia e Ingenieria de los Materiales*. International Thomson Editores, Mexico, 1982.
- [9] Scintag Inc. Basics of X-Ray diffraction, 1999.
- [10] D.A. Skoog, F.J. Holler, and S.R. Crouch. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning, Mexico, 2008.
- [11] A. Souissi, C. Sartel, G. Amiri, A. Meftah, A. Lusson, P. Galtier, V. Sallet, and M. Oueslati. Raman study of activated quasi-modes due to misorientation of ZnO nanowires. *Chemometric and Intelligent Laboratory Systems*, 152:1129–1133, 2012.

- [12] Y. Huang, M. Liu, Z. Li, Y. Zeng, and S. Liu. Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol-gel process. *Materials Science and Engineering*, 97:111'116, 2003.
- [13] J.L. Pérez, R. Murillo, and R. Gómez. *Espectroscopías infrarroja y Raman*, 2008.
- [14] G. Barja. *Diseño e Implementación de una Librería Documentada de Espectros de Pigmentos con Espectroscopia Raman*. Tesis de doctorado, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Telecomunicació, Barcelona, 2010.
- [15] V. Mazet, C. Carteret, D. Brie, J. Idier, and B. Humbert. Background removal from spectra by designing and minimising a non-quadratic cost function. *Chemometric and intelligent laboratory systems*, 76:121–133, 2005.
- [16] R. Goehner. Background subtract subroutine for spectra data. *Anal. Chem.*, 50:1223–1225, 1978.
- [17] C. Lieber and A. Mahadevan-Jansen. Automated method for subtraction of fluorescence from biological Raman spectra". *Appl. Spectrosc.*, 57:1363–1367, 2003.
- [18] T. Vickers, R. Wambles, and C. Mann. Curve fitting and linearity: Data processing in Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 55:389–393, 2001.
- [19] V. Mazet, C. Carteret, D. Brie, J. Idier, and Humbert B. Estimation de l'arrière-plan de spectres par différentes méthodes dérivées des moindres carrés. *Chemimétrie*, pages 173–176, 2003.
- [20] P. Rousseeuw and A. Leroy. *Robust Regression and Outlier Detection*. Wiley series in probability and statistics, Canada, 2003.
- [21] N. Phambu, B. Hubert, and A. Burneau. Relation between the infrared spectra and the lateral specific surface areas of gibbsite samples. *Langmuir*, 16:6200–6207, 2000.
- [22] Jeol Ltd. *Scanning electron microscope A to Z*, 2010.
- [23] J. E. Sanchez. Estudio vibracional y eléctrico a partir de las técnicas de microscopía raman e impedancia eléctrica en función de la temperatura de las heteroestructuras semiconductoras GaAs/GaAs, GaAs:C/GaAs, GaAs:Si/GaAs y cristales KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP). Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [24] D. Garzón Ramos, J. A. Martínez Macuna, D. A. Rico Ayala, and C. Vargas-Hernández. Sistema SILAR de producción para películas semiconductoras aplicadas en sensores de humedad. In *16 Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura*, pages 330–339, La Habana, Cuba, 2012. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (CUJAE).

- 
- [25] D. Garzón Ramos, A. Martínez, D. Rico, and C. Vargas-Hernández. Implementación de la DAQ NI-USB6009 en el sistema SILAR para el crecimiento de películas semiconductoras. Poster presented at: 3er Congreso de Ingeniería Física, 2012. Universidad EAFIT. Medellín, Colombia.
- [26] D. Garzón Ramos, A. Martínez, D. Rico, D. A. Guzmán-Embús, and C. Vargas-Hernández. Sistema SILAR para el crecimiento de películas semiconductoras con diferentes aplicaciones. *Revista de Investigaciones Universidad del Quindío*, 23(1):16–22, 2012.
- [27] P. Mitra, A. P. Chatterjee, and Maiti H. S. ZnO thin film sensor. *Materials Letters*, 35:33–38, 1998.
- [28] E. Hull, K. Jackson, and J. Dick. *Requirements Engineering*. Gray Publishing, EEUU, 2005.
- [29] J. Deacon. Model-view-controller (MVC) architecture, 2002.
- [30] D. Garzón Ramos, D. A. Guzmán-Embús, C. Serna-Plata, D. C. Galvez-Coy, and C. Vargas-Hernández. Estudio de las propiedades estructurales, vibracionales y eléctricas de la matriz compleja PVA + microvaras de ZnO. In M. L. Álvarez Láinez, N. R. Rojas Reyes, P. Fernández Morales, and M. E. López Gómez, editors, *Materiales Compuestos y Recubrimientos: Numero especial Artículos cortos, VII Congreso Internacional de Materiales*. Revista Colombiana de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2014.
- [31] N. Gulsar. Fast track to struts; what it does and how, 2009.
- [32] D. Garzón Ramos, E. A. Belalcazar-Bolaños, J. R. Orozco-Arroyave, J. F. Vargas-Bonilla, and C. Vargas-Hernández. Reconstrucción del espectro Raman mediante la sustracción de la línea base usando las funciones de Huber y cuadrática truncada. *Revista Colombiana de Física*, 46(1):1–4, 2014.
- [33] D. Garzón Ramos, E. A. Belalcazar-Bolaños, J. R. Orozco-Arroyave, J. F. Vargas-Bonilla, and C. Vargas-Hernández. Automatic background removal from ZnO and GaAs Raman spectra using Huber and quadratic truncated functions. Poster presented at: NanoAntioquia 2013, II Taller Internacional de Materiales Nanoestructurados, 2013. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.
- [34] D. Garzón Ramos, D. A. Guzmán-Embús, D. C. Barrera-Andrade, A. M. Florez-Villamil, and C. Vargas-Hernández. Diseño e implementación del sistema de espectroscopia de fotoimpedancia eléctrica en el desarrollo de sensores ópticos basados en microvaras de ZnO. *Revista de Investigaciones Universidad del Quindío*, 25:141–146, 2014.

- 
- [35] D. Garzón Ramos, E. Cano-Plata, D. A. Guzmán-Embús, and C. Vargas-Hernández. Development and evaluation of UV sensor films based on zno microrods. Poster presented at: International Materials Research Congress, 2014. Sociedad Mexicana de Materiales. Cancún, Mexico.
- [36] D. Garzón Ramos, C. Vargas-Hernández, and E. Cano-Plata. Estudios por impedancia eléctrica de nanoestructuras de ZnO. *Scientia Et Technica*, 18(2):309–314, 2013.
- [37] D. Baom, H. Gu, Kuang, and A. Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 312:37, 1998.
- [38] S. Amirhaghi, V. Craciun, D. Craciun, J. Elder, and Boyd I. W. Low temperature growth of highly transparent c-axis oriented ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Microelectron. Eng.*, 25:321, 1994.