

# Diseño y Construcción de un Sensor de Gas con Películas Delgadas de Óxidos Metálicos.

Ruiz Tabasco, A.<sup>1</sup>, Rejón Moo, V.<sup>2</sup>, Sandoval Gio, J.<sup>3</sup>, Hernández Benítez, J.<sup>4</sup>, Sandoval Curmina, V.<sup>5</sup>

*Fecha de recepción: 01 de julio de 2017 – Fecha de aprobación: 20 de diciembre de 2017*

## RESUMEN

En este trabajo 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. Se realizaron estudios de la técnica del crecimiento de películas delgadas por sputtering, las caracterizaciones cristalinas de las películas delgadas se implementaron con las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X. La película sensora se basó 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 corte láser en una CNC (Máquina de Control numérico por computadora) utilizando un algoritmo implementado en LabView para trazar 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 espectroscopia 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.

**Palabras clave:** sensor de gas, Sputtering, película delgada, óxidos de molibdeno, óxido de indio y estaño.

## Design and Construction of a Gas Sensor with Thin Films of Metal Oxides

### 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

**Keywords:** gas sensor, Sputtering, thin film, molybdenum oxides, indium tin oxide.

<sup>1</sup> Estudiante de Maestría en Ingeniería, Instituto Tecnológico de Mérida, adriruiz355@gmail.com

<sup>2</sup> Co-Asesor de Tesis, Laboratorio de Celdas Solares, CINVESTAV-IPN Unidad Mérida

<sup>3</sup> Asesor de Tesis, Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Instituto Tecnológico de Mérida

<sup>4</sup> Revisor de tesis, Consejo de posgrado de la maestría en ingeniería, Instituto Tecnológico de Mérida

<sup>5</sup> Jefe de Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Instituto Tecnológico de Mérida.

**Nota:** Este artículo de investigación es parte de Ingeniería–Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Vol. 21, No. 3, 2017, ISSN: 2448-8364.

## INTRODUCCIÓN

A un estado de la materia con una temperatura superior a su punto de ebullición se le denomina 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 (Dräger, 2008).

El MoO<sub>3</sub> es uno de los materiales inorgánicos más prometedores con un amplio potencial para aplicaciones tecnológicas como dispositivos electro-crómicos de gran superficie (pantallas y ventanas inteligentes), recubrimientos de conmutación óptica y dispositivos de memoria de alta densidad (R. Yordanov, 2014). Las películas delgadas MoO<sub>3</sub> también se pueden usar para muchas otras aplicaciones, tales como catalizadores, lubricantes, micro-baterías de estado sólido; El MoO<sub>3</sub> ha demostrado ser sensible al:

- Dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), Compuesto Químico gaseoso, tóxico e irritante, nocivo para la salud y el medio ambiente.
- Amoníaco (NH<sub>3</sub>), gas tóxico, altamente inflamable con olor característico, puede causar quemaduras químicas en la piel y córnea.
- Monóxido de carbono (CO), gas que no emite olor, ni sabor y no es irritante, por lo

que su exposición puede pasar desapercibida.

- Hidrogeno gaseoso (H<sub>2</sub>), no tóxico, incoloro, inodoro y altamente inflamable.
- Compuestos orgánicos volátiles (COV), contaminantes del aire, que al mezclarse con óxidos de nitrógeno forman ozono.

Las películas delgadas son capas de materiales delgados con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta cientos de micrómetros, la combinación de las propiedades de diversos materiales crecidos en películas delgadas ha permitido el desarrollo de una gran variedad de dispositivos semiconductores. Este trabajo se enfocó en el depósito de películas de óxidos de molibdeno debido a que las características antes mencionadas de este elemento lo hacen el adecuado para el desarrollo del sensor.

Las propiedades básicas de las películas, tales como su composición, su fase cristalina, morfología y espesor, son controladas por las condiciones de depósito y del método empleado, por ejemplo, la temperatura de depósito, la tasa de depósito, el sustrato, el tiempo de depósito, etc. Todo esto da como resultado, propiedades únicas de un material. Existen varias técnicas y/o procedimientos disponibles para el depósito de las películas, entre algunas de ellas se encuentra el depósito por vapor químico (CVD: Chemical Vapor Deposition), epitaxia de haces moleculares (MBE: Molecular Beam Epitaxy), depósito asistido por haz de iones (ion beam assisted deposition), y pulverización catódica (Sputtering).

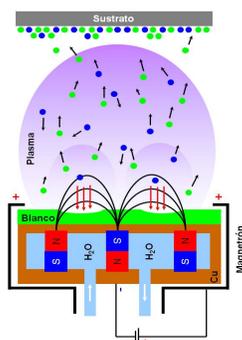
## METODOLOGIA

### *Proceso de Sputtering*

De las técnicas de crecimiento de películas delgadas mencionadas anteriormente, la técnica de sputtering es la que se utilizó en este trabajo, En la Figura 1 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 para el proceso de sputtering presiones inferiores a  $10^{-6}$  mbar), en el cual están situados 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 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 genera el plasma y empezar el proceso anteriormente descrito (Canché, 2015).



**Figura 1.** Esquema de la técnica de crecimiento por Sputtering.

El equipo utilizado para el depósito de la película delgada 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. Para realizar el depósito de la película delgada sobre el sustrato, este debe pasar por un procedimiento de limpieza con la finalidad de retirar todas las grasas y contaminantes que puedan entorpecer el correcto crecimiento de la película, los pasos a seguir de dicho procedimiento se presentan a continuación:

- Cortar el vidrio del tamaño y forma adecuados
- Colocar los vidrios en un recipiente, adicionar jabón y agua para cubrir toda la superficie del sustrato.
- Secar los sustratos y colocar nuevamente en un recipiente con una mezcla de jabón y agua destilada.
- Tapar el recipiente con papel aluminio y colocarlo en un baño ultrasónico a 70 °C por 5 minutos.
- Con la ayuda de una pinza de sujeción se enjuagan los sustratos con agua destilada y se secan con aire comprimido.

- Colocarlos nuevamente en un recipiente y adicionar acetona hasta cubrir toda la superficie.
- Tapar el recipiente con papel aluminio y colocarlo nuevamente en un baño ultrasónico a 70 °C por 5 minutos.
- 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 para su almacenamiento y posterior depósito.

Teniendo el sustrato libre de contaminantes se procede a realizar el crecimiento de la película delgadas, para ello se siguen los pasos que se presentan a continuación:

- Colocar el vidrio o sustrato dentro de la cámara de vacío.
- Establecer 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.
- Llevar a cabo un procedimiento denominado degassing, el cual consiste en el aumento de temperatura de la atmosfera 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.

- Inyectar el flujo de Argón hasta alcanzar la presión deseada para el depósito.
- Encender el sistema de enfriamiento.
- Realizar 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 target (cátodo).
- 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 crecimiento requerido para el espesor de la película deseada.
- Finalizado el tiempo de crecimiento se dispone a apagar el equipo, primero apagando el plasma, y la bomba turbo molecular, posteriormente desactivar la inyección de oxígeno si fuera el caso, apagar la bomba mecánica, desactivar la inyección de argón, abrir la válvula de mariposa, dejar en la presión de inicio y apagar el sistema de enfriamiento. Terminado el proceso retirar el sustrato de la bóveda.

### ***Caracterización Estructural de la Película Delgada***

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. 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. (ICMA, CSIC).

### ***Difracción de Rayos X***

La caracterización por difracción de rayos X es una técnica que permite la obtención de los parámetros cristalográficos de los materiales que nos proporcionan información de la estructura del material. De un difractograma se puede saber si el material es cristalino o amorfo y en caso de tener un material cristalino, se puede identificar las fases cristalográficas presentes (Martínez, 2016).

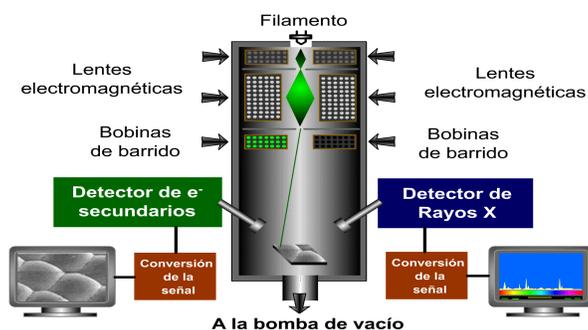
Las difracciones realizadas en este estudio fueron obtenidas en el laboratorio de LANNBIO del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, y los patrones experimentales obtenidos se compararon con ayuda del software DRXWin herramientas gráficas y analíticas para patrones XRD.

### ***Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS).***

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, 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 análisis EDS proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados, el espectro de EDS se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra

durante un determinado periodo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido a microscopio de rayos X (Thornley, 1960).



**Figura 2.** Esquemático de sistema SEM

Los análisis SEM-EDS de este estudio se realizaron en el laboratorio LANNBIO del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, el equipo utilizado es un SEM Jeol JSM-7600F con EDS INCA-Oxford X-MAX de 20mm<sup>2</sup> incorporado

#### **Software para el patrón de rayado**

El sistema de corte por láser con el que cuenta el CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, es básicamente una CNC ensamblada. 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.

La interfaz de conexión entre los controladores y el usuario se realizó con el software de Labview, con un algoritmo de conexión que fue desarrollado en el CINVESTAV-IPN Unidad Mérida. Para propósitos del proyecto, éste software implementado no es de utilidad, 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. Por lo se tuvo la necesidad de desarrollar un algoritmo que permitiera realizar los cortes con el patrón de rayado del sensor. El

algoritmo se implementó en el software Labview, en la

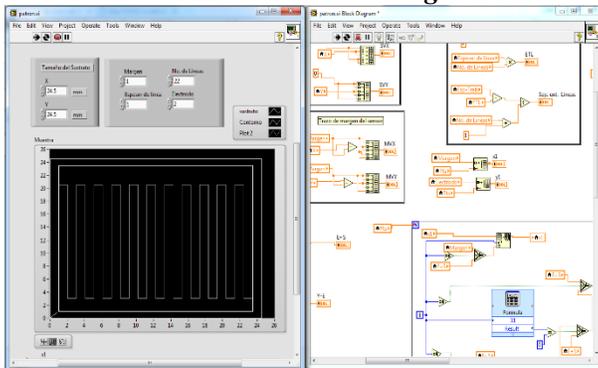
Figura 3 se presenta este algoritmo el cual permite dibujar el patrón de rayado requerido, de acuerdo a los parámetros que se le indiquen; tamaño de la muestra (sustrato), margen de la muestra, el número de líneas a rayar, el espesor de la línea, y el espacio que se requiere entre el margen y el trazo del patrón el cual servirá como electrodo.

Una vez depositadas las películas de MoO<sub>3</sub> sobre el patrón de rayado se procederá a realizar las pruebas de conductividad eléctrica del material sensor al ser expuesto a diferentes gases, para realizar estas pruebas se propone adaptar las cámaras de vacío del equipo de sputtering, en la Figura 4 se expone el método a propuesto, 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 del método propuesto.

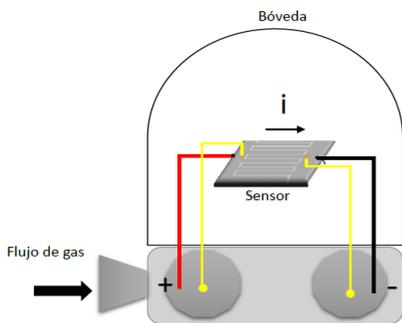
De acuerdo a la investigación realizada el MoO<sub>3</sub> ha demostrado ser altamente sensible al dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y al amoníaco

(NH<sub>3</sub>) (R. Yordanov, 2014), por lo cual las pruebas se realizaría con la exposición a estos gases.

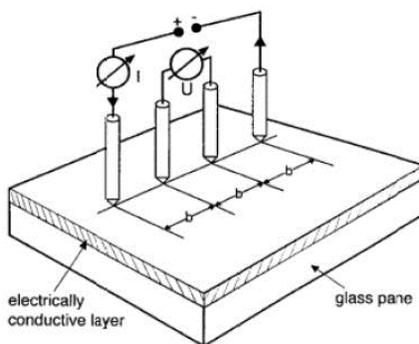
**Pruebas de sensibilidad a gases.**



**Figura 3.** Algoritmo para el patrón de rayado, desarrollado en Labview



**Figura 4.** Metodología para las pruebas de conductividad



**Figura 5.** Medición de conductividad por el método de 4 puntos.

**Acondicionamiento de la señal**

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 5. 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

El sistema propuesto para el acondicionamiento de la señal se compone de un puente de Wheatstone con salida a un amplificador de instrumentación, en la Figura 6 se presenta una simulación realizada en el software Multisim. La parte derecha del circuito de la Figura 6 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.

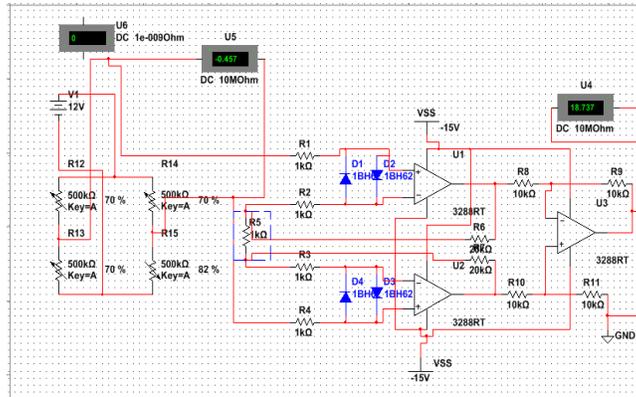


Figura 6. Simulación del circuito de acondicionamiento de señal

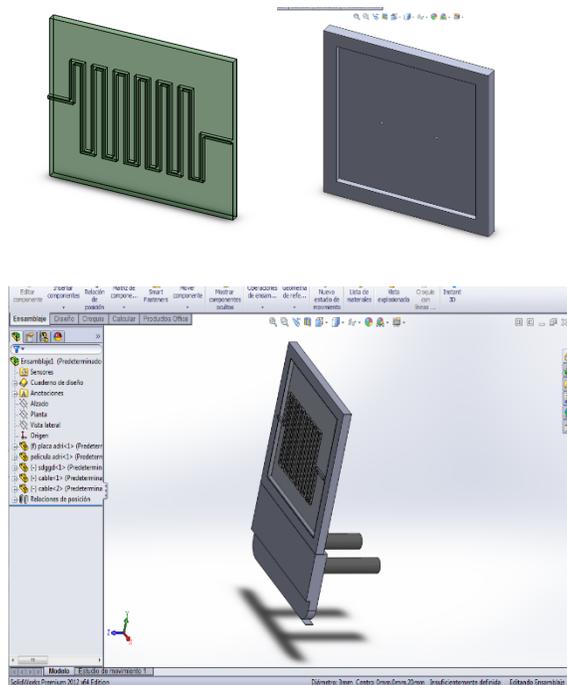


Figura 7. Propuesta para el montaje del dispositivo

*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, en la Figura 7 observa la simulación de la película sensora sobre el sustrato de ITO, y la carcasa del sensor así el montaje del dispositivo final.

## RESULTADOS

### *Depósito de películas delgadas*

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 1 se pueden observar los parámetros y características de 7 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 bomba 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 8a) tiene un color oscuro y a simple vista presenta una apariencia más transparente que el material de la película de 200 W (Figura 8b), 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 8c) 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 8d, 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 8e 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 8e se presentan la película obtenida.

El séptimo y último depósito reportado en la Tabla 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 (Figura 8f).

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

### *Caracterización estructural de las películas de prueba*

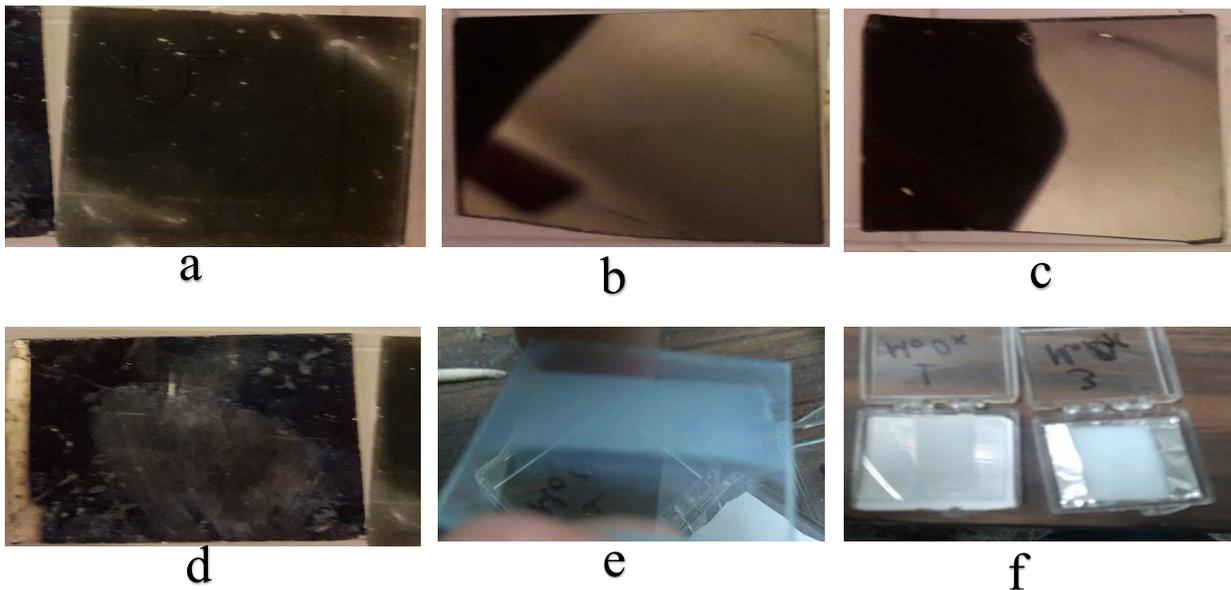
Para la caracterización de las películas delgadas como se mencionó anteriormente se implementó la técnica de difracción de rayos X, teniendo como resultados los diagramas presentados en la Figura 9 realizado con la técnica de Bragg-Brentano y Figura 10 realizado con la técnica de haz rasante, donde se aprecian los picos de intensidad de los elementos que conforman las películas delgadas. De los resultados obtenidos en los análisis de las primeras muestras realizadas se concluyó que algunos de los depósitos realizados arrojaron una estructura amorfa, esto pudiera ser debido a que de alguna forma la atmosfera de vacío se vio contaminada al momento del depósito. Y en otros se puede

apreciar 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 resultaron ser óxidos de Cu y que se pudieran haber

desprendido del magnetrón de cobre que se encuentra dentro de la bóveda, los cuales se fueron eliminando conforme se realizaban más depósitos.

**Tabla 1.** Parámetros 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



**Figura 8.** Resultado de los depósitos realizados:

- 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 diferente.

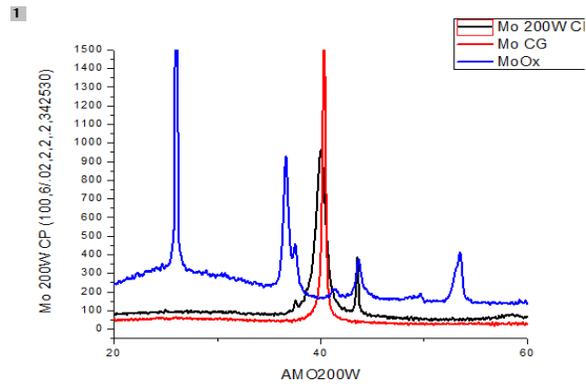


Figura 9. Difractograma con la técnica de Bragg-Brentano

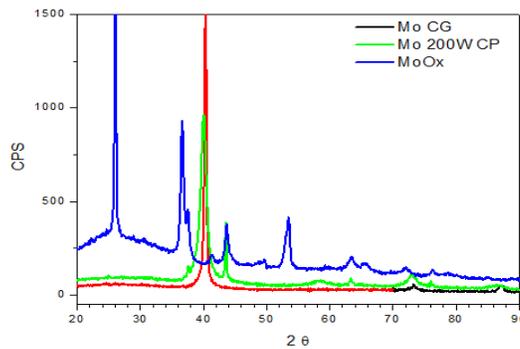


Figura 10. Difractograma con la técnica de haz rasante.

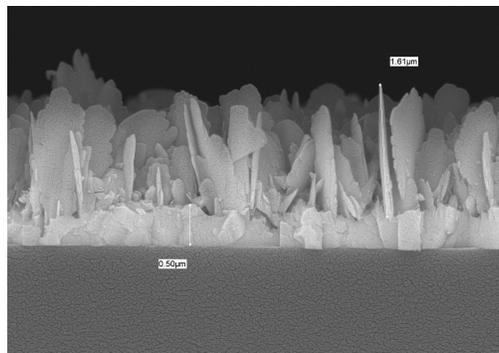


Figura 11. Microscopía de perfil de la película de  $\text{MoO}_x$

En la Figura 11 se presenta la microscopía que se realizó a la película correspondiente a la muestra 7 de la Tabla 1. 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  $0.50 \mu\text{m}$ .

Se hizo un análisis cualitativo del perfil de la película delgada de MoO<sub>x</sub> (Figura 11), en la Figura 12 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 12b), 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 12c) que es uno de los componentes principales del vidrio, se puede

observar el límite del sustrato y al comparar con el molibdeno (Figura 12d), 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.

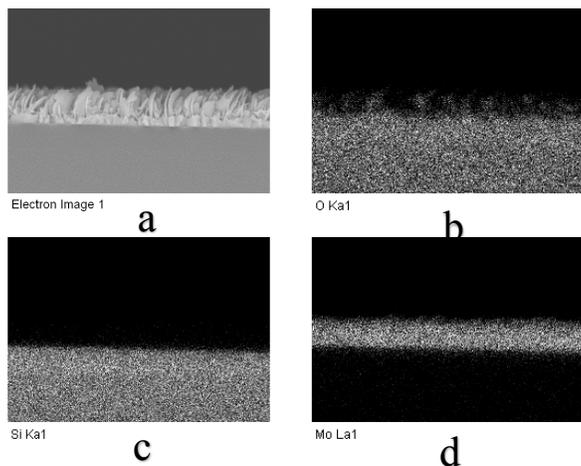


Figura 12. Imágenes EDS vista de perfil del MoO<sub>x</sub>, análisis cualitativo.

**Patrón de rayado del sensor**

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 13, en la cual se aprecia el rayado del patrón sobre la película de ITO con

un numero de 7 vueltas, posteriormente se realizaron los rayados de más sustratos con diferentes números de vueltas. Una vez realizado el rayado del ITO el cual servirá como electrodo para el sensor, se procede a realizar el depósito de la película sensora de óxido de molibdeno.

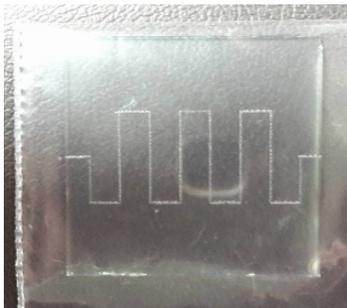
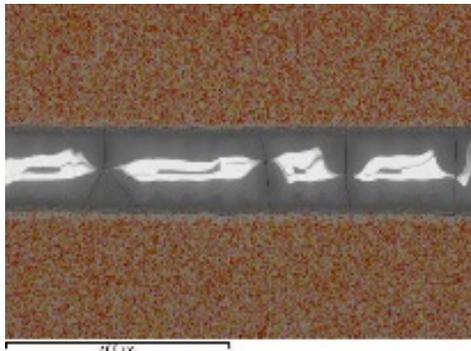


Figura 13. Sustrato de Vidrio con Película delgada de ITO con el corte por láser.

Una vez realizado el corte por láser del patrón de rayado sobre la película delgada de ITO se realizaron pruebas de microscopía electrónica y espectroscopia de energía dispersiva, 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

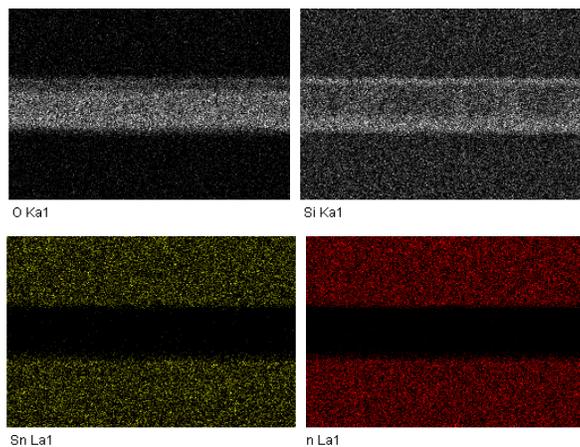
obtenidas de la microscopía se presentan en la Figura 14, en la cual se observa el corte sobre la película de ITO, se puede observar que la potencia del láser al realizar el corte ocasiono la formación de grietas sobre el sustrato de vidrio, sin embargo no es un factor que afecte en el proyecto, en la imagen se puede observar que el corte removió la película de ITO por lo que efectivamente el material fue aislado.



**Figura 14.** Microscopía Electrónica de barrido del corte realizado, sobre la película de ITO

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 15 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 elemento 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 quedo expuesta al remover la película de ITO



**Figura 15.** Imágenes EDS del rayado, análisis cualitativo

**Calculo de resistencias teóricas**

La resistencia eléctrica de un conductor depende de la naturaleza del material, de su

longitud y de su sección, además de la temperatura. Para calcular el valor de la resistencia que ofrece un material específico, con largo y grosor definidos, se aplica la fórmula

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

Dónde: R es la resistencia, L la longitud en cm, S el área del conductor,  $\rho$  (rho) es una constante (conocida y que depende del material) llamada resistividad. 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:  $r=75 \mu m$ . Se obtiene un área de  $S=8.8 \times 10^{-5} Cm^2$ . 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.

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

Resistencia teórica para diferentes patrones de rayado			
Resistividad eléctrica del Mo = $5.49 \times 10^{-6}$ ( $\Omega \times Cm$ )			
No. Vueltas	Longitud d (Cm)	Área ( $Cm^2$ )	Resistencia ( $\Omega$ )
7	2.79	$8.8 \times 10^{-5}$	0.64
15	19.04	$8.8 \times 10^{-5}$	1.19
20	24.54	$8.8 \times 10^{-5}$	1.53
26	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  $MoO_3$ ) sobre la película de ITO, el cual nos sirve como electrodo.

## CONCLUSIONES

Este trabajo presenta los resultados preliminares del 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  $MoO_3$  la cual fue crecida manteniendo una temperatura de  $300 \text{ }^\circ C$ , 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  $MoO_3$  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  $MoO_3$  y actuará como electrodo en el sensor. Se presentan también los procedimientos y

técnicas propuestas para continuar con el desarrollo del sensor de gas.

### **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo ha sido apoyado por 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. Los autores reconocen con gratitud al Dr. Ricardo Miss-Fernández por su apoyo en la realización de las difracciones por rayos X, D. Huerta por el apoyo técnico, y L. Pinelo por su asistencia de secretaría.

### **REFERENCIAS**

Canché, S. A. (2015). "PROPIEDADES ÓPTICAS, ELÉCTRICAS, MORFOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES DE LA BICAPA Mo/ITO". Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería-UADY, Yuactán, México.

Dräger. (2008). Introducción a los Sistemas de Detección de Gases. Recuperado el 8 de Septiembre de 2016, de [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).

ICMA, CSIC. (s.f.). Difracción con Rayos X. Recuperado el 12 de septiembre de 2016, de <http://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfdifraccionrayos.pdf>.

Martínez, F. J. (2016). "Aleaciones de cobre-telurio preparadas por métodos electroquímicos para contactos óhmicos en celdas solares de segunda generación". Tesis maestría, Instituto Politécnico Nacional, Tamaulipas, México.

P., M. (2015). "Metodología para la Interconexión Monolítica de Celdas Solares de Película Delgada Basadas en Cds/CdTe". Tesis licenciatura, Instituto Tecnológico de Mérida. Yucatán, México

R. Yordanov, S. B. (2014). Characterization of thin MoO<sub>3</sub> films formed by RF and DC-magnetron reactive sputtering for gas sensor applications. 18th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies. Bulgaria.

Thornley, T. A. (1960). Wide-Band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments*(27), 246, 248.

---

Este documento debe citarse como: Ruiz Tabasco, A., Rejón Moo, V., Sandoval Gio, J., Hernández Benítez, J., Sandoval Curmina, V. (2017). **Diseño y Construcción de un Sensor de Gas con Películas Delgadas de Óxidos Metálicos**. Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY, 21-3, pp. 13-26, ISSN 2448-8364.