

# TESIS

## “DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SENSOR DE GAS CON PELICULAS DELGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS”

PARA OPTAR AL GRADO DE:

**MAESTRA EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

**ING. ADRIANA NOEMI RUIZ TABASCO**

ASESOR:

**DR. JESÚS SANDOVAL GÍO**

CO-ASESOR

**DR. VICTOR REJÓN MOO**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO.

13 DE DICIEMBRE DEL 2017



DEPENDENCIA: DIV. DE EST. DE POSG. E INV.  
No. DE OFICIO: X-496/2017

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

MÉRIDA, YUCATÁN A 22 DE NOVIEMBRE DE 2017

C. RUIZ TABASCO ADRIANA NOEMI  
Pasante de Maestría en Ingeniería.  
Presente.

De acuerdo al fallo emitido por su asesor el Dr. Jesús Sandoval Gio, co-asesorado por el Dr. Víctor Rejón Moo y la comisión revisora integrada por el M.C. José Agustín Hernández Benítez, el Dr. Carlos Alberto Lujan Ramírez y la MGTI. Eunice Alejandra Pérez Coello considerando que cubre los requisitos establecidos en el Reglamento de Titulación de los Institutos Tecnológicos le autorizamos la impresión de su trabajo profesional con la TESIS:

"DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SENSOR DE GAS CON PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS"

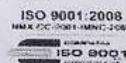
ATENTAMENTE  
IN HOC SIGNO VINCES

M.C. DANIEL ARCÁNGEL LÓPEZ SAURI  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



S. E. P.  
INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE MÉRIDA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

C.p. Archivo  
DALs/fja



RECONOCIMIENTO  
A LA CALIDAD SEP  
2012  
UN POR CIENTO UN  
BEN PROGRAMAS DE  
BUENA CALIDAD



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al financiamiento otorgado por los proyectos CONACYT-SENER (México) Bajo el proyecto CeMIE-Sol 207450 / P25. Las mediciones y experimentos fueron realizados en LANNBIO CINVESTAV-Mérida, con el apoyo de proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01 No. 123913 y CB2012 / 178947.

A la beca otorgada por CONACYT, FOMIX Yucatán, proyecto YUC-2014-C17-246987. Al Instituto Tecnológico de Mérida así como los docentes y administrativos por la oportunidad, el apoyo y el conocimiento brindado en mi formación como Maestra en Ingeniería.

De igual manera agradezco a mis asesores, al Dr. Jesús Sandoval Gío y al Dr. Víctor Rejón Moo por el apoyo, el conocimiento y la confianza brindada en el desarrollo del proyecto de tesis, así como mi formación académica. Al Dr. Ricardo Mis Fernández y D. Huerta por su asesoría y apoyo en la realización de los análisis realizados en la tesis.

## DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis padres y hermanas que siempre ha estado presente y me ha brindado su apoyo incondicional en cada una de las metas planteadas.

A mi amado esposo y compañero el Ing. Elmer Hernández quien me apoyó y alentó para continuar cuando parecía que me iba a rendir

A mi hijo Brandon por ser el motor que me impulsa y me da la fuerza para seguir superándome y planteándome nuevos retos.

A mis compañeros de la maestría por todo el apoyo y las enseñanzas brindadas.

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta el proceso de diseño y construcción de un sensor de gas basado en películas delgadas de óxidos metálicos. Las labores de investigación, experimentación y desarrollo se llevaron a cabo en los laboratorios del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida. Para el cumplimiento de los objetivos trazados, se realizaron estudios de la técnica del crecimiento de películas delgadas por sputtering, las caracterizaciones cristalinas de las películas delgadas se obtuvieron por la técnica de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X. La película sensora está basada en óxidos de molibdeno usando como electrodo una película delgada de óxido de indio y estaño. El rayado en la película sensora se realizó por medio de una CNC de corte láser utilizando un algoritmo diseñado en LabView para la geometría del patrón, y se comprobó el aislamiento de los electrodos al realizar el rayado por medio de un análisis de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva. Se propuso una técnica para la medición de la sensibilidad a la exposición al gas de la película delgada, así como técnicas para el acondicionamiento de la señal que el sensor nos arroja al ser expuesto al gas, las cuales consisten en el método de cuatro puntas con un puente de wheatstone conectado a un amplificador de instrumentación y la medición de la variación de resistencia con un amplificador lock-in. Por último se presenta el CAD del diseño propuesto para el montaje del sensor.

## ABSTRACT

This paper presents the design and construction of a gas sensor based on metal oxides thin films. The work of research, experimentation and development was carried out in the laboratories of CINVESTAV-IPN Unidad Mérida. The accomplishment of the outlined objectives it was obtained with studies of the sputtering technique for thin films deposition, the crystalline characterizations of the deposited films was done with X-ray diffraction techniques, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The sensor film is molybdenum oxides-based using a thin film of indium tin oxide as the electrode. The stripes on the sensing film was performed by a CNC laser-cut following an implemented software in LabView for the design of the geometric pattern, and the isolation of the electrodes was tested by means of an analysis of scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. Was proposed a technique for the measurement of sensitivity to exposure to thin film gas, as well as conditioning the signal that the sensor throws at us when exposed to gas techniques, which consist of the four-point method with a wheatstone bridge connected to an instrumentation amplifier and the measurement of resistance variation with a lock-in amplifier. Finally, the CAD of the proposed design for sensor assembly is presented

## INDICE DE CONTENIDO

### INDICE DE FIGURAS

### INDICE DE TABLAS

<b>CAPITULO 1 – PRESENTACIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1.    INTRODUCCIÓN.....	2
1.2.    PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	4
1.3.    OBJETIVOS.....	7
1.3.1.    OBJETIVO GENERAL .....	7
1.3.2.    OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	7
1.4.    JUSTIFICACIÓN .....	8
1.5.    ANTECEDENTES .....	10
1.6.    ESTADO DEL ARTE.....	12
<b>CAPITULO 2 - METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO DEL SENSOR .....</b>	<b>17</b>
2.1.    SENSORES RESISTIVOS.....	18
2.2.    PROCESO DE SPUTTERING.....	19
2.3.    LIMPIEZA DEL VIDRIO PARA EL DEPÓSITO DE LA PELICULA DELGADA .....	22
2.4.    PROCESO PARA EL DEPÓSITO DE LA PELICULA DELGADA .....	23
2.5.    CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELICULAS DELGADAS.....	24
2.5.1.    DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	24
2.6.    PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS MATERIALES QUE INTERVIENEN EN LA FABRICACIÓN DEL SENSOR .....	26
2.6.1    PROPIEDADES DEL ITO.....	26
2.6.2    PROPIEDADES DEL Mo.....	27
2.7.    RAYADO DE PELICULAS DELGADAS.....	28

2.8.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) .....	31
2.9.	DETECTOR DE ESPECTRÓMETRO POR DISPERSION DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS) .....	32
3.9.1.	<i>ANALISIS CUALITATIVO POR EDS</i> .....	34
<b>CAPITULO 3 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....</b>		<b>36</b>
3.1.	DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS .....	37
3.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DE PRUEBA.....	42
3.3.	MICROSCOPIA E IMÁGENES EDS DEL MoO <sub>x</sub> .....	44
3.4.	DESARROLLO DE SOFTWARE Y RAYADO DE LA GEOMETRÍA DEL SENSOR .....	49
3.5.	MICROSCOPIA E IMÁGENES EDS DEL RAYADO .....	51
3.6.	CALCULO DE RESISTENCIAS TEÓRICAS.....	53
3.7.	CONCLUSIONES .....	55
<b>CAPITULO 4 – TRABAJOS FUTUROS.....</b>		<b>56</b>
4.1.	MEDICIÓN DE SENSIBILIDAD DE LA PELÍCULA DELGADA. ....	57
4.2.	MEDICIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS .....	58
4.2.1	<i>METODO DE LAS CUATRO PUNTAS O MÉTODO DE KELVIN</i> .....	58
4.2.2	<i>AMPLIFICADOR LOCK IN</i> .....	63
4.3.	CAD DEL MONTAJE DEL DISPOSITIVO .....	67
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>70</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 . Usos Primarios del Molibdeno.....	6
Figura 1-2. Segmentos de usos finales y su participación en la demanda del molibdeno.....	6
Figura 1-3. Comparación relativa de diferentes óxidos utilizados para la aplicación de detección de gas [8]. .....	16
Figura 2-1. Iones incidentes y átomos expulsados del material. ....	20
Figura 2-2. Esquema de la Técnica de Crecimiento por Sputtering .....	21
Figura 2-3. Esquemático de la geometría de (a) Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) y (b) Haz rasante (GIXRD).....	26
Figura 2-4. El elemento de Molibdeno en su estado natural. ....	27
Figura 2-5. Equipo para el corte por láser. ....	29
Figura 2-6. Software para el manejo de la CNC Corte por láser. ....	30
Figura 2-7. Ejemplo de los cortes requeridos en las celdas solares.....	30
Figura 2-8. Representación esquemática del SEM .....	32
Figura 2-9 Representación esquemática de un espectrómetro EDS.....	33
Figura 3-1. Equipo para depósito de películas delgadas por la técnica de Sputtering, Laboratorio de Celdas Solares del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida.....	37
Figura 3-2. Resultado de los depósitos realizados, son: a) películas de molibdeno puro a 100 W, b) película de molibdeno puro a 200 W, c) y d) películas bicapas de	

molibdeno puro y óxido de molibdeno a diferentes presiones, e) y f) películas de óxido de molibdeno en condiciones diferentes .....	40
Figura 3-3. Difractograma de las películas delgadas de prueba. a) Técnica de Bragg-Brentano, b) Técnica de haz rasante. ....	43
Figura 3-4. Equipo SEM, LANNBIO CINVESTAV-IPN Unidad Mérida.....	44
Figura 3-5. Microscopia de perfil de la película de MoO <sub>x</sub> .....	45
Figura 3-6. Imágenes EDS vista de perfil del MoO <sub>x</sub> análisis cualitativo.....	46
Figura 3-7. Imágenes EDS del MoO <sub>x</sub> vista superior, análisis cualitativo.....	47
Figura 3-8. Difractograma de la película de MoO <sub>x</sub> .....	48
Figura 3-9. Algoritmo en LabView propuesto para el patrón de rayado .....	49
Figura 3-10. Corte por láser del sustrato de vidrio con película delgada de ITO.....	50
Figura 3-11. Pruebas para el patrón de rayado.....	50
Figura 3-12. Imágenes SEM del corte realizado. ....	51
Figura 3-13. Imágenes EDS, análisis cualitativo. ....	52
Figura 4-1. Esquema para las pruebas de sensibilidad a gases .....	57
Figura 4-2. Esquema de la medida de la conductividad por el método de 4 puntos. ....	59
Figura 4-3. Configuración del puente de Wheatstone .....	61
Figura 4-4. Diagrama esquemático de un amplificador de instrumentación.....	61
Figura 4-5. Simulación en Multisim del circuito propuesto. ....	63
Figura 4-6. Diagrama esquemático de un amplificador Lock-In .....	65
Figura 4-7. Relación entre la onda de referencia, la señal a medir y la referencia interna generada por el lock-in.....	66
Figura 4-8. Película delgada Sensora .....	68

Figura 4-9. Carcasa para la película sensora.....	68
Figura 4-10. Montaje de la película y la carcasa. ....	69
Figura 4-11. Propuesta para el montaje del dispositivo sensor. ....	69

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Sensores basados en óxidos de molibdeno [8].....	15
Tabla 2-1. Propiedades y características del Molibdeno .....	28
Tabla 3-1. Parámetros y características de las películas delgadas depositadas.....	41
Tabla 3-2. Resistencias eléctricas teóricas obtenidas con distintos parámetros de rayado. ....	54

## **CAPITULO 1 – PRESENTACIÓN**

## 1.1. INTRODUCCIÓN

La Ingeniería Mecatrónica surge de la combinación sinérgica de distintas ramas de la Ingeniería, entre las que destacan: la Mecánica de precisión, la Electrónica, La Informática y los Sistemas de Control. Su principal propósito es el análisis y diseño de productos y de procesos de manufactura automatizados.

La Mecatrónica está centrada en mecanismos, componentes electrónicos y módulos de computación los cuales hacen posible la generación de sistemas más flexibles, versátiles y económicos. El término de Mecatrónica fue definido por primera vez en 1969 por un japonés de nombre Tetsuro Moria en la compañía japonesa Yasakawa. Recibiendo en 1971 el derecho de marca. En 1982 Yasakawa permite el libre uso del término. Actualmente existen diversas definiciones de Mecatrónica, dependiendo del área de interés del proponente. En particular, la UNESCO define a la Mecatrónica como: "La integración sinérgica de la ingeniería mecánica con la electrónica y el control inteligente por computadora en el diseño y manufactura de productos y procesos".

Un sistema mecatrónico se compone principalmente de mecanismos, actuadores, control (inteligente) y sensores. La mecatrónica integra obligatoriamente el control en lazo cerrado razón por la cual los sensores y transductores son un componente primordial en cualquier sistema mecatrónico.

Un sensor, es un dispositivo que está capacitado para detectar acciones o estímulos externos y responder en consecuencia. Estos aparatos pueden transformar las magnitudes físicas o químicas en magnitudes eléctricas. Según el principio físico

de funcionamiento se clasifican en: resistivo, capacitivo, inductivo, termoeléctrico, piezoeléctrico.

Los sensores resistivos, son aquellos basados en la variación de la resistencia eléctrica de un dispositivo. Los semiconductores basados en óxidos metálicos presentan esta característica al ser expuestos a diversos gases. Por lo que la ingeniería de los materiales de óxidos metálicos, es actualmente, uno de los métodos más eficaces que están siendo empleados para la optimización de sensores de gas.

Los sensores de gas son transductores que transforman una señal química en una señal eléctrica. Tienen un gran campo de acción en el área química, en la cual es posible cuantificar la cantidad de un gas en específico. Existen otras ramas donde pueden ser utilizadas, en química de alimentos o farmacéutico. Además, pueden ser utilizados como alarmas de incendio en caso de que existan gases nocivos, tales como el monóxido de carbono, ya que es incoloro, inodoro y mortal aún en muy bajas concentraciones

En los últimos 20 años, una gran cantidad de esfuerzo de investigación se ha dirigido hacia el desarrollo de dispositivos de detección de gases de dimensiones pequeñas para aplicaciones prácticas que van desde la detección de gases tóxicos hasta la supervisión de procesos de fabricación. En muchas industrias los gases se han vuelto cada vez más importantes como materias primas y por esta razón entre otros se ha vuelto muy importante desarrollar detectores de gas altamente sensibles. Dichos dispositivos deberían permitir un control continuo de la concentración de determinados gases en el medio ambiente de forma cuantitativa y selectiva. Sin

embargo, muchos de estos esfuerzos aún no han alcanzado la viabilidad comercial debido a los problemas asociados con las tecnologías de sensores aplicadas a microsistemas de detección de gases. Las inexactitudes y las características inherentes de los propios sensores han dificultado la producción de sistemas de detección rápidos, fiables y de bajos mantenimientos comparables con otras tecnologías de micro-sensores que han crecido hasta convertirse en un uso generalizado comercialmente.

## 1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A un estado de la materia con una temperatura superior a su punto de ebullición se le denomina gas. En relación con el entorno de las personas cualquier sustancia que tiene un punto de ebullición inferior a 20°C a presión normal es un gas.

Prácticamente, todos los gases y vapores siempre son peligrosos. Si los gases no existen en su composición atmosférica familiar y respirable, la respiración segura ya puede ser afectada. Cualquier gas es potencialmente peligroso, si esta licuado, comprimido o en su estado normal lo importante es conocer su concentración. Básicamente hay tres categorías de riesgo:

Ex – **Riesgo de explosión** por gases inflamables

Ox – oxígeno

Riesgo de asfixia por desplazamiento de oxígeno

Riesgo de aumento de la inflamabilidad por enriquecimiento en oxígeno

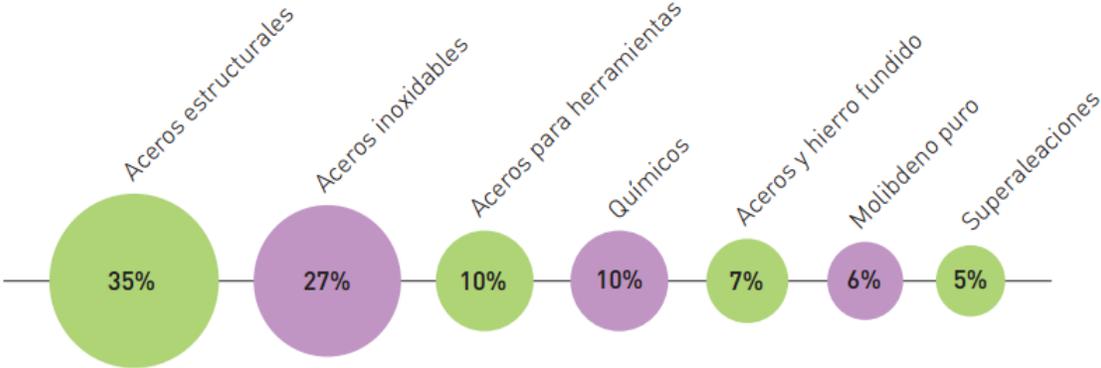
Tox – **Riesgo de intoxicación** por gases tóxicos.

Sin herramientas auxiliares los humanos no son capaces de reconocer estos peligros con suficiente antelación para iniciar las contramedidas adecuadas. Es esencial detectar de manera fiable los peligros Ex-Ox-Tox y proteger la vida humana, bienes y ambiente; es por ello que son necesarios los sistemas y sensores detectores de gases. [1]

En el laboratorio de celdas solares del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida se lleva a cabo una investigación relacionada con la fabricación de celdas solares de CdS/CdTe utilizando como contacto posterior; para la disminución de la resistencia en serie de la celda solar; películas delgadas de Cu y Mo [2].

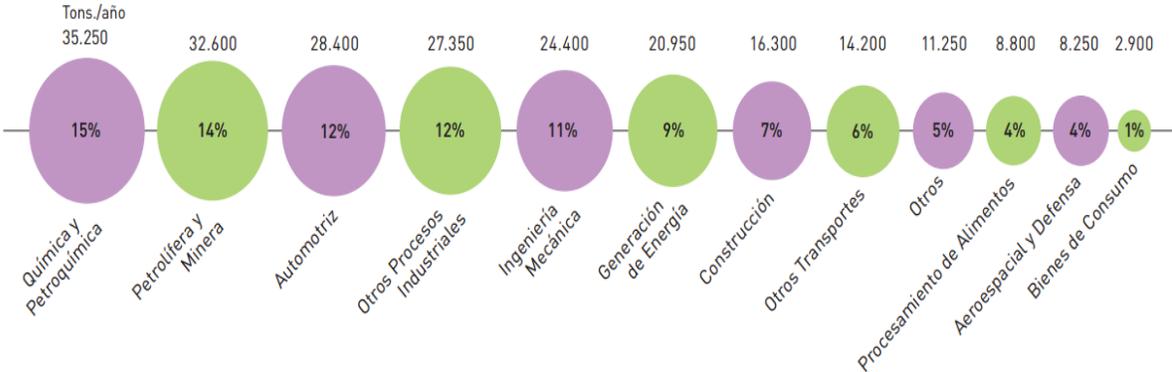
De estas investigaciones el molibdeno ha llamado la atención, ya que el  $\text{MoO}_3$  es uno de los materiales inorgánicos más prometedores con un amplio potencial para aplicaciones tecnológicas como dispositivos electrocrómicos de gran superficie (pantallas y ventanas inteligentes), recubrimientos de conmutación óptica y dispositivos de memoria de alta densidad. Las películas delgadas  $\text{MoO}_x$  también se pueden usar para muchas otras aplicaciones, tales como catalizadores, lubricantes, microbaterías de estado sólido. Y, por último, pero no menos importante, el  $\text{MoO}_3$  ha demostrado ser sensible gases como el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), monóxido de carbono (CO), dihidrógeno ( $\text{H}_2$ ), compuestos orgánicos volátiles (COV) y algunos otros gases [3].

De acuerdo con información que nos brinda Molymet [4]; Los usos primarios del Molibdeno (Figura 1-1) se pueden desglosar en aplicaciones: metalúrgicas (85%), químicas (10%) y Molibdeno puro (5%). Las aplicaciones metalúrgicas comprenden principalmente aceros estructurales (35%) e inoxidables (28%).



**Figura 1-1 . Usos Primarios del Molibdeno**

En cuando a su aplicación en productos terminados que contienen Molibdeno (Figura 1-2), como los aceros inoxidables o aceros aleados. Estos se utilizan en la producción de equipos y piezas especiales para industrias como la petrolera, química, automotriz, etc. Las industrias consumidoras de aplicaciones de Molibdeno se agrupan generalmente en trece segmentos de usos finales.



**Figura 1-2. Segmentos de usos finales y su participación en la demanda del molibdeno**

Como se mencionó anteriormente el CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, ha trabajado el con le Mo en la aplicación de celdas solares, los laboratorios cuentan con los equipos y la infraestructura para el depósito de películas delgadas por la técnica de Sputtering, por lo que se ha tomado interés en el estudio y desarrollo de aplicaciones para el Mo como sensor de gas en sus estados de oxidación ( $\text{MoO}_x$ ).

### **1.3. OBJETIVOS**

#### **1.3.1. OBJETIVO GENERAL**

Diseñar y construir un sensor para la detección de gas a partir de películas delgadas de óxidos metálicos depositadas por el método de Sputtering.

#### **1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Depósito de películas delgadas de molibdeno y óxidos de molibdeno bajo diferentes condiciones de atmosfera, presión, temperatura; así como el depósito sobre sustratos de ITO y molibdeno por el método de Sputtering.
2. Caracterización cristalina de las películas delgadas de los óxidos metálicos depositadas.
3. Diseño del software para el control del CNC de corte por láser para el patrón de rayado del sensor.
4. Rayado de las películas depositadas por medio de láser.

5. Depósito de la película sensora sobre el sustrato con el patrón de rayado.
6. Mediciones del comportamiento eléctrico en las películas con el patrón de rayado.
7. Acondicionamiento de la señal del sensor.
8. Montaje del dispositivo sensor.

#### **1.4. JUSTIFICACIÓN**

Como consecuencia del constante crecimiento en la contaminación del medio ambiente, y la gran cantidad de industrias, procesos y aplicaciones que hace uso de diferentes tipos de gases, los riesgos que la presencia o ausencia de estos gases representan con respecto a la salud humana, los bienes y al propio ambiente, han ido aumentando, por lo que la necesidad de contar con dispositivos y sistemas que sean altamente capaces de darnos información fiable y permitirnos tomar medidas de forma oportuna, se hace más presente

Con la creciente demanda de mejores sensores de gas de mayor sensibilidad y mayor selectividad, se están haciendo esfuerzos intensos para encontrar materiales más adecuados con las propiedades de superficie y masa requeridas para uso en sensores de gas. La detección y cuantificación de especies gaseosas en el aire como contaminantes (gases contaminantes) a bajo costo es cada vez más importante. Entre las especies gaseosas a observar se encuentran el óxido nitroso (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), Amoniaco (NH<sub>3</sub>), y gases

orgánicos tales como metano ( $\text{CH}_4$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), gas de petróleo líquido (LPG) y muchos otros.

La física, la química y la tecnología de los sensores requieren una mejor comprensión tanto de la masa como de las propiedades superficiales de los materiales sensibles. Se espera que un elemento sensor tenga alta sensibilidad y selectividad, tiempos de respuesta y recuperación pequeños, degradaciones ambientales mínimas, operación a temperatura ambiente, bajo consumo de energía y se aplique sin usar metales nobles caros. El método de preparación del material sensor desempeña un papel en la manifestación de las características del sensor. Sensores de gas en forma de películas delgadas o gruesas parecen ser más prometedores ya que son potencialmente de bajo costo, resistente, y tienen bajo consumo de energía eléctrica. Aunque los óxidos semiconductores utilizados para los sensores de gas son catalíticamente activos, a menudo se añade una pequeña cantidad de un metal catalítico u óxido metálico para mejorar la selectividad y la sensibilidad. El desarrollo de sensores de gas en forma de películas delgadas se justifica por razones tecnológicas, ya que es posible preparar dispositivos de pequeño tamaño y bajo consumo de energía, que puede integrarse fácilmente en una matriz. Para la preparación de películas delgadas se pueden utilizar diferentes métodos de deposición, como la deposición de vapor físico (PVD) y deposición química en fase vapor (CVD). La pulverización (sputtering) es una técnica preferida sobre la evaporación en muchas aplicaciones debido a una mayor selección de materiales para trabajar con una mejor adherencia al sustrato. El material elegido se pulveriza principalmente como átomos neutros por transferencia de momento y se depositan

átomos de superficie expulsados sobre el sustrato colocado en el ánodo. Las técnicas de Sputtering se emplean tanto en laboratorios como en entornos de producción, mientras que la evaporación se mantuvo principalmente como una de las técnicas de laboratorio.

En caso particular del laboratorio de celdas solares del CINVESTAV-IPN, se utilizan diariamente una gran cantidad de diferentes gases que están presentes en los trabajos que se realizan. Es por ello que aprovechando la infraestructura y los recursos con los que cuenta el laboratorio, se llevará a cabo el diseño y construcción de un sensor de gas, para atender la necesidad antes planteada, utilizando como elemento sensor al molibdeno, la cual es un área de aplicación para este elemento que parece muy prometedora y que actualmente se encuentra en procesos de investigación, ya que los usos y aplicaciones para este material se encuentran concentrados en otras áreas de la industria

## **1.5. ANTECEDENTES**

Las propiedades de sensado de gases en los semiconductores, fueron descubiertas en la década de los 30's, cuando se observó que en presencia de algunos gases, se modificaban sus propiedades eléctricas, sin embargo no fue hasta que T. Seiyama en 1962 y N. Taguchi, en 1970 produjeron el primer sensor de gases de tipo químico resistivo. [5]

En el pasado reciente, una gran cantidad de esfuerzos de investigación se dirigieron al desarrollo de dispositivos de detección de gas miniaturizados, en particular

para la detección de gases tóxicos y para la vigilancia de la contaminación. Aunque varias técnicas están disponibles para la detección de gas, los óxidos metálicos de estado sólido ofrecen un amplio espectro de materiales y sus sensibilidades para diferentes especies gaseosas, lo que la convierte en una mejor opción sobre otras opciones.

En el diseño de sensores químicos la selección de la película sensora es de vital importancia, puesto que sus características de estabilidad química permiten que sea posible repetir cierto número de veces una medición antes de efectuar una recalibración del sensor, por lo tanto, la degradación de la película sensora deberá ser extremadamente lenta.

Los sensores de gas que usan semiconductores de óxido metálico han sido objeto de extensas investigaciones durante más de tres décadas, Centrándose principalmente en  $\text{SnO}_2$ . En investigaciones más recientes, los intereses se desplazaron a otros óxidos metálicos prometedores, con interesantes propiedades como materiales sensibles al gas. El uso de óxidos metálicos tiene varias ventajas, características tales como simplicidad en la estructura del dispositivo, bajo costo para la fabricación, robustez en aplicaciones prácticas, adaptabilidad a una amplia variedad de gases reductores u oxidativos. Se han llevado a cabo estudios bastante buenos sobre estos grupos de materiales sensibles a los gases. Sin embargo, existen varios problemas tecnológicos básicos y asociados aún por resolver.

La técnica de detección de gases se basa principalmente en un cambio en la resistencia eléctrica de las películas de óxidos metálicos semiconductores. El principal proceso de detección es el cambio de la concentración de oxígeno en la superficie de

estos óxidos metálicos causada por la adsorción y la reacción catalítica heterogénea de Oxidantes y reductores de especies gaseosas. La conductividad eléctrica depende de la atmósfera del gas y de la temperatura del material de detección expuesto al gas de ensayo. La señal generada por el elemento sensor depende fuertemente de la temperatura del elemento.

## 1.6. ESTADO DEL ARTE

En los últimos años se ha prestado mucha atención al papel de los óxidos de nitrógeno y a su detección y medición en la calidad del aire urbano debido a las emisiones industriales y automotrices. Los óxidos de nitrógeno, especialmente los  $\text{NO}_x$  (combinación de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ), que se encuentran en los gases de combustión de los automóviles y las centrales eléctricas de combustión de petróleo y  $\text{SO}_2$ , que es agotado por las industrias metalúrgicas, son gases tóxicos agudos que causan problemas como lluvia ácida, El smog fotoquímico y la corrosión.

De acuerdo con lo que se presenta en el estudio realizado por A. Fernández [6] las películas de óxido de molibdeno han mostrado una variedad de aplicaciones tecnológicas en los últimos años debidos a su promesa de integrarse en, por ejemplo, dispositivos electrónicos orgánicos y otras aplicaciones como los sensores de gas y químicos que también se formaron utilizando películas  $\text{MoO}_x$ . Con una extensa lista de técnicas de deposición incluyendo la evaporación térmica, DC-sputtering, RF-sputtering, deposición de láser pulsado, deposición de capa atómica y haz de electrones evaporación.

El trabajo de R. Yordanov [3] describe una tecnología para la deposición y caracterización de películas delgadas de óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_x$ ,  $\text{MoO}_3$ ) estudiadas para aplicaciones de sensores de gas. Sus muestras fueron producidas por sputtering reactivo de radiofrecuencia (RF) y corriente continua (DC) de magnetrón. Su composición y microestructura de las películas fueron estudiados por XPS, XRD y la espectroscopia de Raman, la morfología, el uso de alta resolución SEM. Sensores altamente sensibles de gas se obtuvieron mediante el depósito de películas de diversos espesores en resonadores de cuarzo. Haciendo uso del método de micro balanza de cristal de cuarzo (QCM). Prototipos de estructuras QCM con películas delgadas  $\text{MoO}_3$  se ensayaron para determinar la sensibilidad a  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}_2$ . Incluso en el estado depositado y sin calentamiento de los sustratos, estas películas mostraron buena sensibilidad.

Imawan et al [7] han demostrado que las propiedades para detección de  $\text{NH}_3$  de la película delgada de  $\text{MoO}_3$  pueden mejorarse notablemente mediante la adición de una capa de Ti sobre la superficie de la película de  $\text{MoO}_3$ . Las películas delgadas de  $\text{MoO}_3$  modificadas, que utilizan sobre capas de Ti depositadas en gas Ar puro con una potencia de 100 W, presentan una mejor sensibilidad hacia  $\text{NH}_3$ . Se encontró que la sensibilidad del sensor está fuertemente influenciada por la potencia de pulverización catódica y los parámetros del proceso además del espesor de las sobre capas de Ti. El sensor funciona a 200 °C y la sensibilidad cruzada que presenta a  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y CO es comparativamente pequeña. La compatibilidad con el procesamiento de dispositivos de silicio hace que el material  $\text{MoO}_3$  sea un candidato adecuado para el desarrollo del sensor integrado de  $\text{NH}_3$ .

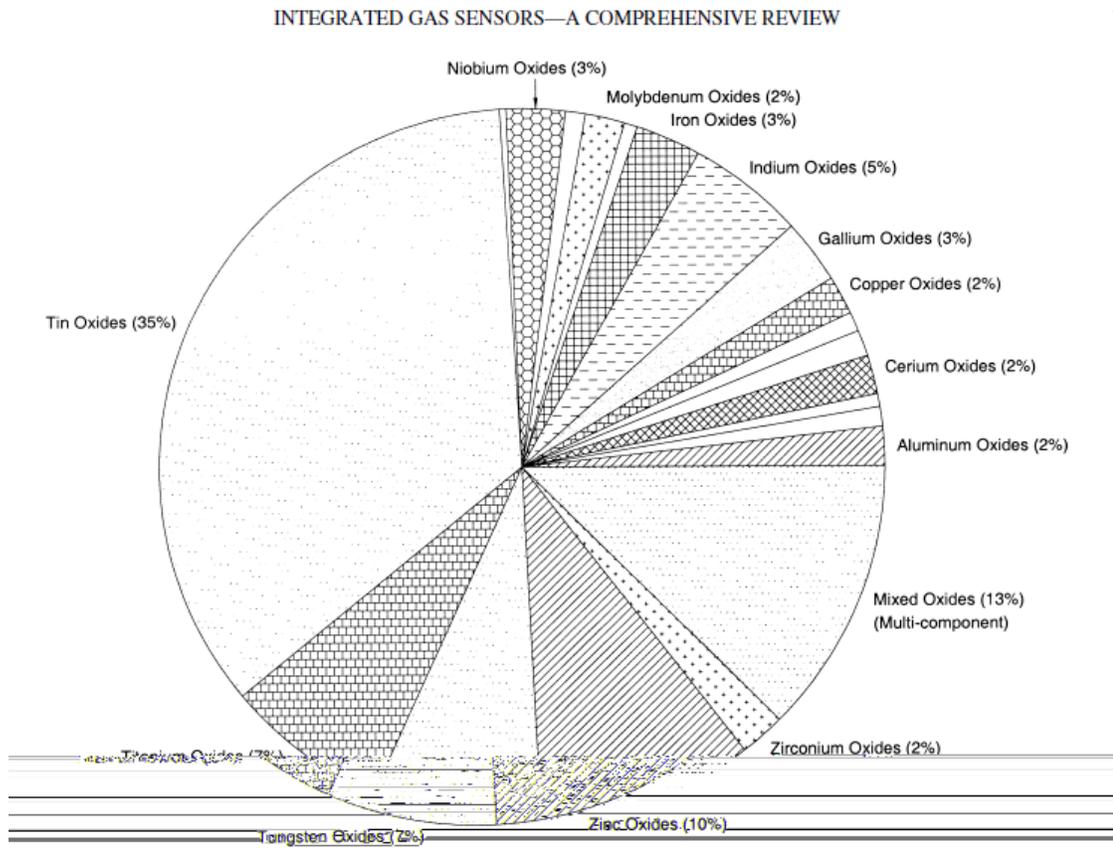
G. Errana et. al [8] realiza un estudio que incluyen óxidos de aluminio, bismuto, cadmio, cerio, cromo, cobalto, cobre, galio, indio, hierro, Manganesio, molibdeno, níquel, niobio, rutenio, tantalio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, Zinc, zirconio y los óxidos metálicos mixtos o multi-componentes. Cubren gases como CO (Monóxido de carbono), CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), CH<sub>4</sub> (Metano), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Etanol), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Propano), H<sub>2</sub> (dihidrogeno), H<sub>2</sub>S (ácido sulfúrico), NH<sub>3</sub> (Amoniaco), NO (monóxido de nitrógeno), NO<sub>2</sub> (óxido de nitrogeno), O<sub>2</sub> (oxígeno), O<sub>3</sub> (Ozono), SO<sub>2</sub> (dióxido de azufre), acetona, dimetilamina (DMA) , Humedad, gas de petróleo líquido (LPG), gasolina, trimetilamina (TMA), humo y muchos otros. Tanto los óxidos dopados como los no dopados se analizan para determinar la compatibilidad con las condiciones de procesamiento del silicio y las técnicas de fabricación de microcircuitos híbridos.

De acuerdo con los datos obtenidos de su estudio concluyen que solo la fase MoO<sub>3</sub> es popular entre los óxidos de molibdeno para aplicaciones de detección de gas. El material tiene un ancho de banda prohibida de 3,2 eV y la resistividad eléctrica a temperatura ambiente es del orden de  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ . La inestabilidad de la superficie se informa como un problema importante con otros óxidos de molibdeno. MoO<sub>3</sub> es un semiconductor de tipo p con una deficiencia de oxígeno. El material exhibe una estructura estratificada con simetría ortorrómbica. La distinción especial de este material es que es sensible a los gases NH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>, en el rango de temperatura de 200 a 450 °C, sin dopantes ni promotores de superficie. La Tabla 1-1 se presenta los detalles recabados de este material.

Tabla 1-1.  
Sensores basados en óxidos de molibdeno [8]

Molybdenum oxide phase	Sensing gas	Operating temperature range (°C)	Range of detection limits	Sensing element form	Sensor physical parameter	Response time	Processing compatibility	Reference
MoO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	400 to 450	25 to 500 ppm	Thin film on oxidized silicon substrate	Electrical conductivity by interdigitated structure	30 s	Silicon processing	94
MoO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	200 to 400	5 to 10 ppm	Thin films on different substrates (alumina, glass & Si)	Element electrical resistance	~2 min	Silicon processing	95
MoO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	200	50 to 400 ppm	Thin film on oxidized Si substrate with Ti metal over coating	Interdigital capacitor structure	20 to 80 s	Silicon processing	96
MoO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	450	3 to 400 ppm	Thin films onto alumina substrate	Electrical conductivity by interdigitated structure	~1 min	Silicon processing	97
Mo + Ti oxides	Ethanol	200 to 300	100 to 600 ppm	Thin films onto alumina substrate	Electrical conductivity by interdigitated structure	30 to 120 s	Silicon processing	98
MoO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> + WO <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CO NO <sub>2</sub> Ethanol	150 to 370	50 to 150 ppb (O <sub>3</sub> ) 100 to 1000 ppm (O <sub>2</sub> ) 30 ppm (CO) 1 ppm (NO <sub>2</sub> ) 100 to 600 ppm (Ethanol)	Thin films onto alumina & sapphire substrate	Electrical conductivity by interdigitated electrode fingers	~2 min (O <sub>3</sub> ) ~1 min (O <sub>2</sub> ) ~2 min (CO) 1 min (NO <sub>2</sub> ) ~3 min (Ethanol)	Hybrid microcircuits	99

En la Figura 1-3 se muestra la comparación relativa de las referencias, recabadas por G. Errana et. Al [8], sobre las propiedades de detección de gas de todos los óxidos metálicos estudiados. Obsérvese que casi el 35% de los esfuerzos de investigación se concentran en sensores basados en óxido de estaño. Los óxidos mixtos están en 13%, los óxidos de zinc en 10%, seguidos por los óxidos de tungsteno y titanio en 7% cada uno, los óxidos de indio en 5% y el galio, hierro y niobio en 3% cada uno. Los óxidos de molibdeno, cobre, cerio y aluminio están al 2%. Cada material tiene sus ventajas y deben seleccionarse cuidadosamente según su utilidad en aplicaciones de sensores de gas.



**Figura 1-3. Comparación relativa de diferentes óxidos utilizados para la aplicación de detección de gas [8].**

## **CAPITULO 2 - METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO DEL SENSOR**

## 2.1. SENSORES RESISTIVOS

En general, los sensores representan los componentes clave de los sistemas electrónicos inteligentes, ya que les permiten interconectarse con el mundo "no electrónico" circundante. Una de las tareas esenciales de la transducción, a saber, la adquisición de cantidades "no eléctricas", por ejemplo, físicas o químicas, y convertirlas en señales eléctricas, lo que hace posible el procesamiento electrónico de señales sensoriales. Los sensores resistivos son aquellos cuyo principio físico de funcionamiento es la variación de la resistencia eléctrica de un componente eléctrico o electrónico.

Según la variable física que hace variar la resistencia se clasifican en: Potenciómetros, galgas extensométricas, sensores de temperatura de resistencia metálica o RTD, termistores, magnetorresistencias, fotorresistencias o LDR, higrómetros, sensores y detectores de gases y sensores de conductividad de líquidos.

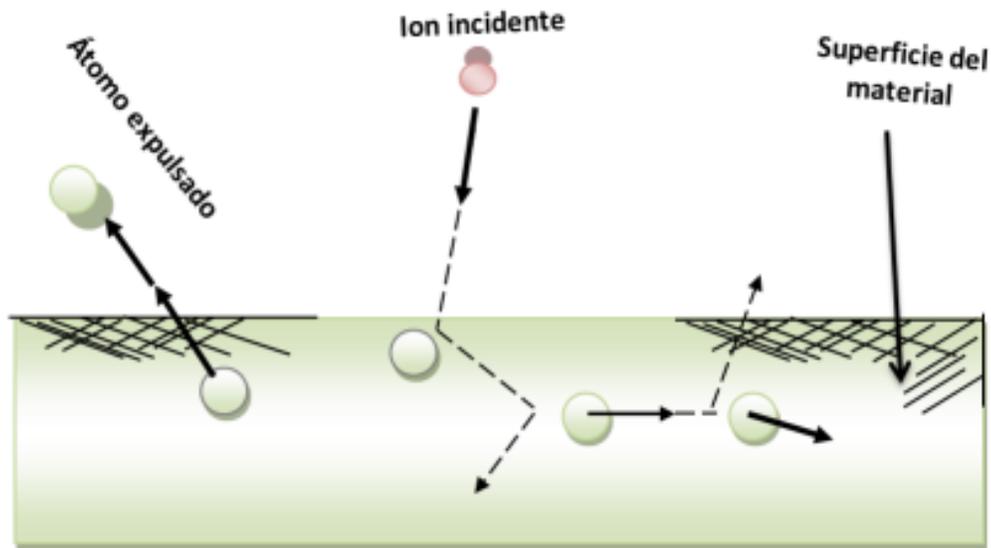
Los sensores de gas utilizan la sensibilidad química de las superficies del material para aplicaciones de detección. Como se ha mencionado antes el desarrollo de sensores de gas con películas delgadas de óxidos metálicos crecidas con diversas técnicas de depósito ha sido un campo importante de investigación, para este trabajo en particular se utilizarán los óxidos de molibdeno con la aplicación de la técnica de Sputtering para el diseño del sensor.

## 2.2. PROCESO DE SPUTTERING.

Si una superficie es bombardeada por partículas energéticas como iones acelerados, es posible causar la expulsión de los átomos de la superficie de un material, este proceso es conocido como Sputtering o pulverización catódica [9].

La técnica de deposición mediante pulverización catódica en alto vacío (sputtering), es actualmente una de las más utilizadas en el tratamiento de paneles de vidrio de grandes dimensiones.

El proceso de pulverización catódica es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato de vidrio, del material bombardeado. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, en este caso argón y oxígeno, ionizados por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento (Figura 2-1). Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

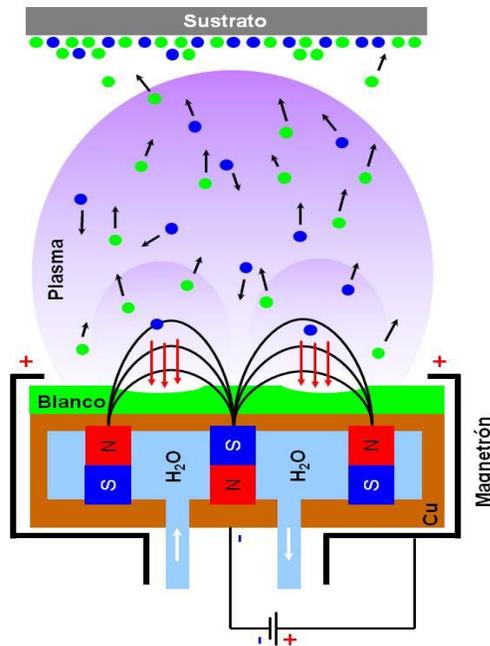


**Figura 2-1. Iones incidentes y átomos expulsados del material.**

Los gases de proceso utilizados son argón (un gas inerte) y oxígeno. La función del oxígeno será la de variando su concentración en el proceso, poder obtener el material depositado con mayor proporción de oxígeno o menor, lo cual incidirá en las características finales de las películas depositadas [10].

En la Figura 2-2 se presenta un esquemático de la configuración común del sistema de Sputtering el cual está conformado por una cámara de vacío (para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados es necesario conseguir un alto vacío; se considera alto vacío sputtering presiones inferiores a  $10^{-6}$  mbar); en el cual están situado dos electrodos polarizados, un cátodo y un ánodo, el sustrato está generalmente acoplado al ánodo y el blanco o material a depositar al cátodo; el blanco (llamado también target en inglés) está situado arriba o debajo del sustrato y están separados a una cierta distancia. En la cámara de

vacío es donde el gas es inyectado para general el plasma y empezar el proceso anteriormente descrito [9].



**Figura 2-2. Esquema de la Técnica de Crecimiento por Sputtering**

Durante el proceso de sputtering, el material del blanco, sustrato y electrodos se encuentran en una cámara de vacío. El gas inerte, que es generalmente argón, se introduce a la cámara. Luego la fuente de potencia se enciende y se envía el alto voltaje para ionizar los átomos de gas. Una vez que los iones empiezan a ponerse en contacto con el material del blanco, se rompe en pequeños pedazos que viajan al sustrato y comienzan a formar un recubrimiento [11].

En este trabajo de tesis se aplicará la técnica de Sputtering para realizar los depósitos de las películas delgadas de óxido metálico para la fabricación del sensor.

### **2.3. LIMPIEZA DEL VIDRIO PARA EL DEPÓSITO DE LA PELÍCULA DELGADA**

La limpieza del sustrato de vidrio se realizará de la siguiente formada.

1. Cortar el vidrio del tamaño y forma adecuados
2. Colocar los vidrios en un recipiente, adicionar jabón y agua para cubrir toda la superficie del sustrato.
3. Secar los sustratos y colocar nuevamente en un recipiente con una mezcla de jabón y agua destilada.
4. Tapar el recipiente con papel aluminio y colocarlo en un baño ultrasónico a 70 °C por 5 minutos.
5. Con la ayuda de una pinza de sujeción se enjuagan los sustratos con agua destilada y se secan con aire comprimido.
6. Colocarlos nuevamente en un recipiente y adicionar acetona hasta cubrir toda la superficie.
7. Tapar el recipiente con papel aluminio y colocarlo nuevamente en un baño ultrasónico a 70 °C por 5 minutos.
8. Al finalizar el lavado ultrasónico con la ayuda de la pinza sacar los sustratos, secarlos con aire comprimido y colocarlos en una caja de Petri.

El objetivo del proceso es retirar las grasas y contaminantes que puedan tener los sustratos y que entorpecen el correcto depósito de la película en ellos.

## 2.4. PROCESO PARA EL DEPÓSITO DE LA PELÍCULA DELGADA

Para la realización del depósito de la película delgada se llevan a cabo los siguientes pasos:

1. Se coloca el vidrio o sustrato dentro de la cámara de vacío.
2. Se establece una presión de vacío de  $1 \times 10^{-5}$  Torr. El vacío se genera hasta  $1 \times 10^{-2}$  Torr por una bomba mecánica y la bomba turbo molecular se encarga de bajar la presión hasta  $1 \times 10^{-5}$  Torr.
3. Se realiza un proceso denominado degassing, el cual consiste en el aumento de temperatura de la atmósfera de vacío, con el propósito de desprender las partículas que se puedan encontrar adheridas a la bóveda y que pudieran contaminar u obstaculizar el depósito de la película delgada en el sustrato.
4. Se introduce Argón hasta alcanzar la presión deseada para el depósito.
5. Posteriormente se realiza un proceso de pre-Sputtering, el cual consiste en cubrir el sustrato y encender el plasma por 1 minuto con una potencia de 100 W, esto con el propósito de limpiar la superficie del magnetrón (cátodo).
6. Se procede a realizar el depósito de la película delgada a la potencia y tiempos requeridos, descubriendo el sustrato, activando el plasma a la potencia requerida, llevando a cero la potencia reflectante y esperando el tiempo de depósito requerido para el espesor de la película deseada.

## **2.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELICULAS DELGADAS**

Todas las propiedades físicas y químicas de cualquier sustancia dependen de cómo se encuentran organizadas las unidades de menor tamaño, (átomos y moléculas), que identifican un determinado material. El conocimiento preciso de la situación relativa de los átomos y de la fortaleza de las interacciones o enlaces entre ellos permite entender las propiedades físicas, (color, conductividad eléctrica, propiedades magnéticas), y químicas de las sustancias. Hurgando en la estructura de la materia, el proceso experimental para la determinación de la estructura molecular de un compuesto comienza con la preparación de un cristal, una forma ordenada a nivel microscópico de dicha sustancia. Para ello se lleva a cabo un experimento de difracción consiste en la irradiación con rayos X de estos pequeños cristales, que actúan dispersándolos sólo en unas direcciones determinadas, con intensidades que dependen de cómo se ordenan los átomos a nivel microscópico. Con esta información, dirección e intensidad de cada rayo, se obtiene la estructura molecular. Posteriormente habrá que tratar de relacionar las propiedades de ese material con la estructura determinada [12].

### **2.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

El método de difracción de rayos X constituyen la herramienta más poderosa que se dispone para el estudio de la estructura íntima de la materia cristalina, dotando de una extensa base de resultados estructurales a la química, mineralogía y biología.

La mayor parte de la información que poseemos de las estructuras internas cristalinas es mediante la técnica de difracción de rayos X.

La difracción de rayos en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de poliformismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

La geometría más empleada en un equipo de difracción convencional es la geometría Bragg– Brentano (ver Figura 2-3) en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra. Los sistemas convencionales de DRX presentan desventajas cuando se emplean en el análisis de películas delgadas puesto que la profundidad de penetración de los rayos-X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película. Para películas delgadas policristalinas, la solución al problema es aplicar la geometría de ángulo rasante donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. Este método es conocido como difracción de rayos-X de haz rasante (GIXRD). El ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos-X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato [13].

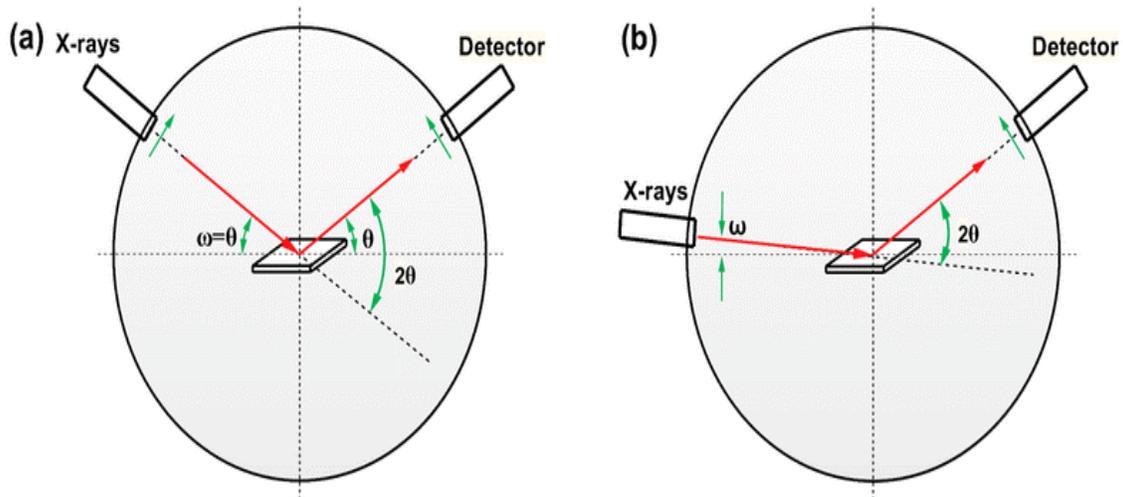


Figura 2-3. Esquemático de la geometría de (a) Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) y (b) Haz rasante (GIXRD).

## 2.6. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS MATERIALES QUE INTERVIENEN EN LA FABRICACIÓN DEL SENSOR

### 2.6.1 PROPIEDADES DEL ITO

El ITO es una solución sólida de óxido de indio y óxido de estaño, en una relación del 90% y 10% respectivamente. Es un material transparente como película delgada, pero en forma masiva tiene un color amarillo-gris. Su punto de fusión está entre 1526 y 1926 °C, su densidad es de 7.14 g/cm<sup>3</sup> y tiene una banda prohibida de 4 eV. Debido a esta banda prohibida, es casi transparente en la parte visible del espectro. En el ultravioleta, es opaco, debido a la absorción de portadores libres. Su

transparencia y conductividad eléctrica, lo han convertido en uno de los materiales más utilizados en la tecnología de las películas conductoras transparentes. Se utiliza como película delgada para el recubrimiento de dispositivos opto-electrónicos, actuando como ventana transparente, ya que transmite el 80 % de la luz visible, pero puede conducir corriente eléctrica (conductividad  $> 1 \times 10^3$  S/cm) [11].

### 2.6.2 PROPIEDADES DEL Mo

En Mo es un elemento de transición con un número atómico 42 y peso atómico 95.94 g/mol. Es un metal gris plateado (ver Figura 2-4) y forma compuestos en los cuales presenta estados de oxidación, 0, +2, +3, +4, +5, +6. No se ha observado como catión ionizable, pero se conocen especies catiónicas como el molibdenilo. La química del Mo es extremadamente compleja, con excepción de los halogenuros y calcogenuros, son muy pocos los compuestos simples conocidos. Las principales propiedades del Molibdeno se presentan en la Tabla 2-1.



Figura 2-4. El elemento de Molibdeno en su estado natural.

Tabla 2-1.

## Propiedades y características del Molibdeno

<i>Propiedad</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>
<i>Estado a temperatura ambiente</i>	Solido	
<i>Color</i>	Gris plateado	
<i>Densidad</i>	10.28	g/cm <sup>3</sup>
<i>Temperatura de fusión</i>	2623	°C
<i>Punto de Ebullición</i>	5560	°C
<i>Resistividad eléctrica</i>	5.49 x 10 <sup>-6</sup>	Ω x cm (25°C)
<i>Conductividad eléctrica</i>	0.182 x 10 <sup>6</sup>	(Ω - cm) <sup>-1</sup>
<i>Reflectividad óptica</i>	58	%

## 2.7. RAYADO DE PELICULAS DELGADAS

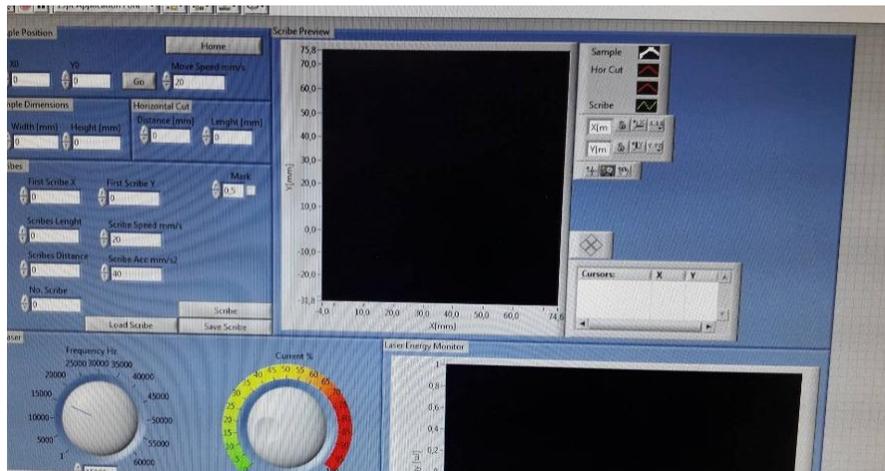
El sistema de corte por láser con el que cuenta el CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, es básicamente una CNC ensamblada (Figura 2-5). Compuesta por:

- Controlador de movimiento modelo ESP301, Newport
- Actuadores de traslación de alta precisión y rendimiento, modelo UTS PP
- Láser Explore 532-355 de Spectra Physics.



**Figura 2-5. Equipo para el corte por láser.**

La interfaz de conexión entre los controladores y el usuario se realizó con el software de Labview (Figura 2-6), con un algoritmo de conexión que fue desarrollado en el CINVESTAV-IPN Unidad Mérida.



**Figura 2-6. Software para el manejo de la CNC Corte por láser.**

Para propósitos del proyecto, éste software implementado no es de utilizad, debido a que está destinado a las necesidades particulares en el desarrollo de las celdas solares que se realizan en el laboratorio, las cuales solo requieren cortes horizontales equidistantes (Figura 2-7). Por lo que surge la necesidad de desarrollar un algoritmo que nos permita realizar los cortes con el patrón de rayado del sensor.



**Figura 2-7. Ejemplo de los cortes requeridos en las celdas solares.**

## 2.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido convencional (MEB o SEM por sus siglas en inglés), es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de una muestra, por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido (entre 4 nm y 200 nm), por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Después de que el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector específico para cada una de ellas. Finalmente, se produce una imagen en el monitor que puede ser almacenada en una placa fotográfica o digitalmente [14].

El microscopio electrónico de barrido usa un haz de electrones, el cual incide sobre la muestra para producir una imagen ampliada de ésta. El SEM es similar al microscopio óptico, con la excepción que en lugar de usar fotones se usan electrones. Esto tienen 2 ventajas principales: primero se pueden hacer ampliaciones debido a que la profundidad del campo es mucho más grande. La imagen en el SEM es producida por el barrido de la muestra con un haz de electrones y detectando los electrones secundarios y/o retro-dispersados. Los electrones secundarios forman la imagen SEM convencional.

Una representación esquemática del SEM se muestra en la Figura 2-8, donde se aprecia que los electrones emitidos de un cañón de electrones pasan a través de una serie de lentes concentrados y dirigidos sobre la superficie de la muestra. El cañón de electrones más común es un filamento de tungsteno, que emite electrones termiónicamente con una energía de aproximadamente 2 eV. [15]

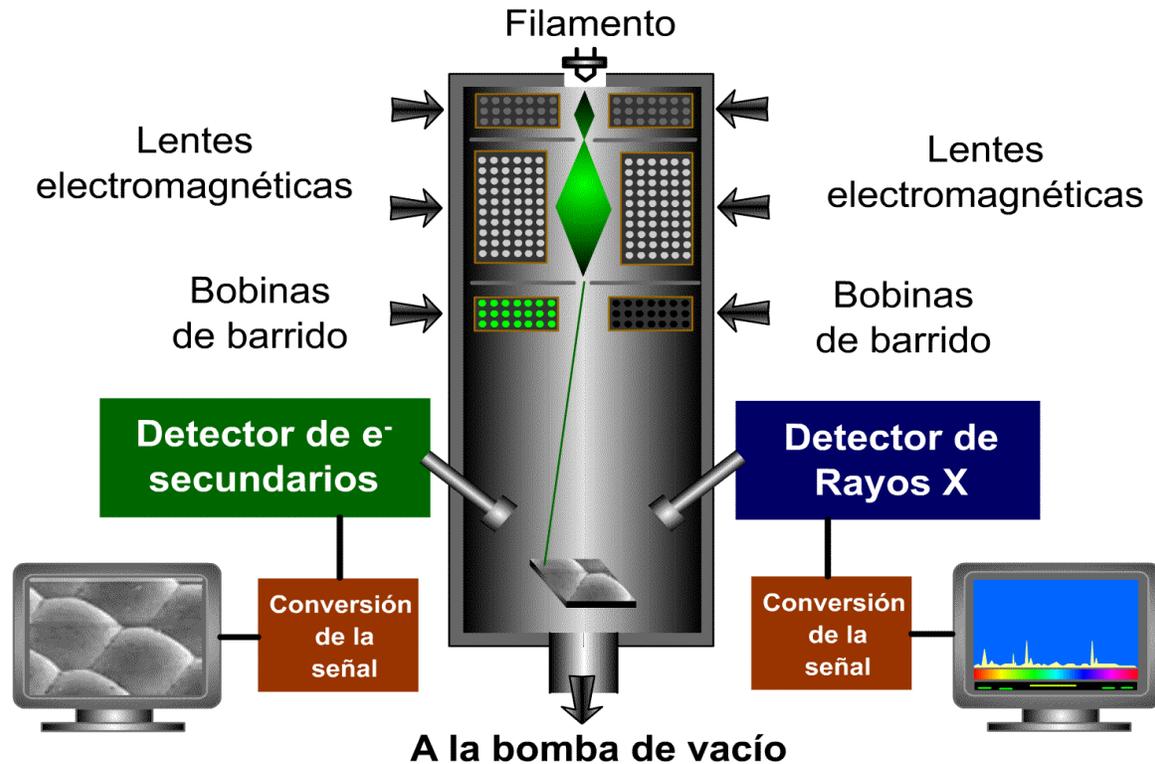
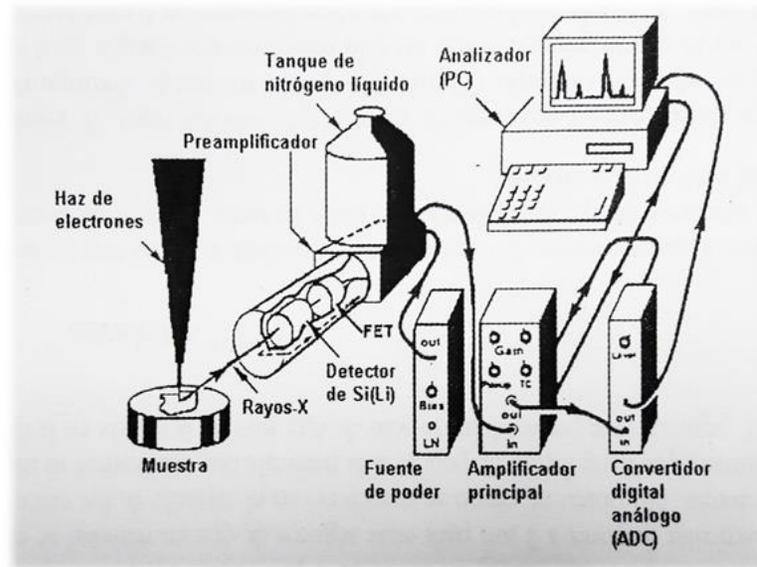


Figura 2-8. Representación esquemática del SEM

## 2.9. DETECTOR DE ESPECTRÓMETRO POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

El detector de estado sólido del EDS es un semiconductor compuesto generalmente por un cristal de silicio-litio, el cual, tiene comúnmente un diámetro de 10 mm y un grosor de 3 mm (figura 16), idealmente, se debería usar un cristal de estructura perfecta y alta pureza; sin embargo, mientras más puro sea un cristal, menos corriente conduce, a diferencia de uno con impurezas. Para compensar la falta de impurezas en el cristal de silicio puro, átomos de litio con difundidos en el cristal, lo

que da como resultado un detector de Si (Li). Así, las imperfecciones en impurezas en la estructura cristalina del silicio contribuirán a mejorar la conductividad del cristal y disminuir el ruido o background producido por conductividad residual que causa un incremento en la absorción de rayos X [14].



**Figura 2-9 Representación esquemática de un espectrómetro EDS.**

El proceso de detección de los rayos X producidos por la interacción del haz primario de electrones con la muestra comienza cuando el haz de rayos X entra en el cristal de Si-Li, es absorbido al interactuar con uno de los electrones de los átomos de Si y produce un fotoelectrón de alta energía, al disipar su energía promueve el movimiento de electrones de la banda de valencia en los átomos de Si y deja huecos en esta capa. Un promedio de 3.8 a 3.9 eV son disipados en la creación de cada par de huecos de electrones. De tal forma que, el proceso de detección de rayos X consiste en la medición del número de electrones y pares de huecos creados en el cristal durante la absorción de cada rayo X. El proceso de movimiento de electrones en la banda de valencia produce calentamiento en el cristal de Si-Li y ruido (a temperatura

ambiente cambia su estructura y deja de funcionar); para disminuir esta excitación térmica, el detector es mantenido a temperatura baja, mediante su conexión a un recipiente para nitrógeno líquido (Figura 2-9).

La técnica de espectrometría por dispersión de energía por rayos X (EDS) se aplica en: 1) el estudio de la composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido, 2) en el análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos de una muestra heterogénea, ya sea en un punto, o a lo largo de una línea (line-scan) o en un área (mapeo) y, 3) en la composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato.

La técnica de EDS se caracteriza por analizar todos los elementos de la tabla periódica con número atómico  $Z \geq \text{Be}$  (berilio), la concentración mínima detectada varía desde un 0.1 % en peso a 1 % en peso, con una exactitud en el análisis cuantitativo del 2 - 5 % para elementos con  $Z > 9$  (F) y del 5 – 10 %, para elementos ligeros como el B, C, N, O y F. El tiempo de análisis controlados por el tiempo de adquisición en la computadora es menor a 2 minutos, la resolución espacial es de  $\approx 1\mu\text{m}$  y la profundidad de análisis varía desde 0.5 a 10  $\mu\text{m}$  (según la densidad atómica de la muestra y del voltaje de aceleración).

### **3.9.1. ANALISIS CUALITATIVO POR EDS**

El análisis cualitativo consiste en identificar los elementos presentes en la muestra. En resumen, este proceso se efectúa al determinar las energías de los picos

presentes en el espectro y, al comparar éstas, con energías conocidas de emisión de rayos X descritas en tablas.

Durante el análisis cualitativo se debe tener presente que un elemento químico puede tener más de un pico en el espectro de rayos X porque, la des-excitación del átomo se da por una serie de transiciones que involucran los niveles orbitales K, L, M y N. Asimismo, la altura de los picos en ocasiones es influenciada por la concentración del elemento. Generalmente la línea K es la que se va a buscar para identificar los picos de elementos con número atómico hasta 30 y, para elementos con  $Z > 30$ , se usan las líneas L y M ya que en éstos últimos será más difícil excitar el nivel K. finalmente, después de que todos los picos del espectro son determinados, las concentraciones relativas de cada uno de los elementos son solicitadas [14].

## **CAPITULO 3 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

### 3.1. DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS

El depósito de las películas delgadas fue realizado en el laboratorio de Celdas Solares del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida utilizando la técnica de depósito por Sputtering presentada en el apartado 2.2 para el depósito de las películas delgadas de molibdeno y óxidos de molibdeno. Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, ITO y molibdeno al cual se le sometió al proceso de limpieza descrito en el apartado 2.3 y con el método de la técnica de depósito por sputtering descrito en el apartado 2.4. El equipo que se empleó para este fin (Figura 3-1) consta de: cámara de vacío, magnetrón de molibdeno y magnetón de cobre, horno, inyector de flujo de gases, bomba mecánica de vacío, válvula turbo-molecular, sistema de circulación de agua, fuente de poder.



**Figura 3-1. Equipo para depósito de películas delgadas por la técnica de Sputtering, Laboratorio de Celdas Solares del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida.**

Se llevaron a cabo varios depósitos de películas de prueba, que constaron de películas de molibdeno puro y óxidos de molibdeno sobre vidrio y algunas bicapas, usando como sustrato las películas de molibdeno puro para posteriormente depositar los óxidos de molibdeno sobre estas.

En la Tabla 3-1 se pueden observar los parámetros y características de 6 de las muestras obtenidas que se analizan a continuación. Las primeras dos películas depositadas fueron de una capa de molibdeno puro sin oxidar, teniendo la válvula turbo-molecular a una velocidad de stand by, por un tiempo de crecimiento de película de 8 min, teniendo como diferencia la potencia a la que se encontraba el plasma, la primera de 100 W y la segunda de 200 W. Como se puede apreciar el material de la película que se obtuvo con la potencia de 100 W (Figura 3-2 a) tiene un color oscuro y a simple vista presenta una apariencia más transparente que el material de la película de 200 W (Figura 3-2 b), esto se debe a que el espesor de la primera es menor (dentro del rango de los nm) que el de la segunda debido al potencia de depósito, en el cuál se puede apreciar mejor la apariencia gris-plateada del material.

El tercer depósito (Figura 3-2 c) consto de unas muestras con doble capa de película delgada de molibdeno puro sin oxidar, a una potencia de 200 W ambas capas, tiempo de crecimiento de 8 min, sin stand by en la turbo-molecular y variando la presión atmosférica del depósito entre capas.

El cuatro depósito consistió también en una doble capa de película, con las características y parámetros del tercer depósito pero en este caso la primera capa fue de molibdeno puro y la segunda capa fue de óxidos de molibdeno, en la Figura 3-2 d, se observa la muestra resultante, y se puede apreciar que la apariencia de esta es un

poco más opaca, es debido a que al oxidar el molibdeno su apariencia física cambia de gris-plateada a blanca (semitransparente).

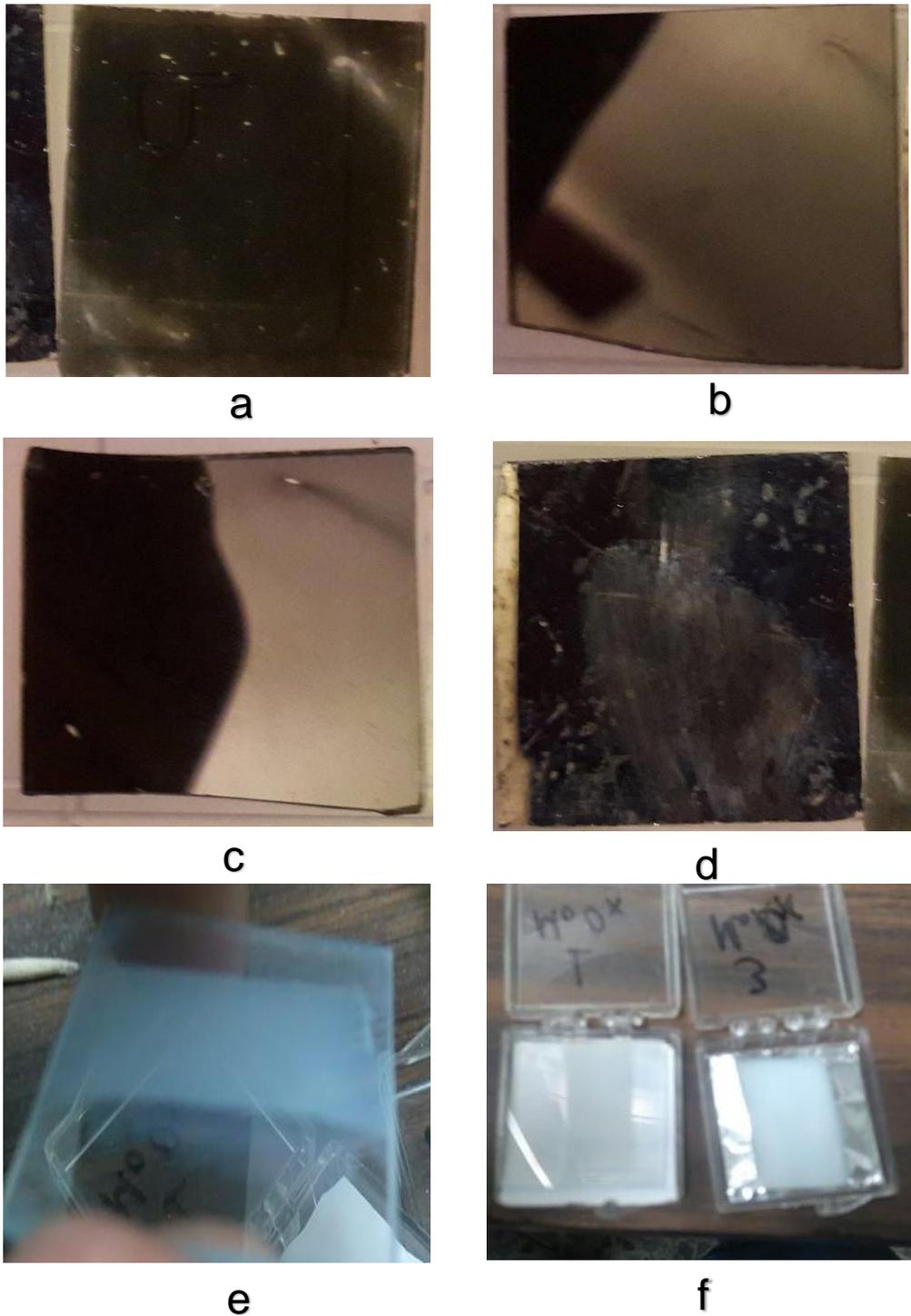
El quinto depósito fue una capa de molibdeno a la cual se le inyectó un flujo de oxígeno al momento del depósito, para obtener los óxidos de molibdeno, con un tiempo de crecimiento de 16 min, una potencia de 100 W y la turbo-molecular en velocidad de stand by. En la Figura 3-2 e se aprecia la película obtenida, y se puede observar la apariencia que toma el molibdeno al ser oxidado.

El sexto depósito consistió en una capa con oxidación, con potencia de 150 W un tiempo de 16 min, velocidad de stand by, y controlando la temperatura de depósito en 200 °C, en la Figura 3-2 e y f se presentan las dos películas de óxido de molibdeno obtenidas.

El último depósito reportado en la Tabla 3-1. Presenta una película de óxido de molibdeno, realizada con una presión de  $2.5 \times 10^{-2}$  torr, una potencia de depósito de 100 W y un tiempo de crecimiento de 30 min, manteniendo una temperatura de 300 °C, y un proceso de pre-sputtering de 5 min. Siento esta última la película a la que corresponden los análisis y resultados que se presentan.

El flujo másico del gas Argón fue de un 40 % y un para el oxígeno fue de 20 % sobre 100 unidades, considerado por presión parcial de la atmosfera para todos los depósitos realizados.

Una vez obtenidas estas muestras se llevó a cabo la caracterización estructural de las mismas, para lo cual se les realizaron análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.



**Figura 3-2. Resultado de los depósitos realizados, son: a) películas de molibdeno puro a 100 W, b) película de molibdeno puro a 200 W, c) y d) películas bicapas de molibdeno puro y óxido de molibdeno a diferentes presiones, e) y f) películas de óxido de molibdeno en condiciones diferentes**

**Tabla 3-1.**  
**Parámetros y características de las películas delgadas depositadas.**

No. de capas	Potencia (W)	Tiempo (MIN)	Presión (Torr)	Velocidad de Stand By	Inyección de oxígeno
1	100	8	$2.5 \times 10^{-2}$	Si	No
1	200	8	$2.5 \times 10^{-2}$	Si	No
2	200	8	$2.5 \times 10^{-2}$	No	No
	200	8	$1.5 \times 10^{-2}$	No	No
2	200	8	$2.5 \times 10^{-2}$	No	No
	200	8	$1.5 \times 10^{-2}$	No	si
1	100	16	$2.5 \times 10^{-2}$	Si	Si
1 (temp. De 200 °C)	150	16	$2.5 \times 10^{-2}$	Si	Si
1 (Temp. 300 °C)	100	30	$2.5 \times 10^{-2}$	si	si

### 3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DE PRUEBA

Para poder conocer la estructura cristalina de las muestras de películas obtenidas en los depósitos se realizó un análisis con la técnica de difracción de Rayos X, las cuales se llevaron a cabo en el laboratorio de Microscopía del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, teniendo como resultados los diagramas presentados en Figura 3-3 donde se aprecian los difractogramas obtenidos con las técnicas de Bragg-Brentano (Figura 3-3 a) y haz rasante (Figura 3-3 b), Los patrones experimentales fueron comparados con ayuda del software DRXWin herramientas gráficas y analíticas para patrones XRD.

De los resultados obtenido en los análisis se concluyó que algunas de las muestras presentaron una estructura amorfa, esto pudiera ser debido a varios factores entre ellos a que de alguna forma la atmosfera de vacío de vio contaminada al momento del depósito, ya sea por suciedad en la bóveda, residuos de depósitos anteriores, o fugas en el sistema. Y en otras de las muestras se puede confirmar la presencia del elemento Mo en su estado puro y en sus estados de oxidación ( $\text{MoO}_x$ ), al igual que la presencia de ciertos elementos contaminantes que al compararlos con el software DRXWin resultaron ser óxidos de Cu, lo que nos indica que como se mencionó anteriormente la bóveda presentaba restos de este material de los depósitos anteriores ya que además del magnetron de molibdeno también se cuenta con un magnetron de cobre, sin embargo estos contaminantes se fueron eliminando al ir realizando más depósitos.

1

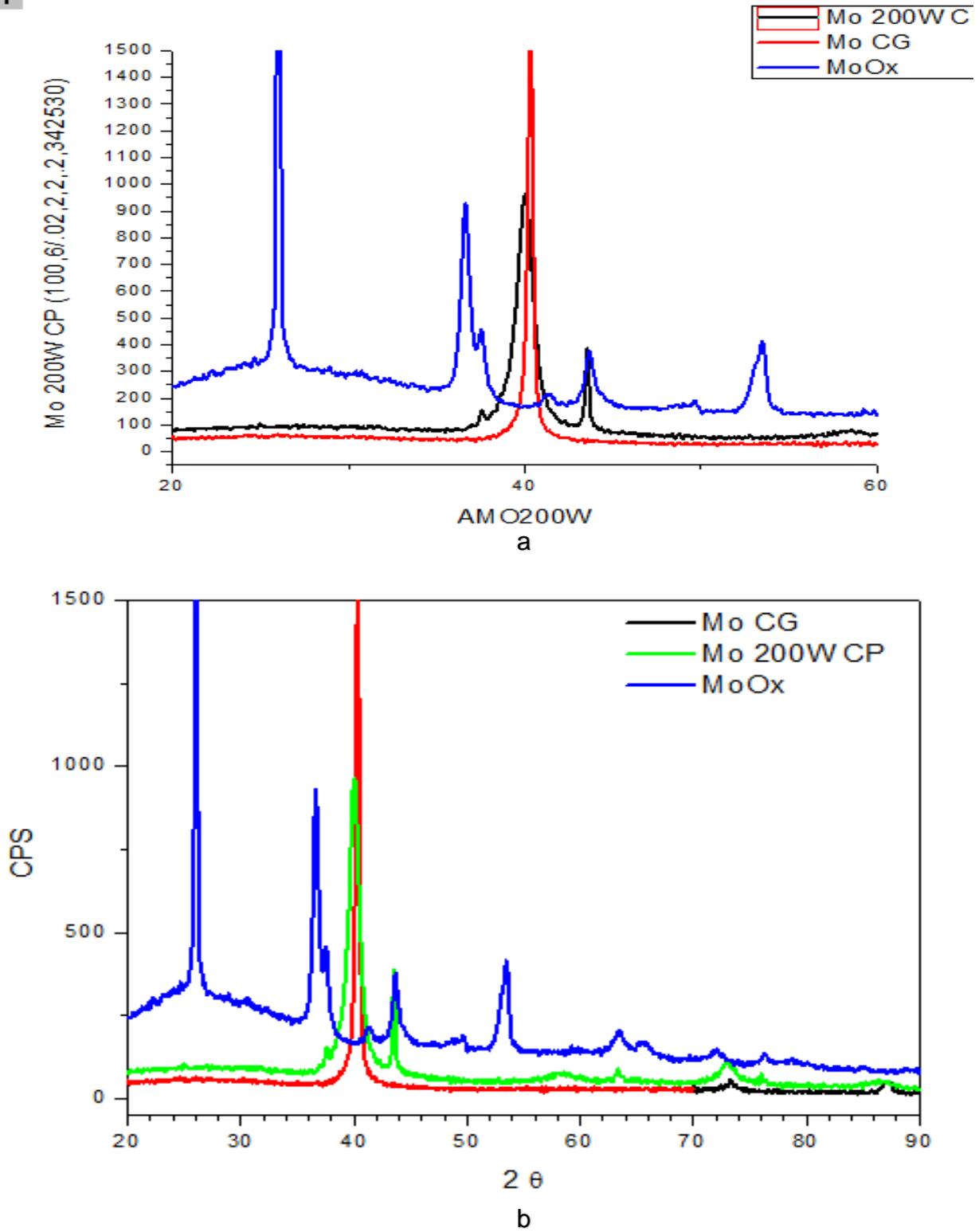


Figura 3-3. Difractograma de las películas delgadas de prueba. a) Técnica de Bragg-Brentano, b) Técnica de haz rasante.

### 3.3. MICROSCOPIA E IMÁGENES EDS DEL MoO<sub>x</sub>

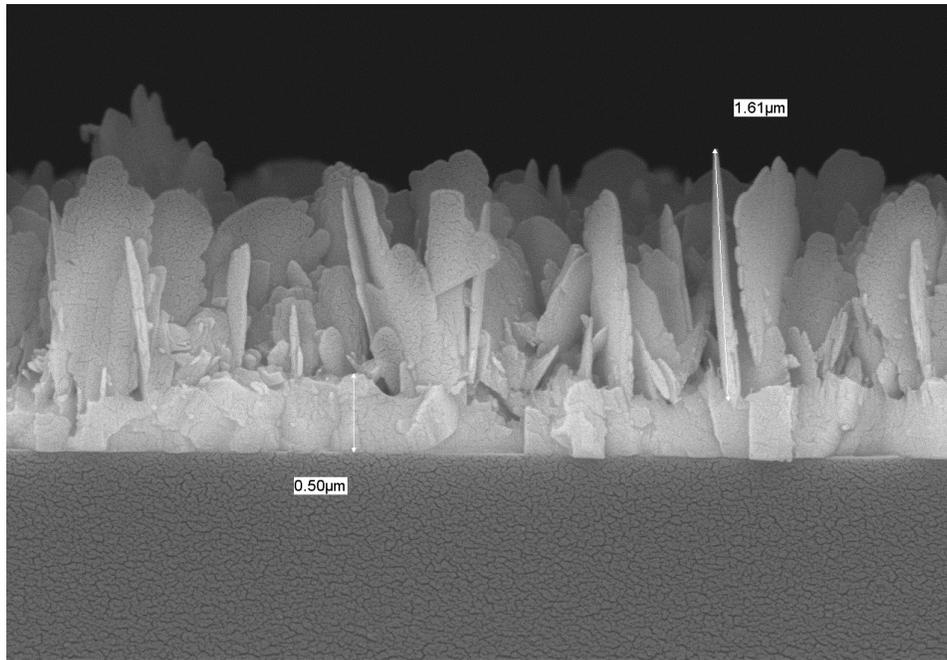
El análisis en el microscopio electrónico de barrido se llevó a cabo en el laboratorio de LANBIO del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, El equipo utilizado (Figura 3-4) es un SEM Jeol JSM-7600F con EDS INCA-Oxford X-MAX de 20mm<sup>2</sup> incorporado.



Figura 3-4. Equipo SEM, LANNBIO CINVESTAV-IPN Unidad Mérida

En la Figura 3-5 se presenta la microscopia que se realizó a la película de óxidos de molibdeno depositada. Se puede observar que el crecimiento de la película está compuesto por dos fases, la parte más superficial, se compone del material con una formación tipo hojuelas, es la que se conoce como fase  $\beta$ , la cual tiene un grosor de  $1.61 \mu\text{m}$  de acuerdo a la hojuela más alta; seguido de la fase  $\alpha$  del material el cual es

más compacto y sólido, es la fase que hace adherencia con el sustrato, en este caso vidrio, y que tiene un grosor de  $0.50 \mu\text{m}$ .



**Figura 3-5. Microscopia de perfil de la película de  $\text{MoO}_x$**

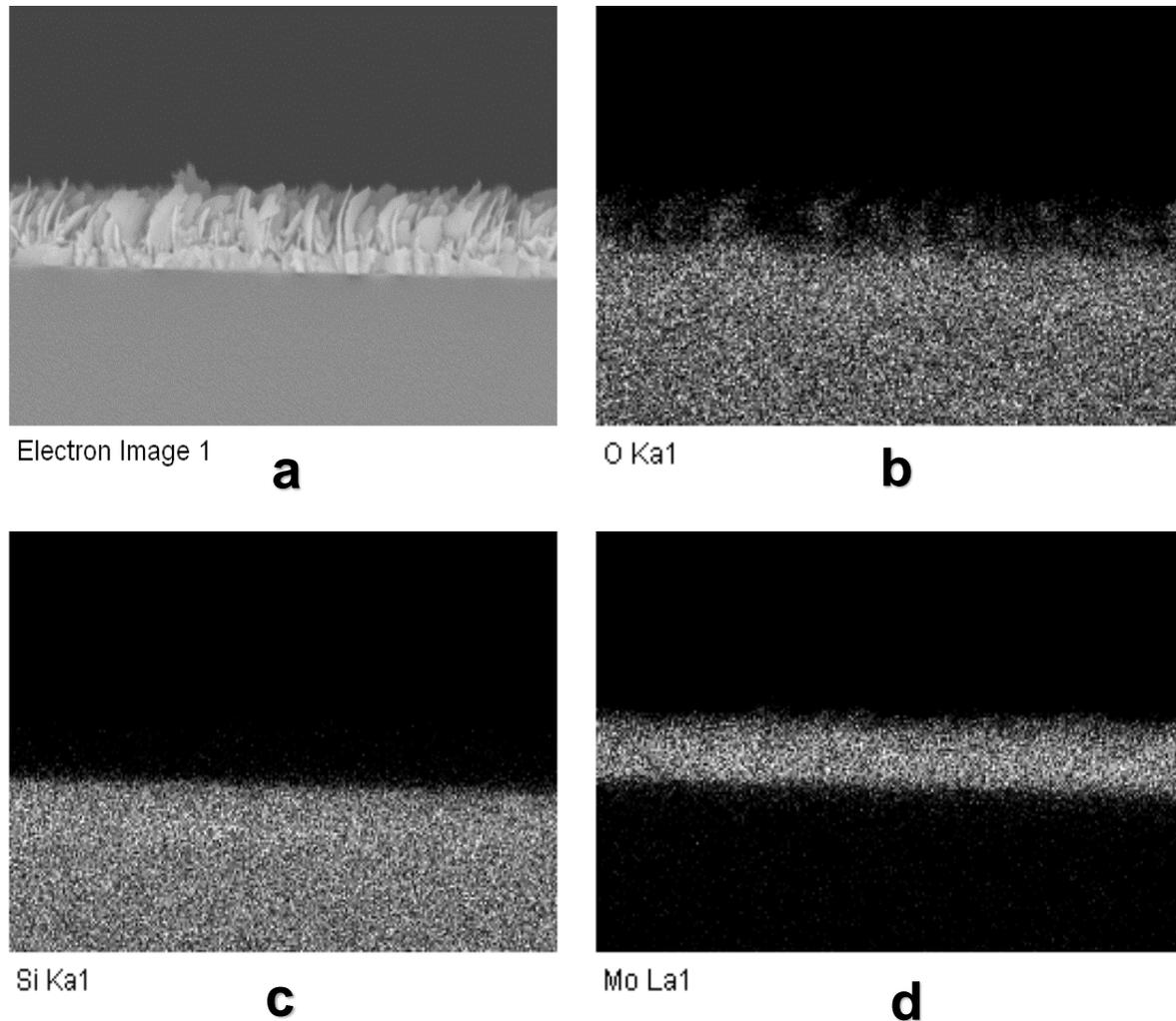
Se hizo un análisis cualitativo del perfil de la película delgada de  $\text{MoO}_x$  (Figura 3-6 a), en la Figura 3-6 se presentan las imágenes EDS obtenidas realizando un análisis de estas imágenes tenemos:

Al comparar con el elemento oxígeno (O) se observa que éste se encuentra presente en toda la película delgada (Figura 3-6 b), en la fase  $\alpha$  y  $\beta$  de la película, así como en el sustrato debido a que el oxígeno es uno de los componentes del vidrio.

Al comparar con el silicio (Si) (Figura 3-6 c) que es uno de los componentes principales del vidrio, se puede observar el límite del sustrato y

Al comparar con el molibdeno (Figura 3-6 d), se puede observar que éste elemento solo se encuentra presente en la película delgada, y se puede observar que

conforma tanto a la fase sólida como a la fase de las hojuelas ya sobreponiendo la imagen donde se analizó al silicio vemos la presencia del molibdeno aparece pegada al sustrato, y de la misma forma sobreponiendo la imagen comparativa del oxígeno vemos que el molibdeno se presenta hasta en la parte de las hojuelas.



**Figura 3-6. Imágenes EDS vista de perfil del  $\text{MoO}_x$  análisis cualitativo**

Por último se realizó un barrido de la película desde la vista superior (Figura 3-7 a) y se comparó nuevamente con los elementos Oxígeno (O), Silicio (Si) y

Molibdeno (Mo); como se puede observar el molibdeno y el silicio (Figura 3-7 c y d) se encuentran presentes sobre toda la muestra, lo cuales corresponden a vidrio y a la película de óxido de molibdeno depositada, y en el caso del oxígeno, también se encuentra sobre toda la muestra, y se puede observar que se encuentra en concentraciones un poco mayor en la hojuelas de la fase  $\beta$  de la película crecida, lo cual nos indica que efectivamente corresponde a óxidos de molibdeno.

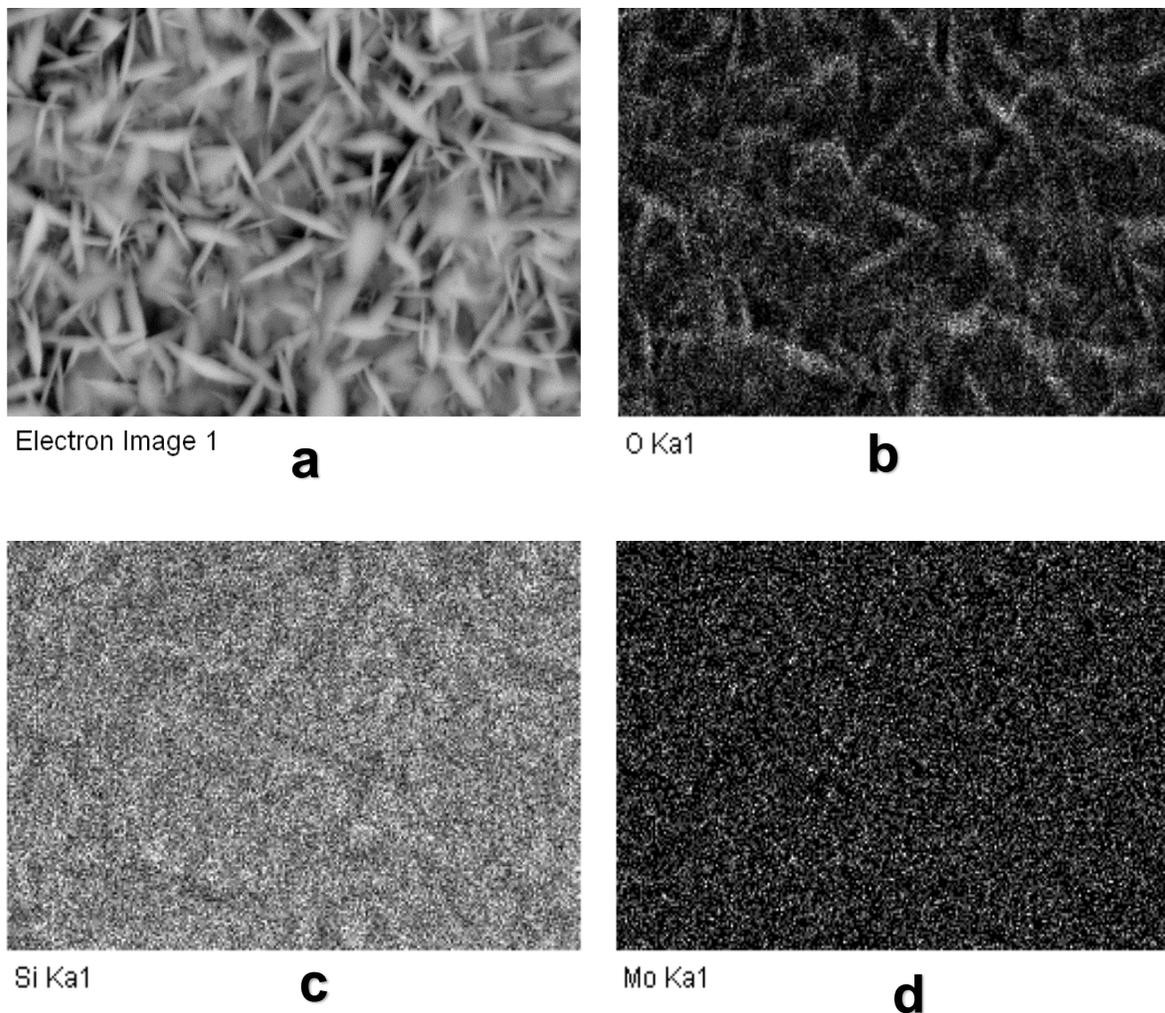


Figura 3-7. Imágenes EDS del  $\text{MoO}_x$  vista superior, análisis cualitativo.

Con las imágenes SEM, EDS y los análisis cualitativos obtenidos de las muestras se pudo comprobar que efectivamente la película está compuesta por óxido de molibdeno, sin embargo aún falta identificar de que óxido se trata, por lo que realizó una difracción por rayos X y con la ayuda del software DRXWin se comparó con las cartas cristalográficas ya estandarizadas, obteniendo el difractograma que se presenta en la Figura 3-8, donde se observan los picos correspondientes al  $\text{MoO}_3$ , en su fase alfa y beta, por lo que se comprueba que la película delgadas es de  $\text{MoO}_3$ .

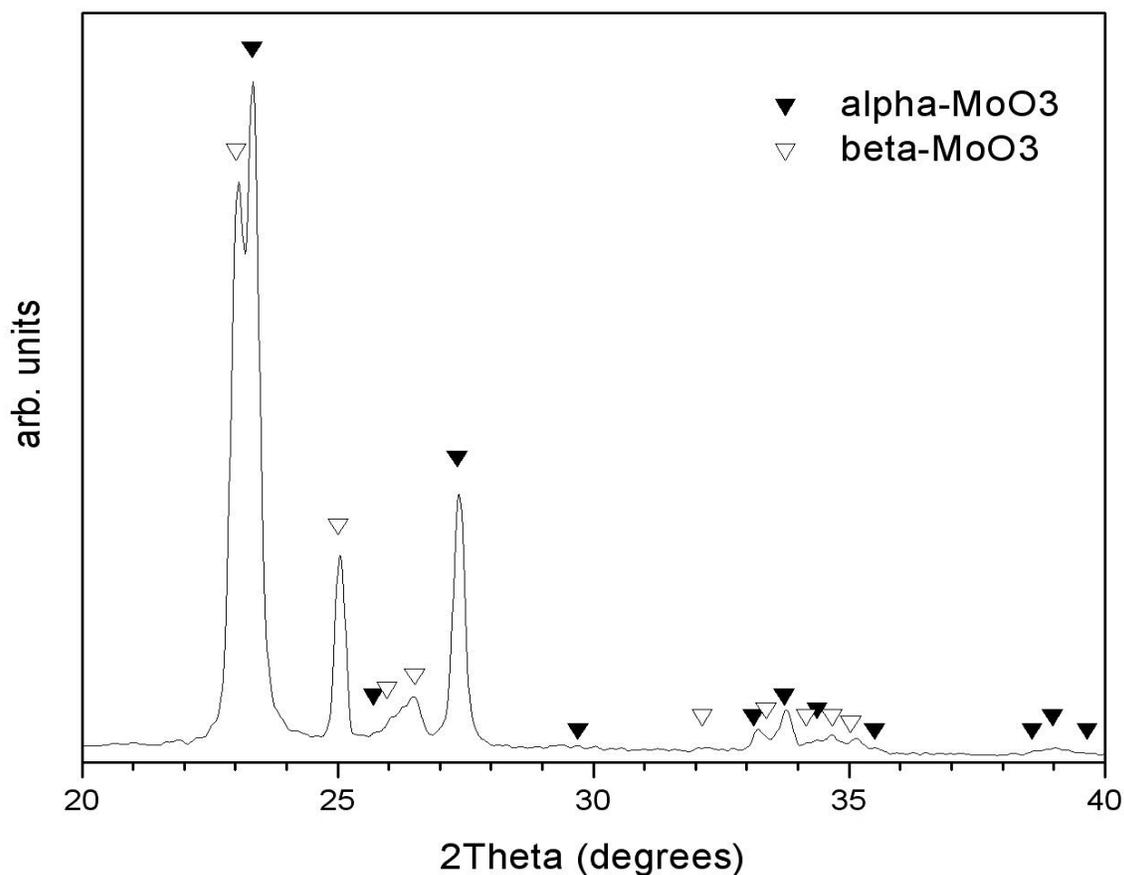


Figura 3-8. Difractograma de la película de  $\text{MoO}_x$ .

### 3.4. DESARROLLO DE SOFTWARE Y RAYADO DE LA GEOMETRÍA DEL SENSOR

Para el patrón de rayado del sensor se desarrolló en el Software LabView un algoritmo que nos permite dibujar el patrón de rayado requerido, de acuerdo a los parámetros que se le indiquen (Figura 3-9). En este se indica el tamaño de la muestra (sustrato), el margen que se desea dejar en la muestra, el número de líneas a rayar, y el espacio que se requiere entre el margen y el trazo del patrón el cual servirá como electrodo.

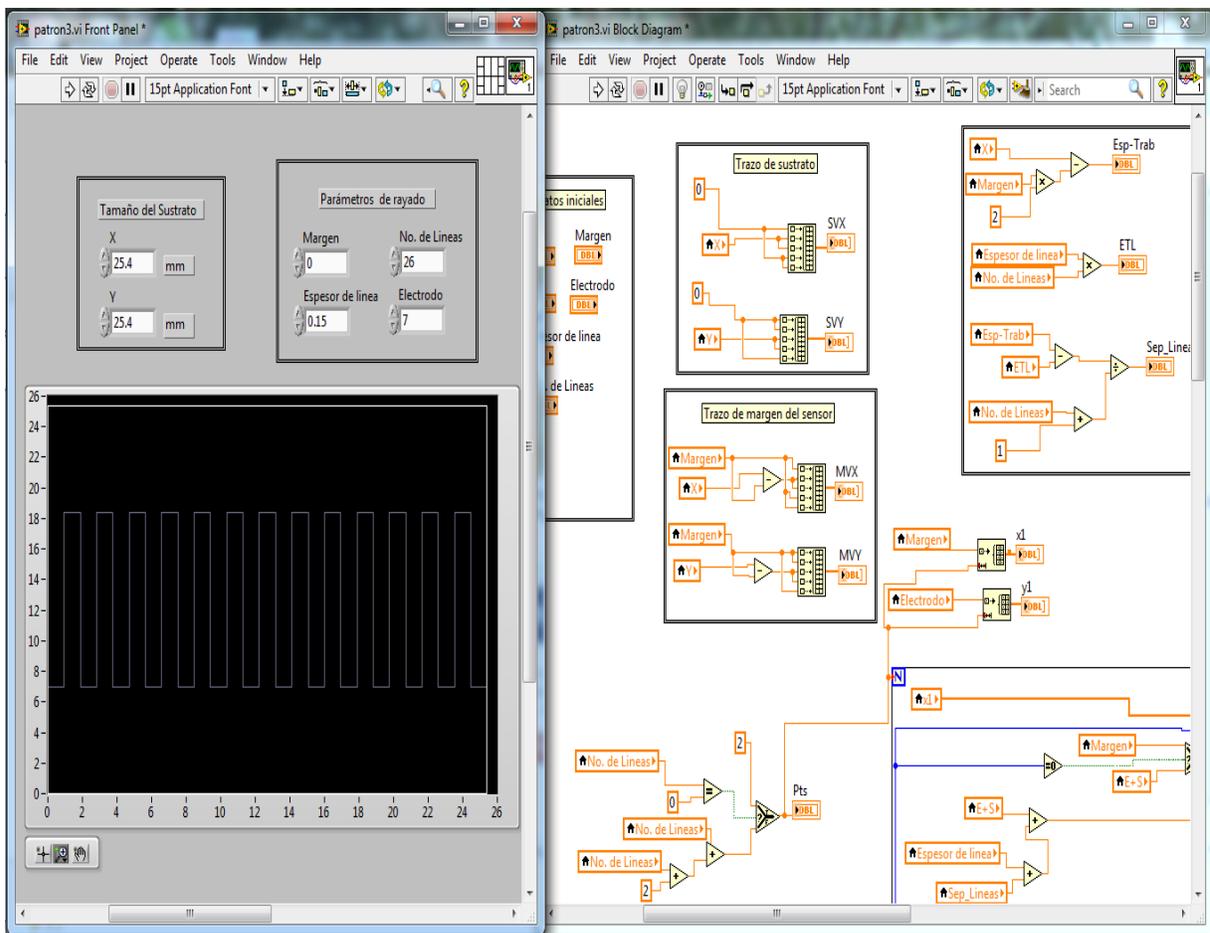
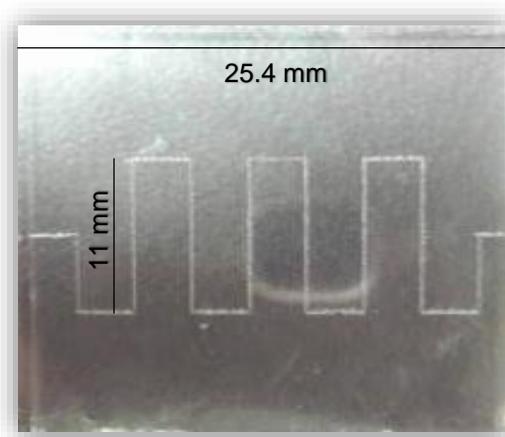


Figura 3-9. Algoritmo en LabView propuesto para el patrón de rayado

Utilizando como sustratos películas delgadas de óxido de indio y estaño (ITO) sobre vidrio modelo CB401NS111 Delta Tecnologic, se realizó el rayado de la geometría del patrón, una de las muestras que se realizaron se presenta en la Figura 3-10, en la cual se aprecia el rayado del patrón sobre la película de ITO con un número de 7 vueltas, posteriormente se realizaron los rayados de más sustratos con diferentes números de vueltas (Figura 3-11). Una vez realizado el rayado del ITO el cual servirá como electrodo para el sensor, se continúa con el depósito de la película sensora de óxido de molibdeno, sobre el patrón ya trazado en la película de ITO.



**Figura 3-10. Corte por láser del sustrato de vidrio con película delgada de ITO**

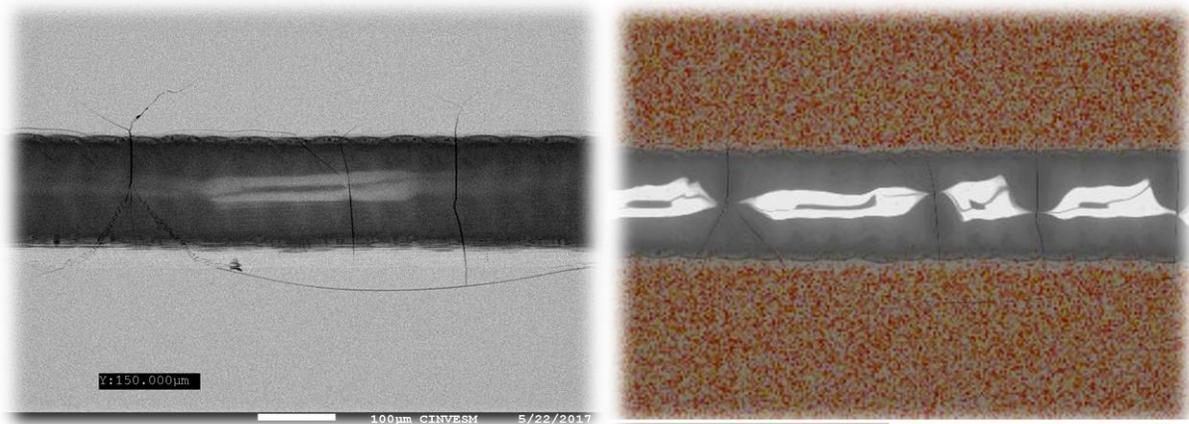


**Figura 3-11. Pruebas para el patrón de rayado**

### 3.5. MICROSCOPIA E IMÁGENES EDS DEL RAYADO

Una vez realizado el corte por láser del patrón de rayado sobre la película delgada de ITO se realizaron pruebas de microscopia electrónica y espectroscopia de energía dispersiva (EDS), para verificar que el corte que se realizó haya removido completamente la película de ITO en el lugar donde se realizó el corte y de esta forma asegurar tener los dos electrodos aislados para posteriormente depositar la película sensora, la cual sería el  $\text{MoO}_3$ . Las imágenes obtenidas de la microscopia se presentan en la

Figura 3-12, en la cual se observa el corte sobre la película de ITO, la cual tiene un grosor de  $150 \mu\text{m}$ , también se puede observar que la potencia del láser al realizar el corte ocasiono la formación de grietas sobre el sustrato de vidrio, sin embargo no es un factor que afecte en el desarrollo del sensor, en la imagen se puede observar que



el corte removió la película de ITO por lo el material fue aislado.

**Figura 3-12. Imágenes SEM del corte realizado.**

Del mismo modo se realizó un análisis cualitativo de EDS, el cual nos confirmó que el corte realizado removió por completo la película de ITO, en la Figura 3-13 se aprecian las imágenes EDS obtenidas, donde se puede apreciar que los compuestos que conforman al ITO, el indio (In) y estaño (Sn), que se representaron en color rojo y amarillo respectivamente, solo se encuentran sobre las áreas que quedaron aisladas por el corte. Y de la misma manera los elementos representativos del vidrio, el silicio (Si) y el oxígeno (O), se encuentran sobre todo el sustrato, notándose en mayor concentración en el área de vidrio que quedó expuesta al remover la película de ITO.

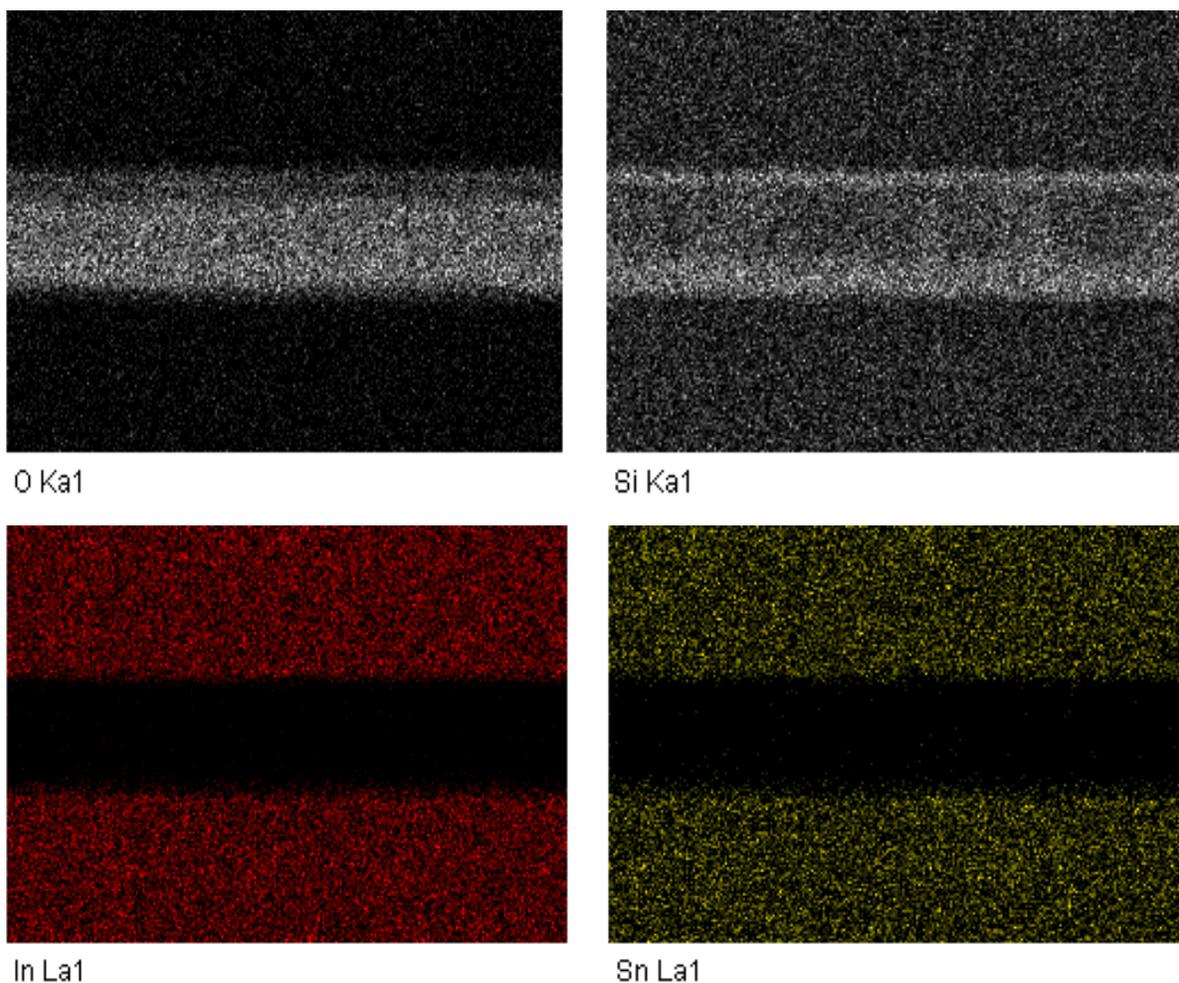


Figura 3-13. Imágenes EDS, análisis cualitativo.

### 3.6. CALCULO DE RESISTENCIAS TEÓRICAS

Físicamente, cualquier dispositivo o material intercalado en un circuito eléctrico representa en sí una resistencia para la circulación de la corriente eléctrica, y dependiendo de las características de dicho dispositivo o material se puede aumentar o disminuir la resistencia a una corriente eléctrica.

Por lo tanto, la resistencia eléctrica de un conductor depende de la naturaleza del material, de su longitud y de su sección, además de la temperatura.

A mayor longitud, mayor resistencia. A mayor sección, menos resistencia. A mayor temperatura, mayor resistencia.

Para calcular el valor de la resistencia que ofrece un material específico, con largo y grosor definidos, se aplica la fórmula

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S}$$

Sabiendo que: Resistencia (R) es igual al producto de rho ( $\rho$ ) por la longitud (L) del conductor dividido o partido por la sección o grosor (área) (S) del conductor. Donde  $\rho$  (rho) es una constante (conocida y que depende del material), llamada resistividad, L, es el largo o longitud (en centímetros) del cable o conductor, y S, es la sección o grosor (en  $\text{cm}^2$ ) del conductor.

Para el cálculo del área se obtuvo el área de un semicírculo, ya que es la forma que toma el corte al realizarse. El área de un semicírculo se calcula a partir de su radio (r) con la forma:

$$S = \frac{\pi \cdot r^2}{2}$$

Teniendo:  $r = 75 \mu\text{m}$ . Se obtiene un área de  $S = 8.8 \times 10^{-5} \text{ Cm}^2$

La longitud depende de los parámetros del patrón de rayado, teniendo un sustrato de 1 pulg (2.54 cm), en la Tabla 3-2 se presentan los datos y las resistencias teóricas obtenidas para diferentes longitudes, obtenidas en los rayados realizados.

**Tabla 3-2.**

**Resistencias eléctricas teóricas obtenidas con distintos parámetros de rayado.**

<b>Resistencia teórica para diferentes patrones de rayado</b>			
Resistividad eléctrica del Mo = $5.49 \times 10^{-6}$ ( $\Omega \times \text{Cm}$ )			
<b>No. Vueltas</b>	<b>Longitud (Cm)</b>	<b>Área (Cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Resistencia (<math>\Omega</math>)</b>
<b>7</b>	2.79	$8.8 \times 10^{-5}$	0.64
<b>15</b>	19.04	$8.8 \times 10^{-5}$	1.19
<b>20</b>	24.54	$8.8 \times 10^{-5}$	1.53
<b>26</b>	31.14	$8.8 \times 10^{-5}$	1.94

Estos valores de resistencias son las teóricas, el siguiente paso sería medir el valor de la resistencia real, una vez hecho el depósito de la película sensora (en este caso el MoO<sub>3</sub>) sobre la película de ITO, el cual nos sirve como electrodo.

### 3.7. CONCLUSIONES

Este trabajo ha comprendido el estudio para el diseño de un sensor de gas basado en películas delgadas de óxidos metálicos, se introdujo a las técnicas de depósito de películas delgadas por DC-Sputtering, indicando los procedimientos necesarios para llevar a cabo una limpieza adecuada del sustrato y el procedimiento que se sigue para el crecimiento de la película, se crearon las condiciones experimentales para realizar el depósito de la película de MoO<sub>3</sub> la cual fue crecida manteniendo una temperatura de 300 °C, una presión de  $2.5 \times 10^{-2}$  torr y una potencia de 100 W durante un tiempo de depósito de 30 min, con un flujo de argón del 40% y de oxígeno de 20 % considerado por presión parcial de atmosfera.

Las películas obtenidas se analizaron con técnicas de XRD, SEM, EDS, las cuales concluyeron que se obtuvo una película de MoO<sub>3</sub> siendo una mezcla de dos fases alfa y beta.

Se crearon las condiciones para rayar el ITO con una geometría específica y con una CNC de corte por láser, mismo que servirá de sustrato para el MoO<sub>3</sub> y actuará como electrodo en el sensor.

Por cuestiones de disposición de los equipos del laboratorio del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida que se requerían para continuar con el cumplimiento de los objetivos planteados, no fue posible continuar el trabajo experimental y lograr el montaje del dispositivo final, sin embargo las técnicas propuestas para la continuación del trabajo se presenta en el capítulo 4.

## **CAPITULO 4 – TRABAJOS FUTUROS**

#### 4.1. MEDICIÓN DE SENSIBILIDAD DE LA PELÍCULA DELGADA.

Para realizar las pruebas de sensibilidad de la película delgada de  $\text{MoO}_3$  al ser expuestas a un gas, se pretende adaptar las cámaras de vacío del equipo de sputtering, en la Figura 4-1 se expone el método a realizar, este consta de colocar el sustrato de ITO con el patrón de rayado y la película sensora (sensor) dentro de la bóveda, se hará circular una corriente a través de sensor y se inyectará el flujo del gas a sensor, la variación en la resistencia del material al ser expuesto al gas se medirá por medio de las puntas de prueba con alguno de los métodos que se presenta a continuación.

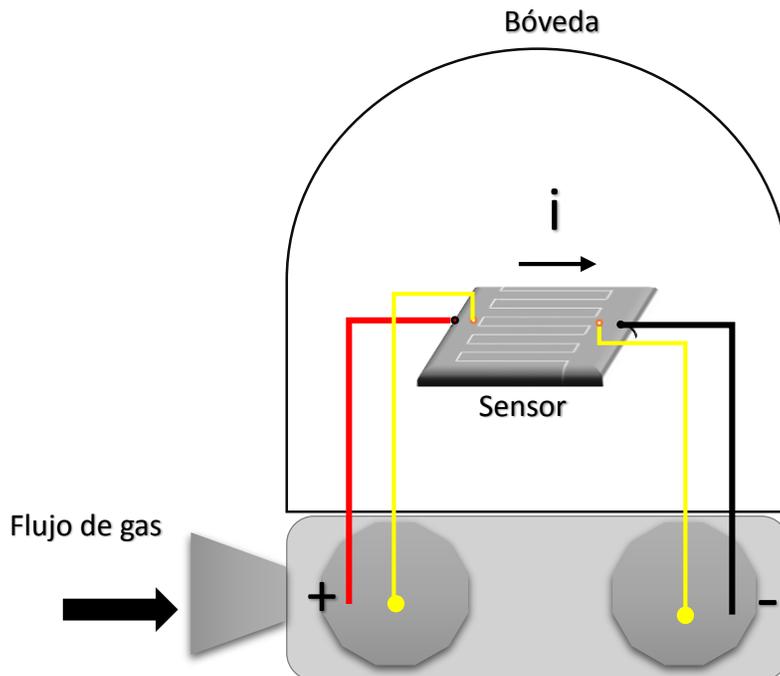


Figura 4-1. Esquema para las pruebas de sensibilidad a gases

De acuerdo a la investigación realizada de las propiedades el molibdeno el  $\text{MoO}_3$  ha demostrado ser altamente sensible al dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y al amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) [3]. En los laboratorios del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida se cuenta con el dióxido de nitrógeno, por lo cual las pruebas se realizaría con la exposición a éste gas.

## **4.2. MEDICIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS**

Para poder medir la variación de la resistencia eléctrica de la película sensora ( $\text{MoO}_3$ ) al ser expuesta al gas, se pretende emplear alguno de los dos métodos que se presentan a continuación, esto debido a que ésta variación de resistencia es muy pequeña, por lo que si se mide con un voltímetro convencional es muy probable que no se logre observar correctamente ya que es una señal muy débil.

### **4.2.1 METODO DE LAS CUATRO PUNTAS O MÉTODO DE KELVIN**

Para medir la resistencia por cuadro que tiene una capa depositada sobre un sustrato de vidrio puede utilizarse el método de los 4 puntos tal y como se observa en la Figura 4-2. La distancia entre los electrodos es siempre constante, y aplicando un cierto voltaje entre los electrodos más extremos, medimos la intensidad que circula y medimos la diferencia de potencial que aparece entre los electrodos interiores [10].

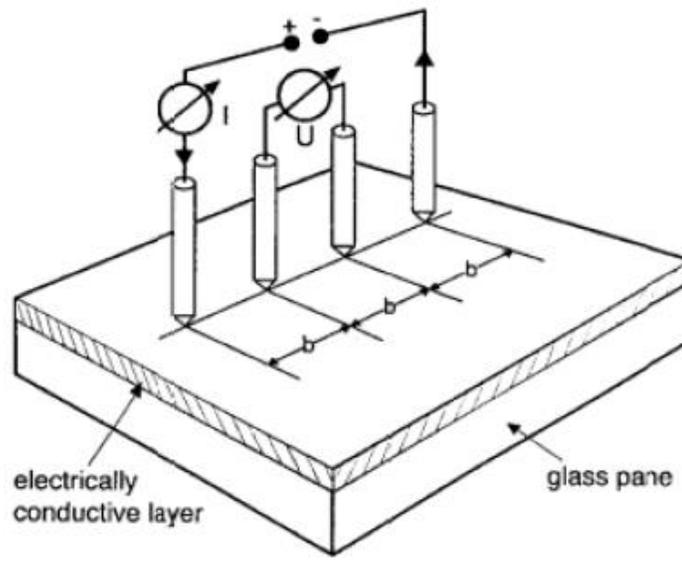


Figura 4-2. Esquema de la medida de la conductividad por el método de 4 puntos.

Con estas condiciones, la resistencia superficial por cuadro se puede escribir como:

$$R_0 = 4.532 \frac{U}{I} (\Omega)$$

Donde el número 4.532 es un factor geométrico.

En el caso ideal donde las capas se puedan considerar totalmente homogéneas (habitualmente no ocurre), las relaciones entre la resistencia superficial por cuadro de la capa, la conductividad y la resistividad se puede escribir como:

$$R = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{\sigma \cdot d} (\Omega) \rightarrow \sigma = \frac{1}{R \cdot d} (\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$$

Donde  $d$  es el espesor de la capa depositada.

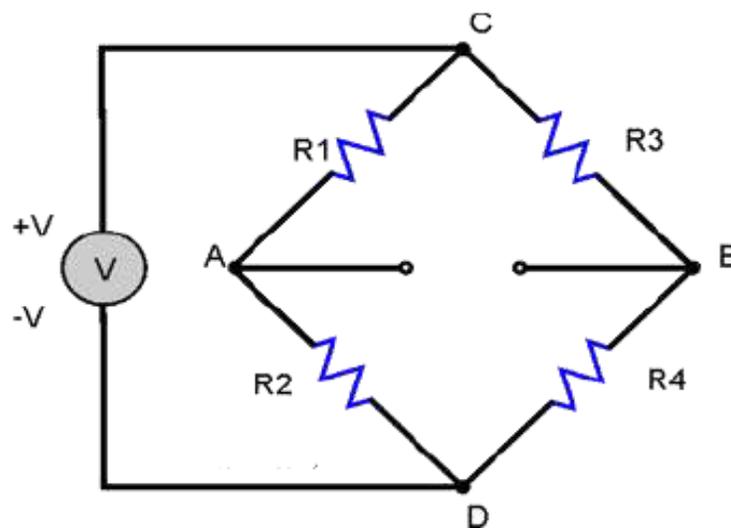
Los electrodos interiores que son los puntos en los que se mide la variación como se muestra en la Figura 4-2, se conectan a un puente de Wheatstone, el cual es

un instrumento de gran precisión que puede operar en corriente continua o alterna y permite la medida tanto de resistencias óhmicas como de sus equivalentes en circuitos de corriente alterna en los que existen otros elementos como bobinas o condensadores (impedancias). El puente de Wheatstone (Figura 4-3) se utiliza para medir resistencias desconocidas mediante el equilibrio de los brazos del puente. Estos están constituidos por cuatro resistencias que forman un circuito cerrado, siendo una de ellas la resistencia bajo medida.

El circuito es el siguiente: Cuando el puente se encuentra en equilibrio:  $R_1 = R_2$  y  $R_2 = R_4$  de donde:  $R_1 / R_2 = R_3 / R_4$ . En este caso la diferencia de potencial (la tensión) es de cero "0" voltios entre los puntos A y B.

Cuando  $R_2 = R_4$ ,  $V_{AB} = 0$  voltios y la corriente = 0 amperios. Si no se conoce el valor de  $R_2$ , se debe equilibrar el puente variando el valor de  $R_4$ . Cuando se haya conseguido el equilibrio,  $R_2$  será igual a  $R_3$  ( $R_2 = R_4$ ) [16].

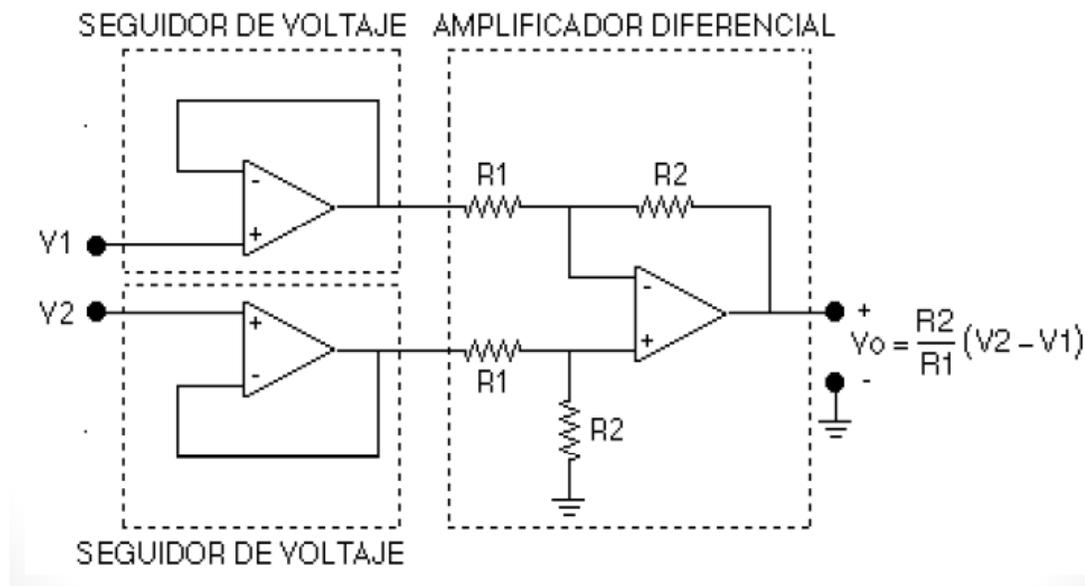
$R_2$  es la resistencia a medir, en este caso es la resistencia de la película de  $\text{MoO}_3$ .



**Figura 4-3. Configuración del puente de Wheatstone**

La salida del puente de wheatstone (puntos AB) se conecta a un amplificador de instrumentación (Figura 4-4), que es un dispositivo creado a partir de amplificadores operacionales. Está diseñado para tener una alta impedancia de entrada y un alto rechazo al modo común (CMRR). Se puede construir a base de componentes discretos o se puede encontrar encapsulado (por ejemplo el INA114, INA122, AD623AN). La operación que realiza es la resta de sus dos entradas multiplicada por un factor.

Su utilización es común en aparatos que trabajan con señales muy débiles, tales como equipos médicos (por ejemplo, el electrocardiograma), para minimizar el error de medida.

**Figura 4-4. Diagrama esquemático de un amplificador de instrumentación.**

Como se puede observar en la Figura 4-4, el amplificador de instrumentación consta de dos seguidores de voltajes con salidas a un amplificador diferencial. Dado que la mayor parte de los puentes de sensores se alimentan con una fuente de tensión o de corriente que tiene un terminal puesto a tierra, el amplificador conectado a su salida no puede tener ninguna de sus terminales de entrada puesto a tierra [17].

Se seleccionó un amplificador de instrumentación con una ganancia de 1, el cual viene en el encapsulado INA101PH. A la salida del amplificador se colocaría las puntas de un voltímetro para así ya obtener la medición de la resistencia de la película sensora al momento de la exposición al gas.

En la Figura 4-5 se presenta la simulación en el software Multisim del circuito electrónico completo.

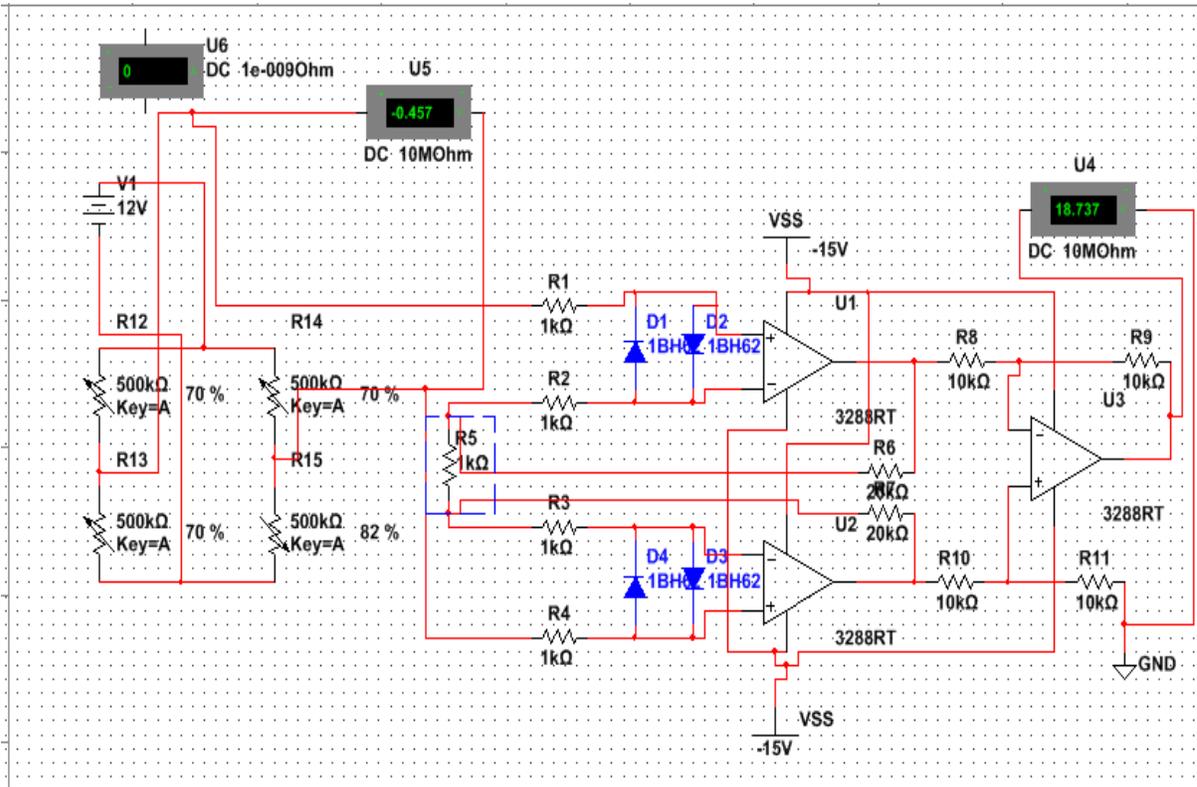


Figura 4-5. Simulación en Multisim del circuito propuesto.

La parte derecha del circuito de la Figura 4-5 es la simulación del puente de wheatstone con una fuente de 12 V y con resistencias variables, tanto en las ramas del puente, como en la resistencia que simula al sensor. La parte izquierda del circuito corresponde a la simulación del amplificador de instrumentación con la configuración correspondiente al encapsulado INA101PH.

#### 4.2.2 AMPLIFICADOR LOCK IN

Las medidas de resistencia pueden ser realizadas tanto en corriente continua (CC) como en alterna (CA). La elección de uno u otro método depende de la

consideración de diferentes factores, siendo la relación señal-ruido el de más peso. Los amplificadores lock-in que utilizan una señal de referencia y una técnica conocida como detección sensible a la fase. Las señales de ruido y las de otras frecuencias que no sean la de referencia se rechazan y no afectan la medida, permitiendo así que el instrumento tenga una enorme sensibilidad.

En la Figura 4-6 se presenta el diagrama esquemático de un amplificador lock-in, donde:

*VCO*. Controlador de oscilador de voltaje.

*PSD*. Detector sensible a fase.

*Ac Amp*. Amplificador lineal de ac. Usualmente con un filtro para amplificar selectivamente la señal de frecuencia  $\omega_r$ .

*Ref. OUT*. Salida para monitorear la señal de referencia.

*Monitoreo de la entrada*. Salida que nos permite monitorear la señal de entrada amplificada y filtrada por el Ac Amp.

*Filtro pasa bajo*. Filtro pasa bajo, cuyos controles (constante de tiempos) se pueden variar desde el panel de control.

*Amplificador DC*. Amplificador de la salida de DC proporcional a la señal  $V_{señ}$

$V_{-salida}(X)$ . Salida DC proporcional a la señal  $V_{señ}$

$V_{-salida}(Y)$ . Salida DC proporcional a la señal  $V_{señ}$  y desfasada respecto de  $V_{-salida}(X)$  en  $\pi/2$  ( $90^\circ$ ). Esta señal está presente solo en los lock-in de dos canales [18].

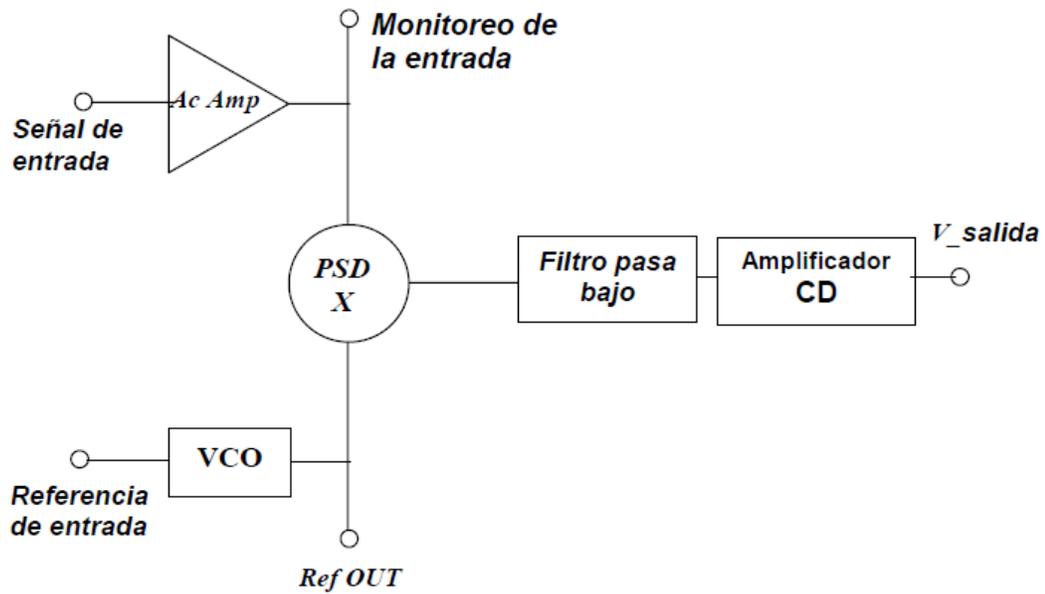


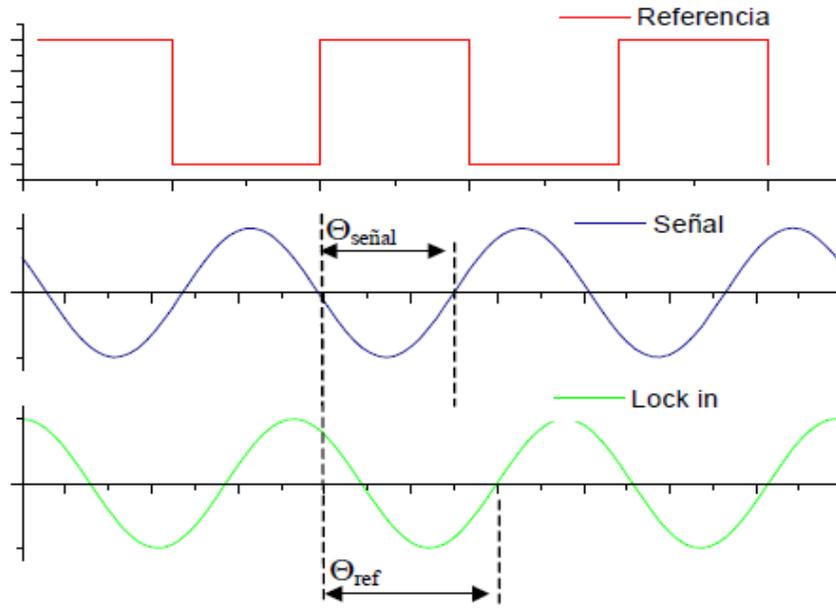
Figura 4-6. Diagrama esquemático de un amplificador Lock-In

Para medir con amplificador lock-in es necesario contar con una frecuencia de referencia. En un experimento típico se utiliza un oscilador o generador de funciones para excitar el sistema bajo observación con una frecuencia de referencia fija, luego el lock-in detecta la respuesta a esa frecuencia de referencia. Generalmente se usa una señal con forma de onda cuadrada para la frecuencia de referencia  $\omega_r$  ( $2\pi f_r$ ) (ver Figura 4-7). Esta debe conformar la salida sincronizada de un generador de funciones. Si para excitar el experimento se utilizara una función seno del generador de funciones, la respuesta debería tener la misma forma que la onda seno del generador y también debería estar sincronizada con la frecuencia de la señal de referencia  $\omega_r$ . La señal es:

$$V_{señ} \text{sen}(\omega_r + \theta_{señ})$$

Donde  $V_{señ}$  es la amplitud de la onda,  $\omega_r$  es la frecuencia de la señal y  $\theta_{señ}$  es la fase.

Los amplificadores lock-in generan su propia señal de referencia interna, usualmente por lazo de enganche de fase (PLL por sus siglas en inglés) con su generador de referencia externo. La señal de referencia interna es  $V_L \text{sen}(\omega_L t + \theta_{ref})$ .



**Figura 4-7. Relación entre la onda de referencia, la señal a medir y la referencia interna generada por el lock-in**

El lock-in amplifica la señal y luego la multiplica por su referencia interna usando un detector sensible a la fase o multiplicador. La salida del PSD es simplemente el producto de dos ondas seno:

$$V_{psd} = V_{señ} V_L \text{sen}(\omega_r t + \theta_{señ}) \text{sen}(\omega_L t + \theta_{ref}).$$

La salida del PSD está compuesta por dos señales de CA, una con la diferencia de frecuencias  $(\omega_r - \omega_L)$  y otra con la suma  $(\omega_r + \omega_L)$ .

Si se envía la salida del PSD a través de un filtro pasa bajos las señales de CA serán eliminadas. En un caso general no quedaría ninguna señal. Sin embargo si  $\omega_r$  y

$\omega_L$  son iguales, el componente de la diferencia de frecuencia será una señal de CC.

En este caso la salida filtrada del PSD será

$$V_{psd} = \frac{1}{2} V_{señ} V_L \cos(\theta_{señ} - \theta_{ref})$$

Esta es una señal muy buena, es una señal CC proporcional a la señal amplitud. Es importante considerar la naturaleza física del proceso de la multiplicación y las características del filtrado en los distintos tipos de lock-in. En los lock-in tradicionales la señal y la referencia son analógicas, por lo tanto son multiplicadas en un multiplicador analógico y luego son filtradas con una o más etapas de filtros RC. En cambio en los lock-in digitales la señal y la referencia se representan por secuencias de números. La multiplicación y el filtrado se realizan matemáticamente por procesamiento digital de señal (DSP) en un chip dedicado [19].

### 4.3. CAD DEL MONTAJE DEL DISPOSITIVO

El diseño para el montaje del dispositivo que se propone es el que se presenta en las figuras siguiente, se utilizó el software de SolidWorks para la visualización del montaje propuesto, la Figura 4-8 y Figura 4-9 se simuló la película sensora sobre el sustrato de ITO, y la carcasa del sensor respectivamente, el montaje de estos dos elementos se presenta en la Figura 4-10. Y por último en la Figura 4-11, se presenta el CAD del dispositivo final que se propone.

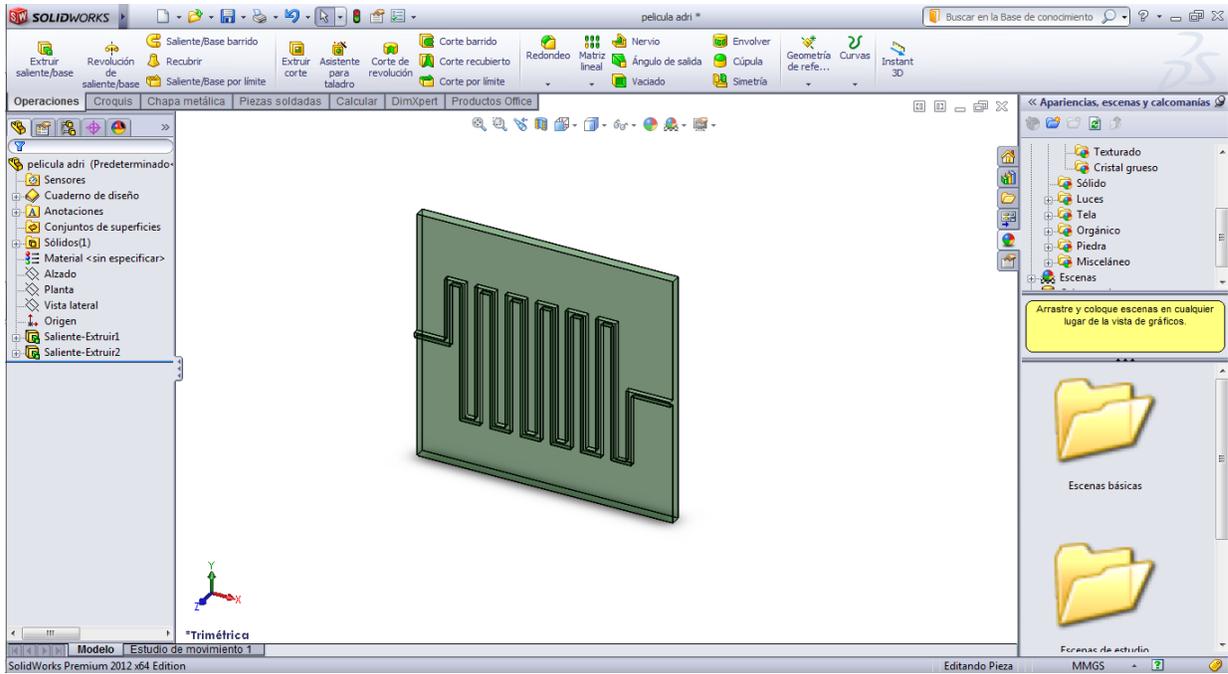


Figura 4-8. Película delgada Sensora

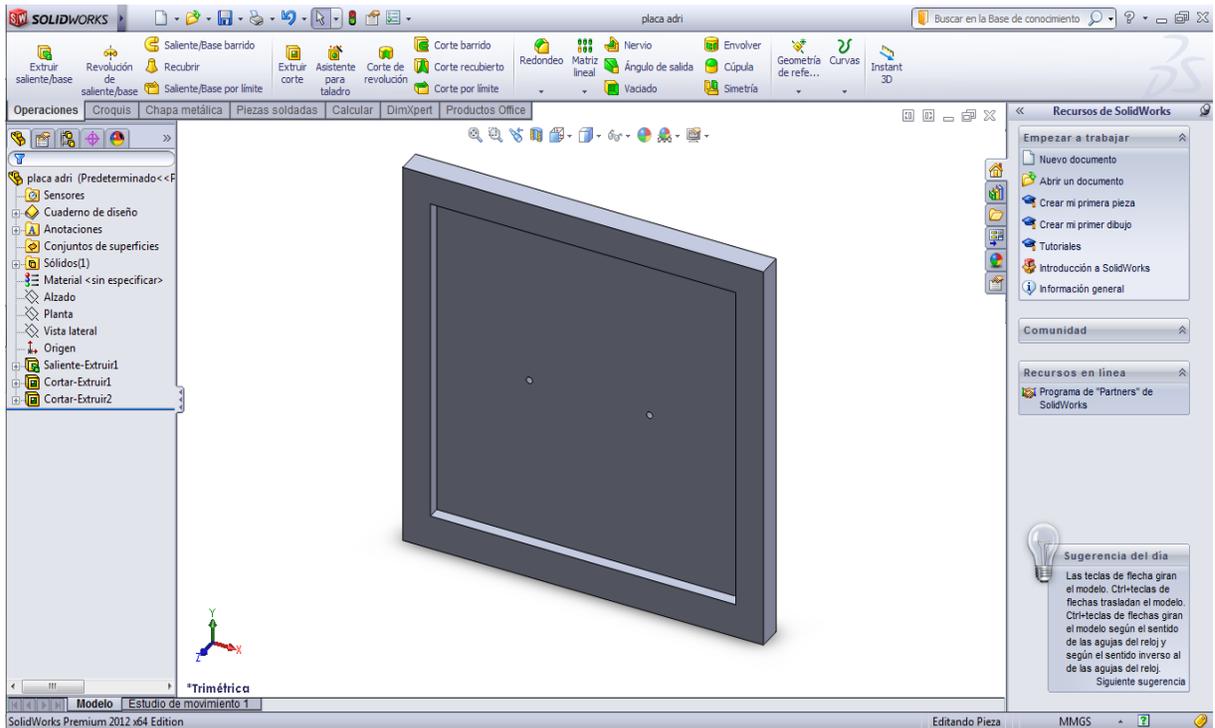


Figura 4-9. Carcasa para la película sensora

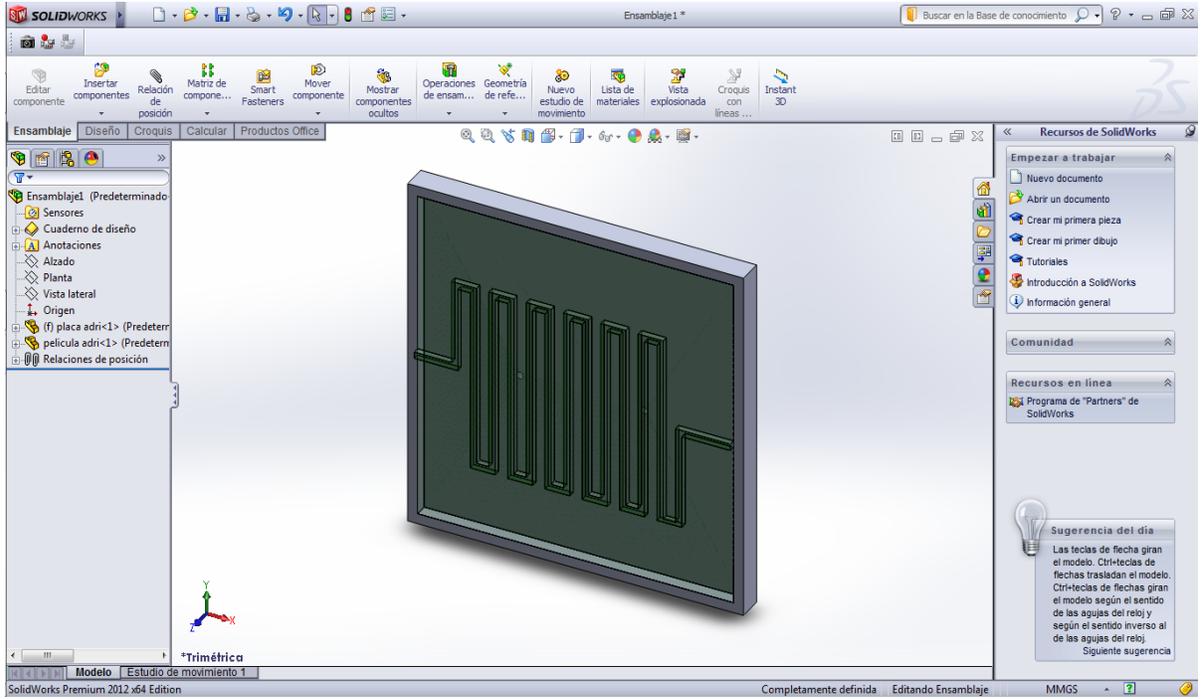


Figura 4-10. Montaje de la película y la carcasa.

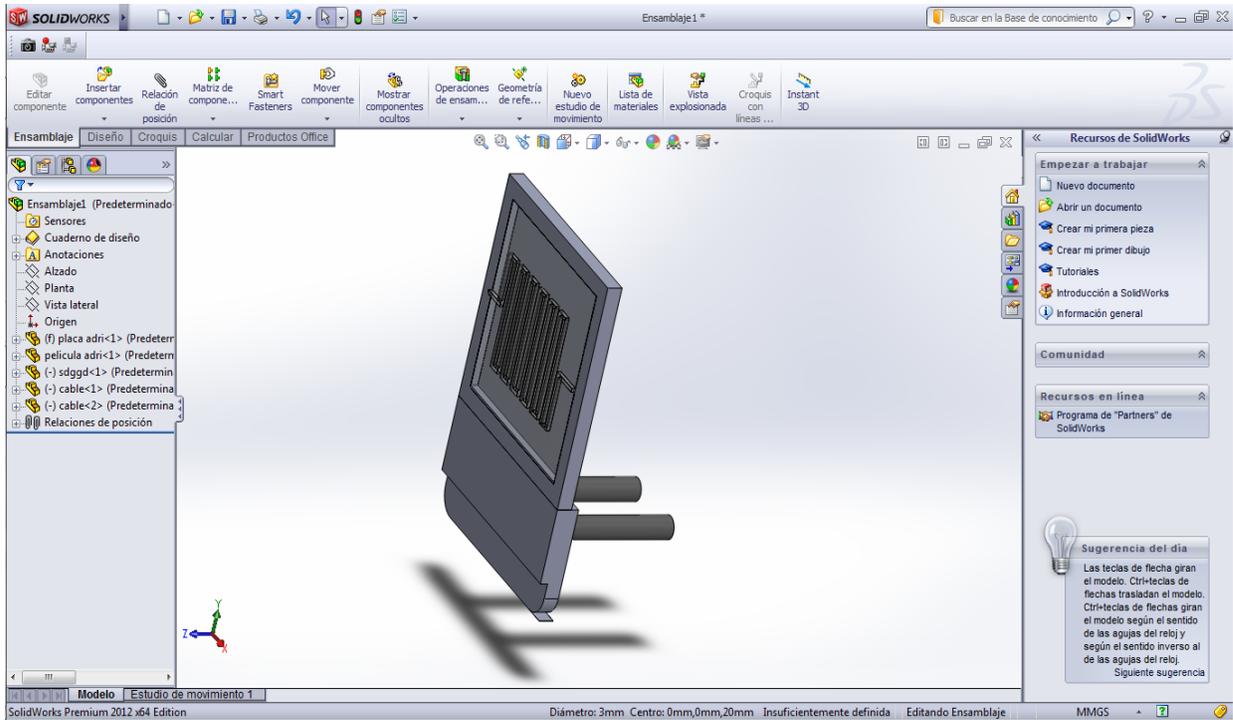


Figura 4-11. Propuesta para el montaje del dispositivo sensor.

## REFERENCIAS

- [1] Dräger, «Introducción a los Sistemas de Detección de Gases,» [En línea]. Available:  
[http://www.draeger.com/sites/assets/PublishingImages/Segments/ES/Chemical-Industry/Welcome/9046703\\_Infoflip\\_GDS\\_es\\_L3.pdf](http://www.draeger.com/sites/assets/PublishingImages/Segments/ES/Chemical-Industry/Welcome/9046703_Infoflip_GDS_es_L3.pdf). [Último acceso: 8 Septiembre 2016].
- [2] L. F. Hernández Pat, "OPTIMIZACIÓN DEL CONTACTO POSTERIOR Cu/Mo DE LA CELDA SOLAR CdS/CdTe", Mérida: UADY. Facultad de Ingeniería, 2014.
- [3] R. Yordanov, S. Boyadjiev, . V. Georgieva y L. Vergov, «Characterization of thin MoO<sub>3</sub> films formed by RF and DC-magnetron reactive sputtering for gas sensor applications,» de *18th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies*, Bulgaria, 2014.
- [4] L. Améstica, R. Quijada y D. Villaseca, «MOLIBDENO,» Abril 2010. [En línea]. Available:  
<http://www.molymet.com/en/Innovacion/Reportes%20de%20Innovacion/Publicacion%20Comotech.pdf>. [Último acceso: 20 mayo 2016].
- [5] E. N. Vázquez, "DISEÑO DE ETAPA DE AMPLIFICACIÓN Y ADECUACIÓN DE SEÑAL EN UN CIRCUITO INTEGRADO PARA UN MICRO SENSOR (MEMS) INTELIGENTE", Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [6] A. L. Fernández Cauduro, F. E. Zacarias, M. Ahmadpour, P. F. P. Fichter, S. Hassing, R. Horst-Günter y M. Madsen, «Tuning the optoelectronic properties of amorphous MoO<sub>x</sub> films by reactive sputtering,» *Applied Physics Letter*, 2015.
- [7] C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes y E. Obermeier, «Gas Sensing Characteristics of Modified-MoO<sub>3</sub> Thin Films using Ti-Overlayers for NH<sub>3</sub> Gas Sensor,» *Sensors and Actuators*, 2000.
- [8] G. Eranna, B. Jhosi, D. Runthala y R. Gupta, «Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors- A Comprehensive Review,» *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, nº 29:3-4, pp. 111-188, 2004.

- [9] S. A. Canché Uc, "PROPIEDADES ÓPTICAS, ELÉCTRICAS, MORFOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES DE LA BICAPA Mo/ITO", Mérida: UADY. Facultad de Ingeniería, 2015.
- [10] J. Sanchez B., *DEPOSICIÓN DE CAPAS CONSTITUYENTES DE ESTRUCTURAS MULTICAPA CON FUNCIONES CONTROLABLES ELÉCTRICAMENTE.*, DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA, 2006.
- [11] P. Mijangos, "Metodología para la Interconexión Monolítica de Celdas Solares de Película Delgada Basadas en Cds/CdTe", Mérida: Instituto Tecnológico de Mérida, 2015.
- [12] ICMA, CSIC, «Difracción con Rayos X,» [En línea]. Available: <http://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfdifraccionrayos.pdf>. [Último acceso: 12 septiembre 2016].
- [13] J. O. Tolosa y C. A. Ortiz, «Caracterización de películas delgadas mediante el difractómetro X'Pert-PRO PANalytical,» Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Revista de Física, Colombia, 2014.
- [14] G. Gonzales Mancera y M. E. Noguez Amaya, Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Micro análisis por Rayos X Característicos, México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2006.
- [15] K. D. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1990.
- [16] M. A. Rodrigues Pozueta, «Unican, Puente de Wheatstone,» [En línea]. Available: <http://personales.unican.es/rodrigma/PDFs/Puente%20de%20Wheatstone.pdf>. [Último acceso: 29 Septiembre 2017].
- [17] J. A. López Rincon, «Geocities, Amplificadores de Instrumentación.,» [En línea]. Available: <http://www.geocities.ws/jaimealopezr/Electronica/AmplificadoresInstrumentacion.pdf>. [Último acceso: 20 septiembre 2017].
- [18] UNLP, «Técnicas de medición en corriente alterna, Amplificadores LOCK-IN,» SEDICI, Argentina.

- [19] P. Kromer, R. Robinett, R. Bengtson y C. Hays, «PC-Based Digital Lock-In Detection of Small Signals in the Presence of Noise,» Universidad of Texas at Austin, Texas.