

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



Maestría en Ciencias en Nanociencias

**Dispositivo para detección de O₂ basado en una película de
ZnO crecida mediante la técnica de depósito por capa
atómica**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en ciencias

Presenta:

Irving Gilberto Fernández Alvarez

Ensenada, Baja California, México
2020

Tesis defendida por
Irving Gilberto Fernández Álvarez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Director de tesis

Dr. Oscar Vázquez Mena

Dr. Eduardo Antonio Murillo Bracamontes

Dr. Heriberto Márquez Becerra



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Irving Gilberto Fernández Álvarez como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Dispositivo para detección de O₂ basado en una película de ZnO crecida mediante la técnica de depósito por capa atómica

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Director de tesis

En este trabajo se fabricó un dispositivo en base a una película delgada de ZnO para la detección de oxígeno. Se determinó que la sensibilidad depende del espesor, requiriendo un espesor mínimo de 100 nm, para las condiciones utilizadas. La influencia del tipo de aislante eléctrico fue clara, donde el material más adecuado fue Al₂O₃, puesto que ofrece la mejor sensibilidad. El post-tratamiento térmico de ZnO aumenta la resistividad de la película, y produce picos en los cambios de resistencia un poco más agudos durante la detección de oxígeno. Así mismo, la irradiación con luz UV mejoró la definición de los picos, principalmente por aceleración del proceso de desorción de oxígeno. Finalmente, se encontró que al aumentar la corriente entre electrodos mejora la sensibilidad del dispositivo.

Palabras clave: Sensor; película delgada; ZnO; ALD

Abstract of the thesis presented by Irving Gilberto Fernández Alvarez as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanociencias.

Device for detection of O₂ based on a ZnO film growth by the atomic layer deposition technique

Abstract approved by:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vazquez

Thesis Advisor

In this work, a device was built based on a ZnO thin film for the detection of oxygen. Sensitivity was determined to be thickness dependent, requiring a minimum thickness of 100 nm, for the conditions applied. The influence of the type of electrical insulator was clear, where the most suitable material was Al₂O₃, since it offers the best sensitivity. Annealing of the ZnO increases the resistivity of the film, and produces slightly sharper peaks in resistance changes during oxygen detection. Likewise, irradiation with UV light improved the definition of the peaks, mainly by accelerating the oxygen desorption process. Finally, it was found that applying a higher current between electrodes improves the sensitivity of the device.

Keywords: Sensor; thin film; ZnO; ALD

Dedicatoria

Para mis padres, hermanas y toda amistad que me acompaño en esta travesía.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y Estudios Superiores de Ensenada (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, México (CNyN) por haber hecho posible el desarrollo exitoso de esta tesis a través de sus instalaciones, por el material proporcionado y el seguimiento administrativo impecable desde el inicio.

A la Universidad Autónoma de Baja California, FIAD por facilitar el equipo de erosión iónica para depósitos de rutenio. Al Dr. Franklin Muñoz por las facilidades brindadas en el laboratorio de Ingeniería en Nanotecnología.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con número 291236.

A los proyectos que hicieron posible el financiamiento de la investigación DGAPA proyectos IN110018, IN112117, IA104120, IN113219, IN1032020 y IA101018. También a los proyectos FORDECyT 272894 y CONACyT Ciencia básica A1-S-26789, A1-S-21084 y A1-S-21323.

Agradezco la asistencia técnica del Dr. Eduardo Murillo, Eloísa Aparicio y David Domínguez quienes presentaron con amabilidad la disposición de apoyarme en la medida de sus posibilidades, a la Psicóloga Laura Rosales, por todo su apoyo en los diversos trámites a lo largo de la maestría.

Agradezco a la vida por brindarme tantas oportunidades, a mis padres y hermanas por siempre estar ahí. Doy gracias especiales a Jorge Vázquez por ser un amigo y compañero que soportó y aguantó mis decadencias, así como al Doctor Borbón por siempre ser una cara amigable en el centro de investigación.

Tabla de contenido

Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	viii

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes	7
1.1.1 Mecanismo de detección del gas: Adsorción y desorción.....	7
1.1.2 Efecto de la temperatura de depósito y del tratamiento térmico en las propiedades estructurales y eléctricas de ZnO depositado por ALD.....	9
1.1.3 Pruebas de respuesta para la detección de gas variando el espesor de la película de ZnO dopada con Al y al incidir luz UV.....	10
1.1.4 Fabricación de un sensor y dispositivo	12
1.2 Justificación.....	14
1.3 Hipótesis.....	14
1.4 Objetivos de la investigación	14
1.4.1 Objetivo general.....	14
1.4.2 Objetivos específicos.....	14

Capítulo 2. Metodología

2.1 Fabricación de las muestras de ZnO	16
2.2 Tratamiento térmico a las muestras.....	18
2.3 Implementación de los electrodos	18
2.4 Caracterización eléctrica	20
2.5 Desarrollo de cámara de medición eléctrica con atmósfera controlada.....	23
2.6 Calibración del sensor.....	24
2.7 Caracterización de los electrodos.....	25

Capítulo 3. Resultados

3.1 Fabricación de las muestras de ZnO	26
--	----

3.2	Caracterización eléctrica.....	28
3.3	Elaboración de la cámara de atmósfera controlada.....	32
3.4	Calibración para detectar O ₂	33
3.5	Caracterización de los electrodos.....	37
Capítulo 4. Discusión		
4.1	Comportamiento eléctrico.....	41
4.2	Sensibilidad para O ₂	42
Capítulo 5. Conclusiones		
Literatura citada		45

Lista de Figuras

Figura 1. La información sensorial viaja a través del sistema nervioso periférico para ser procesada en el cerebro (Kaivan, 2019).....	1
Figura 2. Curva de respuesta para un sensor de ZnO dopado y sin dopar a 100-300 °C para 600 ppm de H ₂ S (Kolhe et al., 2018)	4
Figura 3. Modelo de la estructura Wurzita (Wang, 2004)	5
Figura 4. Cuatro principales pasos para llevar a cabo un recubrimiento mediante la técnica de depósito por capa atómica.....	6
Figura 5. Gráficos de las distintas densidades de carga para (a) O ₂ , (b) H ₂ O, (c) NO ₂ , (d) NO , (e) NO ₂ y (f) CO interaccionando con la monocapa de MoS ₂ (Yue et al., 2013)	8
Figura 6. Estructura y modelo de bandas del mecanismo de conducción de un material semiconductor tipo-n en presencia de (a) O ₂ y de (b) CO (Wang et al., 2010).....	9
Figura 7. Resistividad de películas delgadas tratadas térmicamente en diferentes atmosferas con su correspondiente temperatura de depósito (Laube et al., 2010)	10
Figura 8. Relación entre la sensibilidad y temperatura de operación de diferentes espesores de películas de ZnO dopadas con Al, atmosfera de CO a 1000 ppm (Chang et al., 2002)	11
Figura 9. Banda de energía de ZnO bajo temperatura e irradiación UV.....	12
Figura 10. Respuesta resistiva en oscuridad (negro) y en UV (rojo), los trazos azules representan los pulsos del gas (A) y respuesta de la resistencia relativa para los pulsos de presión (B) (Jacobs et al., 2017)	12
Figura 11. Esquema de construcción de un dispositivo sensor de gas y fotografía del producto final (Wilson et al., 2018)	13
Figura 12. Sustrato de un sensor de gas y su carcasa TO-39 (Wilson et al., 2018).....	13
Figura 13. (a) Sustratos cortados de silicio monocristal con orientación (100), (b) Oxidación térmica de las muestras en horno tubular	16
Figura 14. (a) Beneq TFS-200, (b) distribución de las muestras en la cámara del reactor	17
Figura 15. Distintas versiones (arreglos) de las muestras (a) Muestra Zbk7: ZnO crecido sobre sustrato de vidrio bk7. (b) Muestra ZSS: ZnO crecido sobre sustrato de Si (100) con SiO ₂ térmico, (c) Muestra ZAS: 200 nm de ZnO sobre sustrato de Si (100) con capa aislante de Al ₂ O ₃ depositada por ALD, (d) Muestra nZAS: 100 nm total del nanolaminado de ZnO y Al ₂ O ₃ , crecidos sobre Si (100) con 25 nm de Al ₂ O ₃	18
Figura 16. (a) Evaporadora Edwards E306, (b) Mantenimiento al enfriador, (c) Vacuómetro de ionización de filamento caliente, (d) carrusel de botes, (e) Controlador terranova	19
Figura 17. Canastas calefactoras para evaporación (a) filamento utilizado para evaporar oro, (b) bote de	

tungsteno	19
Figura 18. Cámara de reactor para pulverización catódica con plasma focalizado por el magnetrón del equipo (Universidad Autónoma de Baja California, FIAD)	20
Figura 19. Estación de pruebas eléctricas	22
Figura 20. (a) Representación de la distribución de los contactos a distintas longitudes. (b) Región en la interfaz entre el contacto eléctrico y el semiconductor	22
Figura 21. (a) Recorrido del flujo de la corriente de un contacto eléctrico a otro. (b) Ejemplo de una medición TLM	23
Figura 22. Primera cámara elaborada en el laboratorio de estación de pruebas para realizar mediciones a atmosferas controladas	23
Figura 23. Alambradora Hybond 572A	25
Figura 24. Curva de calibración a una temperatura del reactor de 150 °C, (a) curva de la dosis del precursor DEZ, (b) curva de la purga del precursor	27
Figura 25. (a) Curva de la dosis del precursor para una temperatura de 200 °C	27
Figura 26. Muestras de 50, 100 y 200 nm sobre silicio (100)	27
Figura 27. (a) Rendija de metal utilizada como mascara para depositar los electrodos de las muestras. Cinta Kapton® bloquea las perforaciones necesarias para generar el patrón para TLM (b) Muestra de ZnO con electrodos de aluminio	28
Figura 28. (a) Curvas I-V de ZnO 200 nm con contactos de aluminio a distintas distancias para medida de TLM. (b) Análisis TLM para contactos de aluminio	29
Figura 29. Comparación de las curvas I-V de las muestras de ZnO con contactos de Al. (a) Diferentes espesores de ZnO sobre vidrio BK7, (b) Diferentes temperaturas de operación en muestra de 100 nm ZSS. (c) Comparación de uniones tipo schottky y óhmica en curva I-V de una película de nanolaminados de ZnO/Al ₂ O ₃ antes y después de tratar térmicamente	30
Figura 30. Comparación de resistividad TLM para (a) Diferentes espesores a 100 °C, (b) Diferentes temperaturas de operación, (c) Tratamientos térmicos (medidas bajo 200 °C), y (d) Resistividad para muestras de 200 nm de ZnO considerado las variables de sustrato y aislante, temperatura de operación y tratamiento térmico	31
Figura 31. Cambio de la resistividad de una película de 100 nm al ir agregando variables	31
Figura 32. (a) Cámara para pruebas eléctricas en atmósfera controlada con luz UV y/o temperatura. (b) Porta-muestras y porta-calefactor maquinados en el taller de CNyN	32
Figura 33. Estación para mediciones eléctricas con atmósfera controlada	33
Figura 34. Comparación de la respuesta al O ₂ de diferentes espesores de ZnO con arreglo ZSS a 200°C de operación. (a) Señales de detección de los pulsos de O ₂ para 50, 100 y 200 nm. (b) Sensibilidad de las muestras en la detección de los pulsos	34

- Figura 35.** Comparación de la respuesta al O_2 de 3 versiones de sensores de 200 nm de ZnO bajo 200 °C de operación. (a) Señales de detección de los pulsos de O_2 para 200 nm de ZSS, ZSSAT500 y ZAS. (b) Sensibilidad de las muestras en la detección de los pulsos..... 34
- Figura 36.** Respuesta nula de O_2 en nanolaminado a 200 °C de operación 35
- Figura 37.** ZnO de 200 nm con un flujo de 1L/min de $O_2:N_2$ 50:50 a 200 °C. (a) Prueba con 160 μ A como corriente limitante. (b) Prueba con 1 μ A como corriente limitante..... 36
- Figura 38.** Comparación en la detección de O_2 de 200 nm de ZAS a distintas temperaturas de operación con y sin luz UV, y su sensibilidad de respuesta. (a) Comparación del sensor a distintas temperaturas. (b) Comparación en la respuesta de la película de ZnO a 100 °C con y sin luz UV. (c) Comparación en la respuesta de la película de ZnO a 200 °C con y sin luz UV. (d) Porcentaje de la sensibilidad de respuesta ante cada pulso de O_2 en la película de ZnO expuesta a 50, 100, 200 °C y 100, 200 °C más luz UV 36
- Figura 39.** Muestra de Si(100) con un trozo de cinta adhesiva marca Scotch® 810 (“magic tape”) 37
- Figura 40.** Medición por AFM del espesor de un depósito de oro sobre si (100)..... 38
- Figura 41.** Medición por AFM del espesor de un depósito de cromo sobre Si(100) 38
- Figura 42.** (a) depósito de cromo sobre una muestra de 200 nm de ZnO sobre Si (100), (b) depósito de oro sobre cromo evaporado y prueba de resistencia mecánica con pinzas de plástico, (c) Vacío utilizado en evaporación de cromo 39
- Figura 43.** (a) Imagen superior del sustrato de práctica con una interconexión efectuada exitosamente. (b) Visualización por medio de microscopio óptico del alambre de oro actuando como interconexión entre dos pistas..... 40
- Figura 44.** (a) Vista superior de la muestra con 5 alambres de oro (rayas) después de lograr la primera unión del alambre de oro sobre un contacto de oro/rutenio. (b) Vista lateral de la muestra con los hilos de alambre parados al trozarse la segunda unión 40
- Figura 45.** Medidas eléctricas hechas por efecto hall a muestras de ZnO de diferentes espesores antes y después de ser tratadas térmicamente. (a) Densidad de portadores de carga y (b) resistividad eléctrica (Cheol et al., 2009) 42

Lista de Tablas

Tabla 1. Tipos de sensores de gas y su correspondiente cambio físico utilizado como principio de detección. Adaptado de referencia (Capone et al., 2003).....	2
Tabla 2. Propiedades de ZnO con estructura cristalina tipo Wurzita (Wang, 2004)	5
Tabla 3. Parámetros utilizados para depositar cromo (muestras colocadas en el centro del porta-muestras).	38

Capítulo 1. Introducción

La manipulación del entorno es vital en la supervivencia humana, desde acondicionar un terreno para una vivienda o cultivo, hasta el control en las concentraciones de gases o químicos en una zona determinada. Para poder manipular el entorno es necesario primero comprenderlo, y la manera en que lo hacemos es a través de nuestra percepción.

Los seres vivos tienen órganos internos y externos que detectan y responden a ciertos estímulos con los cuales pueden interpretar su entorno. El ser humano cuenta por lo menos con 5 sentidos (Figura 1) que le ayudan a discernir sobre lo que le rodea, utilizando el cerebro como un procesador de información que emite una señal de respuesta al organismo. Sin embargo, el ser humano no se ha doblegado ante su limitante biológica, sino que mediante la manipulación de materiales ha fabricado transductores con los cuales puede obtener un mayor rango de información sobre su entorno, para así lograr una mejor comprensión y toma de decisiones.

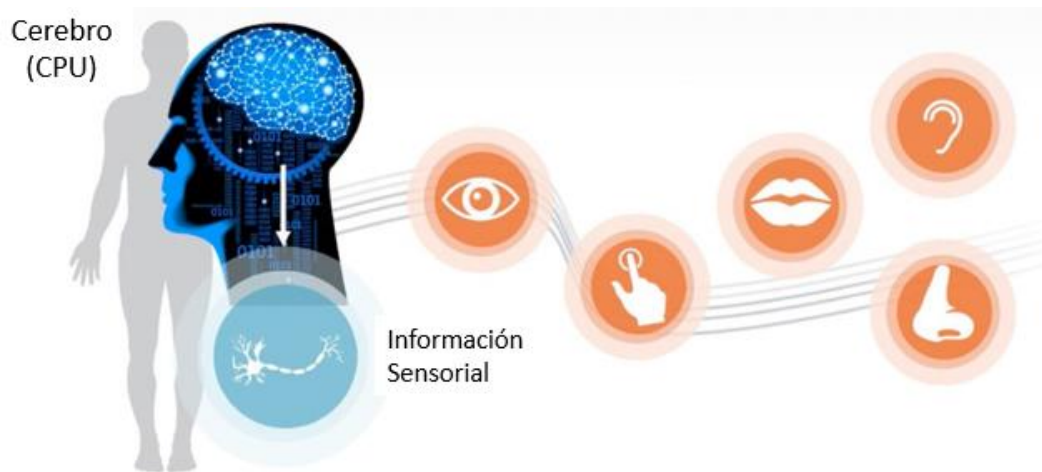


Figura 1. La información sensorial viaja a través del sistema nervioso periférico para ser procesada en el cerebro (Kaivan, 2019).

Existen dos tipos de transductores: los sensores y los actuadores, los primeros son dispositivos que perciben una perturbación de energía y la convierten en una señal de salida, mientras que los actuadores son sistemas que convierten una señal de entrada en una salida mecánica.

Ambos transforman la energía; un sensor a partir de la perturbación física nos da información del entorno, en cambio los actuadores liberan la energía o señal como una acción mecánica.

Un sensor es todo aquello que detecta y responde al cambio en una observable física. Existen múltiples tipos de sensores como son los sensores de pH, radiación, frecuencia cardiaca, concentración de glucosa, gas, ultrasonido, etcétera. Entre ellos destacan los sensores de gas debido a que son de vital importancia en diversos sectores que ayudan a prevenir accidentes y muertes. Al tener un control de las emisiones se pueden evitar elevadas concentraciones de gases tóxicos y vapores orgánicos los cuales pueden ser nocivos para la salud o peligrosos en procesos específicos, por ejemplo, en la producción industrial y agrícola, en el monitoreo ambiental y diagnóstico médico o en la seguridad militar, espacial y pública. De esta manera es posible generar áreas seguras y protegidas (Yang et al., 2017).

Dependiendo el tipo de magnitud física que mida el sensor, será el tipo de dispositivo. En la Tabla 1 se observan los distintos tipos de sensores de gas y su observable física correspondiente.

Tabla 1. Tipos de sensores de gas y su correspondiente cambio físico utilizado como principio de detección. Adaptado de referencia (Capone et al., 2003).

	Tipo de dispositivos	Cambio físico
1	Sensores de gas semiconductores	Conductividad eléctrica
2	Sensores de gas de efecto de campo: Diodos, transistores, capacitores	Función trabajo (polarización eléctrica)
3	Sensores piezoeléctricos: Microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés), onda acústica de superficie (SAW, por sus siglas en inglés), micropuntas voladiza ("micro-cantilever")	Masa
4	Sensores ópticos (fibra óptica o película delgada)	Parámetros ópticos: SPR, reflexión, interferometría, absorción, fluorescencia, índice de refracción o longitud del camino óptico
5	Sensores de gases catalíticos: Efecto Seebeck, "pellistors", "semistors"	Calor o temperatura
6	Sensores de gas electroquímicos (potenciométricos o amperométrico)	Fuerza electromotriz o corriente eléctrica en una celda electroquímica de estado sólido

La ley de Moore habla sobre el incremento en el número de transistores dentro de un circuito integrado (CI), doblando la cantidad cada 18-24 meses, para lograr esto el tamaño de los transistores se ha visto reducido en un factor de 500 en los últimos 40 años (Papadopoulos, 2014). La acelerada reducción de tamaño ha presentado diversos desafíos en la innovación y manejo de estas nuevas tecnologías. Los componentes electrónicos de estado sólido utilizando nanoestructuras surgen como una promesa en la tecnología del futuro, palpando la transición tecnológica “top-down” y “bottom-up”, donde la fabricación de microelectrónicos usando patrones impresos por litografía (top-down) se encuentra en dificultades ante las dimensiones de trabajo demasiado pequeñas y las ultra altas densidades de área, por lo que el crecimiento y procesamiento de nanoestructuras como los nanotubos y el uso de estructuras de bajas dimensiones (bottom-up) han sido vistas como importantes en la nanoelectrónica debido a que presentan una combinación superior de propiedades físicas que pueden ser utilizadas en la creación de dispositivos y arquitecturas alternativas más allá de los CMOS tradicionales (Papadopoulos, 2014; Schaller, 1997).

El uso de películas ultra-delgadas de óxidos metálicos semiconductores (MOS, por sus siglas en inglés) tal como TiO_2 , SnO_2 , ZnO , MoO_3 y Fe_2O_3 ha tomado relevancia importante debido a que presentan excelentes propiedades, como son la alta movilidad de portadores de carga, alta sensibilidad, transparencia y bajos costos de producción, además de su estabilidad y fácil producción en masa. Esto los convierte en tecnologías atractivas en aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas (Capone et al., 2003; Wilson et al., 2018; Wu et al., 2018).

Un sensor de gas debe contar con una alta sensibilidad, selectividad, repetibilidad, eficiencia y bajo costo de producción (Wang et al., 2010; Cho y Park, 2016; Brahma et al., 2018). En la actualidad ya existen sensores de gas de estado sólido comerciales, pero sus temperaturas de operación se encuentran entre los 200 a 400 °C. La sensibilidad mejora conforme incrementa la temperatura hasta llegar a un máximo, lo cual no es conveniente para la operación del dispositivo debido a que su funcionamiento y diseño depende del calentamiento del sustrato, involucrando una necesidad adicional de energía y componentes electrónicos periféricos. Los esfuerzos científicos se enfocan a reducir la temperatura de operación variando las condiciones de operación y propiedades fisicoquímicas de la película, específicamente mediante la modificación de la superficie, dopaje aditivo y activación con luz. En la Figura 2 se presenta un ejemplo con tres películas de ZnO , una sin dopar y dos dopadas con óxido de aluminio a distintas concentraciones (0.002M, 0.004M) operando en un rango de temperatura de 100 a 300 °C, la técnica de depósito utilizada fue pirólisis de aerosol y el gas de exposición fue H_2S . En este gráfico se puede observar cómo mejora la respuesta del sensor de ZnO al ser dopado con Al y al aumentar la temperatura hasta 200 °C, para después observar un decremento en su respuesta.

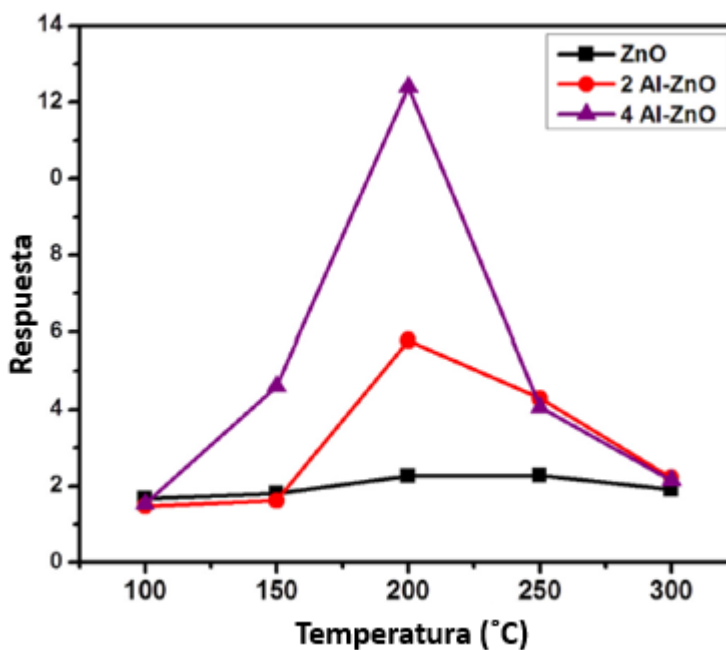


Figura 2. Curva de respuesta para un sensor de ZnO dopado y sin dopar a 100-300 °C para 600 ppm de H₂S (Kolhe et al., 2018).

El ZnO es un óxido semiconductor tipo-n que, dadas sus propiedades electroquímicas y fotocatalíticas, puede ser utilizado para un extenso rango de aplicaciones. Su amplio ancho de banda prohibida (“bandgap”) de 3.37 eV lo vuelve atractivo ante aplicaciones que trabajen con luz UV como son los transistores de película delgada (“thin film transistor”, TFT), electrodos transparentes para paneles solares y sensores de gases ambientales (Jacobs et al., 2017). El valor del “bandgap” puede disminuir hasta 3.0 eV al ser dopado con cadmio, o aumentar hasta 4.0 eV al doparse con magnesio (Norton et al., 2004). El ZnO puede cristalizar en diferentes estructuras; wurzita, blenda de zinc y sal de roca, siendo la más común y estable la fase de wurzita; la cual tiene una estructura hexagonal con los siguientes parámetros de red: $a=b=0.3296$ y $c=0.52069$ nm. La estructura del ZnO también puede ser descrita simplemente como un número de planos alternados compuestos de los iones O^{-2} y Zn^{+2} coordinados tetraédricamente y apilados a lo largo del eje c, como se muestra en la Figura 3. En la Tabla 2 se pueden observar las propiedades del ZnO en su fase wurzita. La coordinación tetraédrica da como resultado una estructura simétrica no central, lo que provoca propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas en el material (Wang, 2004).

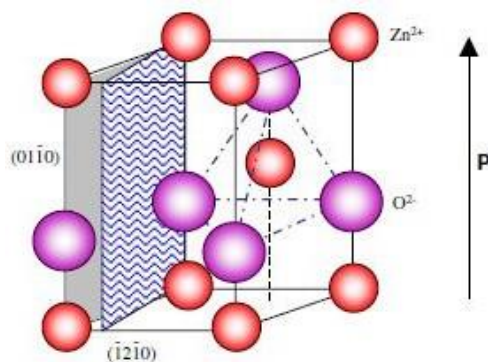


Figura 3. Modelo de la estructura Wurtzita (Wang, 2004).

Tabla 2. Propiedades de ZnO con estructura cristalina tipo Wurtzita (Wang, 2004).

Propiedad	Valor
Parámetros de red cristalina a 300 K	$a = 0.32495 \text{ nm}$ $c = 0.5069 \text{ nm}$ $a/c = 1.602$ (1.633 para una estructura hexagonal ideal) $u = 0.345$
Densidad	5.606 g/cm^3
Fase estable a 300 K	Wurtzita
Punto de fusión	$1975 \text{ }^\circ\text{C}$
Conductividad térmica	0.6, 1-1.2
Coefficiente de expansión lineal ($/^{\circ}\text{C}$)	$a_0: 6.5 \times 10^{-6}$, $c_0: 3.9 \times 10^{-6}$
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción	2.008, 2.029
Energía de banda prohibida	3.4 eV (directo)
Energía de amarre del excitón	60 meV

EL depósito de ZnO se puede llevar a cabo por medio de diversas técnicas para la fabricación de películas delgadas, estas son clasificadas como tipos de deposición física o química en fase de vapor (PVD y CVD), entre las más famosas se encuentra la técnica de pulverización catódica, evaporación térmica, spray pirolisis y depósito por capa atómica (ALD). La técnica de ALD presenta principal relevancia e

importancia debido a su proceso de depósito autolimitante en fase gaseosa, controlado por la superficie. Debido a esto, es posible obtener recubrimientos con un alto grado de control en el espesor, homogéneos y conformales, además del uso de bajas temperaturas de depósito (Hyungjun et al., 2009). En la figura 4 se muestra un esquema de los cuatro pasos esenciales para la obtención de un depósito mediante el uso de la técnica de ALD: 1) exposición del precursor con el sustrato, el precursor en fase gaseosa es quimiadsorbido en la superficie del sustrato propiciando la formación de una monocapa A, 2) Purga del precursor excedente y los subproductos de la reacción fuera de la cámara, 3) exposición del agente reactante, típicamente oxidante, encargado de generar una monocapa B funcionalizada con nuevos sitios de unión para el precursor organometálico, 4) purga de los reactantes excedentes y subproductos de la reacción, el ciclo se repite según el espesor requerido.

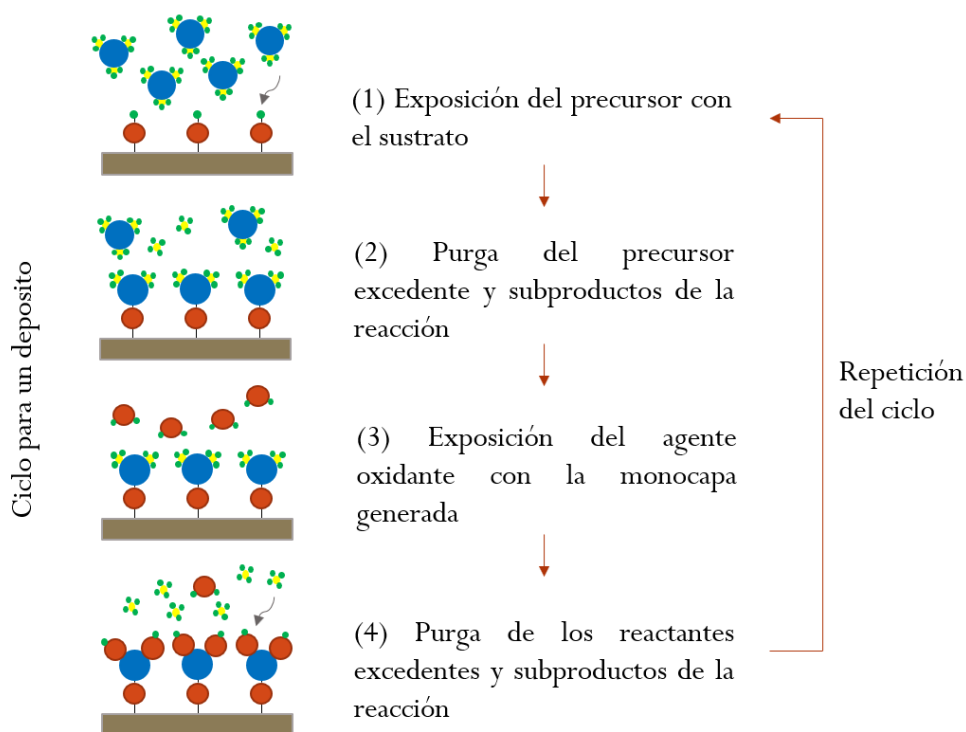


Figura 4. Cuatro principales pasos para llevar a cabo un recubrimiento mediante la técnica de depósito por capa atómica.

Un dispositivo electrónico engloba una cierta cantidad de componentes electrónicos y circuitos integrados (CI) los cuales se colocan sobre una placa de circuito impreso (PCB, por sus siglas en inglés). Un circuito integrado consiste en un trozo de oblea de silicio con la arquitectura necesaria para el funcionamiento debido del componente, esta oblea se encuentra dentro de un empaquetado (o

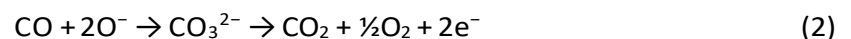
encapsulado), las interconexiones entre el trozo de oblea y el empaquetado comúnmente son realizadas por el método de microalambrado (“wire bonding”), este método también puede ser utilizado para encapsular semiconductores y así fabricar los circuitos integrados.

En el presente trabajo de tesis se fabricó un dispositivo para detección de O₂ basado en una película de ZnO crecida mediante la técnica de depósito por capa atómica, se varió el espesor de la película fabricada, se dopó con aluminio y se hizo incidir luz UV para obtener un cambio en la respuesta del sensor. También, se hicieron algunos adelantos para la fabricación de un prototipo del dispositivo, específicamente se inició el desarrollo de almohadillas (contactos eléctricos o “pads”), buscando las condiciones adecuadas para poder realizar interconexiones eléctricas.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Mecanismo de detección del gas: Adsorción y desorción

Debido a la naturaleza de los semiconductores es posible generar variaciones en su conductividad eléctrica a partir de cambios en la composición de la atmósfera a la que son expuestos. El mecanismo de detección para un sensor de gas convencional de óxido metálico (ZnO, SnO₂, etc.) es un tema de estudio y está relacionado con iones de oxígeno adsorbidos en la superficie [2]. Para generar estos iones de oxígeno en la superficie es necesario alcanzar una temperatura de operación en un rango de 200 a 500 °C, a estas temperaturas *el oxígeno ambiental es ionizado* generando especies como O₂⁻, O⁻ y O²⁻, las cuales son adsorbidas en la superficie del óxido metálico, cargándolo negativamente. Si en el ambiente hay gases reductores como el CO, éste será oxidado y liberará una carga negativa la cual incrementa la conductividad del material. Por ejemplo (Riu et al., 2017):



Caso contrario es la presencia de una especie electronegativa como el NO₂, el cual atrae las cargas de la molécula adsorbida, disminuyendo la conductividad del óxido metálico:



Diversos materiales son aplicados a la detección de gases, el grafeno y el MoS₂ han tomado relevancia, su principio de operación radica en la transferencia de carga entre la monocapa de material y la molécula del gas, donde la superficie del material actúa como donador o aceptor de cargas. Tomando como ejemplo al MoS₂ el cual se comporta como un semiconductor tipo-n, tiene en su banda de conducción electrones listos para actuar como donadores de carga ante gases como O₂, H₂O, NO, NO₂ y CO. La adsorción de estos gases se genera mediante una transferencia electrónica a la molécula del gas e induciendo un efecto de dopaje tipo-p en el material. Como resultado de esta interacción la resistencia incrementa y la corriente decrece. En cambio, una molécula de NH₃ adsorbida sobre MoS₂, actuará como donador de carga, transfiriendo electrones a la monocapa de MoS₂, incrementando la densidad de portadores de carga y reduciendo su resistencia. En la Figura 5 se puede observar las distintas densidades de carga dada la molécula del gas en particular, así como las orientaciones que las moléculas toman para generar dicha transferencia sobre la monocapa de MoS₂.

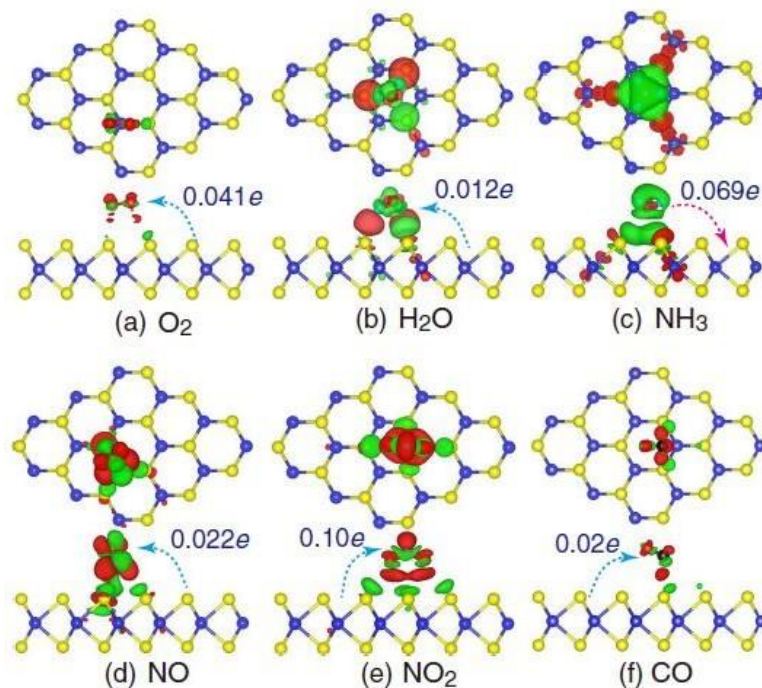


Figura 5. Gráficos de las distintas densidades de carga para (a) O₂, (b) H₂O, (c) NO₂, (d) NO, (e) NO₂ y (f) CO interaccionando con la monocapa de MoS₂ (Yue et al., 2013).

En el caso de las películas de ZnO, poseen una resistencia y capacidad de respuesta que requiere de temperaturas arriba de 350 °C, necesaria para proporcionar suficiente energía que ionice los átomos

de oxígeno y a su vez, *promueva la desorción del adsorbato*, para recuperar la sensibilidad. A temperaturas menores de 100 °C las moléculas de oxígeno no funcionan como trampas eficientes de electrones, por lo que solo alcanzan a ser fisisorbidas en la superficie del ZnO, produciendo cambios pequeños de resistencia, es decir, una respuesta pobre. A temperaturas superiores a los 350 °C, el O₂ es ionizado y forma trampas de electrones eficientes generando quimisorción, lo cual disminuye la capa de conducción en la frontera de grano e incrementa la región de agotamiento, esto resulta en un incremento de la resistencia (Jacobs et al., 2017). En la Figura 6 se puede observar un esquema estructural y modelo de bandas de un sensor de gas semiconductor tipo-n expuesto a O₂ (a) y posteriormente a CO (b), mostrándose un corrimiento en la barrera schottky entre los granos del material.

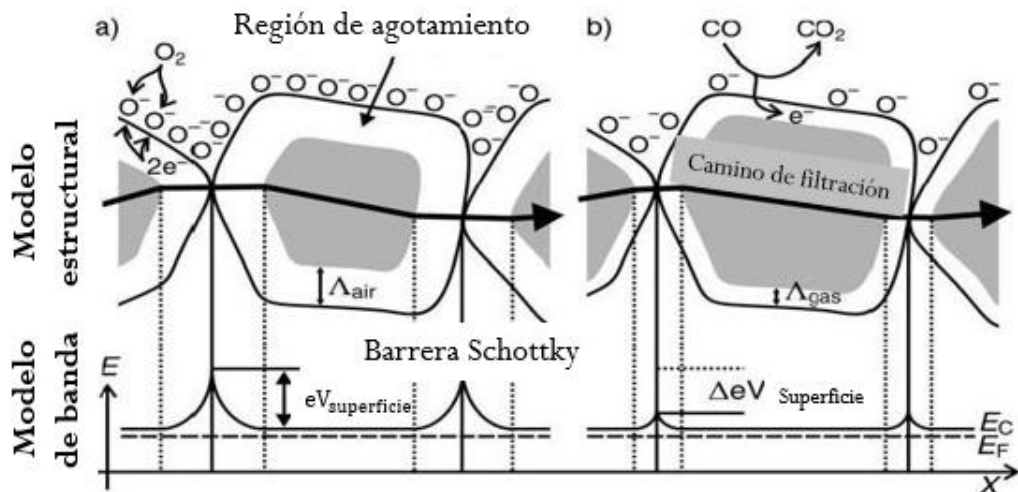


Figura 6. Estructura y modelo de bandas del mecanismo de conducción de un material semiconductor tipo-n en presencia de (a) O₂ y de (b) CO (Wang et al., 2010).

1.1.2 Efecto de la temperatura de depósito y del tratamiento térmico en las propiedades estructurales y eléctricas de ZnO depositado por ALD

Dado que el funcionamiento de un sensor semiconductor de gas se basa en la adsorción superficial, los parámetros de rugosidad y resistividad son importantes. La variación en la temperatura de depósito implica un cambio estructural en la superficie de las muestras de ZnO, esto se debe a que una baja temperatura (150-175 °C) se encuentra cerca del crecimiento autolimitado que ocurre según la llamada ventana de ALD, lo que provoca una reactividad superficial baja para el precursor DEZ (Laube et al., 2010), en la película de ZnO depositada por J. Laube (2016) esto se ve expresado como un *incremento*

en el área de partícula y reducción en la circularidad, lo que provoca una superficie más rugosa. El caso de las altas temperaturas (aprox. 240 °C) conducen a una mayor desorción del precursor, hasta llegar a la descomposición del mismo sobre la superficie de la capa. En la figura 7 se puede observar que las resistividades más bajas se encuentran en las películas depositadas entre 150 a 200 °C, con 5 mΩcm para las películas depositadas a 150 °C. El tratamiento térmico no ayuda en la disminución de la resistividad y puede provocar un cambio en el *mecanismo de conducción en bulto* a un *mecanismo de conducción por frontera de grano*, a partir de cambios estructurales en la película delgada, variando la resistividad de mΩcm a kΩcm.

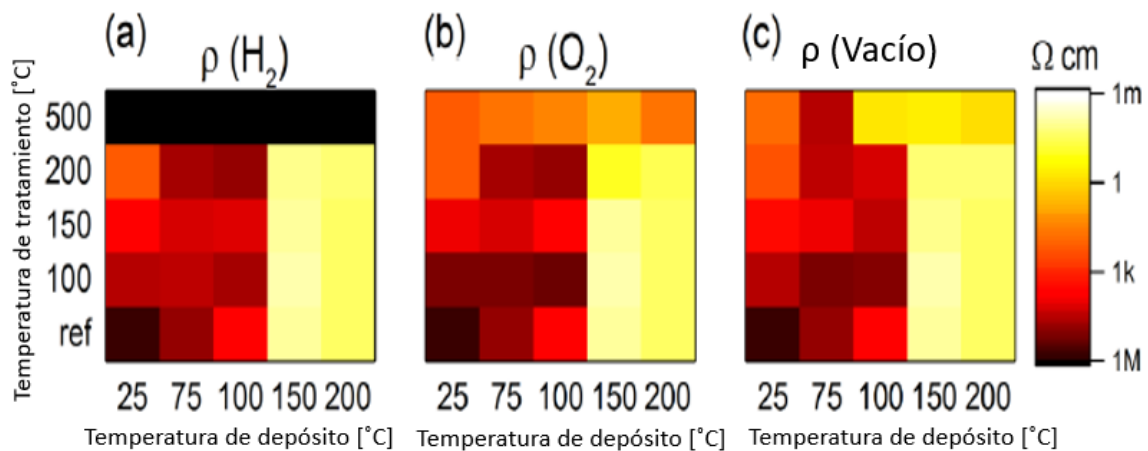


Figura 7. Resistividad de películas delgadas tratadas térmicamente en diferentes atmosferas con su correspondiente temperatura de depósito (Laube et al., 2010).

1.1.3 Pruebas de respuesta en la detección de gas variando el espesor de la película de ZnO dopada con Al y con incidencia de luz UV

Para sustituir el uso de la temperatura se han propuesto diversas ideas, el dopar el ZnO con Al es una opción interesante porque es posible aportar electrones a la banda de conducción, los cuales estarán disponibles para interactuar con las especies de oxígeno. En la Figura 8 se muestra una comparación en la relación entre la sensibilidad del ZnO dopado con Al a distintos espesores y su temperatura de operación. El depósito fue sobre sustratos de SiO_2/Si mediante la técnica de pulverización catódica con radiofrecuencia y magnetrón. La sensibilidad de las muestras no exhibe una diferencia significativa abajo 200 °C, pero se puede observar un rápido incremento en la sensibilidad conforme aumenta la temperatura de operación, en las muestras de 65 y 188.5 nm se obtiene un máximo a 400 °C. La sensibilidad mejora

conforme decrece el espesor de las películas, esto se debe a que el tamaño de grano para la película de 65 nm es más pequeño que para la de 390 nm, lo cual se traduce en valores de área superficial y número de fronteras de grano mayores (Chang et al., 2002).

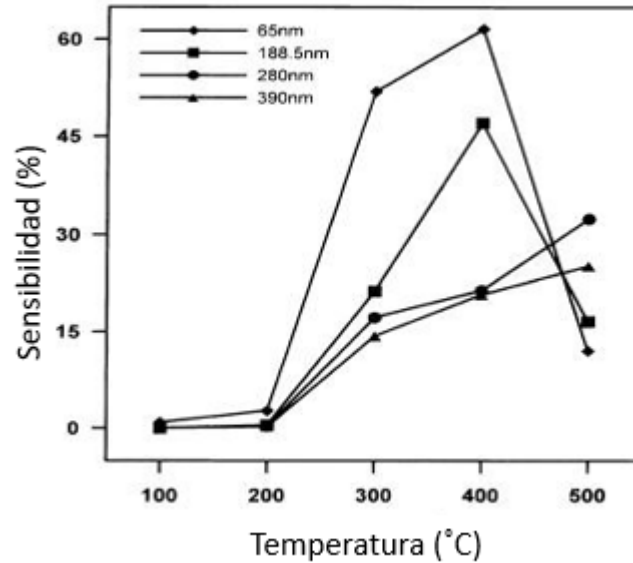


Figura 8. Relación entre la sensibilidad y temperatura de operación de diferentes espesores de películas de ZnO dopadas con Al, atmosfera de CO a 1000 ppm (Chang et al., 2002).

Una opción alternativa para sustituir la temperatura es utilizar luz UV. Al tener una incidencia de fotones con una energía mayor a la de su ancho de banda (3.37 eV) se forman pares electrón-hueco en la región de agotamiento, en ambiente de vacío el electrón fotogenerado induce desorción de las especies de oxígeno adheridas, lo cual hace que decrezca la barrera de energía entre los granos del material y disminuya la resistencia de la película. A la vez los electrones fotogenerados pueden ionizar las moléculas de oxígeno, resultando en la quimisorción de los iones de oxígeno en la superficie del ZnO ($O_2 + e^-(h\nu) \rightarrow 2O_{ads}^-$), dejando huecos foto-inducidos en la capa de agotamiento e incrementando la resistividad de hoja (figura 9). Estos huecos foto-inducidos pueden reaccionar con las especies de oxígeno quimisorbidas generando O_2 desorbido (Jacobs et al., 2017). Por lo anterior, la luz UV es una buena alternativa para sustituir las altas temperaturas de operación en los sensores de gas.

En la Figura 10 se tiene una comparación en la respuesta resistiva de una película de ZnO con y sin luz UV al inyectar pulsos controlados de oxígeno a temperatura ambiente, la película de ZnO es de 85 nm y fue depositada mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) sobre un sustrato flexible de poliimida (kapton®). Los pulsos de oxígeno con presión creciente tuvieron una duración

de 60 minutos (periodo de respuesta), posteriormente se expuso la muestra a un vacío de 10^{-6} torr por 60 minutos para la recuperación de la muestra.

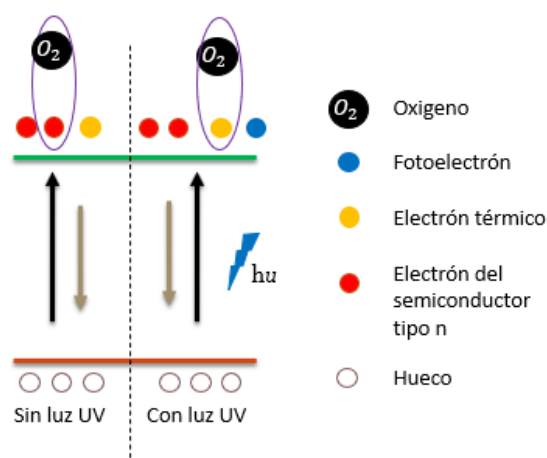


Figura 9. Banda de energía de ZnO bajo temperatura e irradiación UV.

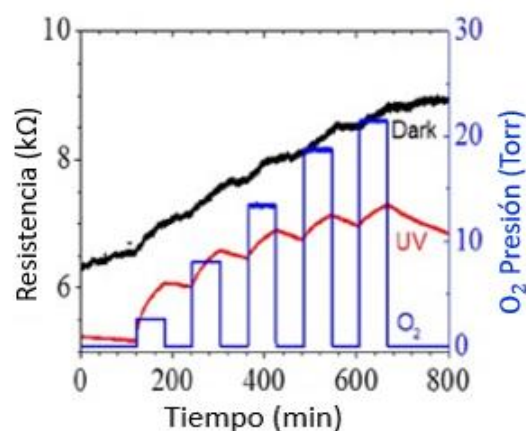


Figura 10. Respuesta resistiva en oscuridad (negro) y en UV (rojo), los trazos azules representan los pulsos del gas (Jacobs et al., 2017).

1.1.4 Fabricación de un sensor y dispositivo

El proceso de fabricación de un dispositivo de gas depende de su principio de operación, en la Figura 11 se muestra la construcción de un dispositivo sensor de gas que funciona con una película de óxido metálico y un calefactor, el cual fue colocado dentro de la arquitectura del sustrato. El sensor consiste en una plataforma de alúmina (2.5×2.5 mm de tamaño, 0.550 mm de espesor) sobre la cual se

agregó una pista calefactora separada con un vidrio cerámico aislante y dejando solamente expuestos los electrodos del calefactor, posteriormente se depositó la pista de los electrodos utilizados para la detección del gas, sobre la pista de los electrodos se depositó una película de TiO_2 mediante la técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés), por último el sustrato fue unido a una carcasa TO-39 (Figura 12) con un alambre de platino.

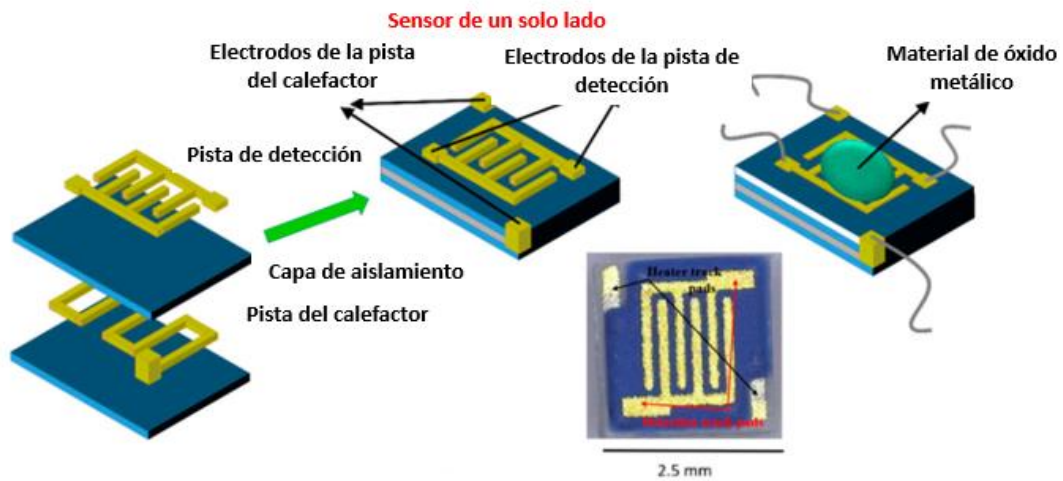


Figura 11. Esquema de construcción de un dispositivo sensor de gas y fotografía del producto final (Wilson et al., 2018).

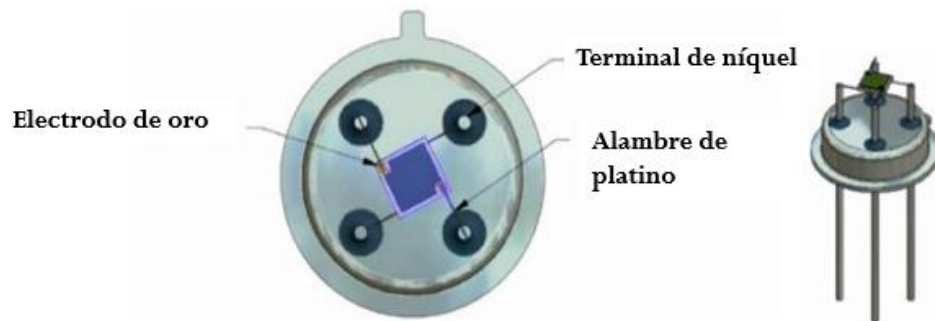


Figura 12. Sustrato de un sensor de gas y su carcasa TO-39 (Wilson et al., 2018).

1.2 Justificación

Los sensores de gas son de vital importancia en el sector industrial y científico debido a que aportan un mejor control de calidad en diversos procesos, ayudan a prevenir accidentes o muertes y con ellos es posible generar áreas específicas de alta seguridad y protección. Su principio de medición radica en una gran variedad de diseños y funcionamientos. En la actualidad, ha adquirido gran popularidad el uso de los óxidos metálicos semiconductores (MOS, por sus siglas en inglés) como sensores de gas de estado sólido, debido a que presentan excelentes propiedades, como son la alta movilidad de portadores de carga, su alta sensibilidad y sus bajos costos de producción.

Desde el punto de vista científico, aún no hay un estudio integral donde se reporte el efecto del espesor, temperatura y efecto de la luz UV sobre la respuesta eléctrica de películas de ZnO crecidas por ALD. Por tanto, este trabajo se enfoca en generar datos que clarifiquen tales relaciones.

1.3 Hipótesis

La respuesta de un dispositivo sensor de O₂ gaseoso fabricado a partir de una película delgada de ZnO depositada por la técnica de depósito por capa atómica (ALD) se puede modular controlando el espesor, la incidencia de luz UV o combinando otros materiales.

1.4 Objetivos de la investigación

1.4.1 Objetivo general

Fabricar un dispositivo sensor de gas basado en el uso de la técnica de depósito por capa atómica y mejorar su respuesta de detección.

1.4.2 Objetivos específicos

- Verificar el comportamiento óhmico de los electrodos (p. ej. Al, Au).

- Determinar la resistividad de las películas a diferentes temperaturas de horneado.
- Desarrollar una cámara de medición eléctrica con atmósfera controlada.
- Encontrar el comportamiento del sensor en función del espesor, la incidencia de luz y en combinación con Al_2O_3 .

Capítulo 2. Metodología

2.1 Fabricación de las muestras de ZnO

Como sustrato se utilizó vidrio de borosilicato (Schott BK7) ya que es un buen material dieléctrico con alto nivel de pureza, útil para obtener las propiedades eléctricas intrínsecas puras y sin alteraciones en la caracterización eléctrica de ZnO, para el sensor de gas se utilizó Si (100) como sustrato (Figura 13a), mismo que fue tratado térmicamente para crecer una película de óxido de silicio como capa aislante. El tratamiento se llevó a cabo en un horno tubular (Figura 13b) durante una hora a 1000 °C con un flujo de aire, posteriormente se depositó la película de ZnO ALD utilizando un equipo marca Beneq modelo TFS-200 (Figura 14a). Se realizaron curvas de calibración para el precursor órgano-metálico de cinc, necesarias para obtener los tiempos ideales de dosis y purga para los recubrimientos de ZnO junto con su tasa de crecimiento. El precursor utilizado fue dietilzinc (DEZ), la temperatura de operación en el reactor fue 150 y 200 °C. Se utilizó H₂O como agente reactante con 100 ms de dosis y 750 ms de purga. El gas de arrastre empleado fue nitrógeno con una pureza de <1 ppm de O₂, la calidad del nitrógeno fue medida con un equipo Centorr Vacuum Industries. Se colocaron 3 muestras (Figura 14b) dentro de la cámara de depósito, distribuidas en forma vertical hasta la mitad de la circunferencia, y fueron etiquetadas como A, B y C de abajo hacia arriba.

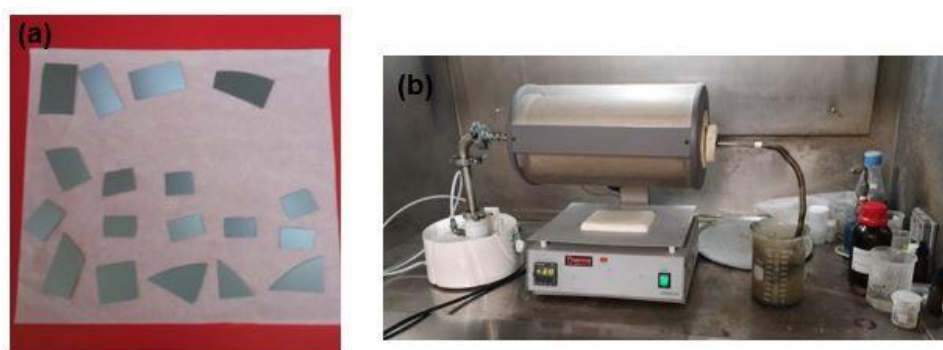


Figura 13. (a) Sustratos cortados de silicio monocristal con orientación (100), (b) Oxidación térmica de las muestras en horno tubular.

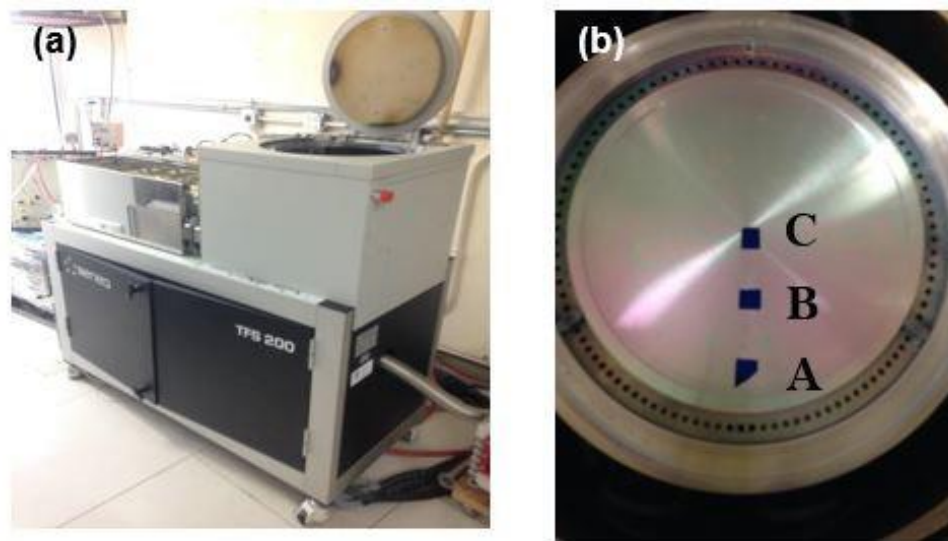


Figura 14. (a) Beneq TFS-200, (b) distribución de las muestras en la cámara del reactor.

Una vez obtenidas las tasas de crecimiento junto con los tiempos de dosis y purga se realizaron depósitos a 150 °C de 50, 100 y 200 nm sobre sustratos de vidrio borosilicato y Si (100) previamente oxidados térmicamente (Figura 15a y 15b), el número de ciclos para los espesores deseados fue de 268, 536 y 1074 respectivamente. Una muestra en específico de ZnO de 200 nm fue crecida sobre 25 nm de alúmina (Al_2O_3) depositados también por ALD (Figura 15c), el óxido de aluminio actúa como capa aislante sustituyendo al óxido de silicio. Para el depósito de alúmina se utilizó una receta ya trabajada en el laboratorio bajo una temperatura del reactor de 150 °C, los tiempos de dosis consistieron en 50 y 100 ms para el precursor trimetilaluminio (TMA) y el agente reactante H_2O , respectivamente. Sus tiempos de purga fueron de 750 ms para cada uno. Bajo estos parámetros la tasa de crecimiento por ciclo (GPC, por sus siglas en inglés) para el Al_2O_3 es de 1.0 Å, por lo que el número de ciclos fue de 250. Posteriormente se llevó a cabo un depósito de 5 repeticiones alternadas de laminados de 10 nm de ZnO y 10 nm de Al_2O_3 , dando un total de 100 nm de espesor, sobre un sustrato de silicio con 25 nm de Al_2O_3 como aislante (Figura 15d), esta muestra se nombró nanolaminados de ZnO/ Al_2O_3 , se espera obtener una mayor concentración de portadores de carga a partir de los electrones libres que pueden quedar en las interfaces del ZnO y Al_2O_3 , similar a los procesos de dopamiento en los semiconductores.

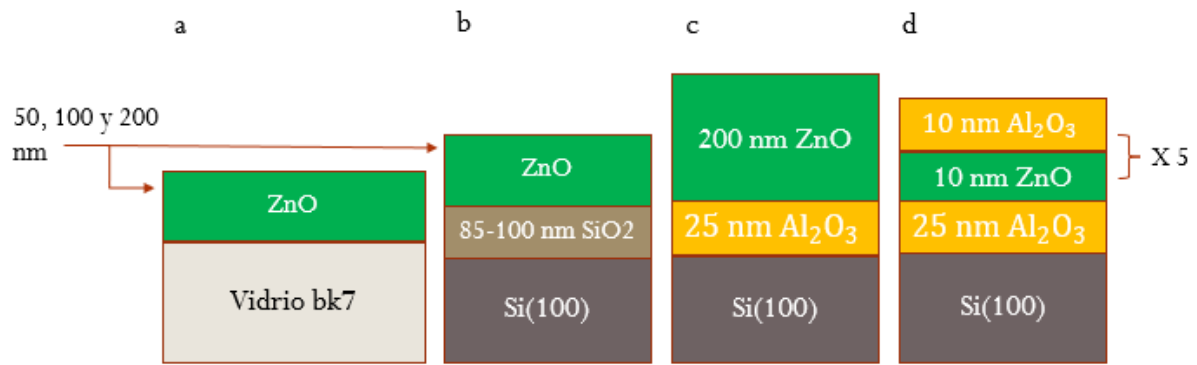


Figura 15. Distintas versiones (arreglos) de las muestras (a) Muestra Zbk7: ZnO crecido sobre sustrato de vidrio bk7. (b) Muestra ZSS: ZnO crecido sobre sustrato de Si (100) con SiO₂ térmico, (c) Muestra ZAS: 200 nm de ZnO sobre sustrato de Si (100) con capa aislante de Al₂O₃ depositada por ALD, (d) Muestra nZAS: 100 nm total del nanolaminado de ZnO y Al₂O₃, crecidos sobre Si (100) con 25 nm de Al₂O₃.

2.2 Tratamiento térmico a las muestras

Se realizaron tratamientos térmicos de 500, 600 y 700 °C en aire durante 1 hora a muestras de 100 y 200 nm tipo ZSS, se utilizó el mismo horno tubular que en la oxidación térmica, esperando que la cristalización del ZnO aporte una mejor respuesta al gas. También se hicieron tratamientos térmicos a 500 °C bajo un flujo de nitrógeno durante 1 hora a los nanolaminados de ZnO/Al₂O₃ con contactos de aluminio, esperando una mejor difusión entre las capas y así una mejora en la conductividad del material, además de eliminar el comportamiento schottky en los contactos de Al depositados sobre la muestra.

2.3 Implementación de los electrodos

Para poder depositar los electrodos obtuve la capacitación para operar y dar mantenimiento a una evaporadora Edwards 306 (Figura 16) del departamento de Óptica de Física Aplicada, del CICESE, se adaptaron sensores, medidores de vacío y ajustó un carrusel de botes (canastas) para poder cambiar el material a evaporar sin romper vacío o presurizar, de esta manera se puede depositar oro sobre cromo, para que el cromo actúe como agente adherente y tener almohadillas robustas para interconexiones por el método de “wire bonding”. Es importante realizar el depósito sin exponer la muestra al ambiente (ventilar) ya que el cromo es susceptible a la oxidación al interactuar con el aire, lo que deriva en una mala superficie de adherencia para la capa de oro. Como contacto alternativo se utilizó Al y como agente

adherente alternativo Ru, el último se depositó por la técnica de pulverización catódica por magnetrón en un equipo de la Universidad Autónoma de Baja California.

Para generar los depósitos de oro se utilizó un alambre de tungsteno en forma de canasta recubierto con alúmina (Figura 17a), se colocaron 1 cm de alambre de oro de 1 mm de diámetro, la corriente utilizada fue de 20 amperes a una presión de 2.2×10^{-4} . El cromo fue evaporado a partir de “pellets” colocados en botes de tungsteno (figura 17b) a corriente eléctrica de 70 y 80 amperes durante 5 y 10 minutos. Los depósitos de aluminio se realizaron con 3 cm de alambre de 0.1 mm de diámetro en botes de tungsteno a 20 amperes. El rutenio se depositó por la técnica de pulverización catódica por magnetrón (Figura 18) esperando funcione como agente adherente alternativo, se utilizó una potencia de 30 watts durante 3 minutos con un vacío de 1.8×10^{-5} . Para depositar los electrodos se utilizó como mascara una rejilla de metal con agujeros de 0.76 y 0.45 mm de diámetro.



Figura 16. (a) Evaporadora Edwards E306, (b) Mantenimiento al enfriador, (c) Vacuómetro de ionización de filamento caliente, (d) carrusel de botes, (e) Controlador terranova.

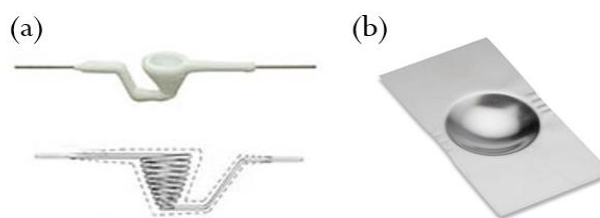


Figura 17. Canastas calefactoras para evaporación (a) filamento utilizado para evaporar oro, (b) bote de tungsteno.



Figura 18. Cámara de reactor para pulverización catódica con plasma focalizado por el magnetrón del equipo (Universidad Autónoma de Baja California, FIAD).

2.4 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de las muestras se efectuó en una estación de pruebas eléctricas marca Semiprobe (Figura 19) con una fuente-medidor Keithley 2450. Se realizaron medidas corriente-voltaje (I-V) a una muestra de 200 nm con contactos de aluminio buscando un comportamiento óhmico de los electrodos y a muestras de 50, 100 y 200 nm de espesor de ZnO sobre vidrio bk7 (bk7). El vidrio es un material dieléctrico, de esta manera se obtienen las propiedades intrínsecas del ZnO. Se hicieron medidas a distintas temperaturas de la muestra de 100 nm ZSS, y de las muestras de 100 nm ZSS tratadas térmicamente, con estos datos se verificó si los electrodos generan un buen contacto óhmico y se obtuvo la resistividad de las muestras, requerido para la estabilidad, reproducibilidad y buen control en las medidas del sensor. Para obtener la resistividad de las películas de ZnO se utilizó una técnica denominada como medida de transmisión de línea (TLM, por sus siglas en inglés), consiste en obtener la resistencia eléctrica a distintas longitudes entre dos contactos (Figura 20a), de esta manera es posible realizar un ajuste lineal con el cual se puede determinar la resistividad de la película y los contactos eléctricos, para ello sabemos que:

$$R_T = 2R_m + 2R_C + R_{semi} \quad (4)$$

donde R_m es la resistencia del contacto metálico, R_C es la resistencia asociada con la interfase del metal/semiconductor, y R_{semi} es la resistencia usual del semiconductor. Dado que $R_C \gg R_m$, R_m puede ser ignorado. La resistencia del semiconductor puede ser expresada como:

$$R_{semi} = R_s \frac{L}{W} \quad (5)$$

donde R_s es la resistencia de hoja ($R_s = \rho/t$), L es la longitud y W es el área, sustituyendo en 4 se tiene:

$$R_T = \frac{R_s}{W} L + 2R_C \quad (6)$$

Considerando una pequeña región en la vecindad del contacto con el semiconductor tenemos $R_c = \rho'(\Delta x/A_c)$ donde A_c es el área del contacto, posteriormente se obtiene el límite cuando la región transversal de la interfaz tiende a cero (Figura 20b), obteniendo:

$$\rho_c = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} (\rho' \Delta x) = R_C A_C \quad (7)$$

$$R_C = \frac{\rho_c}{A_C} \quad (8)$$

Las unidades de la resistividad del contacto son $\Omega \text{ m}^2$. El flujo de la corriente de un contacto eléctrica a otro es el mismo en el semiconductor, sin embargo, no es el caso en toda el área de los contactos (Figura 21a), L_T es la longitud efectiva del contacto llamada longitud de transferencia; es un promedio de la distancia que el electrón o hueco recorren en el semiconductor debajo del contacto antes de que el flujo suba, donde $L_T = \rho_c/R_s$ el área efectiva $A_c = L_T W$, sustituyendo ambos en 8 tenemos:

$$R_C = \frac{\rho_c}{L_T W} = \frac{R_s L_T}{W} \quad (9)$$

Sustituyendo 9 en 6, tenemos que:

$$R_T = R_s \frac{L}{W} + 2 \frac{R_s L_T}{W} \quad (10)$$

$$R_T = \frac{R_S}{W}(L + 2L_T) \quad (11)$$

Graficando la resistencia obtenida en cada curva I-V contra la distancia de los contactos es posible generar una regresión lineal, donde a partir del valor de su pendiente podemos obtener la resistencia de hoja y resistividad del semiconductor. Al extrapolar la gráfica podemos encontrar la resistencia de los contactos $2R_c$ en el punto donde intercepta el eje vertical, mientras que el punto en el eje horizontal es igual a $-2L_T$ (Figura 21b).

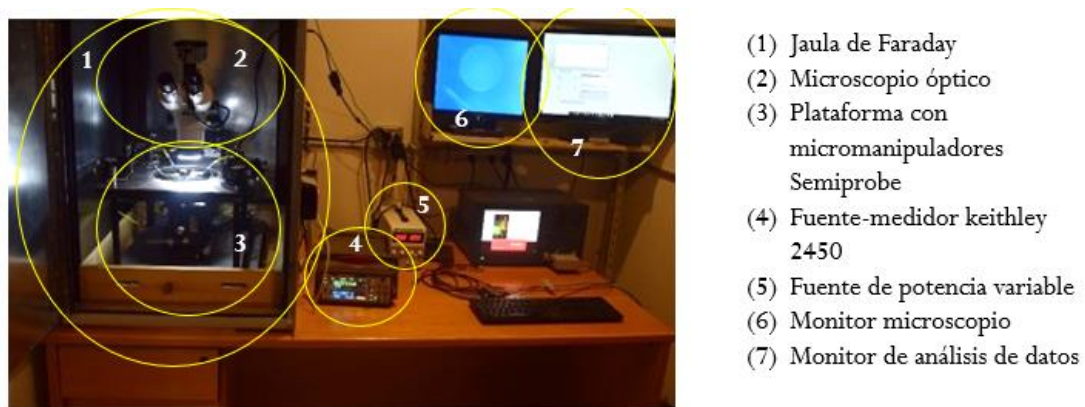


Figura 19. Estación de pruebas eléctricas.

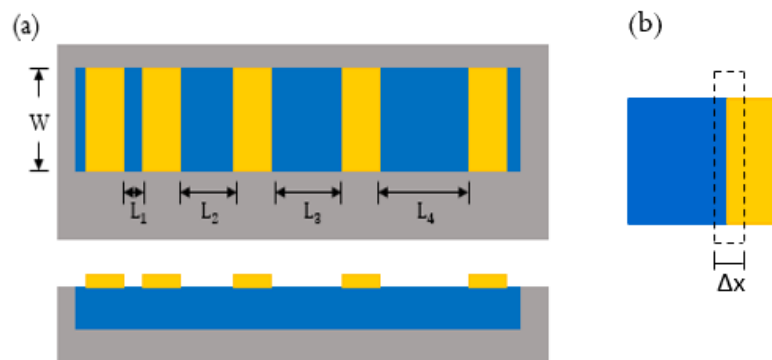


Figura 20. (a) Representación de la distribución de los contactos a distintas longitudes. (b) Región en la interfaz entre el contacto eléctrico y el semiconductor.

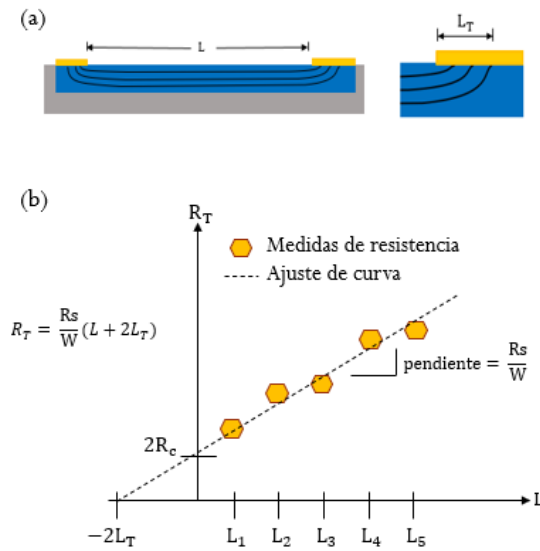
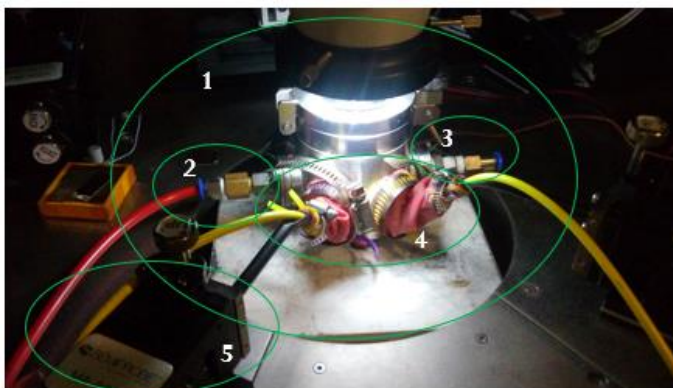


Figura 21. (a) Recorrido del flujo de la corriente de un contacto eléctrico a otro. (b) Ejemplo de una medición TLM.

2.5 Desarrollo de cámara de medición eléctrica con atmósfera controlada

En la estación de pruebas eléctricas se contaba con una cámara muy pequeña para medidas eléctricas en atmósferas controladas (Figura 22), lo cual limitaba la maniobra con las puntas de sonda y el espacio para poder agregar la luz UV. Por ello se trabajó en conjunto con los miembros del laboratorio en el desarrollo de una cámara alternativa con más espacio, junto con una pista para utilizarse como porta-muestras y a la vez como base del calefactor.



- (1) Cámara cilíndrica para mediciones eléctricas en atmósfera controlada
- (2) Entrada de gas
- (3) Salida de gas
- (4) Entrada de los brazos y puntas de sonda
- (5) Micromanipulador

Figura 22. Primera cámara elaborada en el laboratorio de estación de pruebas para realizar mediciones eléctricas a atmósferas controladas.

2.6 Calibración del sensor

Para la calibración de la película de ZnO como sensor de O₂ se utilizó la cámara y estación de pruebas eléctricas en atmósferas controladas en la que se trabajó y habló en el apartado anterior.

Se realizaron pruebas de la respuesta del ZnO a O₂ en las películas de 50, 100 y 200 nm ZSS, en la muestra de 200 nm tratada térmicamente a 500 °C (ZSSAT500), en la muestra de 200 nm ZAS y en nZAS, todas bajo una temperatura de operación de 200 °C. La cámara de pruebas se encuentra bajo un flujo continuo de N₂ de 6 L/min con una pureza de 1x10³ ppm de O₂. Las pruebas consistieron en exponer a la muestra a pulsos de una mezcla de flujos de O₂ y N₂ que dan un total de 6 L/min con una concentración del 50% de oxígeno, cada pulso tiene una duración de 20 segundos, posteriormente un tiempo de purga de 40 segundos bajo flujo de N₂, lo que concluiría como un ciclo de 60 segundos de adsorción y desorción del gas. Fueron tomados tiempos de saturación y desorción del gas. Las concentraciones de oxígeno fueron medidas con un equipo Centorr Vacuum Industries y calculadas a partir de los flujos en las mezclas de N₂ y O₂. Se hicieron medidas más finas, reduciendo el flujo total de gas a 1 L/min, ya sea de nitrógeno o de la mezcla a 22% de O₂/N₂, los pulsos ahora tienen una duración de 60 segundos junto con un tiempo de desorción de 60 segundos, se comparó el comportamiento en la muestra de 200 nm ZAS a 50, 100 y 200 °C con y sin luz UV, esperando un cambio en la respuesta y desorción del gas. Para la luz UV se utilizaron LED's de alta potencia de 5 watts de 375nm a una distancia de 5 cm respecto a la muestra. Para el cálculo de la sensibilidad en la respuesta del sensor se utilizó la siguiente fórmula

$$S = \frac{(R_{gn} - R_{Nn}) - D_n}{R_{Ni}} \times 100\% \quad (12)$$

Donde R_g es la resistencia de la muestra al ser expuesta al gas de prueba, R_N es la resistencia bajo la atmósfera de nitrógeno, D es el incremento por ruido del equipo y n es el número de ciclo en la prueba de detección del gas.

2.7 Caracterización de los electrodos

Los espesores de los depósitos generados para la obtención de los electrodos de oro y cromo fueron medidos con un microscopio de fuerza atómica (AFM) mediante el modo no contacto. La obtención del espesor de una película mediante el uso de AFM consiste en medir la topografía transversal de un escalón formado entre la película depositada y el sustrato. Para tener escalones bien definidos se probaron máscaras con cinta adhesiva marca Scotch® 810 (“magic tape”) y con pintura cerámica térmica, para remover el exceso de adhesivo o pintura se limpió con delicadeza y acetona la zona comprometida. En este proyecto se utilizó un equipo AFM Park Systems XE-70.

Para saber si los contactos eran mecánicamente resistentes y óptimos para realizar interconexiones se utilizó una alambradora Hybond 572A (Figura 23) del departamento de Telecomunicaciones de Física Aplicada, del CICESE, con alambrado tipo cuña (“wedge”).



Figura 23. Alambradora Hybond 572A.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Fabricación de las muestras de ZnO

Tasa de crecimiento por ciclo (GPC, por sus siglas en inglés). Las oxidaciones térmicas de obleas de silicio crecieron películas entre 80 a 90 nm de espesor. En la Figura 24 y 25 se muestran las curvas de calibración de la dosis y purga para el precursor dietilcinc (“Diethylzinc”, DEZ) a las temperaturas de depósito de 150 y 200 °C. En la curva de dosis a 150 °C, Figura 24 (a) se puede observar una gráfica típica para el comportamiento de precursores en ALD, donde a tiempos de dosis de DEZ menores a 30 ms, la tasa de crecimiento por ciclo (GPC) de ZnO depende fuertemente del tiempo de dosis. En cambio, en el rango de 40 a 80 ms, el GPC es mucho menos dependiente del tiempo de dosis. Ahora, para dosis mayores a 80 ms el GPC vuelve a ser dependiente del tiempo. En la Figura 24 (b) se presenta el GPC con respecto al tiempo de purga de la fase gas de DEZ. Se observa que a partir de 750 ms el GPC es constante. El crecimiento ALD independiente del tiempo de dosis es característico del proceso ALD. El GPC para ZnO a 150 °C con 50 ms de dosis y 750 ms de purga es de 1.7 Å, para una temperatura de depósito de 200 °C el GPC aumenta a 1.9 Å (Figura 25), mostrando un crecimiento estable en el rango de tiempo de dosis de 30 a 70 ms, muy parecido al comportamiento del precursor a 150 °C. En la curva para el tiempo de purga del precursor a 150 °C hay un crecimiento estable a partir de los 750 ms.

Posición de la muestra en el reactor. Hay un ligero desplazamiento en el GPC dependiendo la posición de las muestras en el reactor, donde A es la muestra más cercana al puerto de entrada del precursor al reactor y C la más lejana. Los espesores fueron medidos por reflectometría UV-Visible (equipo marca Avantes), posteriormente los espesores fueron corroborados por elipsometría espectroscópica (equipo marca J.A. Woollam Co.). Los valores de GPC se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura (Laube et al., 2016).

En la Figura 26 se pueden observar muestras obtenidas de 50, 100 y 200 nm sobre silicio (100). Para depositar los contactos con sus diversos patrones se utilizaron rejillas con diámetro de orificio de 0.45 mm y 0.75 mm, sobre las cuales se colocó cinta adhesiva Kapton® (Figura 27a) para depositar el patrón de los electrodos requeridos para la técnica de medida de transmisión de línea, TLM. La rendija funciona como máscara por sombra, en la Figura 27b se tiene una muestra con contactos de aluminio y el patrón de separación.

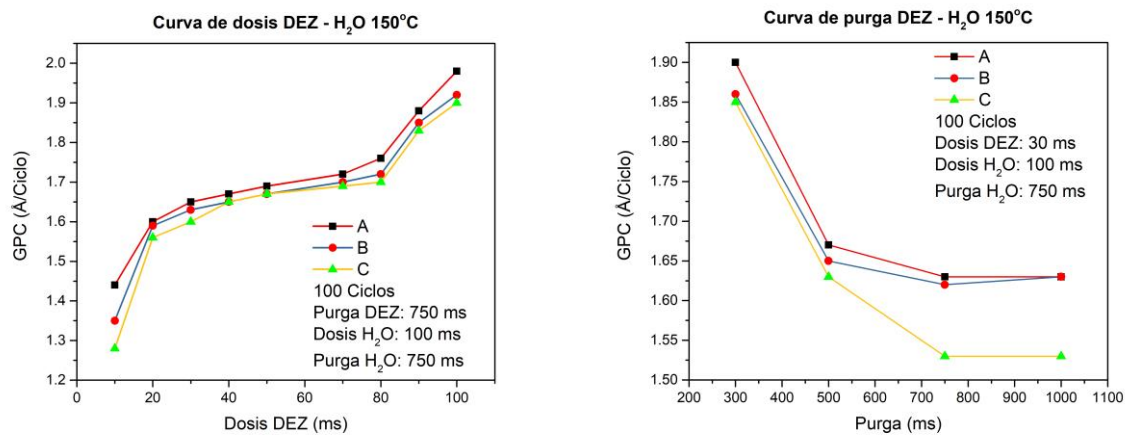


Figura 24. Curva de calibración a una temperatura del reactor de 150 °C, (a) curva de la dosis del precursor DEZ, (b) curva de la purga del precursor.

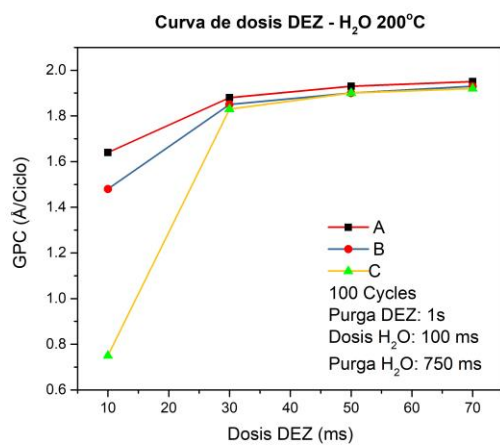


Figura 25. (a) Curva de la dosis del precursor para una temperatura de 200 °C.



Figura 26. Muestras de 50, 100 y 200 nm sobre silicio (100).

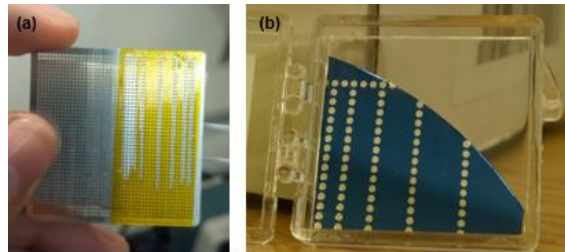


Figura 27. (a) Rendija de metal utilizada como mascara para depositar los electrodos de las muestras. Cinta Kapton® bloquea las perforaciones necesarias para generar el patrón para TLM (b) Muestra de ZnO con electrodos de aluminio.

3.2 Caracterización eléctrica

Las medidas para corroborar el comportamiento óhmico de los electrodos de aluminio se presentan en la Figura 28, a la vez se puede observar una comparación a distintas distancias de separación entre electrodos, primer paso para obtener la resistividad de la película por el método de TLM (Figura 28b). Las curvas I-V para muestras con 50, 100 y 200 nm de espesor de ZnO depositadas a 150 °C sobre vidrio borosilicato se presentan en la Figura 29 (a), el barrido de voltaje fue de -3 a 3 volts, con paso de 0.1 volt, en general, se observa mayor corriente eléctrica con el aumento de espesor. La muestra de 100 nm crecida sobre oxido de silicio, ZSS, reflejan un decremento de corriente conforme incrementa la temperatura de operación, Figura 29 (b). Las líneas con pendiente bien definida nos dicen que tenemos electrodos con comportamiento óhmico, requerido para tener mediciones constantes de datos.

Se preparó una muestra especial de nanolaminados de ZnO/Al₂O₃, aquí se puede ilustrar la diferencia entre un comportamiento tipo schottky y óhmico. En la Figura 29c se tiene una gráfica comparativa para la curva I-V de la película antes y después de tratar térmicamente, donde se puede ver un claro cambio en el comportamiento del contacto eléctrico.

Tratando los datos de las curvas I-V mediante la técnica de TLM se obtuvieron las gráficas de resistividad mostradas en la Figura 34, al incrementar el espesor de ZnO la resistividad disminuye drásticamente en ZnO sobre BK7 (Figura 30a), de igual forma ocurre al utilizar silicio como sustrato. Sin embargo, la resistividad de la muestra de 100 nm ZSS aumenta de forma gradual con la temperatura (Figura 30b), a partir de 100 °C la resistividad supera la a muestra de 100 nm sobre vidrio BK7. Por otra parte, tratamientos térmicos superiores a 400 °C por 1 hora incrementa drásticamente la resistividad de una película de 100 nm ZSS (Figura 30c), aproximando sus valores e incluso superando la resistividad de la

muestra de 50 nm sobre BK7 o su propia resistividad sin tratamiento térmico a 200 °C de operación. En la Figura 30d se tiene una gráfica comparativa de la resistividad para las muestras de 200 nm ZSS y ZAS a operando a 200 °C, los valores de resistividad son similares y relativamente bajos (0.5 mΩ-cm). Un tratamiento a 500 °C de la muestra ZSS ahora nombrada ZSSAT500 incrementa su resistividad 3 órdenes de magnitud. La Figura 31 muestra el cambio de la resistividad del sensor de ZnO al ir agregando variables en su fabricación. El aumento de espesor de ZnO reduce la resistividad, en cambio el aumento de su temperatura de operación y los tratamientos térmicos superiores a 400 °C incrementan la resistividad.

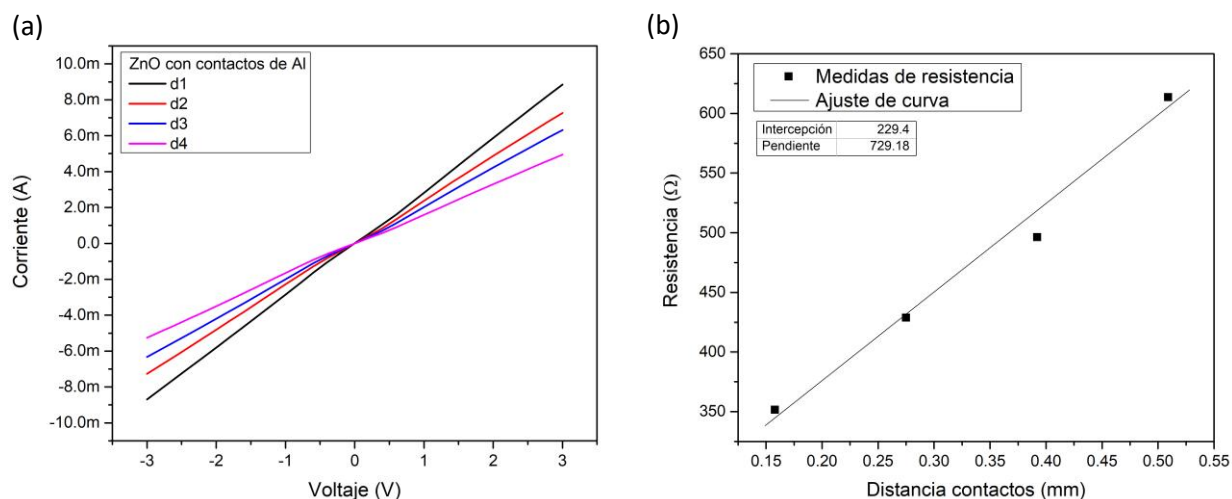


Figura 28. (a) Curvas I-V de ZnO 200 nm con contactos de aluminio a distintas distancias para medida de TLM. (b) Análisis TLM para contactos de aluminio.

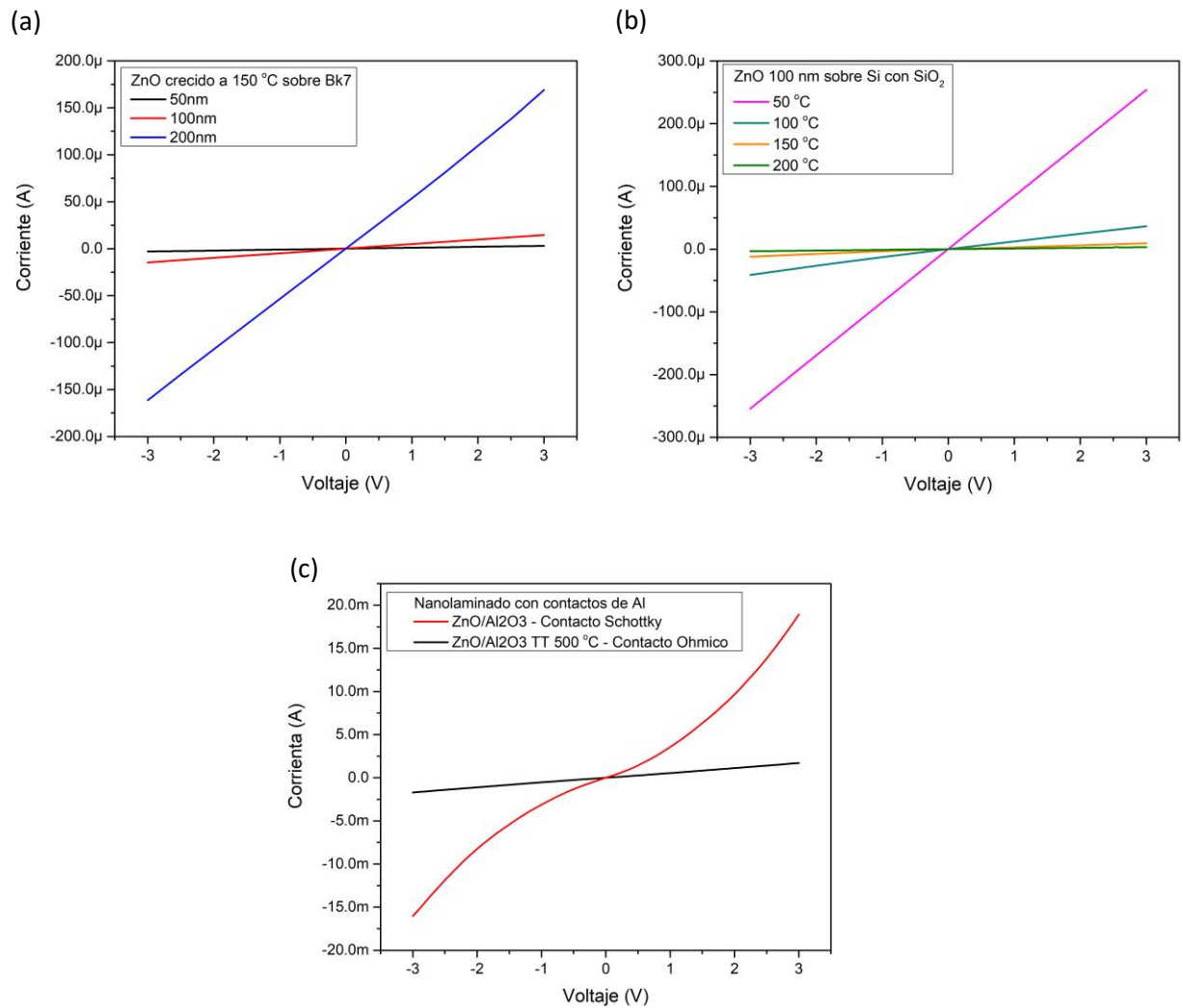


Figura 29. Comparación de las curvas I-V de las muestras de ZnO con contactos de Al. (a) Diferentes espesores de ZnO sobre vidrio BK7, (b) Diferentes temperaturas de operación en muestra de 100 nm ZSS. (c) Comparación de uniones tipo schottky y óhmica en curva I-V de una película de nanolaminados de ZnO/Al₂O₃ antes y después de tratar térmicamente.

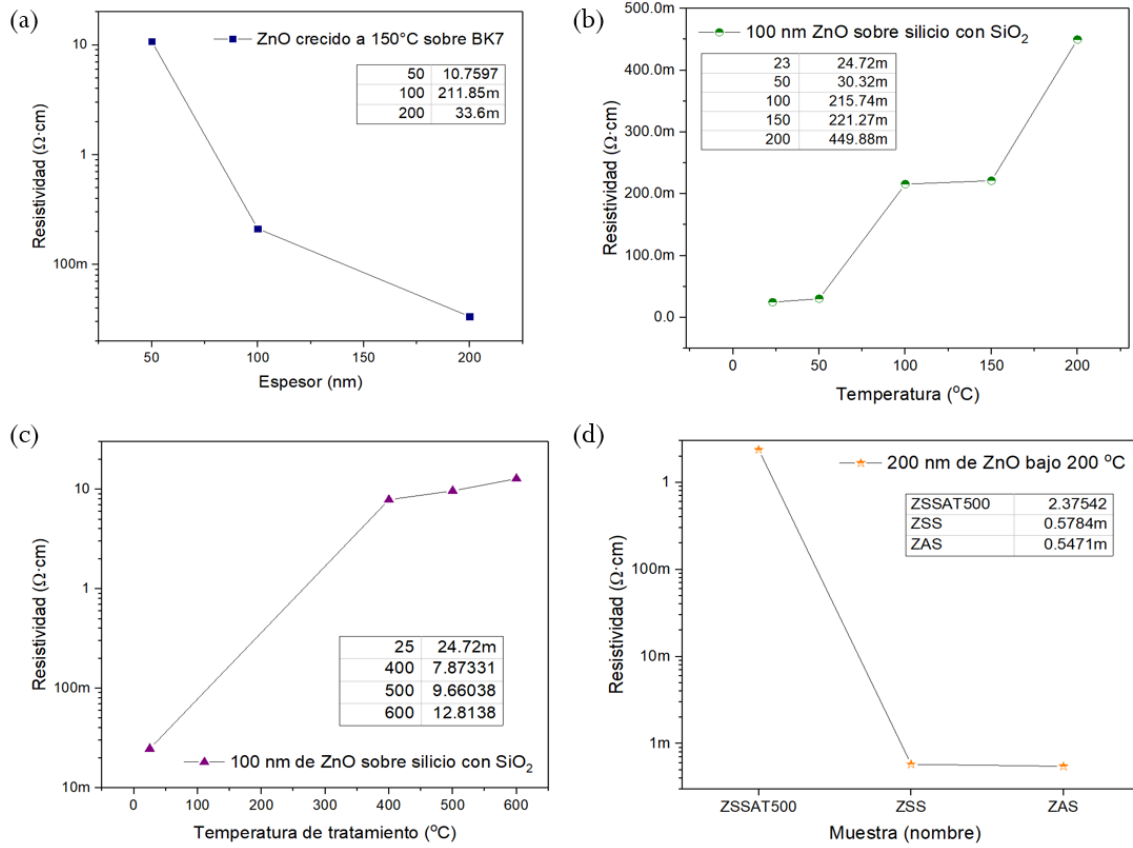


Figura 30. Comparación de resistividad TLM para (a) Diferentes espesores a 100 °C, (b) Diferentes temperaturas de operación, (c) Tratamientos térmicos (medidas bajo 200 °C), y (d) Resistividad para muestras de 200 nm de ZnO considerado las variables de sustrato y aislante, temperatura de operación y tratamiento térmico.

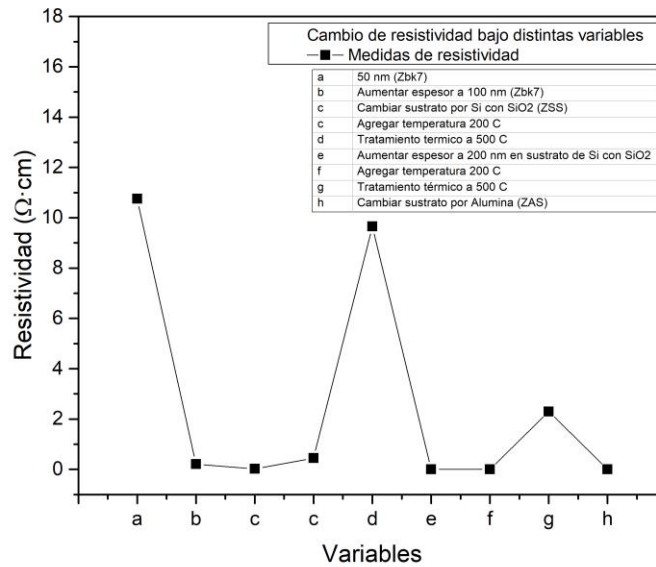


Figura 31. Cambio de la resistividad de una película de ZnO al ir agregando variables.

3.3 Elaboración de la cámara de atmósfera controlada

En la Figura 32a se ilustra una de las versiones preliminares de la cámara cubica para mediciones eléctricas en atmosfera controlada utilizada en las mediciones del sensor, en la sección (b) se tiene el porta-muestras de teflón propuesto diseñado mediante AutoCad y fabricado para la versión de la cámara desarrollada. El porta-muestras cuenta con una ranura para un calefactor peltier termoeléctrico, sobre el calefactor se colocó una tapa delgada de cerámica para distribuir homogéneamente la temperatura. Posteriormente se muestra en la Figura 33 la versión final de la estación de pruebas eléctricas con atmosfera controlada.

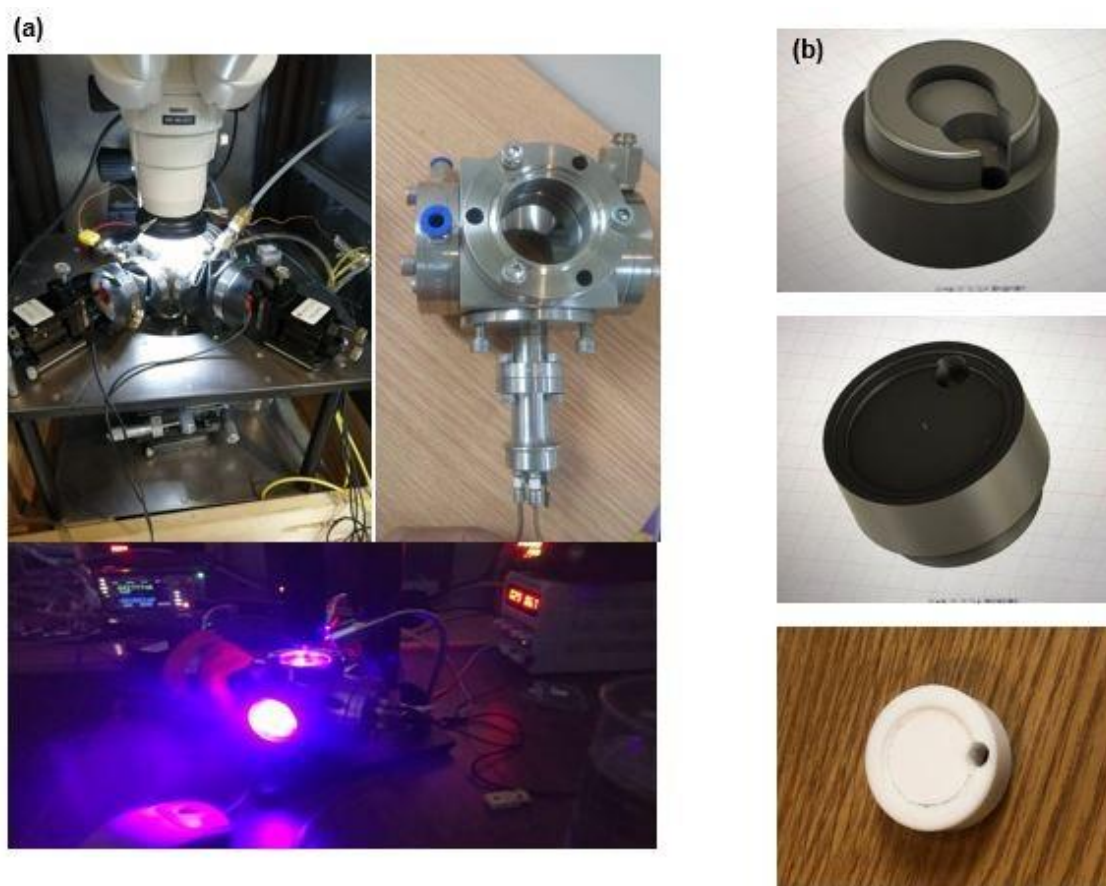


Figura 32. (a) Cámara para pruebas eléctricas en atmósfera controlada con luz UV y/o temperatura. (b) Porta-muestras y porta-calefactor maquinados en el taller de CNyN.

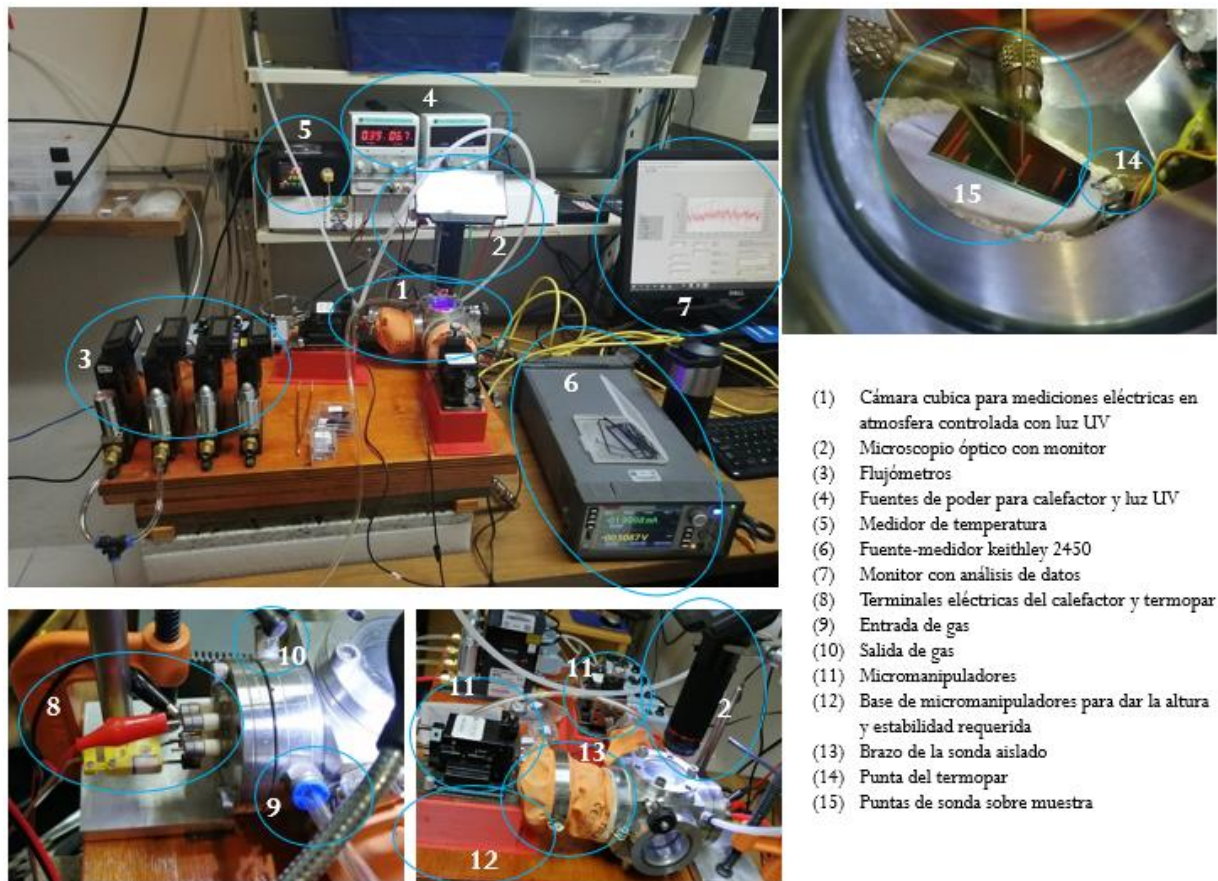


Figura 33. Versión final de la estación para mediciones eléctricas con atmósfera controlada.

3.4 Calibración para detectar O₂

En la Figura 34a podemos observar los cambios de resistencia bien definidos debido a 4 pulsos de O₂ (en un periodo de 300 segundos) sobre una película de 100 y 200 nm de espesor de ZnO ZSS (sustrato: silicio con óxido térmico) a una temperatura de operación de 200 °C. Flujo continuo de N₂ de 6L/min con una pureza de 1x10³ ppm (0.1%) de O₂, la concentración de O₂ en la mezcla del pulso para la detección es de 50% O₂/N₂ con un flujo total de 6L/min. La película de 50 nm no mostró respuesta alguna, a diferencia de aquellas de 100 y 200 nm. La película de 100 nm presenta ruido después del segundo pulso de O₂, la Figura 34b presenta la sensibilidad en términos de porcentaje de respuesta tras ser expuesto a cada pulso, la sensibilidad para el espesor de 100 nm es mayor, aunque con una ligera caída de sensibilidad tras cada ciclo de adsorción-desorción del gas. La película de 200 nm tiene una caída en la sensibilidad en su segundo pulso, pero se recupera y mantiene constante en el tercer y cuarto pulso.

En la Figura 35a se presenta una comparación de las tres versiones de sensores de 200 nm ZSS, ZSSAT500 y ZSAS. La muestra ZSS presenta cambios pequeños de resistencia y la línea base es inestable; se recorre a valores mayores de resistencia. Se observa una clara mejora en la definición de los pulsos para la muestra ZSSAT500, y aún mejor para ZAS, puesto que la línea base es estable. La sensibilidad se presenta en la Figura 35b, ZSS y ZSSAT500 son relativamente constantes, mientras que ZAS exhibe la mayor sensibilidad, la cual incrementa ligeramente con el número de pulsos. Para el caso de los nanolaminados de ZnO/Al₂O₃ no se obtuvo respuesta alguna al ser expuesto a O₂ (Figura 36).

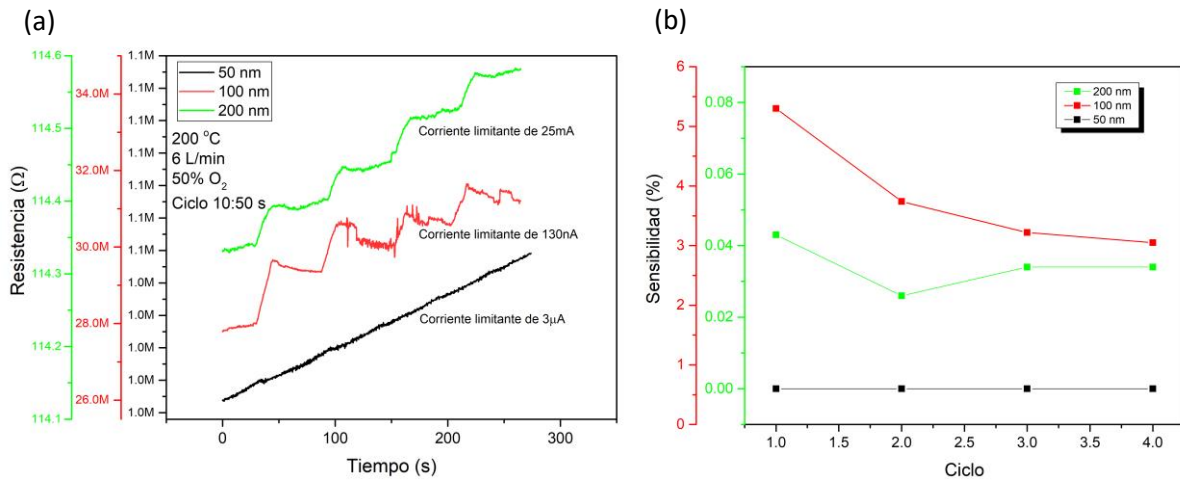


Figura 34. Comparación de la respuesta al O₂ de diferentes espesores de ZnO con arreglo ZSS a 200°C de operación. (a) Señales de detección de los pulsos de O₂ para 50, 100 y 200 nm. (b) Sensibilidad de las muestras en la detección de los pulsos.

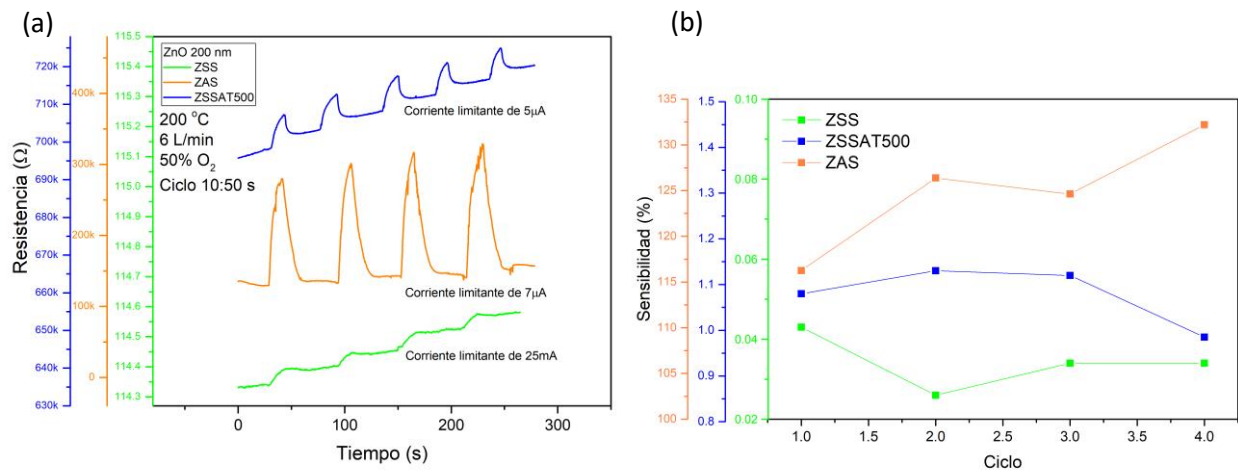


Figura 35. Comparación de la respuesta al O₂ de 3 versiones de sensores de 200 nm de ZnO bajo 200 °C de operación. (a) Señales de detección de los pulsos de O₂ para 200 nm de ZSS, ZSSAT500 (muestra tratada térmicamente) y ZAS. (b) Sensibilidad de las muestras en la detección de los pulsos.

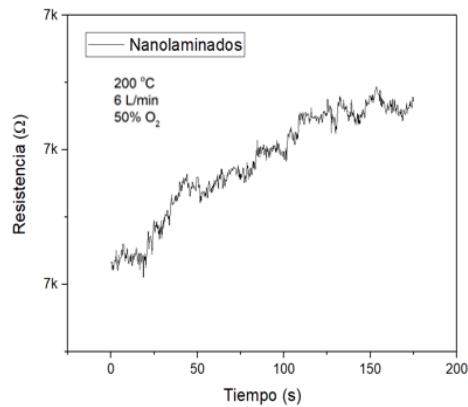


Figura 36. Respuesta nula de O_2 en nanolaminado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ de operación.

Se realizaron pruebas más finas a la muestra de 200 nm ZAS, ahora a un flujo total de 1 L/min, ya sea de N_2 o de la mezcla de 22% de O_2/N_2 . En la Figura 37a y 37b se tienen medidas hechas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ de operación, pero variando la corriente limitante a $1\mu\text{A}$ o $160\mu\text{A}$, de esta manera se pueden obtener diferentes valores iniciales de voltaje, con el objetivo de encontrar un mejor comportamiento en la respuesta del sensor. Ambas mediciones dan pulsos bien definidos para la detección de O_2 , a $160\mu\text{A}$ hay una mejor definición y con menos ruido, pero la respuesta es tan alta que en tiempos prolongados de exposición al gas el voltaje incrementa considerablemente.

En la Figura 38a se tiene una comparación en la respuesta del sensor a 50, 100 y $200\text{ }^\circ\text{C}$ con pulsos de 60 segundos y tiempo de purga de 60 segundos. Se observa una mejor respuesta con el incremento de temperatura. A $50\text{ }^\circ\text{C}$ no se observa un cambio de resistencia, es decir, no es sensible a los pulsos de oxígeno. A $100\text{ }^\circ\text{C}$ comienza a observarse una ligera detección y desorción del O_2 . A $200\text{ }^\circ\text{C}$ la respuesta es clara y detallada con pulsos más evidentes y marcados.

En la Figura 38b y 38c se compara a la muestra de ZnO a 100 y $200\text{ }^\circ\text{C}$ con y sin luz UV, indicando el inicio y fin del pulso de O_2 junto con la zona en la gráfica donde se expresa la desorción del gas del primer ciclo. Las señales bajo luz UV presentan una menor respuesta, pero una mejor desorción del gas, lo que resulta en pulsos mejor definidos. La Figura 38d representa la sensibilidad como porcentaje de respuesta de los primeros 4 ciclos para cada uno de los últimos casos de operación expuestos al sensor, donde se evidencia la caída en la sensibilidad al usar UV, pero una mejor estabilidad tras las repeticiones de los pulsos, incluso para el caso de $200\text{ }^\circ\text{C}$ más UV en el tercer pulso comienza a observarse un incremento en la sensibilidad.

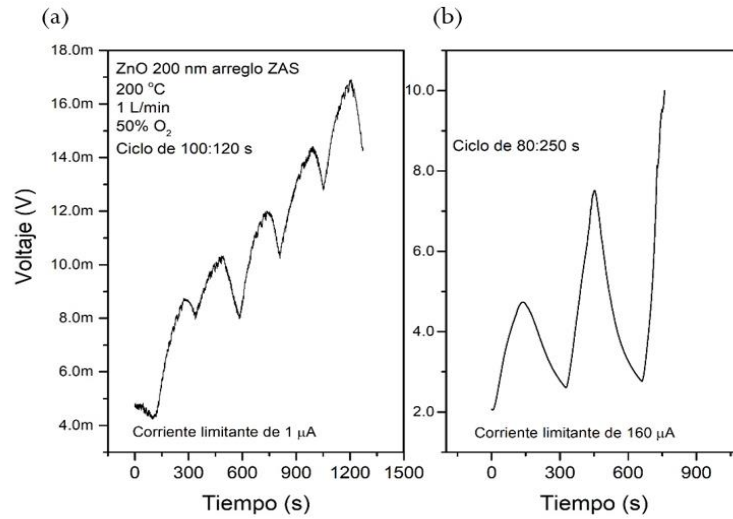


Figura 37. ZnO de 200 nm con un flujo de 1L/min de $O_2:N_2$ 50:50 a 200 °C. (a) Prueba con $1\mu A$ como corriente limitante. (b) Prueba con $160\mu A$ como corriente limitante.

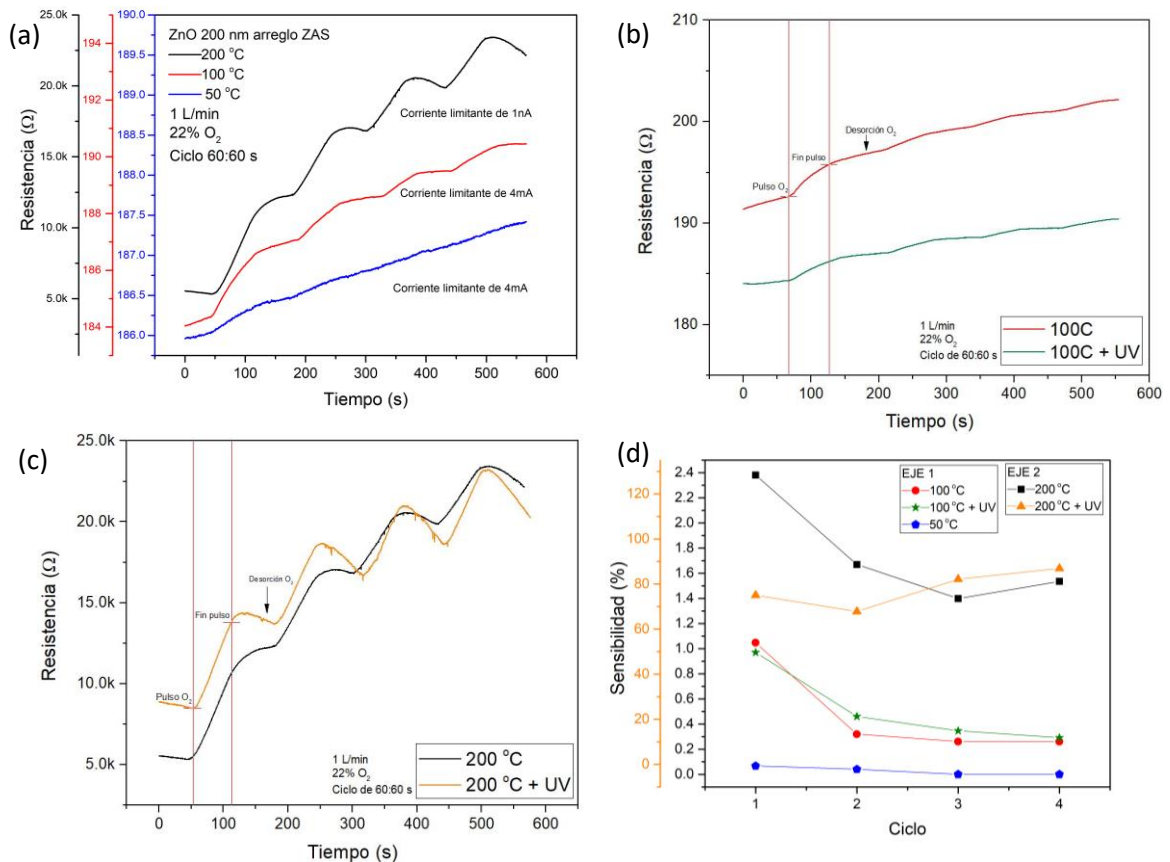


Figura 38. Comparación en la detección de O_2 de 200 nm de ZAS a distintas temperaturas de operación con y sin luz UV, y su sensibilidad de respuesta. (a) Comparación del sensor a distintas temperaturas. (b) Comparación en la respuesta de la película de ZnO a 100 °C con y sin luz UV. (c) Comparación en la respuesta de la película de ZnO a 200 °C con y sin luz UV. (d) Porcentaje de la sensibilidad de respuesta ante cada pulso de O_2 en la película de ZnO expuesta a 50, 100, 200 °C y 100, 200 °C más luz UV.

3.5 Caracterización de los electrodos

Los escalones en los contactos sirven para medir su espesor con AFM. La mejor opción para generar escalones de oro y cromo fue utilizando cinta adhesiva marca Scotch® 810 (“magic tape”), en la Figura 39 se presenta una fotografía de una muestra con cinta adhesiva antes del depósito.

En la imagen obtenida por AFM para el escalón de oro se puede observar un cambio en la altura de 185 nm, valor que indica el espesor del depósito (Figura 40), el escalón se ve bien definido y con una zona limpia libre de polvo o residuos. Para el caso de la película de cromo el máximo espesor fue de 327 nm (Figura 41), en la Tabla 3 se encuentran los parámetros de depósito utilizados para obtener 327, 254 y 20 nm de espesor.

Algunos ejemplos de los depósitos de cromo sobre ZnO y de oro sobre cromo se presentan en la Figura 42a y 42b respectivamente. En la imagen de la muestra con oro es apreciable la zona donde fue expuesta a interacción mecánica, removiendo el recubrimiento de oro. En resumen, los electrodos de oro sobre cromo no resultaron efectivos ya que no se observó buena adherencia. El problema puede ser que el cromo se depositó en estado oxidado, lo cual a su vez se puede deber a que la presión parcial de agua fue muy alta en la cámara. Para resolver el problema se propone utilizar una bomba turbo-molecular en la evaporadora térmica para alcanzar una menor presión base. Se recomienda el uso del filamento de tungsteno recubierto de alúmina, ya que la eficiencia en la tasa de depósito incrementa de 50 a 185 nm por 1 cm de alambre de 0.1 mm.



Figura 39. Muestra de Si (100) con un trozo de cinta adhesiva marca Scotch® 810 (“magic tape”).

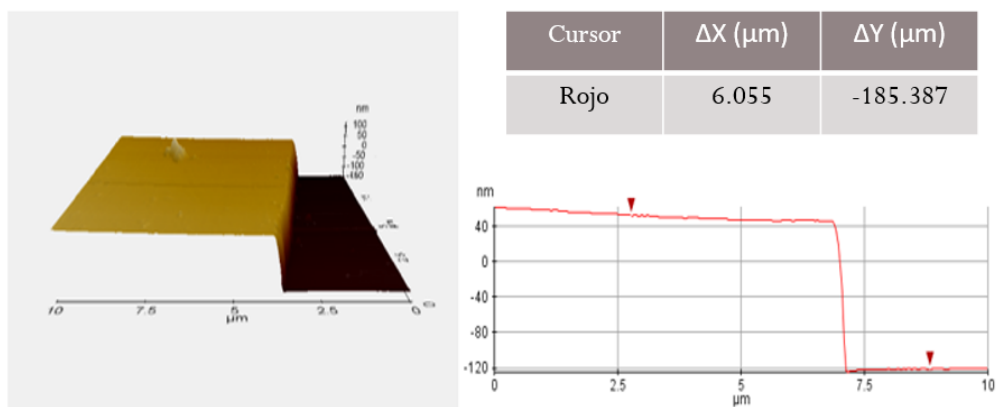


Figura 40. Medición por AFM del espesor de un depósito de oro sobre si (100).

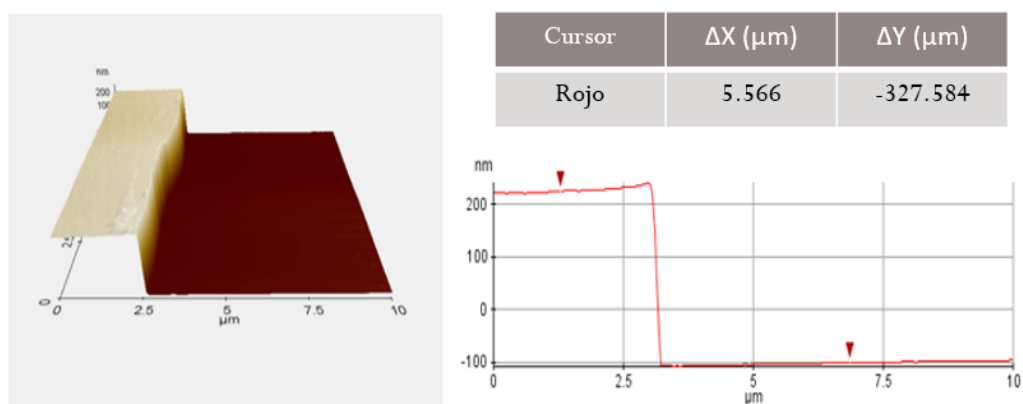


Figura 41. Medición por AFM del espesor de un depósito de cromo sobre Si (100).

Tabla 3. Parámetros utilizados para depositar cromo (muestras colocadas en el centro del porta-muestras).

Muestra	Corriente (Amperes)	Tiempo (minutos)	Espesor (nm)
Cr801010	80	10	327
Cr800510	80	05	254
Cr700510	70	05	20

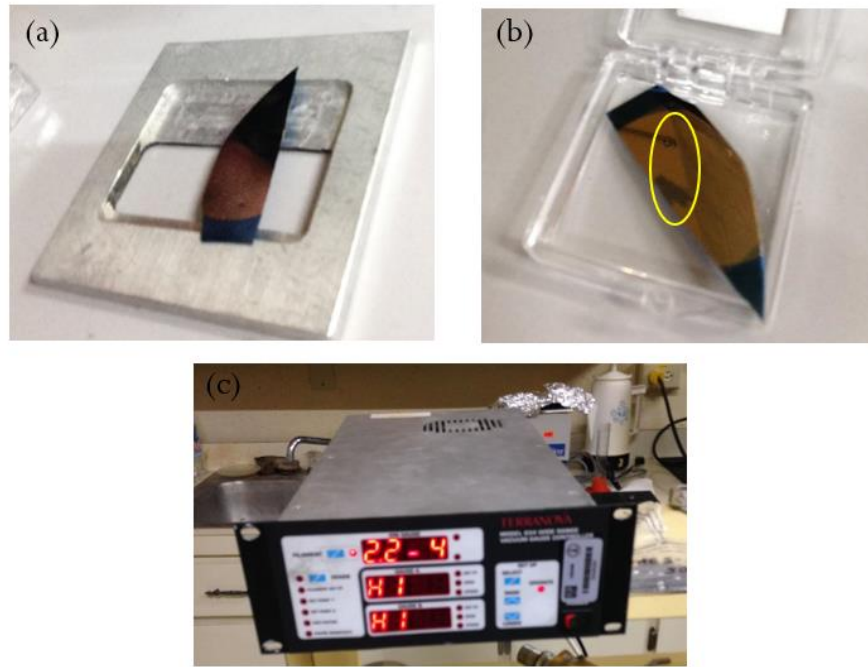


Figura 42. (a) depósito de cromo sobre una muestra de 200 nm de ZnO sobre Si (100), (b) depósito de oro sobre cromo evaporado y prueba de resistencia mecánica con pinzas de plástico, (c) Vacío utilizado en evaporación de cromo.

El desarrollo de las almohadillas (“pads”) o contactos eléctricos resulto ser más complicado de lo esperado. El dominio del equipo para alambrado fue sencillo, obteniendo buenos alambrados en sustratos de práctica con pistas de varias micras de espesor de oro sobre alúmina, en la Figura 43 se pueden observar imágenes donde se identifica el alambre de oro de 0.007” de diametro. En nuestras muestras, el contacto de oro sobre cromo no tuvo la adherencia requerida, por lo que no se pudo hacer una unión alambre-electrodo. En cambio, en los contactos de oro sobre rutenio se lograron resultados favorables. En una muestra con 100 nm de oro sobre un depósito de 3 minutos de rutenio mediante pulverización catódica, se obtuvo la primera unión del alambre (Figura 44a), sin embargo, la segunda unión no se logró efectuar, deteriorando demasiado la película y dejando el alambre suelto (Figura 44b).

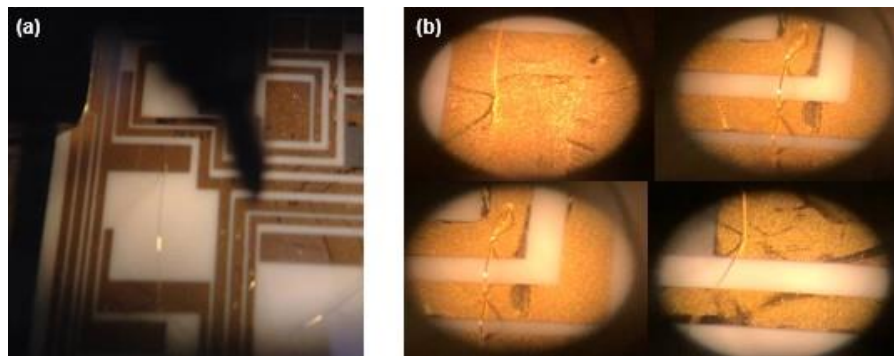


Figura 43. (a) Imagen superior del sustrato de práctica con una interconexión efectuada exitosamente. (b) Visualización por medio de microscopio óptico del alambre de oro actuando como interconexión entre dos pistas.

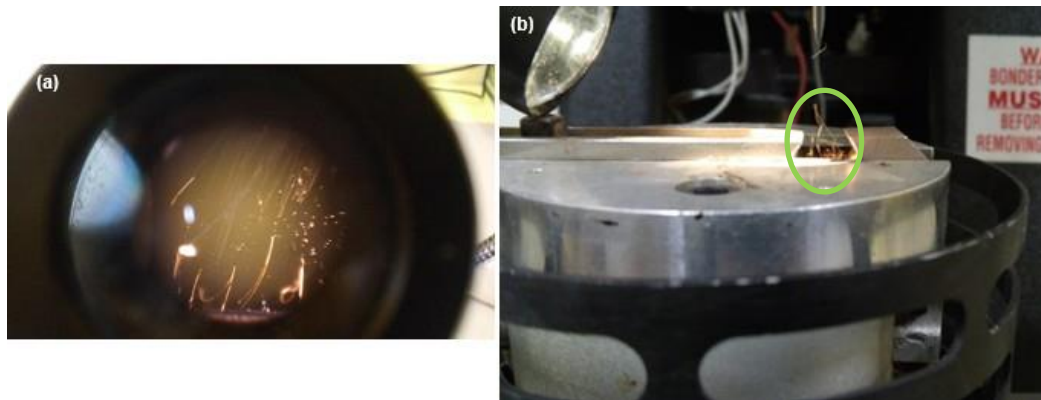


Figura 44. (a) Vista superior de la muestra con 5 alambres de oro (rayas) después de lograr la primera unión del alambre de oro sobre un contacto de oro/rutenio. (b) Vista lateral de la muestra con los hilos de alambre parados al trozarse la segunda unión.

Capítulo 4. Discusión

4.1 Comportamiento eléctrico

En las pruebas I-V de las muestras de ZnO se observa una recta, lo que demuestra que se tiene un contacto óhmico entre el electrodo de aluminio y la película de ZnO. Procesando los datos con la técnica de TLM podemos observar (Figura 30a) como la resistividad disminuye conforme aumenta el espesor, esto se debe al incremento de portadores de carga dado el aumento del volumen (masa) de ZnO, lo cual se traduce en una mayor sensibilidad (Figura 34b). Es decir, se cuenta con un mayor número de electrones al ionizar oxígeno y, por ende, mayor adsorción de oxígeno. El hecho que la resistencia disminuya es indicativo de un material homogéneo, de baja porosidad y escasas impurezas, así como una buena orientación y tamaño de grano de cristal (Mridha et al., 2007). Lo cual a su vez nos permite argumentar que la técnica de ALD nos permitió tener un control adecuado sobre el crecimiento de ZnO. La muestra de 200 nm de espesor tiene la menor resistividad con 33.6 mΩ-cm. El efecto de la temperatura de trabajo se observa en la Figura 30b, donde la resistividad aumento con la temperatura. Si tomamos en cuenta que el ambiente durante la medida fue aire (~21% oxígeno) es entendible este aumento. Recordemos que la adsorción de oxígeno es un proceso activado por temperatura, y como se explicó en la sección de antecedentes, el oxígeno “atrapa” electrones, disminuyendo la conductividad (aumentando la resistividad).

En las muestras tratadas térmicamente a >400 °C revelaron que los valores de resistividad aumentaron considerablemente, obteniendo 2.37 Ω-cm para la muestra de 200 nm tratada a 500 °C medida a 200 °C. La variación de la resistividad dado el incremento del espesor o la implementación del tratamiento térmico coincide con lo reportado en la bibliografía. En la Figura 45 se tiene una relación entre el incremento del espesor del ZnO ALD y su variación en la resistividad y portadores de carga, en muestras sin y con tratamiento térmico a 300 °C durante 3 minutos, donde al incrementar el espesor, los portadores de carga aumentan y la resistividad disminuye, el comportamiento respecto al espesor se mantiene al ser tratado térmicamente, pero disminuye la densidad de portadores de carga y aumenta la resistividad. Lo que confirma el correcto comportamiento en nuestras muestras. La temperatura y el tratamiento térmico generan un incremento en la resistividad de las muestras. Esto se debe a que la resistividad puede depender de los mecanismos de conducción en la frontera de grano (kΩ-cm) y en bulto (mΩ-cm), los cuales son alterados con los tratamientos térmicos (Figura 30c), removiendo vacancias al incorporar oxígeno a las películas, incrementando el área promedio de partículas en la superficie y

reduciendo su circularidad como es expuesto por J. Laube *et. al.* (2016).

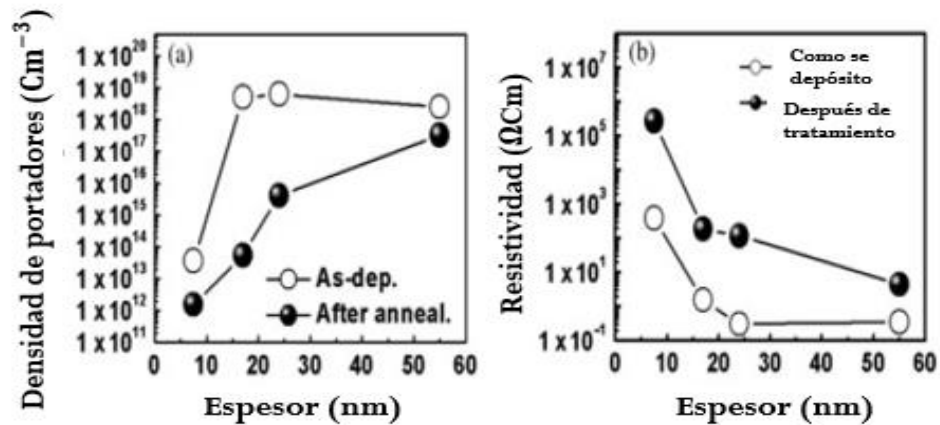


Figura 45. Medidas eléctricas hechas por efecto hall a muestras de ZnO de diferentes espesores antes y después de ser tratadas térmicamente. (a) Densidad de portadores de carga y (b) resistividad eléctrica (Cheol *et al.*, 2009).

Por tanto, en nuestro caso es factible proponer que después de los tratamientos térmicos la densidad de fronteras de grano aumenta junto a la disminución de portadores de carga, convirtiéndose en el mecanismo de conducción dominante (de la resistencia). En este punto, podemos proponer que un depósito con mucha mayor temperatura, donde se promueva el sinterizado de granos (mayor densidad de fronteras de grano), podría crear un escenario favorable para la conducción por bulto, lo que resultaría en una mayor área superficial y portadores de carga, dado que la detección de oxígeno en el sensor se da por la interacción de las moléculas en la superficie, esto mejoraría la sensibilidad del sensor.

Por otra parte, la película de ZnO/Al₂O₃ mostró en un inicio una unión tipo schottky la cual fue eliminada exitosamente al realizar un tratamiento térmico de 500 °C durante una hora, favoreciendo la difusión del contacto. La obtención del contacto óhmico se ve reflejada al observa un cambio en el comportamiento de la curva I-V, mostrando una recta bien definida. La resistencia de estas muestras es menor que en las películas de ZnO de 200 nm.

4.2 Sensibilidad ZnO a O₂

El sensor tiene un muy buen comportamiento cuando es calentado a 200 °C aplicando un flujo de 6 L/min, con una concentración de oxígeno del 50% (Figura 35a), su sensibilidad en la respuesta es

inconstante, llegando a variar hasta 20% sobre su respuesta para la muestra de 200 nm tratada térmicamente (Figura 35b). Se ha encontrada una mejor respuesta a 100 nm que a 200 nm, aunque a 200 nm se observa una mejor repetibilidad. Esto puede deberse al aumento en el área superficial y frontera de grano de la muestra al reducir el espesor, pero genera ruido por su alta resistencia debido a su falta de portadores de carga. Para corroborar esto es necesario realizar medidas por AFM y XRD para conocer los tamaños de grano superficiales y también mediciones de la densidad y movilidad de los portadores de carga. Para el caso de la película de 200 nm se encontró un mejor comportamiento del sensor al utilizarse como aislante una película de 25 nm de Al_2O_3 crecida también por ALD (Figura 35a). Probablemente el que hayan sido depositados bajo la misma técnica y sin necesidad de exponer al ambiente generó una mejor interfaz entre las películas. Para corroborar esto será necesario realizar estudios en la interfaz de ambas capas (Projapati et al., 2013; Banerjee et al., 2010). Una mejora considerable es proveída por un tratamiento térmico a 500 °C, a pesar de su caída en la resistividad, la detección de O_2 mejora considerablemente; aunque no tanto como al ser crecida sobre alúmina. La sensibilidad de la muestra ZSSAT500 (Figura 35b) es de 1.1% pero muy bien definida y con buena repetibilidad en su porcentaje de respuesta hasta el cuarto pulso donde decae solo a 0.9%, mientras que ZAS tiene una respuesta superior al 100% pero con poca estabilidad variando de 116% hasta 132%. Se propone para futuros trabajos realizar pruebas de detección a muestras crecidas sobre alúmina y con tratamientos térmicos. La muestra de nanolaminados no funcionó, posiblemente porque la capa de Al_2O_3 no permitió actuar en conjunto a las capas de ZnO. La última capa expuesta es de Al_2O_3 , y aun que es delgada, ésta aísla al ZnO el cual es el material que trabaja como sensor de oxígeno a partir de adsorción.

Para el caso de la comparación de detección del sensor de 200 nm SAZ a 50, 100 y 200 °C, se tiene un resultado esperado y bien estudiado (Figura 38a), donde la temperatura es un factor importante en la ionización del oxígeno cercano y necesaria para promover la desorción del mismo. Por ello el uso de luz UV como opción alternativa resulta atractiva por ser más económica, en la Figura 48b y 48c se tiene una comparación de la misma muestra a 100 y 200 °C con y sin luz UV, la respuesta no mejora, pero la desorción si, esto se debe a que la tasa de desorción es mayor que la de adsorción (Chen et al., 2011; Fan et al., 2009), en ausencia de luz UV, ambas tasas son pobres. Al dejar solo luz UV (temperatura ambiente) no se obtuvo respuesta, lo que sugiere que hay una falta de ionización en el oxígeno ambiental y no se están generando electrones libres en la banda de conducción, por lo que se propone hacer mediciones con otras fuentes de luz a distinta energía UV, más cercana a la banda de energía prohibida del ZnO (Wu et al., 2018). La sensibilidad de las muestras se ve favorecida en la repetibilidad de la respuesta al usar la luz UV (Figura 28b), teniendo una mejor estabilidad al tener una mayor desorción del oxígeno.

Capítulo 5. Conclusiones

- La influencia del espesor de ZnO sobre la detección de oxígeno fue corroborada, observando cambios de sensibilidad dependiendo de las variables propuestas: espesor, combinación con Al_2O_3 y aplicación de luz UV.
- Para 50 nm de espesor de ZnO la sensibilidad fue nula, a 100 nm la sensibilidad fue del 3-5% y para 200 nm fue de solo 0.03%, a 100 nm se observa una mayor sensibilidad, pero menor definición en los pulsos de detección que a 200 nm.
- Al_2O_3 como aislante genera la mejor sensibilidad de ZnO a oxígeno; 120%.
- SiO_2 como aislante, con ZnO tratado térmicamente, se observa una sensibilidad de 1.1%, con pulsos de detección muy bien definidos, buena reproducibilidad y estabilidad.
- La luz UV no mejora considerablemente la sensibilidad, pero si la desorción del gas, resultando en pulsos mejor definidos, con mejor repetibilidad y con mayor estabilidad (comparado a la ausencia de luz UV).
- La sensibilidad no depende directamente de su resistividad, pero sí de su densidad de portadores de carga, área superficial y frontera de grano, las cuales dependen de la temperatura de depósito, tratamientos térmicos y tipo de atmósfera.
- Al incrementar la corriente entre los electrodos se mejora la sensibilidad del dispositivo.
- El rutenio sirve como agente adherente para hacer microalambrado sobre oro.

Literatura citada

- Banerjee, P., Lee, W., et al. 2010. Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics* 108(4), pp. 043504. doi: 10.1063/1.3466987
- Brahma, S., Yang, C. W., et al. 2018. The optical response of ZnO nanorods induced by oxygen chemisorption and desorption. *Sensors and Actuators*. 259, pp. 900-907. doi: 10.1016/j.snb.2017.12.093
- Capone, S., Forleo, A., et al. 2003. Solid state gas sensors: State of the art and future activities. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 5(5), pp. 1335-1348. doi: 10.1002/chin.200429283
- Chang, J. F., Kuo, H. H., et al. 2002. The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor. *Sensors and Actuators B* 84(2-3), pp. 258-264. doi:10.1016/S0925-4005(02)00034-5
- Chen, H., Liu, Y., et al. 2011. A comparative study on UV light activated porous TiO₂ and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature. *Ceramics International* 38(1), pp. 503-509. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.07.035
- Cheol, H. A., Chang, H. W., et al. 2009. Influence of active layer thickness and annealing in zinc oxide TFT grown by atomic layer deposition. *Surface and Interface Analysis* 42(6-7), pp. 955-958. doi:10.1002/sia.3357
- Cho. M., Park, I. (2016). Recent trends of light-enhanced metal oxide gas sensors: Review. *Journal of Sensor Science and Technology*. 25(2), pp. 103-109. doi: 10.5369/jsst.2016.25.2.103
- Fan, S., Srivastava, A. K., Druvid, V. P. 2009. UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline. *Applied Physics Letters* 95(14), pp. 142106. doi: 10.1063/1.3243458
- Hyungjun, K., Han-Bo-Ram, L., et al. 2009. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films*. 517(8), pp. 2563-2580. doi: 10.1016/j.tsf.2008.09.007
- Jacobs, C. B., Maksov, A. B., Muckley, L, et al. 2017. Uv-films on a flexible substrate for room temperature O₂ and H₂O sensing. *Scientific Reports*. 7(1), pp. 1-10. doi:10.1038/s41598-017-05265-5
- Kaivan Karimi. The role of sensor fusion in the internet of things. Recuperado de 2020 de: <https://www.mouser.com/applications/sensor-fusion-iot/>
- Kolhe, P. S., Shinde, A.B., et al. 2018. Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for H₂S detection. *Journal of Alloys and Compounds*. 748, pp. 6-11. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.123
- Laube, J., Nubling, D., et al. 2016. Resistivity of atomic layer deposition grown ZnO: The influence of deposition temperature and post-annealing. *Thin Solid Films*. 603, pp. 377-381. doi: 10.1016/j.tsf.2016.02.060
- Mridha, S., Basa, D. 2007. Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films. *Materials Research Bulletin* 42(5), pp. 875-882. doi: 10.1016/j.materresbull.2006.08.019
- Norton, D. P., Hep, Y.W., et al. 2004. ZnO: growth, doping processing. *Materials Today*. 7(6), pp. 34-40. doi:10.1016/S1369-7021(04)00287-1
- Papadopoulos, C. 2014. Solid-state electronic devices. Springer Science.

- Projapati, C. S., Kushwaha, A., Shay, P. P. 2013. Effect of Al dopants on the structural, optical and gas sensing. *Materials Chemistry and Physics*. 142(1), pp. 276-285. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.07.015
- Riu, J., Rius, F. X., Jime, G. 2017. Gas sensors based on nanostructured materials. *The Royal Society of Chemistry*. 132(11), pp. 1083-1099. doi:10.1039/b704562j.
- Schaller, R. 1997. Moore's law: past, present and future. *IEEE Spectrum* Vol. 34(6), 52-59. Schaller, R. R. (1997). Moore's law: past, present and future. *IEEE Spectrum*, 34(6), pp. 52-59. doi:10.1109/6.591665
- Wang, C., Yin, L., et al. 2010. Metal oxide gas sensor: Sensitivity and influencing factors. *Sensors and Actuators*. 10(3), pp. 2088-2106. doi:10.3390/s100302088
- Wang, Z. L. 2004. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*. 16(25), pp. 829-858. doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01
- Wilson, R., Simion, C., et al. 2018. The effect of film thickness on the gas sensing properties of ultra-thin TiO₂ films deposited by atomic layer deposition. *Sensors*. 18(3), pp. 725. doi: 10.3390/s18030735
- Wu, C. H., Chang, K. W., et al. 2018. Improving the sensitive and selective of trace amount ozone sensor on Indium-Gallium-Zinc oxide thin film by ultraviolet irradiation. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 273, pp. 1713-1718. doi: 10.1016/j.snb.2018.07.075
- Yang, S., Jiang, C., Wei, S. 2017. Gas sensing in 2D materials. *Applied Physics Reviews*. 4(2). doi: 10.1063/1.4983310
- Yue, Q., Shao, Z., et al. 2013. Adsorption of gas molecules on monolayer MoS₂ and effect of applied electric field. *Nanoscale Research Letters*. 8(1), pp. 425. doi:10.1186/1556-276X-8-425