

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



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Evaluación de las propiedades eléctricas de
recubrimientos ultradelgados de ZnO en función de
distintos tratamientos térmicos**

Tesis

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

Presenta:

Ivonne Julieta Silva Contreras

Ensenada, Baja California, México

2021

Tesis defendida por

Ivonne Julieta Silva Contreras

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Oscar Edel Contreras López
Director de tesis

Dr. Dainet Berman Mendoza

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Dr. Santiago Camacho López



Dr. José Manuel Romo Herrera
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Ivonne Julieta Silva Contreras © 2021

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis

Resumen de la tesis que presenta Ivonne Julieta Silva Contreras como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Evaluación de las propiedades eléctricas de recubrimientos ultradelgados de ZnO en función de distintos tratamientos térmicos

Resumen aprobado por:

Dr. Oscar Edel Contreras López
Director de tesis

En los últimos años ha habido un gran interés en el ZnO, a causa de sus perspectivas en aplicaciones electrónicas, principalmente para su aplicación en dispositivos electrónicos con circuitos integrados más rápidos y pequeños. Esto ha ocasionado que los métodos de fabricación convencionales vayan alcanzando su límite, por lo que se buscan métodos innovadores para obtener ZnO con un alto control de espesor y alta calidad para cubrir la demanda actual. Debido a ello, se propuso la evaluación eléctrica de recubrimientos ultradelgados de ZnO, crecidos por el método depósito por capa atómica, sobre superficies dieléctricas sometidos a tratamientos térmicos a distintas temperaturas en atmósfera de aire para promover su cristalinidad. Las mediciones eléctricas de los recubrimientos se realizaron primero por dos puntas a temperatura ambiente, observándose un comportamiento óhmico en todas las películas y una tendencia progresiva en el valor de resistencia eléctrica con la temperatura de recocido. Por otro lado, las mediciones de resistividad y número de portadores de carga se realizaron por el método de Van der Pauw con efecto Hall y por la espectroscopía de impedancia, donde se observó una disminución de la conductividad del ZnO en función de la temperatura del recocido a causa de la disminución del número de portadores por m^3 , y de la movilidad de electrones. Por su parte, se efectuaron caracterizaciones de estructura cristalina por medio de difracción de rayos-X, donde se determinó que la estructura cristalina de todos los recubrimientos es hexagonal tipo wurtzita. Además, cálculos de tamaño de grano muestran un aumento de su tamaño cuando se les somete a los recocidos y a su vez se ve reflejado en el aumento de la rugosidad de las películas, las cuales fueron medidas a partir de micrografías obtenidas por microscopía de fuerza atómica. Finalmente, se sugiere que los recubrimientos de ZnO bajo estas condiciones de síntesis sean aplicados para la fabricación de sensores de hidrógeno.

Palabras clave: ZnO películas delgadas, tratamientos térmicos, ALD, propiedades eléctricas

Abstract of the thesis presented by Ivonne Julieta Silva Contreras as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanosciences.

Evaluation of the electrical properties of ultrathin ZnO coatings as a function of different heat treatments

Abstract approved by:

Dr. Oscar Edel Contreras López
Thesis Director

There has been significant interest in ZnO in recent years because of its prospects in electronic applications, mainly for its application in electronic devices with faster and smaller integrated circuits. This has caused conventional manufacturing methods to reach their limit, so innovative methods are being sought to obtain ZnO with high thickness control and high quality to meet current demand. Due to this, the electrical evaluation of ultrathin ZnO coatings, grown by the atomic layer deposition method, on dielectric surfaces subjected to heat treatments at different temperatures in an air atmosphere to promote their crystallinity was proposed. The electrical measurements of the coatings were carried out first by two points at room temperature, observing an ohmic behaviour in all the films and a progressive trend in the electrical resistance value with the annealing temperature. On the other hand, the resistivity measurements and the number of charge carriers were carried out by the Van der Pauw method with Hall effect and impedance spectroscopy, where a decrease in the conductivity of ZnO was observed as a function of the annealing temperature, caused by the decrease in the number of carriers per m^3 , and the mobility of electrons. Meanwhile, characterizations of the crystalline structure were carried out using X-ray diffraction, where it was determined that the crystalline structure of all the coatings is hexagonal wurtzite type. In addition, grain size calculations show an increase in size when subjected to annealing and are reflected in the increase in the roughness of the films, which were measured from micrographs obtained by atomic force microscopy. Finally, it is suggested that ZnO coatings under these synthesis conditions be applied to manufacture hydrogen sensors.

Keywords: ZnO thin films, heat treatments, electrical properties

Dedicatoria

A Francisco y Victoria.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por aceptarme y permitir continuar con mi formación académica.

A mis padres. Si no hubiera sido por su trampolín financiero inicial, no habría podido cursar el posgrado. A ellos y al resto de mi familia por sus ánimos y apoyo para concluir este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme la beca de estudios para poder solventarme durante estos dos años. También al proyecto CONACYT-FORDECYT No. 272894 *Capacitación, desarrollo e innovación tecnológica en nanomateriales y fabricación de micro y nanodispositivos (Nanofab®)* al cual estuvo vinculado este trabajo de investigación para la fabricación de sensores de gases, así como por el apoyo de beca para concluir esta tesis.

Al Doctor Oscar Contreras por aceptarme como su tesista y proponerme este tema de tesis que me entusiasmó hasta el final. Además, por su disposición a responder mis inquietudes, guiarme y apoyarme para la realización de este trabajo.

A mi comité de tesis, los Doctores Santiago Camacho, Gustavo Hirata y Dainet Berman, por sus recomendaciones y observaciones para mejorar la comprensión y el análisis de los resultados.

A los Doctores Hugo Borbón y Javier López, por su orientación en los depósitos por ALD. A mis compañeros de laboratorio por brindarme su experiencia en las mediciones eléctricas: Jorge Luis Vázquez y Oscar Romo. Al Doctor Wencel De La Cruz por instruirme y permitirme el acceso al equipo de Van der Pauw.

Al Doctor Eduardo Murillo por su apoyo en la obtención de las micrografías de AFM para las mediciones de rugosidad y por recomendarme como usuaria capacitada del

AFM. A los Doctores Noé Díaz y Rosario Isidro Yocupicio por ofrecernos el acceso a su equipo de difracción de rayos-X.

A la Psicóloga Laura Rosales por su apoyo administrativo a lo largo de todo el posgrado, y también al personal de CICESE para concluir con el trámite de titulación.

Agradezco profundamente a mis compañeros de maestría que se convirtieron en mis grandes amigos: Ivonne Pintor, Jesús Geraldo, Laura Escalante y Celsa Sánchez, porque en estos tiempos de pandemia, entre tanta incertidumbre e inseguridad, valoré que aligeraron la carga y que de manera recíproca nos apoyamos para completar estos proyectos. A Perla Xóchitl por prestarme su pericia en redacción, me rescató.

Especialmente, agradezco a Luis López. La casualidad, que se convirtió en una bendición, nos puso como compañeros en casi todos nuestros cursos del posgrado, y continuó como mi excelente compañero al hacerme recomendaciones sobre la presentación y la discusión de los resultados de este trabajo.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	x
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Motivación	2
1.2. Antecedentes	4
1.3. Hipótesis	9
1.4. Objetivos	9
1.4.1. Objetivo general	9
1.4.2. Objetivos específicos	9
Capítulo 2. Metodología	
2.1. Fabricación de muestras	10
2.2. Mediciones eléctricas	12
2.3. Caracterizaciones	18
2.3.1. Estructura cristalina	18
2.3.2. Morfología y medición de rugosidad	21
Capítulo 3. Resultados y Discusión	
3.1. Fabricación de muestras	24
3.2. Mediciones eléctricas	26
3.3. Caracterizaciones	32
3.3.1. Estructura cristalina	32
3.3.2. Morfología y medición de rugosidad	35
3.4. Discusión	37
Capítulo 4. Conclusiones	
Literatura citada	42

Lista de figuras

Figura	Página
1. Estructura cristalina hexagonal del ZnO	2
2. Evaluación prospectiva de la demanda mundial de hidrógeno, según el mercado.	3
3. Diagrama de niveles de energía para un metal, un semiconductor y un aislante	5
4. Diagrama de niveles de energía extra para semiconductores tipo n y tipo p	6
5. Direcciones preferenciales de crecimiento de wurtzita de ZnO y posibles estructuras.	7
6. Esquema del cambio de resistencia del ZnO durante la detección de H ₂ . . .	8
7. Esquema del proceso ALD	10
8. Ilustración del crecimiento de una película en el cual el espesor es controlado a nivel subnanométrico.	11
9. Mediciones de resistividad por Van der Pauw	13
10. Ilustración de película semiconductor donde se aprecia el efecto Hall. . . .	14
11. Gráfica típica pérdidas dieléctricas	17
12. Ejemplo de planos que intersectan a puntos en una celda cúbica con sus respectivos índices de Miller.	18
13. Base del prisma hexagonal que incluye con el tercer vector para la notación de cuatro índices.	19
14. Difracción de rayos-X por la superficie de un cristal.	20
15. Reflexión por una red tridimensional.	21
16. Ilustración de la interacción de la punta del cantilever con la superficie de la muestra.	23
17. Curva fuerza - distancia.	23
18. Tasa de crecimiento del ZnO a una dosis de 50 ms.	24
19. Fotografías que ilustran la metodología experimental.	26
20. Curvas I-V de las películas ultradelgadas a las diferentes temperaturas. . .	27
21. Comparación de las resistencias de las películas de ZnO con diferentes espesores en función de la temperatura de recocido.	28
22. Fotografías de los equipos para mediciones eléctricas.	29
23. Curvas de las pérdidas tangenciales de las películas ultradelgadas sometidas a diferentes temperaturas de recocido.	30
24. Resultados de las mediciones eléctricas de los recubrimientos de ZnO . . .	31

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
25. Evolución de los patrones de difracción de los recubrimientos ultradelgados como función de la temperatura de recocido. La temperatura 200 °C indica la temperatura en la cual se hizo el depósito.	33
26. Tamaños de grano promedio entre los diferentes espesores de ZnO en función de la temperatura.	35
27. Rugosidad promedio entre los diferentes espesores de ZnO en función de la temperatura.	36
28. Micrografías en 3D obtenidas por AFM para las recubrimientos de ZnO de todas las películas de 50 nm de espesor.	37

Lista de tablas

Tabla	Página
1.	Ciclos ALD asignados para obtener los espesores deseados y la medición de espesores por medio de UV-vis. 25
2.	Coefficientes de Hall para los recubrimientos ultradelgados sin recocido. 28
3.	Posiciones de los picos en los difractogramas y sus respectivos índices 32
4.	Parámetros de red del sistema hexagonal de las películas, Zincita . . 32
5.	Tamaño de cristal en función de las temperaturas de recocido de las películas con diferentes espesores 34
6.	Tamaño de cristal en función de las temperaturas de recocido de las películas con diferentes espesores 34
7.	Rugosidad cuadrática media en función de la temperatura de los distintos espesores de ZnO 36

Capítulo 1. Introducción

El ZnO no es un material nuevo en el campo de los semiconductores, sus estudios se remontan hasta Bunn (1935) con los primeros estudios de su estructura cristalina. Por otra parte, el crecimiento del ZnO por depósito químico por vapor (CVD) se realizó por primera vez por Galli and Coker (1970).

En los últimos años ha habido un gran interés en el ZnO, a causa de sus perspectivas en aplicaciones electrónicas, esto debido a algunas de sus propiedades que incluyen su amplio ancho de banda prohibida (3.37 eV) y su alta energía de unión del excitón (60 meV) ambas a 300 K. A su vez, tiene otras propiedades adicionales que lo hacen preferible sobre otros materiales de banda ancha: su fácil síntesis, su estabilidad química/térmica y su facilidad de grabado en químico, que brinda una oportunidad para la fabricación de dispositivos de pequeño tamaño con ZnO (Huang et al. (2018)).

El ZnO al ser un semiconductor del grupo II-VI, típicamente forma estructuras cristalinas tipo wurtzita hexagonal o blenda cúbica de zinc donde cada anión está rodeado por cuatro cationes, cuyos enlaces residen en el límite entre covalentes e iónicos. Otra tercer estructura puede formarse, conocida como sal de roca tipo NaCl, sin embargo, solo puede obtenerse a presiones relativamente altas. La estructura tipo blenda cúbica de zinc solamente puede estabilizarse sobre sustratos cúbicos, por lo que la estructura tipo wurtzita hexagonal es la estructura cristalina más estable y común en condiciones ambientales y es la más adecuada para aplicaciones en dispositivos electrónicos. La Figura 1 muestra el modelo del arreglo cristalino tipo hexagonal del ZnO, visualizado en diferentes perspectivas. La celda hexagonal del ZnO presenta una base con parámetros de red $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.20 \text{ \AA}$ (Ozgun et al. (2005)).

Recientemente, se ha buscado crecer ZnO con un alto control de espesor y uniformidad, principalmente para su aplicación en dispositivos electrónicos con circuitos integrados más rápidos y pequeños (miniaturización) ha llevado al límite a los métodos de fabricación convencionales, lo cual ha motivado a diversas investigaciones sobre productos innovadores (Romo-Herrera et al. (2015)).

Es por ello que el presente trabajo se enfocará en la síntesis de películas ultradelgadas de ZnO y la relación entre un método de síntesis y su estructura cristalina con su conductividad eléctrica.

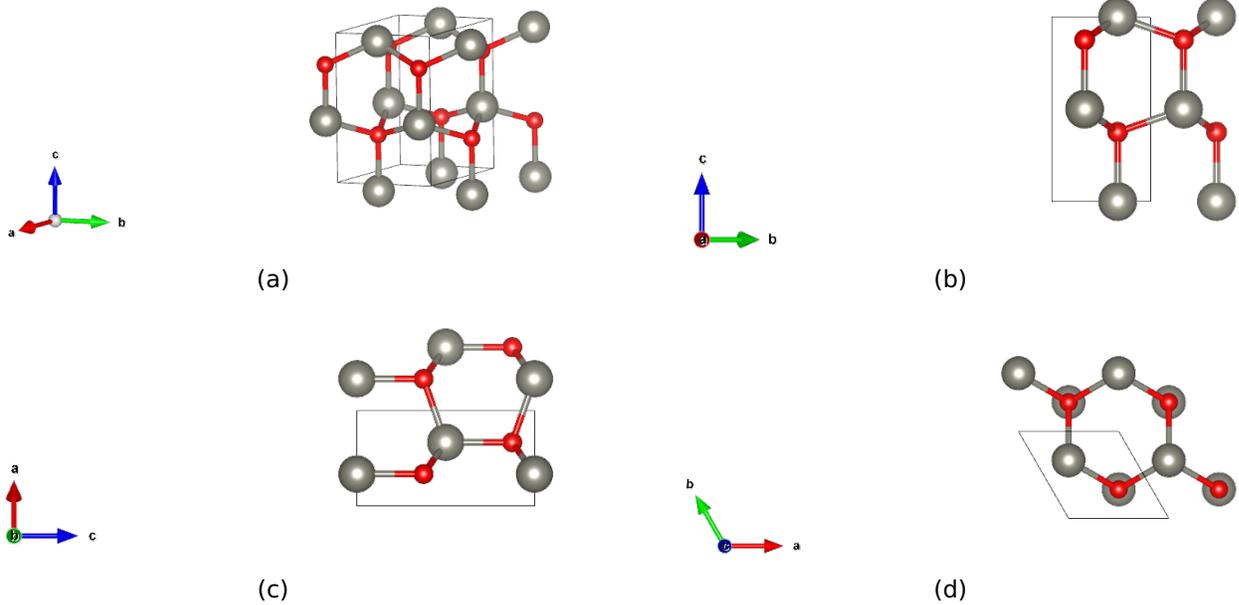


Figura 1. Estructura cristalina hexagonal del ZnO. Las esferas rojas corresponden a átomos de O y las grises a átomos de Zn. (a)Celda unitaria. (b) Vista en la dirección **a**. (c) Vista en la dirección **b**. (d) Vista en la dirección **c**.

1.1. Motivación

El hidrógeno (H_2) en condiciones normales se encuentra en estado gaseoso, y para los seres humanos es insípido, incoloro e inoloro. En la Tierra el hidrógeno es muy abundante, pero se encuentra combinado con otros elementos, por lo que no puede adquirirse directamente de la naturaleza, sino que tiene que *fabricarse*. Desde la perspectiva del mercado, el hidrógeno es tanto un portador de energía como un producto químico, de modo que, debe producirse como combustible y, por otro lado, se encuentra involucrado en una gran variedad de procesos industriales (Mansilla et al. (2018)).

En la actualidad, el principal uso del hidrógeno en los procesos industriales se encuentra en la refinación. La refinación es un proceso complejo que involucra series de reacciones químicas, donde en algunas de ellas se requiere hidrógeno como insumo, por ejemplo, desulfuración o hidrot ratamiento. El segundo mayor sector donde es requerido el hidrógeno es en la industria de los fertilizantes, como la producción de amoníaco. En ambos casos la demanda es de millones de toneladas al año (Boon-Brett et al. (2010); Dodds et al. (2015)).

Por otro lado, el hidrógeno se ha considerado durante mucho tiempo una alternativa de energía limpia y renovable a los combustibles a base de carbono, lo que contribuiría a superar el problema de calentamiento global (Buttner et al. (2011)). Sin embargo, debido a su naturaleza explosiva, y no detectable por nosotros, en un rango de concentraciones de 4 a 75% en volumen del aire y fácil ignición, con una llama azul pálido casi invisible; la producción, el almacenamiento, el transporte y el uso de hidrógeno se vuelven estrictamente limitados.

En el futuro, la necesidad mundial de hidrógeno aumentará, como se muestra en la Figura 2 que proporciona una perspectiva de una selección de mercados de hidrógeno para 2050. Desde luego, tal desarrollo estará estrechamente relacionado con factores exógenos, entre los que se encuentran los precios del carbono. En la Figura 2 se puede visualizar el aumento en el volumen de la demanda dentro del mercado de la movilidad.

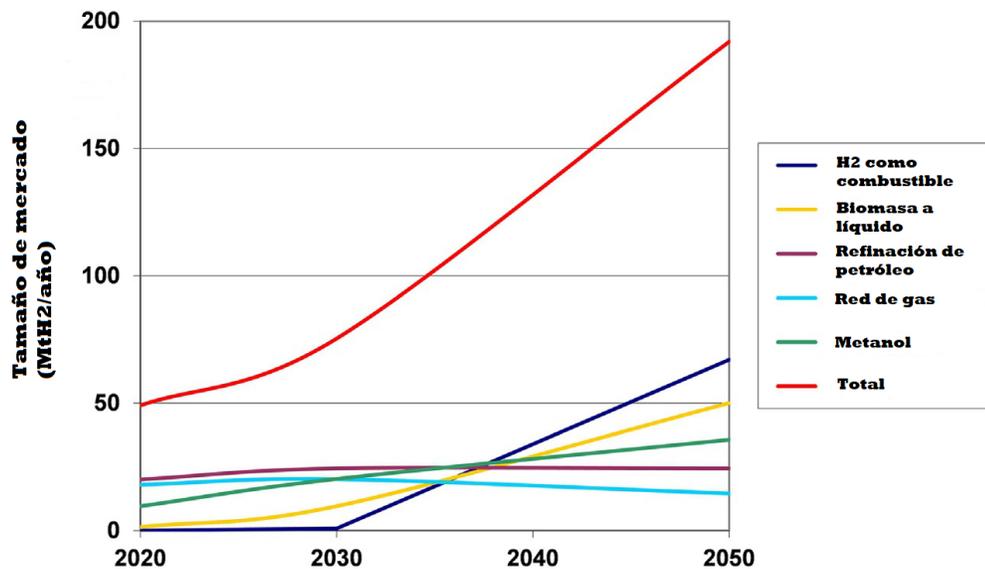


Figura 2. Evaluación prospectiva de la demanda mundial de hidrógeno, según el mercado (Mansilla et al. (2012)).

En México, el hidrógeno se ha convertido en uno de las fuentes de energía alternativa más prometedoras, esto con miras a descentralizar la producción energética actual basada en petróleo. Debido a ello, el 40% (mayor porcentaje) de los artículos publicados en el país, están relacionados con la producción a partir de procesos relacionados con la biología, en temas como los biorreactores; su funcionamiento y aplicaciones específicas, microalgas como fuente de hidrógeno fotosintético, bacterias y microor-

ganismo, fermentación de materia orgánica y células microbianas (López Ortiz et al. (2016)).

En consecuencia, debido al actual y futuro uso, y a su naturaleza potencialmente peligrosa, es imprescindible y necesario desarrollar un material sensor de H₂ altamente sensible y selectivo con respuesta rápida para detectar su presencia y evitar su fuga, y así prevenir accidentes o emergencias producto de la manipulación del hidrógeno (Huang et al. (2009); Hübert et al. (2011)).

Ya que los sensores de gas tienen diversos componentes, un punto de partida para el buen desarrollo e innovación en el tema es el estudio y caracterización de materiales nanoestructurados que sean capaces de detectar hidrógeno a bajas concentraciones. Por lo que se comienza el estudio con la evaluación eléctrica de un óxido metálico semiconductor como candidato a material sensor.

1.2. Antecedentes

Se pueden fabricar películas delgadas policristalinas de ZnO mediante diversas técnicas, como epitaxia de haz molecular (Gahtar et al. (2013)), depósito químico por vapor (Bunn (1935)), proceso sol-gel (Keskenler et al. (2012)), *sputtering* (Zhang et al. (2011)), depósito por capa atómica (Guziewicz et al. (2009)), entre otras. Comparado con las otras técnicas, por medio de la técnica de depósito por capa atómica (ALD) pueden crearse películas a baja temperatura, además de tener mayor control del espesor del material y una buena conformabilidad, la cual la hace un método de crecimiento adecuado para sintetizar materiales con dimensiones pequeñas para aplicaciones electrónicas. ALD es una técnica para depositar (recubrir) películas delgadas y otras nanoestructuras basadas en el uso secuencial de un proceso químico en base gaseosa; es una subclase del depósito químico por vapor (CVD). La mayoría de las reacciones de ALD usan dos compuestos químicos llamados precursores. Estos precursores reaccionan con la superficie del material uno a la vez de forma secuencial.

Al crearse el material a bajas temperaturas, se obtienen películas con poca cristalinidad. Sin embargo, se ha observado que realizar recocidos se mejora la cristalinidad de las películas de ZnO, además de mostrar una preferencia de crecimiento en la direc-

ción [0002] (Yen et al. (2011)). Sin embargo, modificar las propiedades estructurales de las películas de ZnO provoca cambios en las propiedades eléctricas del material.

La conducción eléctrica entre los materiales sólidos depende de la distribución de los electrones en determinados valores (niveles) de energía. En particular hay dos bandas de energía que determinan la conducción eléctrica del material semiconductor: la banda de valencia y la banda de conducción, recordando que la banda de valencia es la banda llena de electrones con energía más alta, pero siempre por debajo del nivel de Fermi; y la banda de conducción se encuentra por arriba del nivel de Fermi siendo esta banda en la cual los electrones se pueden mover libremente dentro del material. La cercanía entre los valores de energía de las dos bandas (ancho de banda prohibida) determina la capacidad de conducción del material; la Figura 3 muestra la diferencia entre los metales, los semiconductores y los aislantes o dieléctricos.

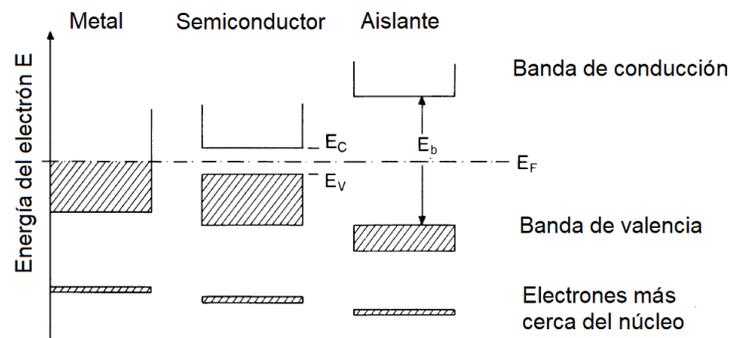


Figura 3. Diagrama de niveles de energía para un metal, un semiconductor y un aislante. Los metales tienen una banda parcialmente ocupada (zona sombreada) incluso a $T=0$ K. Para los semiconductores y dieléctricos el nivel de Fermi se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción.

El modelo de banda de un semiconductor sugiere que a temperaturas ordinarias existe una posibilidad finita de que los electrones puedan alcanzar la banda de conducción y contribuir a la conducción eléctrica. Tanto los electrones como los huecos contribuyen al flujo de corriente en un semiconductor. Es decir, los electrones que se han liberado de sus posiciones reticulares en la banda de conducción pueden moverse a través del material, y los huecos dejados en la banda de valencia también son libres de moverse a través de ella.

Al añadir impurezas a un semiconductor se añaden niveles de energía discretos en el interior de la brecha prohibida a los ya existentes. Se denomina material tipo n donde hay niveles de energía de electrones cerca de la parte superior de la ban-

da prohibida para que puedan excitarse fácilmente a la banda de conducción, y los materiales tipo p son donde huecos adicionales en la banda prohibida permiten la excitación de los electrones de la banda de valencia, dejando huecos móviles en la banda de valencia (Figura 4).

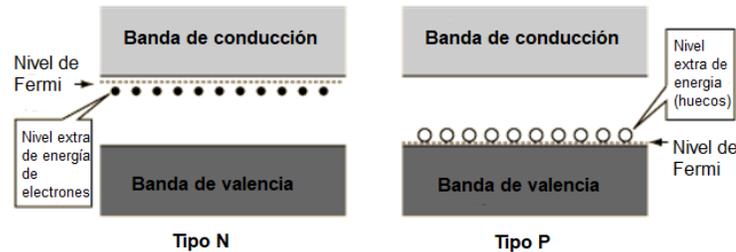


Figura 4. Diagrama de niveles de energía extra para semiconductores tipo n y tipo p

Un parámetro importante en el estudio de los materiales semiconductores es el número de portadores de carga por metro cúbico. Los portadores de carga pueden ser electrones n o huecos p , en un semiconductor intrínseco el número de portadores en ambas bandas es el mismo, es decir, $n = p$. El ZnO con estructura wurtzita, no obstante, es naturalmente un semiconductor tipo n debido a una desviación de la estequiometría producto de la presencia de defectos intrínsecos como las vacancias de oxígeno (V_O) o intersticiales de Zn (Zn_i), aunque sigue siendo controversial cual de ellos es el donante tipo n en el ZnO (Kohan et al. (2000)). Sin embargo, algunos estudios sugieren que el hidrógeno incorporado involuntariamente actúa como una fuente de conductividad y se comporta como un donante en el ZnO (Van De Walle (2000)). Esta suposición es válida ya que el hidrógeno siempre está presente en los métodos de crecimiento y puede difundirse fácilmente en el ZnO en grandes cantidades debido a su gran movilidad (Ozgur et al. (2005)). Con todo, es sabido experimentalmente que el ZnO sin dopar es tipo n, aun si existe un desacuerdo actual en la comunidad científica del causante de tal naturaleza.

Una aplicación del ZnO tipo n es en los sensores de gases reductivos, donde puede usarse como material sensor en la fabricación de esta clase de dispositivos. Ya que el ZnO se caracteriza en modificar su resistividad eléctrica cuando la composición química de la atmósfera que lo rodea es alterada debido a las interacciones de las moléculas circundantes con su superficie. Particularmente, esto se sabe desde que Seiyama and Kagawa (1966) descubrieron que la resistencia de películas de ZnO cambia con la

adsorción y desorción de gas en su superficie.

Como óxido metálico, la capacidad de detección del ZnO depende de distintos parámetros. Entre ellos el método síntesis del cristal y sus direcciones de crecimiento preferenciales, el tamaño del cristal, la morfología, el espesor y la porosidad. Intrínsecamente, debido a la mayor energía de las superficies de cristal (0001) que otros planos, los cristales de ZnO tienen una fuerte tendencia a crecer a lo largo de la dirección [0001] o del eje c (Wang (2004)). Debido a la coordinación de oxígeno insaturado, los planos terminados en Zn (0001) adsorben más fácilmente las especies de oxígeno que las facetas terminadas en O (000 $\bar{1}$) y no polares (10 $\bar{1}$ 0) (Ren et al. (2020)). Sin embargo, al ajustar las tasas de crecimiento en estas direcciones, se puede obtener una amplia gama de morfologías con facetas cristalinas predominantes, como muestra la Figura 5.

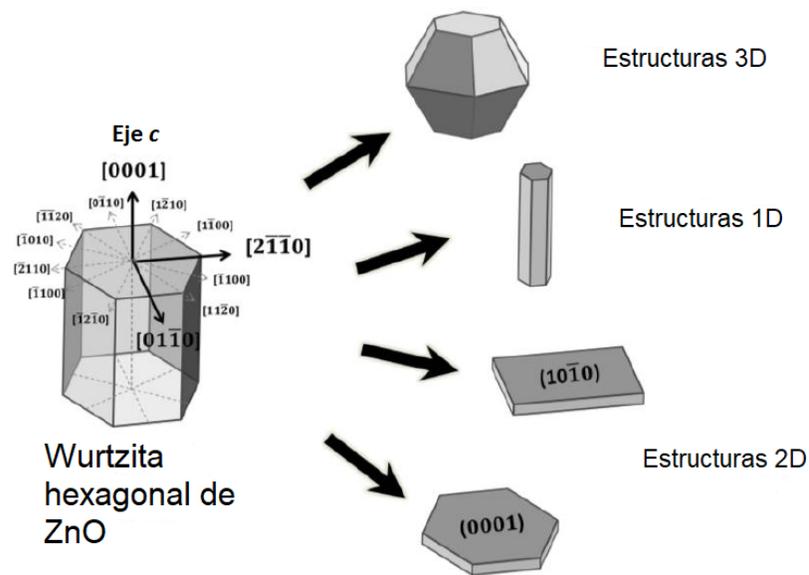


Figura 5. Direcciones preferenciales de crecimiento de wurtzita de ZnO y posibles estructuras (Leonardi (2017).)

Las nanoestructuras de ZnO han provocado una atención creciente en la comunidad científica y tecnológica, estructuras tales como, los nanocables de ZnO (NWs Kim et al. (2019)), los nanotubos (NTs Choi and Chang (2018)), las nanofibras (NFs Lee et al. (2018)) y las películas delgadas (TPs Zhao et al. (2017)). Desafortunadamente, el ZnO tiene una baja sensibilidad y selectividad, un tiempo de respuesta/recuperación lento y una temperatura de funcionamiento alta. Por lo tanto, se han utilizado varios métodos y estrategias para mejorar el rendimiento de los sensores de gas basados en ZnO,

como su modificación por medio del dopaje con metales nobles, polímeros conductores e inorgánicos; y por postratamientos (Zhu and Zeng (2017)).

Dentro un sensor de gas tipo resistivo, el material de detección a base de ZnO se coloca en dos o más electrodos. Tras la exposición o retirada del H₂ en la superficie de ZnO, los cambios en la resistencia del sensor se miden durante la adsorción y desorción del gas, como se muestra en la Figura 6 (Wetchakun et al. (2011)).

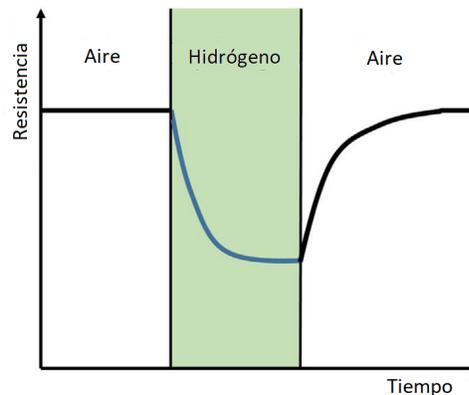


Figura 6. Esquema del cambio de resistencia del ZnO durante la detección de H₂.

Diversos trabajos de investigación prueban que el espesor del recubrimiento de ZnO tiene una fuerte influencia en la capacidad de detección, por ejemplo, en NTs huecos muestran que cuando el grosor de ZnO es de alrededor de 42.7 nm a 250 °C, se alcanza la sensibilidad más alta de 132.1, cantidad adimensional al ser una relación entre las resistencias del dispositivo en el gas objetivo respecto a la del aire, (Park (2016)).

Por otro lado, en morfologías tipo núcleo coraza, generalmente cuando el grosor de la cubierta es comparable a la longitud de Debye (λ_D), la respuesta máxima se puede obtener debido a una cubierta completamente agotada de electrones, lo que conduce a una respuesta mejorada de detección de gas (Mirzaei et al. (2018)); λ_D es la profundidad de la región con baja densidad de electrones cerca de la superficie del semiconductor y se define como la capa de agotamiento de electrones (Lupan et al. (2010)). También, Park et al. (2014), informaron que las propiedades de detección de los sensores NB2O5-C-S NW dependen en gran medida del espesor de la cubierta (0-63 nm) de ZnO preparado por depósito de capa atómica (ALD).

Además de algunas estrategias mencionadas anteriormente, el postratamiento

también se puede utilizar para mejorar el rendimiento del ZnO, como el recocido convencional en temperatura o atmósfera óptimas y tecnologías de irradiación γ , irradiación UV y haz de electrones (EB). Estas medidas afectan la morfología o los tamaños de grano de ZnO o introducen algunos defectos estructurales, que pueden utilizarse para ajustar las propiedades de detección de gases (Vijayalakshmi et al. (2013); Yadav and Jit (2017)).

Con base en lo anterior se plantea la hipótesis, expuesta en la siguiente sección, con el propósito de establecer una relación entre las propiedades eléctricas de películas ultradelgadas de ZnO cuando se les ha sometido a distintos tratamientos térmicos para evaluarse como posible material en la fabricación de dispositivos electrónicos, particularmente en los sensores de gas.

1.3. Hipótesis

Es posible modular la conductividad eléctrica del ZnO creciendo capas ultradelgadas por medio de ALD y aplicando distintos tratamientos térmicos

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Modificar las propiedades eléctricas del ZnO por medio de tratamientos térmicos y evaluarlo para potenciales aplicaciones en sensores de H₂.

1.4.2. Objetivos específicos

- Obtener recubrimientos ultradelgados de ZnO sobre superficies dieléctricas con comportamiento óhmico.
- Mejorar/promover la cristalinidad de los recubrimientos por medio de tratamientos térmicos.
- Estudiar la relación entre la cristalinidad de ZnO con su conductividad eléctrica.
- Determinar cambios en la morfología superficial de las películas ultradelgadas.

Capítulo 2. Metodología

Este capítulo se describe de manera detallada el fundamento teórico del procedimiento experimental que permitió alcanzar los objetivos de este trabajo de tesis. La metodología está dividida en las siguientes secciones: fabricación de muestras, mediciones eléctricas y caracterizaciones.

2.1. Fabricación de muestras

Depósito por capa atómica (ALD) es una técnica capaz de depositar una variedad de películas delgadas de materiales a partir de fases gaseosas. Fue introducida primeramente como epitaxia por capa atómica (ALE por sus siglas en inglés) por Suntola and Antson (1977), depositando ZnS para pantallas planas. A medida que se desarrollaron más procesos ALE para incorporar metales y óxidos metálicos, muchos materiales se depositaron de forma no epitaxial y se cambió a un nombre más general para reflejar la verdadera naturaleza del tipo de crecimiento.

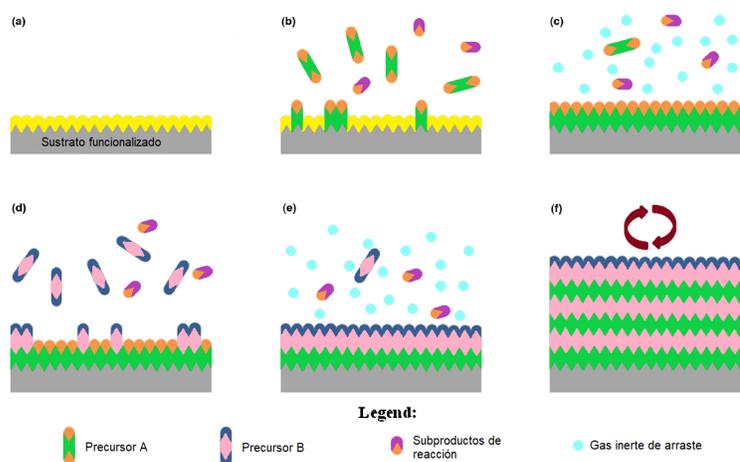


Figura 7. Esquema del proceso ALD. (a) Superficie del sustrato naturalmente funcionalizado o la superficie es tratada para funcionalizarse. (b) El precursor A es inyectado en un pulso y reacciona con la superficie. (c) Los excesos del precursor y subproductos de reacción son purgados con un gas inerte de arraste. (d) El precursor B es inyectado en un pulso y reacciona con la superficie. (e) Los excesos del precursor y los subproductos de reacción son purgados con un gas inerte de arraste. (f) Los pasos de 2 al 5 son repetidos hasta que el espesor deseado es alcanzado. Imagen modificada de Johnson et al. (2014)

El proceso general de ALD es ilustrado en la Figura 7, el cual consiste en una secuencia de pulsos alternados de precursores químicos gaseosos que reaccionan con el sustrato. Estas reacciones del gas en la superficie son llamadas *medias reacciones* y son solo una parte de la síntesis completa del material. Durante cada media

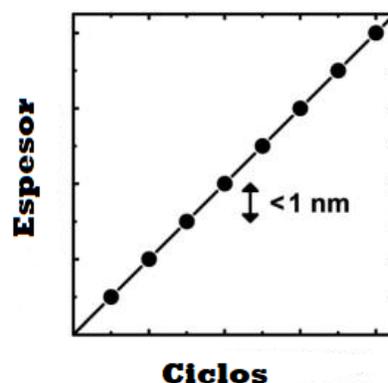


Figura 8. Ilustración del crecimiento de una película en el cual el espesor es controlado a nivel subnanométrico. Imagen modificada de Knoops et al. (2015)

reacción, el precursor es inyectado en una cámara sometida a baja presión (< 1 Torr) durante un tiempo designado para permitir que el precursor reaccione completamente con la superficie del sustrato a través de un proceso autolimitado que no deja más de una monocapa en la superficie. Después, la cámara es purgada con un gas inerte, típicamente N_2 o Ar, para remover de la cámara moléculas del precursor que no reaccionaron o subproductos de reacción. A continuación, le sigue el pulso y la purga del precursor del contra-reactivo, creciendo una capa del material deseado. Este proceso es repetido cíclicamente hasta alcanzar el espesor deseado de la película.

Entre las ventajas del ALD se encuentra las bajas temperaturas en las que se llevan a cabo los procesos (< 350 °C), bajo vacío, la buena conformabilidad, la cual es conveniente para geometrías complejas; se obtienen recubrimientos homogéneos y además se tiene un control del espesor de las películas depositadas. Técnicas comparables no siempre pueden proporcionar el mismo nivel de uniformidad, conformalidad y control de espesor en el nivel de Ångstroms.

El comportamiento esperado de la técnica de ALD es obtener una relación lineal entre el espesor y el número discreto de ciclos, a temperatura de crecimiento y dosis de precursor constantes, como se muestra en la Figura 8; la pendiente representa la tasa de crecimiento por ciclo. De esta manera se asegura el buen control de crecimiento de capas de materiales por medio de esta técnica.

2.2. Mediciones eléctricas

La manera más práctica de conocer el comportamiento eléctrico de las películas ultradelgadas es realizando mediciones a dos puntas, aplicando voltaje (V) y midiendo corriente (I), a temperatura ambiente. El comportamiento deseado a obtener es un comportamiento óhmico (Ley de Ohm), el cual es la relación lineal entre los valores de voltaje y corriente, $V = IR$, donde R es la resistencia de la película. En consecuencia, el valor de dicha resistencia se calcula a partir de gráficas I vs V , donde su pendiente corresponde al valor inverso de la resistencia de la película, es decir $\frac{1}{R}$.

Sin embargo, los materiales semiconductores pueden tener altas resistividades dependiendo su nivel de dopaje y diversos factores pueden complicar las mediciones eléctricas de tales materiales, incluyendo problemas en hacer buen contacto con el material. Técnicas especiales se han desarrollado para realizar mediciones de resistividad en semiconductores, estas típicamente incluyen dos contactos que suministran corriente constante, mientras que los otros dos contactos miden la caída de potencial a través de una porción de la muestra (Keithley (2016)). La resistividad puede ser calculada tomando en cuenta factores geométricos de la resistencia medida.

Entre estas técnicas se encuentra el Método de Van der Pauw, donde particularmente éste método es útil para medir muestras muy pequeñas porque las dimensiones de la muestra y el espaciado entre los contactos no es importante. Esta técnica usa cuatro contactos aislados en las fronteras de la muestra y se realizan ocho mediciones, como se ilustra en la Figura 9.

Dos valores de resistividad son calculados de la siguiente forma:

$$\rho_1 = \frac{\pi}{\ln 2} f_1 t_s \frac{V_2 + V_4 - V_1 - V_3}{4I} \quad (1)$$

$$\rho_2 = \frac{\pi}{\ln 2} f_2 t_s \frac{V_6 + V_8 - V_5 - V_7}{4I} \quad (2)$$

donde ρ_1 y ρ_2 son resistividades en $\Omega \cdot cm$, t_s es el espesor de la muestra en cm , V_1 hasta V_8 son las medidas de los voltajes, I la corriente a través de la muestra, f_1 y

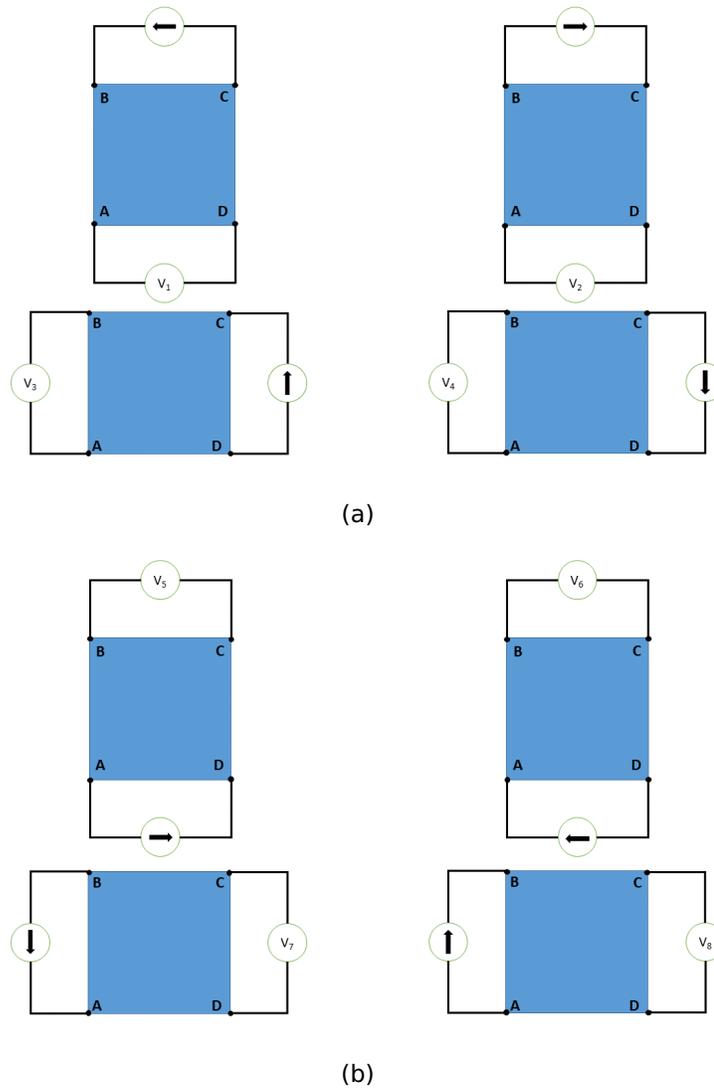


Figura 9. Mediciones de resistividad por Van der Pauw

f_2 son factores geométricos basados en la simetría de la muestra, $f_1 = f_2 = 1$ cuando la muestra es perfectamente simétrica.

De tal manera que la resistencia promedio es calculada por medio de la ecuación 3 y se recuerda que la conductividad es el recíproco de la resistividad: Ωm^{-1} (ecuaciones 1-3 Keithley (2016)).

$$\rho_{prom} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}. \quad (3)$$

En algunos equipos puede incluirse también mediciones de van der Pauw en presencia de un campo magnético uniforme y realizar mediciones del efecto Hall, quien le

debe su nombre al físico estadounidense Edwin Herbert Hall (1855-1938), quien fue el primero en describir el fenómeno. A partir de dicho efecto pueden conocerse el tipo de portadores de carga en un semiconductor así como las concentraciones de portadores.

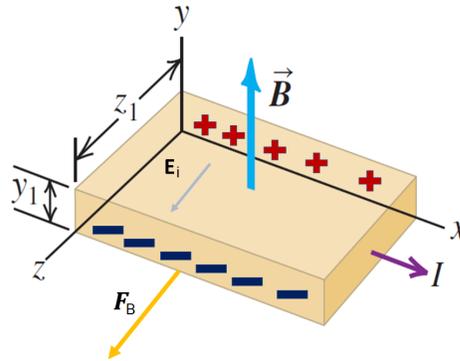


Figura 10. Ilustración de película semiconductor donde se aprecia el efecto Hall.

El fenómeno consiste en lo siguiente. La Figura 10 ilustra una muestra con dimensiones conocidas, y donde se le somete a un campo magnético \vec{B} perpendicular a la dirección de la corriente I . Debido a que hay cargas en movimiento dentro de semiconductor sometido a un campo magnético, las cargas *libres* sentirán una fuerza magnética perpendicular tanto al campo magnético como a la corriente, en la Figura \vec{F}_B es colineal con el eje z . Suponiendo un semiconductor tipo n , llegará el momento en que un exceso de electrones tenderán a acumularse en el extremo lateral de la muestra en sentido positivo del eje Z , provocando que en el extremo opuesto se manifieste un exceso de carga positiva. Estas acumulaciones de carga continuarán hasta que un campo eléctrico inducido \vec{E}_i entre ambos extremos de la muestra sea suficientemente grande como para generar una fuerza electrostática de magnitud igual y opuesta a la magnitud de la fuerza magnética \vec{F}_B . Este campo eléctrico provoca una diferencia de potencial entre los lados opuestos de la muestra, llamada **volaje de Hall** o **fem de Hall**. En el caso de que los portadores de carga mayoritarios sean huecos, de igual forma los huecos se acumularán en el extremo de la muestra en el sentido positivo del eje z , y ahora la manifestación del campo eléctrico será en la dirección opuesta al sentido del eje z . Es así que el sentido del campo eléctrico es útil para determinar el tipo de portadores mayoritarios en el semiconductor. Pudiéndose calcular entonces la concentración de portadores de carga n_T como:

$$n_T = -\frac{JB}{qE} \quad (4)$$

donde J es la densidad de corriente, que puede calcularse como $J = \frac{I}{A}$; E el campo eléctrico inducido, q la carga del electrón. El signo indica el tipo de portadores de carga.

Con ello, la movilidad de los portadores de carga puede calcularse como:

$$\mu = \frac{EI}{n_T q A} \quad (5)$$

donde A es el área y q el valor absoluto de la carga (ecuaciones 4 y 5 Young (2009)).

Sin embargo, existe la posibilidad que las resistencias eléctricas en los recubrimientos ultradelgados sean bastante altas, del orden de $10^8 \Omega$, por lo cual, para medir las propiedades eléctricas puede abordarse con otro enfoque, por ejemplo, a través de su comportamiento dieléctrico. Dicho comportamiento en los semiconductores puede analizarse por medio de espectroscopía de impedancia, donde se mide el comportamiento de la corriente en un intervalo de frecuencias de algún elemento eléctrico: resistencia, capacitor o inductor. La impedancia Z es análoga a la Ley de Ohm, la cual se define como la razón entre la amplitud del voltaje y la amplitud de la corriente dentro de un circuito de corriente alterna, es decir, $Z = \frac{V}{I}$.

A partir de los datos de la impedancia Z de los recubrimientos vs frecuencia pueden construirse diferentes gráficas para deducir información acerca de los procesos que ocurren dentro del material. Entre ellas se encuentra la gráfica de pérdidas tangenciales o relajación dieléctrica, la cual es una herramienta muy útil para conocer la respuesta dieléctrica de un material sólido a distintas frecuencias (Mhamdi et al. (2015)), donde la permitividad dieléctrica compleja está definida como:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (6)$$

donde ϵ' es un parámetro real y ϵ'' es un parámetro imaginario de la permitividad

dieléctrica compleja (ϵ^*) o constante dieléctrica compleja (Singh et al. (2019)), ϵ' brinda información acerca de la polarizabilidad del material y ϵ'' está relacionada con las pérdidas dieléctricas debido a fugas eléctricas. La permitividad compleja puede ser calculada a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\epsilon' = \frac{-Z'}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C} \quad (7)$$

$$\epsilon'' = \frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C} \quad (8)$$

donde C es la capacitancia de entre dos electrodos con área A , ω es la frecuencia angular, Z' es la parte real y Z'' el término imaginario de la impedancia respectivamente; ϵ_0 es la permitividad del espacio libre, y d es el espesor de la película:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (9)$$

Finalmente, usando la ecuación 10 se obtiene la gráfica de las pérdidas dieléctricas, $\tan\delta - \log\omega$, la cual comúnmente tiene una forma como muestra la Figura 11. El factor $\tan\delta$ aporta información sobre la estructura y los defectos en los sólidos, y representa la diferencia de fase debido a la pérdida de energía (Zaka et al. (2020)).

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (10)$$

Generalmente, en $\tan\delta$ puede observarse un pico máximo dentro de un intervalo de frecuencias y después empiece a descender (Singh et al. (2014)). Sin embargo, es posible que para muestras con baja resistividad se requiera un barrido más amplio de frecuencias.

A partir de ese punto máximo, la constante de difusión puede calcularse con de la fórmula:

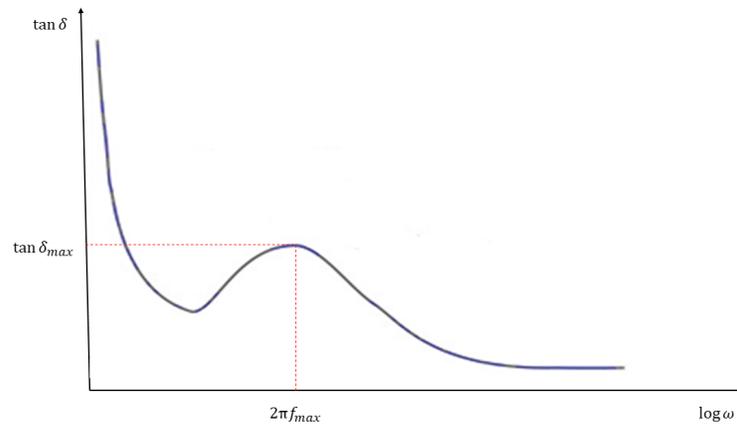


Figura 11. Gráfica típica pérdidas dieléctricas

$$D = \frac{2\pi f_{max} d^2}{32 (\tan \delta_{max})^3} \quad (11)$$

d es el espesor de la muestra, f_{max} valor de la frecuencia en el cual se observa el máximo $\tan \delta_{max}$.

A continuación, la concentración de los portadores de carga puede calcularse a partir de la conductividad en corriente continua, y la difusividad de acuerdo con la definición de la conductividad a dc y la relación Nernst-Einstein. Entonces la concentración de los portadores se calcula usando la ecuación:

$$n_T = \frac{\sigma k_B T}{D q^2} \quad (12)$$

donde σ es la conductividad a bajas frecuencias, k_B es la constante de Boltzmann, D el coeficiente de de difusión y q es la carga de los portadores libres.

La movilidad puede calcularse por medio de la conductividad en corriente continua a partir de la ecuación:

$$\mu_T = \frac{\sigma}{q n_T} \quad (13)$$

2.3. Caracterizaciones

2.3.1. Estructura cristalina

Desde el siglo pasado es sabido que la distribución de los átomos en algunos materiales sólidos es de carácter periódico, los cuales son conocidos como sólidos cristalinos o cristales, ya que la periodicidad fue verificada con el descubrimiento de los rayos-X y a partir de entonces el conocimiento sobre la estructura atómica de los materiales fue en aumento.

Sin embargo, para formalizar el estudio de los sólidos cristalinos fue necesario definir a la **red geométrica de puntos** como el conjunto de puntos regularmente distribuidos de manera tal que cada uno de ellos tenga un idéntico entorno de vecinos. La red geométrica puede representarse por *vectores base*, que a su vez definen a una **celda** como la repetición sucesiva de ella en la dirección de sus vectores, en ambos sentidos, generando toda la red geométrica. Con lo anterior, el estudio de la estructura cristalina llevó a que es posible representar a los cristales en tres dimensiones con siete celdas, y tomando en cuenta el arreglo de los átomos dentro de ellas se puede describir a los sólidos cristalinos con solo 14 redes, conocidas como las **redes de Bravais**.

Existen otros conceptos importantes para el estudio de las estructuras cristalinas que están relacionados entre sí. Uno de ellos es la **familia de planos**, esto se refiere a que hay un plano que intersecta a ciertos puntos de la red cristalina (Figura 12) y a su vez otros planos perpendiculares a él interceptan a los demás puntos de la red, de tal manera que la familia de planos es el conjunto de planos que contienen a todos los puntos de la red cristalina.

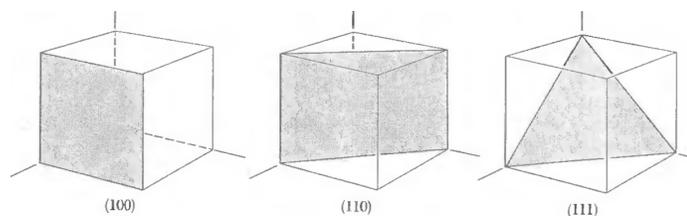


Figura 12. Ejemplo de planos que interceptan a puntos en una celda cúbica con sus respectivos índices de Miller. Imagen modificada de Kittel (1957).

Además, la distancia que separa a cada plano de una misma familia de planos es llamada **distancia interplanar**. Para diferenciar cada familia de planos, y por tanto su distancia interplanar, se usa la nomenclatura introducida por William Hallows Miller en 1839, la que consiste en un conjunto de tres números representados por las letras entre paréntesis ($h k l$) y están definidos como los recíprocos de las intersecciones del plano con los ejes (x, y, z) del sistema de ejes coordenados. Para el caso de estructuras hexagonales, por comodidad, se utiliza una notación de cuatro índices con el objetivo de que, como en el caso cúbico, las formas de planos estén compuestas por familias que tengan los índices permutados. Esto se logra introduciendo un cuarto vector en la base del hexágono, como se muestra en la Figura 13, de tal manera que $\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$ por lo que el cuarto índice resulta $i = -(h+k)$. Así, la notación para la familia de planos en la red hexagonal se expresa como $\{h k i l\}$, debe tenerse en cuenta que permutan los cuatro índices cuando l es igual con cero, en caso contrario solo los tres primeros.

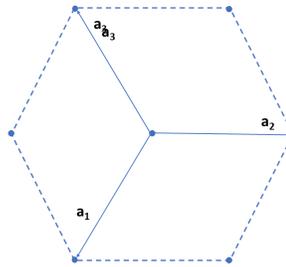


Figura 13. Base del prisma hexagonal que incluye el tercer vector para la notación de cuatro índices. El cuarto vector sale del plano.

Los valores de las distancias interplanares en la mayoría de los cristales, son del orden de ángstroms, por lo que para llevar a cabo un estudio por medio de difracción se requiere radiación incidente con longitud de onda de ese orden de magnitud ($\lambda \sim 0.1 \text{ nm}$) por esta razón se utilizan a los rayos X suaves con λ entre 0.01 nm y 10 nm para este propósito. Entonces, la difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es un fenómeno físico que ocurre cuando un haz de rayos-X interactúa con la red cristalina. Si se incide perpendicularmente a los rayos-X hacia la superficie del cristal los átomos superficiales esparcirán a los rayos-X en todas direcciones y la onda resultante en cada punto será diferente de cero sólo en las direcciones en que se produce interferencia constructiva entre las diversas componentes esparcidas hacia ese punto, como se muestra en la Figura 14.

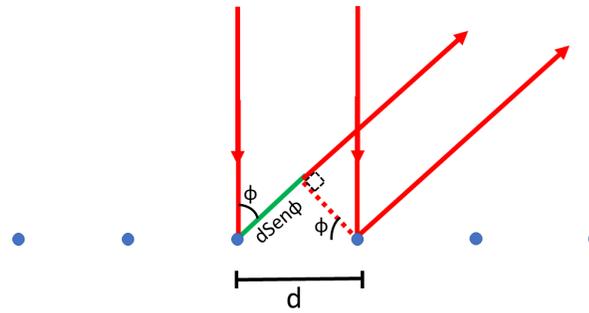


Figura 14. Difracción de rayos-X por la superficie de un cristal.

La condición para que esto ocurra se obtiene haciendo que la diferencia de caminos ópticos sea un múltiplo entero de la longitud de onda:

$$d \operatorname{sen} \phi = n \lambda \quad (14)$$

en donde $n = 0, 1, 2, \dots$ y ϕ es el ángulo de esparcimiento.

El análisis del problema tridimensional es sumamente complicado. Sin embargo, es posible simplificarlo mediante el método propuesto por Bragg, que consiste en analizar la interferencia estudiando la reflexión de haz por capas de átomos, más que por los átomos individuales (de la Peña (2003)). Por lo que se produce interferencia constructiva cuando la diferencia de los caminos ópticos entre rayos adyacentes (Figura 15) sean múltiplos enteros de la longitud de onda: $2d \operatorname{sen} \theta = n \lambda$, en donde θ es el complemento del ángulo de reflexión, que queda determinado por la orientación del cristal. Ésta es llamada *Ley de Bragg*. En la ley de Bragg, d es la distancia interplanar correspondiente a una determinada estructura cristalina, ya que cada una tiene un patrón de difracción único, por lo tanto, puede escribirse:

$$2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (15)$$

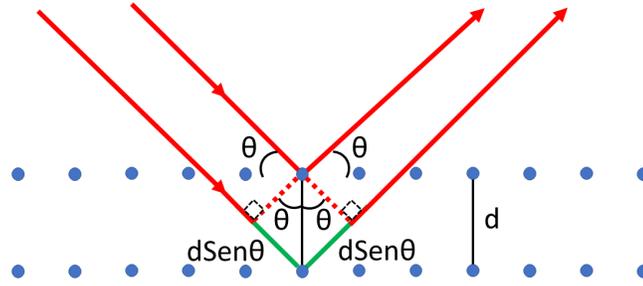


Figura 15. Reflexión por una red tridimensional.

En la literatura se reporta que películas delgadas de ZnO crecen en estructura tipo wurtzita con orientación preferencial al plano (0002) (Banerjee et al. (2010); Majeed Khan et al. (2014); Iqbal et al. (2016)), particularmente en los trabajos de Banerjee et al. (2010) e Iqbal et al. (2016) donde el ZnO fue crecido por medio de ALD. Por consiguiente, se realizaron análisis de XRD para saber si las películas ultradelgadas de ZnO con diferentes espesores y tratamientos térmicos son cristalinas o no, y si fue el caso, se calculan sus parámetros estructurales.

Finalmente, para calcular el tamaño de grano de las películas ultradelgadas se usa la fórmula empírica de Debye Scherrer:

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}. \quad (16)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos incidentes, β es el ancho medio del pico y θ el ángulo de Bragg.

2.3.2. Morfología y medición de rugosidad

Para observar el efecto de los diferentes tratamientos térmicos aplicados a las muestras, además de promover la cristalinidad, también es importante conocer si hubo cambio en su morfología, por ejemplo, Vijayalakshmi et al. (2013) muestran en su trabajo que la morfología superficial de películas de ZnO mejora significativamente después de un tratamiento térmico, respecto al propósito que deseado. Otro paráme-

tro importante para observar los efectos de los tratamientos térmicos en las películas ultradelgadas es la rugosidad superficial. Para ello se hizo la medición a partir de micrografías obtenidas por la microscopía de fuerza atómica (AFM, en sus siglas en inglés). La ventaja de utilizar AFM, además de obtener una imagen de la superficie de cada película ultradelgada, en 2D y 3D, es que por medio del software XEI pueden obtenerse mediciones adicionales, como perfiles de línea o la rugosidad cuadrática media de una determinada área de la muestra.

La rugosidad ha resultado ser un parámetro importante que impacta en las propiedades eléctricas con aplicación a la detección de gases, por ejemplo, en el trabajo de Yin and Liu (2014) observaron que la muestra más rugosa dio la mejor respuesta del sensor, en su caso, al vapor de alcohol. Fundamentalmente porque se aumenta el área superficial activa donde puede adsorberse el gas, es decir, existen más sitios disponibles en los que puede absorber el hidrógeno.

AFM es una forma de la microscopía de sonda por barrido (en sus siglas en inglés SPM), la cual es una de las técnicas de investigación modernas que permiten estudiar la topografía y las propiedades locales de la superficie de un cuerpo sólido con alta resolución espacial. AFM cuenta con tres principales modos de operación: modo contacto, modo no-contacto y TappingModeTM o modo intermitente.

Por medio de AFM se adquieren imágenes de resolución nanométrica y son obtenidas por medio de la interacción de una punta muy delgada y afilada (del orden de nm) con la muestra, la punta, montada sobre un cantilever, barre punto a punto un área determinada de la muestra y va formando la imagen del barrido en una dirección (trazo) y otra del barrido en la dirección contraria (retrazo) de cada línea hasta llenar el área seleccionada, por medio de la detección de un laser que se apunta sobre el cantilever. Se puede visualizar la interacción entre ambas imaginando que la punta termina en un solo átomo, el cual entra en contacto directo con los átomos de la muestra, como puede observarse en la Figura 16.

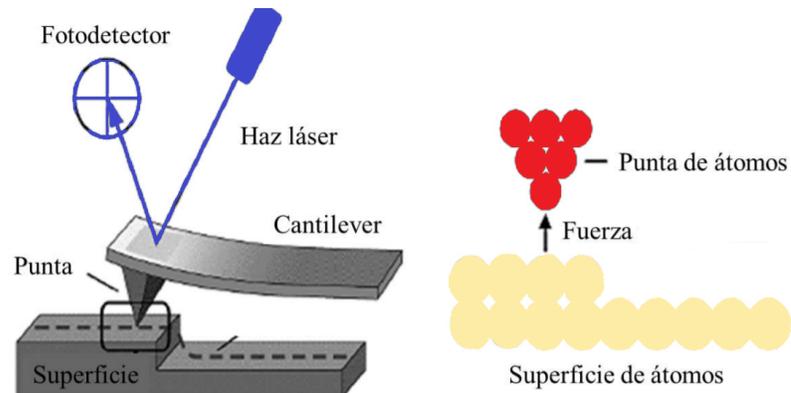


Figura 16. Ilustración de la interacción de la punta del cantilever con la superficie de la muestra.

El fundamento básico de interacción entre la punta y la superficie de la muestra está determinado por el potencial de Lennard-Jones:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (17)$$

donde σ es la distancia en la que el potencial es cero y ϵ es la profundidad del potencial. Recordando que la fuerza entre ellas se calcula como la derivada del potencial, es decir, $F = -\frac{\partial V(r)}{\partial r}$. En la Figura 17 se muestra la curva de la fuerza de interacción en función de la distancia, también se indica el tipo de interacción que le corresponde a cada uno de los modos de operación del AFM, es decir, la micrografía es formada a partir de cómo la punta *siente* la fuerza de atracción o repulsión con los átomos de la superficie.

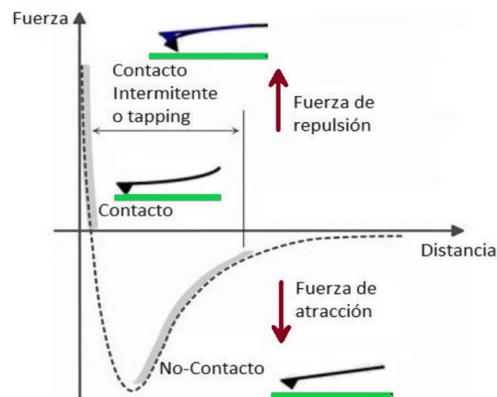


Figura 17. Curva fuerza - distancia.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

A continuación, se muestran los resultados obtenidos después de seguir la metodología descrita en el capítulo anterior. Comenzando por la fabricación de muestras; seguido por las mediciones eléctricas y las caracterizaciones estructurales y de morfología; finalmente, se realiza una discusión de los resultados presentados.

3.1. Fabricación de muestras

Previo al depósito de ZnO sobre sustratos dieléctricos, se realizó la calibración del depósito de ALD en el equipo Beneq TFS 200, para identificar la tasa de crecimiento del ZnO con una dosis de 50 ms de dietilzinc $(C_2H_5)_2Zn$ (DEZ), a una temperatura del reactor de 200 °C. El propósito de realizar esta calibración es asegurarse que se tiene control del espesor por cada ciclo de crecimiento, es decir, un comportamiento lineal del grosor. Además, debe observarse un recubrimiento homogéneo en toda la superficie del sustrato. Por ello, se realizaron cuatro depósitos a diferente número de ciclos y se midieron los espesores en diversas zonas de los recubrimientos para asegurarse que el espesor no variara abruptamente entre una zona y otra. La medición de los espesores fue llevada a cabo por medio del equipo UV-vis Avantes AvaLight-DH-S-BAL y el software AvaSoft-Thinfilm. Los resultados de los depósitos se muestran en la Figura 18, donde los asteriscos son los datos experimentales. A partir de ellos puede observarse un comportamiento lineal del grosor. Se realizó un ajuste por mínimos cuadrados donde la pendiente representa la tasa de crecimiento del ZnO, la cual resultó en 1.8 Å/ciclo.

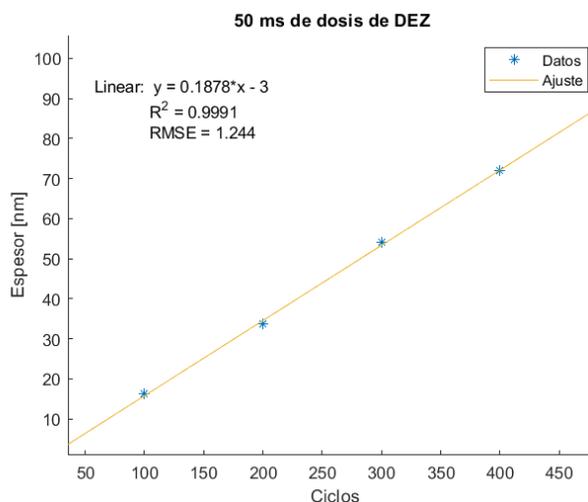


Figura 18. Tasa de crecimiento del ZnO a una dosis de 50 ms.

Después de obtener la tasa de crecimiento, se cortaron obleas de SiO₂/Si con 300 nm de óxido térmico, para obtener sustratos de aproximadamente 1 cm². El óxido térmico es una forma de producir una capa de óxido en la superficie de una oblea, en la cual se obliga al agente oxidante a difundirse en la oblea a alta temperatura y reaccionar con ella.

Subsecuentemente, fueron depositados espesores de 30, 40, 45, 50 y 60 nm de espesor de ZnO por el método de ALD con las condiciones establecidas en la calibración: 50 ms de dosis de DEZ, como primer precursor y agua como segundo precursor por dosis de 1 s; y 200 °C la temperatura de crecimiento. En cada tanda de depósito se incluyó un sustrato de Si como testigo para realizarse la medición de espesor por medio de espectroscopía UV-vis. La Tabla 1 muestra los espesores deseados, el número de ciclos para obtener el dicho grosor y la medición real realizada por espectroscopía UV-vis. Una vez obtenidos los depósitos y habiendo verificado su espesor, se realizaron recocidos en aire dentro de un horno tubular durante 60 minutos a diferentes temperaturas: 300 °C, 400 °C y 450 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y dejándose a enfriar en horno hasta que alcanzase la temperatura ambiente.

Tabla 1. Ciclos ALD asignados para obtener los espesores deseados y la medición de espesores por medio de UV-vis.

Espesor esperado [nm]	Número de ciclos ALD	Espesor medido [nm]
30	167	30.8
40	223	42
45	250	47
50	278	50
60	334	59.2

Finalmente, a un sustrato de cada espesor se le depositaron contactos de Au de 0.76 mm de diámetro por medio de evaporación térmica, con la finalidad de obtener un contacto eléctrico entre los contactos de Au y el ZnO crecido por ALD. La Figura 19 contiene fotografías que ilustran el procedimiento experimental.

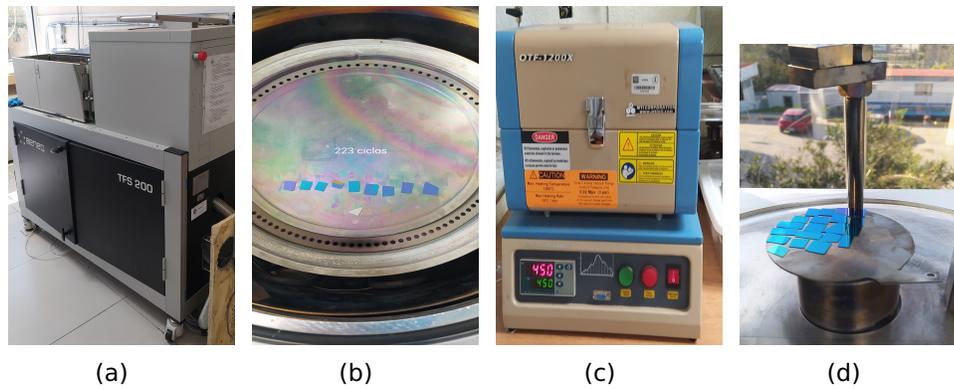


Figura 19. Fotografías que ilustran la metodología experimental (a) Equipo Beneq donde se realizó el depósito por capa atómica (b) Sustratos SiO_2/Si sobre el reactor previo al depósito (c) Horno tubular donde se realizaron los recocidos (d) Muestras con los depósitos de ZnO colocados dentro de la evaporadora para depositarles los contactos de oro.

3.2. Mediciones eléctricas

Se realizaron las mediciones eléctricas I-V a dos puntas en temperatura ambiente, para asegurarse que se obtuvo un contacto óhmico. La Figura 20 muestra que en el intervalo de -2 V a 2 V se obtuvo un comportamiento lineal en todas las películas ultradelgadas. A su vez, se observa una disminución gradual en los valores de las corrientes conforme se aumenta la temperatura del recocido, respecto a las muestras sin recocido. Esto indica que la resistencia aumenta considerablemente cuando se les ha aplicado un recocido a las películas con estas dimensiones de espesor.

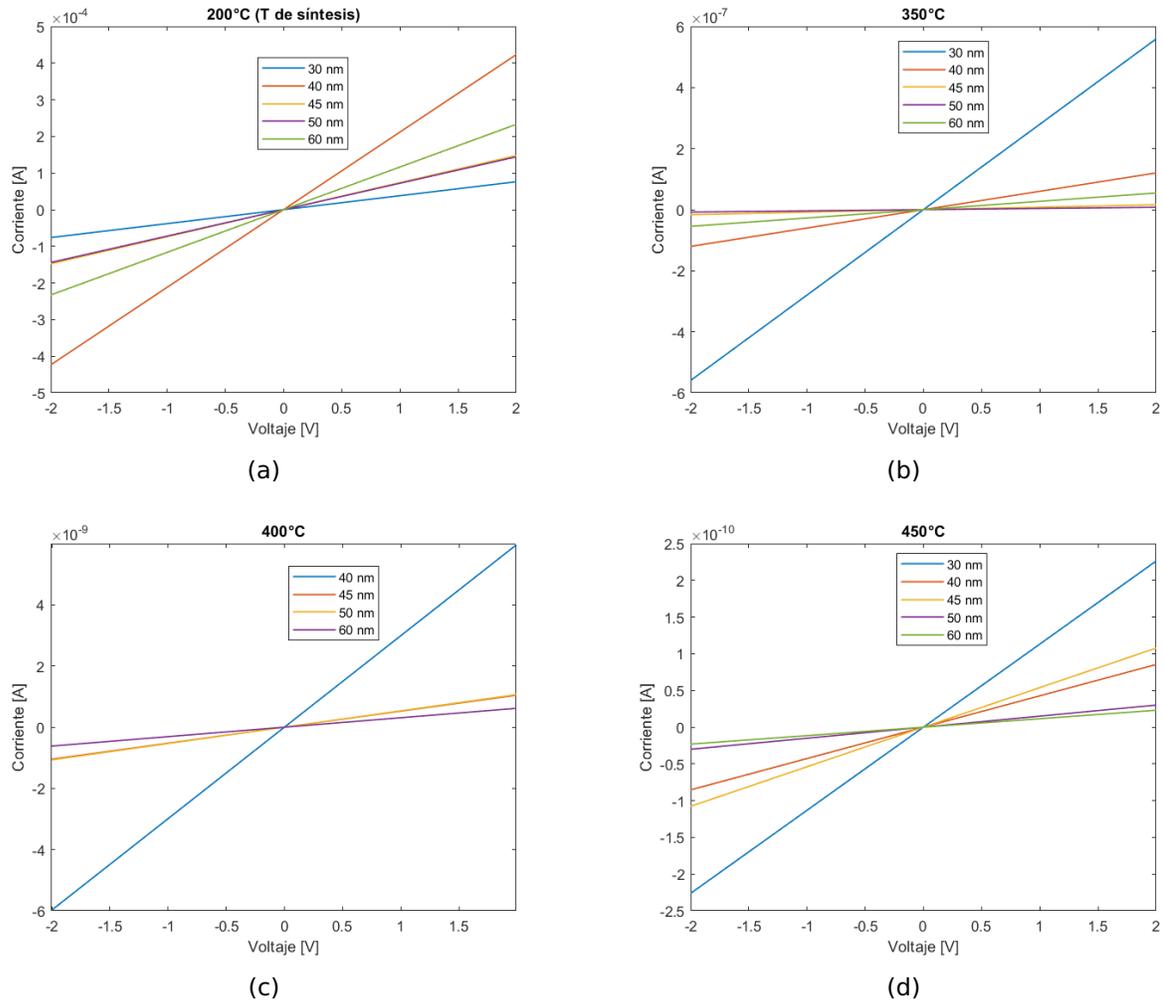


Figura 20. Curvas I-V de las películas ultradelgadas a las diferentes temperaturas. Se observa un comportamiento óhmico en todas ellas.

Los valores de las resistencias para cada grosor se muestran en función de la temperatura en la Figura 21, donde puede apreciarse que el valor depende más de la temperatura que del espesor. A partir de esta gráfica se observa que el valor de la resistencia de la película de 30 nm a 400 °C se encuentra fuera del orden de magnitud respecto a las demás, y es posible que esta muestra, al encontrarse en la periferia del horno, no alcanzara la temperatura nominal del recocido debido a una fuga de calor, lo cual haya provocado su comportamiento atípico.

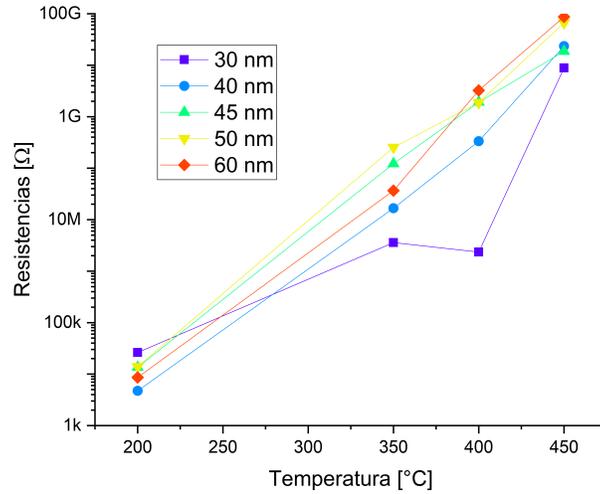


Figura 21. Comparación de las resistencias de las películas de ZnO con diferentes espesores en función de la temperatura de recocido. La temperatura 200 °C indica la temperatura en la cual se hizo el depósito.

Una vez realizado esta primera evaluación eléctrica, se realizaron las mediciones posteriores en dos partes. Para las películas sin tratamiento térmico se les midió eléctricamente por medio del método de Van der Pauw para ratificar que el ZnO sintetizado es un semiconductor tipo n, ya que no se le dopó al realizar la síntesis. Dichas mediciones fueron llevadas a cabo en el equipo Ecopia HMS-5000 (Figura 22(a)) a temperatura ambiente. En todas las películas, el coeficiente de Hall resultó negativo, dejando claro que el portador de carga mayoritario es el electrón, concluyendo así que el ZnO depositado es un semiconductor intrínseco tipo n. Los valores de los coeficientes de Hall se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Coeficientes de Hall para los recubrimientos ultradelgados sin recocido.

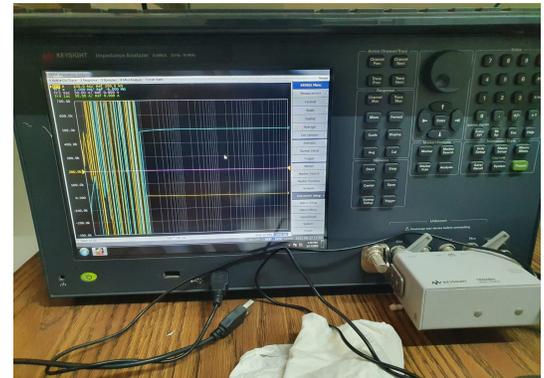
Esesor [nm]	Coficiente de Hall promedio cm^3/C
30	-0.22 ± 0.10
40	-0.31 ± 0.04
45	-0.20 ± 0.11
50	-0.33 ± 0.01
60	-0.63 ± 0.19

Previamente, se había considerado la medición de todas muestras por medio de la técnica de Van der Pauw. Sin embargo, al observar que las muestras sometidas a los tratamientos térmicos aumentaron a valores de resistencia mayores a 1 MΩ, un comportamiento más dieléctrico, se optó por llevar a cabo mediciones por medio de

la espectroscopía de impedancia para obtener gráficas de pérdidas dieléctricas. Tales mediciones fueron llevadas a cabo en el equipo E4990A *Impedance Analyzer* (Figura 22(b)) donde se realizó un barrido de frecuencias de 20 Hz a 10 MHz. Las gráficas de las pérdidas tangenciales, $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$, para dichas películas se muestran en la Figura 23 donde en un rango de frecuencias de 10 kHz a 10 MHz se encuentra un ligero máximo para cada uno de los recubrimientos.



(a)



(b)

Figura 22. Fotografías de los equipos para mediciones eléctricas. (a) Van der Pauw Ecopia HMS-5000. (b) Espectroscopía de impedancia E4990A *Impedance Analyzer*.

A partir de los datos obtenidos por van der Pauw y la microscopía de impedancia, y conforme a las ecuaciones descritas en el Capítulo 2, fue posible calcular los valores de concentración de los portadores de carga, movilidad, resistividad y conductividad de cada espesor de los recubrimientos de ZnO. Dichos resultados se muestran en la Figura 24.

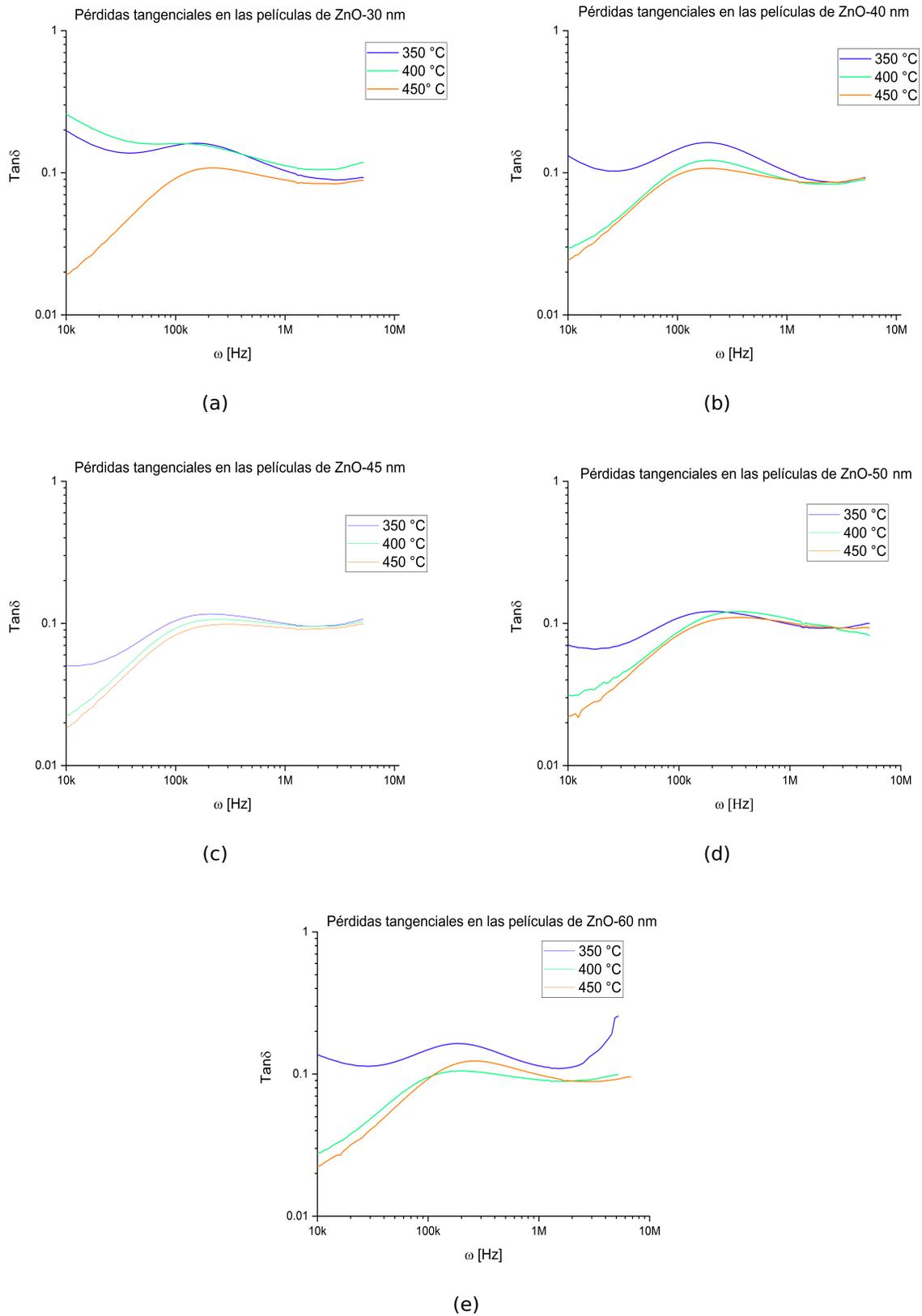


Figura 23. Curvas de las pérdidas tangenciales de las películas ultradelgadas de 30 nm hasta 60nm, respectivamente, sometidas a diferentes temperaturas de recido.

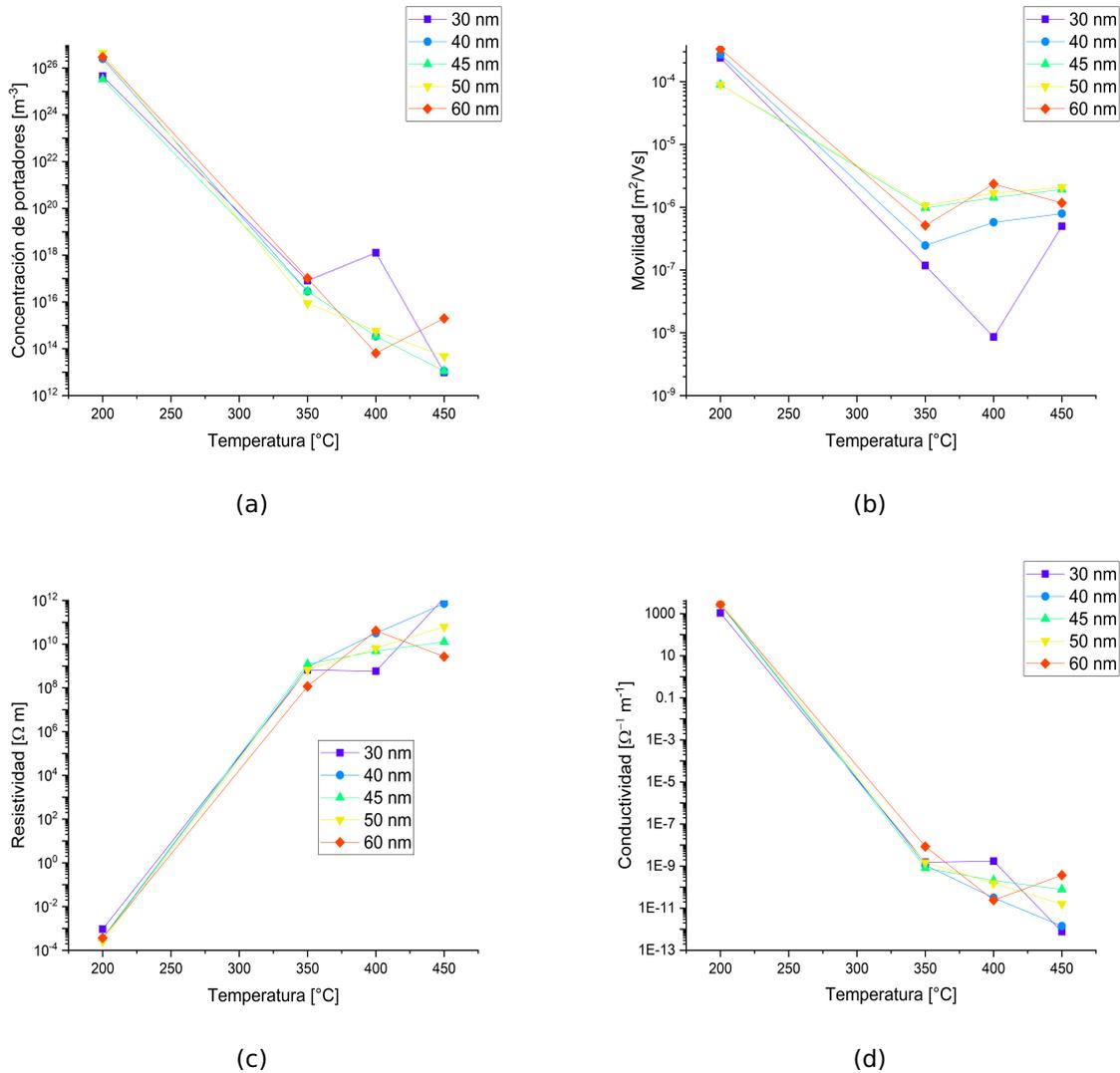


Figura 24. Resultados de las mediciones eléctricas de los recubrimientos ultradelgados y su dependencia con la temperatura (a) Concentración de los portadores de carga (b) Movilidad de electrones (c) Resistividades (d) Conductividades. La temperatura 200 °C indica la temperatura en la cual se hizo el depósito.

Se aprecia que las propiedades dieléctricas dependen fuertemente de la temperatura del recocido mientras que el espesor no tiene influencia notable sobre estos valores. Nuevamente, la muestra de 30 nm a 400 °C está fuera del comportamiento típico respecto a las demás, lo que evidencia que es posible que la muestra no haya alcanzado la temperatura nominal cuando se encontraba dentro del horno. A su vez, se observa una disminución importante en la concentración de portadores de carga de las muestras con recocido. También se nota una disminución en la movilidad, esto causa un aumento en la resistividad del ZnO y, en consecuencia, una disminución de su conductividad.

3.3. Caracterizaciones

3.3.1. Estructura cristalina

En la Figura 25 se observa la evolución de los patrones de difracción de los recubrimientos ultradelgados en función de las distintas temperaturas de recocido obtenidos por el equipo Aeris - PANalytical con longitud de onda incidente de 1.54 nm. La carta patrón con la que se determinó la estructura cristalina es la 96-101-260 de la base de datos del software MATCH!, acorde a ella la estructura corresponde a una hexagonal tipo wurtzita, Zincita en su nombre mineral. La posición de los planos y su notación (hkl) y (hkil) se desglosan en la Tabla 3.

Tabla 3. Posiciones de los picos en los difractogramas y sus respectivos índices

(hkl)	(hkil)	2θ[°]
(100)	(10 $\bar{1}$ 0)	31.71
(002)	(0002)	34.42
(101)	(10 $\bar{1}$ 1)	36.04
(103)	(10 $\bar{1}$ 3)	61.72

A partir de los difractogramas y con la ecuación 18, que corresponde a la relación entre la distancia interplanar y los parámetros de red para una celda hexagonal, se pudo calcular los parámetros a y c de red, los resultados se presentan en la Tabla 4

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (18)$$

Tabla 4. Parámetros de red del sistema hexagonal de las películas, Zincita

Parámetro	(hkl)	d_{hkl} [Å]	Valor [Å]
a	(100)	2.82	3.25
c	(002)	2.60	5.21

Notoriamente, se observa que se promovió la cristalinidad en todas las películas ya que se intensificaron algunos picos y aparecieron otros. En el caso particular de la película de 45 nm 25(c), se aprecian otros picos que corresponden al oro, debido a que la muestra analizada contenía contactos de oro sobre ella. Puede notarse que

la cristalinidad se promovió preferencialmente en las direcciones [100], [002] y [103]. Sin embargo, en algunas películas también hubo crecimiento en la dirección [101].

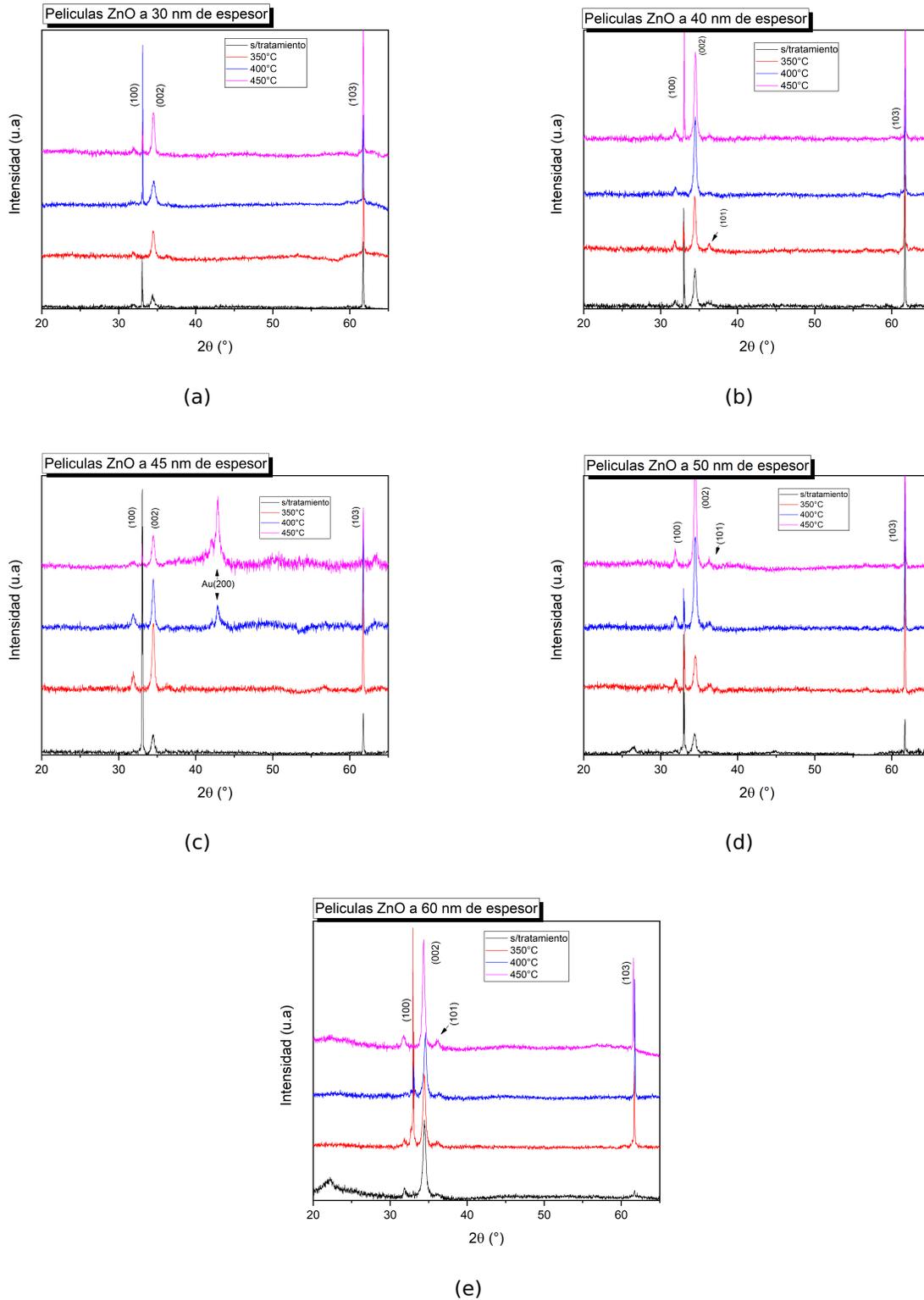


Figura 25. Evolución de los patrones de difracción de los recubrimientos ultradelgados como función de la temperatura de recocido. La temperatura 200 °C indica la temperatura en la cual se hizo el depósito.

El tamaño de cristal se calculó por medio de la ecuación de Debye Scherrer $\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$ para los planos (002) y (103), los resultados se presentan en las Tablas 5 y 6, respectivamente. Puede observarse que hay un ligero aumento en el tamaño cuando se les ha aplicado un tratamiento térmico, sin embargo, no hay una tendencia lineal entre el aumento del tamaño con la temperatura de tratamiento térmico.

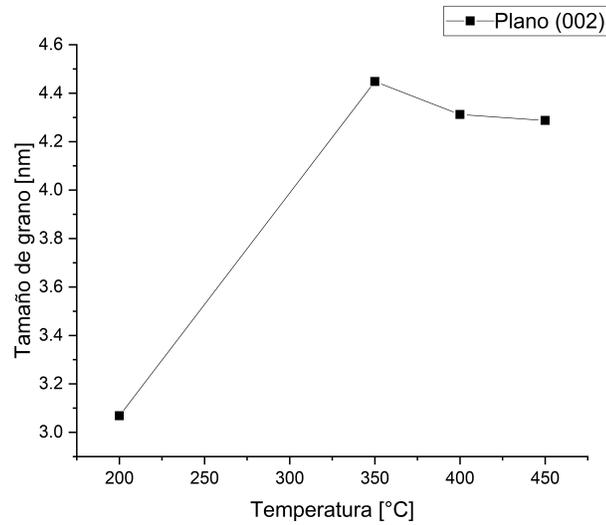
Tabla 5. Tamaño de cristal [nm] en función de las temperaturas de recocido de las películas con diferentes espesores realizados en el plano (002).

Temperatura[°C]	30 nm	40 nm	45 nm	50 nm	60 nm
200 (síntesis)	2.23	3.07	3.43	3.07	3.51
350	3.23	4.92	4.02	6.15	3.89
400	2.83	3.90	4.77	6.15	3.90
450	4.15	4.92	3.07	4.35	4.92

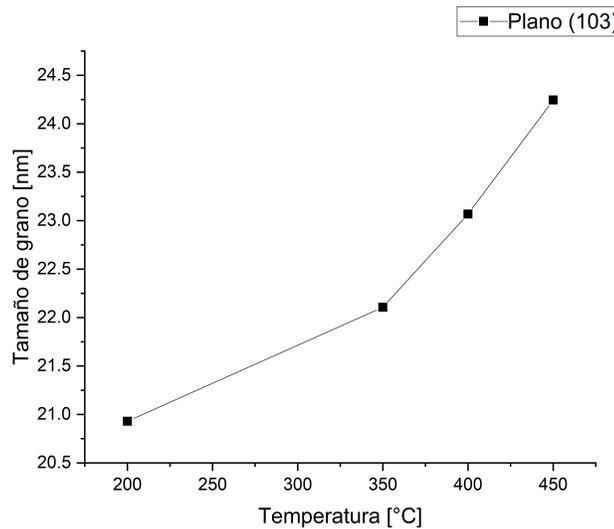
Tabla 6. Tamaño de cristal [nm] en función de las temperaturas de recocido de las películas con diferentes espesores realizados en el plano (103).

Temperatura [°C]	30 nm	40 nm	45 nm	50 nm	60 nm
200 (síntesis)	21.74	23.14	21.40	18.87	14.76
350	21.70	22.82	24.72	22.60	18.66
400	24.11	22.82	21.43	22.60	24.11
450	25.37	30.44	24.73	22.60	18.06

Para facilitar la apreciación del tamaño de grano de las películas de ZnO, la Figura 26 muestra una gráfica en función de la temperatura del tamaño promedio de los distintos espesores. Se observa una tendencia gradual del tamaño de grano cuando se aumenta la temperatura de tratamiento para el plano (103) y un aumento en el tamaño de grano cuando se ha aplicado un tratamiento térmico, aunque no de manera gradual, para el plano (002).



(a)



(b)

Figura 26. Tamaños de grano promedio entre los diferentes espesores de ZnO en función de la temperatura. La temperatura 200 °C indica la temperatura en la cual se hizo el depósito.

3.3.2. Morfología y medición de rugosidad

Se obtuvieron las micrografías de la superficie por medio de la microscopía de fuerza atómica Park System XE-70 a temperatura ambiente. A partir de las micrografías pudo calcularse la rugosidad con ayuda del software XEI, donde en un área de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ se calculó la rugosidad cuadrática media. Los resultados se muestran en la Tabla 7. Puede observarse un aumento en la rugosidad en las muestras que fueron

tratadas térmicamente respecto a las muestras sin tratamiento térmico. Esto es una consecuencia del aumento del tamaño de grano, que también se observó en los patrones de difracción. Sin embargo, debido al método de síntesis, donde el crecimiento es homogéneo, no se obtiene un cambio de rugosidades mayores a ≈ 1 nm.

Tabla 7. Rugosidad cuadrática media [nm] en función de la temperatura de los distintos espesores de ZnO en un área de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$

Temperatura[°C]	30 nm	40 nm	45 nm	50 nm	60 nm
200 (síntesis)	0.41	0.45	1.00	0.38	0.96
350	0.50	0.50	1.23	1.23	1.24
400	0.477	1.46	1.22	1.04	0.86
450	0.97	1.50	0.70	1.00	1.42

De manera ilustrativa la Figura 27 condensa los valores obtenidos de la rugosidad cuadrática media de las películas ultradelgadas de ZnO como un promedio entre los cinco espesores en función de la temperatura de recocido. Se aprecia una tendencia ascendente en del tamaño de grano cuando se ha sometido a las películas a los tratamientos térmicos.

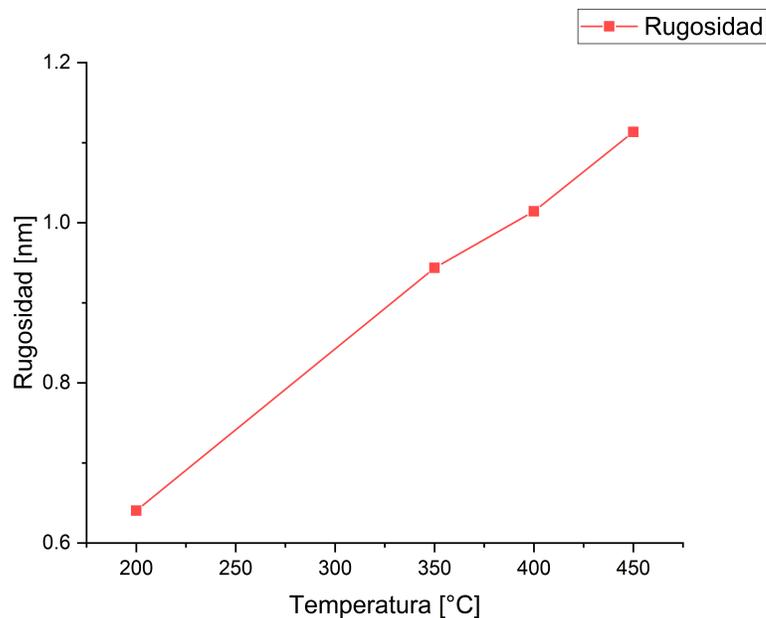


Figura 27. Rugosidad promedio entre los diferentes espesores de ZnO en función de la temperatura. La temperatura 200 °C indica la temperatura en la cual se hizo el depósito.

Las micrografías en 3D de las películas de 50 nm, de forma ilustrativa, pueden

observarse en la Figura 28 donde se observa que el cambio en la rugosidad cuando se ha realizado un recocido respecto a la muestra como se sintetizó. Pueden apreciarse diferencias de alturas de los cristales de hasta 6 nm, como es el caso de la muestra de 400 °C (Figura 28(c)).

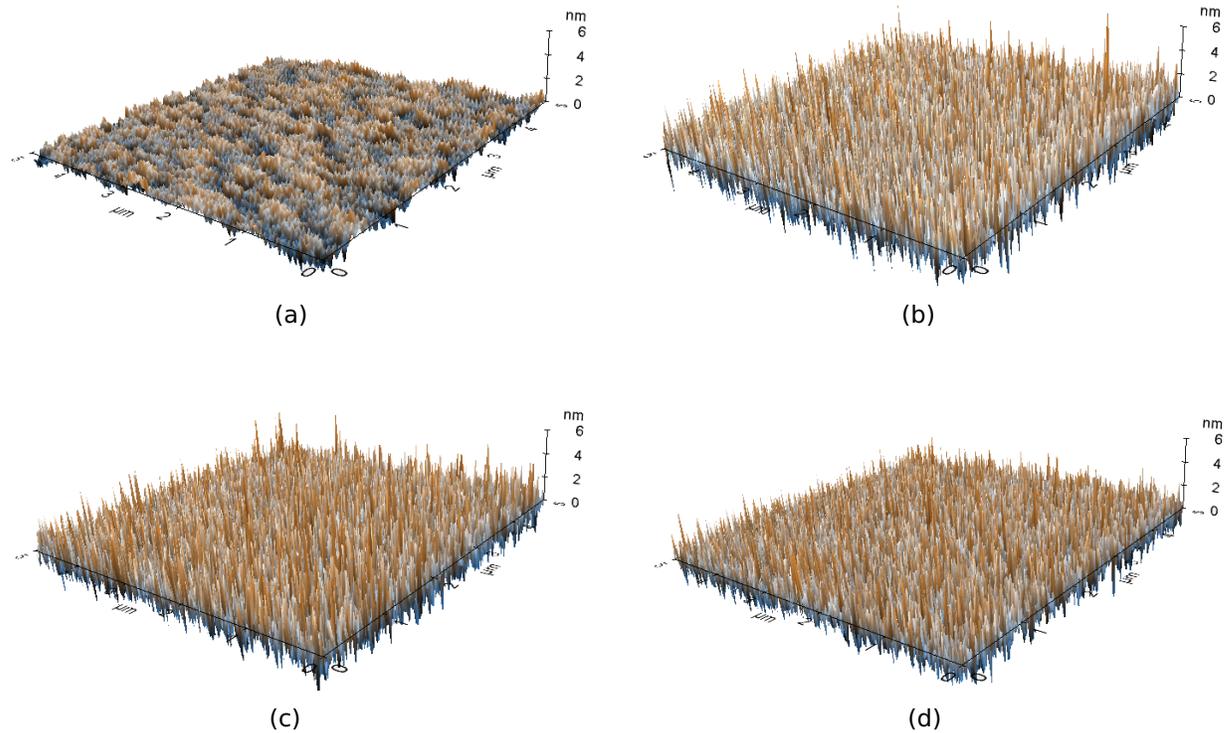


Figura 28. Micrografías en 3D obtenidas por AFM para las recubrimientos de ZnO de las películas de 50nm de espesor a las temperaturas de recocido (a) Como se sintetizó (200 °C) (b) 350 °C (c) 400 °C (d) 450 °C.

3.4. Discusión

Con los resultados de los coeficientes de Hall de las películas como se depositaron, es decir, sin tratamiento térmico, pudo determinarse que los portadores mayoritarios son los electrones confirmando así que las películas de ZnO son tipo n. Los resultados indicaron una fuerte dependencia con la temperatura del recocido en la concentración de los portadores de carga y de la movilidad en las películas de ZnO, Figuras 24(a) y 24(b), respectivamente. Para las películas sin tratamiento térmico en promedio la concentración de portadores es de $2.10 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, intuyendo la existencia de una alta densidad de defectos intrínsecos tales como las vacancias de oxígeno (Shan et al. (2009)).

Para las muestras con recocido conforme se aumentó la temperatura gradualmente de 350°C hasta 450 °C, la concentración descendió hasta un valor promedio de $4.13 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$, mientras que la movilidad promedio se redujo de $1.90 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V.s}$ hasta $1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{V.s}$. Esto es debido a que el postratamiento térmico en aire redujo la concentración de defectos nativos que pueden suministrar electrones en los recubrimientos ultradelgadas de ZnO, como las vacancias (Li et al. (2011)). Adicionalmente, el incremento de la resistividad, y en consecuencia la disminución de la conductividad, de las películas de ZnO debe estar determinada por la gran reducción de la movilidad y la concentración de portadores. Respecto a las pérdidas tangenciales, Figura 23, puede observarse que los valores de $\tan \delta$ disminuyen gradualmente cuando a las películas se les ha aplicado un tratamiento térmico, exceptuando a la muestra de 30 nm recocida a 400 °C, lo que indica que en valores de resistividad más baja un pico es visible a un valor más alto de $\tan \delta$.

La Figura 25 muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas sin tratamiento térmico y las recocidas a las diferentes temperaturas. Todas las películas ultradelgadas de ZnO exhiben al menos tres picos de difracción en $2\theta = 31.7^\circ$, 34.42° y 61.72° correspondiendo a las orientaciones $(10\bar{1}0)$, (0002) y $(10\bar{1}3)$. Además, es notorio el cambio entre la altura de los picos y la disminución de su ancho, cuando se ha aplicado el recocido a las películas de ZnO. Esto se ve reflejado en un aumento en el tamaño de partícula, acorde la Figura 26, se aprecia que en promedio el tamaño de grano de las películas de ZnO de diferentes espesores, pasó de 20.9 nm a 24.24 nm entre las películas sin recocido y las de 450 °C. Lo cual indica que la temperatura del recocido tiene un efecto significativo en la cristalinidad de las películas ultradelgadas de ZnO.

Por otro lado, a partir de las micrográficas obtenidas por AFM de todos los depósitos, se observa que la influencia de los recocidos en la superficie es un aumento progresivo de la rugosidad, Figura 27, en función de la temperatura del mismo. Los valores promedio de la rugosidad entre los cinco espesores de ZnO como se depositaron fue de 0.64 nm mientras que alcanzó un valor promedio hasta de 1.11 nm en las muestras recocidas a 450 °C. Aunque no en todas las películas hubo un aumento progresivo, la tendencia indica que la rugosidad cuadrática media aumenta en función de las temperatura del recocido, esto es una consecuencia del aumento del tamaño de grano de las

películas ultradelgadas. Considerando que son películas muy delgadas, una dirección de crecimiento disponible (debido al tratamiento térmico) que tienen para crecer es la dirección perpendicular a la superficie, por lo tanto, la rugosidad es una consecuencia directa del ligero aumento en la cristalinidad del ZnO.

Es importante destacar que este trabajo se realizó durante el año de pandemia del COVID-19. Ello limitó bastante el trabajo experimental, principalmente en la posibilidad de obtener más recubrimientos para completar así puntos experimentales en las mediciones eléctricas, es decir, aplicar tratamientos térmicos a los recubrimientos a las temperaturas de 250 °C y 300 °C. Sin embargo, los resultados obtenidos sugieren que los valores de resistencia, concentración de portadores de carga, movilidad, resistividad y conductividad para ellos, se encontraran entre el intervalo de 200 °C y 350 °C. Respecto a lo anterior, valores de concentración de electrones, movilidad y resistividad para películas de ZnO con espesor de 40 nm recocidas entre ese intervalo de temperaturas fueron reportados por Gao et al. (2018), por lo que conocer dicho reporte minimiza las limitaciones de este trabajo.

Desde luego, esto abre a la posibilidad de realizar una investigación futura donde se evalúen a los recubrimientos a temperaturas menores a 350 °C de tratamiento térmico. Otro factor, que no se evaluó en este trabajo, fue el tiempo de tratamiento térmico y el efecto en las propiedades estructurales y eléctricas de las películas de ZnO. Donde es posible que los tiempos de recocido modifiquen también los parámetros aquí evaluados: la concentración de portadores, movilidad y conductividad. Sumado a ellos, pueden realizarse la evaluación eléctrica a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, para conocer la respuesta eléctrica del ZnO, esperando que disminuya la resistencia de los recubrimientos de ZnO ya que se aumenta la probabilidad de excitar a los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, y mejorar así su conductividad eléctrica.

A su vez, dado que la motivación a largo plazo de este trabajo es usar a los recubrimientos ultradelgados de ZnO para desarrollar prototipos de detectores de hidrógeno a bajas concentraciones con dispositivos de menor tamaño, puede completarse esta investigación realizando las mismas mediciones o similares en atmósferas controladas, pero no restringidas, de hidrógeno y evaluar así su respuesta eléctrica debido a la adsorción. En ese sentido, se recomendarían a las muestras con mayor rugosidad,

puesto que para la detección de gases es necesaria una alta área superficial activa (Yin and Liu (2014)). También en la Figura 28 se observa que el crecimiento del ZnO es en forma de varillas muy finas alineadas verticalmente, este comportamiento es deseable para aplicaciones de sensores de gas (Lu et al. (2019)). Por otro lado, se puede esperar que el efecto de las dimensiones (grosor) de los recubrimientos de ZnO hagan una diferencia, puesto que al ser comparables a la zona de agotamiento de electrones el efecto de las interacciones en la superficie del ZnO con los gases circundantes es mayor, debido a que no hay un gran efecto del material en bulto (Al-Hashem et al. (2019)).

Capítulo 4. Conclusiones

Se sintetizaron películas con cinco diferentes espesores de ZnO sobre sustratos de SiO₂/Si mediante el método de ALD, además, se les depositaron contactos circulares de oro de 0.76 mm de diámetro. Posteriormente se realizaron post-recocidos a tres temperaturas diferentes con la misma duración, esto con el objetivo de evaluar la influencia de la temperatura en las propiedades eléctricas y estructurales de las películas de ZnO, y establecer la relación entre ambas. Pudo observarse que, a pesar del aumento de la cristalinidad y tamaño de grano de las películas con tratamientos térmicos, no se obtuvo un aumento en su conductividad en mediciones realizadas, debido a la disminución de las vacancias de oxígeno y también de la disminución de la movilidad de los electrones. Sin embargo, con los espesores estudiados en este trabajo, si fue posible modular la conductividad encontrándose una relación que, a mayor temperatura de tratamiento térmico, menor la conductividad de las películas delgadas de ZnO. Por otro lado, se observó que, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, también hubo un aumento progresivo en la rugosidad de las películas esto causado por el crecimiento hacia la superficie de los cristales de las películas ultradelgadas de ZnO. Esta característica es deseable para la aplicación de sensores de hidrógeno, debido al aumento en el área superficial activa.

Literatura citada

- Al-Hashem, M., Akbar, S., and Morris, P. (2019). Role of Oxygen Vacancies in Nanostructured Metal-Oxide Gas Sensors: A Review. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 301(August):126845.
- Banerjee, P., Lee, W. J., Bae, K. R., Lee, S. B., and Rubloff, G. W. (2010). Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 108(4).
- Boon-Brett, L., Bousek, J., Black, G., Moretto, P., Castello, P., Hübert, T., and Banach, U. (2010). Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(1):373–384.
- Bunn, B. Y. C. W. (1935). The lattice-dimensions of zinc oxide. *Proceedings of the Physical Society*, 835.
- Buttner, W. J., Post, M. B., Burgess, R., and Rivkin, C. (2011). An overview of hydrogen safety sensors and requirements. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3):2462–2470.
- Choi, K. S. and Chang, S. P. (2018). Effect of structure morphologies on hydrogen gas sensing by ZnO nanotubes. *Materials Letters*, 230(July):48–52.
- de la Peña, L. (2003). *Introducción a La Mecánica Cuántica*.
- Dodds, P. E., Staffell, I., Hawkes, A. D., Li, F., Grünwald, P., McDowall, W., and Ekins, P. (2015). Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(5):2065–2083.
- Gahtar, A., Benramache, S., Benhaoua, B., and Chabane, F. (2013). Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on glass substrates by ultrasonic spray technique. *Journal of Semiconductors*, 34(7).
- Galli, G. and Coker, J. E. (1970). Epitaxial ZnO on sapphire. *Applied Physics Letters*, 16(11):439–441.
- Gao, J., Liu, W. J., Ding, S. J., Lu, H. L., and Zhang, D. W. (2018). High performance ultraviolet photodetectors with atomic-layer-deposited ZnO films via low-temperature post-annealing in air. *AIP Advances*, 8(1).
- Guziewicz, E., Godlewski, M., Krajewski, T. A., Wachnicki, L., Łuka, G., Paszkowicz, W., Domagała, J. Z., Przeździecka, E., Łusakowska, E., and Witkowski, B. S. (2009). ZnO by ALD - Advantages of the material grown at low temperature. *Acta Physica Polonica A*, 116(5):814–817.
- Huang, F. C., Chen, Y. Y., and Wu, T. T. (2009). A room temperature surface acoustic wave hydrogen sensor with Pt coated ZnO nanorods. *Nanotechnology*, 20(6).
- Huang, W. C., Tsai, H. J., Lin, T. C., Weng, W. C., Chang, Y. C., Chiu, J. L., Lin, J. J., Lin, C. F., Lin, Y. S., and Chen, H. (2018). Incorporation of carbon nanotube and graphene in ZnO nanorods-based hydrogen gas sensor. *Ceramics International*, 44(11):12308–12314.
- Hübert, T., Boon-Brett, L., Black, G., and Banach, U. (2011). Hydrogen sensors - A review. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 157(2):329–352.

- Iqbal, J., Jilani, A., Ziaul Hassan, P. M., Rafique, S., Jafer, R., and Alghamdi, A. A. (2016). ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap. *Journal of King Saud University - Science*, 28(4):347–354.
- Johnson, R. W., Hultqvist, A., and Bent, S. F. (2014). A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Materials Today*, 17(5):236–246.
- Keithley (2016). *Low Level Measurements Handbook*. Book, pages vi, 1–5.
- Keskenler, E. F., Turgut, G., and Dogan, S. (2012). Investigation of structural and optical properties of ZnO films co-doped with fluorine and indium. *Superlattices and Microstructures*, 52(1):107–115.
- Kim, J. H., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S. (2019). Pd functionalization on ZnO nanowires for enhanced sensitivity and selectivity to hydrogen gas. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 297(January):126693.
- Kittel, C. (1957). *Introduction to Solid State Physics*, volume 8.
- Knoops, H. C., Potts, S. E., Bol, A. A., and Kessels, W. M. (2015). Atomic Layer Deposition. *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy: Second Edition*, 3:1101–1134.
- Kohan, A., Ceder, G., Morgan, D., and Van de Walle, C. G. (2000). First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61(22):15019–15027.
- Lee, J. H., Kim, J. Y., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S. (2018). Significant enhancement of hydrogen-sensing properties of ZnO nanofibers through NiO loading. *Nanomaterials*, 8(11).
- Leonardi, S. G. (2017). Two-dimensional zinc oxide nanostructures for gas sensor applications.
- Li, Y. Z., Li, X. M., and Gao, X. D. (2011). Effects of post-annealing on Schottky contacts of Pt/ZnO films toward UV photodetector. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(26):7193–7197.
- López Ortiz, A., Meléndez Zaragoza, M. J., and Collins-Martínez, V. (2016). Hydrogen production research in Mexico: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48):23363–23379.
- Lu, Y., Hsieh, C., and Su, G. (2019). The Role of ALD-ZnO Seed Layers in the Growth of ZnO Nanorods for Hydrogen Sensing. *Micromachines*, 10(7):491.
- Lupan, O., Ursaki, V. V., Chai, G., Chow, L., Emelchenko, G. A., Tiginyanu, I. M., Gruzintsev, A. N., and Redkin, A. N. (2010). Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 144(1):56–66.
- Majeed Khan, M. A., Kumar, S., Naziruddin Khan, M., Ahamed, M., and Al Dwayyan, A. S. (2014). Microstructure and blueshift in optical band gap of nanocrystalline Al_xZn_{1-x}O thin films. *Journal of Luminescence*, 155:275–281.

- Mansilla, C., Avril, S., Imbach, J., and Le Duigou, A. (2012). CO₂-free hydrogen as a substitute to fossil fuels: What are the targets? Prospective assessment of the hydrogen market attractiveness. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(12):9451–9458.
- Mansilla, C., Bourasseau, C., Cany, C., Guinot, B., Duigou, A. L., and Lucchese, P. (2018). *Hydrogen applications: Overview of the key economic issues and perspectives*. Elsevier Ltd.
- Mhamdi, A., Labidi, A., Souissi, B., Kahlaoui, M., Yumak, A., Boubaker, K., Amlouk, A., and Amlouk, M. (2015). Impedance spectroscopy and sensors under ethanol vapors application of sprayed vanadium-doped ZnO compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 639:648–658.
- Mirzaei, A., Kim, J. H., Kim, H. W., and Kim, S. S. (2018). How shell thickness can affect the gas sensing properties of nanostructured materials: Survey of literature. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 258:270–294.
- Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., and Morko, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):1–103.
- Park, S. (2016). High-response and selective hydrogen sensing properties of porous ZnO nanotubes. *Current Applied Physics*, 16(10):1263–1269.
- Park, S., Park, S., Lee, S., Kim, H. W., and Lee, C. (2014). Hydrogen sensing properties of multiple networked Nb₂O₅/ZnO core-shell nanorod sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 202:840–845.
- Ren, Q., Cao, Y.-Q., Arulraj, D., Liu, C., Wu, D., Li, W.-M., and Li, A.-D. (2020). Review—Resistive-Type Hydrogen Sensors Based on Zinc Oxide Nanostructures. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(6):067528.
- Romo-Herrera, J. M., Contreras, O. E., Domínguez, D., Rodríguez, J. R., Alonso-Nuñez, G., Muñoz-Muñoz, F., and Tiznado, H. (2015). Insulating carbon nanotubes by atomic layer deposition for electrical wiring purposes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(9):6774–6778.
- Seiyama, T. and Kagawa, S. (1966). Study on a Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Analytical Chemistry*, 38(8):1069–1073.
- Shan, C. X., Zhang, J. Y., Yao, B., Shen, D. Z., Fan, X. W., and Choy, K. L. (2009). Ultraviolet photodetector fabricated from atomic-layer-deposited ZnO films. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 27(3):1765.
- Singh, R., Baghel, J., Shukla, S., Bhattacharya, B., Rhee, H. W., and Singh, P. K. (2014). Detailed electrical measurements on sago starch biopolymer solid electrolyte. *Phase Transitions*, 87(12):1237–1245.
- Singh, R., Singh, P. K., Singh, V., and Bhattacharya, B. (2019). Quantitative analysis of ion transport mechanism in biopolymer electrolyte. *Optics and Laser Technology*, 113(July 2018):303–309.

- Suntola, T. and Antson, J. (1977). Method for producing compound thin films. *US Patent 4,058,430*.
- Van De Walle, C. G. (2000). Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 85(5):1012–1015.
- Vijayalakshmi, K., Karthick, K., and Gopalakrishna, D. (2013). Influence of annealing on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnO thin films for enhanced H₂ sensing application. *Ceramics International*, 39(5):4749–4756.
- Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(25).
- Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., and Phanichphant, S. (2011). Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 160(1):580–591.
- Yadav, A. B. and Jit, S. (2017). Particle size effects on the hydrogen sensing properties of Pd/ZnO Schottky contacts fabricated by sol–gel method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1):786–794.
- Yen, C. Y., Jian, S. R., Chen, G. J., Lin, C. M., Lee, H. Y., Ke, W. C., Liao, Y. Y., Yang, P. F., Wang, C. T., Lai, Y. S., Jang, J. S., and Juang, J. Y. (2011). Influence of annealing temperature on the structural, optical and mechanical properties of ALD-derived ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 257(17):7900–7905.
- Yin, M. and Liu, S. (2014). Preparation of ZnO hollow spheres with different surface roughness and their enhanced gas sensing property. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 197:58–65.
- Young, H. F. R. (2009). *Física universitaria Volumen 2*.
- Zaka, H., Parditka, B., Erdélyi, Z., Atyia, H. E., Sharma, P., and Fouad, S. S. (2020). Investigation of dispersion parameters, dielectric properties and opto–electrical parameters of ZnO thin film grown by ALD. *Optik*, 203.
- Zhang, H., Yang, S., Liu, H., and Yuan, C. (2011). Preparation and characterization of transparent conducting ZnO:W films by DC magnetron sputtering. *Journal of Semiconductors*, 32(4).
- Zhao, M., Wong, M. H., Man, H. C., and Ong, C. W. (2017). Resistive hydrogen sensing response of Pd-decorated ZnO “nanosponge” film. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 249:624–631.
- Zhu, L. and Zeng, W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review.