



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

## **SENSORES DE GAS CON MICROVARILLAS DE ZnO**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
MARLENE NOHEMÍ CARDOZA CONTRERAS

TUTOR PRINCIPAL  
DR. OSCAR EDEL CONTRERAS LÓPEZ  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. GERARDO SOTO HERRERA  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA  
DR. ROBERTO ROMO MARTÍNEZ  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

ENSENADA, ABRIL, 2016.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **AGRADECIMIENTOS**

- *Al PCeIM-UNAM por las oportunidades y facilidades otorgadas para mi formación, durante mi estancia en el posgrado.*
- *Al Conacyt por el apoyo financiero que me fue otorgado para la realización de mis estudios. Al proyecto Pappit IN109612 por el apoyo brindado para la realización de mi proyecto de investigación doctoral.*
- *Agradezco a mi tutor principal, el Dr. Oscar Edel Contreras López, por su contribución en mi formación como investigador, así como por su apoyo en el desarrollo de este proyecto de doctorado.*
- *A mi comité tutor, el Dr. Gerardo Soto Herrera y Dr. Roberto Romo Martínez, muchas gracias por su apoyo.*
- *Al Dr. José Manuel Romo Herrera, por todo su apoyo y aportes académicos en la realización de este trabajo.*
- *Agradezco infinitamente el apoyo técnico que me otorgo cada uno de ustedes en el desarrollo de este proyecto, al Dr. Eduardo Murillo, Ing. Luis Ríos, David Domínguez, Alejandro Tiznado, Ing. Israel Gradilla, Dr. Trino Zepeda, Dr. Hugo Tiznado, Dr. Erick Flores, Margot Sainz, Juan Peralta e Iván Peralta.*

## **AGRADECIMIENTOS A TÍTULO PERSONAL**

- *Agradezco a mis padres, por apoyarme siempre, por estar pendientes de mí, por sus enseñanzas sobre la vida, por enseñarme a disfrutar los buenos momentos y a sobrellevar los malos. A ti papá, que aunque ya no estás con nosotros, te dedico este trabajo con todo mi cariño, te extrañaremos siempre.*
- *A mi hermana Dulce, gracias por tú apoyo hermana, has sido como un ángel guardián para mí, te voy a estar agradecida toda la vida.*
- *A Ely, gracias por apoyarme siempre y ser un gran soporte en momentos difíciles, y aún más, por compartir grandes vivencias conmigo.*
- *A mi sobrina Tania (Chikis), gracias por permitirme ser parte de tu crecimiento y por alegrarme todos los días con tu sonrisa hermosa.*
- *A mis amigos: Mayra, Amanda, Brenda, Jassiel, Martín, y Paola. Gracias por ser parte de mi vida como estudiante, de compartir buenos momentos, conocimientos y angustias.*

# ÍNDICE

**Resumen**

**Abstract**

**Hipótesis**

**Objetivo general**

**Objetivos Específicos**

1. INTRODUCCIÓN . . . . .	1
1.1. Sensores de gas. . . . .	1
1.1.1. Mecanismo de respuesta . . . . .	4
1.1.1.1. Sensibilidad . . . . .	6
1.2. Nanosensores de gas. . . . .	16
1.2.1. Sensores de gas basados en una sola nanovarilla semiconductora. . . . .	20
1.2.2. Nanoestructuras semiconductoras usadas en la fabricación de sensores de gas. . . . .	25
1.2.2.1. Óxido de Zinc . . . . .	25
1.2.2.2. Síntesis de nanoestructuras mediante deposito químico por vapor . . . . .	28
1.3. Fabricación de sensores de gas con micro y nanoestructuras . . . .	29
2. MÉTODO EXPERIMENTAL. . . . .	32
2.1. Fundamentos experimentales . . . . .	32
2.1.1. Fabricación de electrodos por fotolitografía . . . . .	32
2.1.2. Sistema de doble haz SEM-FIB . . . . .	35
2.1.2.1. Sistema de inyección de gas (GIS) . . . . .	41
2.1.3. Manipulación de microvarillas in-situ en SEM-FIB (lift-out). .	43
2.1.4. Catodoluminiscencia . . . . .	44
2.2. Desarrollo Experimental . . . . .	47
2.2.1. Diseño y fabricación de plantilla con electrodos de Al . . . . .	48
2.2.2. Manipulación y conexión in-situ de la microvarilla de ZnO en la plantilla de Al en un SEM-FIB . . . . .	52

2.2.3. Verificación de las propiedades ópticas de las microvarillas mediante CL . . . . .	54
2.2.4. Curvas I-V . . . . .	55
2.2.5. Respuesta de los sensores fabricados . . . . .	56
2.2.5.1. Diseño y fabricación de cámara de prueba para sensores de gas conductométricos . . . . .	56
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN . . . . .	60
3.1. Fabricación de sensores de gas basados en una sola microvarilla de ZnO . . . . .	60
3.1.1. Plantilla con electrodos de Al . . . . .	60
3.1.2. Conexión de la microvarilla a los electrodos de Al mediante la manipulación in-situ en SEM/FIB . . . . .	61
3.2. Curvas I-V . . . . .	67
3.3. Caracterización por CL . . . . .	69
3.4. Respuesta de sensores de gas . . . . .	73
3.4.1. Respuesta a pulso de 121 ppm de H <sub>2</sub> . . . . .	73
3.4.2. Respuesta a diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> . . . . .	75
4. CONCLUSIONES . . . . .	77
REFERENCIAS . . . . .	79

## RESUMEN

La mayoría de los sensores de gas convencionales presentan dificultades para detectar bajas concentraciones y esta situación es más preocupante cuando se trata de gases peligrosos. Emplear sensores basados en micro y nanoestructuras semiconductoras son una alternativa para resolver este problema. En este proyecto de tesis de doctorado, fueron fabricados sensores de gas empleando una sola microvarilla de ZnO como elemento sensor, mediante la manipulación y conexión de una sola microvarilla en una plantilla de electrodos de Al, in-situ en un equipo de doble haz microscopio electrónico de barrido-haz de iones enfocado, equipado con un nanomanipulador y un sistema de inyección de gas. La evaluación de la respuesta eléctrica de los dispositivos fabricados mostró tiempos de respuesta de 29 s para un pulso de H<sub>2</sub> de 121 ppm, con una variación de su resistencia eléctrica apreciable a temperatura ambiente y a 100 °C, de 8 y 14% respectivamente. Mostrando así, que emplear microvarillas de ZnO como elemento sensor, es una buena opción para detectar bajas concentraciones de H<sub>2</sub>.

## **ABSTRACT**

Low concentrations of hazardous gases are difficult to detect with common gas sensors. Using semiconductor microstructures as sensor element is an alternative. Single ZnO microrod gas sensors devices were fabricated by manipulation and connection of a single microrod into a four-electrode aluminum probe in-situ in a dual beam scanning electron microscope-focused ion beam with a manipulator and a gas injection system in/column. The electrical response of the manufactured devices show response times up to 29 s for a 121 ppm of H<sub>2</sub> pulse with a variation of the microrod electrical resistance appreciable at room temperature and at 373.15 K of approximately 8 and 14% respectively, showing that ZnO microrods are good candidates to detect low concentrations of H<sub>2</sub>.



## **Hipótesis**

**Los sensores de gas conductométricos a base de una sola microvarilla semiconductoras como elemento sensor, son capaces de detectar bajas concentraciones de hidrógeno.**

## **Objetivo General**

Fabricar sensores de gas basados en una sola microestructura de ZnO como elemento sensor y medir su respuesta eléctrica a bajas concentraciones de hidrógeno.

## **Objetivos específicos**

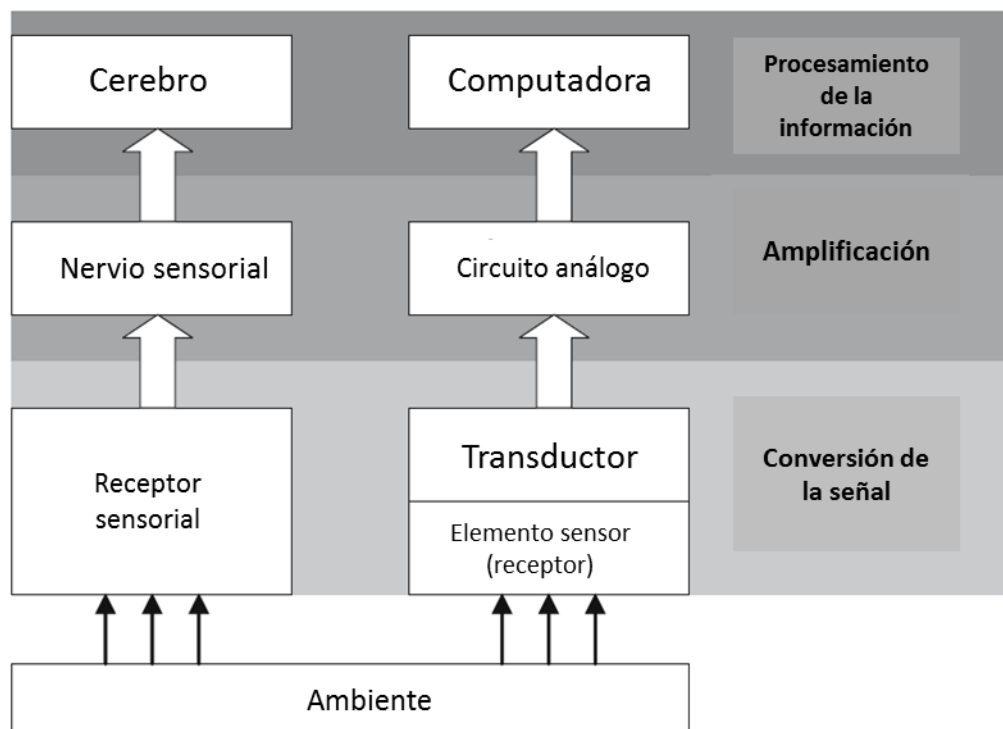
- Fabricar sensores de gas conductométricos mediante el aislamiento y conexión de una microvarilla de ZnO in-situ en un sistema microscopio electrónico de barrido-haz de iones enfocados, adaptado con herramientas de nanofabricación.
- Valorar un posible deterioro de la microvarilla debido al método de fabricación, mediante el análisis de las propiedades ópticas de la microvarilla por catodoluminiscencia.
- Determinar las resistencias eléctricas de las microvarillas, así como el tipo de contacto entre la microvarilla y los electrodos metálicos, mediante el análisis de curvas I-V.
- Evaluar la respuesta eléctrica de los dispositivos fabricados a varias concentraciones de H<sub>2</sub>.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Sensores de gas

La motivación de tener sensores nace de nuestra necesidad de monitorear y recibir información del ambiente que nos rodea. Es a través de sensores que nos conectamos con el mundo, de la misma forma que los humanos empleamos nuestros sentidos (figura 1). El concepto de sensor es derivado de la palabra en latín “sentiré” que significa percibir (o sentir). En términos electrónicos, la palabra **sensor** denota *una entidad que responde a estímulos externos o “variación de energía” mediante la generación de una señal eléctrica que es compatible con circuitos electrónicos*. El término *estímulo* se refiere a una cantidad, propiedad o condición física, química o biológica, que es recibida y convertida en una señal eléctrica <sup>1)</sup>.

Los **sensores de gas** son sensores químicos que responden *in-situ* a concentraciones de gases específicos generando señales eléctricas u ópticas en tiempo real. Las propiedades funcionales de los materiales son aprovechadas al ser empleados como elemento sensor: semiconductores, electrolitos sólidos, materiales dieléctricos, aislantes, cristales piezoeléctricos y fibras ópticas <sup>2)</sup>.



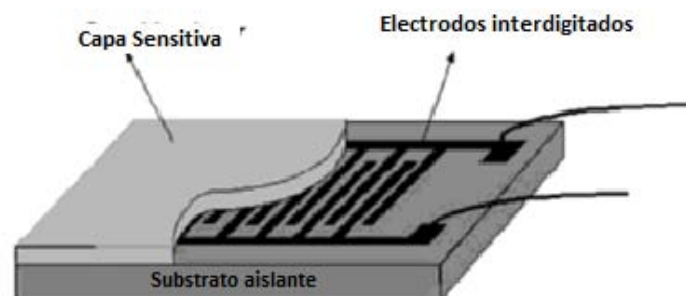
**Figura 1.** Comparación del procesamiento de la señal en organismos vivos y en máquinas inteligentes <sup>3)</sup>.

En el siglo pasado, los mineros fueron de los primeros grupos en percatarse de la importancia que tiene el detectar gases peligrosos en su ambiente de trabajo. El primer sensor de gas comercial fue un sensor portable para detectar gases explosivos fabricado por Oliver W. Johnson en 1927.

En los últimos 80 años, los científicos han desarrollado varios tipos de sensores de gas, como sensores infrarrojos, electroquímicos, catalíticos, etc. Estos sensores tienen un gran número de aplicaciones en la ingeniería química, medicina, agricultura, arquitectura, entre otros. Un tipo de sensores de gas

importante, son los sensores de gas conductométricos (SGC) o resistivos, basados en óxidos metálicos semiconductores ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , etc.).

Los sensores conductométricos son sensores químicos que poseen una estructura simple y su principio de operación se basa en el hecho de que su resistencia eléctrica puede ser modulada por la exposición de la superficie del elemento sensor a la presencia o ausencia de algunas especies químicas. Cuando estas especies químicas interactúan con la superficie del elemento sensor pueden ocurrir varios fenómenos (fisisorción, quimisorción o difusión) que provocan una variación en la resistencia eléctrica del elemento sensor. La estructura típica de un sensor conductométrico consiste principalmente en dos elementos: (i) el elemento sensor y (ii) los electrodos (Figura 2). Para llevar a cabo la medición, una corriente directa (DC) es aplicada al dispositivo y el voltaje generado es monitoreado como la respuesta. Las principales ventajas de estos sensores son su fácil fabricación, operación simple y bajos costos de producción. Además, estos sensores son compactos y durables <sup>4</sup>).



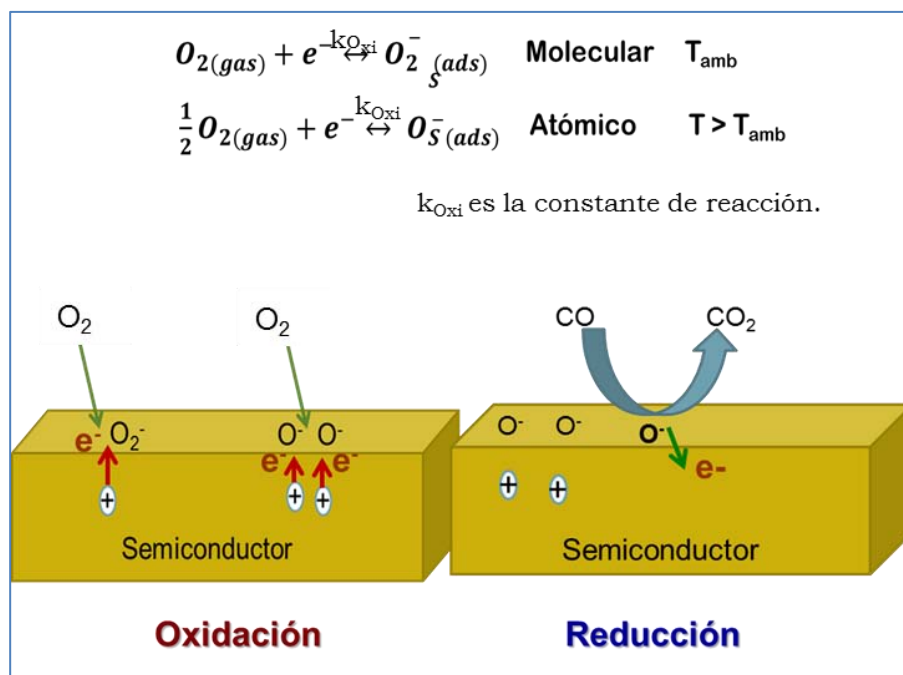
**Figura 2.** Estructura típica de un sensor de gas conductométrico.

### **1.1.1. Mecanismo de Respuesta**

Los materiales que más se han empleado en sensores de gas conductométricos son óxidos metálicos semiconductores de banda prohibida de energía amplia como el  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc <sup>5-8</sup>). Estos materiales son compuestos binarios donde uno de los elementos que lo componen es gaseoso en su estado natural, de tal forma que durante su síntesis es muy probable que se produzcan vacancias del elemento gaseoso, y por ello, comúnmente son materiales no estequiométricos como  $\text{SnO}_{2-x}$ ,  $\text{TiO}_{2-x}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ ,  $\text{ZnO}_{1-x}$ , etc. Así mismo, su superficie contiene estados superficiales disponibles debido a la interrupción de la periodicidad del cristal. Además de estas características, la principal razón de emplear estos compuestos es que su resistencia eléctrica varía con la composición del gas atmosférico que lo rodea.

Ahora bien, de forma general cuando la superficie de un semiconductor es expuesta inicialmente a un gas, la superficie no tiene moléculas de gas. Conforme las colisiones de las moléculas de gas continúan por un tiempo, el promedio de moléculas en la superficie se incrementa con cada intervalo de tiempo adicional. Después de un cierto número de intervalos, la tasa de adsorción de las moléculas gaseosas se iguala a la tasa a la cual se desorben y el número de moléculas por unidad de área de la superficie y por unidad de tiempo se vuelve constante, llegando a la condición de equilibrio dinámico. En el caso de la superficie de un semiconductor expuesta al ambiente, las moléculas de oxígeno de la atmósfera se adsorben fácilmente en ella. El oxígeno extrae

electrones de la banda de conducción del semiconductor para adsorberse en forma de ion en la superficie formando un enlace. Esta adsorción puede ser molecular o atómica dependiendo de la temperatura (figura 3). De tal manera que al emplear estos materiales como sensor de gas se tiene como condición inicial una superficie oxidada.



**Figura 3.** Oxidación y reducción de la superficie de un material semiconductor en respuesta a concentraciones de gas específicas.

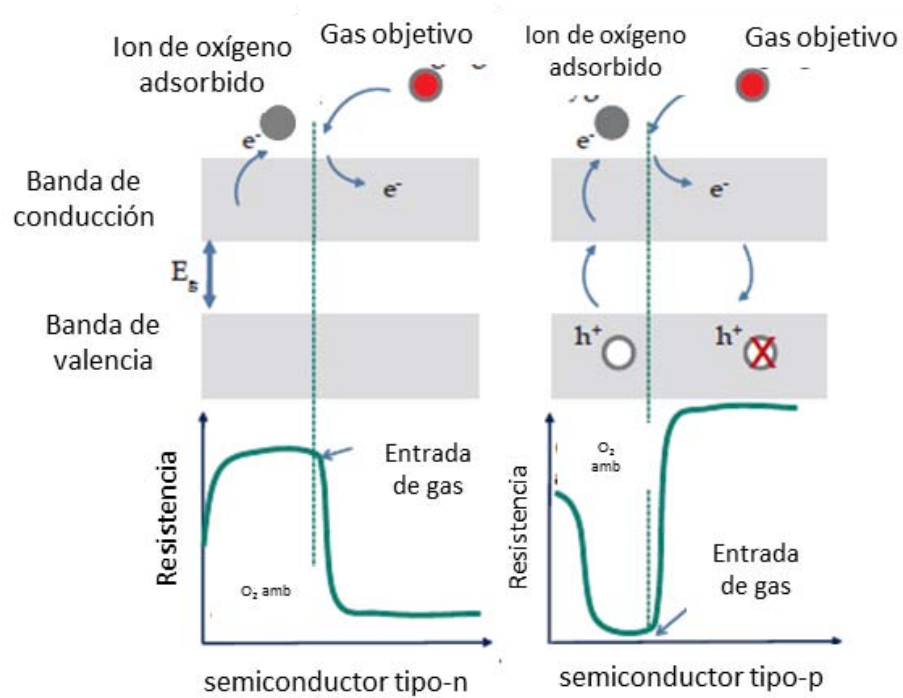
Cuando la superficie oxidada de este material se expone a un gas reductor como el monóxido de carbono, los iones de oxígeno adsorbidos en la superficie son extremadamente activos con las moléculas del gas, de tal forma que se

desprenden de la superficie formando dióxido de carbono y concurrentemente liberando el electrón que lo mantenía anclado a ella, devolviéndolos así a la banda de conducción. De tal manera que mediante reacciones de oxidación y reducción 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. Cabe mencionar que los procesos de adsorción en la superficie de un semiconductor describen situaciones ideales donde la humedad no es involucrada en la química de la superficie. Cualquier sistema real en condiciones ambientales está bajo la influencia de grupos hidroxilos que pueden formar agua, los cuales pueden afectar el desempeño del sensor.

#### **1.1.1.1. Sensibilidad <sup>9)</sup>**

De forma general, cuando se expone la superficie de materiales semiconductores tipo “*n*” o “*p*”, su resistencia eléctrica decrece al incrementar la temperatura. En el caso de los semiconductores tipo “*n*” donde los electrones son los portadores mayoritarios de carga (por ejemplo  $\text{ZnO}_{1-x}$ ,  $\text{SnO}_{2-x}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ ) en condiciones ambientales o en ambiente 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  $H_2$ ,  $H_2S$  y  $CO$ ), se produce un decremento en la resistencia del elemento sensor. De forma similar, en materiales semiconductores tipo “p”, donde los huecos son los mayores portadores de carga se produce 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  $O_2$  y  $NO_2$ ) su resistencia disminuye (figura 4).



**Figura 4.** Diagrama esquemático para el cambio en la resistencia de un material semiconductor tipo-n y tipo-p al ser expuestos a un gas reductor [9].



Entonces, la reacción química general entre moléculas gaseosas e iones de oxígeno, puede ser de la forma siguiente:



Donde  $X$  y  $X'$  son el gas de entrada y el gas de salida respectivamente. El valor de  $b$  es el número de electrones y  $k_{gas}$  es la constante de reacción del gas descrita como:

$$k_{gas} = A \exp(-E_a/k_B T) \quad (2)$$

Dónde:

$E_a$ = energía de activación

$k_B$ = constante de Boltzman

$T$ = temperatura absoluta

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

$$\frac{dn}{dt} = k_{gas} [O_{ads}]^b [X]^b \quad (3)$$

Dónde:

$n$ = densidad electrónica

$O_{ads}$  = oxígeno adsorbido en la superficie

Mediante la integración de la ecuación 3

$$n = k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b t + n_0 \quad (4)$$

En un estado de equilibrio bajo un ambiente aire-gas,  $n$  y  $n_0$  pueden ser consideradas como constantes con el tiempo y la ecuación 4 puede ser descrita como:

$$n = \Gamma_t k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b X^b + n_0 \quad (5)$$

La densidad electrónica  $n$  puede ser definida como  $n = \alpha / R$ , donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad y  $R$  la resistencia eléctrica del material. Sustituyendo lo anterior en la ecuación 5:

$$\frac{1}{R_g} = \frac{\Gamma_t k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b X^b}{\alpha} + \frac{1}{R_a} \quad (6)$$

La respuesta de un sensor,  $S_g$ , generalmente está definida como:

$$S_g = \frac{R_a}{R_g} \quad (7)$$

Entonces:

$$S_g = \frac{R_a}{R_g} = \frac{\Gamma_t k_{gas} [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b}{n_o} + 1 \quad (8)$$

Dónde:

$\Gamma_t$  = constante de tiempo

$n_o$  = 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 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 8 puede ser fácilmente empleada para explicar la sensibilidad en películas delgadas y en bulto, sin embargo, en el caso de nanoestructuras es necesario considerar dos parámetros: el cociente superficie/volumen y el ancho de la capa de agotamiento.

### ***Coefficiente superficie/volumen***

Generalmente el coeficiente superficie/volumen ( $\Phi$ ) puede relacionarse con la densidad de los iones de oxígeno adsorbidos:

$$[O_{ads}^{ion}] = \frac{\sigma_0 \Phi V_m}{V_s} \quad (9)$$

Dónde:

$\sigma_0$  = número de iones de oxígeno

$\Phi = \frac{A}{V_m}$  = área superficial/volumen del material

$V_m$  = volumen del material

$V_s$  = volumen del sistema

Sustituyendo ecuación 9 en 8:

$$S_g = \frac{R_a}{R_g} = \frac{\Gamma_t k_{gas} \left[ \frac{\sigma_0 \Phi V_m}{V_s} \right]}{n_0} X^b + 1 \quad (10)$$

La ecuación número 10 puede ser aplicada para explicar los sensores basados en nanoalambres o nanovarillas. De esta ecuación se deduce que la sensibilidad depende fuertemente del cociente superficie/volumen.

#### *Espesor de la capa de Agotamiento (Depletion layer)*

Típicamente la resistencia eléctrica del sensor es aportada por dos partes: la resistencia a lo largo del nanoalambre y la resistencia entre los nanoalambres. La resistencia eléctrica a lo largo del nanoalambre es debido a la capa de

agotamiento y al canal de conducción. La resistencia eléctrica entre los nanoalambres es debido a la flexión de la banda (barrera de potencial entre los nanoalambres) la cual depende del tamaño de la estructura. Primero consideremos solo la resistencia a lo largo del nanoalambre, ignorando la existente entre los nanoalambres. De acuerdo al modelo de la capa de agotamiento, también llamada carga espacial, se puede hacer una aproximación del grosor de la capa de agotamiento. Generalmente la longitud de Debye se emplea para escalar la capa de agotamiento:

$$X_0 = \sqrt{\frac{L_D e V_s}{k_B T}} \quad (11)$$

Dónde:

$L_D$ : longitud de Debye

$\epsilon$ : constante dieléctrica estática

$k_B$ : constante de Boltzman

$V_s$ : potencial de la superficie de la varilla

T: temperatura

e: carga del electrón

En los materiales semiconductores, la longitud de Debye representa la distancia en la que el campo eléctrico afecta la distribución de los portadores de carga

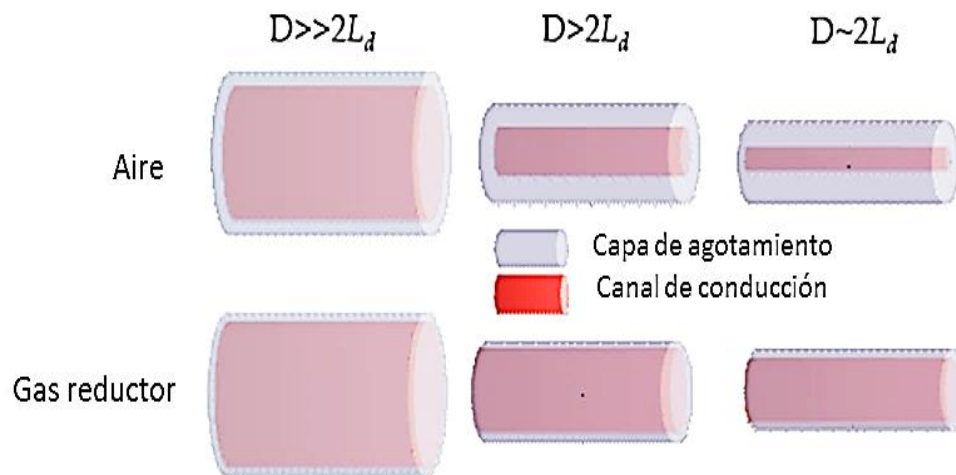
libre. La longitud de Debye disminuye al incrementar la concentración de portadores de carga libre y puede ser expresada como:

$$L_D = \sqrt{\left[\frac{\epsilon k_B T}{q^2 n}\right]} \quad (12)$$

Dónde:

q=carga eléctrica de portador mayoritario de carga

De la ecuación anterior puede notarse que a una temperatura dada, la longitud de Debye depende solo de la concentración de portadores. Si además consideramos que a la temperatura óptima de trabajo de un sensor de gas basado en nanoalambres de óxidos metálicos sin dopar, la  $L_D$  puede tomarse como un valor constante e igual al grosor de la capa de agotamiento. En este modelo se considera el cilindro como forma geométrica básica del nanoalambre y el canal de conducción es asumido como lo largo del eje del cilindro. A una temperatura de operación dada los iones de oxígeno son adsorbidos atando un electrón en la superficie del cilindro y generando la capa de agotamiento con un grosor  $L_D$ , dando lugar a su vez a la reducción del canal de conducción en dirección radial (figura 5).



**Figura 5.** Esquema mostrando la capa de agotamiento en la superficie de un cilindro con un grosor  $L_D$  bajo diferentes condiciones respecto al diámetro del cilindro [9].

Cuando se expone la nanovarilla a un gas reductor el gas reacciona con los iones de oxígeno atados en la superficie y regresan los electrones al semiconductor resultando en un incremento del canal de conducción (disminuyendo la capa de agotamiento). El canal de conducción puede relacionarse con la concentración de portadores de carga y puede ser escrita en términos del grosor de la capa de agotamiento ( $L_D$ ) de la forma siguiente:

$$n' = \frac{n_0 \pi (D - 2L_D)^2}{\pi D^2} \quad (13)$$

Dónde:

$n_0$  = densidad de portadores de carga

$n'$  = concentración de portadores de carga en la longitud de Debye

$D$  = diámetro del nanoalambre

De acuerdo a esto, al insertar la ecuación 11 en 7, el efecto de la capa de agotamiento en la sensibilidad de un nanoalambre semiconductor está dada por:

$$S_{L_D} = \left[ \frac{\Gamma_t k_{gas} \left( \sigma_0 \Phi \left( \frac{V_m}{V_S} \right) \right)^b}{n_0} \right] \frac{D^2 X^b}{(D - 2L_D)^2} + 1 \quad (14)$$

Empleando la ecuación 14 y comparando el diámetro del nanoalambre con la longitud de Debye, tenemos tres posibles condiciones:

**1)  $D \gg 2L_D$**

En esta condición, el diámetro del cilindro es mucho mayor del micrómetro, el cual es el caso de microestructuras o materiales en bulto. El grosor de la capa de agotamiento es muy pequeño comparado con el diámetro del cilindro y por tanto la ecuación 14 puede aproximarse a la ecuación 10, en la cual la expresión de sensibilidad no tiene ningún efecto debido al grosor de la capa de agotamiento.



### 2) $D > 2L_D$

Cuando el diámetro del cilindro es del orden de los nanómetros pero aún grande con respecto a la longitud de Debye nuevamente puede aproximarse la sensibilidad a la ecuación 10, sin embargo, hay que considerar como ya se mencionó anteriormente que la sensibilidad del elemento sensor depende también de la densidad de iones de oxígeno, es decir, del factor superficie/volumen.

### 3) $D \approx 2L_D$

Cuando el diámetro del cilindro es comparable a la longitud de Debye la capa de agotamiento ejerce un fuerte efecto sobre la sensibilidad del sensor.

Entonces, de forma general se considera que la ecuación 14 puede ser empleada para explicar la sensibilidad de todos los tamaños estructurados, desde materiales en bulto hasta nanoestructurados.

## 1.2. Nanosensores de Gas

A principios de los 90's Gopel introdujo por primera vez el término "nanosensor químico". **Un nanosensor químico puede ser definido como un dispositivo electrónico que consiste en un *transductor* y un *elemento sensitivo*, cuyo mecanismo de operación está relacionado con al menos una de las**

**propiedades químicas o físicas típicas de las nanoestructuras.** Básicamente opera como cualquier otro sensor: una transferencia de carga ocurre entre moléculas y un material sensitivo, resultando en una señal eléctrica u óptica que está relacionada al tipo y concentración de las moléculas. Sin embargo, a diferencia de los sensores macroscópicos, los nanosensores químicos pueden tomar ventaja de características típicas del nanoestado: (1) confinamiento cuántico, (2) cociente superficie/volumen, (3) la morfología de las nanopartículas y (4) la aglomeración de las nanopartículas. Estas propiedades pueden mejorar el desempeño del sensor, sobre todo a temperatura ambiente.<sup>10)</sup>

Publicaciones recientes han demostrado que los óxidos metálicos basados en nanoestructuras unidimensionales poseen un gran potencial para su aplicación como sensores de gas (ver tabla 1).<sup>11-15)</sup> Esto debido a su estabilidad térmica y química, a su habilidad de transducir fenómenos superficiales en señales eléctricas y sobre todo a que las nanoestructuras unidimensionales poseen dos características muy importantes: (1) un cociente superficie/volumen muy alto; (2) un diámetro comparable a la capa de agotamiento. Como ya se mostró en la sección anterior ambos factores juegan un rol determinante en el desempeño de sensores nanoestructurados. El desempeño de sensores de gas conductométricos y en especial su sensibilidad, depende fuertemente de los materiales involucrados en la química de la superficie, así como en el tamaño y la forma de sus elementos activos (tabla 1).

**Tabla 1.** Sensibilidad de sensores de gas empleando nanoestructuras de diferente morfología como elemento sensor [16].

Materiales	Morfología	Diámetro (nm)	Gas objetivo	Sensibilidad										
				1	10	25	50	100	150	200	300	500	1000	2000
ZnO (Son et al., 2008)	Nanoalambre	20	Etanol	~16		~40	~54	~62	~70	~70		-	-	
ZnO (Xu et al., 2008)	Nanovarilla	40-80	"				7.3	-				-	-	
ZnO (Chen et al., 2006)	Nanovarilla	<15	"		20.5		104.9	176.8		224.2		267.7	-	
ZnO (Bie et al., 2007)	Nanoagujas	10-30	"		~5		~10	18.29				~32	~42	
ZnO (Li et al., 2009)	Nanoalambre	5-10	"	11	56		116	176		~300		~650	-	
ZnO (Wan et al., 2004)	Nanoflor	25	"	~2.5		~8	~16	~33		~47		-	-	
ZnO (Feng et al., 2005)	Nanovarilla	150	"	2.2	5.8		11.4	14.6				25.2	30.1	
ZnO (Li et al., 2007)	Nanotubo	15	"	4.1	10.7		18.1	29.7				~72	100	
ZnO (Yang et al., 2008)	Nanocinta	50	"	10	18		60	100				-	-	
ZnO (Chen et al., 2008)	Nanoalambre	250	"	2.6			-	24.1		34.8		59.3	-	
ZnO (Choopun et al., 2007)	Nanoalambre	50-150	"				7.3			12		21.1	23.2	
ZnO (Hongstith et al., 2008)	Nanopolvo	60-180	"					-		5.07		9.79	14	14
ZnO (Wongrat et al., 2009)	Nanovarilla	100-500	"					2		3		5	8	
SnO <sub>2</sub> (Neri et al., 2006)	Nanotubo	6-100	H <sub>2</sub>					~7		~8.6		~10	-	-
SnO <sub>2</sub> (Lee et al., 2008)	Nanovarilla	<100	H <sub>2</sub>					-		-		-	~40	
ZnO (Liu et al., 2010)	Nanofibra	200	H <sub>2</sub>					-		2.3		-	-	
ZnO (Bie et al., 2007)	Nanovarilla	10-30	H <sub>2</sub>		~5		~7	10.41				~22	~24	
SnO <sub>2</sub> (Zhang et al., 2010)	Nanovarilla	80-120	H <sub>2</sub>					~2		~5		~8	~10	
SnO <sub>2</sub> (Lee et al., 2008)	Nanovarilla	<100	H <sub>2</sub>					-		-		-	~10	
SnO <sub>2</sub> -Pd (Zhang et al., 2010)	Nanofibra	80-120	H <sub>2</sub>					~5		~8		~15	~26	

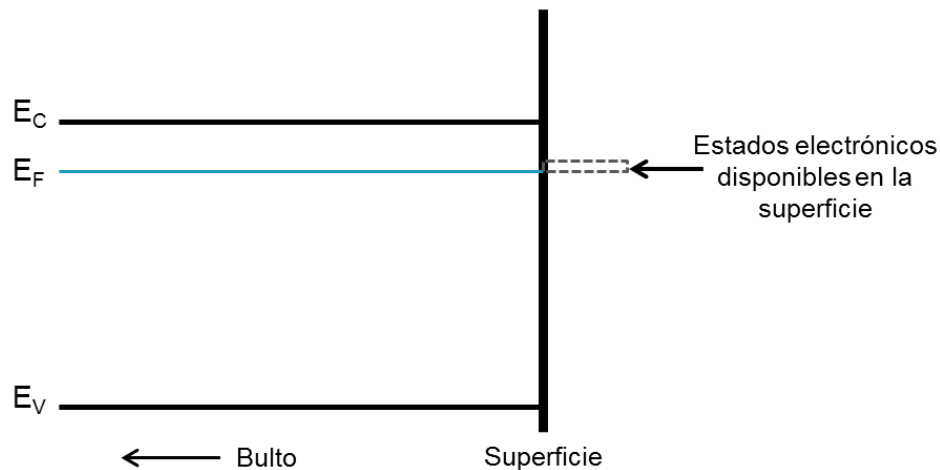
Actualmente, se usan tres enfoques básicos en el diseño de nanomateriales para sensores de gas. El primero se basa en la fabricación de aglomerados de

partículas muy finas, ya sea en forma de bulto o películas delgadas;<sup>15)</sup> el segundo enfoque se trata de la preparación de películas nanoestructuradas policristalinas de óxidos metálicos;<sup>16-17)</sup> y el tercero, es el empleo de nanoestructuras cristalinas individuales (nanoalambres, nanovarillas, nanocintas, etc.) como elemento sensor.<sup>18-21)</sup> Estos tres enfoques aprovechan las dos características de las nanoestructuras ya mencionadas. Sin embargo, los primeros dos enfoques enfrentan dificultades resultantes de la coalescencia de granos, modificación de su porosidad y alteraciones de las fronteras de grano. Además, estos efectos se vuelven más críticos porque las capas del semiconductor deben mantenerse a una temperatura relativamente alta para garantizar la reversibilidad de las reacciones químicas en la superficie.<sup>22)</sup> Otros problemas potenciales en la operación de sensores de gas basados en agregados de partículas son las inestabilidades termo-mecánicas y termo-químicas de los contactos a elevadas temperaturas y en ambientes reactivos.

La mayor ventaja de los sensores basados en monocristales de nanoestructuras unidimensionales individuales es su canal de conducción bien estructurado, el cual no lidia con las uniones entre los granos para determinar su conductancia. De tal forma, que estos sensores no sufren las limitaciones mencionadas anteriormente.

### 1.2.1. Sensores de gas basados en una sola microvarilla semiconductor

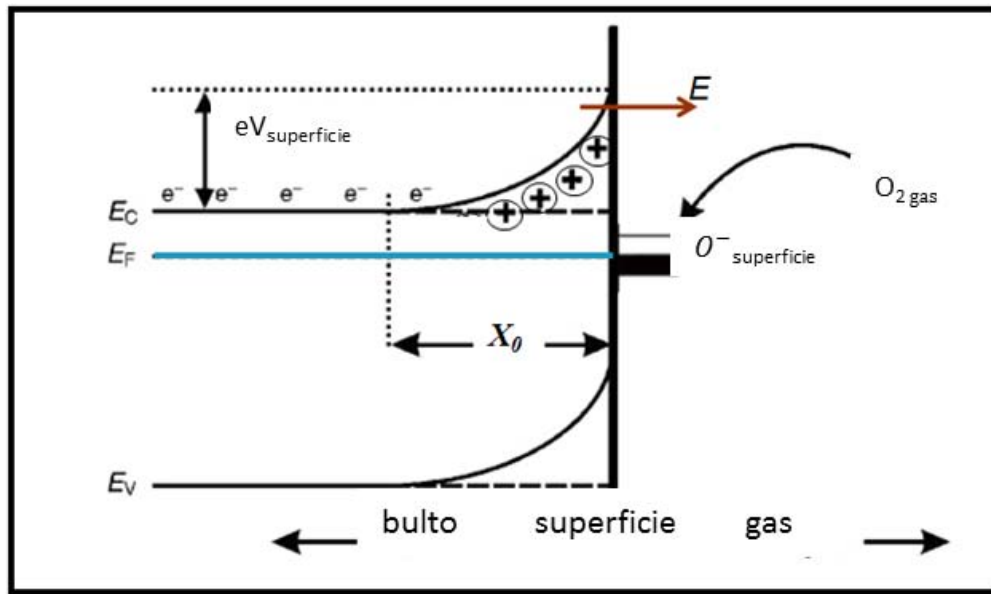
El mecanismo de funcionamiento de los sensores basados en una sola varilla semiconductor se puede explicar mediante diagramas de banda de energía. En la figura 6 se presenta el modelo ideal de bandas de energía de un semiconductor tipo-n con su superficie limpia (intrínseca), de tal manera que las líneas de sus bandas de energía permanecen rectas hasta cortar la superficie (figura 8).



**Figura 6.** Diagrama ideal de bandas de energía de un material semiconductor tipo-n.

Ahora bien, en el caso real donde la superficie del semiconductor está expuesta al ambiente el diagrama es diferente (figura 7), ya que como ya se ha explicado, el oxígeno ambiental se adsorbe en la superficie extrayendo electrones de la banda de conducción de las regiones cercanas a la superficie. Esto genera una carga negativa extra atrapada en la superficie. En respuesta a esta carga

aparecen una diferencia de potencial en la superficie, provocando la flexión de las bandas de energía y de forma simultánea, la formación de una región en las cercanías de la superficie agotada de carga libre conteniendo sólo átomos donadores ionizados (capa de agotamiento).



**Figura 7.** Diagrama de bandas de energía de un material semiconductor tipo-n al exponer su superficie al oxígeno ambiental.

La aparición de la región de agotamiento provoca una disminución del volumen efectivo de conducción del semiconductor, y la conductancia del semiconductor disminuye, ya que esta depende de la sección transversal y longitud del material (ecuación 15).

$$G = \frac{\sigma A}{l} \quad (15)$$

*Dónde:*

*G= conductancia*

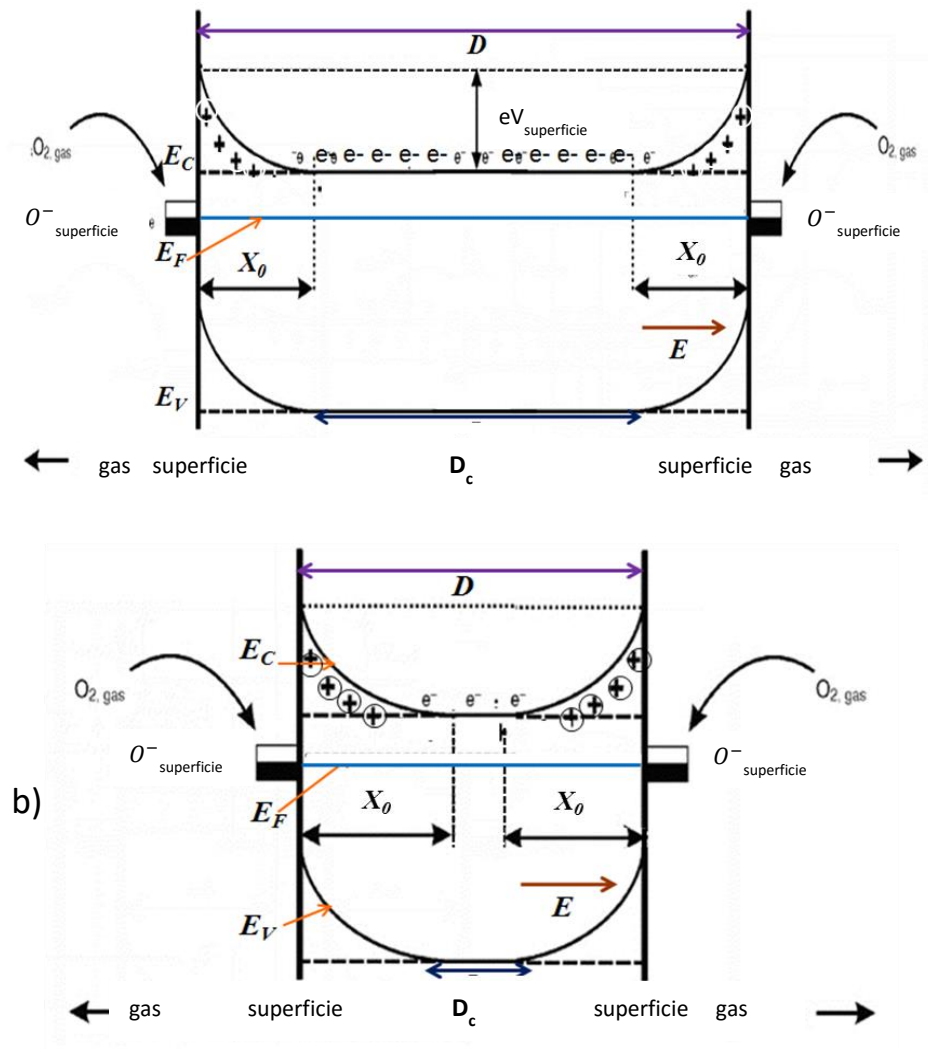
*$\sigma$ : conductividad*

*A= sección transversal*

*l= longitud*

La capa de agotamiento generalmente adquiere grosores desde unos cuantos nanómetros hasta unos pocos micrómetros, por ejemplo, en el SnO<sub>2</sub> es de aproximadamente 30-100 nm. En materiales de grosores grandes el volumen que contiene los portadores de carga libre (volumen de conducción) es inmensamente grande, de tal forma que el agotamiento de carga libre en las regiones cercanas a la superficie no provoca un efecto significativo en el volumen efectivo de conducción y por tanto tampoco en su conductancia. Por lo que es necesario desarrollar sensores que empleen materiales semiconductores de grosores del orden de esta región de agotamiento como nanovarillas para provocar una variación efectiva en la conductancia del material.

El diagrama de bandas de energía de una nanovarilla tipo-n expuesta al 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 8a).



**Figura 8.** Diagramas de bandas de energía de una nanovarilla semiconductor tipo-n expuesta al oxígeno ambiental. Varilla de diámetro (a) micrométrico y (b) con dimensiones del orden de la región de agotamiento.

En sensores de gas basados en micro-nanovarillas la corriente fluye paralela a la superficie y es modulada por reacciones en la superficie. La conductancia de una nanovarilla semiconductor está definida mediante la siguiente expresión:



$$G = \frac{\sigma A}{l} = \frac{\sigma \pi D c^2}{4l} = \frac{e n \mu \pi D c^2}{4l} \quad (16)$$

Dónde:

**G:** conductancia

**$\sigma$ :** conductividad

**$A = \frac{\pi D c^2}{4}$ :** sección transversal de la nanovarilla

**$l$ :** longitud de la sección de la nanovarilla considerada para la medición de conductancia

**$e$ :** carga del electrón;

**$n$ :** densidad electrónica del semiconductor;

**$\mu$ :** movilidad electrónica.

Si el diámetro de la nanovarilla se reduce (figura 8b) directamente provocará que el diámetro de conducción (diámetro de la región que contiene los portadores de carga libre en la nanovarilla) se reduzca y de esta forma disminuirá significativamente la conductancia del semiconductor tipo-n. De tal manera que si la superficie de esta nanovarilla es expuesta a una concentración mínima de gas reductor, se obtendrá de inmediato un cambio significativo en la conductancia de la nanovarilla y por tanto se tendrá un dispositivo de gas de gran sensibilidad.

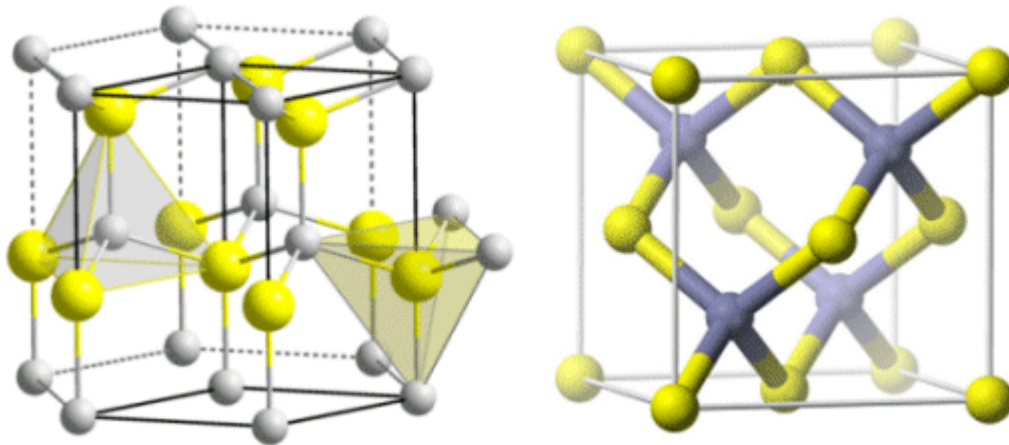
## **1.2.2. Nanoestructuras semiconductoras usadas en la fabricación de sensores de gas**

Las primeras investigaciones de micro y nanoestructuras empleadas como sensores fueron nanovarillas superconductoras de carburos. Después la atención se dirigió al estudio de nanoalambres/nanovarillas de semiconductores como el Si, GaN, InP y GaP. También se desarrollaron nanocintas de óxidos metálicos, que incluyen SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y CdO.

### **1.2.2.1. Óxido de Zinc (ZnO)**

El óxido de zinc es un semiconductor de brecha de energía amplia de 3.37 eV y una gran energía de enlace del excitón de 60 meV a temperatura ambiente. El ZnO puede cristalizar en una estructura tipo wurtzita, o en una tipo zinc blenda, sin embargo, la estructura wurtzita es la fase termodinámicamente estable en condiciones ambientales (figura 9). Esta estructura posee una celda unidad hexagonal compacta (hcp) y sus parámetros de red son  $a=3.25^{\text{Å}}$  y  $c=5.12^{\text{Å}}$ . Su estructura consta de iones de Zn<sup>+2</sup> situados en la mitad de los sitios tetraédricos de la celda hexagonal compacta compuesta de iones de oxígeno. Esta coordinación tetraédrica es típica del enlace covalente sp<sup>3</sup>, sin embargo, estos materiales también tienen un gran carácter iónico que tiende a incrementar la brecha de energía prohibida más de lo esperado para un compuesto de carácter

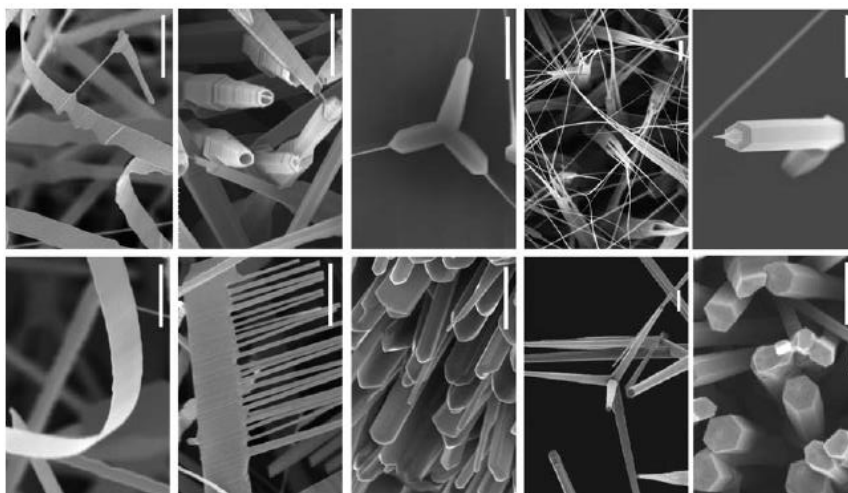
covalente. El ZnO es un semiconductor binario II–VI cuya ionicidad reside en la frontera entre semiconductores covalentes y iónicos.



**Figura 9.** Estructuras en las que cristaliza el ZnO: a) wurtzita y b) zinc blenda.

Por otro lado, materiales monocristalinos de ZnO pueden ser sintetizados a altas presiones de oxígeno y temperaturas relativamente altas. En condiciones ambientales, las vacancias de oxígeno constituyen gran parte de los defectos en los cristales de ZnO, resultando en un compuesto no estequiométrico ( $\text{ZnO}_{1-x}$ ). Es por esto, que el ZnO es un semiconductor típicamente tipo-n, ya que las vacancias de oxígeno provocan la aparición de estados donadores, generando que la densidad de huecos en la banda de valencia sea menor que que la densidad de electrones en la banda de conducción, siendo los electrones los portadores mayoritarios de carga.

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. (Figura 10).

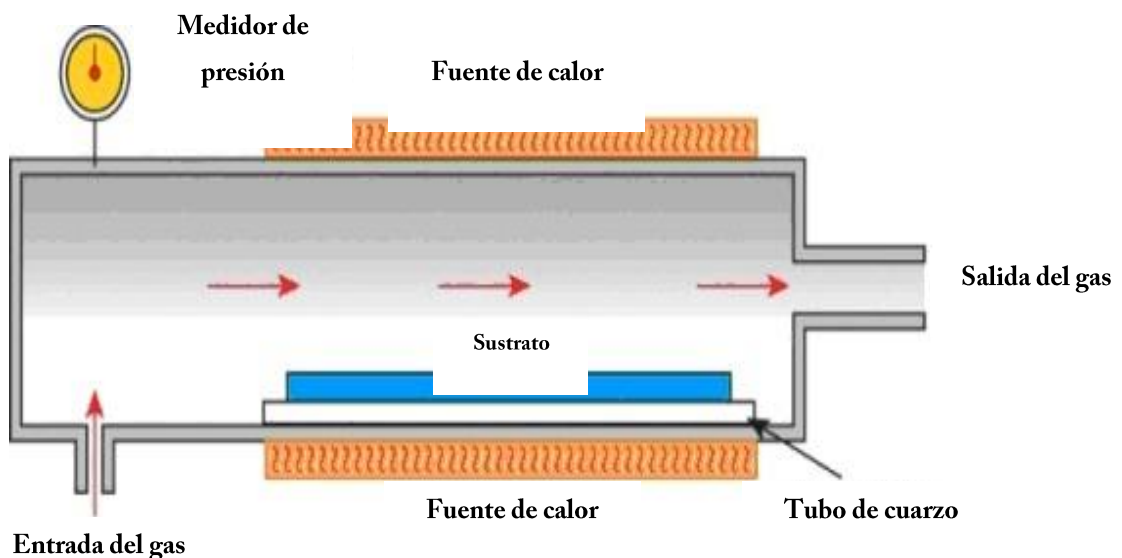


**Figura 10.** Diversas morfologías nanoestructuradas del ZnO.

El ZnO se ha empleado como sensor de gas debido a su sensibilidad química a diferentes gases adsorbidos, a su gran estabilidad química, a su facilidad de dopar, a que no es tóxico y a su bajo costo. Su mayor estudio ha sido en sensores químico-resistivos (conductométricos), y se ha usado para detectar diferentes gases como H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, etanol, entre otros. <sup>23-28)</sup>

### 1.2.2.2. Síntesis de microestructuras por depósito químico por vapor

Una de las técnicas de síntesis de micro y nano estructuras más empleadas es el depósito químico por vapor o CVD por sus siglas en inglés: Chemical Vapor Deposition. En un proceso típico de CVD, un sustrato se expone a varios precursores volátiles que reaccionan o se descomponen sobre su superficie para obtener la deposición deseada en forma de película delgada, mientras que los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior. En la figura 11, se presenta una imagen de un sistema representativo de CVD [28].



**Figura 11.** Imagen de un sistema representativo de CVD.

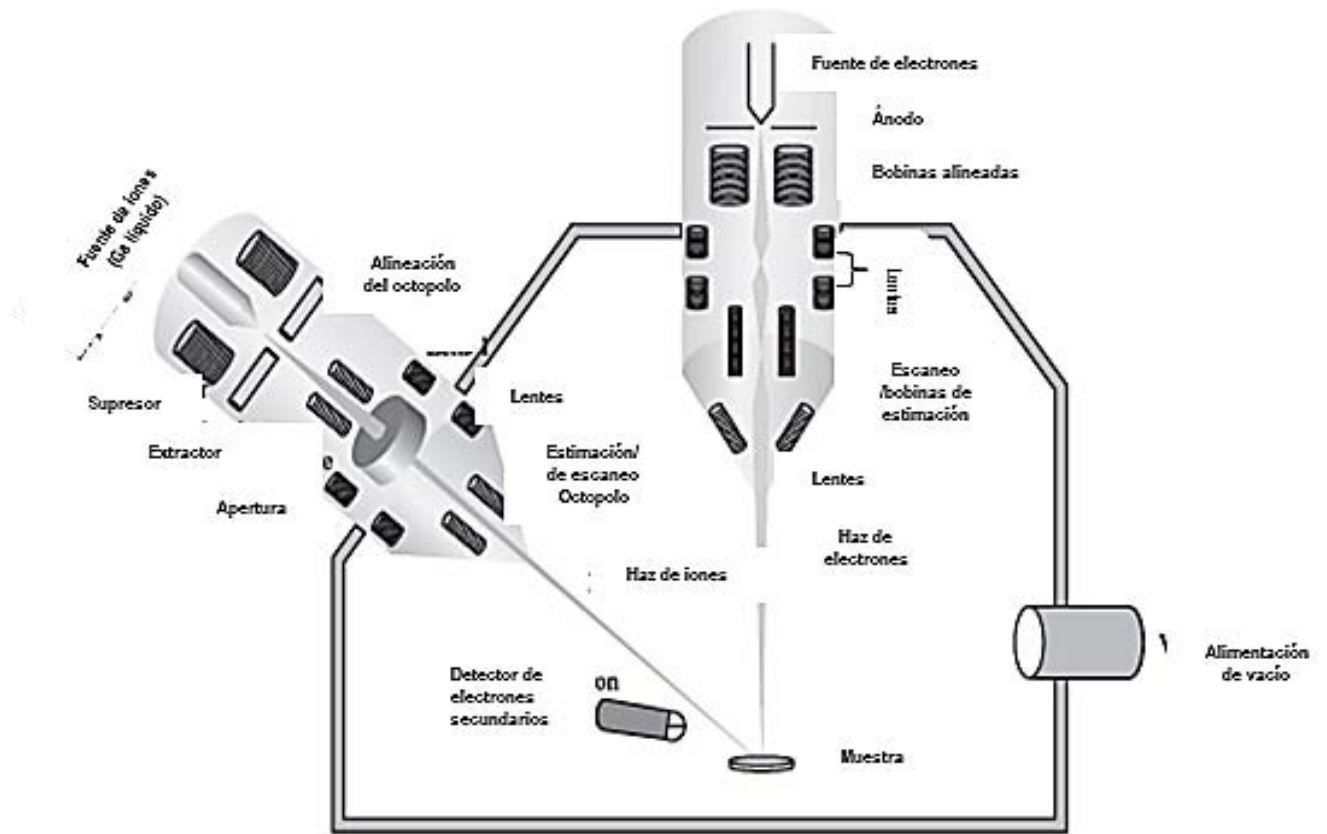
### **1.3. Fabricación de Sensores de gas con micro y nanoestructuras**

Al emplear micro y nanoestructuras en la fabricación de sensores de gas se pueden presentar muchas dificultades, que van desde aislar y manipular una sola nanovarilla hasta fabricar este tipo de dispositivo en grandes cantidades. Es un proceso complejo, con muchos pasos para la preparación y fabricación del dispositivo generando un gran consumo de tiempo. El aislamiento de una sola nanovarilla de un arreglo de nanovarillas requiere el empleo de técnicas de micro-nano manipulación. A nivel de prototipo de laboratorio el uso de estas técnicas es justificada, pero a nivel industrial es complicado y poco viable generar la producción en masa de estos dispositivos.

Como ya se mencionó, los sensores de gas conductométricos son dispositivos electrónicos que basan su funcionamiento en la variación de la conductancia del semiconductor al exponer su superficie a concentraciones de gas específicas, por tanto, para poder emplear este tipo de dispositivos como sensor de gas conductométrico se requiere asegurar el buen funcionamiento eléctrico del mismo. De tal forma, que es importante medir las propiedades eléctricas de las nanoestructuras que se vayan a emplear para la fabricación del dispositivo. Sin embargo, esto a menudo es un reto debido a las dificultades y esfuerzo técnico requerido para lograrlo, ya que requiere de técnicas de nanofabricación de gran

precisión para aislar una sola nanoestructura, transferirla y conectarla a un sustrato con electrodos metálicos.

El siguiente nivel de dificultad es fabricar las conexiones eléctricas a las nanoestructuras para conectarlas con el mundo macroscópico. El depósito directo de electrodos mediante métodos de fase vapor provoca la mayoría de las veces una gran contaminación del elemento sensor. Así mismo, otro de los problemas que se presentan en la fabricación de estos dispositivos es la obtención de contactos óhmicos entre la nanoestructura y los electrodos macrométricos metálicos (comportamiento de la curva corriente-voltaje I-V lineal). Los métodos más comunes para fabricar los electrodos son la litografía óptica y litografía de haz de electrones. Recientemente la aparición de los llamados sistemas de doble haz, microscopio electrónico de barrido-haz de iones enfocado (SEM-FIB, Figura 12), con dispositivos integrados como nanomanipuladores, han surgido como una gran alternativa para resolver estos problemas. La técnica de manipulación in situ (lift-out) en estos sistemas ha sido empleada para aislar una sola nanoestructura y transferirla al sustrato deseado con una colocación precisa. Además, este sistema permite la erosión de material y depósito metálico asistidos con el haz de iones. El depósito se lleva a cabo mediante un sistema de inyección de gas (compuesto órgano-metálico) y la incidencia del haz de iones enfocado, provocando la evaporación del compuesto órgano-metálico y el depósito del metal en la zona deseada con gran precisión.



**Figura 12.** a) Esquema mostrando la configuración de un sistema de doble haz SEM-FIB.



## **2. MÉTODO EXPERIMENTAL**

Este capítulo, se divide en dos secciones. La primera sección describe los fundamentos y características de las técnicas y procedimientos empleados en este trabajo de investigación, mientras que la segunda sección consiste en el desarrollo experimental llevado a cabo para la realización del mismo.

### **2.1. Fundamentos experimentales**

#### ***2.1.1. Fabricación de electrodos por Fotolitografía***

La fotolitografía es la técnica más ampliamente usada en los procesos de fabricación micro-electrónicos, particularmente en la producción en masa de circuitos integrados. Esta técnica consiste en transferir a un substrato la información contenida en una mascarilla (plantilla) con un determinado patrón, esto se logra aplicando algún proceso de exposición óptica o electrónica (ej. radiación ultravioleta, rayos X, electrones) a un polímero fotoactivo o fotoresina (figura 13).



**Figura 13.** Pasos de un proceso fotolitográfico.

El diseño de la plantilla con los contactos metálicos depende del tipo de resina que se vaya a emplear. A continuación se muestran las características principales de los dos tipos de resinas que se utilizan:

### **Positiva**

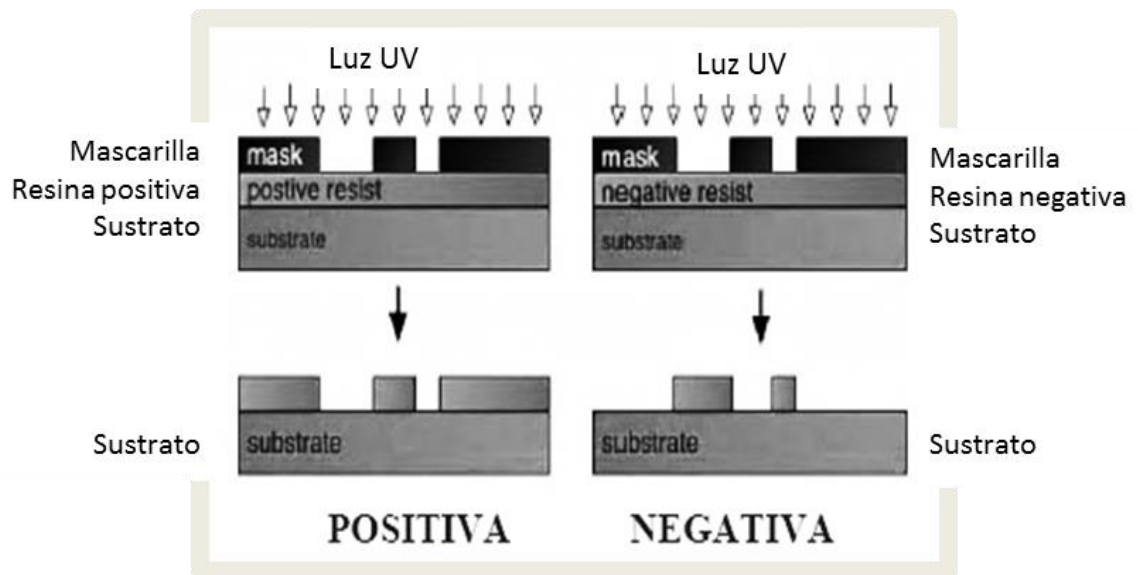
Las regiones expuestas son más solubles y se eliminan en el proceso de revelado (figura 15), están conformadas por 3 componentes:

- (1) **Compuesto fotosensible** que es soluble en el compuesto utilizado para el revelado, después de absorber radiación y cambiar su estructura química.
- (2) **Resina base** que proporciona la adherencia al substrato.
- (3) **Solvente orgánico** para mantener la resina en forma líquida y manejable.

La densidad de la resina, junto con la velocidad de rotación del spinner (equipo empleado para el depósito de la resina), determinarán el espesor deseado para la capa (el espesor es necesario para determinar la dosis de radiación).

### **Negativa**

Las resinas negativas son polímeros (en solventes orgánicos adecuados: hidrocarburos) combinados con un compuesto fotosensible. La absorción de luz se transforma en energía química para iniciar la reacción de polimerización, lo que la hace insoluble en el revelador. Por tanto, las regiones expuestas resultan menos solubles (figura 14).

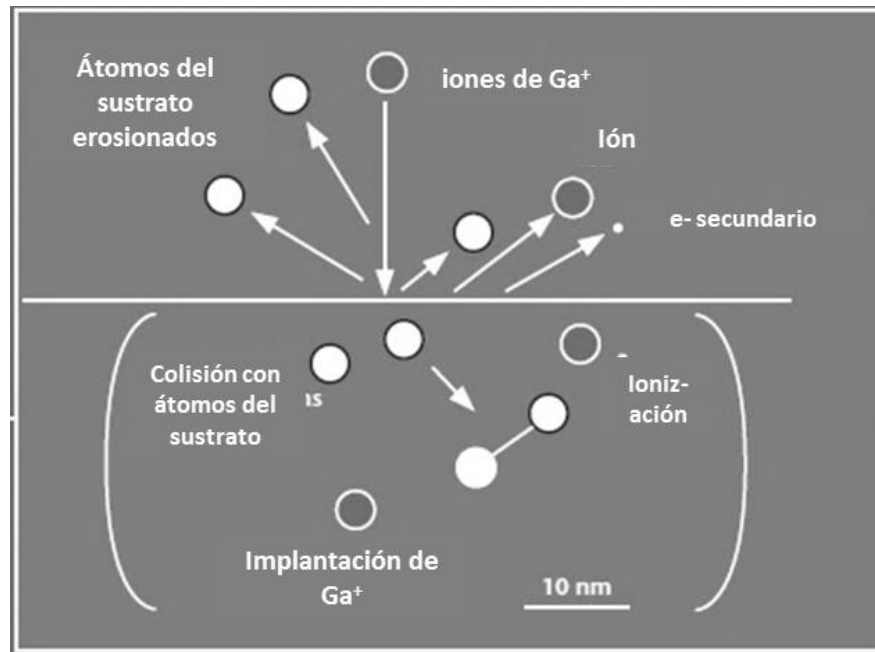


**Figura 14.** Esquema de un proceso fotolitográfico empleando una resina positiva y una negativa.

### 2.1.2. Sistema de doble haz SEM-FIB

El haz de iones enfocado o también llamado FIB por sus siglas en inglés ofrece imágenes de alta resolución y micromaquinado flexible en una sola plataforma. Su funcionamiento es muy similar al microscopio electrónico de barrido (SEM). El haz que barre la muestra en el FIB es un haz de iones y no de electrones como en SEM. Los electrones secundarios generados por el haz de iones con la muestra pueden ser empleados para obtener imágenes de alta resolución espacial. La mayoría de los sistemas comerciales disponibles emplea iones de  $\text{Ga}^+$  capaces de erosionar la superficie de las muestras y por tanto permitir su maquinado preciso.

La colisión ión-átomo puede ser tanto elástica como inelástica (figura 15).



**Figura 15.** Posibles interacciones del haz de iones con los átomos de la muestra.

Las colisiones inelásticas transfieren parte de la energía de los iones a los átomos de la superficie, resultando en la emisión de electrones secundarios (solo para aquellos átomos que sean excitados lo suficiente para escapar de su órbita). También son emitidos iones secundarios de la superficie. Las interacciones ion-átomo son fáciles de explicar si se comparan con las interacciones electrón-átomo:

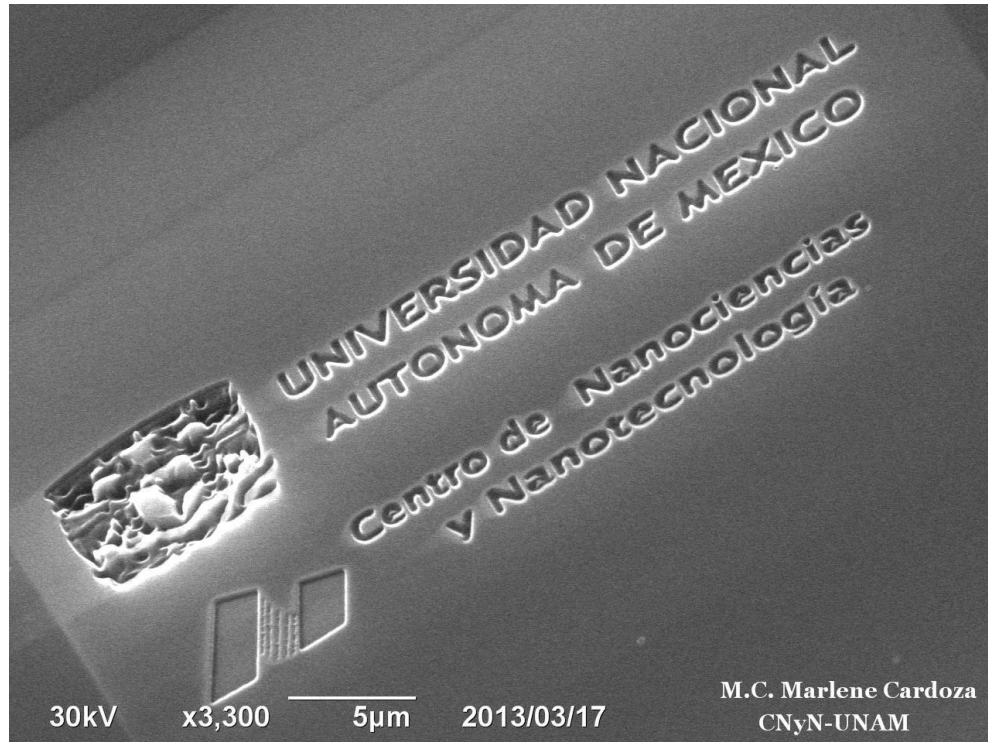
**a) Tamaño:** debido a que los iones son mucho más grandes que los electrones, es que no pueden penetrar fácilmente dentro de átomos individuales de la muestra. La interacción principal involucra orbitales externos resultando en la ionización atómica y el rompimiento de los enlaces químicos de los átomos de la muestra. Así es como se producen e- secundarios.

El gran tamaño de los iones también indica que la probabilidad de interacción con los átomos de muestra es mucho mayor y como consecuencia los iones pierden energía muy rápido y su penetración en la muestra es mucho menor que la de los electrones. De forma similar, los electrones de orbitales internos de la muestra no pueden ser alcanzados por el ion y como resultado no ocurre la excitación de los orbitales internos. Por tanto, con el haz de iones no hay emisión de rayos-X, en contraste con los electrones que son pequeños y pueden fácilmente penetrar la nube electrónica del átomo destinado.

Cuando el ion se detiene en el material es porque quedo atrapado en la matriz del material (implantación de iones). Al contrario de los electrones que pueden ser arrancados de la banda de conducción del material.

**b) Peso:** dado que *los iones son más pesados* que los electrones, los iones pueden ganar mayores momentos. Para la misma energía, el momento de un ion es de aproximadamente 370 veces mayor. En el caso de SEM, cuando un electrón colisiona con un átomo, puede penetrar la nube de electrón y

alcanzar el núcleo del átomo. Debido a las fuertes fuerzas nucleares el electrón puede ser rechazado y revertir su velocidad y como resultado se obtiene un electrón retrodispersado de alta energía. Dado que la masa del electrón es pequeña comparada con la de los átomos de la muestra es que difícilmente se moverán estos (como una pelota de ping-pong chocando contra un balón de fútbol). Cuando un ion choca con un átomo, su masa es comparable a la masa del átomo de la muestra y por tanto le transferirá una gran parte de su momento (ej. el átomo de la muestra se empieza a mover con una velocidad y energía suficiente para removerlo de la red, como una pelota de fútbol chocando con otra). La remoción de átomos de un material debido a la colisión elástica de los iones del haz con sus átomos es el fenómeno denominado *MILLING* o *SPUTTERING* (erosión). Este proceso funciona para todos los elementos en estado sólido de la tabla periódica. La tasa de erosión ( $\mu\text{m}^3/\text{s}$ ) es proporcional (lineal) a la corriente del haz de iones. Empleando corrientes grandes (tamaño del haz grande, 1-4) es posible remover grandes cantidades de material y con tamaños de haz más pequeños (menores corrientes) es posible tener un gran control y precisión de la erosión. La tasa real depende de la masa del átomo objetivo, su energía de enlace en la red y la orientación de la red con respecto a la dirección del haz incidente. Debido al control preciso de la posición del haz, es posible emplear la erosión para crear estructuras tan simples como un cuadrado, hasta estructuras más complicadas como el logotipo de la UNAM (figura 16.)



**Figura 16.** Logotipos de la UNAM y del CNyN fabricados por erosión con el haz de iones del sistema JIB-JEOL 4500.

c) **Energía:** para *la misma energía* los iones se mueven bastante más lento que los electrones. De cualquier forma, siguen siendo rápidos comparados con el modo de colección de la imagen y en la práctica esto no tiene consecuencias (cambios en la imagen de unos cuantos píxeles). Tanto en SEM como el microscopio electrónico de transmisión (TEM) emplean lentes magnéticos para enfocar el haz. Dado que los iones son más pesados y se mueven más lento, la fuerza de Lorentz correspondiente es menor. Entonces, los lentes magnéticos son menos efectivos en iones que en electrones de la misma energía. Es por esto, que el haz de iones enfocado está equipado con lentes electrostáticos y no con lentes magnéticos.



**d) Carga:** los iones son positivos y los electrones son negativos, esta diferencia tiene consecuencias despreciables y se toma en cuenta cuidando la polaridad de los campos para controlar el haz y acelerar los iones. El signo de las partículas es solo relevante cuando se discuten fenómenos de carga en muestras aislantes. En general, una muestra completamente aislante, como el vidrio, se cargará positivamente debido a los iones positivos incidentes y la salida de los electrones secundarios. Esta carga extra puede ser compensada con la irradiación de electrones de baja energía.

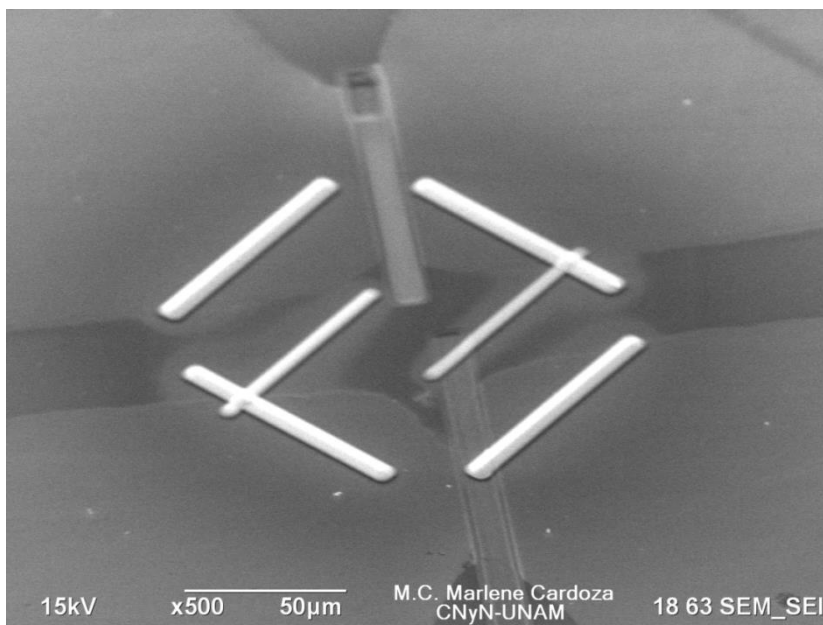
En la tabla 2 se presentan algunas características de SEM y FIB. En resumen, los iones son positivos, de mayor tamaño y peso, y más lentos que los electrones. La consecuencia más importante de las propiedades antes listadas es que el haz de iones puede remover átomos del substrato y debido a la posición del haz, el tiempo y el tamaño es bien controlado y puede ser aplicado para remover material localmente de una manera precisa por debajo de la escala nanométrica.

**Tabla 2.** Datos de comparación entre SEM y FIB

Partícula	Tipo	FIB	SEM	Cociente
		Ga <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	
	Carga elemental	+1	-1	
	Tamaño de partícula	0.2 nm	0.00001 nm	20.00
	Masa	1.2 x10 <sup>-25</sup> kg	9.1x10 <sup>-31</sup> kg	130
	Velocidad a 30 kV	2.8x10 <sup>5</sup> m/s	1.0 x 10 <sup>8</sup> m/s	0.0028
	Velocidad a 2 kV	7.3 x 10 <sup>4</sup> m/s	2.6 x 10 <sup>7</sup> m/s	0.0028
	Momento a 30 kV	3.4 x 10 <sup>-20</sup> kgm/s	9.1 x 10 <sup>-23</sup> kgm/s	370
	Momento a 2 kV	8.8 x 10 <sup>-21</sup> kgm/s	2.4 x10 <sup>-23</sup> kgm/s	
<b>Haz</b>	Tamaño	Nanométrico	Nanométrico	
	Corriente	pA-nA	pA-μA	
<b>Profundidad de penetración</b>	En un polímero a 30 kV	60 nm	12000 nm	
	En un polímero a 2 kV	12 nm	100 nm	
	En Hierro a 30 kV	20 nm	1800 nm	
	En Hierro a 3 kV	4 nm	25 nm	
<b>Promedio de e- con una señal de 100 partículas a 20 kV</b>	e- secundarios	100-200	50-75	
	e- retrodispersados	0	30-50	
	Átomos del substrato	500	0	
	Iones secundarios	30	0	
	Rayos-X	0	0.7	

### 2.1.2.1. Sistema de inyección de gas (GIS)

Si un compuesto metal orgánico 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<sup>+</sup>. Provocando que parte del elemento metálico del compuesto sea depositado sobre la superficie de la muestra, mientras que el resto 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 (figura 17).

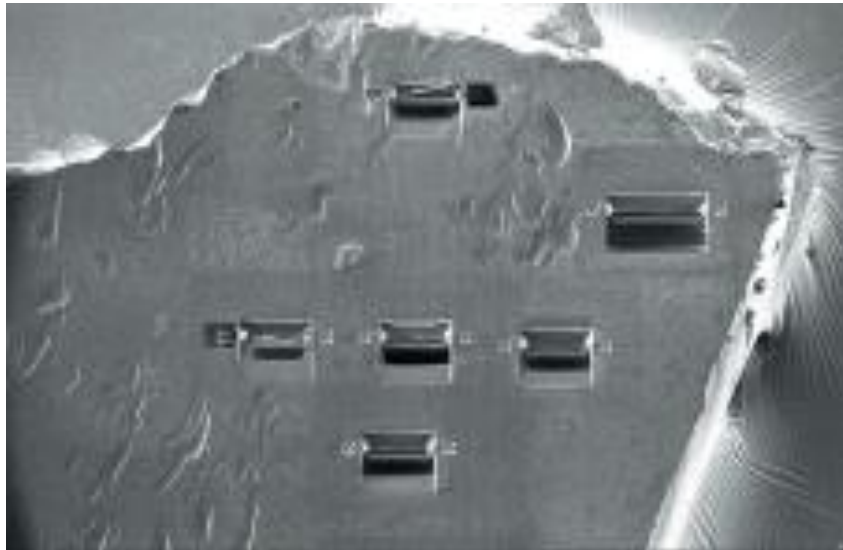


**Figura 17.** Imagen de SEM donde se observan tiras de depositos de Pt sobre un sustrato de Si/SiOx/Al.

En general, la descomposición de la molécula metal-orgánica no es en un 100% efectiva, así que otras moléculas también se depositarán, tales como residuos orgánicos. 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.

Otra importante capacidad derivada del sistema de erosión y depósito es la creación de una lámina que es transparente al haz de electrones y por tanto funciona como muestra de TEM (figura 18). Dado que la posición del haz de e- puede ser altamente controlado es que la lámina de TEM puede ser creada en

cualquier lugar de interés del usuario. Actualmente la preparación de muestras de TEM mediante FIB es la técnica establecida más versátil y acertada. No es necesario sacrificar una gran cantidad de la muestra para el análisis de TEM.

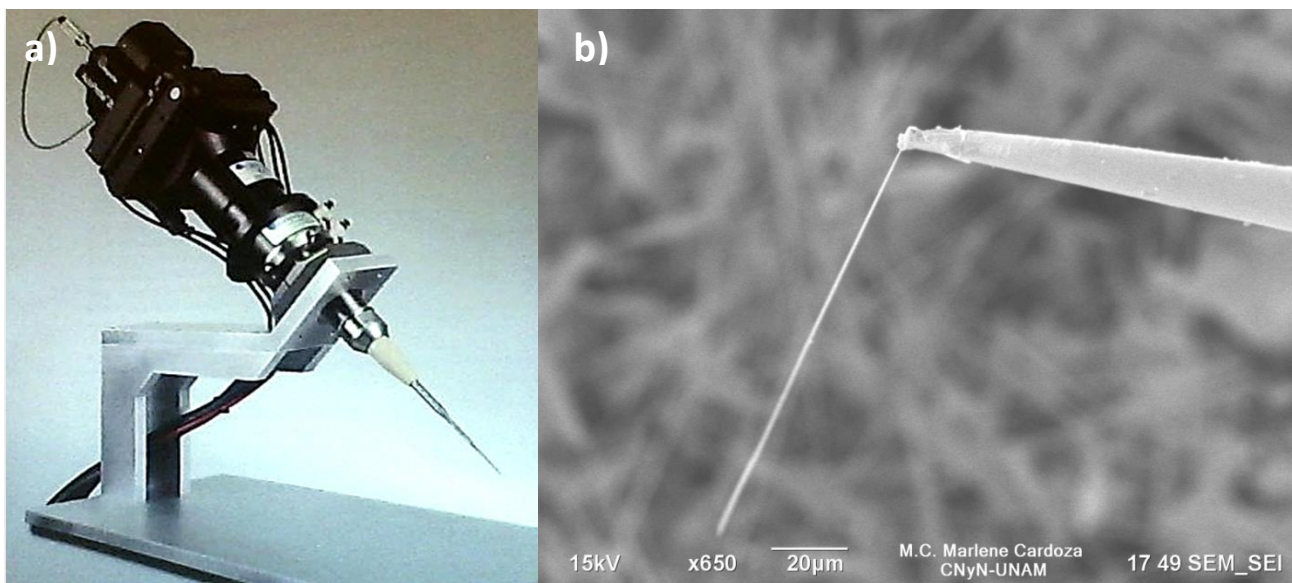


**Figura 18.** Preparación de muestras para TEM en diversos sitios de un sustrato (FEI COMPANY, Focused ion beam technology, capabilities and applications).

### 2.1.3. Manipulación de microvarillas in-situ en SEM-FIB (lift-out)

Esta técnica requiere del empleo de un nanomanipulador que consiste en una fina punta 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  $r$  (figura 19a). Este proceso necesita un pre-alineamiento preciso, por ejemplo, una altura eucéntrica bien definida (es un punto bien centrado en el cual se mantiene el campo visión cuando se inclina el

espécimen). La punta es aproximada a la varilla hasta tocarla. Posteriormente, se deposita Pt, W o C (a partir del precursor metal-orgánico) entre la punta y la varilla para la adhesión de ésta a la punta. Finalmente, erosionando con el haz de iones, se corta la varilla en el extremo opuesto de donde está adherida la varilla al manipulador, para así liberar la varilla del sustrato (figura 19b).



**Figura 19.** a) Nanomanipulador omniprobe. b) Nanomanipulador tocando una microvarilla de ZnO.

#### 2.1.4. Catodoluminiscencia

El fenómeno de la catodoluminiscencia (CL) se produce cuando un haz de electrones acelerados interacciona con una muestra provocando la emisión de fotones por parte de ésta. En el caso del microscopio electrónico de barrido haz,

los electrones son acelerados con un potencial que puede variar entre 1 kV y 30 kV. La señal de CL surge de la generación y subsiguiente recombinación radiativa de miles de pares electrón-hueco cuyas energías pueden corresponder a emisiones en los rangos ultravioleta, visible o infrarrojo. El mecanismo radiativo dentro de un semiconductor puede ser intrínseco, cuando la transición sea directa banda-banda, o extrínseco, a través de niveles de energía situados dentro de la banda prohibida de energía asociados a defectos nativos y/o impurezas. La información que se obtiene mediante esta técnica proviene de un volumen cercano a la superficie del material que es donde los electrones incidentes disipan su energía.

La resolución espacial de la técnica de CL viene determinada por el tamaño del volumen de generación, así como por la longitud de difusión de los portadores minoritarios del material y el diámetro sobre la muestra del haz de electrones incidente. Típicamente, esta resolución es del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

El análisis mediante CL en un SEM proporciona, por tanto, la posibilidad de observar con gran resolución la distribución espacial de centros luminiscentes dentro de la muestra en estudio. El contraste en las imágenes de CL es proporcional a la razón entre la probabilidad de recombinación radiativa y la probabilidad total de recombinación (que incluye también las posibles recombinaciones no radiativas) por lo que viene determinado por variaciones locales en la concentración de centros responsables de recombinaciones

radiativas. Sin embargo, en algunos casos, la espectroscopía de CL y la obtención de imágenes monocromáticas permiten la identificación de dichos centros.

La CL es, por tanto, una técnica no destructiva y muy versátil que permite un análisis de los procesos de recombinación radiativos además de la identificación de los centros responsables de dichos procesos.

Las imágenes y espectros de CL se obtienen a partir de la señal de luminiscencia que se genera cuando el haz de electrones del SEM incide sobre la muestra. Para la obtención de imágenes de CL total (imágenes pancromáticas), esta señal se recoge con un detector adecuado al rango de longitudes de onda deseado y se convierte en una señal eléctrica que convenientemente tratada y amplificada se sincroniza con el sistema de barrido del SEM para obtener un mapa de la distribución de los centros luminiscentes presentes en el material.

## 2.2. Desarrollo Experimental

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

- I. *Diseño y fabricación de plantilla con electrodos de Al por fotolitografía*
- II. *Manipulación y conexión in situ de una microvarilla de ZnO en la plantilla con electrodos de Al en un SEM-FIB*
- III. *Caracterización eléctrica y óptica de la microvarilla de ZnO conectada*
- IV. *Diseño y fabricación de cámara para prueba de sensores de gas*
- V. *Evaluación de respuesta del sensor en presencia de H<sub>2</sub>*

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 varillas fueron obtenidas mediante una síntesis por CVD, usando Zn y oxígeno 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, para más detalle sobre esta síntesis ver referencia 28.



### 2.2.1. Diseño y fabricación de plantilla con electrodos de Al

#### ***Oxidación de Silicio***

El sustrato empleado fue Silicio, por lo que fue necesario primeramente generar una capa aislante (oxidarlo) para poder emplearlo como base de la plantilla con los electrodos metálicos. Se cortaron sustratos de silicio de aproximadamente  $0.8 \text{ cm}^2$  y se colocaron en un tubo de cuarzo de un horno horizontal Lindberg Blue STF55433C a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora obteniendo así una capa de un grosor aproximado de 100 nm de espesor de  $\text{SiO}_2$ .

#### ***Evaporación de capa de Al***

Posteriormente, en una cámara de evaporación térmica JEOL JEE-400 (figura 13) se deposita una capa de aluminio sobre el sustrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . De tal forma, que el sustrato previo al proceso fotolitográfico es  $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .



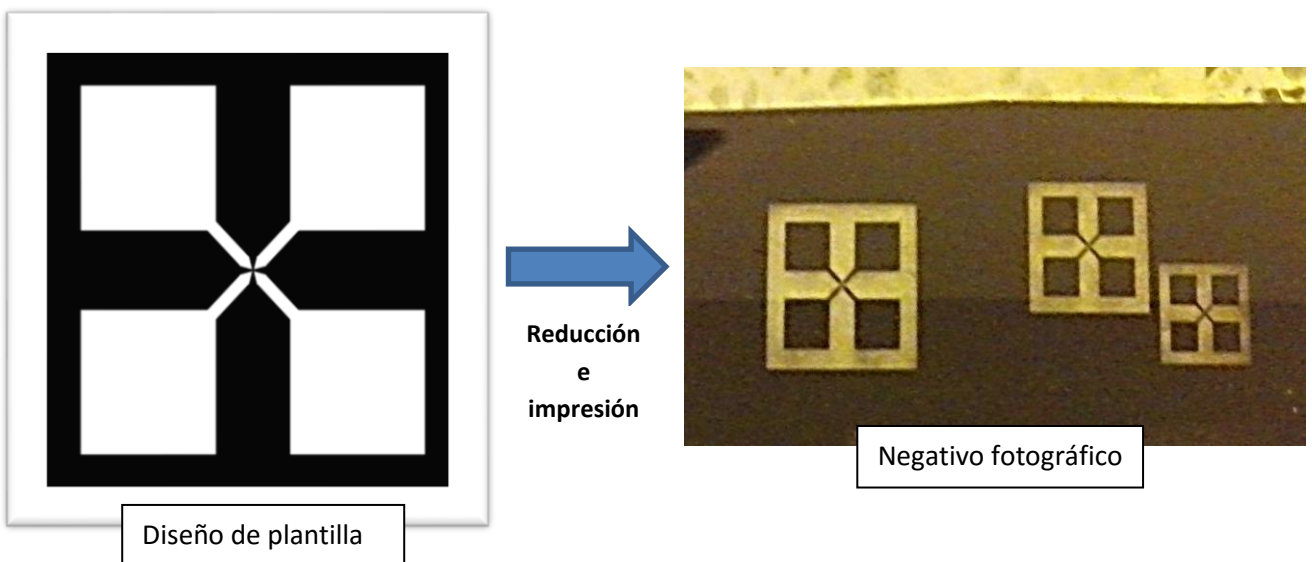
**Figura 20.** Cámara de evaporación térmica JEOL JEE-400

## Fotolitografía

Posteriormente, se llevó a cabo el proceso fotolitográfico para finalizar con la fabricación de las plantillas con electrodos de Al. A continuación se describe este proceso.

### 1. Fabricación de mascarilla

El primer paso consistió en diseñar un patrón impreso de los contactos metálicos, en una configuración de cuatro puntas (figura 20).



**Figura 20.** Proceso de reducción e impresión del patrón en una película fotográfica.

Después, se toma una fotografía al diseño con una cámara Omega View 450 (figura 21) para obtener su reducción impresa en una película Technical Pan con una resolución de 3000 líneas por milímetro. Para revelar la fotografía se utiliza una solución del revelador D-76 y se obtiene la mascarilla con el patrón deseado impreso en forma de negativo.



**Figura 21.** Cámara Omega View 450.

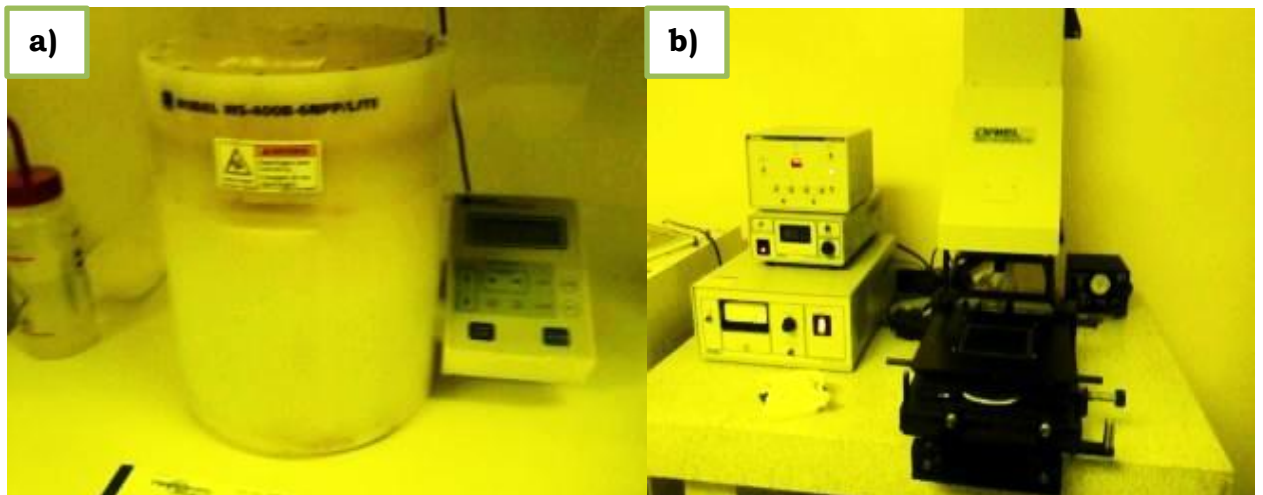
## 2. Depósito de fotoresina

El siguiente paso, consiste en depositar resina positiva 1818 en el sustrato Al/SiO<sub>2</sub>/Si mediante el equipo SPINNER WS-400B-6NPP (figura 22a) por 10 s a 4000 RPM (con estas condiciones, se obtiene un grosor aproximado de la capa

de resina de 1.8  $\mu\text{m}$ ). Después del depósito, el sustrato requiere un tratamiento térmico de 1 hr a 110 °C para activar la resina.

### 3. Irradiación UV

Para transferir el patrón que contiene la resina se alinea el sustrato resina/Al/SiO<sub>2</sub>/Si con la película que contiene el diseño para exponerlo a radiación UV por 10 s en el equipo MASKALINER con una lámpara UV ORIEL INSTRUMENTS de 500 W (figura 22b).



**Figura 22.** a) Spinner y b) maskaliner empleados en la fabricación de la plantilla con contactos metálicos.

### 4. Revelado

Por último, se lleva a cabo de forma simultánea el revelado y el ataque químico del aluminio debido a que el revelador empleado es a base de NaOH

(MICROPOSIT 351 DEVELOPER, contiene solución de NaOH del 1-5%), el cual disuelve el aluminio mediante la siguiente reacción:

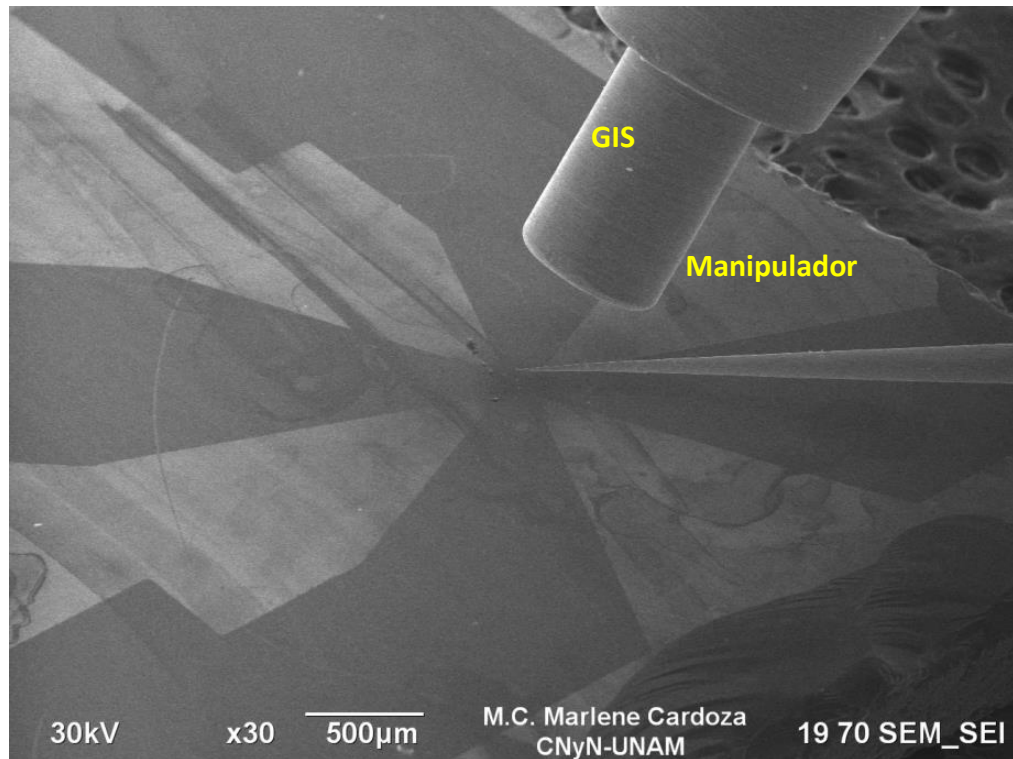


El NaOH sólo reacciona con el SiO<sub>2</sub> si el proceso se lleva a altas temperaturas y a elevada concentración, por tanto, es seguro emplear el revelador tanto para la resina como para disolver el aluminio. Este paso se lleva a cabo sumergiendo el sustrato en una solución de 50 mL 4:1 de agua destilada y revelador por aproximadamente 3 minutos agitando levemente.

### **2.2.2. Manipulación y conexión in-situ de la microvarilla de ZnO en la plantilla de Al en un SEM-FIB**

El aislamiento y conexión de una sola microvarilla de ZnO para la fabricación de sensores basados en una microestructura, requiere de técnicas de microfabricación. En este trabajo de investigación se utilizó la manipulación in-situ en un equipo SEM-FIB Jeol 4500 que trabaja con iones de Ga<sup>+</sup> acelerados con una energía tope de 30 keV. El equipo cuenta un sistema de inyección de gas (GIS, ver figura 18) para el depósito de platino, mediante el empleo de metil ciclopentadienil Pt (IV) trimetil (PtC<sub>9</sub>H<sub>16</sub>) como gas precursor. El sistema también cuenta con un nanomanipulador omniprobre que consiste en

una punta de tungsteno, que permite movimientos en x, y, z y r del orden de nanómetros (figura 23).



**Figura 23.** Imagen de SEM mostrando la micro-aguja del sistema de inyección de gas y el manipulador en posición de trabajo sobre plantilla con electrodos de Al.

La fabricación se llevó a cabo in-situ en un sistema de doble haz SEM-FIB. El aislamiento de una sola microvarilla de ZnO se hizo mediante la técnica lift-out con el apoyo de un nanomanipulador. Mientras que la posterior conexión de la varilla en la plantilla con los electrodos se realizó escaneando el substrato de Al/SiO<sub>x</sub>/Si para encontrar el centro donde coinciden los contactos micrométricos de aluminio. Una vez que la microvarilla fue colocada, se emplea

el haz de iones para cortar la unión entre la varilla y la punta. Por último, la varilla es conectada a los electrodos de Al mediante el depósito de Pt con el GIS. Se fabricaron 3 dispositivos con microvarillas de ZnO de 0.8, 0.7 y 0.5  $\mu\text{m}$ , etiquetadas como sensor  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  respectivamente.

### **2.2.3. Verificación de propiedades ópticas de las microvarillas mediante CL**

La fabricación de estos dispositivos empleando el FIB puede provocar ciertas modificaciones en las microvarillas de ZnO. El FIB emplea una corriente de iones de  $\text{Ga}^+$ , que puede ocasionar erosión leve y el incremento en la concentración de vacancias de oxígeno. Para verificar estas modificaciones se analizaron las microvarillas de ZnO conectadas a las plantillas con electrodos de Al mediante CL y se compararon con las varillas de ZnO en el sustrato de Si de donde se aislaron. El equipo Jeol Jib-4500 cuenta con el sistema MONO-CL4 (figura 24) integrado para hacer análisis in-situ de catodoluminiscencia (CL).

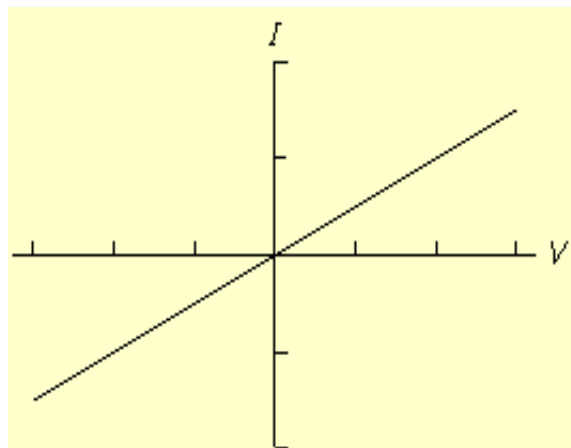


**Figura 24.** Sistema monoCL4 para análisis de CL.

Se obtuvieron imágenes y espectros de CL de las varillas aisladas ( $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ ) y de las varillas de ZnO en el sustrato en que fueron sintetizadas ( $M_0$ ). Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente y usando una energía del haz de electrones de 15 kV.

#### 2.2.4. Curvas I-V

El aislamiento de una sola microvarilla de ZnO y su conexión en una plantilla con electrodos metálicos, permite la medición de las propiedades eléctricas de una sola microvarilla. Para esto, se realizaron mediciones de curvas de corriente (I) vs. voltaje (V) con la finalidad de verificar el contacto óhmico (ver figura 25) entre la varilla de ZnO y los electrodos metálicos.

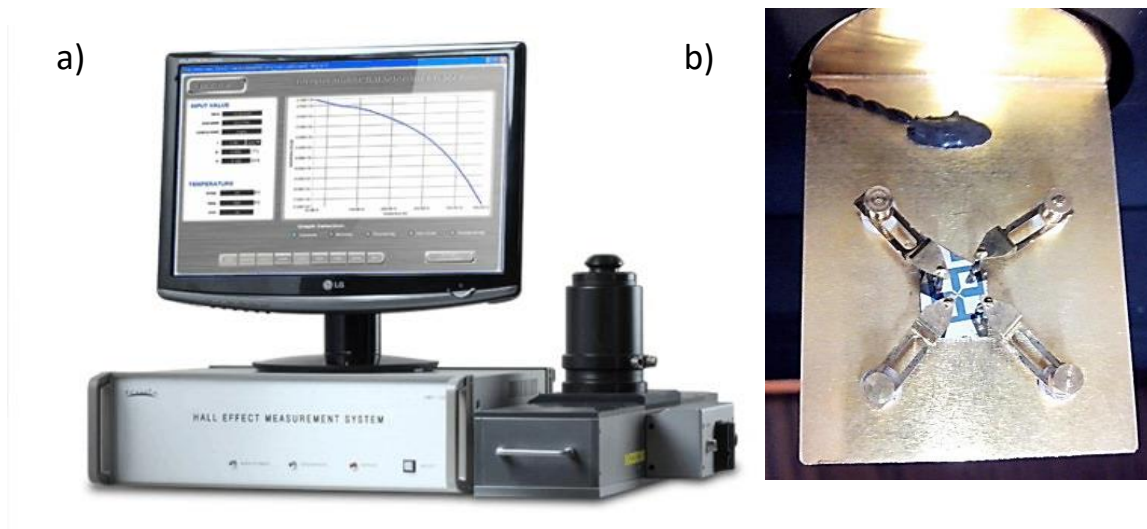


**Figura 25.** Gráfica I-V típica de un contacto óhmico.

Cabe mencionar que la plantilla con electrodos de Al está en una configuración de 4 puntas, donde a través de los electrodos conectados a los dos extremos de la varilla se hace pasar una corriente y por los dos electrodos interiores se mide



el voltaje generado. Las mediciones I-V se realizaron en un equipo Ecopia HMS-5000 a temperatura ambiente y empleando una corriente de -50 a 50 nA (figura 26).



**Figura 26.** a) Sistema de medición de Hall Ecopia HMS-500, b) sensor fabricado montado en portamuestras para la medición de la curva I-V.

## 2.2.5. Respuesta de los sensores de gas fabricados

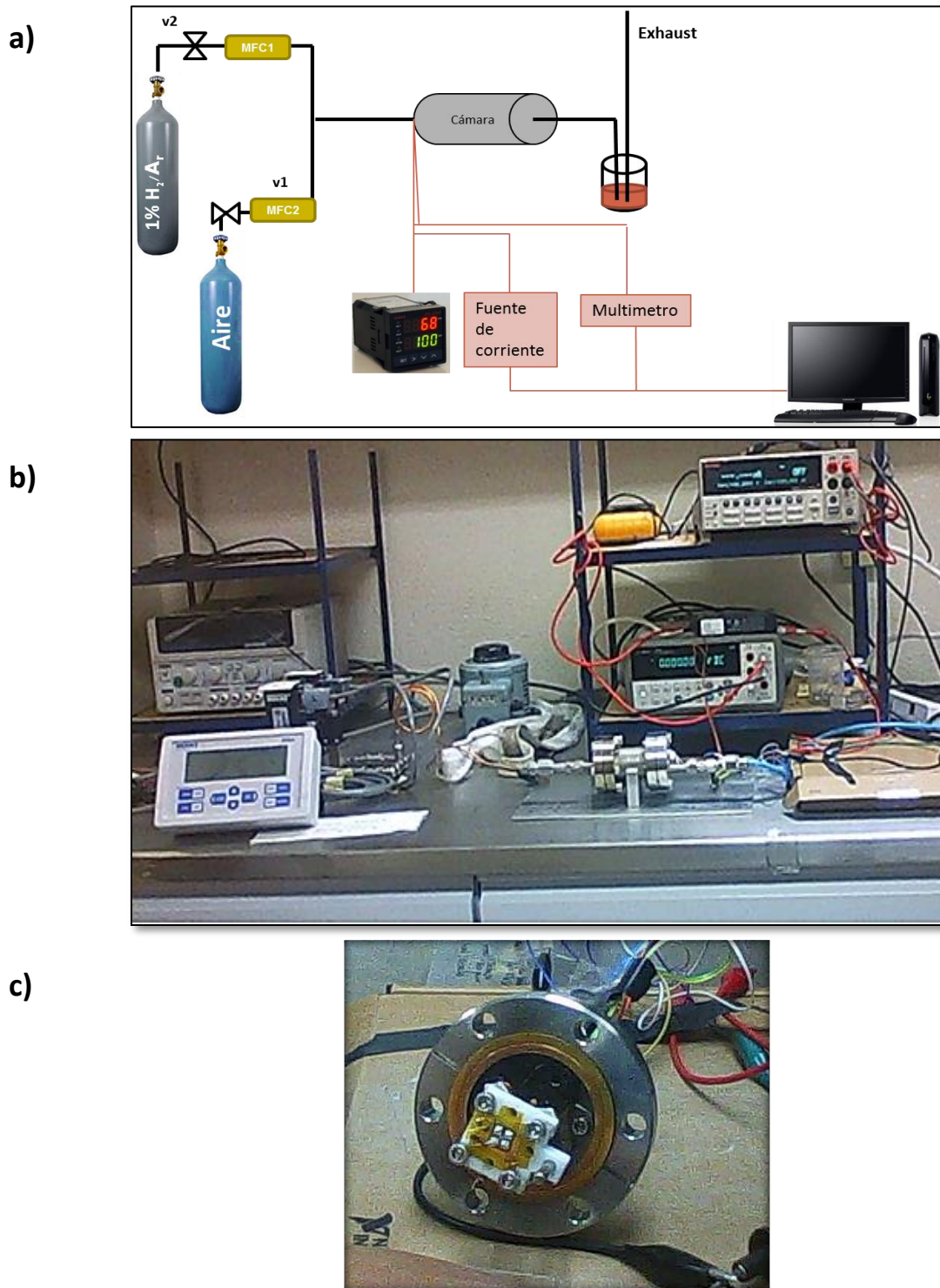
### 2.2.5.1. *Diseño y fabricación de cámara de prueba para sensores de gas conductométricos fabricados*

Para poder medir la respuesta de los dispositivos fabricados fue necesario diseñar y fabricar un equipo.

El equipo consiste en una cámara de acero inoxidable sellada conectada a un flujo de gas (figura 27). En el interior de la cámara se encuentra un portamuestras y las conexiones eléctricas necesarias para conectar un sensor a una fuente de corriente y a un multímetro. Así mismo, dentro de la cámara se encuentra un termopar para verificar la temperatura.

La mezcla de gases para obtener la concentración final del gas objetivo, es creada con dos controladores de flujo de masa (2-250 sccm, Brooks Instruments). El gas se inyecta a la cámara por un determinado tiempo (pulso). La resistencia eléctrica de la microvarilla es medida aplicando una corriente constante de 50 nA y monitoreando el voltaje generado a través del sensor, tanto en aire como en hidrógeno. Para hacer mediciones a temperaturas mayores a la ambiente, se empleó una banda calefactora regulada con un transformador variable (variac).

Los gases empleados fueron aire sintético extra-seco (mezcla 19.5-23.5% de O<sub>2</sub> con balance de N<sub>2</sub>) y H<sub>2</sub> al 1% balanceado con Ar. Se midió la respuesta eléctrica a temperatura ambiente y a 100 °C de los tres dispositivos fabricados, empleando varias concentraciones de H<sub>2</sub>: 121, 417, 870, 1628 y 2500 ppm.



**Figura 27.** a) Diagrama de cámara de prueba para sensores de gas, b) cámara de prueba fabricada y c) portamuestras con sensor conectado.

La respuesta del sensor de gas se expresó en porcentaje de variación de resistencia mediante la siguiente expresión:

$$S = \% \Delta R = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (17)$$

Dónde:

$R_a$  : resistencia del sensor en presencia sólo de aire

$R_g$ : resistencia del sensor a una concentración específica de  $H_2$

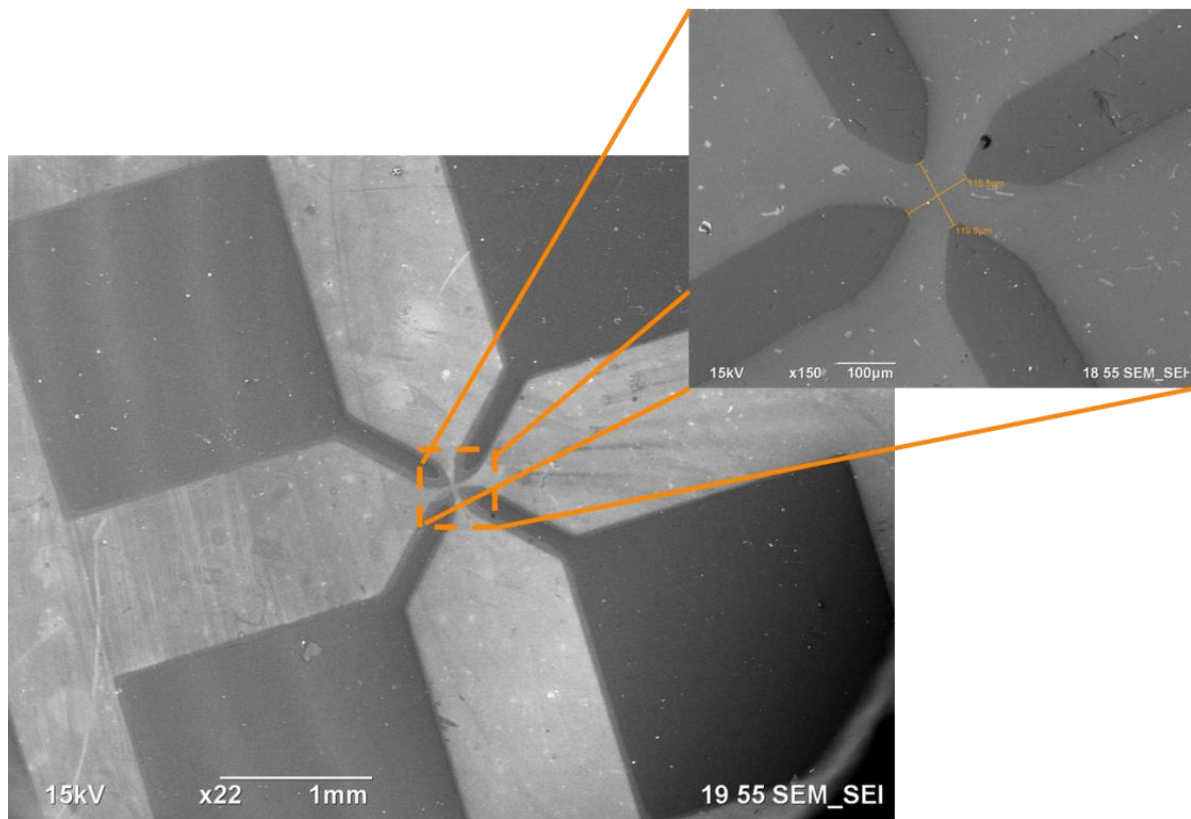
### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.2. Fabricación de sensores de gas basados en una sola microvarilla de ZnO**

En esta sección, se muestran los resultados en la fabricación de los dispositivos sensores de gas basados en una sola microvarilla de ZnO.

##### **3.1.1. Plantilla con electrodos de Al**

En la figura 28 se muestra la imagen de SEM de una de las plantillas con electrodos de Al fabricadas por fotolitografía. La parte central cuadrada en la plantilla es de ~60-120  $\mu\text{m}$  por lado. Esta separación es adecuada ya que las microvarillas de ZnO que se utilizaron como elemento sensor tienen longitudes entre ~80-140  $\mu\text{m}$ . De tal forma que pueden ser colocadas encima de los electrodos y permitir así que la superficie inferior de la varilla no toque la superficie de la plantilla y quede expuesta.

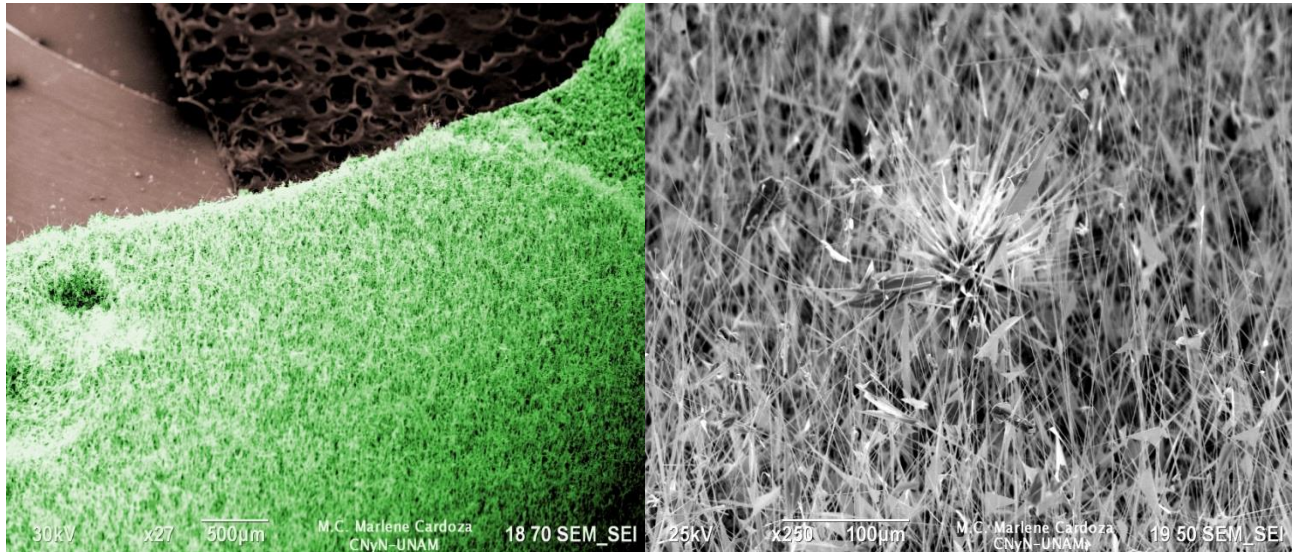


**Figura 28.** Plantillas con electrodos de aluminio fabricadas por fotolitografía.

### 3.1.2. Conexión de la microvarilla a los electrodos de Al mediante la manipulación in-situ en SEM-FIB

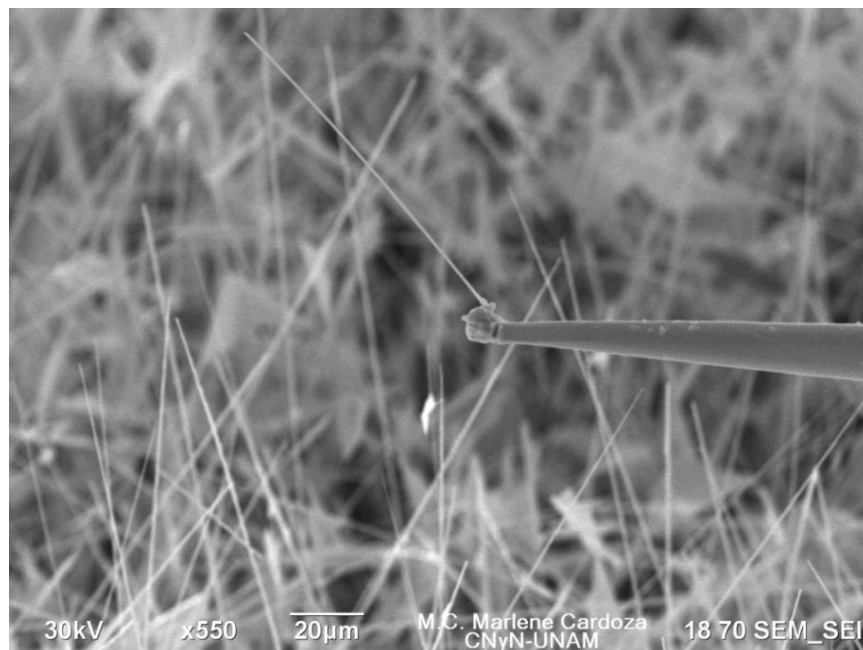
1. *Selección de una varilla de ZnO.* En la figura 29a se presenta una imagen de SEM de baja amplificación donde podemos observar una gran densidad de microvarillas de ZnO sobre un substrato de silicio. En una imagen con mayor amplificación (figura 29b), podemos observar también la presencia de hojuelas y cúmulos de microvarillas de ZnO. Es importante notar que la

mayoría de las microvarillas están en posición semi-vertical y despegadas unas de otras, lo cual facilita la selección.



**Figura 29.** Micro-nanovarillas de ZnO sobre sustrato de Si.

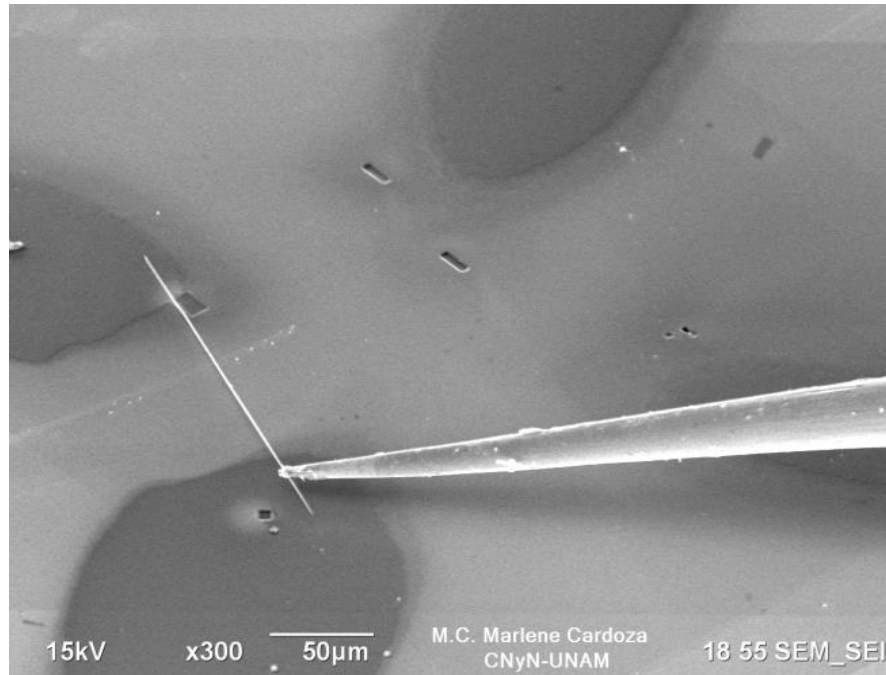
2. *Unión de la punta del manipulador a un extremo libre de la varilla mediante el depósito de Pt con el GIS.* Esto, seguido del desprendimiento de la varilla del sustrato de Si a través de la erosión con el haz de iones del extremo opuesto al de la unión de la varilla al manipulador (figura 30).



**Figura 30.** Varilla de ZnO atada a manipulador.

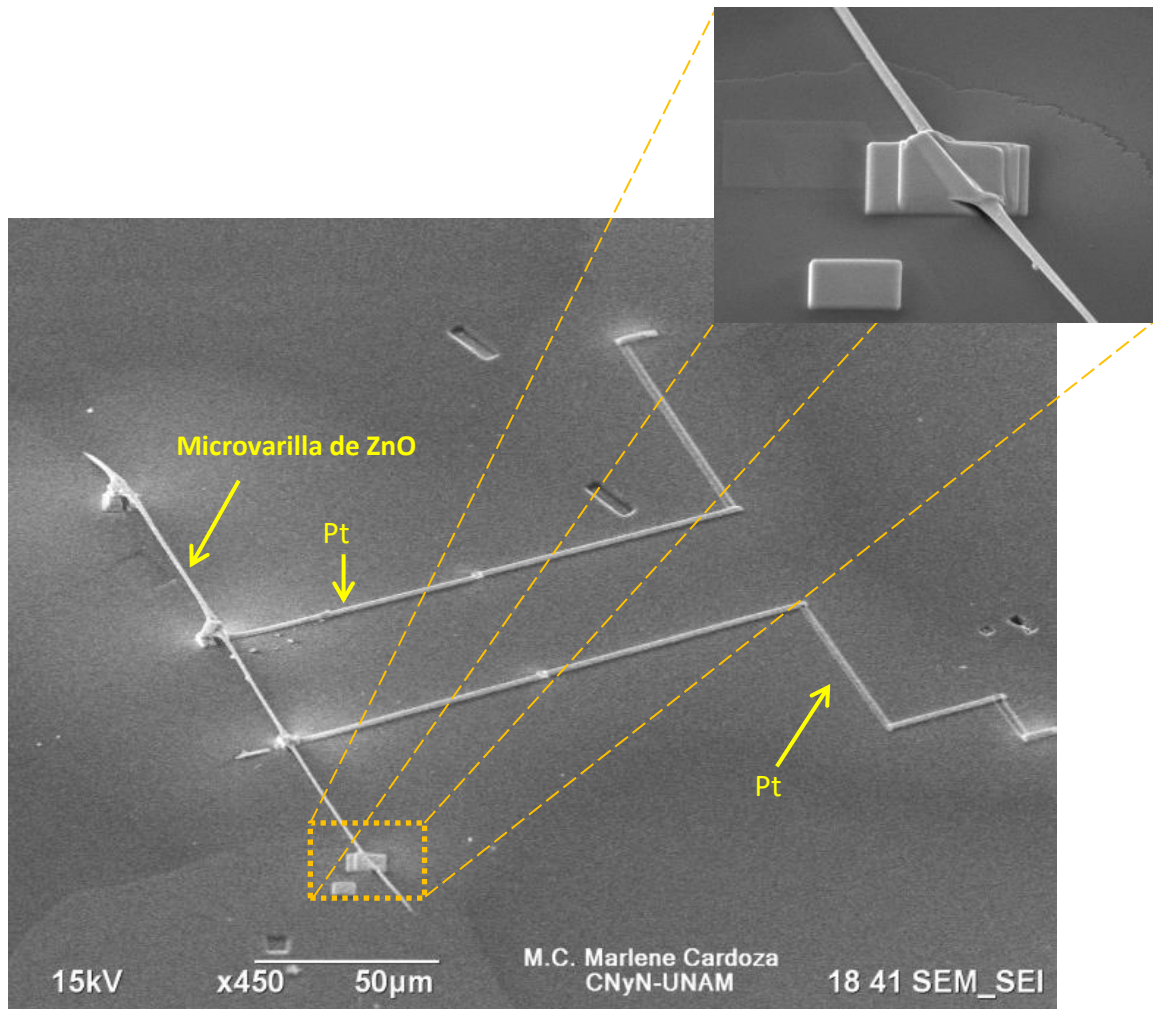
3. *Una vez liberada la varilla del sustrato, mediante el manipulador fue transferida a la plantilla con electrodos de Al. En la figura 31 podemos apreciar en la imagen de SEM como la microvarilla está sujeta al manipulador y a escasa distancia de tocar dos de los electrodos de Al.*





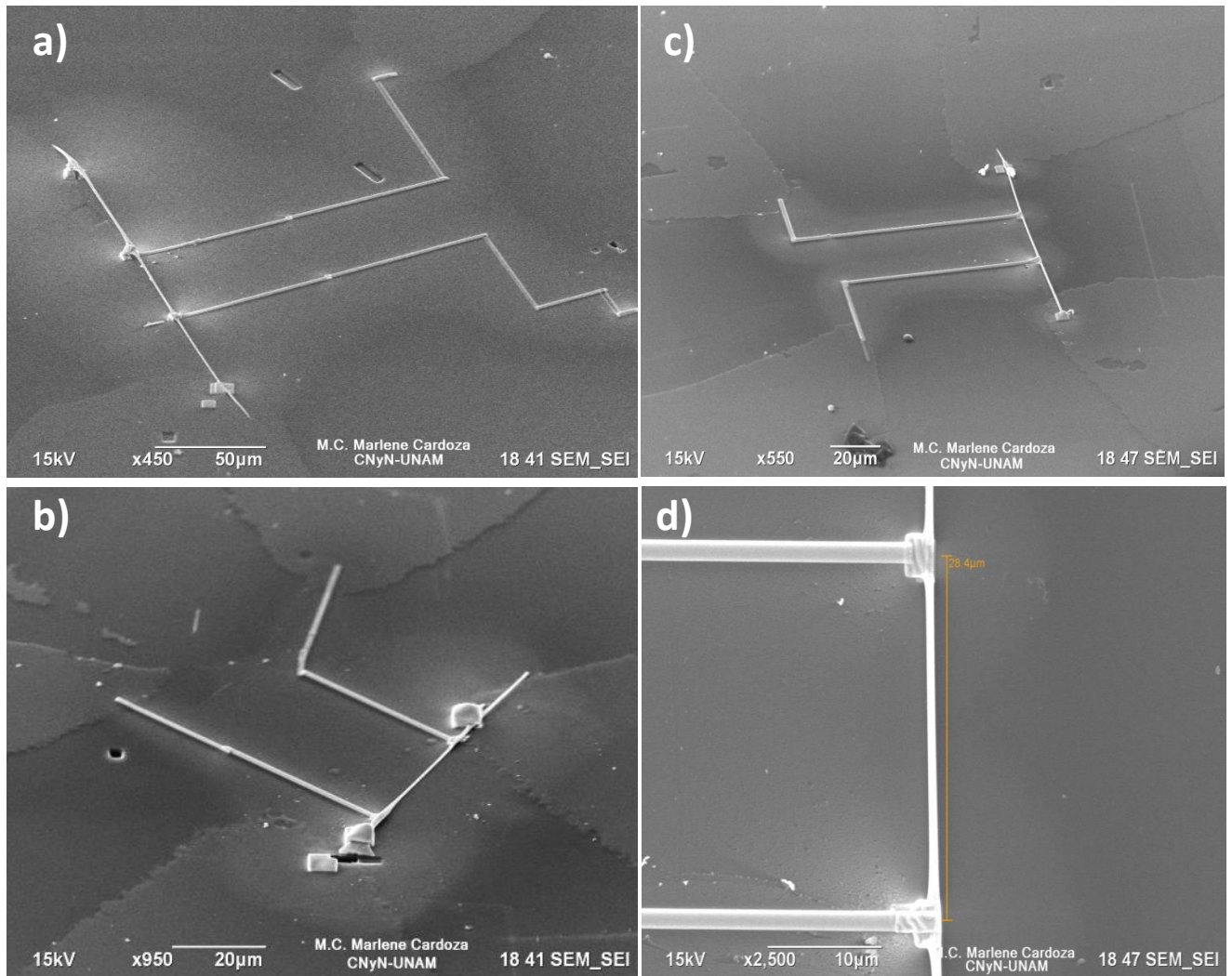
**Figura 31.** Imagen de SEM de la varilla de ZnO posicionada en el centro de la plantilla con los electrodos de Al con ayuda del manipulador.

4. Por último la conexión de la varilla a los electrodos de Al mediante depósito de Pt con el sistema de inyección de gas. En la figura 32 se presenta una imagen de SEM del sensor terminado. Tal como se observa, la microvarilla de ZnO está conectada a los cuatro electrodos mediante depósitos de Pt.



**Figura 32.** Imagen de SEM de varilla de ZnO conectada a los cuatro electrodos de Al. En el recuadro se muestra una ampliación del depósito de Pt que conecta la varilla a uno de los electrodos.

En la siguiente figura se muestran las imágenes de SEM de los tres sensores de gas fabricados con una sola microvarilla de ZnO, así como la unión de las tiras de Pt en la parte central de la varilla del sensor  $M_2$ .



**Figura 33.** Imágenes de SEM de sensores fabricados: a)  $M_1$ , b)  $M_2$ , c)  $M_3$  y d) contactos de Pt en parte central de la varilla de ZnO del sensor  $M_2$ .

Como se puede observar, las varillas fueron conectadas a una configuración de cuatro electrodos de Al a través del depósito de Pt mediante el GIS. Esta configuración permite hacer pasar una corriente eléctrica a través de toda la varilla y medir el voltaje mediante las dos conexiones en el centro de la varilla.

### 3.2. Curvas I-V

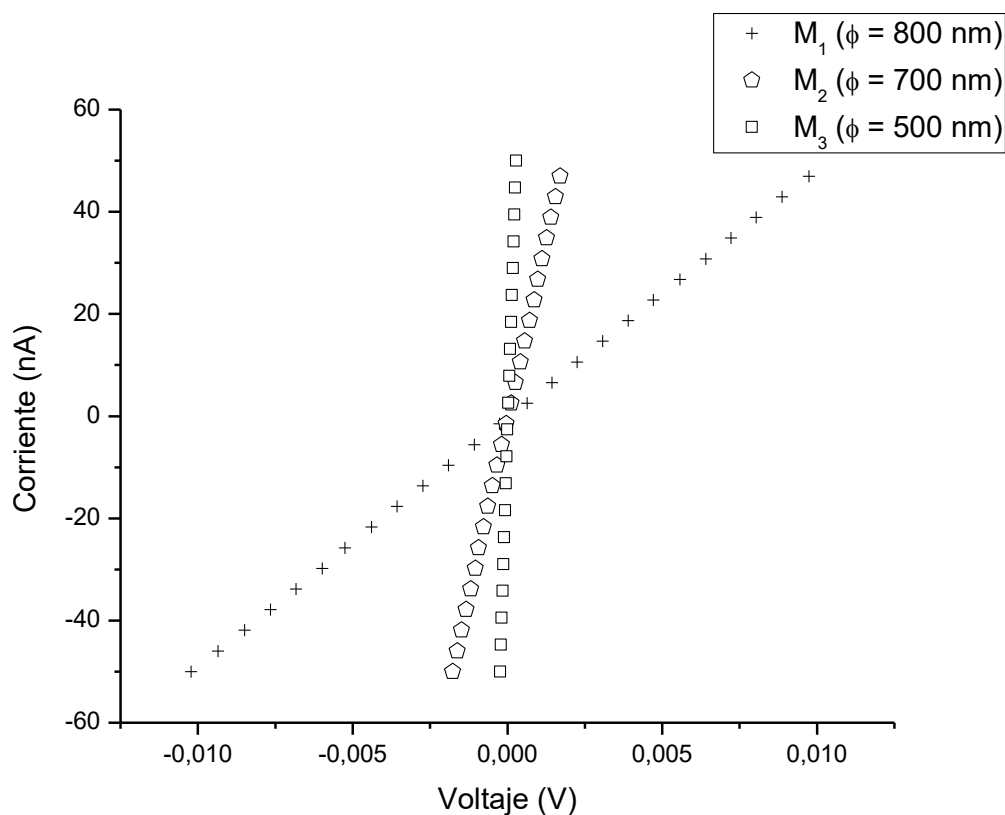
En la figura 34 se muestran las curvas I-V medidas para cada sensor mostrando un comportamiento ohmico evidente en el intervalo de corriente de -50 to +50 nA. Como se puede apreciar, existe una fuerte dependencia del diámetro de la varilla en las características I-V. Debido a que las varillas tienen forma cilíndrica, su resistencia eléctrica puede ser estimada mediante la ecuación 18.

$$R = \rho \frac{4l}{\pi D^2} = \frac{1}{ne\mu} \frac{4l}{\pi D^2} \quad (18)$$

Donde  $R$  es la Resistencia eléctrica,  $\rho$  es la resistividad eléctrica,  $D$  es el diámetro de la microvarilla,  $l$  es la distancia entre los electrodos internos,  $n$  es la densidad electrónica y  $\mu$  es la movilidad.

Las resistencias eléctricas de las microvarillas de ZnO obtenidas a partir de las curvas I-V fueron  $2.05 \times 10^5 \Omega$ ,  $3.58 \times 10^4 \Omega$  y  $4.38 \times 10^3 \Omega$  para  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ , respectivamente. De acuerdo a la ecuación 18, la resistencia eléctrica de las microvarillas deberían de tener un valor mayor conforme su diámetro disminuye, sin embargo, en este caso, la resistencia eléctrica medida es *dinámica* ya que existe la probabilidad de cambios en la densidad electrónica ( $n$ ) en respuesta al medio al que este expuesta. Considerando que las mediciones I-V se llevaron a cabo en condiciones ambientales, las microvarillas tienen su

superficie oxidada, provocando el incremento de su resistencia eléctrica. De tal forma, que la resistencia eléctrica de las varillas resulta ser dinámica y dependiente de la densidad electrónica. Este efecto es más evidente conforme el diámetro de la microvarilla se reduce y su resistencia eléctrica es mayormente afectada por fenómenos superficiales.



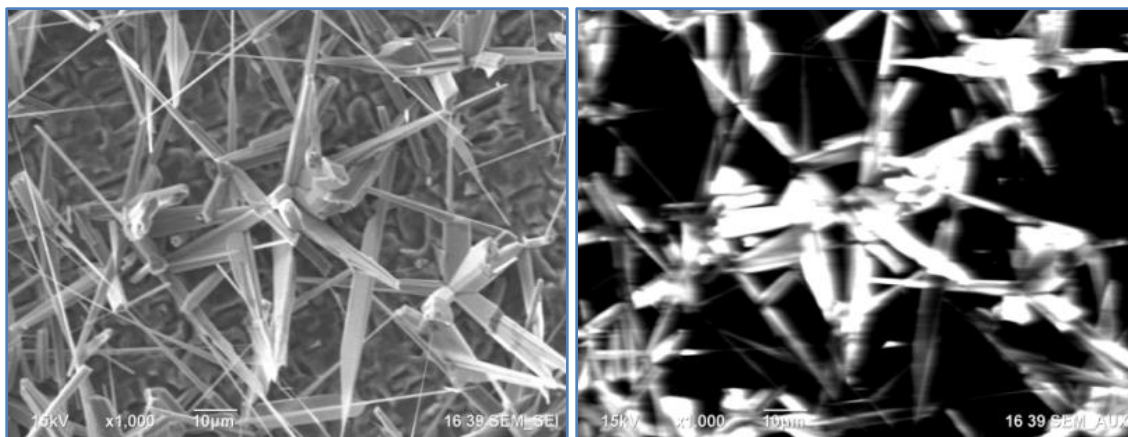
**Figura 34.** Mediciones I-V de los dispositivos fabricados mostrando un comportamiento óhmico.

### **3.3. Caracterización de las microvarillas por CL**

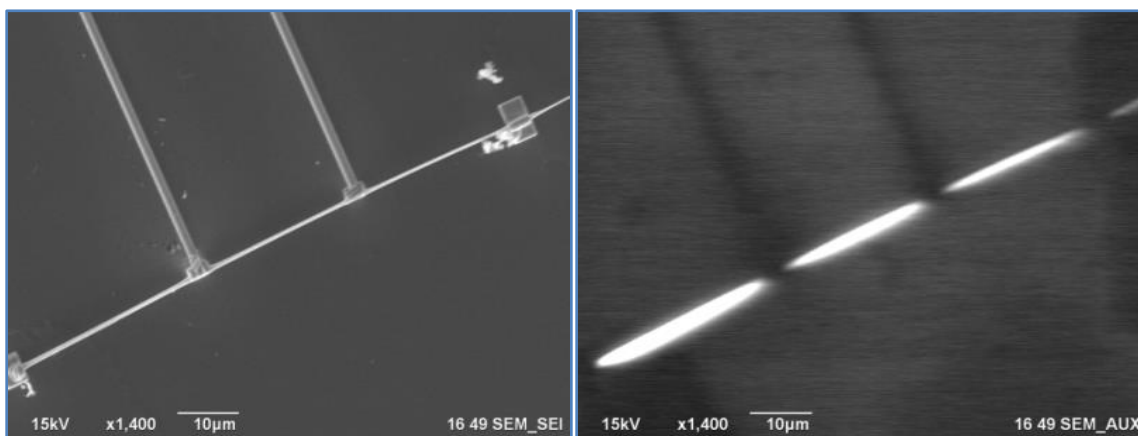
En la figuras 35-38 se muestran las imágenes de SEM e imágenes de CL pancromáticas a temperatura ambiente de las varillas sobre el sustrato de Si y de las tres microvarillas de ZnO conectadas a los electrodos de Al mediante tiras de Pt. En las imágenes de CL se puede observar que las microvarillas de ZnO son luminiscentes tanto en las varillas sobre Si como en las tres varillas aisladas. También podemos observar que las microvarillas de ZnO aisladas presentan una luminiscencia homogénea, siendo discontinua solo en las zonas correspondientes al depósito de Pt que la conecta con los electrodos de Al.

En la figura 39 se muestran los espectros de CL de los dispositivos fabricados y de las microvarillas sobre el sustrato de Si. Estas últimas presentan sólo una fuerte emisión correspondiente a la emisión de borde de banda del ZnO (3.19 eV) indicando que las microvarillas poseen una alta calidad cristalina. Por otro lado, los dispositivos fabricados presentan una emisión en la región del ultravioleta (3.25 eV) desplazada ligeramente a mayor energía que la emisión de borde de banda de las microvarillas en el sustrato de Si. También presentan una banda ancha que cubre casi toda la región del rango del espectro visible ( $\approx$  2-3 eV) pero con una mayor intensidad en la región del verde. Estas variaciones son probablemente debido a erosión leve con el haz de iones, incrementando a su vez la concentración de vacancias de oxígeno. Además de la erosión, es sabido que el Ga es un posible dopante del ZnO debido a su baja electronegatividad y

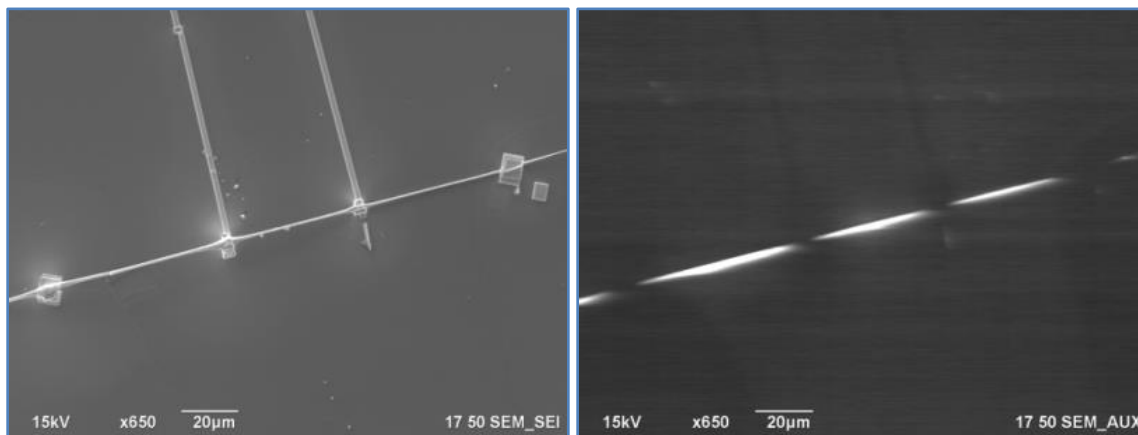
su radio similar al del Zn, permitiendo la sustitución de sitios de red del Zn sin causar una distorsión significativa de la red. Es posible que este fenómeno genere el desplazamiento de la emisión de borde banda a mayores energías.



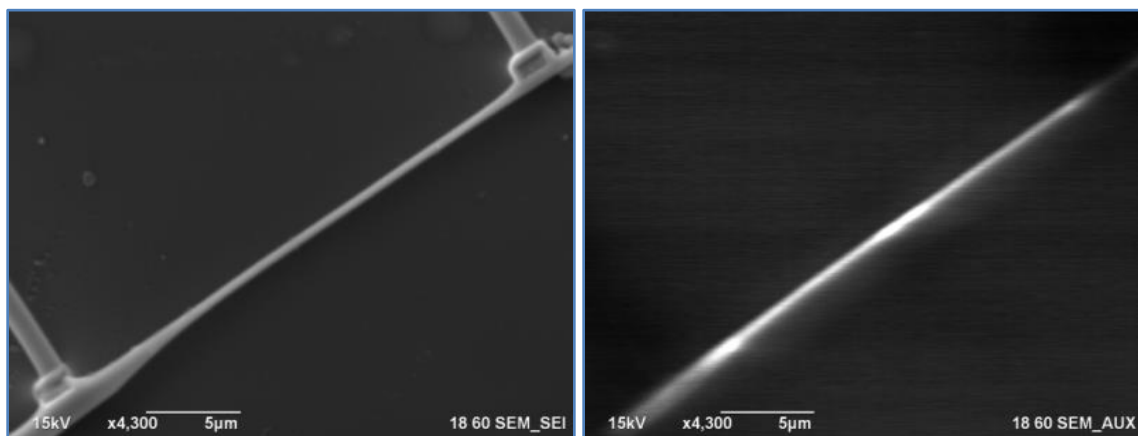
**Figura 35.** Imágenes de SEM y su correspondiente imagen de CL (modo pancromático) de las varillas de ZnO sobre el sustrato de Si ( $M_0$ ).



**Figura 36.** Imágenes de SEM y su correspondiente imagen de CL (modo pancromático) del dispositivo fabricado con una varilla de ZnO de  $0.8 \mu\text{m}$  de diámetro ( $M_1$ ).

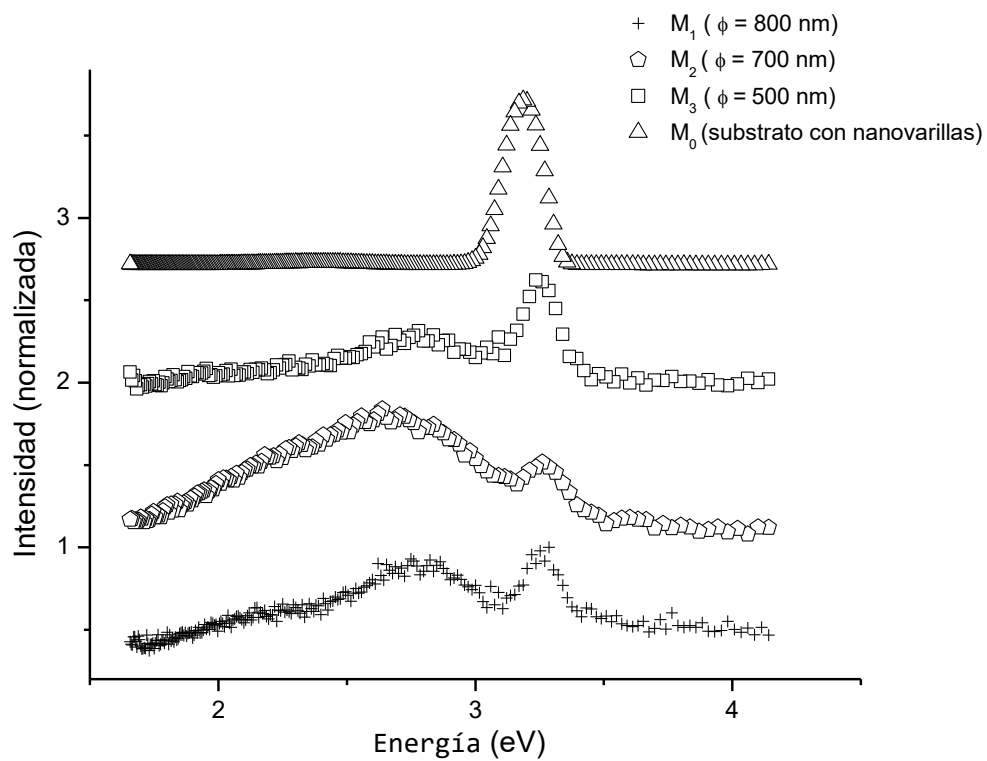


**Figura 37.** Imágenes de SEM y su correspondiente imagen de CL (modo pancromático) del dispositivo fabricado con una varilla de ZnO de 0.7  $\mu\text{m}$  de diámetro ( $M_2$ ).



**Figura 38.** Imágenes de SEM y su correspondiente imagen de CL (modo pancromático) del dispositivo fabricado con una varilla de ZnO de 0.7  $\mu\text{m}$  de diámetro ( $M_3$ ).





**Figura 39.** Espectros de CL de las microvarillas de ZnO en el substrato de Si ( $M_0$ ) y de los dispositivos fabricados ( $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ ).

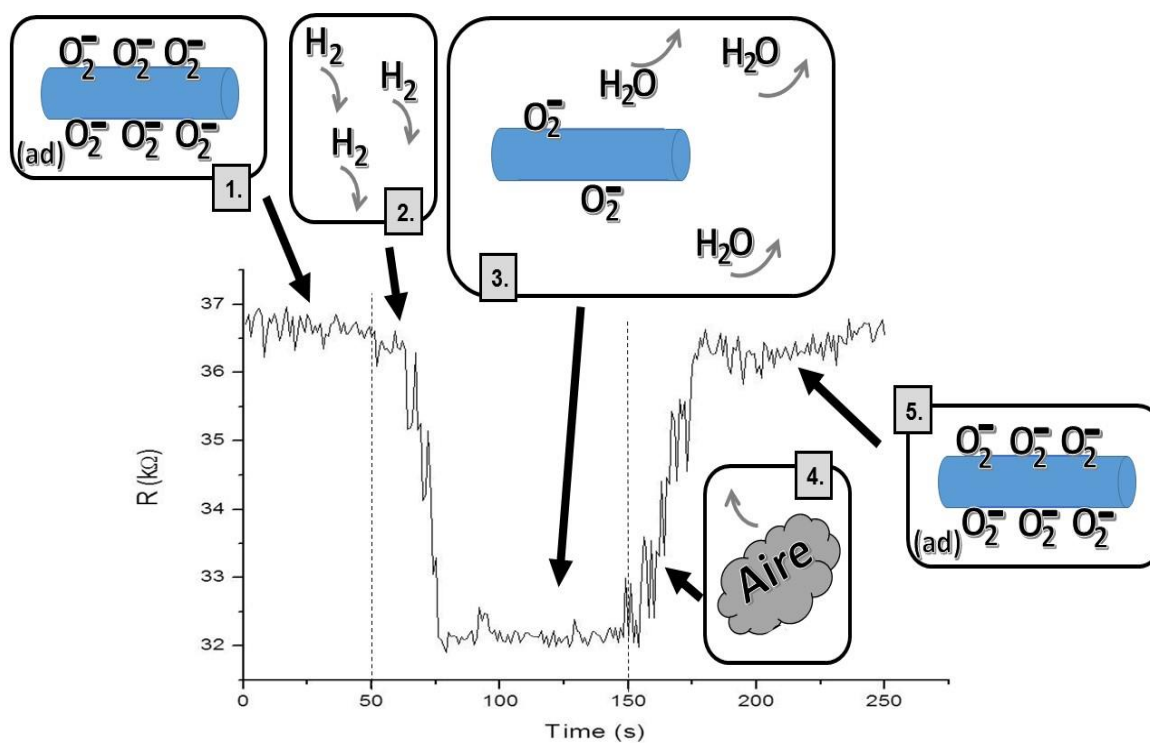
### **3.4. Respuesta de sensores de gas**

#### **3.4.1. Respuesta a pulso de 121 ppm de H<sub>2</sub>**

Uno de los objetivos principales de emplear varillas semiconductoras micrométricas, es detectar concentraciones bajas de H<sub>2</sub>. En esta sección, analizaremos en específico, la respuesta de los tres sensores fabricados a una concentración de 121 ppm de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente y 100 °C.

La figura 40 consiste de una curva y un esquema mostrando el mecanismo de detección propuesto para un pulso de 121 ppm de H<sub>2</sub> en el dispositivo M<sub>2</sub> a 100°C. En la primera etapa la microvarilla tiene oxígeno atrapado en su superficie, resultando en la aparición de una capa agotada de electrones en las cercanías de la superficie. Debido a que el ZnO es un semiconductor tipo “n”, así como a las reducidas dimensiones y limitado canal de conducción de la microvarilla, se puede asumir que una gran cantidad de los portadores de carga están atrapados en estados superficiales. En una segunda etapa, se introduce un pulso con una concentración de 121 ppm de H<sub>2</sub> en la cámara de prueba. El hidrógeno es muy reactivo con los iones de oxígeno adsorbidos en la superficie de la varilla semiconductor, produciendo vapor de agua como producto y devolviendo los electrones atrapados en la superficie hacia la banda de conducción del ZnO. Esta interacción resulta en un incremento de los portadores mayoritarios de carga en la microvarilla y por

tanto, una disminución en la resistencia eléctrica de la microvarilla de 36.3 a 31.8 kΩ en un tiempo de 27 s. Demostrando con esto, que incluso un pulso de una pequeña concentración de H<sub>2</sub> puede inducir un cambio medible en la resistencia de la microvarilla. En la última etapa, la capa de agotamiento es restaurada al remover el pulso de H<sub>2</sub>, manteniendo solo el gas de referencia y provocando nuevamente la oxidación gradual de la superficie de la microvarilla (hasta que la Resistencia alcance un valor de al menos 0.9 R<sub>a</sub>), obteniendo un tiempo de recuperación de 28 s.



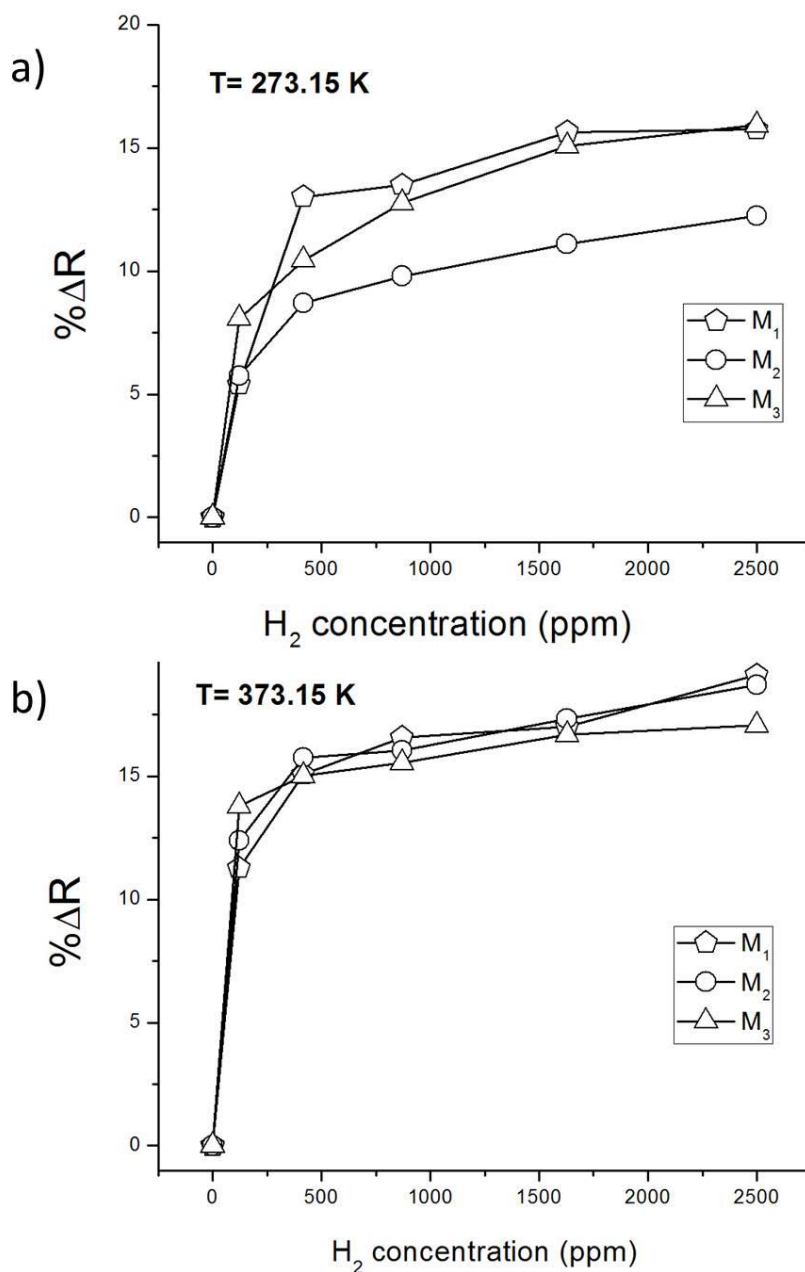
**Figura 40.** Esquema de mecanismo de detección en uno de los sensores de gas fabricados. La detección se basa en el cambio de resistencia en la microvarilla del dispositivo M<sub>2</sub> en respuesta a un pulso de 121 ppm de H<sub>2</sub> a 100°C.

### **3.4.2. Respuesta a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>**

Las figuras 41a y 41b muestran las variaciones de la resistencia para los pulsos con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente y 100°C, respectivamente. Se observa que a ambas temperaturas, en la concentración más baja utilizada (121 ppm) el %ΔR medido es mayor en la microvarilla de menor diámetro (M<sub>3</sub>), impactando directamente en un mayor nivel de detección del elemento sensor en este dispositivo. Este resultado es consistente considerando que cuando más pequeño es el diámetro, menor es el canal de conducción de la microvarilla y por tanto, hay una mayor influencia de los electrones liberados de la superficie en la resistencia eléctrica de la microvarilla. Además, también se observa, que el mayor cambio de resistencia fue a la concentración más baja de H<sub>2</sub> empleada para los tres dispositivos, mientras que a mayores concentraciones (>417 ppm), los incrementos de %ΔR de las microvarillas fueron mínimos. Mostrando que probablemente la microvarilla queda agotada de oxígeno a elevadas concentraciones de H<sub>2</sub>.

Finalmente, todos los sensores de gas fabricados mostraron una mayor %ΔR a 100°C, obteniendo incluso, una variación significativa de la resistencia en el dispositivo con la microvarilla de mayor diámetro (M<sub>1</sub>) en respuesta a un pulso de 121 ppm de H<sub>2</sub>. También se distingue que la gráfica de la variación de la resistencia a 100°C tiene una forma más escalonada que la gráfica a

temperatura ambiente, mostrando una mayor uniformidad en los porcentajes de variación de resistencia en los dispositivos fabricados.



**Figura 41.** Porcentaje de variación en la resistencia de la microvarilla de ZnO de los dispositivos sensores de gas para pulsos con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>. a) A temperatura ambiente, b) a 100°C.

#### **4. CONCLUSIONES**

- Se lograron fabricar exitosamente dispositivos sensores de gas, mediante la manipulación de la varilla de ZnO en un sistema de doble haz SEM-FIB, equipado con herramientas de nanofabricación como un manipulador, depósito metálico y erosión de material con precisión nanométrica.
  
- Las curvas I-V mostraron un contacto óhmico entre la microvarilla y los electrodos metálicos. La tendencia en los valores de resistencia de las tres microvarillas de diferentes diámetros empleadas, indica que la resistencia de las microvarillas de ZnO son resistencias dinámicas afectadas no solo por el diámetro de la varilla sino también por la concentración de electrones en la varilla.
  
- El método de fabricación de los sensores fabricados, afecta las propiedades ópticas de las microvarillas empleadas. Sin embargo, este factor no resulto determinante en la respuesta de los sensores a diferentes pulsos de H<sub>2</sub>.

- Los dispositivos fabricados lograron tener una respuesta significativa a concentraciones bajas, siendo el sensor de menor diámetro el que mostró la respuesta más alta a la menor concentración de H<sub>2</sub> empleada. Mientras que a mayores concentraciones la varilla resulta menos sensible.
- La temperatura es un factor importante en la respuesta de los sensores fabricados, mostrando a 100°C mayor variación de resistencia y uniformidad en las mediciones que a temperatura ambiente, para los tres dispositivos.

En resumen, hemos mostrado que los sensores de H<sub>2</sub> basados en una sola microvarilla de ZnO son una alternativa para detectar bajas concentraciones de H<sub>2</sub>, donde inclusive una baja concentración de electrones a temperatura ambiente producen un cambio medible en su resistencia en un tiempo de respuesta corto.

## REFERENCIAS

- [1] Jacob Fraden, *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*, Springer (2010).
- [2] Peter Gründler, *Chemical Sensors: an introduction for scientists and engineers*, Springer (2007).
- [3] Dinesh K. Aswal, Shiv K. Gupta, *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors*, Nova Publishers (2007).
- [4] Ghenadii Korotcenkov, *Chemical Sensors: Volume 1 General Approaches*, Momentum Press (2010).
- [5] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, *Materials Science and Engineering B*, 140 (2007) 73–80.
- [6] L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, aD. J. Fu, Y. L. Liu, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 91, 173110 (2007).
- [7] Daihua Zhang, Zuqin Liu, Chao Li, Tao Tang, Xiaolei Liu, Song Han, Bo Lei, and Chongwu Zhou, *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 10, (2004).
- [8] Feng Yun, Serguei Chevtchenko, Yong-Tae Moon, and Hadis Morkoç, Timothy J. Fawcett and John T. Wolan, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 87, 073507, (2005).
- [9] Xihong Peng, *Nanowires - Recent Advances, Chapter 1: Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors*, INTECH (2012).
- [10] Girolamo Di Francia, Brigida Alfano, and Vera La Ferrara, “Conductometric Gas Nanosensors,” *Journal of Sensors*, vol. 2009, Article ID 659275, 18 pages, 2009. doi:10.1155/2009/659275.



- [11] S. Lenaerts, M. Honore, G. Huyberechts, J. Roggen, G. Maes, *Sens. Actuators B* (1994), 18, 478–482;
- [12] M. I. Baraton, L. Merhari, H. Ferkerl, J. F. Castagnet, *Mater. Sci. Eng. C* (2002), 19, 315–321.
- [13] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano, *Catal. Surv. Asia* (2003), 7, 63–75.
- [14] N. Matsunaga, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* (2003), 96, 226–233.
- [15] D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* (2004), 103, 386–391. [1]
- [16] A. Kolmakov, Y.X. Zhang, G.S. Cheng, and M. Moskovits, *Advanced Materials*, 15, 997, (2003).
- [17] Y.L. Wang, X.C. Jiang, and Y.N. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 16176, (2003).
- [18] A. Kolmakov and M. Moskovits, *Annual Review of Materials Research*, 34, 151, (2004).
- [19] D.H. Zhang, Z.Q. Liu, C. Li, T. Tang, X.L. Liu, S. Han, B. Lei, and C.W. Zhou, *Nano Letters*, 4, 1919, (2004).
- [20] Z.Y. Fan, D.W. Wang, P.C. Chang, W.Y. Tseng, and J.G. Lu, *Applied Physics Letters*, 85, 5923, (2004).
- [21] B.J. Murray, E.C. Walter, and R.M. Penner, *Nano Letters*, 4, 665, (2004).
- [22] R.E. Cavicchi, S. Semancik, F. DiMeo, and C.J. Taylor, *Journal of Electroceramics*, 9, 155, (2003).
- [23] Prabhakar Rai, Hyeon-Min Song, Yun-Su Kim, Min-Kyung Song, Pyong-Rok Oh, Jeong-Mo Yoon, Yeon-Tae Yu, *Materials Letters* 68, 90–93 (2012).

- [24] G.Y. Chaia, O. Lupan, E.V. Rusu, G.I. Stratanc, V.V. Ursaki V. Sontea, H. Khallaf, L. Chow, *Sensors and Actuators A* 176, 64– 71 (2012).
- [25] B. S. Kang, H. T. Wang, and F. Rena, S. J. Pearton, T. E. Morey and D. M. Dennis, J. W. Johnson, P. Rajagopal, J. C. Roberts, E. L. Piner, and K. J. Linthicum, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 91, 252103(2007).
- [26] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J Zúñiga Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard and D. Le Si Dang, *Nanotechnology* 20 332001 (40pp) (2009).
- [27] Jun Dai, Chunxiang Xu, Xiaoyong Xu, Jiyuan Guo, Jitao Li, Gangyi Zhu, and Yi Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 9344–9348, (2013).
- [28] R. García-Gutiérrez, M. Barboza-Flores, D. Berman-Mendoza, R. Rangel-Segura and O. E. Contreras-López, *Advances in Materials Science and Engineering Volume 2012*, Article ID 872597, 5 pages (2012).