

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



**Maestría en Ciencias
en Física de Materiales**

**Caracterización eléctrica de microvarillas semiconductoras de
ZnO para sensores de gas**

Tesis

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

Presenta:

Iván Antonio Peralta Mendoza

Ensenada, Baja California, México
2017

Tesis defendida por

Iván Antonio Peralta Mendoza

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Oscar Edel Contreras López
Director de Tesis

Dr. Eduardo Antonio Murillo Bracamontes

Dr. Sergio Andrés Águila Puentes

Dr. Luis Antonio Ríos Osuna



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Iván Antonio Peralta Mendoza** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

Caracterización eléctrica de microvarillas semiconductoras de ZnO para sensores de gas

Resumen aprobado por:

Dr. Oscar Edel Contreras López
Director de tesis

Se ha estudiado la respuesta eléctrica de una sola microvarilla semiconductoras de ZnO para comprobar su viabilidad como elemento sensor en dispositivos de detección de gas de bajo consumo de potencia. Se fabricaron tres dispositivos de detección de gas mediante la manipulación, aislado y conexión de una sola microvarilla de ZnO sobre un contacto de aluminio con una configuración eléctrica de cuatro electrodos. El proceso de conexión se realizó in-situ utilizando un microscopio electrónico de doble haz equipado con un manipulador y un sistema de inyección de gas que permite el depósito de puntos de soldadura. La caracterización de los dispositivos consistió en medir propiedades eléctricas como la resistencia, capacitancia, inductancia e impedancia aplicando corriente directa y alterna. El funcionamiento eléctrico de los dispositivos se evaluó bajo ciclos de encendido y apagado de la fuente de alimentación a concentraciones constantes de hidrógeno y aire. La respuesta eléctrica de un dispositivo fabricado tuvo una variación en la resistencia de 4,66 % con un tiempo de respuesta de 55 s cuando se expuso a 200 ppm de H₂ a temperatura ambiente, consumiendo una potencia eléctrica máxima de 150,5 μ W.

Palabras clave: Microvarillas, sensores, nanofabricación, SEM-FIB, hidrógeno, microelectrónica.

Abstract of the thesis presented by **Iván Antonio Peralta Mendoza** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Materials Physics.

Caracterización eléctrica de microvarillas semiconductoras de ZnO para sensores de gas

Abstract approved by:

Dr. Oscar Edel Contreras López
Thesis advisor

The electrical response of single ZnO semiconductor microrods are studied in order to explore their viability as sensor elements on low power consumption gas detector devices. Three gas detector devices were fabricated by manipulating, isolating and soldering single ZnO microrods onto a four-electrical contact configuration of aluminum. The soldered process was done in-situ using a dual-beam electron microscope equipped with a manipulator and a gas injector system that allows the deposition of soldering points. The characterization of the devices consisted of measuring the electrical properties like resistance, capacitance, inductance and impedance under direct and alternative current. Electrical performance of devices was evaluated under on and off cycles at constant hydrogen and air concentrations. The electrical response of a manufactured device had a resistance variation of 4.66 % with a response time of 55 s when exposed to 200 ppm of H₂ at room temperature, consuming a maximum electrical power of 150.5 μW.

Keywords: Microrods, sensors, nanofabrication, SEM-FIB, hydrogen, microelectronics.

Dedicatoria

Dedico este trabajo de tesis a mis padres Juan y Genny, por todo su apoyo y amor.

Agradecimientos

A mi esposa, mis papás y mis hermanos por apoyarme, aconsejarme y acompañarme en este camino de la maestría.

Al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para la realización de mis estudios de maestría con el proyecto CONACYT-FORDECYT No. 272894. De igual manera a CICESE Y CNYN-UNAM por el apoyo brindado.

Al Dr. Oscar Contreras por su apoyo, consejos y paciencia durante este periodo, así como por esas pláticas amenas.

A mi comité de tesis, el Dr. Sergio Águila, Dr. Eduardo Murillo y Dr. Luis Ríos por su apoyo, guía y comentarios para este trabajo de tesis.

De igual manera quiero agradecer por el apoyo técnico al ing. Israel Gradilla, ing. Pedro casillas, Dr. Hugo Tiznado, Dr. Manuel Herrera, Enrique Medina, Alejandro Tiznado, M.C. Martín López, Dra. Marlene Cardoza y M.C. Carlos Gómez.

A todos mis amigos y compañeros por esos agradables momentos a la hora de la comida o al hacer alguna actividad deportiva.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatorias	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xii
Lista de gráficas	xiii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Sensores de gas	2
1.1.1 Sensores conductométricos.....	4
1.1.1.1 Mecanismo de respuesta de un sensor conductométrico.....	7
Capítulo 2. Antecedentes	9
Capítulo 3. Hipótesis y objetivos	13
3.1 Hipótesis.....	13
3.2 Objetivo general	13
3.3 Objetivos particulares	13
Capítulo 4. Marco teórico	14
4.1 Semiconductores tipo-p y tipo-n.....	14
4.2 Método de las 4 puntas.....	27

Capítulo 5. Metodología	29
5.1 Fundamentos experimentales.....	30
5.1.1 Crecimiento de la película de óxido de silicio por oxidación térmica	30
5.1.2 Depósito por vapores físicos (PVD).....	31
5.1.3 Diseño de electrodos por fotolitografía.....	32
5.1.3 Sistema de doble haz SEM-FIB con accesorios para micro y nanofabricación.....	33
5.1.5 Mediciones eléctricas	35
5.1.5.1 Resistencia	35
5.1.5.2 Capacitancia.....	35
5.1.5.3 Inductancia	36
5.1.5.4 Reactancia.....	36
5.1.5.5 Impedancia	37
5.2 Desarrollo experimental.....	38
5.2.1 Preparación del sustrato.....	38
5.2.2 Crecimiento de la capa aislante de óxido de silicio por oxidación térmica	39
5.2.3 Depósito de aluminio por PVD.....	39
5.2.4 Diseño de la mascarilla	40
5.2.5 Fotolitografía	41
5.2.5 Impresión fina de los microelectrodos utilizando el sistema dual SEM-FIB	43
5.2.6 Manipulación y conexión de la microvarilla de ZnO en el microelectrodo.....	44
5.2.7 Mediciones eléctricas	45
5.2.8 Cámara de gas.....	45
Capítulo 6. Resultados y discusiones.....	48
6.1 Fabricación de los sustratos	48
6.1.1 Crecimiento de la película de óxido de silicio	48
6.1.2 Depósito de la capa de aluminio.....	49

6.1.3 Plantilla con los contactos metálicos	49
6.1.4 Detallado del microcontacto utilizando el FIB	50
6.2 Manipulación de una microvarilla de ZnO.....	52
6.2.1 Soldadura de la microvarilla de ZnO a los electrodos de aluminio	55
6.3 Caracterización eléctrica	56
6.3.1 Curva corriente-voltaje (curva IV).....	56
6.3.2 Capacitancia, inductancia e impedancia.....	61
6.4 Respuesta del sensor de gas.....	65
Capítulo 7. Conclusiones.....	68
Literatura citada	69

Lista de figuras

Figura	Página
1 Sentidos humanos como sensores	1
2 Estructura típica de un sensor de gas conductométrico, donde se utiliza una capa delgada de óxido como elemento sensitivo.....	5
3 Óxidos metálicos más utilizados en aplicaciones de sensores de gas	6
4 Top 10 de óxidos metálicos de 1D más utilizados	6
5 Nanoestructuras más utilizadas	7
6 Representación del proceso de adsorción y desorción de un semiconductor óxido-metálico expuesto a aire ambiental y a monóxido de carbono.	8
7 Ejemplo de la arquitectura de un dispositivo móvil mostrando algunos de sus componentes importantes	11
8 a) Descripción de un semiconductor tipo-p y b) un semiconductor tipo-n	15
9 Diagrama esquemático del cambio en la resistencia de un material a) semiconductor tipo-n y un b) semiconductor tipo-p tras la exposición a un gas reductor.....	16
10 Diagrama ideal de bandas de energía de un material semiconductor tipo-n	17
11 Diagrama de bandas de energía de un material semiconductor tipo-n al exponer su superficie al oxígeno ambiental.	18
12 Diagrama de bandas de energía de una microvarilla semiconductor tipo-n con un diámetro micrométrico expuesta al oxígeno ambiental.	19
13 Diagrama de bandas de energía de una microvarilla semiconductor tipo-n expuesta al oxígeno ambiental con dimensiones del orden de la región de agotamiento.	20
14 Diagrama esquemático de la capa de agotamiento en la superficie de un cilindro con un grosor de L_D bajo condición de $D \gg 2L_D$, $D \gg 2L_D$ y $D \sim 2L_D$ (no está en escala)	25
15 Circuito para determinar la resistencia de una muestra utilizando el método de las cuatro puntas.....	27
16 Representación esquemática de los electrodos para la caracterización eléctrica de una microvarilla de ZnO	29
17 Oxidación térmica.....	30

18	Cámara para PVD.....	32
19	Pasos de un proceso fotolitográfico	33
20	Nanomanipulador.....	34
21	Sustratos de silicio colocados dentro de un horno para el crecimiento de la película de SiO	39
22	Cámara evaporadora	40
23	Diseño de la mascarilla	41
24	Proceso de fotolitografía	42
25	Microcontacto de aluminio cerrado	43
26	Diseño de la plantilla con acabado fino de las 4 terminales del microcontacto.....	44
27	Base utilizada para montar el sustrato y realizar la caracterización eléctrica	45
28	Cámara de gas	46
29	Sistema para controlar el tiempo de exposición al gas de la microvarilla.....	47
30	En (a) se muestra el sustrato de Si que es de color gris y en (b) de color morado, el mismo sustrato donde se creció la película de SiO quedando dos capas Si-SiO	48
31	Sustrato multicapa Si-SiO-Al	49
32	Grabado de contactos metálicos de aluminio por un proceso de fotolitografía con luz UV	50
33	Amplificación al centro de la plantilla donde se puede ver que las cuatro terminales están en corto	51
34	Plantilla con el diseño final grabado de los contactos metálicos 1, 2, 3 y 4	52
35	Microvarillas de ZnO sobre la oblea de Silicio	52
36	Colocación del manipulador cerca de una microvarilla para su futura manipulación.....	53
37	Microvarilla colocada cerca del centro de los microcontacto	54
38	Imagen de la microvarilla de ZnO colocada en el centro de los electrodos de aluminio	54
39	Microvarilla soldada en los cuatro electrodos y una amplificación en la zona donde se depositaron dos puntos de Pt.	55
40	Circuito equivalente del elemento sensor.....	63

41	Circuito equivalente del elemento sensor con una etapa de filtrado en la salida.....	67
----	--------------------------------------------------------------------------------------	----

Lista de tablas

Tabla	Página
1 Comparación de distintos tipos de sensores de gas (korotcenkov, 2007).....	4
2 Coloración obtenida en relación al espesor en las películas de SiO (Pliskin, 1964).....	31
3 Tiempos de exposición empleados en la impresión por fotolitografía de los contactos metálicos sobre el sustrato preparado de Si-SiO-Al-PMMA	50
4 Medidas de las microvarillas de ZnO que conforman a los dispositivos.....	56
5 Parámetros eléctricos obtenidos por el método de las 4 puntas	58
6 Parámetros eléctricos de las mediciones de conductancia, inductancia e impedancia	62
7 Características eléctricas del elemento sensor v1	63
8 Características eléctricas del elemento sensor v2	64
9 Características eléctricas del elemento sensor v3	64

Lista de gráficas

Gráfica	Página
1 Curvas I-V obtenidas de los 3 dispositivos utilizando el método de las 4 puntas haciendo un barrido de corriente de $-100 \mu\text{A}$ a $100 \mu\text{A}$	57
2 Medición de voltaje aplicando $100 \mu\text{A}$ de corriente.....	59
3 Medición de voltaje aplicando $100 \mu\text{A}$ de corriente en intervalos de 2 segundos.....	59
4 Medición de voltaje aplicando $100 \mu\text{A}$ de corriente en intervalos de 200 ms	60
5 Capacitancia medida en las microvarillas	61
6 Impedancia medida en las microvarillas.....	62
7 Respuesta del sensor al ser expuesto aire y a una concentración de 200 ppm de hidrógeno	66
8 Señal filtrada de la respuesta del sensor	67

Capítulo 1. Introducción

Los humanos siempre han sentido la incasable necesidad de monitorear y controlar el mundo que los rodea; esta inquietud ha provocado el desarrollo de nuevas tecnologías, como lo fue desde hace un par de siglos con la máquina de vapor, los sistemas mecánicos, el motor de combustión, el motor eléctrico y el motor de reacción, o en las últimas décadas con el desarrollo de la electrónica, lo que provocó la invención de la lógica artificial y nuevos medios de comunicación (la computadora y el internet). Pero no fue hasta la invención de los sensores, que se comenzaron a desarrollar y expandir los sentidos “artificiales”. Son específicamente los sensores los que nos permiten monitorear continuamente nuestro entorno, entrar en contacto con el mundo que nos rodea, funcionando de forma similar a los sentidos humanos (Figura 1).



Figura 1. Sentidos humanos como sensores.

El concepto de la palabra sensor se deriva del latín “sentiré” que significa sentir. Un sensor es un dispositivo que puede recibir información de distintas características, físicas o químicas, y transformarla en una señal de otra naturaleza, que debido a los avances tecnológicos y a sus aplicaciones, en la mayoría de los casos la señal de salida es una variable eléctrica que podemos cuantificar y procesar. Por lo tanto, el propósito de un sensor es responder a algún tipo de señal de entrada (estímulo) y convertirla en una señal eléctrica compatible con un circuito electrónico. La señal de entrada o estímulo es la cantidad, propiedad o condición que es recibida por el sensor. Al decir señal eléctrica nos referimos a una señal que puede ser canalizada, amplificada y modificada por un dispositivo electrónico. La señal eléctrica de salida puede ser voltaje o corriente, que se puede transformar en amplitud, polaridad, frecuencia, fase o un código digital.

Un sensor nunca funciona solo, siempre es parte de un sistema que contiene más secciones o dispositivos como procesadores de señal, actuadores, etc.

Actualmente se investigan y se fabrican una gran variedad de sensores, pero todos se pueden clasificar en seis tipos que dependen de la propiedad que miden o detectan:

- Eléctricos,
- Magnéticos,
- Químicos,
- Ópticos,
- Mecánicos,
- Térmicos.

Dentro del mundo de los sensores, es posible detectar o medir una gran cantidad de variables dependiendo de qué es lo que se está buscando, pero un tipo de sensor que es fundamental para muchas industrias, por ejemplo, en la industria automotriz o industrias que manejen vapores o residuos químicos, es el sensor de gas. La exposición a gases tóxicos o gases combustibles es una situación que se vive diariamente en numerosas industrias. En estos lugares, se deben tomar medidas de prevención de forma constante para evitar situaciones que incluso puedan resultar en la muerte de una persona. Y es un requisito de seguridad indispensable el uso de sensores de gas para mantener un ambiente de trabajo higiénico y seguro.

1.1 Sensores de gas

De acuerdo con la definición dada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), un sensor químico es un dispositivo que transforma la información química, en una señal analíticamente útil. Responden a estímulos producidos por variaciones químicas o reacciones químicas y están destinados a la identificación y cuantificación de sustancias químicas tanto en fase líquida como gaseosa.

Los sensores de gas son sensores químicos que responden a la presencia de algún gas específico a determinada concentración. Son típicamente usados y requeridos en aquellas áreas donde es necesario

prevenir la exposición a gases combustibles, inflamables y tóxicos. Se recomienda que este tipo de sensores se utilicen en espacios confinados y pequeños debido a que su eficiencia es mayor.

Los gases a detectar se pueden clasificar en:

- **Gases reductores.** Es un gas que cede electrones a un agente oxidante (por ejemplo, metano, propano, monóxido de carbono, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, etc.),
- **Gases oxidantes.** Es un gas con un número de oxidación alto (oxígeno, dióxido de nitrógeno, ozono, etc.).

La historia de los sensores de gas es rica y muy variada. No se sabe exactamente cuándo se comenzaron a utilizar, pero los pioneros, debido a que solían trabajar en ambientes peligrosos y sin ninguna ventilación, fueron los mineros, percatándose de la importancia que tiene el detectar gases peligrosos, usando a canarios como detectores (Todd, 2011). Aunque en realidad la tecnología del sensor de gas se inauguró cuando se propusieron tres tipos de sensores de gas en Japón:

- Sensores de gas a base de óxidos semiconductores para las alarmas de fuga de gas,
- Sensores de oxígeno fabricados con electrólito sólido para los sistemas de control de emisiones del automóvil,
- Sensores de humedad cerámicos para hornos de cocción automática.

Estos sensores contribuyeron en la etapa de detección de los sistemas de control, para así tener monitoreado una especie específica de gas en tiempo real y de forma continua, garantizando la seguridad ante los peligros de algún gas, la protección del entorno o haciendo electrodomésticos inteligentes y amigables para los usuarios (Yamazoe, 2009) .

En los últimos años, se han establecido nuevas exigencias para los sensores de gas que van desde la detección de concentraciones muy bajas a la construcción de sistemas de redes de sensores, nuevos diseños de menor tamaño y adaptados a múltiples necesidades (Korotcenkov, 2007).

En el mercado se pueden encontrar distintos tipos de sensores de gas en función del gas que detectan, sensibilidad, tamaño, costo, etc. Entre los más populares y en base al mecanismo de detección, están los sensores catalíticos, electroquímicos, catarómetros, infrarrojos y resistivos. En la Tabla 1 se comparan algunas características de los distintos sensores de gas.

Tabla 1. Comparación de distintos tipos de sensores de gas (korotcenkov, 2007).

Comparación de distintos tipos de sensores de gas					
Parámetros	Tipos de sensores de gas				
	Conductométricos	Combustión catalítica	Electroquímicos	Conductividad térmica	Absorción infraroja
Sensibilidad	e	b	b	m	e
Precisión	b	b	b	b	e
Selectividad	p	m	b	m	e
Tiempo de respuesta	e	b	p	b	p
Estabilidad	b	b	m	b	b
Durabilidad	b	b	p	b	e
Mantenimiento	e	e	b	b	p
Costo	e	e	b	b	p
Portátil	e	b	p	b	m

e: excelente; b: bueno; p: pobre; m: malo

Ya se han realizado esfuerzos considerables para el desarrollo de sistemas miniaturizados de detección de gas de bajo costo. Y aunque se han logrado grandes avances y muchos sistemas de detección de bajo costo están disponibles, al hacerlos de menor tamaño han surgido problemas con la sensibilidad, estabilidad y reproducibilidad. Así que, de la Tabla 1 se puede observar que los sensores resistivos (sensores a base de micro o nanoestructuras semiconductoras) son los que pueden solventar las problemáticas antes mencionadas debido a las ventajas que le otorga la relación superficie/volumen que tiene su elemento sensor. Los sensores resistivos o conductométrico (SGC) están típicamente basados en semiconductores óxidos-metálicos (ej. SnO₂, ZnO, TiO₂, In₂O₃, WO₃, NiO, etc.) (Capone, 2003).

1.1.1 Sensores conductométricos

Los sensores conductométricos son sensores a base de semiconductores en los cuales su conductividad eléctrica varía con la presencia o ausencia de algún gas sobre su superficie. La respuesta eléctrica del semiconductor se modifica específicamente según sea la concentración del ambiente gaseoso al que está expuesta su superficie y también al producirse cambios en la concentración química del mismo ambiente (Horrillo, 1992). Por lo tanto, al emplear estos materiales semiconductores como sensores de gas, se debe

tener en cuenta que la variación de la conductividad eléctrica se debe básicamente a la exposición de la superficie a ciertos ambientes.

En la Figura 2 se muestra la representación esquemática de una estructura típica de un sensor conductométrico, que consiste principalmente en dos elementos: el elemento sensor (óxido metálico) y los electrodos. Para llevar a cabo la medición, se hace circular una corriente constante a través del semiconductor y el voltaje generado es monitoreado, obteniendo así una variación de resistencia, que es la variable utilizada como parámetro de medición.

Estos sensores resistivos, en general, no son muy selectivos, ya que la conductividad superficial está en función de la temperatura ambiente, de la humedad y de la concentración de gas.

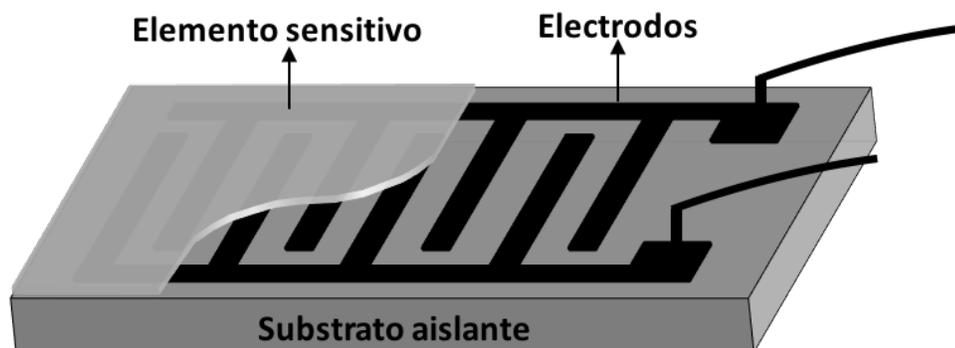


Figura 2. Representación esquemática de la estructura típica de un sensor de gas conductométrico, donde se utiliza una capa delgada de óxido como elemento sensitivo (Korotcenkov, 2012).

De los óxidos metálicos utilizados para aplicaciones en sensores de gas, el SnO_2 es el material sobre el cual se han realizado más publicaciones en las últimas tres décadas, junto con el ZnO , TiO_2 , WO_3 y In_2O_3 . Seguidos por Fe_2O_3 , CuO , NiO , Ga_2O_3 y V_2O_5 que juntos, estos últimos, abarcan el 13 % restante de las publicaciones (Figura 3). La razón de que se encuentren muchas publicaciones sobre el SnO_2 es debido al hecho de que este material es sensitivo a muchas especies químicas (Choi, 2010). Aunque en los últimos años el ZnO ha tomado mayor importancia debido a que es fácil y económico fabricar distintas micro y nanoestructuras con este semiconductor.

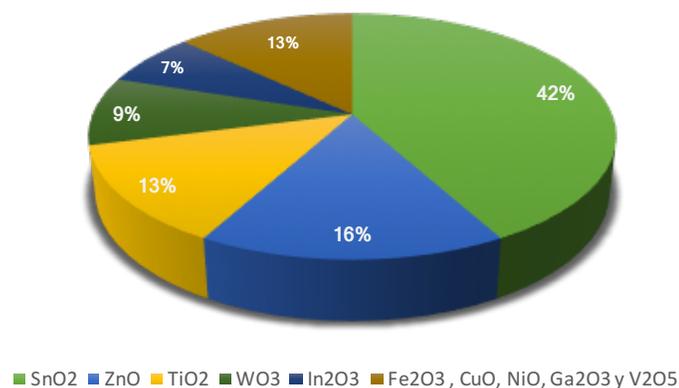


Figura 3. Óxidos metálicos más utilizados en aplicaciones de sensores de gas (reproducida de (Choi, 2010))

En la Figura 4 se muestra el porcentaje de publicaciones que se encuentran donde utilizan semiconductores óxidos metálicos de una dimensión aplicados a sensores de gas. El SnO₂ y el ZnO son los más estudiados con un 32 % cada uno. Después le siguen el In₂O₃, TiO₂ y WO₃ seguidos por Fe₂O₃, CuO, NiO, Ga₂O₃ y V₂O₅.

Las nanoestructuras de 1D de ZnO como nanovarillas o nanolambres son fáciles de sintetizar y de alta calidad, lo que ha motivado su integración en sensores de gas basados en estas nanoestructuras.

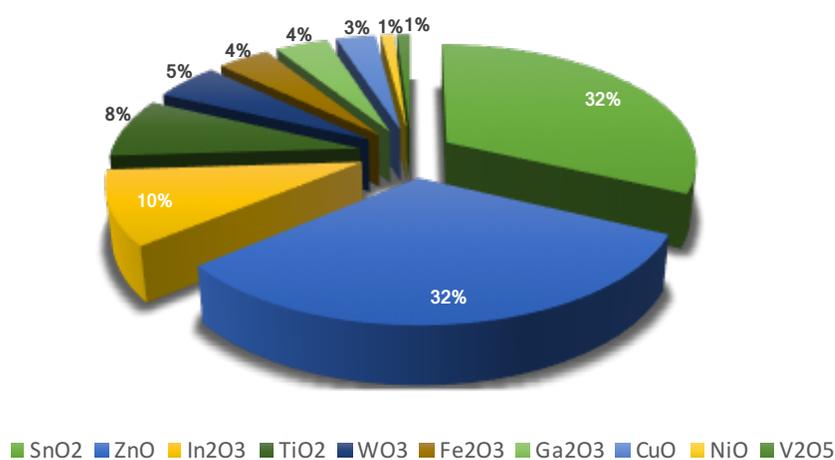


Figura 4. Top 10 de óxidos metálicos de 1D más utilizados (reproducida de (Choi, 2010))

La Figura 5 muestra el porcentaje de las nanoestructuras de óxidos metálicos de 1D utilizadas para la detección de gases. Se observa que las nanoestructuras más utilizadas son los nanoalambres, seguidos por las nanovarillas, nanotubos y nanocinturones respectivamente. Los materiales dominantes son el SnO₂ y el ZnO para los nanoalambres, ZnO para nanovarillas, y SnO₂ para nanotubos y nanocinturones.

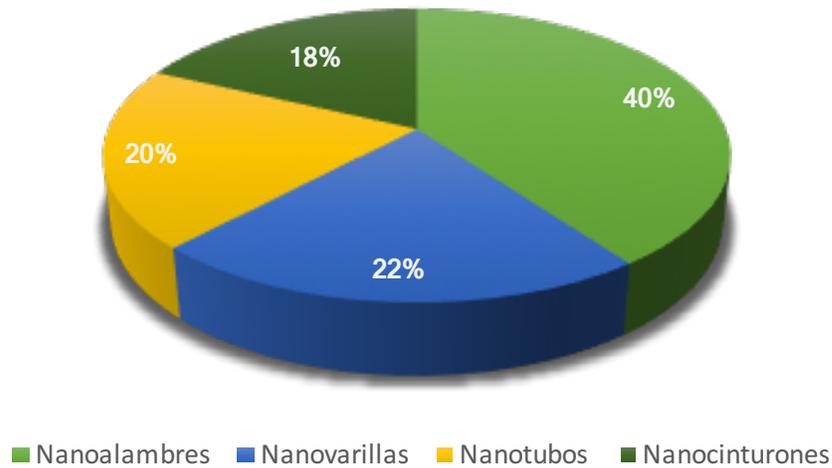


Figura 5. Nanoestructuras más utilizadas (reproducida de (Choi, 2010))

1.1.1.1 Mecanismo de respuesta de un sensor conductométrico

Los sensores de gases a base de semiconductores funcionan a través de un mecanismo de reacción química que se lleva a cabo en la superficie del elemento sensor. Como se mencionó anteriormente, el SnO y ZnO son los materiales más comúnmente utilizados en la fabricación de sensores conductométricos para la industria. En la etapa de fabricación del elemento sensor, su superficie se ve sometida a un proceso natural de oxidación al ser expuesto al medio ambiente. Cuando la superficie del elemento sensor es expuesta a aire limpio (aprox. 21 % O₂), las moléculas de oxígeno se adsorben fácilmente sobre su superficie; por su alta afinidad electrónica, el oxígeno extrae electrones de la banda de conducción del semiconductor para adsorberse en forma de ion en la superficie formando un enlace, provocando una disminución de la densidad electrónica y por lo tanto una disminución de la conductividad. En estas condiciones, al emplear estos materiales como sensores de gas se tiene como condición inicial una superficie oxidada.

Cuando la superficie “oxidada” del semiconductor se expone a un gas reductor, por ejemplo, como se muestra en la Figura 6 con el monóxido de carbono, los iones de oxígeno previamente adsorbidos en la superficie del elemento sensor reaccionan activamente con las moléculas del gas reductor, de tal forma que se desprenden de la superficie formando dióxido de carbono. Como resultado, el electrón que se encontraba anclado al ion de oxígeno se reincorpora a la banda de conducción del elemento sensor participando ahora en el proceso de conducción. A medida que más electrones se reincorporan a la banda de conducción, mayor es la conductividad del elemento sensor. La reacción química de los gases y del oxígeno adsorbido en la superficie del material varía dependiendo de la reactividad de los materiales de detección y de la temperatura de trabajo del sensor.

Por lo tanto, mediante reacciones de oxidorreducción de la superficie del semiconductor como consecuencia de la adsorción o desorción de moléculas de un gas, se varía la concentración de los portadores de carga y por ende la resistencia del semiconductor, siendo este fenómeno el principio de funcionamiento de un sensor de gas conductométrico.

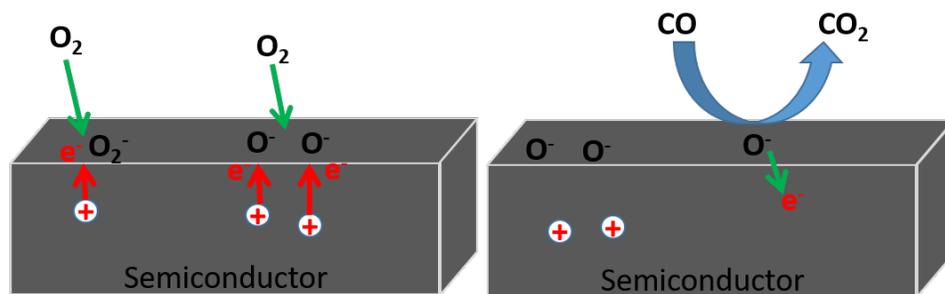


Figura 6. Representación del proceso de adsorción y desorción de un semiconductor oxido-metálico expuesto a aire ambiental y a monóxido de carbono.

La mayoría de los sensores de gas convencionales tienen dificultades para detectar bajas concentraciones y este es un tema delicado cuando se trata de gases peligrosos, por lo que emplear sensores basados en microestructuras semiconductoras es una alternativa para resolver este problema. En la literatura se pueden encontrar trabajos que presentan distintos tipos de semiconductores como elementos sensores, sin embargo, no se presentan todas sus características eléctricas, que son necesarias para la fabricación de nuevos dispositivos. En este trabajo se hará una caracterización eléctrica de un sensor de gas utilizando una microvarilla de ZnO como elemento sensor y se estudiará el comportamiento del sensor expuesto a 200 ppm de hidrógeno.

Capítulo 2. Antecedentes

En 1962, Seiyama et al. descubrieron que la conductividad eléctrica del ZnO podía cambiar dramáticamente por la presencia de gases reactivos en el aire (Seiyama, 1962). Desde entonces, se han publicado una gran variedad de informes sobre las aplicaciones de óxidos metálicos semiconductores como sensores de gas debido a sus pequeñas dimensiones, bajo costo y alta compatibilidad con el procesamiento microelectrónico. Recientemente, las nanoestructuras semiconductoras unidimensionales (1D) que incluyen nanocables, nanotubos y nanovarillas han provocado interés por su potencial como bloques de construcción para fabricar diferentes nanodispositivos, debido principalmente a las proporciones de superficie/volumen y a la alta cristalinidad de estas nanoestructuras unidimensionales.

El ZnO ha sido objeto de estudio en la última década debido a sus aplicaciones potenciales en electrónica y optoelectrónica. Este material es un semiconductor que puede crecer con una estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita) o una cubica (tipo zinc blenda) que muestra una brecha de energía amplia de ~ 3.3 eV y una energía de excitón de 60 meV a temperatura ambiente. El ZnO es un semiconductor binario II–VI cuya ionicidad reside en la frontera entre semiconductores covalentes y iónicos. En condiciones ambientales, las vacancias de oxígeno constituyen gran parte de los defectos en los cristales de ZnO, resultando en un compuesto no estequiométrico. Las vacancias de oxígeno provocan la aparición de estados donadores, generando un exceso de portadores en la banda de conducción, siendo los electrones los portadores mayoritarios de carga, es por esto, que el ZnO es un semiconductor tipo-n. Dentro de los óxidos metálicos, el ZnO es interesante en la parte morfológica, debido a que presenta un crecimiento bien organizado y por ello se pueden obtener diversas morfologías como: nanoalambres, nanocintas, nanotubos, nanovarillas, microvarillas, nanopuntas, etc. Como un material semiconductor de banda ancha, el ZnO se ha utilizado en aplicaciones tales como fotodetectores UV, celdas solares, diodos emisores de luz y diodos láser. Siendo un semiconductor tipo-n, sirve como material de detección de diferentes gases debido a la alta movilidad de sus electrones de conducción y a su buena estabilidad química y térmica.

En la investigación realizada por Seiyama et al., ellos colocaron una película de ZnO dentro de un sistema que permitía medir la resistencia eléctrica de la película de manera continua bajo condiciones controladas. Hicieron la prueba con distintos gases como tolueno, benceno, propano, dióxido de carbono, etc. Cada vez que exponían la película de ZnO a alguno de estos gases, la resistencia eléctrica del material variaba, dejando ver que este óxido metálico (ZnO) servía como elemento sensor de gas.

En 2015, Cardoza et al. comprobaron que una microvarilla de ZnO puede funcionar como sensor de gas a bajas concentraciones, detectando concentraciones a partir de 121 ppm. Para realizar las mediciones utilizaron una cámara de gas por la que hacían fluir hidrógeno en concentraciones controladas para poder estudiar la viabilidad de las nanoestructuras semiconductoras como sensores de gases. Midieron parámetros como tiempos de respuesta y de recuperación en función del tamaño de las microvarillas. En este trabajo quedó demostrado que una sola microvarilla de ZnO utilizada como elemento sensor es capaz de detectar concentraciones bajas (de hasta 121 ppm) de hidrógeno (Cardoza., 2015).

El uso de nanoestructuras óxido metálicas de 1D como sensores de gas tiene ventajas potenciales en comparación con los dispositivos convencionales de película delgada debido a las propiedades intrínsecas de las nanoestructuras de 1D, tales como alta relación superficie/volumen y alta cristalinidad. Sin embargo, el uso de nanoestructuras de 1D en dispositivos reales todavía está en una etapa preliminar. Por lo tanto, la forma de integrarlos con procesos de producción masiva de bajo costo y alto rendimiento se ha convertido en un reto importante para el futuro.

La microelectrónica es la ciencia electrónica que estudia y fabrica componentes y circuitos de dimensiones muy pequeñas, desde microscópicas hasta de nivel molecular, con el fin de producir dispositivos electrónicos de dimensiones reducidas pero altamente funcionales. El desarrollo de la microelectrónica ha hecho posible la fabricación y mejora de nuevos productos tecnológicos, por ejemplo, de dispositivos móviles como teléfonos celulares o tabletas. En la Figura 7 se muestra un esquema arquitectónico de cómo estos dispositivos tienen conectados a su vez diversos componentes como lo son sensores, cámaras, bluetooth, wifi, micrófonos, etc.

Al momento de trabajar con dispositivos portátiles, es conveniente tener en cuenta que en la mayoría de los casos se tiene una fuente limitada de energía, por lo que es importante que todos los componentes conectados a la fuente consuman la menor cantidad de energía posible, haciendo uso eficiente de la batería. En promedio, el consumo de potencia de algunos de estos componentes es de 10 mW para sensores de proximidad, 2.3 μ W para sensores de luz, 36 mW para bluetooth, 8 mW para wifi y 131 mW para los GPS.

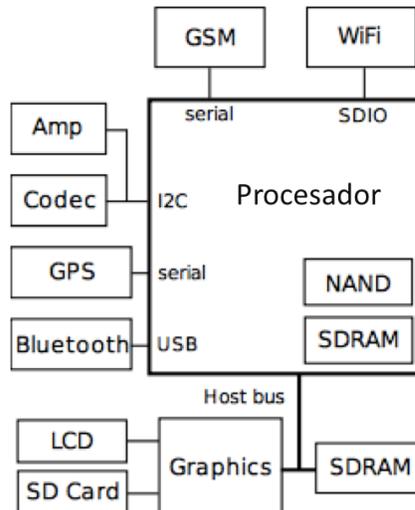


Figura 7. Ejemplo de la arquitectura de un dispositivo móvil mostrando algunos de sus componentes importantes

La evolución de los sensores de gas se asemeja estrechamente a los desarrollos en microelectrónica en donde la arquitectura de los elementos de detección está influenciada por las tendencias de diseño en microelectrónica y uno de los principales objetivos del campo es diseñar microsensores que podrían ser integrados fácilmente a la tecnología de fabricación electrónica.

Las propiedades de los óxidos semiconductores en bulto, han sido ampliamente estudiadas y documentadas. Pero no es el caso para micro y nanoestructuras de óxido unidimensionales (como las microvarillas) que se espera posean nuevas características o propiedades por las siguientes razones (Kolmakov, 2004):

- 1) Una gran relación superficie/volumen
- 2) La longitud de Debye para la mayoría de los nanoalambres de óxidos semiconductores es comparable a su radio, lo que hace que sus propiedades eléctricas estén fuertemente influenciadas por procesos en su superficie. Como resultado, se pueden tener situaciones en las que la conductividad de un nanoalambre puede variar desde un estado completamente no conductor hasta un estado altamente conductor, basado en la química que tiene lugar en su superficie.

- 3) Los tiempos de recuperación y respuesta de los sensores conductométricos están determinados por la cinética de adsorción-desorción que depende de la temperatura de operación.
- 4) Los nanoalambres son potencialmente integrables con dispositivos convencionales y técnicas de fabricación de dispositivos.
- 5) Bajo consumo de energía. Debido a las propiedades de las micro o nanoestructuras semiconductoras, se necesita de un potencial pequeño para hacer circular una corriente (micro o nanoamperes) a través de ellas, siendo más eficiente el consumo eléctrico conforme disminuye el tamaño.
- 6) A medida que se reduce el diámetro del nanoalambre, o cuando sus propiedades se modulan a lo largo de su dirección radial o axial, se pueden esperar efectos cuánticos progresivamente más significativos.

Capítulo 3. Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

La fabricación de un sensor de gas resistivo para la detección de hidrógeno, utilizando una sola microvarilla de ZnO como elemento sensor, es compatible con la microelectrónica de bajo consumo de potencia.

3.2 Objetivo general

Caracterizar las propiedades eléctricas de una microvarilla de ZnO para su implementación como el elemento sensor de un detector de gas.

3.3 Objetivos particulares

1. Implementar distintas técnicas de crecimiento de películas delgadas para la fabricación de electrodos.
2. Diseño y fabricación de electrodos
3. Dominar el equipo SEM-FIB para la manipulación de microestructuras, específicamente microvarillas.
4. Manipulación de una microvarillas de óxido de zinc para soldarla en los electrodos
5. Estudiar las propiedades eléctricas de una sola microvarilla de ZnO en presencia y ausencia de hidrógeno.

Capítulo 4. Marco teórico

4.1 Semiconductores tipo-p y tipo-n

Los semiconductores son materiales que se comportan como conductores solo en determinadas condiciones. Tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor, pero superior a la de un aislante y altamente dependiente de la temperatura de exposición. Para mejorar la conductividad eléctrica de los semiconductores se añaden impurezas, dando como resultado semiconductores tipo-p y tipo-n.

Un semiconductor tipo-p, se obtiene agregando impurezas al semiconductor que aumenten el número de portadores de carga libre. Este agente dopante es también conocido como material aceptor y los espacios en los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como huecos (Figura 8a). El propósito del dopaje tipo-p es crear abundancia de huecos. Por ejemplo, en el caso del silicio, que es un átomo tetravalente, si se le une un átomo con tres electrones de valencia y se incorpora a la red cristalina en el lugar de un átomo de silicio, entonces ese átomo tendrá tres enlaces covalentes y un hueco que se encontrará en condición de aceptar un electrón libre. De esta forma, para los semiconductores tipo-p, los huecos son los portadores mayoritarios de carga, mientras que los electrones son los portadores minoritarios.

Al igual que en un semiconductor tipo-p, un semiconductor tipo-n, se obtiene agregando impurezas al semiconductor que aumenten el número de portadores de carga libre, pero esta vez los portadores de carga libre son electrones (Figura 8b). Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante, debido a que puede donar algunos de sus electrones al semiconductor. El propósito del dopaje tipo-n es producir abundancia de electrones portadores en el material. Por ejemplo, los átomos del silicio tienen una valencia atómica de cuatro, por lo que se forma un enlace covalente con cada uno de los átomos de silicio adyacentes. Si un átomo con cinco electrones de valencia, se incorpora a la red cristalina en el lugar de un átomo de silicio, entonces ese átomo tendrá cuatro enlaces covalentes y un electrón no enlazado. Esos electrones extras son considerados electrones libres, provocando que el número de electrones sea mayor que el número de huecos, siendo los electrones los portadores mayoritarios y los huecos los portadores minoritarios.

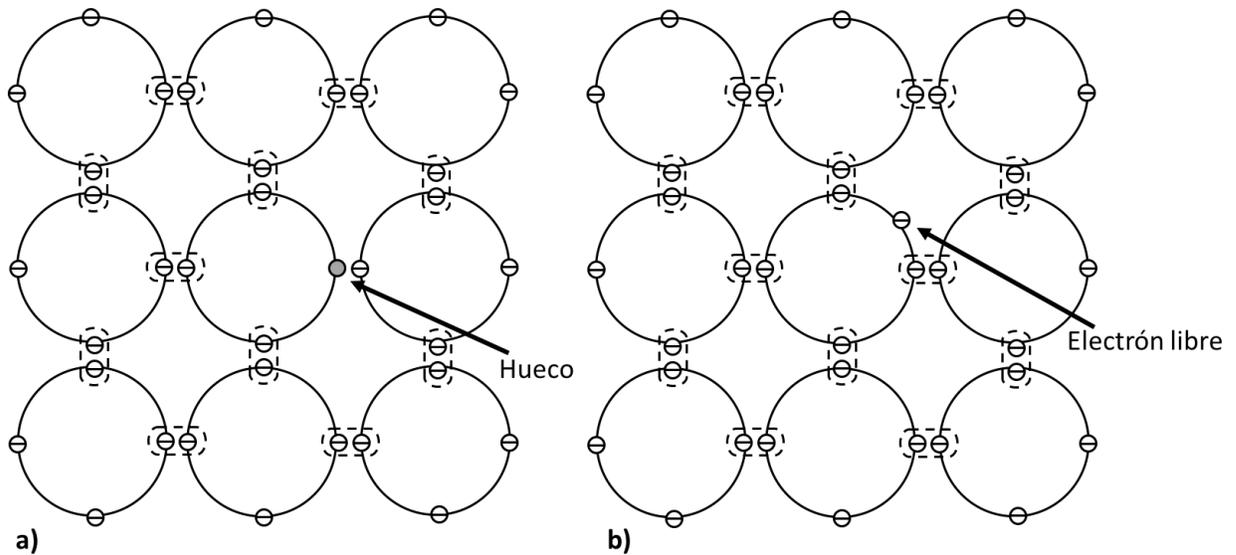


Figura 8. a) Descripción de un semiconductor tipo-p y b) un semiconductor tipo-n

Para ambos tipos de semiconductores la conductividad esta descrita por la siguiente ecuación:

$$\sigma = e n \mu, \quad (1)$$

donde:

σ : Conductividad

e : Carga del electrón

n : Densidad electrónica del semiconductor

μ : Movilidad electrónica

Cuando la superficie de un semiconductor, ya sea tipo-n o tipo-p, es expuesta a un aumento de temperatura, su conductividad eléctrica también aumenta. En la Figura 9 se ilustra un diagrama esquemático de la variación de la resistencia para un sensor tipo-n y tipo-p tras la exposición al gas objetivo (gas reductor) de semiconductores tipo-n y tipo-p (Choopun, 2009).

En el caso de los semiconductores tipo-n, donde los electrones son los portadores mayoritarios de carga (por ejemplo, ZnO, SnO₂, In₂O₃) en condiciones ambientales o en ambientes de oxígeno (gases oxidantes, aceptores de electrones) ocurre la adsorción de iones de oxígeno en su superficie, incrementando su resistencia. Mientras que en presencia de gases reductores (donadores de electrones como el H², H₂S, CO), se produce un decremento en la resistencia. De forma similar, en materiales semiconductores tipo-p, donde los huecos son los portadores mayoritarios de carga se produce un incremento en su resistencia al exponer su superficie a un gas reductor, mientras que en presencia de un gas oxidante (aceptor de electrones como el O₂ y NO₂) su resistencia disminuye.

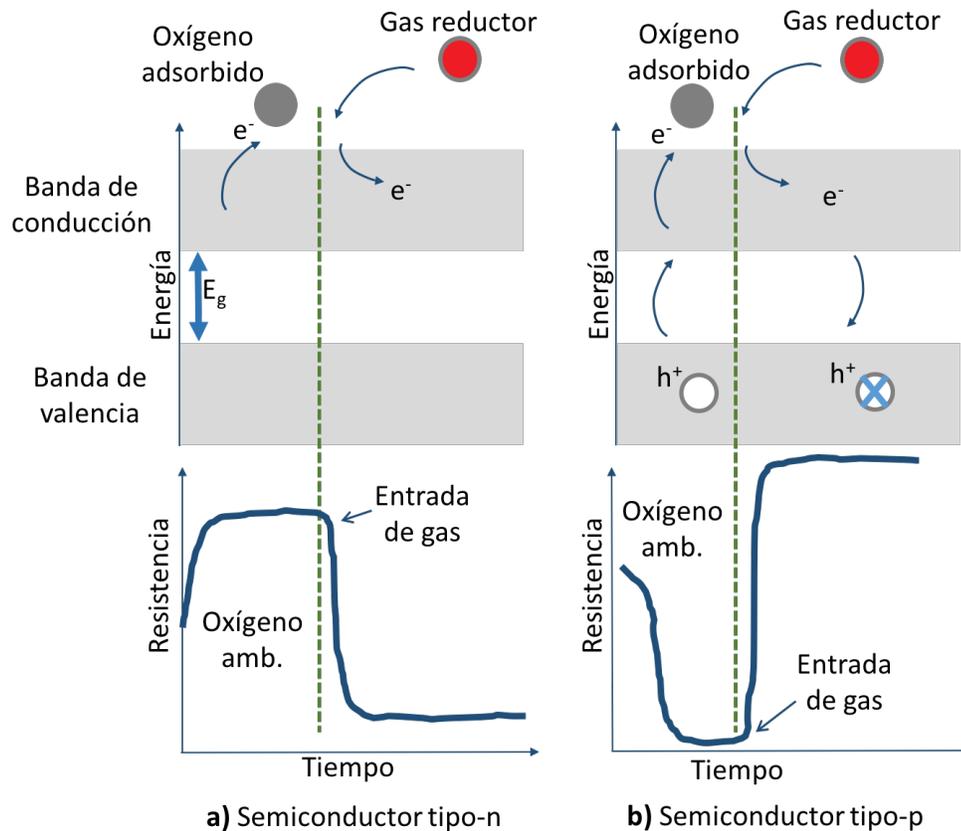


Figura 9. Diagrama esquemático del cambio en la resistencia de un material a) semiconductor tipo-n y un b) semiconductor tipo-p tras la exposición a un gas reductor. Reproducida de (Choopun, 2009).

El mecanismo de adsorción de iones de oxígeno sobre la superficie de una película se puede explicar mediante diagramas de energía. En la Figura 10 se presenta el modelo ideal de bandas de energía de un semiconductor tipo-n con una superficie limpia, de tal manera que las líneas de sus bandas de energía permanecen rectas hasta cortar la superficie.

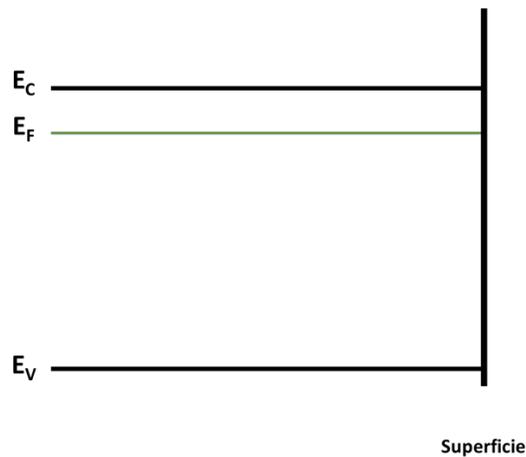


Figura 10. Diagrama ideal de bandas de energía de un material semiconductor tipo-n

En el caso donde la superficie del semiconductor es expuesta al ambiente, las líneas de bandas de energía cambian; ahora el diagrama de bandas de energía se representa como se muestra en la Figura 11. Como se mencionó anteriormente, el oxígeno ambiental se adsorbe en la superficie extrayendo electrones de la banda de conducción, esto genera una carga negativa extra atrapada en la superficie. En respuesta a esta carga, aparece una diferencia de potencial en la superficie, provocando la flexión de las bandas de energía y de forma simultánea, la formación de una capa de agotamiento en las cercanías de la superficie.

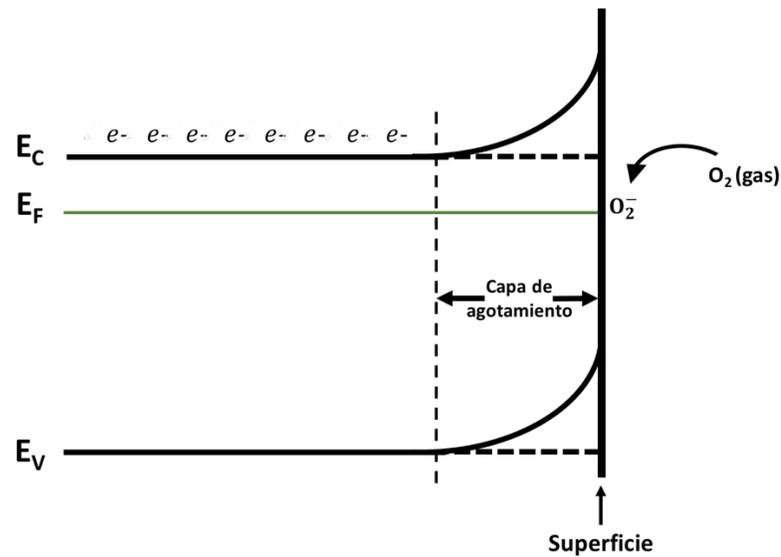


Figura 11. Diagrama de bandas de energía de un material semiconductor tipo-n al exponer su superficie al oxígeno ambiental.

La formación de la capa de agotamiento provoca una disminución del volumen efectivo de conducción del semiconductor, por lo que la conductancia del semiconductor disminuye, ya que esta depende de la sección transversal y longitud del material.

La capa de agotamiento generalmente adquiere grosores desde unos cuantos nanómetros hasta unos pocos micrómetros, por ejemplo, en el SnO_2 es de aproximadamente 30-100 nm. En materiales de grosores grandes el volumen que contiene a los portadores de carga libre (volumen de conducción) es inmensamente grande, de tal forma que la capa de agotamiento en las regiones cercanas a la superficie no provoca un efecto significativo en el volumen efectivo de conducción y por lo tanto tampoco en su conductancia.

El diagrama de bandas de energía de una microvarilla semiconductor tipo-n expuesta a oxígeno ambiental, es muy similar al diagrama de bandas de una película delgada, sólo que el fenómeno de agotamiento de carga se presenta de manera radial en las regiones cercanas a la superficie (Figura 12).

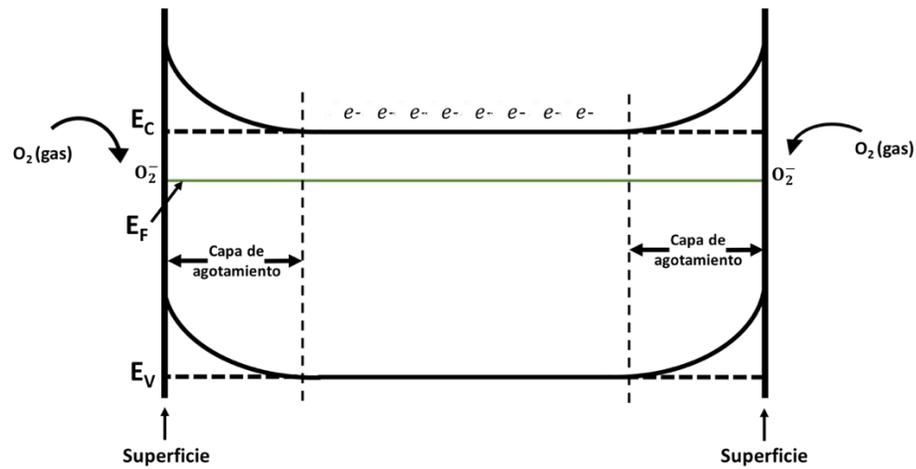


Figura 12. Diagrama de bandas de energía de una microvarilla semiconductor tipo-n con un diámetro micrométrico expuesta al oxígeno ambiental.

La conductancia de una microvarilla semiconductor está definida mediante la siguiente expresión:

$$G = \frac{\sigma A}{l} = \frac{\sigma \pi D_c^2}{4l} = \frac{e n \mu \pi D_c^2}{4l}, \quad (2)$$

donde:

G: conductancia

σ : conductividad

$A = \frac{\pi D_c^2}{4}$: sección transversal de la microvarilla

l: longitud de la sección de la microvarilla considerada para la medición de conductancia

e: carga del electrón

n: densidad electrónica del semiconductor

μ : movilidad electrónica

Si el diámetro de la microvarilla se reduce (Figura 13), provocará de forma directa que el diámetro de conducción (diámetro de la región que contiene los portadores de carga libre en la microvarilla) se reduzca y de esta forma disminuirá significativamente la conductancia del semiconductor tipo-n. De tal manera que si la superficie de esta microvarilla es expuesta a una concentración mínima de gas reductor, se obtendrá de inmediato un cambio significativo en la conductancia de la microvarilla y por tanto se tendrá un dispositivo sensor de gas de gran sensibilidad.

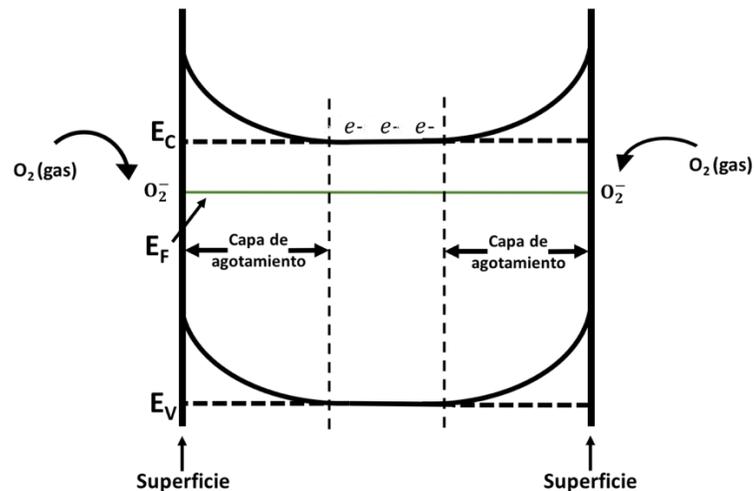


Figura 13. Diagrama de bandas de energía de una microvarilla semiconductor tipo-n expuesta al oxígeno ambiental con dimensiones del orden de la región de agotamiento.

Sensibilidad

La sensibilidad es la mínima magnitud requerida para producir un efecto notable en una medición. Normalmente, la temperatura óptima de funcionamiento de los sensores de gas basados en semiconductores, oscila alrededor de los 250-350 °C. La ecuación 3 representa lo que sucede cuando las moléculas de oxígeno en la atmósfera se adsorben en la superficie y forman moléculas de iones de oxígeno atrayendo un electrón de la banda de conducción del semiconductor.



La reacción química general entre las moléculas del gas e iones de oxígeno se muestra en la Ecuación 4



donde X y X' son el objetivo y el gas de salida respectivamente, O_{ads} es el oxígeno adsorbido en la superficie, b es el número de electrones y k_{gas} es la constante de velocidad de reacción descrita como:

$$k_{gas} = Ae^{(-E_a/k_B T)}, \quad (5)$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción de reducción, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

La tasa de concentración de la densidad electrónica para sistemas en términos de adsorción-desorción de especies gaseosas de la superficie de un semiconductor es de la siguiente manera:

$$\frac{dn}{dt} = k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b, \quad (6)$$

donde n es la densidad de electrones o la concentración de electrones bajo una atmósfera de gas.

Al integrar la ecuación 6 obtenemos (Hongsith,2010):

$$n = \Gamma_t k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b + n_0 \quad (7)$$

La densidad electrónica n puedes ser definida como:

$$n = \frac{\alpha}{R}, \quad (8)$$

donde R es la resistencia del material y α es una constante de proporcionalidad. Sustituyendo la Ecuación 8 en la Ecuación 7 tenemos:

$$\frac{\alpha}{R_g} = \Gamma_t k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b + \frac{\alpha}{R_a} \Rightarrow \frac{1}{R_g} = \frac{\Gamma_t k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b}{\alpha} + \frac{1}{R_a} \quad (9)$$

La sensibilidad de un sensor, S_g , generalmente está definida como:

$$S_g = \frac{R_a}{R_g}, \quad (10)$$

por lo tanto:

$$S_g = \frac{R_a}{R_g} = \frac{\Gamma_t k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b}{n_0} + 1, \quad (11)$$

donde:

Γ_t = constante de tiempo

n_0 = concentración electrónica del semiconductor a una temperatura dada en presencia de aire

$[X]^b$ = concentración del gas, b es el orden de reacción que generalmente es de 0.5 o 1 para las especies iónicas de oxígeno adsorbido.

R_a = resistencia del semiconductor en presencia del aire

R_g = resistencia del semiconductor en presencia del gas

La ecuación de sensibilidad (ecuación 11) se puede utilizar para explicar el caso de una película delgada o en bulto. En el caso de nanoestructuras, sin embargo, se deben considerar dos parámetros: la relación superficie/volumen y el ancho de la capa de agotamiento.

Coefficiente superficie/volumen

Generalmente, el coeficiente superficie/volumen (Φ) puede estar relacionado con la densidad de los iones de oxígeno adsorbidos:

$$[O_{ads}^{ion}] = \frac{\sigma_0 \Phi V_m}{V_s}, \quad (12)$$

donde σ_0 es un número de iones de oxígeno por unidad de área, $\Phi = \frac{A}{V_m}$ es una relación de área superficial/volumen del material, y V_s es el volumen del sistema. Mediante la sustitución de la ecuación 12 en la ecuación 11:

$$S_g = \frac{\Gamma_t k_{gas} \left[\frac{\sigma_0 \Phi V_m}{V_s} \right]^b}{n_0} X^b + 1 \quad (13)$$

La Ecuación 13 explica la sensibilidad de sensores a base de nanoestructuras como nanocables o nanovarillas. Se puede observar que la sensibilidad del sensor aumenta a medida que disminuye el diámetro, debido a una disminución de la relación superficie/volumen, mejorando rápidamente en diámetros pequeños.

Espesor de la capa de agotamiento (Depletion layer)

La resistencia a lo largo del nanoalambre se debe a la capa de agotamiento superficial y al canal de conducción. De acuerdo con el modelo de la capa de agotamiento o modelo de carga espacial, L_D (longitud de Debye), este modelo se puede expresar como:

$$L_D = \sqrt{\left[\frac{\epsilon k_B T}{q^2 n} \right]}, \quad (14)$$

donde:

ϵ : constante dieléctrica estática

k_B : constante de Boltzman

T : temperatura

q : carga eléctrica del portador mayoritario de carga

n : concentración de portadores

De la Ecuación 14 se puede ver que, a una temperatura de funcionamiento constante, la longitud de Debye depende solamente de la concentración de portadores. En este modelo se considera el cilindro como forma geométrica básica de la nanovarilla y el canal de conducción es asumido como lo largo del eje del cilindro. A una temperatura de funcionamiento dada los iones de oxígeno se adsorben atrapando un electrón en la superficie del cilindro, formando la capa de agotamiento sobre la superficie del cilindro con un espesor de L_D , reduciendo el tamaño del canal de conducción en dirección radial como se muestra en la Figura 14.

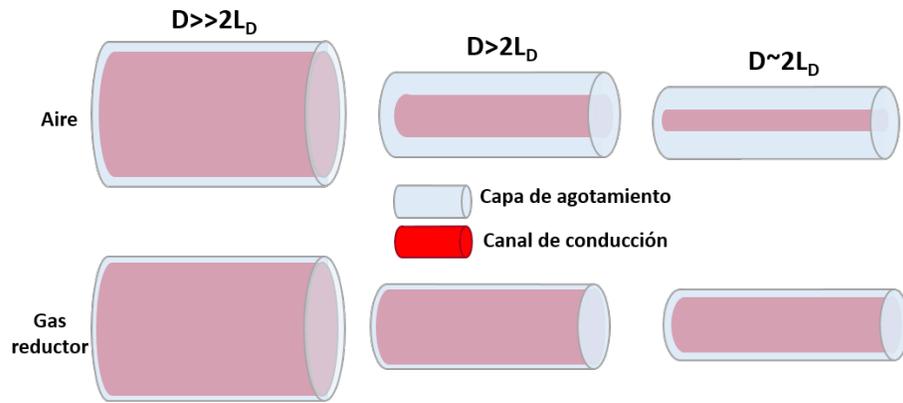


Figura 14. Diagrama esquemático de la capa de agotamiento en la superficie de un cilindro con un grosor de L_D bajo condición de $D \gg 2L_D$, $D > 2L_D$ y $D \sim 2L_D$ (no está en escala)

Cuando se expone el nanoalambre o nanovarilla a un gas reductor, el gas reacciona con los iones de oxígeno atrapados en la superficie devolviendo los electrones al semiconductor, dando como resultado un aumento del canal de conducción. El canal de conducción se puede relacionar con la concentración de portadores de carga y puede escribirse en términos del ancho de la capa de agotamiento (L_D) como:

$$n' = \frac{n_0 \pi (D - 2L_D)^2}{\pi D^2}, \quad (15)$$

donde n_0 es la concentración de portadores, n' representa la concentración de portadores de carga en la longitud de Debye, y D es el diámetro del cilindro. Por lo tanto, el efecto de la capa de agotamiento sobre la sensibilidad para estructuras cilíndricas se da mediante la inserción de la ecuación 15 en la ecuación 13, obtenido:

$$S_{L_D} = \left[\frac{\Gamma_t k_{gas} \left[\frac{\sigma_0 \Phi V_m}{V_s} \right]^b}{n_0} \right] \frac{D^2 X^b}{(D - 2L_D)^2} + 1 \quad (16)$$

En la Ecuación 16, si se compara el diámetro del cilindro (D) con la longitud de Debye (L_d), se pueden tener tres posibles condiciones:

1) $D \gg 2L_d$

Si el ancho de la capa de agotamiento es mucho más estrecha comparada con el diámetro del cilindro, de modo que la capa de agotamiento tiene un efecto pequeño sobre la densidad de electrones en el cilindro, la ecuación la 16 se aproximaría mucho a la ecuación 13. Por lo que la sensibilidad es independiente del grosor de la capa de agotamiento.

2) $D > 2L_d$

Cuando el diámetro del cilindro es del orden de nanómetros pero aún es más grande que la longitud de Debye ($D > L_d$), la sensibilidad nuevamente se puede aproximar a la ecuación (13), donde no hay efecto de la capa de agotamiento. Sin embargo, la sensibilidad del elemento sensor depende también de la densidad de iones de oxígeno debido a la relación superficie/volumen.

3) $D \sim 2L_d$

Cuando el diámetro del cilíndrico disminuye hasta ser comparable a la longitud de Debye, la capa de agotamiento tiene un fuerte efecto sobre la sensibilidad del elemento sensor.

De forma general se considera que la ecuación 16 puede ser empleada para explicar la sensibilidad de todos los tamaños estructurados, desde materiales en bulto hasta nanoestructurados.

4.2 Método de las 4 puntas

Para medir la resistencia eléctrica de un material se pueden utilizar distintas técnicas. Pero la ventaja clave de utilizar la técnica de las 4 puntas, es que elimina la contribución de la resistencia de los cables y los potenciales de contacto. Este método, ilustrado esquemáticamente en la Figura 15, hace uso de dos circuitos vinculados.

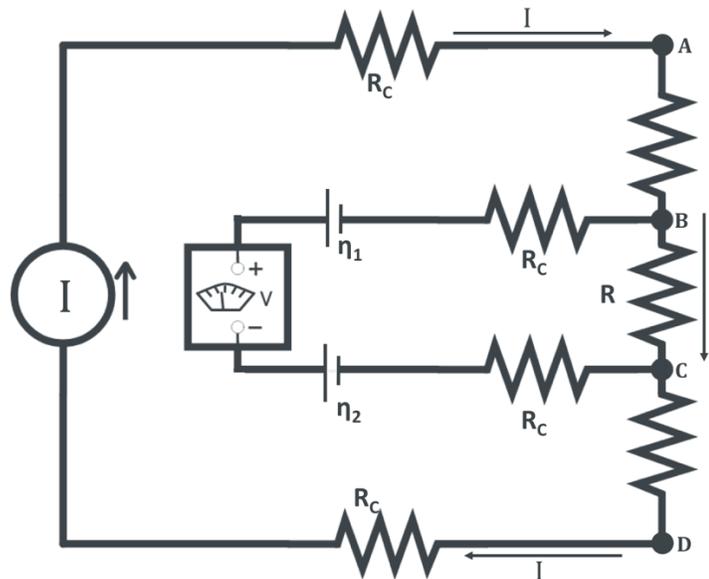


Figura 15. Representación de un circuito para determinar la resistencia de una muestra utilizando el método de las cuatro puntas

Por el circuito exterior se hace circular una corriente controlada, mientras que por el circuito interior, prácticamente no circula ninguna corriente, debido a la alta resistencia que aporta el voltímetro, tomándose como un circuito abierto. La tensión medida por el voltímetro será entonces:

$$V^+ = \eta_1 + (i^+R) - \eta_2, \quad (17)$$

Donde cada η representa la tensión de cada potencial de contacto en las uniones. El superíndice $+$ indica que la corriente circula en sentido horario y el superíndice $-$ indica que la corriente circula en sentido opuesto.

Cuando se invierte la dirección de la corriente, la tensión resultante es:

$$-V^- = \eta_1 - (i^- R) - \eta_2, \quad (18)$$

restando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$V^+ + V^- = (i^+ + i^-)R, \quad (19)$$

por lo tanto, invirtiendo el sentido de circulación de la corriente y tomando la diferencia de los potenciales medidos, podemos anular el efecto de los potenciales de contacto. Más específicamente tenemos:

$$R = \frac{V^+ + V^-}{i^+ + i^-} \quad (20)$$

Este procedimiento, también conocido como método de Kelvin, permite medir la resistencia real de un dispositivo. Es muy útil para medir resistencias muy bajas o resistencias finas, donde cualquier ruido eléctrico podría afectar la medición.

Capítulo 5. Metodología

Para poder caracterizar el sensor de gas, es importante obtener distintos datos (información eléctrica) de la microvarilla en presencia y ausencia del gas. Para esto fue necesario fabricar un electrodo que permitiera hacer contacto físico en cuatro puntos distintos de la microvarilla.

Se utilizaron diversas técnicas para la construcción de los electrodos, la manipulación y la caracterización eléctrica de la microvarilla, por lo que la metodología se divide en dos secciones. En la primera parte se describen los fundamentos y procedimientos utilizados en este trabajo. En la segunda sección el desarrollo experimental llevado a cabo para la realización del dispositivo.

Una de las partes principales de la metodología consiste en la fabricación de los electrodos (Figura 16), que es el sistema que nos permite acceder a las microvarillas para poder realizar las mediciones eléctricas correspondientes. Para construir estos electrodos, fue necesario hacer uso de las siguientes técnicas:

- Oxidación térmica,
- Depósito por vapores físicos (por sus siglas en inglés PVD),
- Fotolitografía,
- Sistema de doble haz SEM-FIB.

Una vez que se han fabricado los electrodos, el siguiente paso fue colocar y soldar la microvarilla en el centro del sistema. Esto se realizó utilizando el micromanipulador contenido en el sistema de doble haz SEM-FIB del equipo JOEL JIB 4500.

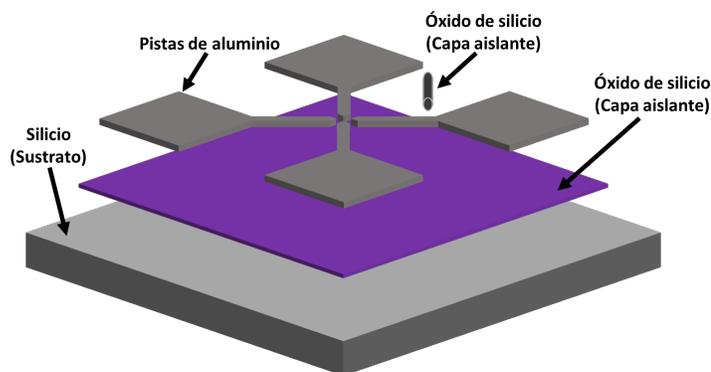


Figura 16. Representación esquemática de los electrodos para la caracterización eléctrica de una microvarilla de ZnO

5.1 Fundamentos experimentales

5.1.1 Crecimiento de la película de óxido de silicio por oxidación térmica

La oxidación térmica es un método utilizado para crecer películas de óxido (por lo general óxido de silicio) sobre una superficie. El proceso de oxidación térmica puede ser aplicado a diferentes materiales. Para este trabajo solo se tomará en cuenta la oxidación del sustrato de silicio para crecer una película de óxido de silicio. Este es un proceso termodinámicamente en equilibrio. El sustrato se calienta y el gas de la atmósfera circundante (es decir, moléculas de oxígeno) se disocia en la superficie de la muestra (Figura 17). El calentamiento se puede conseguirse de distintas maneras, por ejemplo, mediante un horno eléctrico, una llama o calentamiento resistivo (por corriente eléctrica). Cuando los átomos de oxígeno golpean la superficie de la muestra tratada pueden llegar a ser adsorbido, disueltos en el metal, o recombinados con otros átomos de oxígeno.

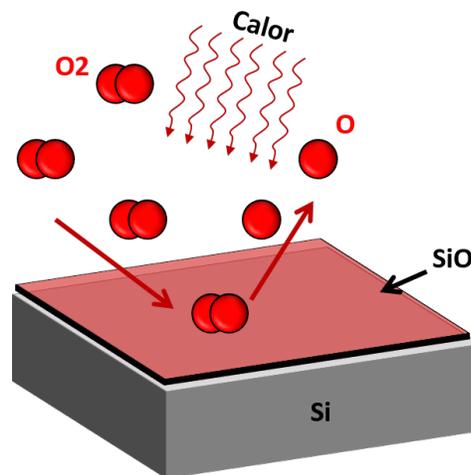


Figura 17. Representación esquemática de la oxidación térmica de un material basado en Si (Filipič & Cvelbar, 2012)

Un método sencillo para saber de forma aproximada el grueso de la capa de SiO₂, es simplemente mirando el color de la película. El color de la película se ve afectado por el espesor, así como el índice de refracción, por lo que el color da una estimación del espesor. En la Tabla 2 se muestra la relación que tiene la coloración de la película de SiO₂ con el espesor.

Tabla 2. Coloración obtenida en relación al espesor en las películas de SiO (Pliskin, 1964)

Color	Espesor en Å
Dorado claro	2000
Amarillo-Anaranjado	2250
Anaranjado-Melón	2500
Rojo-Violeta	2750
Violeta-Azul	3000
Azul	3100
Azul-Verde	3250
Verde claro	3450
Verde-Amarillo	3500

5.1.2 Depósito por vapores físicos (PVD)

Esta técnica está basada en la formación de vapor del material que se pretende depositar. Para ello, el material en forma de sólido es sometido a un proceso de calentamiento hasta la evaporación (evaporación térmica) o bien, se pulveriza mediante un bombardeo intenso con partículas cargadas en forma de iones (sputtering).

El proceso de evaporación térmica es un proceso de deposición atomizado en el que el material se vaporiza desde una fuente sólida o líquida en forma de átomos o moléculas y es transportada en forma de vapor a través de un vacío hasta el sustrato, donde se condensa (Figura 18). El vapor del material alcanza al sustrato con pocas o ninguna colisión con moléculas de gas en el espacio entre la fuente y el sustrato. La evaporación térmica se realiza generalmente con fuentes calentadas térmicamente tales como bobinas de alambre de tungsteno o por el calentamiento del material fuente en sí. Generalmente, los sustratos se montan a una distancia donde el calentamiento radiante provocado por la fuente de evaporación no dañe al sustrato.

Normalmente, el proceso de PVD, se utiliza para depositar películas con espesores en el intervalo de unos pocos nanómetros a unos cuantos micrometros; sin embargo, también se pueden usar para formar

revestimientos de capas múltiples, revestimientos de espejo, películas eléctricamente conductoras, recubrimientos resistentes al desgaste, recubrimientos protectores a la corrosión, etc. (Mattox, 2010).

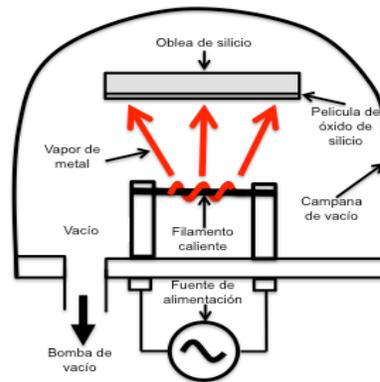


Figura 18. Cámara para PVD

5.1.3 Diseño de electrodos por fotolitografía

La fotolitografía es una técnica que permite transferir un patrón o diseño a la superficie plana de algún material, utilizando una resina sensible a la fuente de luz que se esté utilizando. La imagen que se desea grabar en la superficie está previamente diseñada en una mascarilla, sirviendo de esta manera como un molde o plantilla de diseño.

Para el proceso de fotolitografía, primero se cubre la oblea con un polímero fotorresistivo (fotorresina o resist) que es sensible a la fuente. Hay dos tipos de fotorresina: positiva y negativa (Figura 19). Cuando la luz ultravioleta incide sobre la resina positiva, todo lo que se encontraba expuesto a la luz se debilita y al momento de usar el revelador la resina es eliminada. Para la resina negativa sucede lo contrario, cuando la luz ultravioleta incide sobre la resina la endurece, de modo que la resina que no fue expuesta a luz UV es eliminada al usar el revelador.

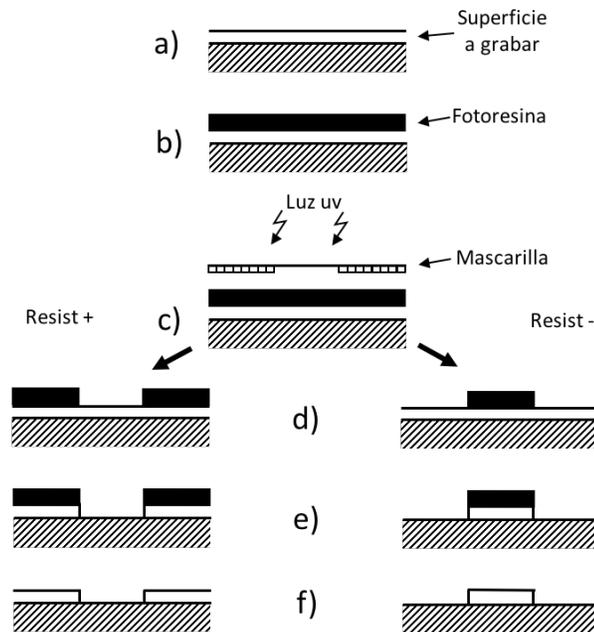


Figura 19. Pasos de un proceso fotolitográfico

5.1.3 Sistema de doble haz SEM-FIB con accesorios para micro y nanofabricación

Este sistema cuenta con dos cañones, un cañón de electrones (SEM) y el haz de iones enfocado (FIB), un nanomanipulador y un sistema de inyección de gas.

El microscopio electrónico de barrido o SEM por sus siglas en inglés, es una técnica de microscopía electrónica que puede producir imágenes en alta resolución de la superficie de una muestra. Funciona como un microscopio óptico, con la diferencia de que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

El haz de iones enfocado o también llamado FIB (por sus siglas en inglés), al igual que el SEM ofrece imágenes de alta resolución además de un micromaquinado flexible en una sola plataforma. Su funcionamiento es muy similar al microscopio electrónico de barrido (SEM), pero en lugar de un haz de electrones, utiliza un haz de iones. Los electrones secundarios generados por el haz de iones al interactuar con la muestra pueden ser empleados para obtener imágenes de alta resolución espacial.

El sistema, además, está equipado con un nanomanipulador (Figura 20) que consiste en una punta fina de tungsteno con un diámetro generalmente de orden sub-micrométrico. El manipulador permite movimientos del orden de nanómetros a lo largo de las direcciones x , y , z y un grado de rotación sobre su eje.



Figura 20. Fotografía de un nanomanipulador

Si un compuesto organometálico es introducido en el camino del haz de iones con la ayuda del sistema de inyección de gas empleando una microaguja, ocurre la descomposición del compuesto gaseoso debido a su interacción con los iones de Ga^+ . Provocando que parte del elemento metálico del compuesto sea depositado sobre la superficie de la muestra, mientras que el resto del material orgánico es removido por el sistema de vacío. De esta forma, materiales como Pt, C y W pueden ser fácilmente depositados mediante FIB con precisión micro-nanométrica.

En general, la descomposición del compuesto organometálico no es en un 100% efectiva, así algunos residuos orgánicos quedarán depositados. Entonces, la pureza de los depósitos generalmente es menor que por otros procesos como CVD o PVD. Sin embargo, la gran ventaja que presenta en comparación con esta técnica es el depósito local y la capacidad de crear diferentes alturas del depósito en una sola exposición. Además el depósito es flexible y no requiere mascarillas con estructuras complejas.

5.1.5 Mediciones eléctricas

5.1.5.1 Resistencia

La resistencia eléctrica es la oposición que encuentra la corriente a su paso por un circuito eléctrico cerrado, atenuando o frenando el libre flujo de circulación de las cargas eléctricas o electrones.

La unidad de resistencia en el Sistema Internacional es el ohmio (Ω). La resistencia para un conductor tipo cable, está dada por la siguiente ecuación:

$$R = \rho \frac{L}{A}, \quad (21)$$

donde ρ es la resistividad del material, L es la longitud del cable y A el área de la sección transversal del mismo.

A diferencia de la resistencia, que es extrínseca, la resistividad es una característica intrínseca de los materiales y nos indica que tanto se opone el material al paso de la corriente eléctrica.

5.1.5.2 Capacitancia

La capacitancia de un dispositivo es una medida de su capacidad para almacenar carga eléctrica. El valor se describe mediante la siguiente expresión matemática:

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (22)$$

donde C es la capacitancia, Q es carga eléctrica acumulada y V es la diferencia de potencial. La capacitancia siempre es un valor positivo y depende de la geometría del condensador (de placas paralelas, cilíndrico, esférico).

5.1.5.3 Inductancia

La inductancia se define como la oposición de un elemento conductor a cambios en la corriente que circula a través de ella. Se define como la relación entre el flujo magnético y la intensidad de corriente eléctrica que circula por el conductor. La inductancia depende de las características físicas del conductor y de la longitud del mismo. Si se enrolla un conductor, la inductancia aumenta. La expresión matemática para una bobina (comúnmente llamada inductor) es:

$$L = \frac{\Phi N}{I}, \quad (23)$$

donde L es la inductancia, Φ es el flujo magnético, N es el número de vueltas e I es la intensidad de corriente eléctrica.

5.1.5.4 Reactancia

La reactancia es la oposición ofrecida al paso de una corriente variante debido a inductores y condensadores, se mide en ohmios y su símbolo es Ω . Cuando circula una corriente que varía con el tiempo por alguno de los dos elementos que poseen reactancia, la energía es alternativamente almacenada y liberada en forma de campo magnético, en el caso de las bobinas, o de campo eléctrico, en el caso de los condensadores. Esto produce un adelanto o atraso entre la onda de corriente y la onda de tensión.

La reactancia se divide en reactancia inductiva y reactancia capacitiva:

$$X = X_L - X_C, \quad (24)$$

donde

X_C : Reactancia capacitiva

X_L : Reactancia inductiva

La reactancia capacitiva es la oposición a la corriente provocada por los condensadores:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C}, \quad (25)$$

donde C es la capacitancia, f la Frecuencia y ω la Velocidad angular.

La reactancia inductiva es la oposición a la corriente provocada por los inductores:

$$X_L = \omega L = 2\pi f L, \quad (26)$$

donde L es la inductancia, f es la Frecuencia y ω la Velocidad angular.

5.1.5.5 Impedancia

La impedancia es la oposición que ofrece un circuito eléctrico al paso de una corriente variable debido a la resistencia y a la reactancia y posee tanto magnitud como fase. La impedancia se expresa matemáticamente como una cantidad compleja, con su parte real y su parte imaginaria, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Z = R + jX, \quad (27)$$

donde Z es la impedancia, R es la resistencia (parte real de la impedancia) y X es la reactancia (parte imaginaria de la impedancia). Las unidades de las tres variables mencionadas es el ohm.

5.2 Desarrollo experimental

Las etapas principales del desarrollo experimental de este proyecto de investigación son las siguientes:

- 1) Diseño y fabricación de plantilla con electrodos de Al por fotolitografía,
- 2) Manipulación y conexión in situ de una microvarilla de ZnO en la plantilla con electrodos de Al en el equipo SEM-FIB,
- 3) Caracterización eléctrica de la microvarilla de ZnO,
- 4) Caracterización eléctrica de la microvarilla de ZnO expuesta a 200 ppm de hidrógeno.

Las microvarillas de ZnO que se utilizaron en la fabricación de los dispositivos fabricados fueron proporcionadas por el grupo de investigación del Dr. Rafael García Gutiérrez del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. Estas microvarillas fueron obtenidas mediante una síntesis por CVD, por medio del uso Zn y O₂ de alta pureza a un flujo de 200 sccm como precursores. El reactor utilizado consiste de un tubo de cuarzo calentado en un horno horizontal de tres zonas (García, 2012).

5.2.1 Preparación del sustrato

El sustrato es una oblea de silicio sobre la que se crecieron dos capas de distintos materiales para la creación de los electrodos compuesto. El primer crecimiento que se hizo sobre el sustrato es de SiO₂. Su función es aislar eléctricamente la capa inferior (Si) de la capa metálica superior de Al. Sobre la película de SiO₂, se aplicó un recubrimiento metálico de Al que actúa como base para la formación de los microcontactos eléctricos.

Se comenzó por una oblea de silicio que se clivó en cuadros de 1.5 x 1.5 cm². Posteriormente se lavó con agua, alcohol y por último con acetona utilizando una tina ultrasónica (Fisher scientific FS20D a una frecuencia de 40 kHz) durante 5 minutos, con el fin de eliminar cualquier tipo de grasas e impurezas sobre la superficie del sustrato sobre la que se realizaron los recubrimientos.

5.2.2 Crecimiento de la capa aislante de óxido de silicio por oxidación térmica

El crecimiento de la película de SiO_2 se realizó por la técnica de oxidación térmica. Se colocó un grupo de sustratos dentro de un tubo de cuarzo de dimensiones de 2.4 centímetros de diámetro por 1.50 metros de largo para posteriormente introducirlos en un horno (thermolyne 21100) a una temperatura controlada de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 21) y un tiempo de exposición de 2 horas. Obteniendo la siguiente reacción:

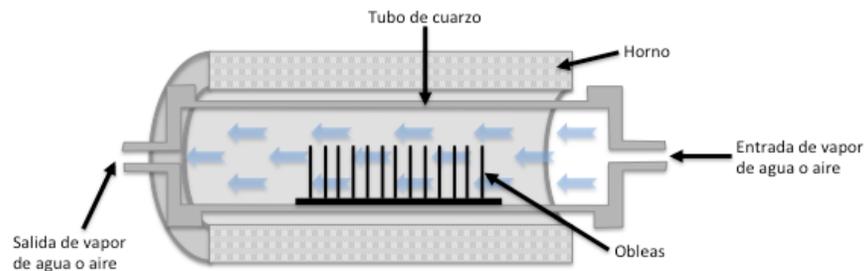
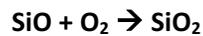


Figura 21. Representación esquemática de sustratos de silicio colocados dentro de un horno para el crecimiento de la película de SiO_2

5.2.3 Depósito de aluminio por PVD

Sobre la capa aislante de SiO_2 se depositó una película delgada de aluminio mediante PVD. Para esto se utilizó una cámara evaporadora (Figura 22) que tiene un filamento de tungsteno en el interior que al hacerle circular corriente eléctrica, este comienza a calentarse hasta llegar a una temperatura donde el metal que envuelve al filamento empieza a evaporarse.

Se colocaron 0.70 gr de aluminio sobre el filamento de tungsteno al que se le aplicó la corriente necesaria para llegar a una temperatura de alrededor de 1130 - 1150 °C para provocar que el aluminio pase a su fase gaseosa y recubriera toda la película de SiO₂ de forma uniforme, obteniendo un sustrato multicapa de Si/SiO₂/Al. Las muestras se colocaron a una distancia de 13 cm sobre la fuente. Cuando se llegó a las condiciones iniciales de vacío de 10⁻⁶ Torr y una temperatura 1150 °C, se comenzó a evaporar lentamente el aluminio aumentando manualmente la corriente que fluye por el filamento.



Figura 22. Fotografía de la cámara evaporadora

5.2.4 Diseño de la mascarilla

Para hacer el diseño en la película conductora es necesario antes hacer una mascarilla, que es donde se tiene el patrón impreso que se va a transferir a la película de aluminio, en configuración de cuatro puntas (Figura 23). La mascarilla consiste en una lámina de material semitransparente de película fotográfica, sobre la cual se diseña la plantilla con la forma y posición de los contactos metálicos. La mascarilla tiene un área total de 1 cm² y en teoría el centro de la mascarilla es de 44.6 μm por 44.6 μm.

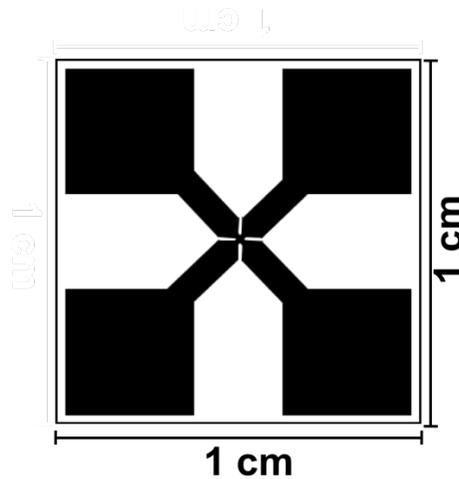


Figura 23. Diseño de la mascarilla

5.2.5 Fotolitografía

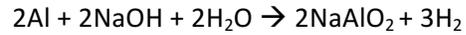
El diseño de los microcontactos se grabó sobre la película de aluminio utilizando la mascarilla que se muestra en la Figura 23. Todo se realizó en un cuarto limpio para evitar contaminación y con iluminación especial (luz amarilla) para no provocar daños al material al momento de realizar el grabado.

Como se muestra en la Figura 24, los pasos que se siguieron para realizar el proceso de fotolitografía fueron los siguientes. Se aplicaron tres gotas de material fotosensible de tipo positivo (Shibley S1805) en el centro del sustrato y para distribuir el material fotosensible sobre todo el sustrato de manera uniforme, se colocó dentro de una centrifuga (SPINNER WS-400B-6NPP) a 4,000 revoluciones por minuto durante 15 segundos creando así una capa delgada y uniforme de 0.5 micras (según el fabricante), quedando el sustrato como un material multicapas Si-SiO₂-Al-fotoresina. Seguido del depósito, se realizó un calentamiento a 110 °C durante 1 hora para activar la resina y promover la adhesión.

Después del proceso de calentamiento, se alineo la mascarilla con el sustrato (quedando Si-SiO₂-Al-fotoresina-mascarilla) y se expuso a luz ultravioleta por 7 minutos para transferir el diseño del microcontacto que contiene la plantilla, a la resina.

El sustrato ya expuesto a luz UV se sumerge en una solución de revelado (AZ 400K) que de forma simultánea realiza el revelado y el ataque químico del aluminio debido a que el revelador es a base de

hidróxido de sodio. El revelador se diluye a razón 1:4 de 10 ml en agua destilada. Después de un promedio de 6.30 minutos la parte de aluminio que se encontraba debajo de la fotorresina expuesta a luz UV se desprende debido a la siguiente reacción:



Finalmente, se enjuaga el sustrato con acetona y agua destilada para detener el proceso de revelado y remover la fotorresina remanente.

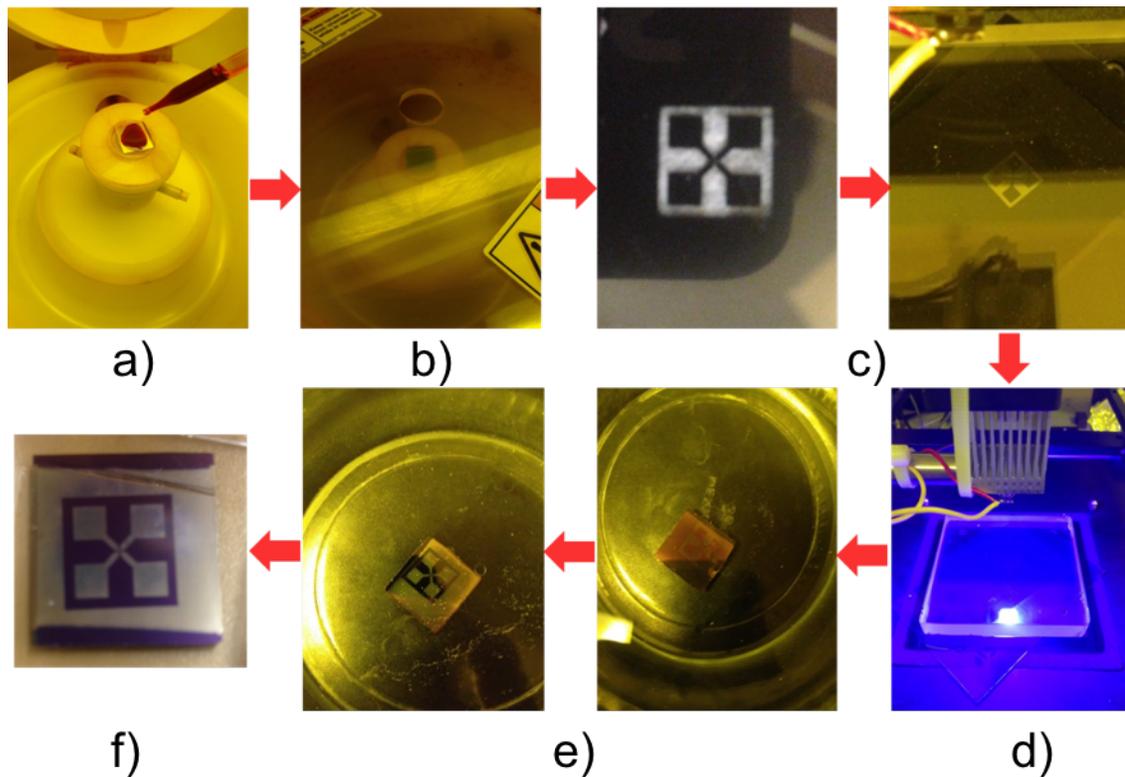


Figura 24. Proceso de fotolitografía. a) Aplicación del PMMA y b) centrifugado. c) Colocación de la mascarilla sobre el sustrato y d) exposición a luz UV. e) Revelado y ataque químico. f) Microcontacto terminado.

5.2.5 Impresión fina de los microelectrodos utilizando el sistema dual SEM-FIB

Debido a las limitaciones de la técnica de fotolitografía que se utilizó, no era posible hacer el diseño detallado del centro de la plantilla, por lo que se dejó el centro unido para después hacer el devastado en la película de aluminio, utilizando el equipo SEM-FIB (JEOL JIB-4500). Con el microscopio electrónico de barrido se puede observar como el centro del microcontacto se encuentra cerrado (Figura 25).

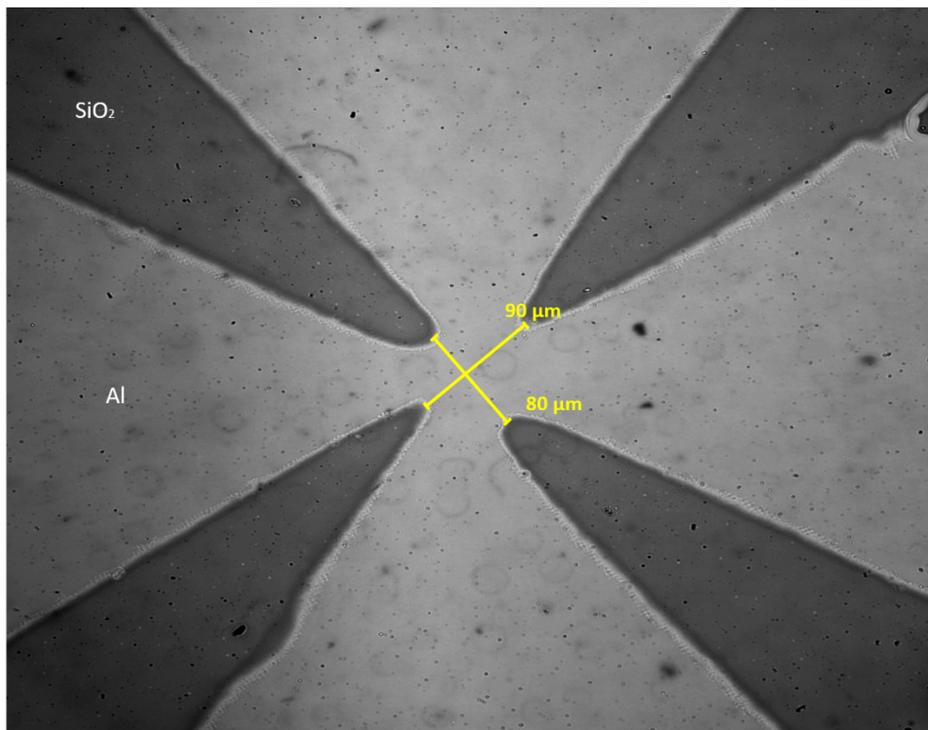


Figura 25. Microcontacto de aluminio cerrado

Utilizando el software del equipo se diseñó una plantilla con el acabado fino de los 4 microcontactos (Figura 26). Las dimensiones finales de la arquitectura de los electrodos para instalar las microvarillas, se diseñó teniendo en cuenta que las dimensiones de las microvarillas de ZnO que contiene el sustrato son de alrededor de 70 µm de longitud x 0.8 µm de diámetro. Ya terminado el diseño en el programa, la plantilla fue transferida a la película de aluminio por erosión iónica empleando el FIB, con el haz número 7 y un tiempo de 35 minutos de exposición al haz de iones para finalizar el devastado. Una vez realizado

este último paso, se obtuvo lo que es el microcontacto final (dispositivo terminado). Sobre este microcontacto se colocaron posteriormente las microvarillas de ZnO para realizar las mediciones eléctricas correspondientes.

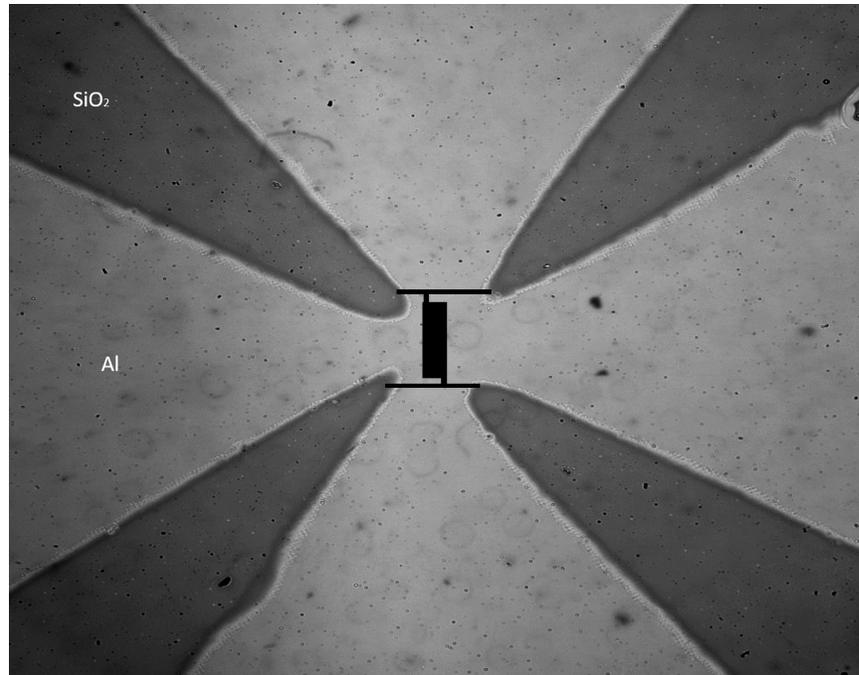


Figura 26. Diseño de la plantilla con acabado fino de las 4 terminales del microcontacto

5.2.6 Manipulación y conexión de la microvarilla de ZnO en el microelectrodo

Para la manipulación de las microvarillas de ZnO, se coloca la oblea, que contiene un crecimiento de microvarillas semiconductoras, junto a un microcontacto dentro del equipo SEM-FIB (JEOL JIB-4500). Para la manipulación, también es necesario hacer uso del nanomanipulador y del sistema de inyección de gases.

Para trasladar la microvarilla desde el sustrato con crecimientos de microvarillas hasta el centro del microcontacto, es necesario hacer contacto físico con la punta del nanomanipulador en un extremo de la microvarilla para posteriormente poner un punto de soldadura en la zona donde se hizo contacto. Una vez sujeta la microvarilla a la punta del nanomanipulador, se puede desplazar hasta colocarla sobre el centro del microcontacto para ahí acomodarla y hacer las conexiones entre la microvarilla y el microcontacto.

5.2.7 Mediciones eléctricas

Para realizar la caracterización eléctrica de la microvarilla de ZnO se utilizó una base, sobre la que se coloca el microcontacto con la microvarilla en el centro, que tiene cuatro terminales móviles (Figura 27) que hacen contacto con los cuatro electrodos que tiene el microcontacto. Esta base facilita las conexiones al realizar las mediciones eléctricas y al mismo tiempo ayuda a que el dispositivo no sufra daños.

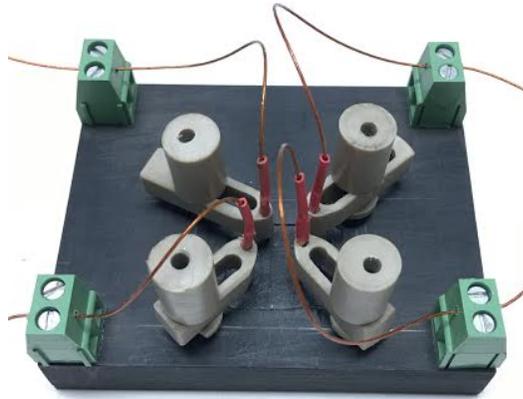


Figura 27. Base utilizada para montar el sustrato y realizar la caracterización eléctrica

Ya teniendo una sola microvarilla aislada se graficó la curva I-V por el método de las cuatro puntas utilizando el equipo sourcemeter Keithley 2450 (Tektronix, 2017). Las mediciones de impedancia, inductancia y conductancia se realizaron con un equipo LCR (Agilent E4980A).

5.2.8 Cámara de gas

Para realizar las mediciones eléctricas de la microvarilla expuesta a una concentración controlada de hidrógeno, se armó un sistema que está conformado por dos controladores de flujo, un tanque con aire seco, un tanque con hidrógeno (1 %) y argón (99 %), una base para sostener el microcontacto y una cámara de gas.

Como se muestra en la Figura 28, la cámara de gas consiste en una base sobre la cual se coloca el microcontacto con la microvarilla y las conexiones necesarias para realizar las mediciones eléctricas con la microvarilla expuesta al gas.

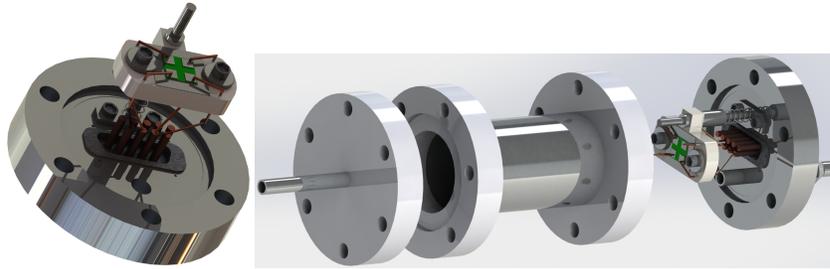


Figura 28. Cámara de gas

Para hacer la mezcla de gases y obtener la concentración deseada se utilizaron dos controladores de flujo de masa (2-250 sccm, Brooks Instruments). Los gases que se usaron fueron H_2 al 1 % balanceado con Ar y aire sintético extra-seco (mezcla 19.5-23.5 % de O_2 con balance de N_2). Para medir la resistencia eléctrica de la microvarilla, se aplicó una corriente eléctrica de $100 \mu A$ y se monitoreó el voltaje en el sensor mientras se inyectaba por determinado tiempo, aire o hidrógeno de forma controlada (Figura29).

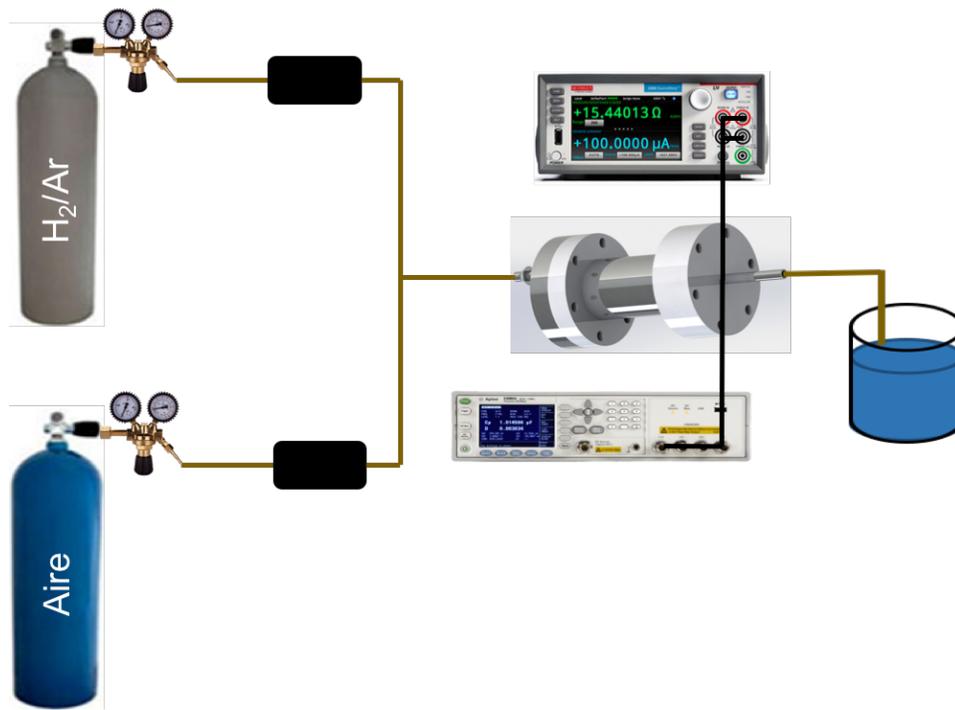


Figura 29. Esquema representativo del sistema para controlar el tiempo de exposición al gas de la microvarilla

Capítulo 6. Resultados y discusiones

6.1 Fabricación de los sustratos

En esta sección del trabajo, se presentan los resultados del proceso de fabricación de los dispositivos sensores de gas basados en una sola microvarilla de ZnO.

6.1.1 Crecimiento de la película de óxido de silicio

En la Figura 30 se puede ver una coloración morada en la capa de SiO_2 que se obtuvo en el sustrato con medidas de 1.5 cm x 1.5 cm al ser expuesto a una temperatura de 1200 °C durante 2 h en aire atmosférico. El color del sustrato nos indica que se creció una película de SiO_2 de alrededor de 300 nm.

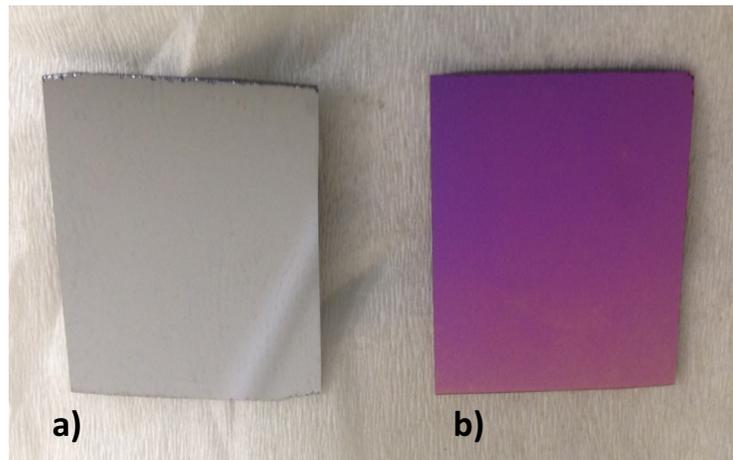


Figura 30. En (a) se muestra el sustrato de Si que es de color gris y en (b) de color morado, el mismo sustrato donde se creció la película de SiO_2 quedando dos capas Si-SiO

6.1.2 Depósito de la capa de aluminio

Se depositó un recubrimiento de aluminio por depósito de vapores físicos en un área total de 2.56 cm^2 . La capa tomó una coloración gris brillante (Figura 31), lo que indica que la evaporación del metal se realizó en un ambiente limpio. Para verificar que la película de aluminio si era conductora, se realizó una prueba rápida de continuidad haciendo contacto físico con dos puntas de un multímetro en los extremos opuestos de la película de aluminio.



Figura 31. Sustrato multicapa Si-SiO-Al

6.1.3 Plantilla con los contactos metálicos

Después de varias pruebas, en la Tabla 3 se muestran los tiempos para la realización de un proceso óptimo de fotolitografía, manejando los tiempos de exposición a luz UV, de calentamiento y revelado. Antes de calentar el sustrato, se depositaron 3 gotas de PMMA (1805), que es un material fotosensible positivo y se centrifugó para que se distribuyera de forma uniforme sobre el sustrato.

Tabla 3. Tiempos de exposición empleados en la impresión por fotolitografía de los contactos metálicos sobre el sustrato preparado de Si-SiO-Al-PMMA

Temperatura de calentamiento	Tiempo de calentamiento de la fotoresina S1805	Grabado con luz UV	Revelado en AZK 400
110°C	1 hora	7 minutos	6.30 minutos

La Figura 32 muestra que el grabado se realizó de manera correcta, quedando visible la separación de los cuatro electrodos que contiene el microcontacto. La sección de color morada corresponde a la película de SiO₂ y la sección gris a la capa de aluminio.

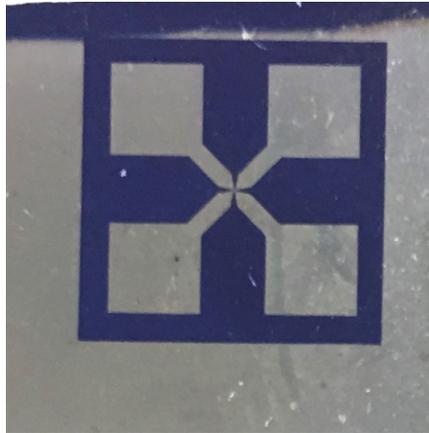


Figura 32. Grabado de contactos metálicos de aluminio por un proceso de fotolitografía con luz UV

6.1.4 Detallado del microcontacto utilizando el FIB

Como se puede observar en la Figura 33, se dejó el centro del microcontacto unido, para posteriormente realizar las erosiones requeridas para el diseño de las cuatro terminales.

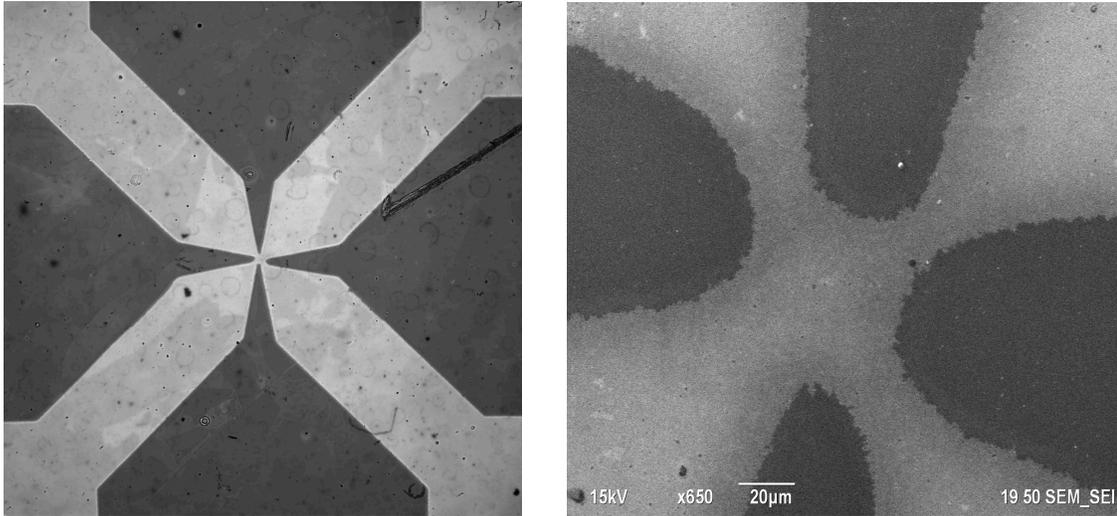


Figura 33. Amplificación al centro de la plantilla donde se puede ver que las cuatro terminales están en corto

Debido al gran control que se tiene al utilizar el haz de iones focalizados (FIB), es posible acondicionar la superficie de trabajo y reproducir el diseño de manera muy precisa y sistemática cuantas veces sea necesario. Esto nos da la posibilidad de establecer una misma área de trabajo para todas las microvarillas seleccionadas, con lo que controlaremos la longitud sobre la que realizaremos las mediciones eléctricas en la microvarilla.

El diseño de la erosión que se realizó dentro del área de $2500 \mu\text{m}^2$ tiene las dimensiones para colocar microvarillas con longitudes mínimas de $70 \mu\text{m}$ dejando un área de medición de $55 \mu\text{m}$. Como se señala en la Figura 34, se realizó una erosión con un diseño para cuatro terminales, donde la separación entre cada terminal erosionada fue de $2 \mu\text{m}$ para las terminales A - B y C - D y de $55 \mu\text{m}$ entre las terminales B y C.

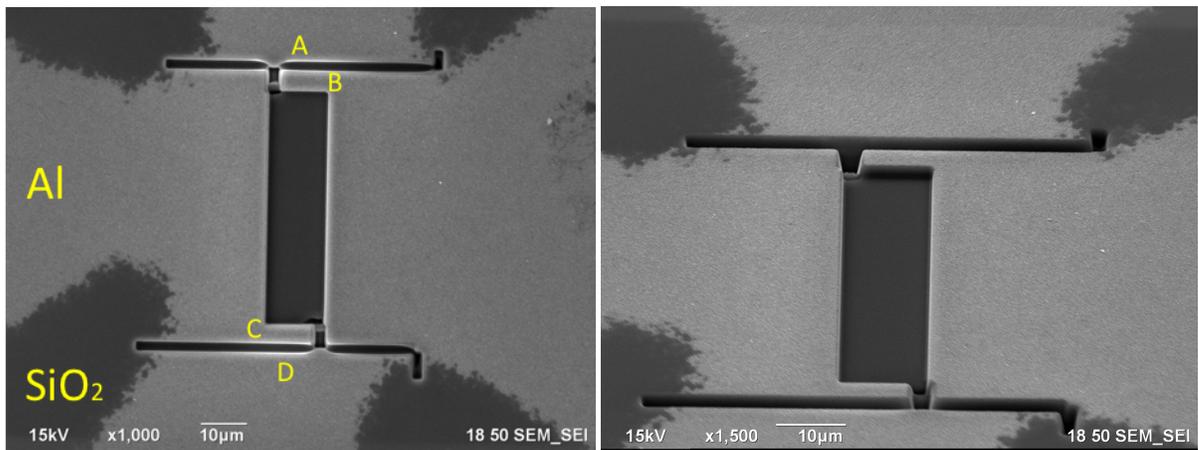


Figura 34. Plantilla con el diseño final grabado de los contactos metálicos 1, 2, 3 y 4

6.2 Manipulación de una microvarilla de ZnO

Las microvarillas que fueron utilizadas como elemento sensor tienen longitudes de más de $70\ \mu\text{m}$ de largo y un promedio de $0.800\ \mu\text{m}$ de diámetro. Estas fueron escogidas de un sustrato de silicio sobre el que se crecieron microvarillas de ZnO. En la Figura 35, se muestra una imagen ampliada del sustrato que tiene crecimientos de microvarillas, tomada con el SEM, donde se puede ver que aparte de morfología de microvarillas también contiene morfología de hojuelas. Para poder tomar las microvarillas es necesario que estas estén separadas entre sí y que el crecimiento no sea de 90° respecto a la oblea.

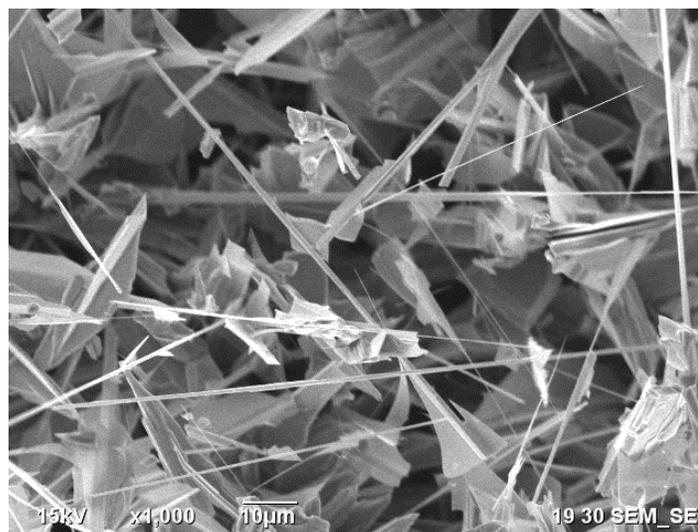


Figura 35. Microvarillas de ZnO sobre la oblea de Silicio

Como se muestra en la Figura 36, una vez identificada la microvarilla de ZnO, el procedimiento consiste en acercar poco a poco la punta del manipulador a la microvarilla hasta hacer contacto físico. Se deposita un punto de Pt en el punto de contacto para sujetar la microvarilla con la punta. Ya soldados, se hace una erosión en el extremo opuesto de la microvarilla para desprenderla del sustrato de silicio, se aleja la microvarilla del sustrato levantándola lo suficiente para que al momento de desplazar la microvarilla desde la oblea que contiene las microvarillas de ZnO hasta el microcontacto, no golpee con nada, y así colocarla sobre el microcontacto como se muestra en la Figura 37.

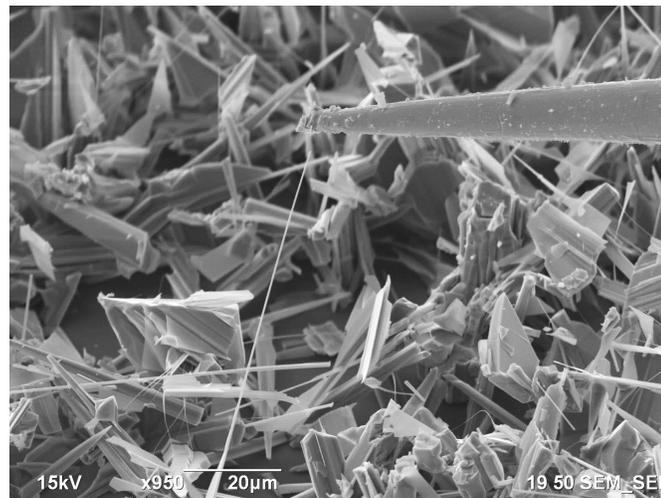


Figura 36. Colocación del manipulador cerca de una microvarilla para su futura manipulación

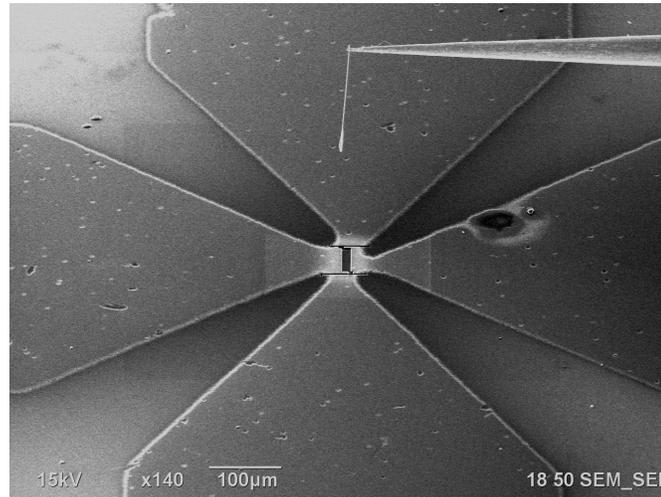


Figura 37. Microvarilla colocada cerca del centro de los microcontactos

Ya que la microvarilla se encuentra a una distancia considerable del centro de los contactos de aluminio, se coloca en forma horizontal y se continúa acercando con cuidado hasta hacer contacto con los electrodos de Al como se observa en la Figura 38.

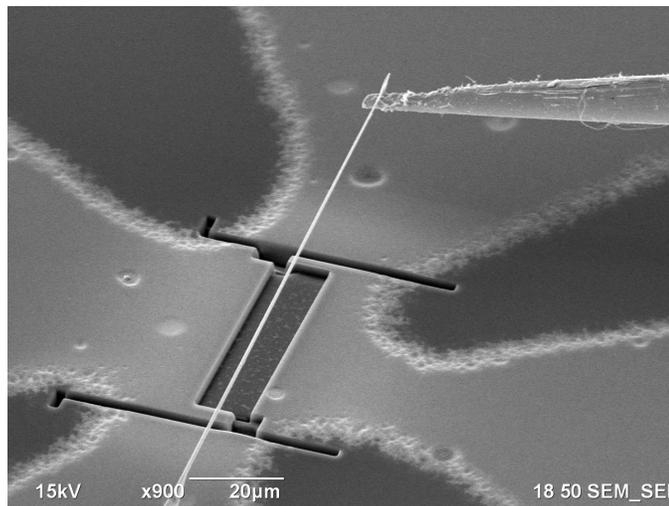


Figura 38. Imagen de la microvarilla de ZnO colocada en el centro de los electrodos de aluminio

6.2.1 Soldadura de la microvarilla de ZnO a los electrodos de aluminio

Para realizar la manipulación y conexión de la microvarilla a los cuatro contactos metálicos de aluminio, fue necesario depositar cuatro puntos de soldadura de Pt como se puede observar en la Figura 39. De este modo queda la microvarilla de ZnO conectada a los cuatro electrodos que contiene el microcontacto eléctrico formando la interconexión que permite la caracterización eléctrica de inductancia, conductancia, impedancia y resistencia.

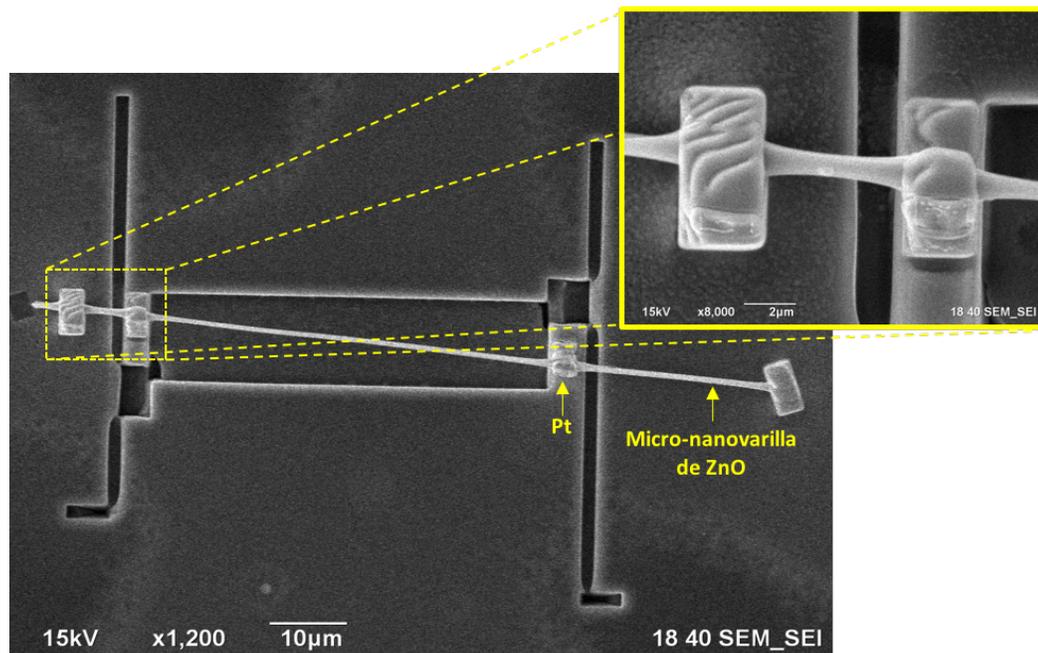


Figura 39. Microvarilla soldada en los cuatro electrodos y una ampliación en la zona donde se depositaron dos puntos de Pt.

6.3 Caracterización eléctrica

Para realizar las mediciones eléctricas, se fabricaron 3 dispositivos etiquetados como D1, D2 y D3. Cada dispositivo está conformado por 4 electrodos (juntos forman el microcontacto) y una microvarilla (elemento sensor). En la Tabla 4, se especifican las medidas de las microvarillas utilizadas.

Tabla 4. Medidas de las microvarillas de ZnO que conforman a los dispositivos

Dispositivo	Microvarillas		
	Microvarilla	Longitud (μm)	Diámetro(nm)
D1	v1	55	691
D2	v2	55	747
D3	v3	55	820

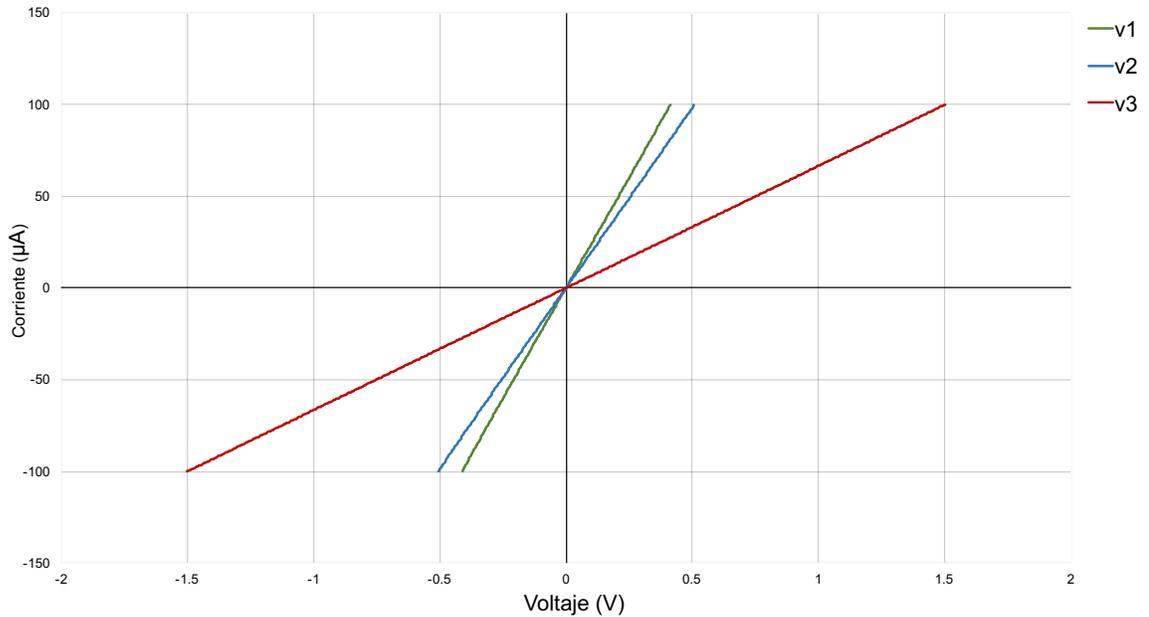
6.3.1 Curva corriente-voltaje (curva IV)

La caracterización de la resistencia eléctrica de las microvarillas, se realizó mediante el trazo de la curva I-V utilizando el método de las 4 puntas, haciendo un barrido de $-100 \mu\text{A}$ a $100 \mu\text{A}$. Dentro de los intervalos de corriente que se manejaron, las tres microvarillas mostraron una resistencia lineal, lo que indica un comportamiento óhmico. Además, el valor de las resistencias medidas es diferente, variando a distintos diámetros, por lo tanto, hay una dependencia entre el diámetro y la resistencia.

En la gráfica 1, se muestran las respuestas de la curva I-V de los 3 dispositivos, haciendo la medición entre el contacto B y C. Como la resistencia de cada microvarilla presenta un comportamiento óhmico, se puede utilizar la ley de ohm para calcular el valor de la resistencia. La ley de ohm es:

$$I = \frac{1}{R} V, \quad (28)$$

donde I es la corriente, V es el voltaje y R es la resistencia.



Gráfica 1. Curvas I-V obtenidas de los 3 dispositivos utilizando el método de las 4 puntas haciendo un barrido de corriente de $-100 \mu\text{A}$ a $100 \mu\text{A}$

Como se puede ver en la misma gráfica, la respuesta de la resistencia eléctrica de las 3 microvarillas es una recta que pasa por el origen. La ecuación que describe a una recta que pasa por el origen es:

$$y = mx, \quad (29)$$

donde en la gráfica 1, para la ecuación 29, y representa el eje de corriente, x representa el eje de voltaje y m la pendiente de la recta. Si igualamos las ecuaciones 28 y 29 tenemos que $\frac{1}{m} = R$, por lo que el inverso del valor de la pendiente de cada recta, corresponde al valor de la resistencia de cada microvarilla.

En la Tabla 5 se muestran los valores de resistencia eléctrica de las microvarillas de ZnO que se obtuvieron de la curva I-V. Debido a que las microvarillas son representadas con forma cilíndrica, su resistencia eléctrica puede ser estimada mediante la ecuación 30.

$$R = \rho \frac{4l}{\pi D^2} \quad (30)$$

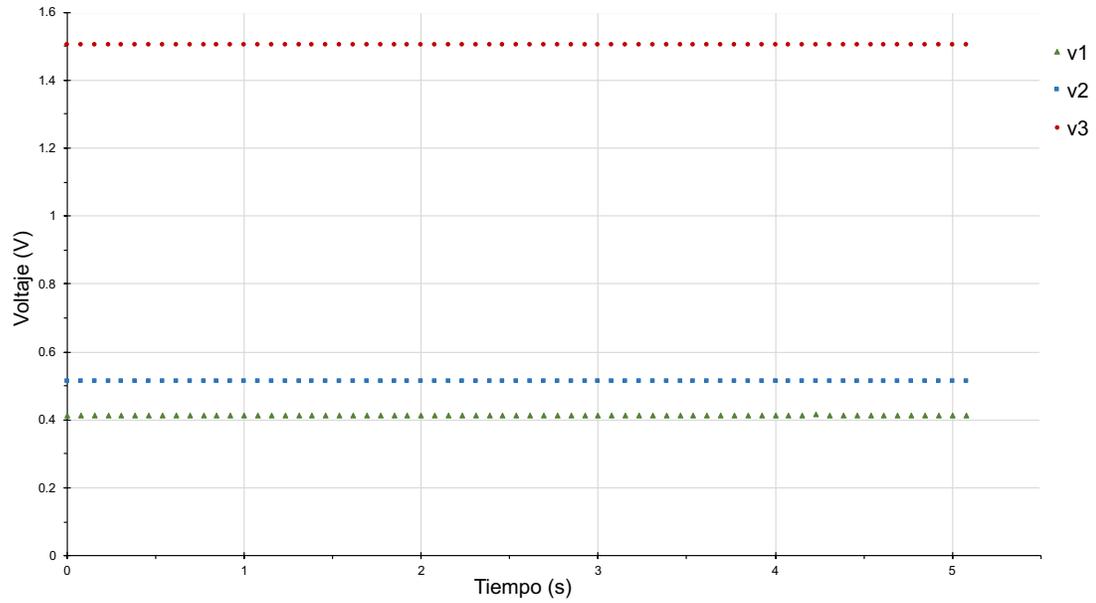
Donde R es la resistencia eléctrica, ρ es la resistividad eléctrica, D es el diámetro de la microvarilla y l es la longitud de la microvarilla.

Tabla 5. Parámetros eléctricos obtenidos por el método de las 4 puntas

Microvarilla	Longitud (μm)	Diámetro (nm)	Resistencia (Ω)	Resistividad ρ (Ωm)	Conductividad σ (S/m)
v1	55	691	4.162×10^3	28.378×10^{-6}	35.238×10^3
v2	55	747	5.115×10^3	40.758×10^{-6}	24.535×10^3
v3	55	820	15.050×10^3	144.507×10^{-6}	6.920×10^3

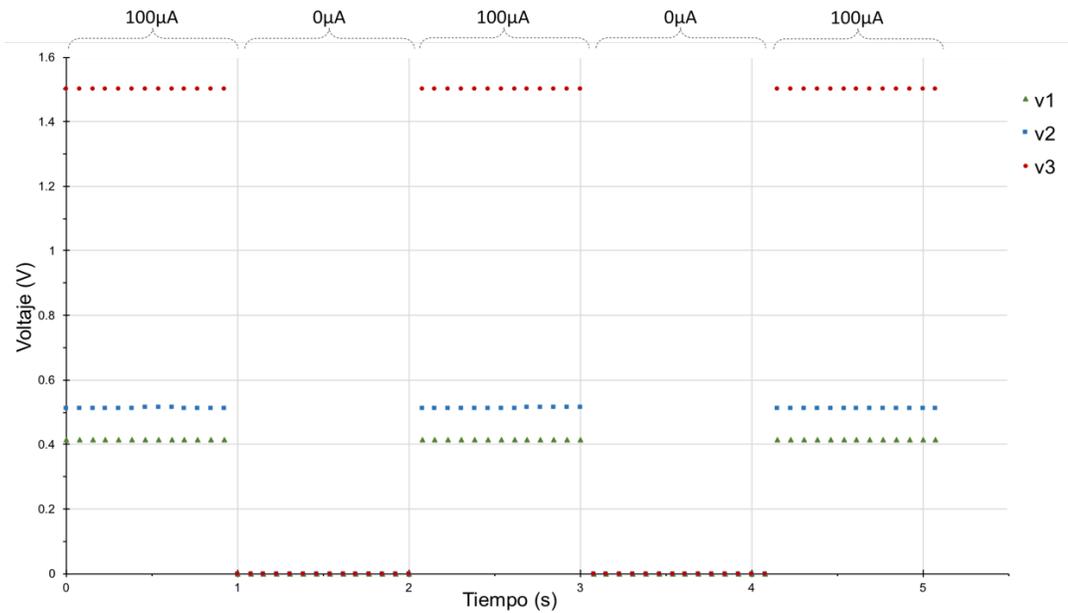
Debido a las dimensiones de las microvarillas utilizadas, se espera que los fenómenos superficiales tengan un efecto en la resistencia eléctrica. Considerando que las mediciones se llevaron a cabo en condiciones ambientales, las microvarillas tienen la superficie oxidada, provocando un incremento en la resistencia como consecuencia de la variación de la densidad electrónica. Pero debido a que las mediciones se realizaron en el mismo ambiente (misma densidad de gas) y a la misma temperatura, se espera que el grosor de la capa de agotamiento (longitud de Debye) sea similar para las 3 microvarillas. Entonces, si observamos la ecuación 31, la resistencia eléctrica de las microvarillas debería tener un valor mayor conforme su diámetro disminuye, sin embargo, el resultado muestra lo contrario. Esto se debe, a que a pesar de que las 3 microvarillas se crecieron en el mismo sustrato y bajo las mismas condiciones, al parecer todas tienen un valor de resistencia intrínseca (resistividad) distinto.

Conociendo el valor de la resistencia del elemento sensor de cada dispositivo, se verificó que este valor de resistencia fuera el mismo al aplicar una corriente constante durante cierto tiempo. Se utilizaron $100 \mu\text{A}$ de corriente para alimentar los dispositivos expuestos al ambiente. Como se puede ver en la gráfica 2, para los 3 casos la resistencia se mantuvo estable.

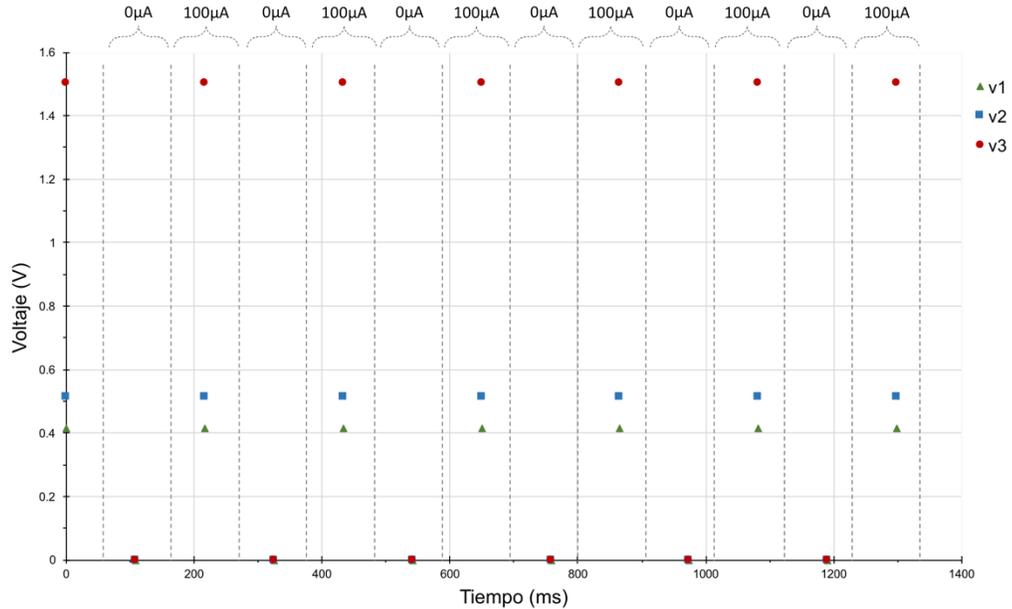


Gráfica 2. Medición de voltaje aplicando 100 µA de corriente

Se capturaron nuevamente los valores de resistencia, pero esta vez, aplicando los 100 µA de corriente en intervalos de tiempo de 1 s, como se muestra en la gráfica 3 y de 100 ms en la gráfica 4.



Gráfica 3. Medición de voltaje aplicando 100 µA de corriente en intervalos de 2 segundos



Gráfica 4. Medición de voltaje aplicando 100 µA de corriente en intervalos de 200 ms

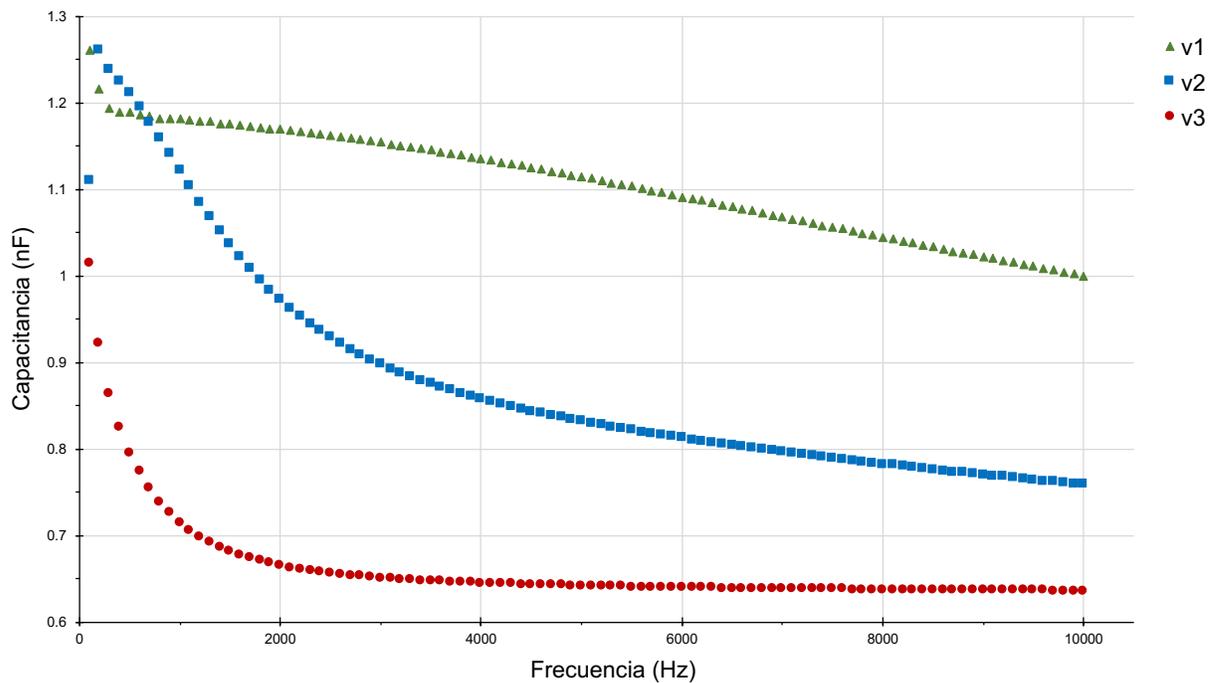
Al utilizar una señal pulsante como en la gráfica 2 y 3, los valores de resistencia no se vieron afectados, manteniéndose estables una vez más, al igual que el consumo de potencia. Por lo tanto, alimentar el dispositivo de forma intermitente a muy bajas frecuencias, no provoca ninguna alteración a la resistencia ni a la potencia, pero permite un ahorro en el consumo de energía eléctrica.

Como se mencionó, a bajas frecuencias aparentemente no hay ningún efecto que altere al valor de la resistencia, pero el hecho de alimentar al elemento sensor de forma intermitente, aunque sea a bajas frecuencias, puede ocasionar la aparición de otros fenómenos como lo es la impedancia, por lo tanto, es importante realizar las mediciones de inductancia y capacitancia para comprobar si estas variables se presentan.

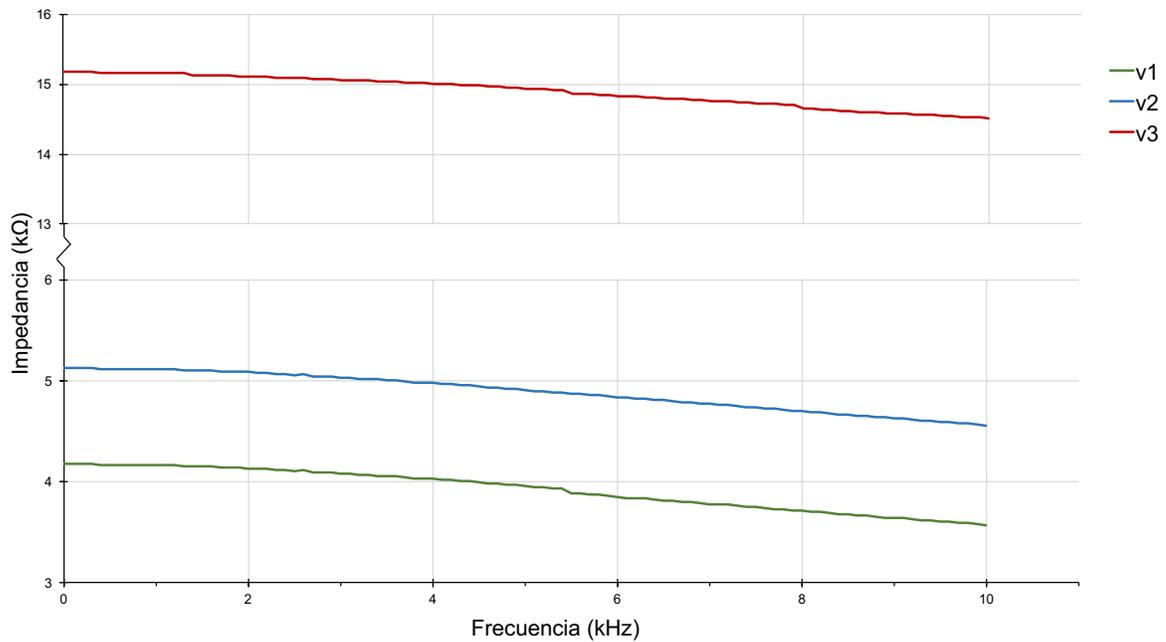
6.3.2 Capacitancia, inductancia e impedancia

Para verificar si el elemento sensor tiene o no inductancia y capacitancia, es necesario hacer uso de una señal que varíe con el tiempo. Como ya se vio en el trazo de la curva I-V, el dispositivo tiene un comportamiento óhmico, por lo tanto, puede ser alimentado con corrientes positivas o negativas, lo que nos permite utilizar corriente alterna.

Se alimentaron los tres dispositivos (D1, D2 y D3) con una señal de voltaje alterna y un barrido en frecuencia de 100 Hz a 10 kHz. Las pruebas se realizaron entre las terminales B y C. Los tres elementos sensores mostraron valores de capacitancia y de inductancia, valores que variaban dependiendo de la frecuencia a la que eran sometidas. En la gráfica 5 se muestra el comportamiento de la capacitancia y en la gráfica 6 de la impedancia.



Gráfica 5. Capacitancia medida en las microvarillas



Gráfica 6. Impedancia medida en las microvarillas

En la Tabla 6 se muestran los valores de capacitancia, inductancia e impedancia de los 3 dispositivos.

Tabla 6. Parámetros eléctricos de las mediciones de conductancia, inductancia e impedancia

Microvarilla	Longitud (μm)	Diámetro (nm)	Frecuencia (Hz)	Capacitancia (nf)	Inductancia (nH)	Impedancia (k Ω)
v1	55	691	100	719.95	2.242	4.182
			10000	11.4	3.336	3.573
v2	55	747	100	1.111	2.125	5.132
			10000	0.758	3.333	4.561
v3	55	820	100	1.087	2.022	15.182
			10000	0.642	3.161	14.515

Conociendo los parámetros eléctricos de resistencia, capacitancia, inductancia e impedancia, se puede saber cuál es el comportamiento de las microvarillas y hacer un circuito equivalente que represente dicho comportamiento, como se muestra en la Figura 40, que permita hacer un análisis de circuito y poder así adaptarle los componentes o circuitería necesaria para poder en un futuro hacer un procesamiento de

señales, si es que la respuesta eléctrica de la microvarilla al utilizarla como elemento sensor de gas lo requiere, ya sea por ser una señal débil o con ruido.



Figura 40. Circuito equivalente del elemento sensor

Todas las características eléctricas obtenidas de las mediciones, se pueden ver resumidas en las Tablas 7, 8 y 9.

Tabla 7. Características eléctricas del elemento sensor v1

(Microvarilla v1, Temperatura 25°)

Parámetro	Condiciones de prueba		Típico	Unidad
	Alimentación	Frecuencia		
Resistencia	-100 μ A a 100 μ A	-	4.162	k Ω
Capacitancia	300mV	100 Hz	719.95	nf
		10 kHz	11.4	
Inductancia	300mV	100 Hz	2.242	nH
		10 kHz	3.336	
Impedancia	300mV	100 Hz	4.182	k Ω
		10 kHz	3.573	
Potencia de consumo eléctrico	100 μ A	-	41.62	μ W

Tabla 8. Características eléctricas del elemento sensor v2

(Microvarilla v2, Temperatura 25°)

Parámetro	Condiciones de prueba		Típico	Unidad
	Alimentación	Frecuencia		
Resistencia	-100 μ A a 100 μ A	-	5.115	k Ω
Capacitancia	300mV	100 Hz	1.111	nf
		10 kHz	0.758	
Inductancia	300mV	100 Hz	2.125	nH
		10 kHz	3.333	
Impedancia	300mV	100 Hz	5.132	k Ω
		10 kHz	4.561	
Potencia de consumo eléctrico	100 μ A	-	51.15	μ W

Tabla 9. Características eléctricas del elemento sensor v3

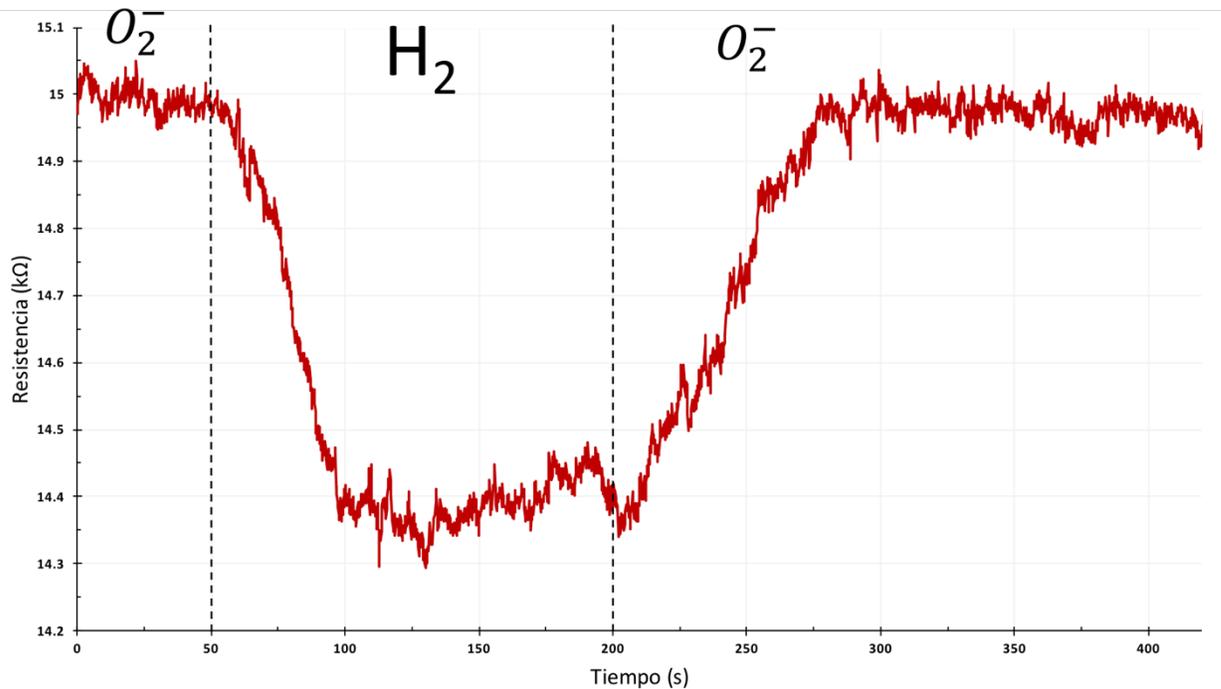
(Microvarilla v3, Temperatura 25°)

Parámetro	Condiciones de prueba		Típico	Unidad
	Alimentación	Frecuencia		
Resistencia	-100 μ A a 100 μ A	-	15.050	k Ω
Capacitancia	300mV	100 Hz	1.087	nf
		10 kHz	0.642	
Inductancia	300mV	100 Hz	2.022	nH
		10 kHz	3.161	
Impedancia	300mV	100 Hz	15.182	k Ω
		10 kHz	14.515	
Potencia de consumo eléctrico	100 μ A	-	150.5	μ W

6.4 Respuesta del sensor de gas

Al tener valores distintos en las variables eléctricas debido a las variaciones en el diámetro de las microvarillas, se tienen condiciones eléctricas iniciales diferentes al momento de detectar algún gas (en este caso, hidrógeno) en el aire. Pero tener condiciones iniciales distintas no afecta a la medición, debido a que la detección del gas se realiza midiendo un porcentaje de cambio en el valor de la resistencia (resistencia expuesta al gas respecto a su resistencia inicial). Por lo que se puede ver como 0 el valor inicial de la resistencia de cualquier microvarilla (antes de exponerse a hidrógeno) y como 1 al valor de la resistencia ya expuesta al gas.

En la gráfica 7 se muestra la respuesta obtenida por el sensor v3 sometido a una concentración de H_2 de 200 ppm a temperatura ambiente. Al inicio de la medición, la microvarilla está expuesta a oxígeno, lo que provoca la formación de una capa de agotamiento en la superficie, dando como resultado una resistencia inicial de 15 k Ω . En la siguiente etapa, se introduce hidrógeno en la cámara de gas a una concentración de 200 ppm. Cuando el hidrógeno entra en contacto con los oxígenos que se encontraban adsorbidos en la superficie de la microvarilla, el hidrógeno reacciona con los iones de oxígeno, produciendo vapor de agua y liberando a los electrones que mantenían al oxígeno anclado a la superficie, devolviéndolos a la capa de conducción. Esto provoca un incremento de los portadores de carga en la microvarilla, lo que se traduce en una disminución de la resistencia de 15 k Ω a 14.35 k Ω , equivalente a una variación en la resistencia de 4.66 %, en un tiempo de 55 s. Por último, se retira el hidrógeno de la cámara, dejando la microvarilla expuesta nuevamente a aire, formando una vez más una capa de agotamiento, lo que provoca que la resistencia de la microvarilla aumente hasta llegar al valor inicial en un tiempo de 75 s. El consumo de potencia eléctrica máximo del elemento sensor fue de 150.5 μ W.



Como se puede observar en la Gráfica 7, la variación de la resistencia en el elemento sensor es medible, sin embargo, durante toda la medición se presentaron pequeñas variaciones de resistencia que pueden ser descartadas por que se interpretan como ruido.

Conociendo los parámetros eléctricos de la microvarilla y la señal de respuesta del elemento sensor, es posible hacerle adaptaciones al circuito equivalente, como se muestra en la Figura 41, agregando una etapa de filtrado que elimine todas esas pequeñas variaciones de resistencia, dando como resultado una señal más limpia y fácil de interpretar, como se muestra en la gráfica 8, y sin afectar la respuesta del elemento sensor.

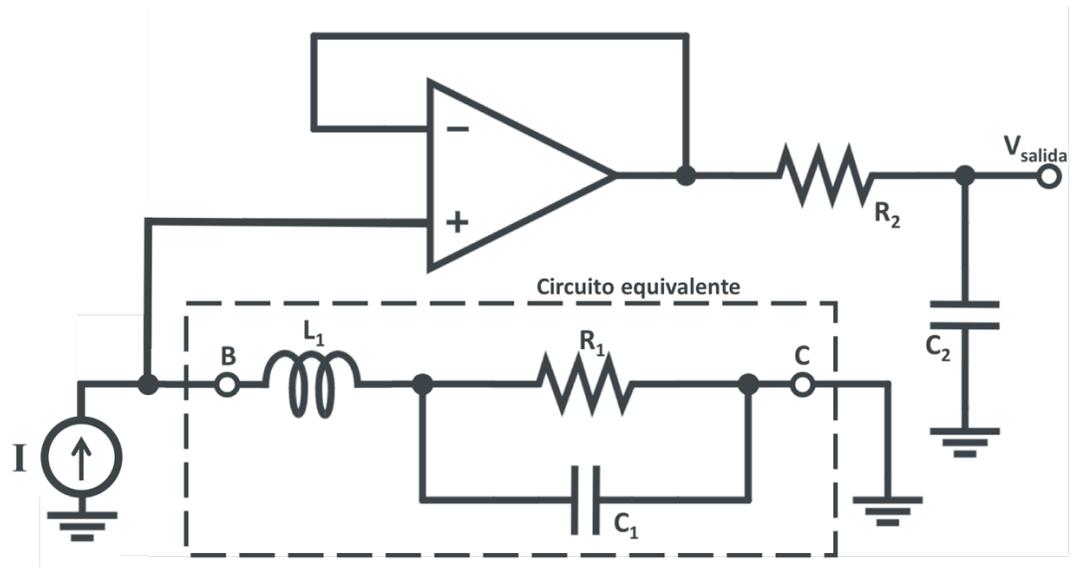
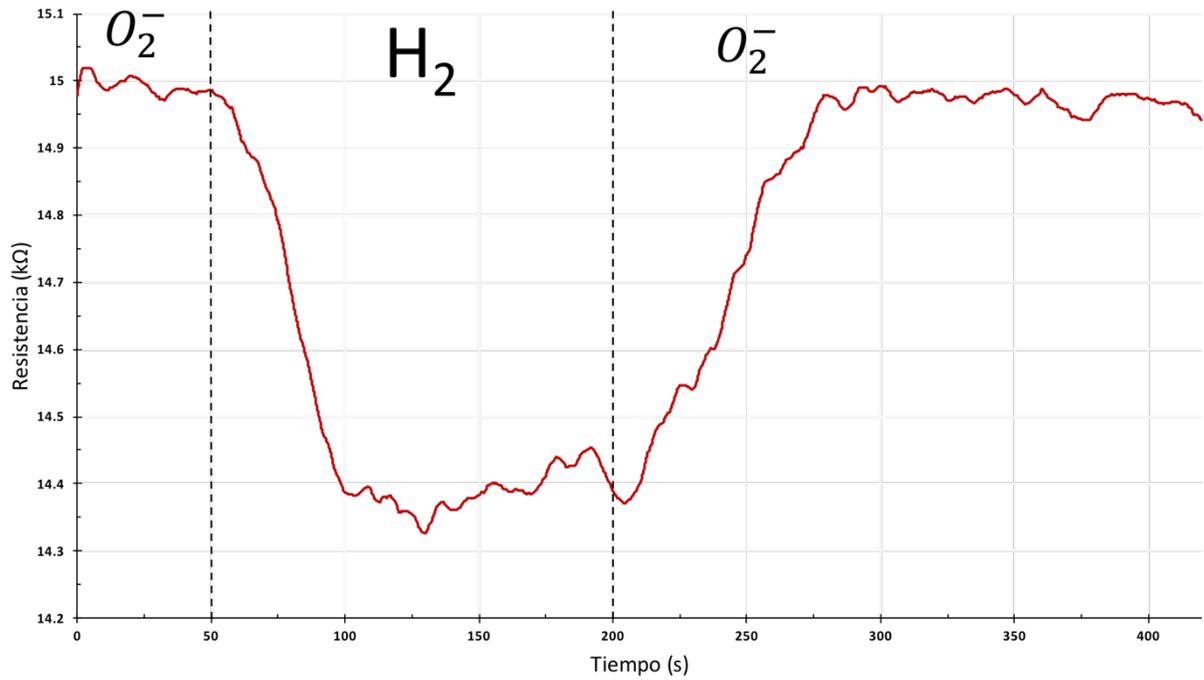


Figura 41. Circuito equivalente del elemento sensor con una etapa de filtrado en la salida



Gráfica 8. Señal filtrada de la respuesta del sensor

Capítulo 7. Conclusiones

Se fabricaron sensores de gas conductométricos haciendo uso de la técnica de fotolitografía y un microscopio de doble haz SEM-FIB equipado con herramientas de nanofabricación, utilizando como elemento sensor, una microvarilla de ZnO.

Las curvas I-V mostraron que las microvarillas de ZnO utilizadas tienen un comportamiento óhmico, donde la resistencia intrínseca de cada microvarilla es distinta, lo que indica que la resistencia de las microvarillas expuestas al aire no solo son afectadas por las variaciones del diámetro y por la concentración de electrones en su superficie, sino también por su resistividad.

En corriente alterna los dispositivos mostraron valores de impedancia, lo que indica que al utilizar una señal que varíe con el tiempo, se presentarán valores de inductancia y capacitancia que tiene que ser tomados en cuenta al momento de fabricar el circuito equivalente que represente el comportamiento del elemento sensor.

Es posible monitorear el valor de la resistencia alimentando los dispositivos de manera intermitente. Esto permite utilizar como fuente de alimentación una señal que varíe con el tiempo (como una señal pulsante), lo que disminuye el consumo de corriente necesaria para el funcionamiento del dispositivo.

Los dispositivos fabricados son capaces de detectar concentraciones de hasta 200 ppm de hidrógeno, utilizando una corriente de 100 μA para alimentar al elemento sensor y teniendo un consumo máximo de 150.5 μW de potencia, por lo tanto, se puede decir que los dispositivos son de bajo consumo de potencia eléctrica.

Literatura citada

- Capone, S., Forleo, A., Francioso, L., Rella, R., Siciliano, P., Spadavecchia, J., ... Taurino, A. M. (2003). Solid state gas sensors: State of the art and future activities. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(5), 1335–1348. <http://doi.org/10.1002/chin.200429283>
- Cardoza-Contreras, M. N., Romo-Herrera, J. M., Ríos, L. A., García-Gutiérrez, R., Zepeda, T. A., & Contreras, O. E. (2015). Single ZnO Nanowire-Based gas sensors to detect low concentrations of hydrogen. *Sensors (Switzerland)*, 15(12), 30539–30544. <http://doi.org/10.3390/s151229816>
- Choi, K. J., & Jang, H. W. (2010). One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: Review and issues. *Sensors*, 10(4), 4083–4099. <http://doi.org/10.3390/s100404083>
- Choopun, S., Hongsith, N., & Wongrat, E. (2009). Metal-oxide nanowires for gas sensors. *Nanowires - Recent Advances, (Cvd)*, 3–24. <http://doi.org/10.5772/54385>
- Filipič, G., & Cvelbar, U. (2012). Copper oxide nanowires: a review of growth. *Nanotechnology*, 23(19), 194001. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/23/19/194001>
- García-Gutiérrez, R., Barboza-Flores, M., Berman-Mendoza, D., Rangel-Segura, R., & Contreras-López, O. E. (2012). Luminescence and structure of ZnO grown by physical vapor deposition. *Advances in Materials Science and Engineering, 2012*.
- Henrie, J., Kellis, S., Schultz, S. M., & Hawkins, A. (2004). Electronic color charts for dielectric films on silicon. *Optics express*, 12(7), 1464-1469.
- Hongsith, N., Wongrat, E., Kerdcharoen, T., & Choopun, S. (2010). Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144(1), 67-72.
- Horrillo Guerres, M.C. (1992). Estudio y realizacion de sensores para co basados en la modulacion de la conductividad electrica del semiconductor SnO2. Tesis de Doctorado: Universidad Complutense Madrid. Recuperado de: [:http://eprints.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0008401.pdf](http://eprints.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0008401.pdf)
- Kolmakov, A., & Moskovits, M. (2004). CHEMICAL SENSING AND CATALYSIS BY ONE-DIMENSIONAL METAL-OXIDE. *Annual Review of Materials Research* 34(3) 151-180 <http://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.112141>
- Korotcenkov, G. (2007). Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?. *Materials Science and Engineering: B*, 139(1), 1-23.
- Korotcenkov, G., & Cho, B. K. (2012). The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 58(4), 167–208. <http://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.07.001>
- Mattox, D. M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew.
- Pliskin, W. A., & Conrad, E. E. (1964). Nondestructive determination of thickness and refractive index of transparent films. *IBM Journal of Research and Development*, 8(1), 43-51.

Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., & Nagatani, M. (1962). A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34(11), 1502-1503.

Tektronix (2017) 2450 User Manual Recuperado de: <http://www.tek.com/keithley-source-measure-units/smu-2450-60-graphical-sourcemeeter-manual/2450-user-manual>

Todd, K. (2011). Canary in the old growth. *High Country News*. 1-4

Yamazoe, N., & Shimano, K. (2009). New perspectives of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 100-107.