



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD ZACATENCO**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
ELÉCTRICA**

**SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO**

**“Estudio de sensores y su circuito de lectura,  
usando capas de In-Ga-ZnO (IGZO) y Hf-In-ZnO  
(HIZO)”**

**TESIS**

Que presenta:

**JOSÉ ENRIQUE PRIETO DÍAZ**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS.**

EN LA ESPECIALIDAD DE

**INGENIERÍA ELÉCTRICA**

Directores de tesis:

**DRA. MAGALI ESTRADA DEL CUETO**

**DR. ANTONIO CERDEIRA ALTUZARRA**



---

## **DEDICATORIA.**

Dedico con todo mi corazón este trabajo a mi madre, pues sin ella no habría podido lograrlo. Tú bendición a diario a lo largo de mi vida me protege y me lleva por el camino del bien. Por eso te doy mi trabajo como ofrenda por tu paciencia y amor, te amo mamá.

De igual forma me gustaría dedicar este trabajo a todas las personas de mi familia que tuvieron que partir durante la pandemia, siempre los llevaré en mi corazón.



---

## AGRADECIMIENTOS.

Agradezco al CINVESTAV-IPN, CONACYT y a la SEES por darme la oportunidad de continuar con mi desarrollo profesional y por el apoyo brindado durante mi estancia.

Agradezco a mis queridos abuelos Leobardo y Malena que a pesar de ya no estar aquí conmigo, en lo espiritual fueron esa inspiración para seguir adelante.

A mis padres y mi hermano por todo su apoyo. Gracias por siempre estar para mí, en los buenos y malos momentos, fueron el pilar fundamental en toda mi formación, los quiero mucho.

A mi novia Alejandra por todo su amor, comprensión y alentarme día con día a ser una mejor versión de mí.

A mis amigos Iván, Juan, Luis, Rodrigo y Daniel por siempre levantarme el ánimo en los momentos difíciles.

A la Dra. Magali Estrada del Cueto y al Dr. Antonio Cerdeira, por confiar en mí para la realización de este trabajo, por toda la paciencia, cariño, apoyo y consejos que me dieron a lo largo de mi Maestría.

A todos mis compañeros de trabajo en especial a Luis que sin su apoyo el desarrollo de esta tesis no habría sido posible.

De igual forma agradecer a los Doctores Isaí, Ángel y Alfredo por todo su apoyo en lo profesional y personal.

Agradezco a mis sinodales por tomarse la disponibilidad de tiempo para poder revisar mi trabajo.

A mis compañeros de generación Iván, Fernanda, Luis, Javier y David por todos los buenos momentos y asesorías,

A todo el personal de la SEES que me brindaron su apoyo en el desarrollo de esta tesis en especial Dany, Edmundo, Martín, Mony, Yesenia, Yina y Normita.



---

## RESUMEN.

El presente trabajo de tesis está enfocado al estudio y fabricación de sensores basados en óxidos metálicos semiconductores, utilizando capas de óxido de hafnio-indio-zinc (HIZO) y óxido de indio-galio-zinc como capa activa, además de molibdeno (Mo) como contacto metálico. Tanto la capa activa, como los contactos fueron depositados por medio de pulverización catódica (RF) a temperatura ambiente y la técnica de litografía para generar diferentes geometrías en la estructura. Los dispositivos se caracterizaron para ser utilizados como sensores de compuestos orgánicos volátiles. De igual por medio de simulación en Smartspice se propusieron tres circuitos de lectura para ser utilizados para este tipo de sensores, basados en transistores de película delgada de semiconductores de óxidos metálicos amorfos (AOSTFT). Uno de los circuitos está basado en TFTs de In-Ga-ZnO (IGZO) con un voltaje de operación de 5 V, y los otros dos usan TFTs de Hf-In-ZnO (HIZO) con un voltaje de operación de 3 V. Estos circuitos de lectura basados en TFTs de IGZO e HIZO tienen como ventaja la compatibilidad de proceso de fabricación con el sensor de COV, además de la posibilidad de aplicaciones portátiles debido a la reducida tensión de funcionamiento de sólo 5V o 3V. Se analizan aspectos de interés tanto en la caracterización de los sensores como de los circuitos.



---

## ABSTRACT.

The present work is focused on the study and fabrication of possible sensors based on semiconductor metal oxides, using hafnium-indium-zinc oxide (HIZO) and indium-gallium-zinc oxide as active layer. The objective is using them as sensors of volatile organic compounds. For the fabrication of the sensors, two types of structures were implemented, based on molybdenum contacts. Both the active layer and the contacts were deposited by sputtering (RF) at room temperature and the lithography technique was used to generate the contact patterns.

Three simple readout circuits, using amorphous oxide semiconductor thin film transistors (AOSTFTs), were made for use with this type of sensors. The circuits are based on IGZO TFTs with an operating voltage of 5 V, and with HIZO TFTs with an operating voltage of 3 V. Aspects of interest of the circuits are analyzed and their validation is performed by simulation in Smartspice. The readout circuits, with IGZO and HIZO TFTs, have the advantage of the compatibility of the sensor and circuit manufacturing process. In the case of the HIZO circuit, another advantage is the possibility of portable applications, due to the reduced operating voltage of only 3 V.



## CONTENIDO

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT.....	v
OBJETIVOS.....	viii
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Compuestos orgánicos volátiles (COV) .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Efectos en la salud .....	2
1.1.2 Plan de gestión de disolventes .....	3
1.1.3 Métodos para combatir los compuestos orgánicos volátiles .....	4
<b>1.2 Sensores de gases .....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Sensores de conductividad térmica .....	5
1.2.2 Sensores electroquímicos .....	6
1.2.3 Sensores catalíticos .....	7
1.2.4 Sensores de conductividad .....	8
1.2.5 Modelo de adsorción y desorción .....	9
<b>1.3 Sensores de gas basados en óxidos metálicos .....</b>	<b>13</b>
1.3.1 Óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).....	13
1.3.2 Óxido de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) .....	14
1.3.3 Óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ).....	14
1.3.4 Óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) .....	15
1.3.5 Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	15
1.4 Resumen .....	17
1.5 Conclusiones .....	17
<b>CAPÍTULO 2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO Y FABRICACIÓN DE SENSORES DE ÓXIDOS DE INDIO-GALIO-ZINC (IGZO) Y HAFNIO-INDIO-ZINC (HIZO).....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 ÓXIDOS METÁLICOS COMPUESTOS.....</b>	<b>18</b>
2.1.1 Óxido de Indio-Galio-Zinc (IGZO).....	18
2.1.2 Óxido de zinc-indio-hafnio (HIZO) .....	19
<b>2.2 Caracterización de los materiales y principio de funcionamiento de los sensores (IGZO) e (HIZO), por activación bajo UVA-I. ....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 Fabricación y caracterización de sensores de IGZO (óxido indio-galio-zinc). .</b>	<b>23</b>



---

2.3.1 Caracterización de sensores de IGZO .....	24
2.3.2 Respuesta del sensor de IGZO .....	25
2.4 Proceso de fabricación de sensores de HIZO .....	26
2.4.1 Depósito de materiales .....	27
2.4.2 Fotolitografía.....	28
2.5 Caracterización del sensor con película de HIZO como capa activa .....	30
2.5.1 Caracterización de sensor de HIZO con diferente estructura de contactos .....	31
2.5.2 Caracterización de sensor de HIZO modificando mol% de HIZO .....	34
2.5.3 Sensor de HIZO de dos contactos con mascarilla experimental.....	34
2.6 Resumen .....	36
2.7 Conclusiones .....	36
<b>CAPITULO 3. DISEÑO DE CIRCUITOS DE LECTURA PARA LOS SENSORES DE IGZO E HIZO .....</b>	<b>37</b>
3.1 Diseño de circuito de lectura.....	38
3.2 Simulación de circuitos de lectura para el sensor de IGZO.....	42
3.3 Simulación de circuito de lectura para el sensor de HIZO .....	45
3.4 Pruebas del circuito de lectura .....	46
3.5 Resumen .....	48
3.6 Conclusiones .....	49
BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 1 .....	50
BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 2 .....	56
BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 3 .....	58
CONCLUSIONES GENERALES.....	59
TRABAJO FUTURO .....	61



## **OBJETIVOS.**

En el presente trabajo de Tesis se planteó el siguiente objetivo general: Estudio, fabricación y caracterización de sensores de gas basados en Hf-In-ZnO (HIZO), e In-Ga-ZnO (IGZO) y de circuitos de lectura para los mismos, usando TFTs de IGZO y de HIZO.

Para el cumplimiento de dicho objetivo, se realizaron los siguientes objetivos particulares:

1. Revisión bibliográfica sobre aplicaciones de óxidos metálicos amorfos en sensores, en especial usando IGZO e HIZO.
2. Determinar el tipo y estructura del sensor a investigar.
3. Familiarización con procesos tecnológicos que se utilizan en la fabricación tanto del sensor como de su circuito de lectura de AOSTFTs, en especial el que se utiliza en la SEES para la obtención de capas y TFTs de HIZO.
4. Fabricación y caracterización del sensor.
5. Diseño de circuitos de lectura y su caracterización.
6. Análisis de los resultados obtenidos.





## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.**

Durante las últimas dos décadas el desarrollado de dispositivos de detección de gases se ha convertido en un tema de interés para aplicaciones de monitoreo de gases tóxicos emitidos al medio ambiente, ya que en muchas industrias estos son cada vez más usados como materia prima. Es por esto que actualmente se está proponiendo el uso de nuevos materiales, buscando obtener una buena detección y cuantificación de distintos tipos de gases como; ozono ( $O_3$ ), amoníaco ( $NH_3$ ), óxido de nitrógeno ( $NO$ ), dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y algunos otros compuestos orgánicos [1.1].

Se busca que estos dispositivos por lo general sean de pequeñas dimensiones, tengan una buena selectividad y cumplan con la detección continua de la concentración de determinados gases, sin embargo, por problemas de imprecisión en las detecciones aún no se ha logrado una buena viabilidad comercial.

Algunos de los sensores más atractivos para este tipo de tareas son los basados en óxidos metálicos, ya que suelen ser estables químicamente y presentan diferentes reacciones físicas al momento de ser expuestos a ciertos tipos de gases. El desarrollo de estos sensores en forma de película delgada permite obtener dispositivos de pequeñas dimensiones y bajo consumo de energía, teniendo una amplia variedad de métodos de depósito, haciéndolos perfectos tanto para su desarrollo industrial o como en áreas de investigación. Una de las principales tareas de este tipo de sensores es monitorear la presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV) [1.1].

### **1.1 Compuestos orgánicos volátiles (COV)**

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son sustancias de origen orgánico, es decir que contienen carbono y se presentan en forma de gas, por lo general suelen ser volátiles a temperatura ambiente, además de que son sustancias contaminantes muy utilizadas en numerosos procesos de fabricación de materiales, y generalmente producidos por; combustión, procesamiento de pinturas, adhesivos,



productos petrolíferos, productos farmacéuticos y refrigerantes. Incluyendo las emisiones del parque vehicular e industriales, entre otras. Su volatilidad les da la capacidad de propagarse lejos de su lugar de emisión, provocando impactos directos e indirectos sobre el medio ambiente.

Algunos de los COV más importantes son: hidrocarburos, alcoholes, ácidos orgánicos, disolventes, combustibles líquidos, sustancias sintéticas y compuestos orgánicos que se forman por procesos biológicos. Cada categoría tiene propiedades químicas diferentes, lo que da lugar a diversos problemas en la salud y el medio ambiente [1.2].

En el medio ambiente se pueden contar con las siguientes emisiones de estos COV:

- Emisiones puntuales: Estos suelen tener un punto en concreto para ser emitidos a la atmosfera, ya sea en una fábrica, chimeneas, etc. Al estar en ubicaciones concretas es fácil realizar su localización, por lo tanto, son controlables y medibles.
- Emisiones difusas: Estas son emisiones no localizadas, por esto son difíciles de controlar, por ejemplo, los vapores o emanaciones de gas provocadas por fugas, derrames, etc., además de que suelen ser las más peligrosas ya que antes de entrar en contacto con la atmosfera se suelen propagar dentro de instalaciones cerradas.

### **1.1.1 Efectos en la salud**

Los efectos de estos compuestos pueden variar dependiendo del tipo de compuesto y el tiempo de exposición a los mismos. Estos se producen principalmente por la inhalación del gas y son los siguientes:

- Las exposiciones a largo plazo: puede ocasionar problemas en el hígado, riñones y el sistema nervioso central.
- La exposición a corto plazo: genera irritaciones en los ojos y vías respiratorias, dolor de cabeza, mareo, náuseas, problemas visuales, fatiga, pérdida de coordinación, alérgicas y trastornos de la memoria.
- Algunos COV son muy tóxicos, como el benceno, el óxido de estireno, el percloroetileno o el tricloroetileno, que suelen ser cancerígenos [1.2].



Tabla I- Clasificación COV con respecto a su peligrosidad [1.3].

<b>Compuestos extremadamente peligrosos</b>	Son los más dañinos para la salud: benceno, cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano
<b>Compuestos Clase A</b>	Estos pueden causar grandes daños al medio ambiente: tricloroetileno, anilina, acetaldehído, entre otros.
<b>Compuestos Clase B</b>	Estos suelen tener un impacto menor al medio ambiente. Se pueden encontrar en este grupo sustancias como etanol y acetona.

### 1.1.2 Plan de gestión de disolventes

En la actualidad es difícil hablar de las concentraciones máximas permitidas de COV ya que dependen mucho de la zona geográfica, sin embargo, en este trabajo se presentan algunas de las normativas más importantes:

Según el RD 117/2003 (Real Decreto) [1.3] sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades; la implementación de disolventes en ciertas actividades da lugar a emisiones de compuestos orgánicos a la atmósfera que pueden ser nocivas para la salud y producir importantes daños a los recursos naturales. El consejo de ministros de la unión Europea aprobó (el 11 de marzo de 1999) la Directiva 1999/13/CE, que tiene por objeto prevenir y reducir los efectos nocivos para las personas y el medio ambiente.

Esta directiva menciona el no superar los distintos valores límite de emisión de todo compuesto orgánico que tenga a 20°C una presión de vapor de al menos 0.01 kPa, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. Esta directiva está refiriéndose siempre a la sustancia y sus compuestos, tanto como a los productos que los contengan.

A su vez existen otras organizaciones y departamentos de salud alrededor del mundo en el Límite de Exposición Permisible a la Acetona, para el Límite de Exposición a Corto Plazo (PEL-STEL), relacionado con las actividades humanas,



donde se menciona que 750 ppm es la concentración de acetona máxima para estar en contacto con el ser humano [1.4].

Los compuestos orgánicos volátiles presentan una presión de vapor (a una temperatura de 20°C) que es superior a 1 kPa, por ejemplo, en el caso de acetona (24.6 kPa), etanol (5.8 kPa) y alcohol isopropílico (4.2 kPa).

### **1.1.3 Métodos para combatir los compuestos orgánicos volátiles**

En la actualidad, gracias al desarrollo tecnológico es posible que después de la detección de los COVs por medio de sensores se pueda disminuir y eliminar las emisiones a través de tratamientos de aire para cumplir con las normativas anteriormente mencionadas. A continuación, se presentan algunas tecnologías para reducir estos compuestos:

- Filtros con catalizadores:

Estos se encargan de eliminar y degradar los gases causantes de emisiones de COV y son actualmente ocupados a nivel industrial. Consiste en un grupo de filtros diseñados para eliminar los gases de las emisiones COV, degradándolos para neutralizar su peligro por completo.

En algunos casos, debido a la reciente pandemia de COVID-19, gases como el ozono han sido implementados en espacios cerrados como higienizante. Sin embargo, el ozono, aparte de ser muy perjudicial para la salud, también lo es para el ecosistema, ya que produce graves efectos de contaminación de las aguas, acidificación y daños vegetales derivados de la exposición al O<sub>3</sub>. Por este motivo, es una de las emisiones COV más reguladas en Europa. No obstante, gracias a los filtros catalíticos para eliminar ozono esto puede ser controlado.

- Filtros para la purificación de aire:

El acetaldehído es uno de los contaminantes atmosféricos más importantes que se encuentra de forma natural en alimentos como el café, el pan y la fruta madura. Se trata de una sustancia tóxica, irritante y cancerígena, cuyas emisiones pueden causar problemas de olor, especialmente en las cocinas comerciales y en las industrias de procesamiento de alimentos. Sin embargo, gracias a filtros especiales



para la purificación del aire se consiguen eliminar las moléculas volátiles causantes del mal olor y la contaminación [1.5].

## 1.2 Sensores de gases

Un sensor, como dispositivo final, se encuentra compuesto por un elemento capaz de detectar las variaciones ambientales como temperatura, presión, contenido químico del ambiente, etc. Un elemento transductor que se conoce generalmente como la electrónica de lectura, el cual a partir de un cambio en el entorno donde se encuentra, proporciona una señal de salida, y finalmente un elemento de respuesta o actuador, que da la señal de emergencia o activa algún circuito electrónico que se requiera-

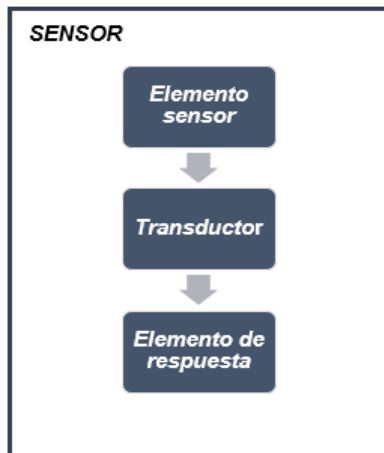


Figura 1.2.1- Partes de un sensor.

En la actualidad se tiene una gran variedad de tipos de sensores para la detección de gases, y estos se clasifican según la tecnología de fabricación o su principio de funcionamiento. A continuación, analizaremos algunos de ellos:

### 1.2.1 Sensores de conductividad térmica

Los sensores de gas de conductividad térmica funcionan comparando la conductividad térmica de la muestra con la de un gas de referencia. Este principio de detección, sin reacción química, puede usarse a presión y condiciones atmosféricas con o sin oxígeno.



Este sensor consta de dos elementos, ambos compuestos por una bobina de alambre. El elemento activo o detector está expuesto a la atmósfera, mientras que el otro elemento (referencia) está sellado en una atmósfera de gas, como nitrógeno o aire. Por lo general los sensores se calientan a una temperatura operativa de aproximadamente 250 ° C.

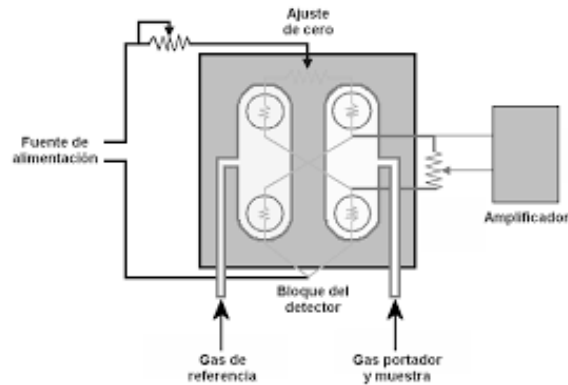


Figura 1.2.2- Sensor de conductividad térmica.

### 1.2.2 Sensores electroquímicos

Este tipo de dispositivos son principalmente ocupados en la detección de oxígeno (O<sub>2</sub>) y algunos gases tóxicos como monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>X</sub>). Se encuentran generalmente compuestos por tres electrodos (De trabajo, referencia y contraelectrodo), los cuales se encuentran divididos por un liquido eléctricamente conductivo llamado electrolito y esto se encuentra en contacto con un circuito eléctrico externo.

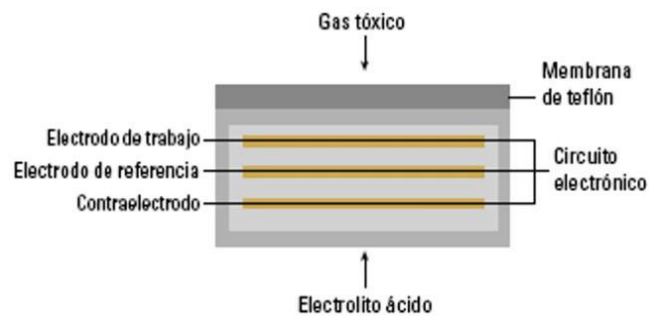


Figura 1.2.3- Sensores Electroquímicos.



Su principio de operación consiste en que el gas a detectar atraviesa la membrana de teflón hasta llegar al electrodo de trabajo, donde se produce una reacción de reducción-oxidación, generando un flujo de electrones desde este electrodo hasta el contraelectrodo. El flujo puede variar dependiendo de la concentración del gas.

### 1.2.3 Sensores catalíticos

Estos sensores basan su funcionamiento en la implementación de un material catalizador, el cual sirve para mejorar la selectividad y sensibilidad. Por lo general están formados con dos bobinas de platino encapsuladas por un material cerámico de alúmina, uno de sus encapsulados es cubierto con un catalizador, usualmente de paladio, el cual acelera la oxidación del elemento y el otro encapsulado es inerte. Su principio de operación consiste en la oxidación del gas en la superficie del elemento catalítico por medio de calor generado a partir de una corriente eléctrica, que circula por una bobina. La corriente pasa por la bobina hasta alcanzar una temperatura entre los 450°C y los 550°C permitiendo la oxidación del gas. Cuando el gas se ha oxidado provoca un incremento superior de temperatura en la bobina cubierta con el catalizador, ocasionando una variación de la resistencia eléctrica, ya que el incremento de la temperatura en el elemento detector provoca un aumento en su resistencia, mientras que en el elemento de referencia su resistencia eléctrica permanecerá sin cambios.

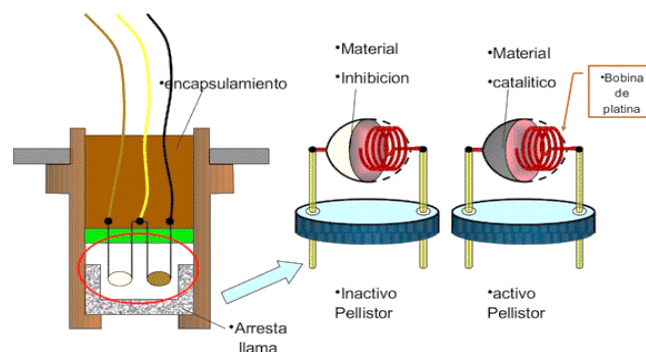


Figura 1.2.4- Sensores Catalíticos.



### 1.2.4 Sensores de conductividad

Los sensores de conductividad son sensores a base de semiconductores, por lo general basados en óxidos metálicos, en los cuales la conductividad eléctrica depende de la presencia o ausencia de un gas, que se desea sensar, en la superficie del material activo. La respuesta del semiconductor se modifica según sea la concentración del gas en el ambiente gaseoso al que está expuesta la superficie [1.6].

La medición del sensor se realiza aplicando un voltaje constante entre los electrodos y se monitorea la variación de corriente.

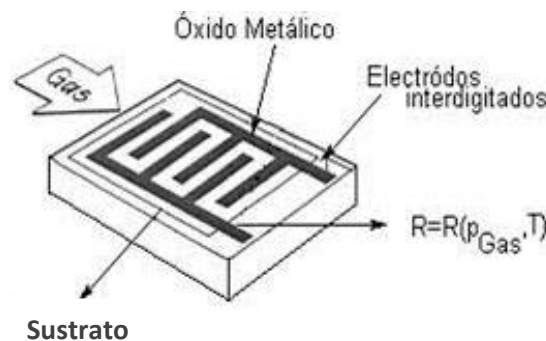


Figura 1.2.5- Sensor de conductividad.

Por lo general este tipo de sensores suele operar a alta temperatura, entre 200°C a 500 °C, para generar una reacción entre el oxígeno y el gas adsorbido en la superficie. La conductividad eléctrica depende de los gases a los que el sensor sea expuesto y la temperatura a la que se encuentra el sensor y que provoca la ionización del gas. Por ello, los sensores suelen utilizar un elemento externo para calentar estas capas. Algunos de los sensores de gases basados en óxidos metálicos necesitan depositar un dopante para acelerar la reacción entre la superficie y el gas e incrementar la sensibilidad [1.7].

Una gran ventaja de este tipo de sensores es que las películas que los componen pueden ser depositadas por técnicas como: deposición física de vapor (PVD), deposición química de vapor (CVD), técnicas Sol-Gel, aunque la técnica de pulverización catódica (sputtering) de RF sigue siendo una de las más usadas actualmente, debido a que genera una mejor cobertura y adherencia al sustrato. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la operación a altas temperaturas de





los sensores se convierte en una de sus principales desventajas, lo que genera una limitación en su uso.

Además, se ha observado que la presencia de luz ultravioleta UVA-1 en el rango de los 340 a 400 nm de longitud de onda, también puede provocar la ionización del gas adsorbido en la superficie del material activo del sensor, dando lugar a un mecanismo para la detección de gases por activación UVA-I de los semiconductores de óxido metálico, muy similar al de los activados térmicamente. En este caso, la luz UVA-I genera electrones dentro de la capa del semiconductor, que modifican su conductividad y el potencial superficial de la capa, que alcanza la energía suficiente para provocar la adsorción de oxígeno en la superficie, formando " $O_2 - h\nu$ " [1.7-1.9], El oxígeno inducido por la luz UVA-I " $O_2 - h\nu$ " se encuentra débilmente unido a la superficie y puede ser liberado al entrar en contacto con el gas que se desee detectar y que también se adsorba en la superficial el material [1.10].

Al apagar la luz UVA-I el material tiende a regresar a su estado inicial. El tiempo de recuperación a este estado, depende del tiempo de desorción de los materiales de la superficie.

En conclusión, la luz UVA-I forma pares electrón-hueco, de los cuales el hueco es capturado por el oxígeno, convirtiendo el oxígeno en físicamente adsorbido. Esto significa que la molécula de oxígeno adsorbido en la superficie mantiene su identidad, ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, lo que provoca que las moléculas del gas se mantienen unidas débilmente a la superficie material. El oxígeno pierde su carga, por lo que se adsorbe físicamente. Las moléculas físicamente adsorbidas logran el equilibrio con el gas y la atmósfera, debido a la pequeña energía de enlace, la mayoría permanecerá desorbida. El electrón del par electrón-hueco permanece en la banda de conducción por lo que incrementa la conductividad del sensor [1.11,1.12].

### **1.2.5 Modelo de adsorción y desorción**

El modelo de adsorción y desorción puede explicar de una mejor forma el comportamiento de este tipo de sensores. Este generalmente se encuentra dividido en dos tipos [1.11].



**A) Capas porosas:** En este caso la interacción con el gas se presenta en el volumen de la capa (absorción), ya que al ser esta accesible a los gases presenta una capa activa mucho mayor, estas capas suelen ser obtenidas principalmente por técnicas de depósito de películas gruesas. En este caso el gas penetra en la capa sensible hasta el sustrato.

La interacción que se presenta en el volumen del óxido metálico y el gas en cuestión puede ser descrito con un modelo que explica la posibilidad de que un gas sea capaz de remover átomos de oxígeno del óxido, lo que provoca vacancias de oxígeno, las cuales actúan como portadores de carga [1.12]. El oxígeno existente en el ambiente suele reoxidar al óxido metálico, eliminando las vacancias, provocando un constante intercambio entre el oxígeno y el gas contaminante. Estos materiales suelen necesitar una temperatura de trabajo mucho mayor para extraer el oxígeno del volumen en comparación con los dominados por la interacción en la superficie.

**B) Capas compactas:** La interacción con el gas se da únicamente en la superficie geométrica (adsorción), estas capas son principalmente obtenidas por técnicas de depósito de películas delgadas. En este caso el gas no puede penetrar en la capa sensible y la interacción del gas solo tiene lugar en la superficie.

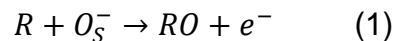
Uno de los modelos más aceptados para explicar este comportamiento es el del cambio de resistividad del material, ya que se basa la adsorción de oxígeno en la superficie del material. La molécula de oxígeno se separa de la superficie en forma de  $O^-$  u  $O^{2-}$  extrayendo electrones del semiconductor, estos provocan un incremento de la resistividad en el caso de que el semiconductor sea de tipo n. Al estar en presencia de gases como el hidrógeno este reacciona con el oxígeno adsorbido en la superficie formando agua y el electrón es regresado al semiconductor (como resultado hay una interacción entre oxígeno e hidrógeno), donde el primero extrae electrones y el segundo los inyecta.

El caso de la conductividad en la superficie de la capa de óxido metálico semiconductor (OMS) policristalino sensible a un gas, se encuentra dominado por una barrera de potencial del tipo Schottky, la cual se forma en la frontera de granos que componen la capa (Los materiales policristalinos se componen de un conjunto



de muchos cristales, llamados granos, los cuales suelen ser de diferente tamaño y orientación). Debido a la presencia de gases oxidantes o reductores que son adsorbidos de igual forma en la superficie, provocando una modificación en la altura de la barrera de potencial, lo que da lugar a un cambio en la conductividad [1.12].

El gas reductor (R) suele reaccionar con el oxígeno adsorbido dando paso a la liberación de electrones atrapados. La ecuación (1) que puede describir este comportamiento es:



De aquí se puede concluir que cuando los electrones libres se incrementan en el óxido metálico generan una reducción en la resistividad del material, afectando la barrera Schottky, se le denomina de esta forma debido a que los electrones no pueden fluir a través de la barrera cuando se encuentran en presencia de oxígeno en la superficie del sensor. En conclusión, con la exposición al gas reductor habrá una barrera en la superficie muy pequeña, lo que dará paso a la conducción eléctrica [1.12-1.16].

Como se mostró anteriormente la activación por temperatura del sensor es un factor muy importante a tomar en cuenta, ya que este tipo de materiales requieren de un estímulo externo, ya sea de una corriente eléctrica, temperatura o luz, esto con el fin poder hacer llegar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, en el caso de los semiconductores tienen un ancho de banda muy pequeño, lo que podría dar paso a la conducción con alguno de estos estímulos, sin embargo, este será en relación al ancho de banda, si el ancho de banda es muy grande se requerirá mayor energía de excitación para pasar al electrón de la banda de valencia a la de conducción. A diferentes temperaturas, los sensores de este tipo presentan cambios en sus características, tanto resistivas como de sensibilidad, lo que es un punto importante a tener en cuenta a la hora de trabajar con estos sensores.

La temperatura afecta las reacciones superficiales que se generan en el material, esto se debe a que pueden llegar a ocurrir diferentes reacciones con los



mismos materiales dependiendo de la temperatura a la que se encuentran. La adsorción depende directamente de la temperatura. Si se encuentran operando en los rangos de 200°C a 500°C la interacción de la superficie del semiconductor con oxígeno atmosférico da lugar a una adsorción en forma de iones en el semiconductor.

Otros parámetros, como la sensibilidad y selectividad del sensor también suelen ser relevantes. En el caso de la sensibilidad, nos indica como es el cambio de la resistividad del semiconductor cuando este se encuentra en presencia de un gas y la selectividad sirve para saber que tan bueno es el sensor para discriminar a otros tipos de gases no deseados y solo responder al gas que se desea medir.

Existen factores como la estabilidad, la cual podemos considerarla como la capacidad que tiene el sensor que tiene para mantener sus características ante cambios externos a través del tiempo. Este concepto se refiere a forma en que reacciona el sensor a largos periodos de uso o ante condiciones distintas de temperatura, presión, flujo, etcétera.

El tiempo de funcionamiento es el tiempo en que un sensor puede operar de forma correcta sin mostrar alguna degradación en sus propiedades, se conoce como el tiempo de vida. Además, se debe de tener en cuenta el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación, en que en todos los dispositivos electrónicos es diferente, el primero es el tiempo que tarda en detectar de forma correcta la cantidad de gas, es decir, el tiempo que tarda de pasar del valor inicial a cierto valor determinado en presencia del gas. Mientras, el tiempo de recuperación es el tiempo que tarda el sensor para regresar a sus parámetros de inicio una vez se interrumpe el gas a analizar.

En cuanto a mecanismos de detección cabe destacar que en algunos óxidos metálicos cristalinos o policristalinos, la adsorción no solo se ve afectada por la iluminación UVA-I, sino también está relacionada con el tamaño de grano y la movilidad de portadores de carga (Cuanto menor sea el tamaño del grano se generará un mayor número de iones de oxígeno generados por la luz UVA-I debido a la mayor relación superficie-volumen). Sin embargo, se presentan fenómenos como la formación de barreras Schottky en los límites entre granos, interrumpiendo



el transporte eficiente de la carga en la capa de detección. En materiales amorfos no se presentan límites de grano, lo que es beneficioso para conseguir una conductividad y una sensibilidad elevadas y solo depender de la iluminación por UVA-I. Esto se ha observado en compuestos de InO-GaO-ZnO (IGZO) e HfO-InO-ZnO (HIZO), esta naturaleza amorfa se obtiene depositándolos por la técnica de pulverización catódica de RF a temperatura ambiente. Esta técnica también es utilizada para fabricar TFTs con dichos materiales, teniendo compatibilidad en el método de fabricación. Además, como ya que se ha demostrado que los dispositivos TFTs de HIZO resultan ser más estables bajo tensión de polarización y luz, en comparación con los de IGZO [1.17-1.18], el uso de HIZO como material sensor podría incrementar la estabilidad del dispositivo.

### **1.3 Sensores de gas basados en óxidos metálicos**

Durante las dos últimas décadas, el desarrollo de dispositivos de detección de gases se ha convertido en un tema de interés para controlar la presencia de gases tóxicos emitidos al medio ambiente, como los compuestos orgánicos volátiles (COV). Los óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados para determinar a qué tipos de gases tóxicos son sensibles. La capacidad de un material para ser usado en la fabricación de un sensor depende de varios factores, por ejemplo, la sensibilidad para detectar el compuesto que se desea, la capacidad que este tiene de regresar a su estado inicial después de interrumpir la causa que generó cambios en sus propiedades, la temperatura a la que opera y su selectividad [1.19].

A continuación, se muestran algunos de los óxidos metálicos que han presentado ciertas cualidades para su uso en sensores de gas, contando con diferentes formas de operación, sensibilidad a distintos tipos de gases, técnicas de depósito y temperaturas de operación:

#### **1.3.1 Óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )**

El  $\text{In}_2\text{O}_3$  cúbico es una de las fases de óxidos de indio más estudiada para su uso en sensores de gas, es ideal para la detección de  $\text{O}_3$  a bajas temperaturas y es compatible con el procesamiento de silicio. En 1987 [1.8] se llegaron a reportar mediciones de ozono basadas en el cambio de la conductividad del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , además de tener una gran sensibilidad al mismo. El depósito de las capas delgadas ha sido



realizada por técnicas de Sputtering de RF, CVD y técnicas de evaporación térmica. Para mejorar su sensibilidad y selectividad se utiliza un dopaje con iones de metales de transición como el Mo, que mejora la respuesta del sensor a las moléculas de gas NO<sub>2</sub>. Este material es prometedor, desde el punto de vista tecnológico, y su funcionamiento a baja temperatura lo convierten en uno de los materiales más adecuados para el desarrollo de micro sensores integrados para la detección de O<sub>3</sub>. Con el dopaje de óxido de cobalto este material es capaz de detectar el NO<sub>x</sub> a 129°C [1.20-1.33].

### **1.3.2 Óxido de galio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Se han estudiado películas delgadas semiconductoras de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material para aplicaciones de detección de gases, debido a su estabilidad a altas temperaturas (el punto de fusión del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de 1800°C). Debido a que este material se comporta como un semiconductor de tipo *n*. En el rango de los 900°C a 1000°C se ha empleado con éxito para la detección de O<sub>2</sub>, eso ocurre debido a que las moléculas de O<sub>2</sub> generan una reacción volumétrica mostrando un cambio en la conductividad de la capa de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al encontrarse en presencia de este. A temperaturas de entre 500°C a 900°C, este efecto se pierde convirtiéndose en un efecto de superficie y puede utilizarse para sensores que son sensibles a los gases reductores como; el CH<sub>4</sub>, propano, H<sub>2</sub>, CO y también ciertos disolventes químicos. En general se ha comprobado que la sensibilidad depende de la temperatura. Recientemente, Siemens (Alemania) ha desarrollado sensores basados en óxido de galio para la detección de NO<sub>2</sub> y los dispositivos ya están disponibles en el mercado [1.19,1.34-1.42].

### **1.3.3 Óxido de zinc (ZnO)**

Los óxidos de zinc, en particular la fase ZnO, es uno de los materiales más usados para aplicaciones de detección de gas, junto con los óxidos de estaño. El calentamiento de las películas de ZnO a temperaturas elevadas genera estos defectos en la superficie (principalmente vacancias de O), las cuales juegan un papel importante para la detección de gases, ya que generan un cambio en la conductividad en respuesta de los gases adsorbidos [1.8,1.10,1.19].

El ZnO es sensible al O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e hidrocarburos simples, al dopar el óxido de zinc con Al, In y Ga, presenta una gran sensibilidad al NH<sub>3</sub> y otras especies



gaseosas basadas en amoníaco [1.43-1.53]. Añadiendo ciertas impurezas es posible reducir el límite de detección a temperaturas más bajas, entre 127 a 200°C. Para la fabricación de estos tipos de sensores se opta por técnicas de serigrafía [1.19].

#### **1.3.4 Óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ )**

El  $\text{MoO}_3$  es utilizado en la detección de gases como  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}_2$  a temperaturas entre 200° a 450°C [1.19], sin el uso de dopantes. Es un semiconductor de tipo *n* con una deficiencia de oxígeno y es compatible, hasta cierto punto, con las condiciones de procesamiento del silicio, además tiene muy buena selectividad y no presenta ninguna sensibilidad a otros tipos de gases. Esta selectividad es muy rara entre otros materiales de óxido metálicos, por lo que se le podría considerar como un candidato para sensores de  $\text{NH}_3$ .

Recientemente se han demostrado que las propiedades de detección pueden mejorarse notablemente mediante el uso de una capa de Ti en la superficie de la capa de  $\text{MoO}_3$ . Esta capa es depositada mediante pulverización catódica sputtering, obteniendo una mejor sensibilidad hacia el  $\text{NH}_3$ . Se han identificado dos problemas en el  $\text{MoO}_3$  como material sensor de gas, ya que el material tiene una baja temperatura de evaporación, lo que complica el trabajo con altas temperaturas. Además, tiene una resistividad muy alta, lo que hace que sea difícil de utilizar como sensor de gas [1.19,1.54].

#### **1.3.5 Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Es un material generalmente usado para sensores de humedad, estos operan en estructuras tipo capacitor, y suelen trabajar a una temperatura cercana al ambiente y cuentan con una buena estabilidad debido a que no producen reacciones químicas en la superficie. Para este tipo de sensores se usa la técnica de anodización electroquímica para formar una capa porosa delgada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre sustrato de aluminio, la constante dieléctrica y la resistividad del material varían por efectos de la humedad, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suele usar Al como electrodo, además de que este ayuda a mejorar la respuesta. Los fenómenos físicos que ocurren en este dispositivo son la variación de la capacitancia y resistividad del material debido a la humedad. Entre sus principales desventajas de este sensor es su degradación, pérdida de sensibilidad al estar en condiciones de alta humedad. En los últimos años



se ha reportado su uso para la detección de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a altas temperaturas, aproximadamente de 450°C [1.19, 1.55].

En la Tabla II se muestran algunos de las principales características de algunos óxidos metálicos como sensores.

Tabla II- Características principales de algunos óxidos metálicos [1.19].

Material	Detección del gas	Temperatura de operación (°C)	Rango de detección (ppm)	Forma de sentido	Parámetro físico a sensar	Tiempo de respuesta (s)
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	480 a 820	20 a 200	Capa delgada en sustratos de alúmina	Conductividad	-
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO	O <sub>2</sub>	127	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>4</sup> Pa	Capa delgada de aislante	-	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO (Monóxido de carbono) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propano)	350	1000	Capa delgada en sustratos de alúmina	Resistividad	5 a 90
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	250	0.7 – 7	Capa delgada en sustratos de zafiro	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Humedad	40-60	20 a 200	Capa porosa	-	-
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con ZnO	O <sub>2</sub>	200	500	Película delgada	Resistividad	-
Mo + óxidos de Ti	etanol	200 a 300	100 a 600	Película delgada sobre sustratos de alúmina	Conductividad eléctrica	30 a 120
ZnO	H <sub>2</sub> CO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (etanol) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	267 a 600	1 a 100	Pellets circulares	Conductividad	-
ZnO	NO <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200 a 400	100-800	-	Curvas I-V	30





#### **1.4 Resumen**

Este capítulo muestra la importancia de los sensores para controlar la presencia de gases tóxicos emitidos al medio ambiente, haciendo énfasis en los compuestos orgánicos volátiles. Se mencionan varios tipos de sensores y mecanismos de detección, profundizando en los óxidos metálicos semiconductores como capa activa, y el mecanismo de conducción como método de detección. Entre los mecanismos de conducción se analizan las ventajas y desventajas de la temperatura y la activación por luz UVA-I como elemento de activación. Se plantea el estudio de sensores de semiconductores de óxido metálicos activados por iluminación por luz UVA-I para detectar COVs.

#### **1.5 Conclusiones**

- Actualmente se sigue en la búsqueda de dispositivos que sirvan como sensores de compuestos orgánicos volátiles y que cumplan con las siguientes características; pequeñas dimensiones, buena selectividad del gas y detección continua de la concentración de determinados gases, para estos poder ser atractivos en su uso. Sin embargo, debido a problemas de imprecisión en las detecciones aún no se ha logrado una buena viabilidad para la comercialización de dichos sensores.
- De acuerdo a lo investigado en este capítulo la fabricación de sensores de COV en forma de película delgada permite obtener dispositivos de pequeñas dimensiones y bajo consumo de energía, además de tener una amplia variedad de métodos de depósito, haciéndolos perfectos tanto para su desarrollo industrial o como en áreas de investigación.
- Los sensores más atractivos actualmente para la detección de COV son los basados en óxidos metálicos, ya que como se comentó en este capítulo suelen ser estables químicamente y presentan diferentes reacciones físicas al momento de ser expuestos a cierto tipo de gases.



## **CAPÍTULO 2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO Y FABRICACIÓN DE SENSORES DE ÓXIDOS DE INDIO-GALIO-ZINC (IGZO) Y HAFNIO-INDIO-ZINC (HIZO)**

En el capítulo anterior, en el párrafo 1.2.4 se explicó el efecto de la luz ultravioleta UVA-I, para la activación de sensores, produciendo una variación de la conductividad de los sensores que utilizan óxidos semiconductores. También se indicó, que la ventaja principal de esta activación por UVA-I es lograr que los sensores que utilizan estos materiales puedan trabajar a temperatura ambiente. En este capítulo analizaremos las características de los materiales IGZO e HIZO para poder utilizarlos en esta aplicación, tanto los aspectos similares como algunas diferencias. Como fuente de luz UVA-I, se utilizará un LED que emite en dicho rango de longitudes de onda.

También se analizará la fabricación de los sensores basados en óxido de indio-galio-zinc (IGZO) y en óxido de hafnio-indio-zinc (HIZO), así como las estructuras y método de fabricación utilizado. A continuación, se analizan algunas de las características de estos materiales.

### **2.1 ÓXIDOS METÁLICOS COMPUESTOS**

#### **2.1.1 Óxido de Indio-Galio-Zinc (IGZO)**

El IGZO es un semiconductor de tipo n, compuesto por  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , que cuenta con una banda prohibida del orden de 3.5 eV [2.1] y su implementación como capa activa en transistores de capa delgada (TFTs) ha sido muy estudiada en los últimos años ya que han presentado un alto rendimiento eléctrico obteniendo una movilidad de efecto de campo de unos  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [2.1,2.2], una relación de corriente de ON/OFF de alrededor de  $10^6$  y una pendiente subumbral del orden de 0.25 V/década. Este material suele ser depositado por técnicas a baja temperatura como pulverización catódica (Sputtering RF) o Spin Coating [2.3-2.6].

Ya que los sensores basados en óxidos metálicos presentan una buena sensibilidad, selectividad y estabilidad resultan ser interesantes en la detección de ciertos gases. Sin embargo, la estabilidad sigue siendo un tema sin una solución eficaz. Como ya se explicó, unos de los principios de funcionamiento del sensor de



gas de óxido metálico se basan en la reacción química en la superficie de este suelen funcionar arriba de los 100 °C. Lamentablemente, el exponer este tipo de materiales a altas temperaturas genera problemas en su funcionamiento, afectando su fiabilidad y durabilidad del sensor. La iluminación UVA-I para conseguir una sensibilidad mayor a temperatura ambiente resulta ser la solución para operar en este rango. En trabajos reportados [2.7], se observó que las capas semiconductoras de IGZO, bajo esta irradiación de luz UVA-I, son sensibles a la presencia de COVs, lo que las hace interesantes para el desarrollo de sensores de COVs a temperatura ambiente.

Estos dispositivos de IGZO activados por luz UVA-I han mostrado un funcionamiento más estable y una rápida recuperación, bajo condiciones de iluminación, en comparación con los dispositivos activados con alta temperatura, lo que permite la operación de sensores de gas a baja temperatura.

En la Tabla III se muestran algunos de las principales características del IGZO como sensor.

Tabla III- Características principales de sensores de IGZO [2.7].

<b>Material</b>	<b>Detección de Gas</b>	<b>Temperatura de operación (°C)</b>	<b>Rango de detección</b>	<b>Forma de sensado</b>	<b>Parámetro físico a sensar</b>
IGZO	COV	Temperatura Ambiente	750 ppm	Película delgada	Conductividad

### **2.1.2 Óxido de zinc-indio-hafnio (HIZO)**

Como se mencionó anteriormente, los semiconductores de óxidos metálicos han resultado ser un buen material como capa activa en varios dispositivos electrónicos, ya que estos cuentan con ventajas como; alta movilidad de efecto de campo, fabricación a baja temperatura y bajo costo de producción. Sin embargo, los dispositivos como los TFT basados en IGZO suelen presentar inestabilidades provocadas por la tensión de polarización, generando un desplazamiento en el voltaje de umbral, es por esto que obtener dispositivos con una buena estabilidad sigue siendo uno de los retos más importantes para su implementación [2.8-2.10].



También, se ha mostrado que los TFT de HIZO [2.10] suelen ser dispositivos más estables bajo tensión de polarización ya que al aplicarse un voltaje constante durante largos periodos de tiempo estos no presentan un corrimiento en el voltaje de umbral, en comparación con los TFTs IGZO, esto debido a la formación de enlaces Hf con oxígeno, ya que requieren de menos energía, que para formar enlaces Ga-O. Las capas de HIZO suelen ser depositadas por medio de pulverización catódica de RF o Spin Coating a temperatura ambiente, similares a la usadas en dispositivos de IGZO, lo que genera una compatibilidad en los métodos de fabricación. Estas capas muestran una estructura amorfa, o una conductividad tipo  $n$  y un ancho de banda prohibida de 3.7 eV [2.8-2.12].

Las propiedades eléctricas del HIZO dependen fuertemente de la concentración de Hf en las películas, con la ventaja de que la concentración de electrones se puede modificar con la concentración molar del Hf. Por ejemplo, se puede reducir la concentración de  $10^{19}$  a  $10^{16}$   $\text{cm}^3$  aumentando la concentración molar de 0 a 0.4% mol [2.13].

## **2.2 Caracterización de los materiales y principio de funcionamiento de los sensores (IGZO) e (HIZO), por activación bajo UVA-I.**

Como se mencionó en el capítulo anterior, los sensores de óxidos metálicos pueden funcionar a temperatura ambiente, utilizando la propiedad de la activación UVA-I generando una variación en su conductividad. Por ello, como primer paso, analizamos las propiedades de las capas de IGZO e HIZO, para utilizarlas con este objetivo.

El método de depósito de las capas de IGZO se realizó a partir de una solución precursora, disolviendo nitrato de indio, nitrato de galio y de acetato de zinc en 2-metoxietanol. Esta solución se agitó a 75 °C durante 12 h y fue depositada por centrifugado sobre el sustrato utilizado [2.7]. Las capas fueron amorfas y otras características se pueden encontrar también en [2.7].

Las capas de HIZO se depositaron por pulverización catódica de RF con ayuda de un magnetrón sobre un sustrato de vidrio. Los parámetros de depósito se indican en la Tabla IV.



En la Fig. 2.1 se muestra el espectro de rayos X de una de las capas depositadas, para confirmar que son totalmente amorfas. Esta característica es importante para evitar efectos de fronteras de grano, según lo explicado en el capítulo 1.

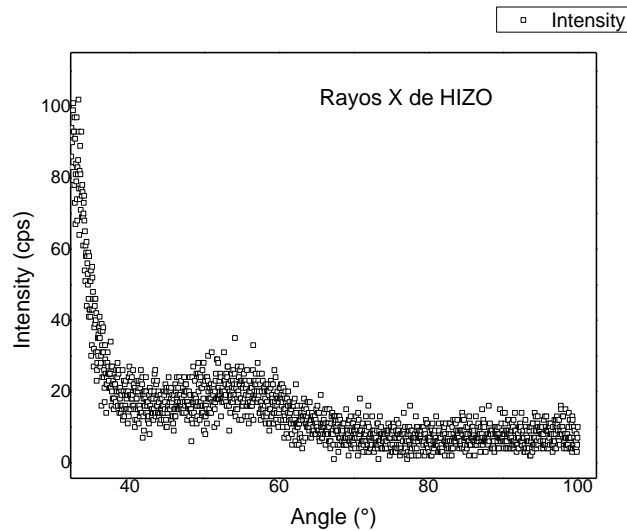


Figura. 2.1 Difractograma de rayos X de una capa de HIZO depositada para este trabajo.

En el difractograma observado no se muestra la presencia de picos nítidos y estos presentan ensanchamiento notable, además de que son de baja intensidad lo cual es característico de los materiales amorfos.

El espectro de absorción de ambos materiales se muestra en la Fig 2.2a, y en la Fig. 2.2b, se determinó el ancho de banda de la película de HIZO por el método de Tauc, obteniendo un valor aproximado de 3.71 eV. Como puede observarse, la absorbancia del HIZO es menor que la del IGZO, sobre todo en la región por debajo de los 350 nm. Con el objetivo de confirmar, si el efecto de la activación por UVA-I de la conductividad es volumétrico o superficial se utilizó un LED con espectro UVA-I y una lámpara de deuterio, que tiene un espectro uniforme en la región entre 250 y 400 nm [2.15], para tratar de utilizar la mayor absorción que se obtiene por debajo de 350 nm. Sin embargo, no se observó una variación significativa en el aumento de conductividad obtenida, lo que muestra que el efecto en la capa de HIZO es superficial.

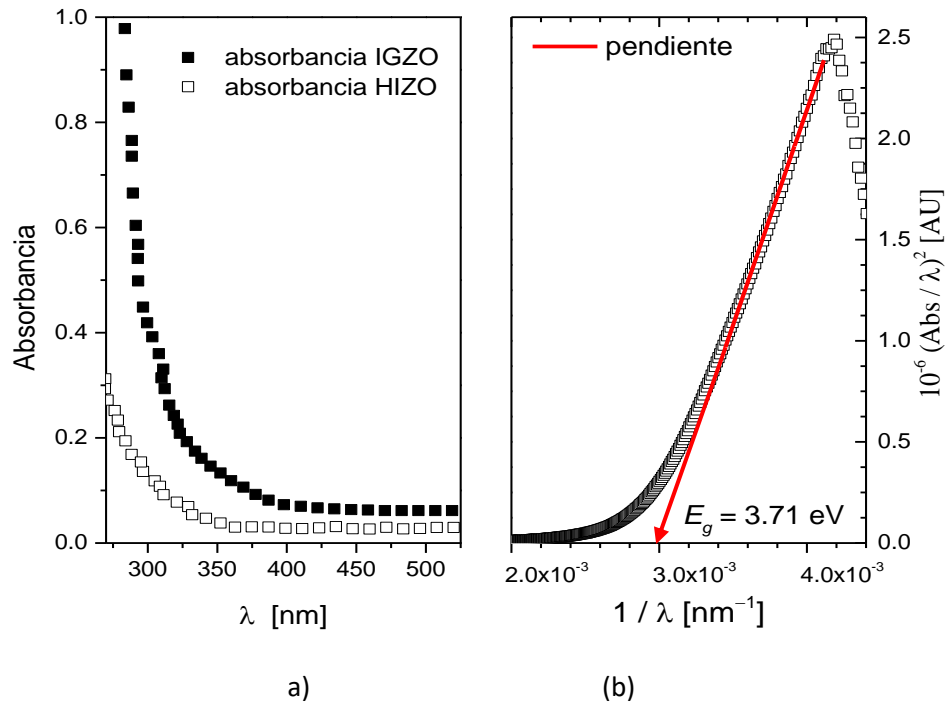


Figura 2.2 a) Espectro de absorción de muestras de IGZO e HIZO; b) Determinación del ancho del gap de una capa de HIZO utilizada en el trabajo.

Para la medición de conductividad de la capa activa de HIZO, se partió de un sustrato de vidrio, donde se depositó una capa de Óxido de Zinc-indio-Hafnio (HIZO) de un espesor de 36 nm y sobre ella una de Molibdeno (Mo) de 200 nm de espesor, como material de contacto.



Fig. 2.3. Corte transversal de la estructura para determinar la conductividad de la capa de HIZO.

Sobre la capa de Mo por medio de fotolitografía se obtuvo una forma de peine doble con separación de 60 nm entre sí, Fig 2.3. Esta resolución se logró gracias al equipo Heidelberg GP200 laser writer, ya que proporciona de forma precisa el diseño topográfico definido por medio del software de diseño asistido por computadora (CAD).



Otro parámetro importante en la caracterización del HIZO fue obtener su resistividad ( $\rho$ ), para entender su comportamiento frente al paso de corriente eléctrica. Para esto se tomó en cuenta uno de los transistores anteriormente fabricados por Isai Hernández en [2.10], el cual contaba con dimensiones de  $L=30$  nm y  $W=150$  nm y un espesor  $X_i=30$  nm. Se le aplicó un voltaje de  $0.2$  V obteniendo una corriente de  $32$  nA.

La resistividad se calculó según:

$$\rho = \frac{\left(\frac{V}{I}\right)}{\left(\frac{L}{W \times X_i}\right)} \quad (2)$$

obteniendo  $\rho=93$   $\Omega$ -cm el cual es un valor deseable para un semiconductor.

### **2.3 Fabricación y caracterización de sensores de IGZO (óxido indio-galio-zinc).**

El sensor previamente reportado por Jaisutti, Kim, Park y Yong-Hoon Kim en [2.7], utilizando IGZO como capa activa, se realizó usando electrodos interdigitados de óxido de indio-estaño (ITO) con una separación de  $50$   $\mu$ m sobre un sustrato de vidrio por medio de fotolitografía y grabado húmedo, sobre el cual depositó una película amorfa de IGZO, mediante centrifugado a partir de una solución. Esta solución fue preparada con una solución precursora disolviendo polvos de nitrato de indio, nitrato de galio y de acetato de zinc en 2-metoxietanol. Esta solución se utilizó tras la agitación a  $75$  °C durante  $12$  h y fue depositada por centrifugado, ver Fig. 2.4. Es importante señalar que, en el sensor reportado en [2.7], la capa activa se depositó sobre los electrodos interdigitados de ITO, a través de los cuales se mide la corriente del sensor.

El gas a detectar entra en contacto con la superficie externa del sensor. En los artículos [2.16-2.17] se muestra el caso de las capas porosas, donde el volumen de la capa también es accesible al gas contaminante obteniendo una zona activa mayor, y los autores de [2.7] se basan en esto para explicar el mecanismo para la detección de gases para su sensor activado por UV. Ya que si la capa depositada en [2.7] es porosa, el gas puede penetrar y modificar la conductividad volumétrica y



por consiguiente la corriente entre los contactos. Esto pudiera ocurrir también en el sensor de IGZO estudiado en este trabajo, debido a que el método de depósito utilizado es el mismo.

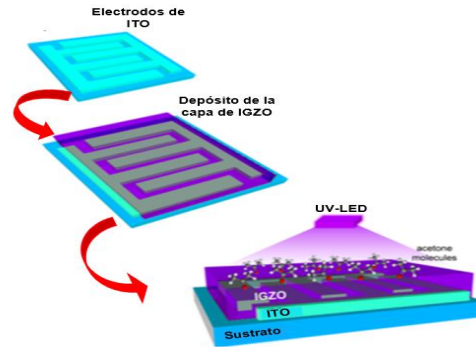


Figura 2.4. Fabricación de sensor de IGZO realizada en [2.7].

### 2.3.1 Caracterización de sensores de IGZO

La caracterización del sensor en [2.7] se realiza un sistema de ambiente controlado automatizado, Fig. 2.5. Según reportan la cámara contenía aire seco.

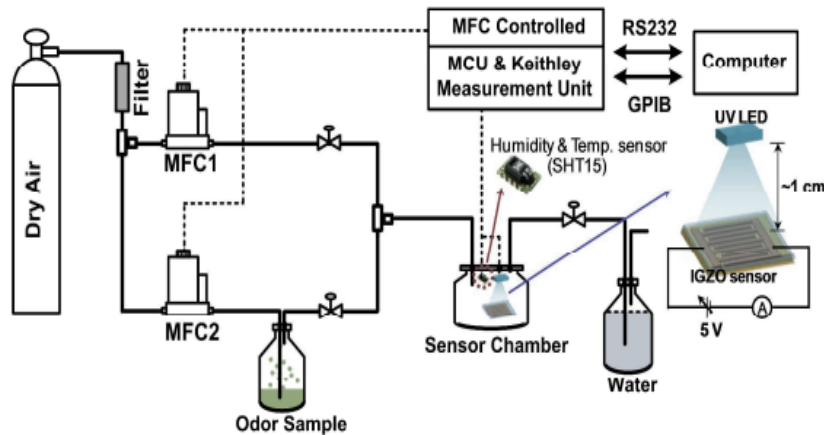


Figura 2.5. Caracterización de sensor de IGZO [2.7]

Un LED UVA-I, con una longitud de onda de  $390 \pm 2.5$  nm, se coloca a una distancia de aproximadamente un 1 cm por encima del sensor y generar el efecto de activación. El control de la intensidad de la luz fue por medio de un ordenador, el cual estaba calibrado con un medidor de intensidad UVA-I.





La caracterización eléctrica se realizó con una fuente-medidor (SMU) Keithley, con el fin de suministrar un voltaje de entrada de 5 V y poder medir las variaciones de corriente de éste al encontrarse en presencia, tanto de luz UVA-I, y de acetona. Se ocupó también aire seco para el arrastre de gas de acetona, diluyendo los vapores con aire seco a una humedad relativa de  $\sim 25 \pm 5\%$ . Para el proceso de limpieza, se utilizó un flujo de aire seco. Además, se controló la humedad y la temperatura del sistema de medición, por medio de un sensor comercial.

### **2.3.2 Respuesta del sensor de IGZO**

En la figura 2.6 se observa la respuesta del sensor y se puede observar sin irradiación, la corriente es muy baja. En cuanto se aplica una irradiación UVA-I de  $30 \text{ mW/cm}^2$ , la corriente aumenta tendiendo a estabilizarse en  $250 \mu\text{A}$ . La variación de la conductividad en la capa de IGZO, se debe a la absorción de la UVA-I. También puede influir el efecto de adsorción/desorción del oxígeno del aire seco en la superficie externa del dispositivo, donde se encuentra el sensor. En este último caso, las moléculas de gas de oxígeno se pueden adsorber en la superficie del IGZO, lo que puede dar lugar a la formación de una región de carga espacial cercana a la superficie externa, disminuyendo la conductividad eléctrica de la película.

Cuando se introduce un gas reductor, como acetona, a temperatura ambiente y en condiciones de oscuridad, el sensor no suele mostrar ninguna respuesta específica al gas, debido a la baja conductividad eléctrica de la película IGZO. Pero cuando se introduce en presencia de radiación UVA-I, como se ve en la Fig. 2.6, la corriente se incrementa en alrededor de  $100 \mu\text{A}$ .

Si la capa es porosa, como en el caso de los siguientes artículos [2.16-2.17], ya que en el artículo [2.7] los autores se basan en estos artículos para explicar el aumento de conductividad, descrito en el párrafo 1.2.5. Además, al momento de introducir el gas de acetona, este puede reaccionar con el oxígeno adsorbido en la superficie del sensor y desprenderlo. Esto da paso a un adelgazamiento de la región de carga espacial provocando un aumento de la concentración de portadores y en la conductividad de la película IGZO.

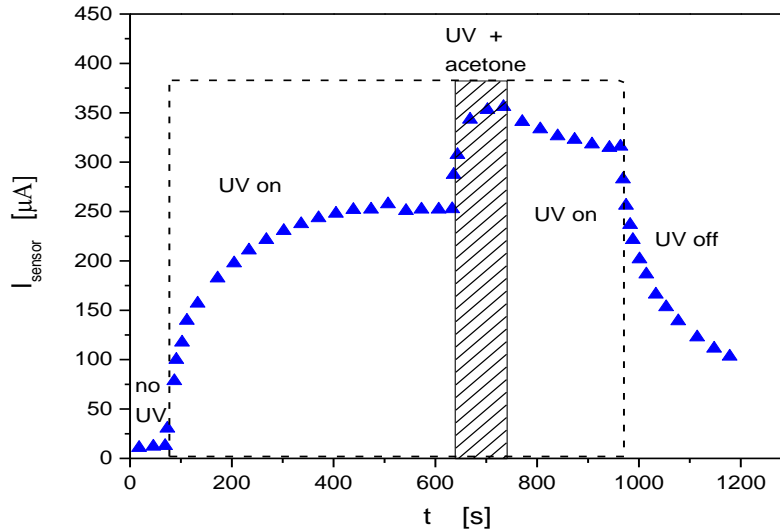


Figura 2.6. Caracterización de sensor de IGZO [2.7]

Según [2.7], tras la exposición al gas de acetona con una concentración de 750 ppm la corriente aumenta hasta los 350  $\mu\text{A}$ , esto debido a que una gran cantidad de moléculas de oxígeno son desprendidas de la superficie de IGZO, lo que induce un gran adelgazamiento de la capa de carga espacial, generando un gran aumento de la concentración de portadores y la conductividad de la película IGZO.

Una vez eliminada la presencia de acetona, la corriente del sensor se reduce lentamente, esto debido a que aún queda cargado con moléculas de acetona en la superficie. Al apagar la UVA-I decae rápidamente, tendiendo a 100  $\mu\text{A}$ .

#### 2.4 Proceso de fabricación de sensores de HIZO

Para la fabricación de los sensores de HIZO sobre un sustrato de vidrio, se depositó primero una capa de Óxido de Zinc-Indio-Hafnio (HIZO) como capa activa, seguida de una de molibdeno (Mo), como material de contacto. Los procesos realizados fueron los siguientes:

- Se tomaron sustratos cuadrados de vidrio Corning Eagle XG de 25 mm por lado, con el fin de tener una buena adaptabilidad a los procesos y capacidades de los equipos con los que cuenta nuestro laboratorio.
- Previo al depósito se realizó la limpieza de los sustratos, este proceso de limpieza es conocido como RCA (Radio Corporation of America) esto con el fin de



remover cualquier tipo de contaminantes orgánicos en el sustrato [2.18]. Los procesos de limpieza del sustrato se describen en la Tabla III.

Tabla III. Descripción de las etapas del proceso de limpieza de sustratos.

Tricloroetileno - $C_2HCl_3$	5 minutos en Ultrasonido	Temperatura ambiente
Secado con pistola de $N_2$		
Acetona – $CH_3(CO)CH_3$	5 minutos en Ultrasonido	Temperatura ambiente
Secado con pistola de $N_2$		
Piraña – $H_2SO_4+H_2O_2$	10 minutos	70°C
2 enjuagues con agua desionizada (18 M $\Omega$ ) y secado con pistola de $N_2$		
X1 – $H_2O+H_2O_2+HN_4OH_2$	10 minutos en Baño María	70°C
2 enjuagues con agua desionizada (18 M $\Omega$ ) y secado con pistola de $N_2$		
X2 – $H_2O+H_2O_2+HCl$	10 minutos en baño María	70°C

El  $C_2HCl_3$  se usa para eliminar materiales orgánicos en la superficie del sustrato. La acetona tiene la función de eliminar materiales orgánicos que pueden permanecer después de la limpieza con tricloroetileno. La piraña es una mezcla que ayuda a eliminar los residuos inorgánicos y orgánicos de los sustratos. Por último, la limpieza con X1 y X2 ayudan a eliminar posibles residuos o contaminantes metálicos que aun permanezcan en la superficie del sustrato. Para los enjuagues se utiliza agua desionizada de alta pureza, con una resistividad de 18 M $\Omega$ .

#### 2.4.1 Depósito de materiales

Para el depósito de materiales se utilizó el método de pulverización catódica (sputtering) con RF con ayuda de magnetrón, ya que permite operar en temperatura ambiente, trabajar en áreas de depósito grandes, controlar el espesor de las capas con el tiempo y potencia del depósito.

El método de sputtering consiste en remover átomos de un material (*target*) mediante el bombardeo por iones energéticos de un gas o mezcla de gases, para que estos logren desprender los átomos del material que se desee, dando como resultado su depósito sobre el sustrato. El uso del magnetrón es para confinar los electrones, teniéndose una descarga del gas y depósito más eficiente.



En la siguiente tabla se dan algunos parametros del proceso de depósito de HIZO y Mo.

Tabla IV. Descripción de datos del proceso de depósito.

Material	HIZO HfO <sub>2</sub> :InO <sub>3</sub> :ZnO	Molibdeno
Mol%	0.3:1:1 y 0.1:1:1	-
Presión de la cámara de depósito [mTorr]	200	200
Presión de depósito [mTorr]	8	8
Tiempo de depósito [min]	10	40
Tasa de crecimiento [nm/min]	~ 3.2	~ 4.8
Espesor obtenido [nm]	~ 30	~ 200

#### 2.4.2 Fotolitografía

El proceso de fotolitografía de los contactos, para obtener sensores con diferentes estructuras, se realiza con la ayuda del equipo “*Heidelberg GP200 laser writer*”, el cual es un sistema capaz de generar patrones en resinas fotosensibles sobre sustratos. Este sistema proporciona una exposición precisa del diseño topográfico definido en un software asistido por computadora.

Se analizaron diferentes diseños topológicos, eligiéndose finalmente los que dieron mejor resultado, que se muestran en la Fig. 2.7.

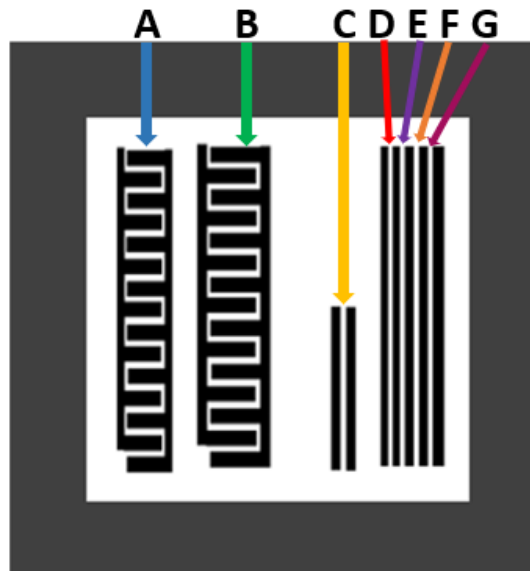


Figura 2.7. Diseño de los sensores de HIZO.



Las diferentes dimensiones se muestran en la tabla V:

Previo a realizar el proceso de fotolitografía se deposita una capa de resina fotosensible por la técnica de centrifugado (Spin-Coating) para, posterior a la exposición, ser revelada según los patrones de diseño. El recubrimiento por rotación es un procedimiento que se utiliza para depositar películas delgadas uniformes sobre sustratos planos. Por lo general, se aplica una pequeña cantidad de material soluble en el centro del sustrato y con la velocidad del centrifugado se puede ajustar el espesor de la capa del material.

Tabla V. Descripción de dimensiones y formas de los sensores de HIZO.

	<b>Estructura</b>	<b>Separación [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Anchura [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
<b>A</b>	Contactos interdigitados	60	10000
<b>B</b>	Contactos interdigitados	120	10000
<b>C</b>	Contactos paralelos	160	5000
<b>D</b>	Contactos paralelos	30	10000
<b>E</b>	Contactos paralelos	60	10000
<b>F</b>	Contactos paralelos	90	10000
<b>G</b>	Contactos paralelos	120	10000

En la Figura 2.8. se muestran las secciones transversales de los dos tipos de estructuras utilizadas para la fabricación de sensores de HIZO, analizadas en la tesis. Ambas estructuras se incluyeron dentro del mismo sustrato y las dimensiones se muestran en la Tabla V.

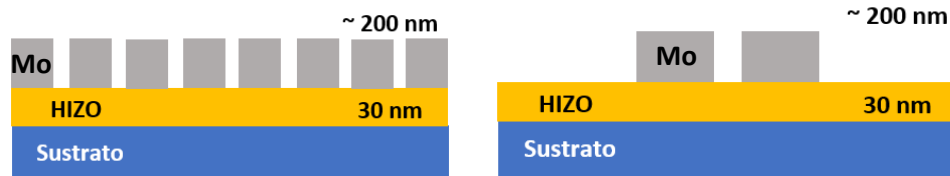


Figura 2.8. Sección transversal de las estructuras propuestas para sensor de HIZO.



## 2.5 Caracterización del sensor con película de HIZO como capa activa

Las mediciones de detección de gases se llevaron a cabo utilizando el sistema que se muestra en la Figura 2.9. El sensor de HIZO se colocó en una caja de guantes con un volumen de  $339.15 \times 10^3 \text{ cm}^3$ . La acetona se introduje mediante un flujo constante de  $\text{N}_2$  de 20 ml a través de un recipiente con acetona, según se muestra en la Fig. 2.9. La concentración de acetona calculada fue de 1000 ppm. La entrada de flujo se colocó a 5 cm de la muestra. El LED UVA-I, con una longitud de onda de emisión de  $365 \pm 5 \text{ nm}$ , se colocó a 1 cm por encima de la muestra. El voltaje de polarización fue de 20 V.

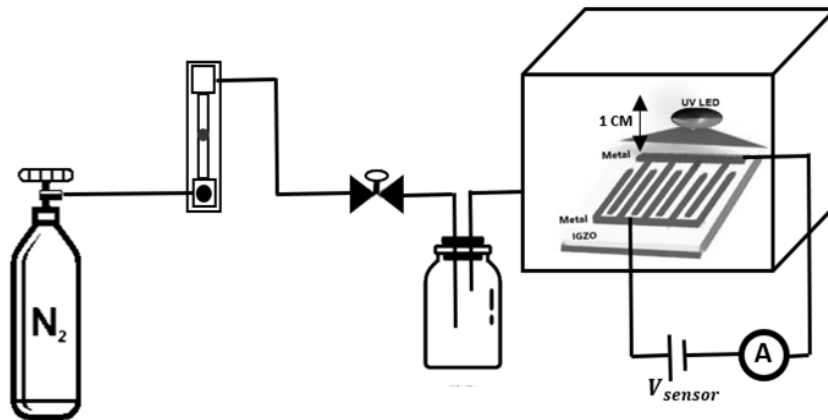


Figura 2.9. Esquema de medición del sensor de HIZO.

Para la caracterización eléctrica, se utilizó una unidad de fuente y medición (modelo 2450, Keithley) para aplicar la tensión de entrada a través del sensor y controlar las corrientes de salida durante la medición. El esquema de tiempos y pasos de medición se muestra la Tabla VI.

Tabla VI. Tiempos y pasos durante la medición de sensor de HIZO.

Tiempo [s]	60	120	180	240	300	360	420	480	520	580	640	680
Luz UVA-I		■	■	■	■	■	■	■				
Acetona+UVA-I					■	■						
Sin Acetona Con UVA-I							■	■				
Sin UVA-I									■	■	■	■



### 2.5.1 Caracterización de sensor de HIZO con diferente estructura de contactos

Para este sensor se utilizó la topología de la Figura 2.7.

- **Sensor interdigitado tipo A**

En la Figura 2.10a se muestra la gráfica corriente-tiempo ( $I - t$ ) con los tiempos anteriormente mencionados en Tabla VI, donde el dispositivo interdigitado con separación de contactos de  $60 \mu\text{m}$  se midió tres veces con el flujo constante de acetona en  $\text{N}_2$ . Luego de 240 s de UVA-I, la corriente alcanzada fue de 140 nA (Corriente de saturación solo con UVA-I). La corriente después del minuto de introducir acetona fue de 195 nA, obteniendo un incremento de corriente de 55 nA. Se observa que, en la región de conductividad generado por la UVA-I sin acetona, 240s después de iniciada la medición, la corriente se incrementa apreciablemente al repetir las mediciones. Sin embargo, cuando está presente la acetona se alcanza un valor constante de corriente.

En la Fig. 2.10b podemos observar mediciones del mismo dispositivo usando  $\text{O}_2$  como gas de arrastre. Se puede notar que la diferencia de detección entre usar  $\text{N}_2$  u  $\text{O}_2$  como gas de arrastre es de aproximadamente 120 nA, obteniendo una mayor corriente cuando se usa oxígeno como gas de arrastre. Esto puede deberse, posiblemente a que además de acetona el sensor también está detectando la presencia de ozono ( $\text{O}_3$ ), generada por las moléculas de oxígeno al entrar en contacto con la luz UVA-I.

Otro efecto que se observa en las mediciones con  $\text{O}_2$  es un pico de corriente inicial, que cae para continuar comportándose de forma similar a las mediciones realizadas con nitrógeno, este fenómeno se puede deber a la mayor presencia de oxígeno en el ambiente, ya que el sistema de medición que implementamos consta de llaves de paso para provocar el arrastre del acetona por oxígeno hacia el sensor, éstas, al estar cerradas, pueden acumular una mayor cantidad de moléculas de acetona en las mangueras y al momento de ser liberarlas generan un pico en la medición, puesto que el sensor está detectando una mayor concentración de acetona.

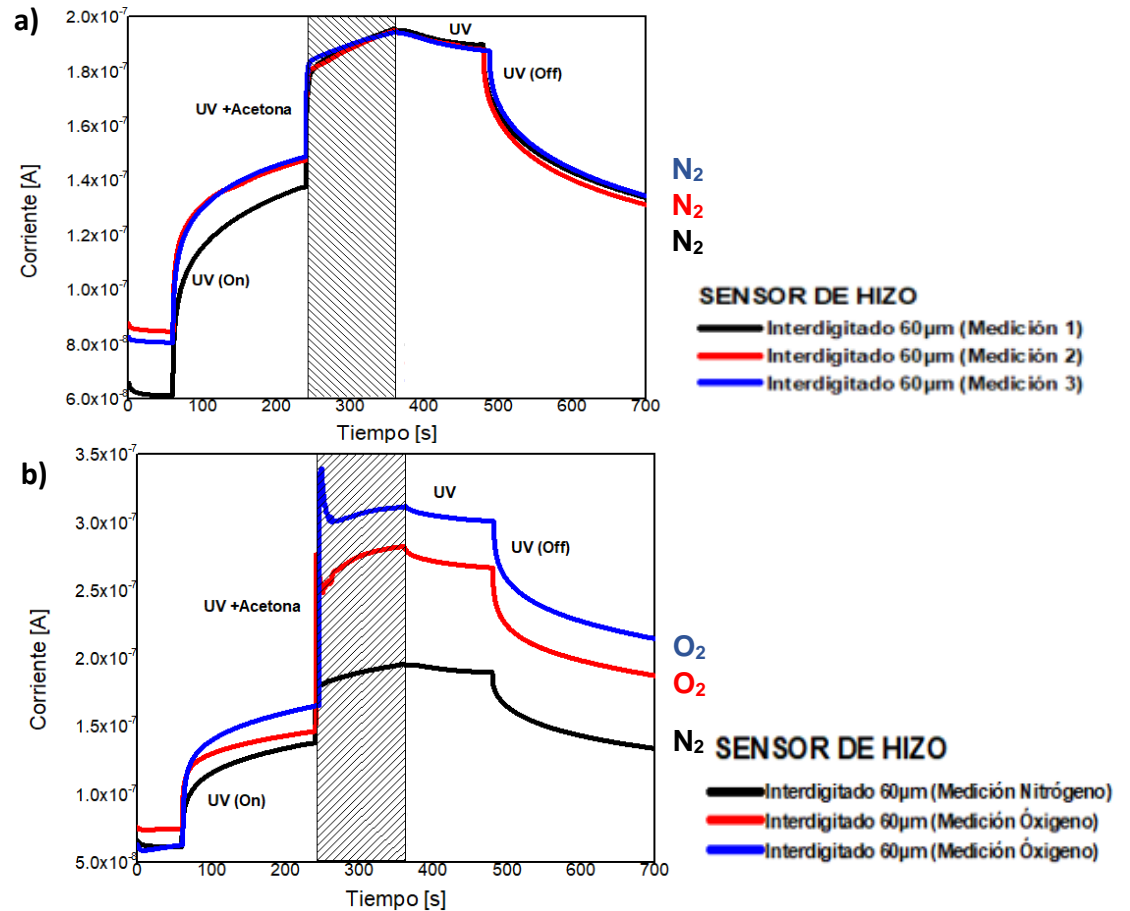


Figura 2.10. Respuesta corriente-tiempo ( $I$  vs.  $t$ ) del sensor de HIZO. a) Muestra la repetitividad de 3 mediciones; b) Comparación del arrastre en  $N_2$  y con  $O_2$ .

- **Sensor interdigitado tipo B**

En las mediciones de corriente-tiempo,  $I$  vs.  $t$ , realizadas a la estructura de  $120 \mu m$  de separación entre electrodos, usando un flujo constante  $N_2$  (Fig. 2.11), las mediciones 1 y 2 presentan una corriente máxima aproximada de  $140 nA$  y  $150 nA$  respectivamente al estar en presencia de gas de acetona, lo cual es algo menor que cuando la separación fue de  $60 \mu m$ , ocasionada por el aumento de la distancia de separación entre los contactos y del área de contacto del sensor, Fig. 2.12.

Para la medición 3, el sensor se acercó al flujo de entrada de acetona a una distancia de  $0.5 cm$  del sensor y la corriente aumenta hasta  $185 nA$ , debido que la concentración de partículas de acetona en la superficie del sensor es mayor.





En cuanto a los picos mostrados en estas mediciones se deben al ajuste de distancias del flujo de acetona, ya que al estar más cerca como en la medición 3 se espera una mayor concentración de acetona al abrir el flujo de está.

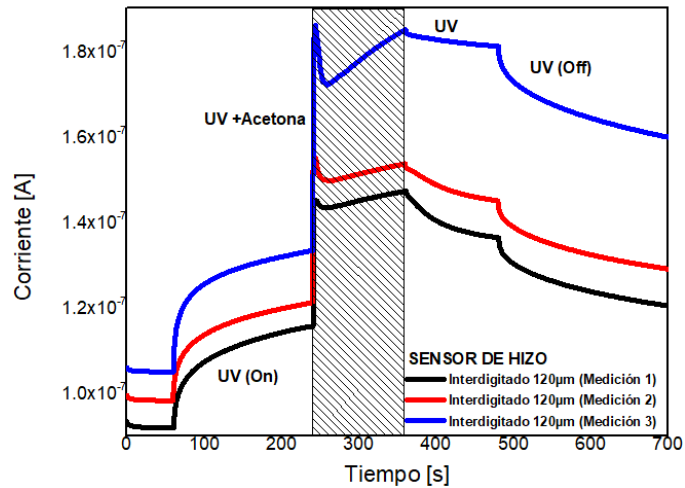


Figura 2.11. Respuesta (I vs t) obtenidas de una estructura interdigitada con separación de electrodos de 120  $\mu\text{m}$ .

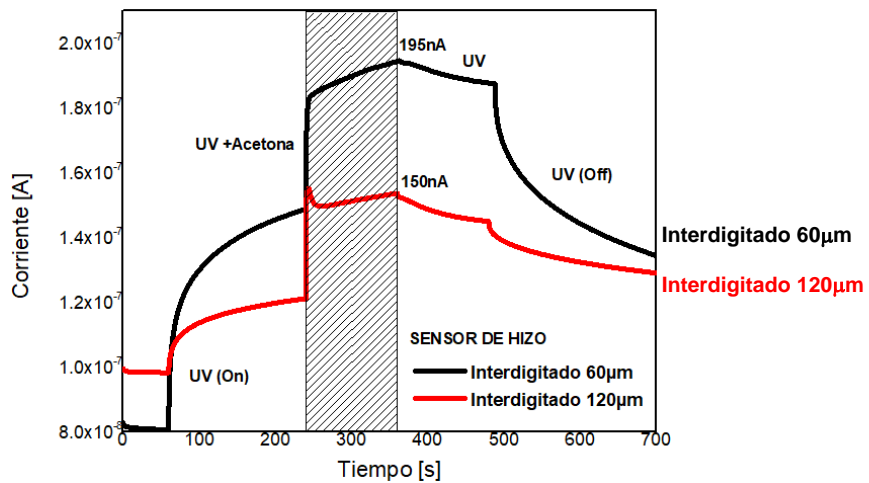


Figura 2.12. Comparación de respuestas (I vs t) de estructuras interdigitadas con separación de electrodos de 60  $\mu\text{m}$  y 120  $\mu\text{m}$

En otras mediciones se cambió el LED a uno con una longitud de onda especificada por el fabricante de entre 380 nm a 400 nm, notando que la corriente, en iguales condiciones de flujo, cambiaba porque la potencia del LED también cambia y por consecuencia influye en el resultado de la medición, por lo que debe controlarse para que no varíe la potencia del LED una vez calibrado el sensor.



### 2.5.2 Caracterización de sensor de HIZO modificando mol% de HIZO

En este proceso se utilizó un blanco de HIZO ( $\text{HfO}_2:\text{InO}_3:\text{ZnO}$ ) con un porcentaje molar de 0.1:1:1, con el fin de aumentar la conductividad en la capa de HIZO, a diferencia del usado anteriormente de 0.3:1:1 (ver Tabla II).

Para la caracterización se tomó una estructura tipo B de  $120\ \mu\text{m}$ , con el mismo flujo constante de  $\text{N}_2$ . En la Figura 2.13 se puede notar que al aumentar la conductividad del HIZO la respuesta en corriente, cuando se introduce la acetona, es prácticamente imperceptible. Este efecto se puede explicar al considerar que la respuesta en corriente por la presencia de la acetona, es un efecto superficial y el aumento de la conductividad de la capa no debe influir en el mismo. Por lo tanto, al aumentar la corriente de la capa se muestra una reducción en la respuesta en corriente por adsorción superficial e ionización del gas contaminante.

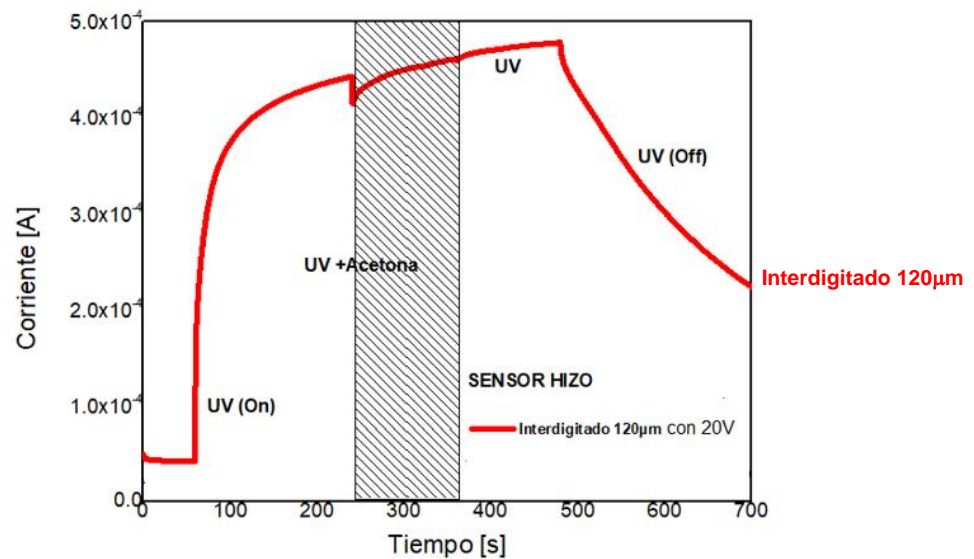


Figura 2.13. Respuesta (I vs t) aplicando 20V para estructura interdigitada de  $120\ \mu\text{m}$ .

### 2.5.3 Sensor de HIZO de dos contactos con mascarilla experimental

Cabe mencionar que previo a la fabricación de dispositivos usando litografía se desarrollaron sensores con una mascarilla experimental, en la Figura 2.14 se pueden observar las dimensiones de dicho sensor.

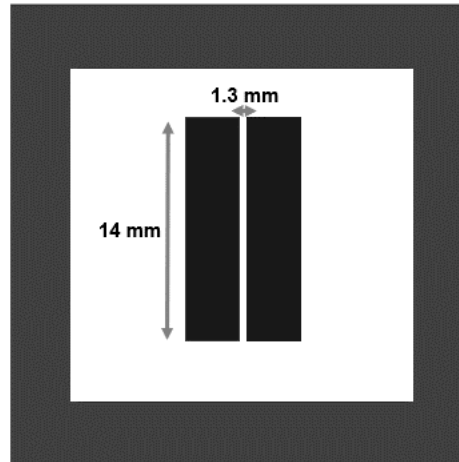


Figura 2.14. Diseño de sensor con mascarilla experimental.

Para la caracterización de este sensor se trabajó con un flujo constante de nitrógeno, usando una lámpara de UVA-I comercial con 7 LEDs con una longitud de onda de emisión de  $385 \pm 5$  nm, ubicada a  $\sim 1$  cm por encima del sensor.

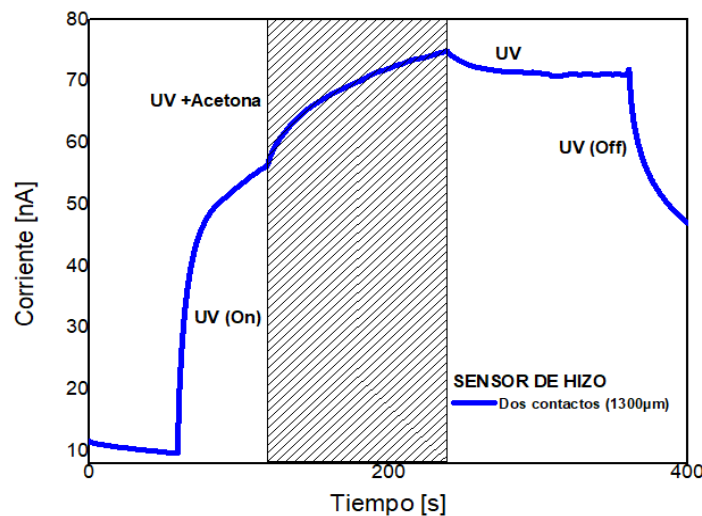


Figura 2.15. Respuesta ( $I$  vs  $t$ ) obtenida de una estructura de dos contactos de 1.3mm.

En la Figura 2.15 se muestra la respuesta del sensor, el cual al encontrarse en presencia de acetona el sensor alcanza una corriente máxima de 75 nA, teniendo una variación de corriente de  $\sim 20$  nA.



## 2.6 Resumen

- Se fabricó un sensor de HIZO para su estudio en detección de COVs, empleando acetona en este trabajo.
  - Se estudiaron diferentes topologías y características de la capa activa.
  - Se compararon las características de un sensor de IGZO depositado por centrifugado con los contactos por debajo de la capa activa y de HIZO depositados por pulverización catódica, con los electrodos sobre la capa activa. En el primer caso la capa era porosa y los mecanismos que producen la variación de su conductividad incluyen tanto la absorción del gas contaminante a través de la capa como su adsorción superficial. En el segundo caso, el sensado se basa solo en la adsorción del contaminante en la superficie del sensor entre los electrodos, que conlleva a la modificación de la conductividad superficial del dispositivo. En la capa activa de HIZO, el enlace Hf-O es más fuerte que en el In-O, lo cual hace que el comportamiento del material sea más estable, pero también que se requiera más energía para su disociación y el sensor es menos sensible.
    - Se verificó la repetitividad del incremento de la corriente en presencia del gas contaminante.
    - Se mostró que, aunque se puede incrementar la conductividad de la capa activa, controlando la concentración de Hf en la fuente de depósito, para la misma topología, se reduce la sensibilidad del sensor en presencia del agente a detectar, ya que esta depende solo de sus propiedades superficiales.
    - Se determinó el rango de variación de la corriente del sensor en presencia del gas contaminante, que debe ser procesada por el circuito de lectura.

## 2.7 Conclusiones

- Los semiconductores de óxidos metálicos resultan ser un buen material para su uso como capa activa en varios dispositivos electrónicos, debido a su alta movilidad de efecto de campo, fabricación a baja temperatura y bajo coste de producción lo que los hace ideales en su uso como sensores de COV



resolviendo uno de los principales problemas discutidos durante el capítulo 1.

- El dispositivo interdigitado con separación de contactos de  $60\ \mu\text{m}$  presento un comportamiento distinto al ser expuesto ante dos tipos de gases de arrastre ( $\text{N}_2$  &  $\text{O}_2$ ) en donde se observa que al usar oxígeno obtuvimos un aumento de corriente de aproximadamente  $120\ \text{nA}$ . Sin embargo, el comportamiento con  $\text{O}_2$  resulta tener muchas variaciones en comparación con el  $\text{N}_2$  el cual muestra un comportamiento similar en cuanto a la variación de corriente en cada una de las mediciones realizadas. Esto puede deberse, a que con  $\text{O}_2$  el sensor posiblemente pueda estar detectando ozono ( $\text{O}_3$ ), generado por las moléculas de oxígeno al entrar en contacto con la luz UVA-I.
- Al analizar las distintas estructuras propuestas para el sensor de HIZO ( Tabla V ) podemos notar que estas presentan una respuesta en forma de variación de corriente al estar en presencia de un COV, sin embargo dicha variación depende de la separación entre los contactos del sensor, es decir que disminuyendo la separación entre los contactos y aumentando el área de la superficie activa podemos aumentar la sensibilidad del sensor ante COVs.

### **CAPITULO 3. DISEÑO DE CIRCUITOS DE LECTURA PARA LOS SENSORES DE IGZO E HIZO**

Un circuito de lectura es aquel que se encarga de tomar la señal de salida de un sensor, esta puede presentarse como una señal eléctrica (en forma de variación de corriente o tensión), y transformarla en una señal de salida adecuada a las necesidades del usuario.

En este trabajo, se presenta el diseño de tres circuitos de lectura para los sensores de IGZO e HIZO vistos en el capítulo 2 y las correspondientes validaciones de su funcionamiento mediante la simulación circuital utilizando el simulador SmartSPICE [3.1-3.2]. Estos circuitos se encargan de convertir la variación de corriente inducida en el sensor por el estímulo externo del gas COV, en una



respuesta visible, que en este caso fue un LED rojo. El LED indicador debe encenderse cuando hay presente acetona por encima de un valor establecido de ppm. Los circuitos están basados en transistores de capa delgada (TFT) de óxido semiconductor amorfo (AOSTFT), uno de ellos utilizando IGZO y otros dos HIZO como semiconductor en los TFTs

*Primer circuito.* Sensor de IGZO y circuito de lectura con transistores de IGZO. Se utiliza la misma tecnología y el mismo voltaje de alimentación de 5 V.

*Segundo circuito.* Sensor de IGZO y circuito de lectura con transistores de HIZO. Hay diferencias tecnológicas entre el sensor y los transistores, pero utiliza un voltaje de alimentación menor a los 5 V.

*Tercer circuito.* Sensor de HIZO y transistores de HIZO. Tecnologías semejantes y bajo voltaje de alimentación de 3 V.

Entre las características de los TFTs de HIZO se encuentra una movilidad superior a  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , debido a la combinación de un dieléctrico de compuerta de alta  $k$  y una capa HIZO de alta concentración de portadores [3.3-3.4]. Por sus características, este circuito es ideal para su uso en aplicaciones portátiles, con baterías comerciales de 3 V.

### **3.1 Diseño de circuito de lectura**

Para el diseño del circuito de lectura se propusieron los siguientes tres circuitos sencillos que fueran capaces de adaptarse a los sensores de gas anteriormente estudiados. En la figura 3.1 se muestra la estructura general de los circuitos de lectura para los sensores tanto de IGZO como de HIZO.

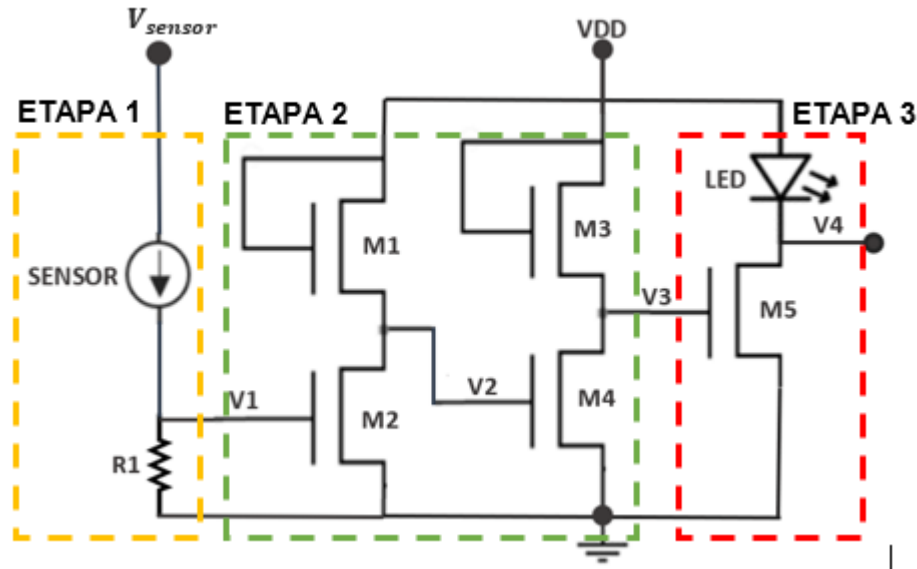


Figura 3.1. Circuito de lectura para sensores de IGZO e HIZO

Este circuito consta de tres etapas [3.5]:

- **ETAPA 1:** Consiste en un convertidor de corriente a voltaje, debido a que la salida del sensor se presenta en forma de una variación de corriente. Es necesario acondicionar esta señal para obtener una respuesta en voltaje, para lograr operar los TFTs, se coloca una resistencia en serie con el sensor, a través de la resistencia se obtendrá un voltaje de entrada a la etapa 2.

- **ETAPA 2:** En esta etapa, la señal a la salida del convertidor de corriente a voltaje se aplica a la entrada de dos inversores conectados en serie. A la salida del segundo inversor, debe obtenerse la señal requerida para controlar, mediante otro TFT en serie con el LED indicador, los valores de voltaje necesarios para encenderlo o apagarlo.

- **ETAPA 3:** Controlador del LED, cuyo objetivo es encender el LED cuando se encuentre en presencia de un gas por encima de la concentración de ppm deseados, y lo apague cuando caiga por debajo del mismo.

Como señal de entrada para los circuitos de lectura, se tomaron los valores de corriente bajo iluminación UVA-I, su incremento en presencia del gas contaminante, así como la forma de decaimiento cuando se corta el flujo de dicho Gas y cuando se



apaga la Luz UVA-I, publicados para el sensor de IGZO en [3.6]. Para el sensor HIZO se tomaron los datos experimentales de nuestro laboratorio.

El diseño esquemático se mantiene para las tres opciones de circuito de lectura, sin embargo, los parámetros y dimensiones cambian según el tipo de sensor y los TFTs utilizados, estos últimos fueron propuestos con base al trabajo reportado por Isaí Hernández [3.4], quien propuso inversores con las dimensiones dadas en la tabla VII. Para la simulación circuital se utilizó el modelo compacto específico UMEM desarrollado para los AOSTFTs en nuestro laboratorio [3.7-3.10]. Este modelo está descrito en el lenguaje Verilog-A y fue utilizado en el simulador circuital SmartSPICE de la Silvaco. En la Tabla VIII se presentan los parámetros propuestos del modelo para los transistores de IGZO [3.8-3.10] y los de HIZO [3.3,3.4] que se utilizaron en las simulaciones.

Tabla VII. Descripción de dimensiones y valores de las componentes de los circuitos de lectura de los sensores de IGZO & HIZO.

	CIRCUITO DE LECTURA PARA SENSOR DE IGZO		CIRCUITO DE LECTURA PARA SENSOR DE HIZO
	IGZO TFTs	HIZO TFTs	HIZO TFT
M1 (W/L)	15/40	20/30	20/30
M2 (W/L)	800/15	800/30	800/30
M3 (W/L)	15/40	30/30	30/30
M4 (W/L)]	800/15	800/30	800/30
M5 (W/L)	4000/15	800/30	800/30
R1 $\Omega$	3 K	2.5 K	4.4 M
V <sub>DD</sub> [V]	5	3	3
V <sub>sensor</sub> [V]	5	3	20
V <sub>LED</sub> [V]	>1.8	>1.8	>1.8
I <sub>LED</sub> [ $\mu$ A]	>180	>180	>180





Tabla VIII. Parámetros propuestos de los TFTs de IGZO Y HIZO (3,4,8,9,10)

PARAMETROS DEL MODELO	IGZO TFT	HIZO TFT
Voltaje de umbral $V_T$ [V]	0.34	0.44
Parámetro de movilidad $\gamma_a$	0.26	0.5
Resistencia en serie $R_s$ [ $\Omega$ ]	2.5	278
Voltaje de banda plana $V_{FB}$ [V]	0.05	-2.5
Parámetro de saturación $\alpha_s$	0.37	0.58
Movilidad a $(V_g-V_t)=1$ $\mu_1$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	6.08	199
Oscilación Subumbral $S$	0.33	0.2
$V_{DSin}$ [V]	0.5	0.2
Parámetro de salida de la curvatura del codo $m$	2.4	10
Modulación de la longitud del canal $\lambda$	-0.001	-0.0013
Parámetro de movilidad subumbral $\gamma_b$	0.56	2.3
Parámetro de ajuste $\delta$	$\sim 0$	-0.45

Las dimensiones de los transistores del circuito, así como el valor de  $R_1$ , fueron propuestas mediante ajustes en las simulaciones circuitales. Para estos transistores AOSTFT, el efecto de la variación de la tensión de umbral con la tensión de drenaje  $V_{DS}$  se vuelve más significativo, debido al aumento de la movilidad y la reducción de la tensión de funcionamiento y debe ser considerado al modelar los dispositivos. Esta dependencia se representa en el modelo UMEM como:

$$V_{TV} = V_T(1 + \delta(V_D - V_{DSin})) \quad (3)$$

donde  $V_{DSin}$  es la tensión de drenaje a la que se midió la curva transferencial lineal del TFT para extraer la tensión de umbral  $V_T$ . La figura 3.2 muestra la buena concordancia entre un dispositivo HIZO modelado y uno medido, reportado en [3.4,3.5].

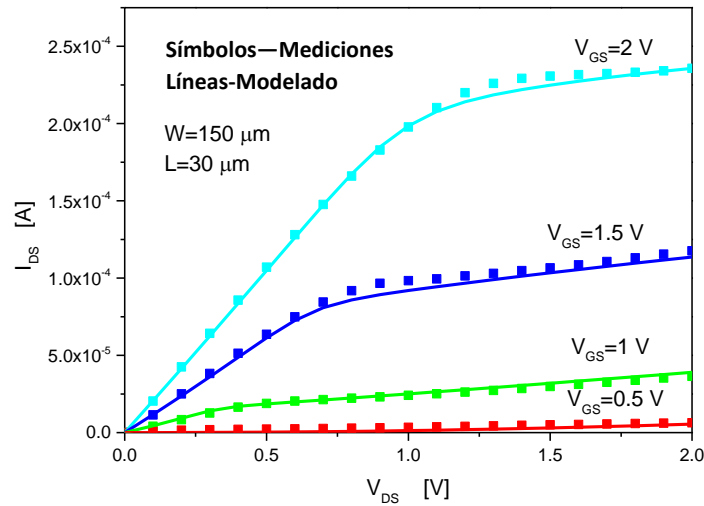


Figura 3.2. Características de salida medidas y modeladas para un TFT HIZO, con los parámetros modelados extraídos en la Tabla VIII [3.4,3.5].

### 3.2 Simulación de circuitos de lectura para el sensor de IGZO

Para la representación de la señal de salida del sensor de IGZO se tomó la forma de onda de corriente que se muestra en la Fig. 3.3, que reproduce esquemáticamente lo observado en la Fig. 2.6.

Una de las grandes ventajas de trabajar con simuladores como SmartSPICE es que nos permite generar y adecuar los valores de distintos tipos de señales (Cuadrada, Triangular, Diente de Sierra, Senoidal, Etc.) con el uso de comandos. De esta forma generamos una señal PWL, donde se agregan coordenadas “x,y”, en el caso de “x” tenemos el tiempo y en “y” los valores de corriente. La señal comienza con el valor de corriente del sensor correspondiente al sensor solo bajo iluminación UVA-I (250  $\mu\text{A}$ ). Después de 10 s, la corriente aumenta debido a la presencia de acetona, alcanzando un máximo de 350  $\mu\text{A}$ . El tiempo total propuesto en presencia de acetona es de 60 s. Una vez eliminada la acetona, la corriente se reduce lentamente, hasta que se apaga la iluminación UVA-I. A partir de este momento, la corriente sigue disminuyendo con una razón de reducción mayor.

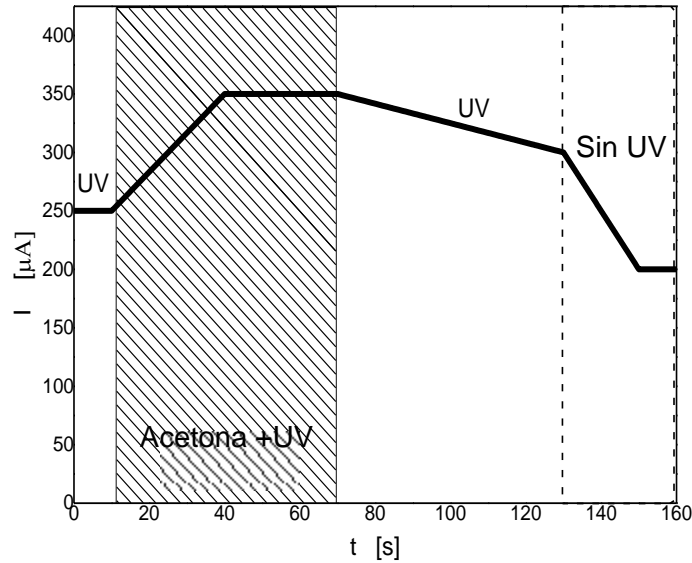


Figura 3.3. Forma de onda de la corriente del sensor de IGZO utilizada para las simulaciones.

Como se indicó, el voltaje V3 (de la Fig. 3.1) de ambos circuitos garantiza que el LED rojo se encienda o se apague. Para que el LED utilizado se encienda, se determinó experimentalmente que se requiere un voltaje a través del diodo mayor de 1.78 V y una corriente de 200  $\mu\text{A}$ . Por otro lado, según lo reportado en [3.6], cuando el sensor detecta 750 ppm de acetona, la corriente alcanza 350  $\mu\text{A}$ . En la Fig. 3.4, se superponen la corriente y voltaje a través del LED, que se obtiene para el circuito de lectura usando TFT de IGZO, con la corriente que produce el sensor. Se puede observar, que cuando la corriente del sensor de IGZO alcanza los 350  $\mu\text{A}$ , indicadas en la curva  $I_{\text{sensor}}$  (línea continua con puntos), el voltaje y la corriente a través del LED produce que éste se encienda cuando suba la corriente del sensor y se apague cuando baje la corriente.

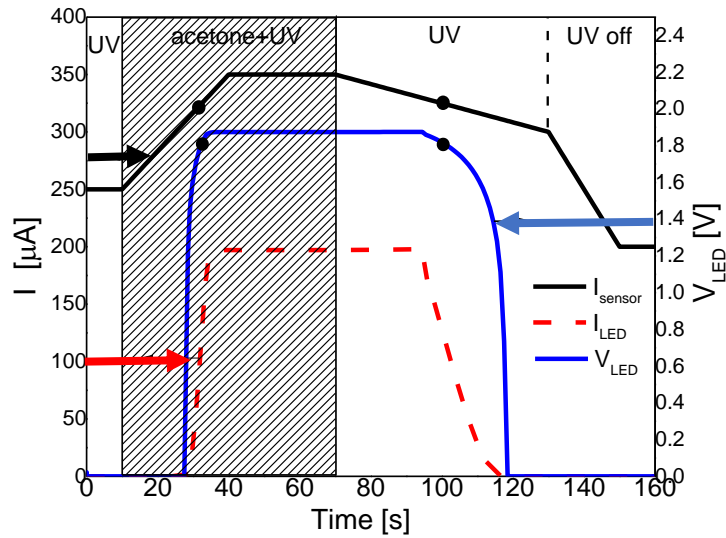


Figura 3.4. Voltajes y corrientes a través del LED obtenidos por simulación del circuito de lectura con TFTs de IGZO y corriente del sensor de IGZO en función del tiempo.

De forma similar en la figura 3.5, se muestra el comportamiento del circuito de lectura en base a TFTs de HIZO, para el sensor de IGZO.

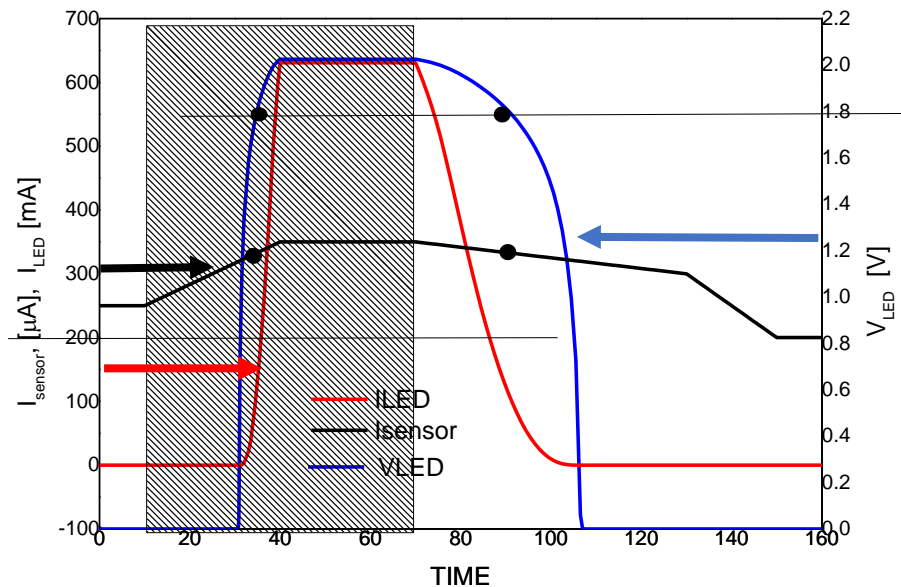


Figura 3.5. Voltajes y corrientes a través del LED obtenidos por simulación del circuito de lectura con TFTs de HIZO y corriente del sensor de IGZO en función del tiempo.



### 3.3 Simulación de circuito de lectura para el sensor de HIZO

Para la representación de la señal de salida del sensor de HIZO se tomó la forma de onda de corriente que se muestra en la Fig. 3.6. que reproduce esquemáticamente lo observado en la Fig.2.10 a. Esta señal se genera como se comentó anteriormente con el uso de comandos en SmartSPICE adecuándola a los valores requeridos. Esta señal, comienza con el valor de corriente del sensor correspondiente al sensor solo bajo iluminación UVA-I ( $130 \mu\text{A}$ ). Después de 10 s, la corriente aumenta debido a la presencia de acetona, alcanzando un máximo de  $195 \mu\text{A}$ . Al igual que para el sensor de IGZO, el tiempo total en presencia de acetona es de 60 s. Una vez eliminada la acetona, la corriente se reduce lentamente, hasta que se apaga la UVA-I. A partir de este momento, la corriente sigue disminuyendo con una tasa de reducción mayor.

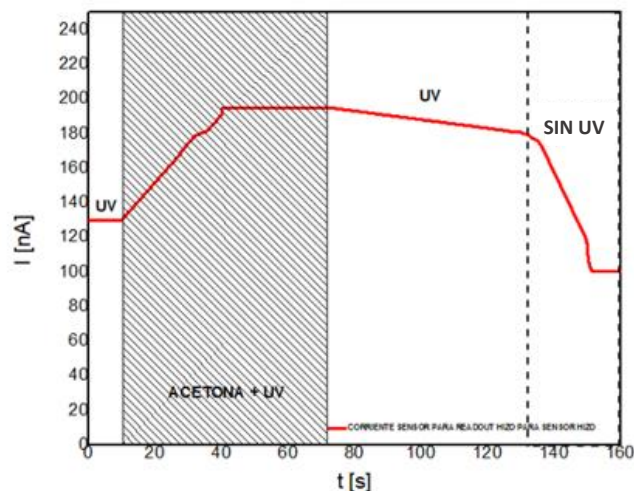


Figura 3.6. Forma de onda de la corriente del sensor de HIZO utilizada para las simulaciones.

Como se usa el mismo tipo de LED que en los circuitos para el sensor de IGZO, la tensión y la corriente a través del LED es superior a 1.78 V y  $200 \mu\text{A}$  respectivamente, el LED se enciende. El LED se apaga, cuando el voltaje a través



de él es menor de 1.75 y la corriente en el sensor es inferior a  $195 \mu\text{A}$ , lo cual corresponde a una concentración de 1000 ppm de acetona. En la Fig. 3.7 se muestran los voltajes y corrientes en el circuito de HIZO, donde se muestra la corriente del sensor, la caída de voltaje en el diodo LED y la corriente a través del LED en función del tiempo.

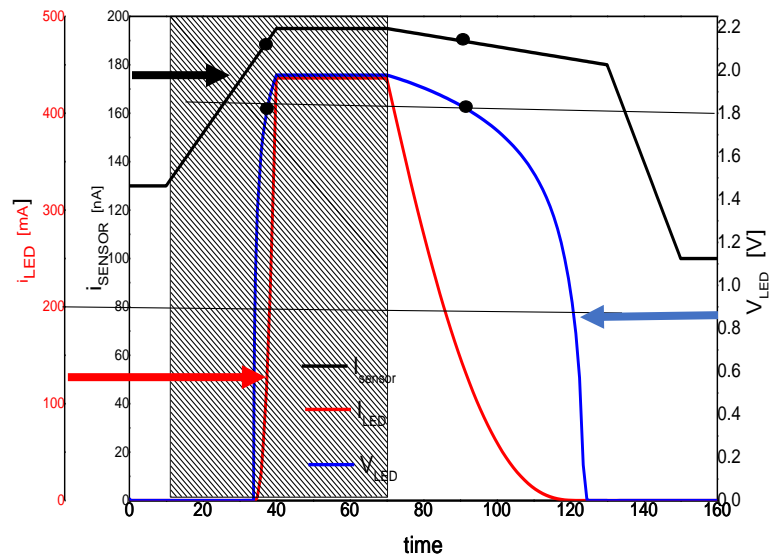
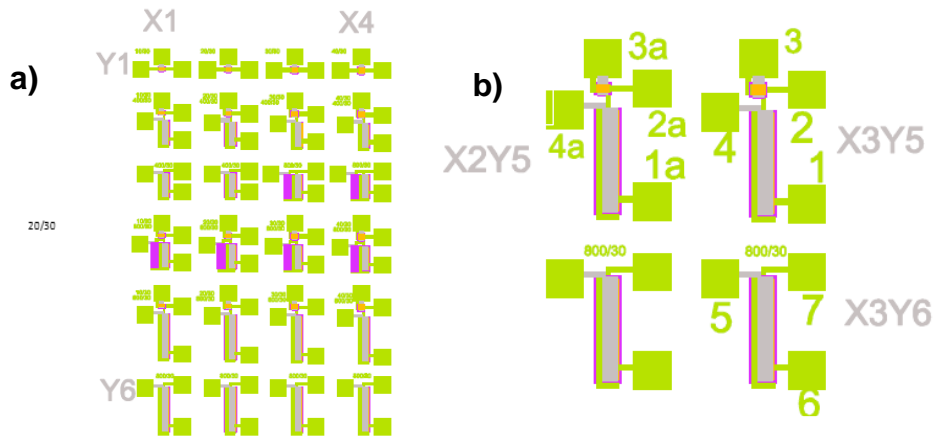


Figura 3.7. Voltajes y corrientes a través del LED obtenidos por simulación del circuito de lectura con TFTs de HIZO y corriente del sensor de HIZO, en función del tiempo.

### 3.4 Pruebas del circuito de lectura

Las pruebas del circuito de lectura con TFTs de HIZO se realizarán en el probador de puntas, esto se realizó con fines experimentales, ya que el propósito de este trabajo solamente es la simulación del circuito de lectura. La Fig. 3.8a muestra la topología de los inversores y transistores fabricados, mientras la Fig. 3.8b muestra una ampliación de los dispositivos utilizados, con sus salidas numeradas.



20/30

Fig. 3.8. a) Topología de los transistores e inversores fabricados; b) Ampliación de los dispositivos utilizados con sus salidas numeradas.

Se utilizó una resistencia externa para  $R1=5\text{ k}\Omega$  y un LED rojo externo, el cual enciende cuando el voltaje a través de él es mayor de  $1.78\text{ V}$ , y la corriente mayor de  $200\text{ }\mu\text{A}$ . Ya que solo se cuenta con 8 puntas de medición, el circuito se dividió en dos partes para la prueba, como se muestra en las Figuras 3.9 a y b, que llamaremos circuito 1 y 2, respectivamente.

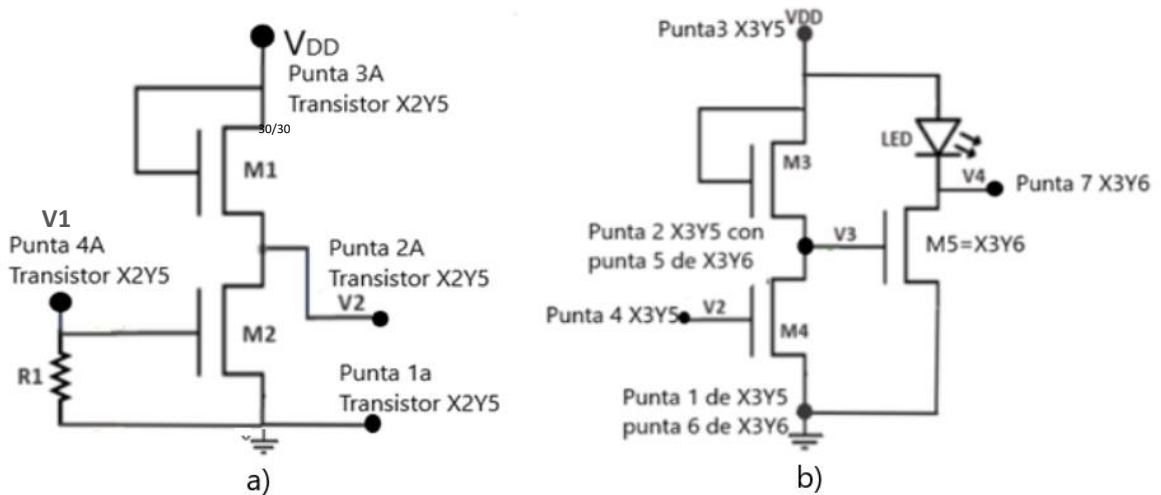


Fig. 3.9. Colocación de las puntas de medición en: a) el circuito 1; b) el circuito 2.



Como voltaje de entrada, indicado como V1 en el circuito simulado, se aplicó por medio de una fuente de voltaje, a la punta 4A de la Fig. 3.9. Éste consistió en una rampa de voltaje entre 0 y 3 V. Durante la medición, se anotó el valor del voltaje de entrada, para el cual el transistor de control del inversor X2Y5 dejaba de conducir, o sea, el valor de voltaje de salida V2 en la Punta 2A se hacía igual a  $V_{DD}=3$  V menos  $V_T=0.5$  V, o sea igual a 2.5 V. Este valor era el esperado para un inversor con carga saturada. El valor de voltaje de umbral para los transistores fabricados se determinó previamente para los transistores tanto con igual como con diferentes dimensiones de W/L y osciló entre 0.4 y 0.6 V.

Seguidamente se cambiaron las puntas para conectar la segunda parte del circuito, conectando externamente el LED entre las puntas 3 y 7. Se aplicó manualmente a la Punta 4 del circuito 2b de la Fig. 3.9, valores de voltaje de V2 entre 1.5 y 3 V, o sea, alrededor del punto donde debía conmutar el inversor X3Y6. Se confirmó que el LED se encendía cuando V2 era menor de 2.5 V y se apagaba cuando el voltaje V2 se hacía mayor a 2 V. De esta manera se confirmaba que el circuito, conformado por los dispositivos fabricados, cuyas características se habían introducido previamente en el programa de simulación, funcionaría con las dimensiones obtenidas a partir de la simulación, si a su entrada se daba la señal suministrada por el sensor estudiado.

### 3.5 Resumen

- Se diseñaron 3 circuitos de lectura para los sensores de IGZO e HIZO descritos en capítulo 2, utilizando el modelo de TFTs, desarrollado en nuestro laboratorio. Dos de los circuitos se diseñaron para leer la salida del sensor de IGZO, uno con TFTs de IGZO y el otro con TFTs de HIZO.
- El tercer circuito se diseñó para leer el sensor de HIZO fabricado y reportado en el capítulo 2. Para el diseño se utilizó el programa de simulación circuital SmartSPICE de la Silvaco. Como parámetros del modelo, se utilizaron valores publicados de TFTs de IGZO y los propuestos de TFTs de HIZO, fabricados y medidos en el laboratorio.





- Como señal de entrada para los circuitos de lectura, se tomaron los valores de corriente bajo iluminación UVA-I, su incremento en presencia del gas contaminante, así como su forma de reducción cuando este desaparece y cuando se apaga la UVA-I. Para el sensor HIZO se tomaron los datos experimentales, mientras que para el IGZO los publicados en [3.7]
- Utilizando los parámetros del modelo propuestos para los TFTs de HIZO fabricados en nuestro laboratorio, se mostró experimentalmente que los circuitos diseñados con TFTs de HIZO permiten leer la señal de salida de los sensores, tanto de IGZO como de HIZO en los rangos esperados.

### **3.6 Conclusiones**

- El uso de simuladores como SmartSPICE permite generar y adecuar los valores de distintos tipos de señales (Cuadrada , Triangular, Diente de Sierra, Senoidal, Etc.) con el uso de comandos, lo que facilita la simulación de la señal de variación de salida del sensor.
- En el caso del sensor de IGZO ambos circuitos de lectura (IGZO & HIZO) al estar en presencia del gas contaminante obtuvieron valores de aproximadamente 2V y corrientes superiores a los 200  $\mu$ A, las cuales son suficientes para poder encender un LED rojo según las mediciones realizadas al LED y la hoja de especificaciones del fabricante.
- En el caso del sensor de HIZO con circuito de lectura de HIZO se obtuvieron resultados similares a los del sensor de IGZO logrando que el circuito simulado obtuviera los valores necesarios para poder encender un LED rojo, sin embargo, la mayor aportación de este circuito es que al trabajar con TFTs basados en HIZO estos presentan una compatibilidad de fabricación con el sensor de HIZO lo que facilitaría la fabricación de estos dispositivos.



## BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 1

- [1.1] Xinyi Shen, Guolong Shi, Yongxing Zhang and Shizhuang Weng, “Wireless Volatile Organic Compound Detection for Restricted Internet of Things Environments Based on Cataluminescence Sensors”, May 2022, DOI: 10.3390/chemosensors10050179
- [1.2] Base de datos de sustancias tóxicas y peligrosas RISCTOX, “Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)”, <https://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=621>
- [1.3] De compuestos orgánicos volátiles, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Enlace: [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/actemis/compuestos\\_organicos\\_volatiles.aspx#:~:text=Compuestos%20clase%20A%3A%20los%20que,%2C%20anilina%2C%20tricloroetileno%2C%20etc](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/actemis/compuestos_organicos_volatiles.aspx#:~:text=Compuestos%20clase%20A%3A%20los%20que,%2C%20anilina%2C%20tricloroetileno%2C%20etc) .
- [1.4] ACETONE | Occupational Safety and Health Administration, Enlace: <https://www.osha.gov/chemicaldata/476> .
- [1.5] Eliminación de COV y ozono a través de filtros catalizadores, Jul 2021, Enlace: [https://www.industriaquimica.es/noticias/20210720/eliminacion-cov-ozono-traves-filtros-catalizadores#.YyJ\\_anbMLIU](https://www.industriaquimica.es/noticias/20210720/eliminacion-cov-ozono-traves-filtros-catalizadores#.YyJ_anbMLIU) .
- [1.6] Horrillo Guermes, M.C. (1992). “Estudio y realización de sensores para co basados en la modulación de la conductividad eléctrica del semiconductor SnO<sub>2</sub>”. Tesis de Doctorado: Universidad Complutense Madrid. Enlace: <http://eprints.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0008401.pdf> .
- [1.7] Hsiao-Wen Zan, Chang-Hung Li, Chun-Cheng Yeh, Ming-Zhi Dai, Hsin-Fei Meng, and Chuang-Chuang Tsai, “Room-temperature-operated sensitive hybrid gas sensor based on amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors”, Applied Physics Letters, American Institute of Physics, Apr 2011, DOI 10.1063/1.3601488.
- [1.8] L. Zhu, W. Zeng, “Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review”. Sensors and Actuators A 267 (2017) 242–261, DOI 10.1016/j.sna.2017.10.021.
- [1.9] Rawat Jaisutti, Jaeyoung Kim, Sung Kyu Park, and Yong-Hoon Kim, “Low Temperature Photochemically Activated Amorphous Indium-Gallium-Zinc



- Oxide for Highly Stable Room-Temperature Gas sensor”, ACS Appl, Mater. Interfaces 2016, 8, 20192-20199, Jul 2016. DOI 10.1021/acsami.6b05724.
- [1.10] Shan-Wei Fan, Arvind K. Srivastava, and Vinayak P. Dravid, “UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO”, 2009, DOI: 10.1063/1.3243458.
- [1.11] NICOLAE BARSAN & UDO WEIMAR, “Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors”, Journal of Electroceramics, Nov 2001.
- [1.12] M.C. Edwin H. Espinoza Piragua (2008), “Desarrollo y fabricación de sensores basados en nanotubos de carbono para la detección de gases tóxicos”, Tesis de Doctorado: Universitat Rovira i Virgili, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Automatización.
- [1.13] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, “Metal oxide-based gas sensor research: How to?”, October 2006, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, Germany, DOI:10.1016/j.snb.2006.09.047.
- [1.14] S.M. Sze, “Semiconductor Sensors”, Wiley J, Edited by Simon M. Sze, New York, 1994.
- [1.15] M. Stankova, “Gas Sensing Properties of RF Sputtered WO<sub>3</sub> Thin Films”, Tesis Doctoral: Universidad Politécnic de Catalunya, 2004, Departamento de Electrónica.
- [1.16] A. Cirera, “New Technologies and their Characterization for Nanostructured SnO<sub>2</sub> Gas Sensor Devices”, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, 2000, Departamento de Electrónica.
- [1.17] Chang Jung Kim, Sangwook Kim, Je-Hun Lee, Jin-Seong Park, Sunil Kim, Jaechul Park, Eunha Lee, Jaechul Lee, Youngsoo Park, Joo Han Kim, Sung Tae Shin, and U-In Chung, “Amorphous hafnium-indium-zinc oxide semiconductor thin film transistors”, Appl. Phys. Lett. 95, 252103 (2009).
- [1.18] K. Ghaffarzadeh, A. Nathan, J. Robertson, S. Kim, S. Jeon, C. Kim, U-I. Chung, J-H. Lee, “Instability in threshold voltage and subthreshold behavior in Hf–In–Zn–O thin film transistors induced by bias-and light-stress”, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 113504.



- [1.19] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala & R. P. Gupta, Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors, "Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences", Agu 2010, DOI: 10.1080/10408430490888977.
- [1.20] W.-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D.-D. Lee, and N. Yamazoe, "Preparation of Indium Oxide Thin Film by Spin-Coating Method and Its Gas-Sensing Properties, Sensors and Actuators" B46, 139–145 (1998).
- [1.21] G. Korotcenkov, V. Brinzari, and B. K. Cho, "In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>-Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals", Hindawi Publishing Corporation Journal of Sensors, Feb 2016, DOI: 0.1155/2016/3816094.
- [1.22] A. Fuchs, M. Bogner, T. Doll, and I. Eisele, "Room Temperature Ozone Sensing with KI Layers Integrated in HSGFET Gas Sensors, Sensors and Actuators" B48, 296–299 (1998).
- [1.23] W.-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D.-D. Lee, and N. Yamazoe, "Preparation of Indium Oxide Thin Film by SpinCoating Method and Its Gas-Sensing Properties", Sensors and Actuators B46, 139–145 (1998)
- [1.24] M. Egashira, Y. Shimizu, and Y. Takao, "Trimethylamine Sensor based on Semiconductive Metal Oxides for Detection of Fish Freshness", Sensors and Actuators B1, 108–112 (1990).
- [1.25] C. Cantalini, W. Wlodarski, H. T. Sun, M. Z. Atashbar, M. Passacantando, and S. Santucci, "NO<sub>2</sub> Response of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film Gas Sensors Prepared by Sol-gel and Vacuum Thermal Evaporation Techniques", Sensors and Actuators B65, 101–104 (2000).
- [1.26] H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, and N. Yamazoe, "Indium Oxide-based Gas Sensor for Selective Detection of CO", Sensors and Actuators B35-36, 325–332 (1996).
- [1.27] S.-M. Lee, Y.-S. Lee, C.-H. Shim, N.-J. Choi, B.-S. Joo, K.-D. Song, J.-S. Huh, and D.-D. Lee, "Three Electrode Gas Sensor based on ITO Thin Film", Sensors and Actuators B93, 31–35 (2003).
- [1.28] J. Tamaki, C. Naruo, Y. Yamamoto, and M. Matsuoka, "Sensing Properties to Dilute Chlorine Gas of Indium Oxide based Thin Film Sensors Prepared by Electron Beam Evaporation", Sensors and Actuators B83, 190–194 (2002).



- [1.29] S.-R. Kim, H.-K. Hong, C. H. Kwon, D. H. Yun, K. Lee, and Y. K. Sung, "Ozone Sensing Properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$ -based Semiconductor Thick Films", *Sensors and Actuators B66*, 59–62 (2000).
- [1.30] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "Light Enhanced Gas Sensing Properties of Indium Oxide and Tin Dioxide Sensors", *Sensors and Actuators B65*, 260–263 (2000).
- [1.31] J. Hu, F. Zhu, J. Zhang, and H. Gong, "A Room Temperature Indium Tin Oxide/Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor for Nitric Oxide", *Sensors and Actuators B93*, 175–180 (2003).
- [1.32] H. Yamaura, K. Moriya, N. Miura, and N. Yamazoe, "Mechanism of Sensitivity Promotion in CO Sensor using Indium Oxide and Cobalt Oxide", *Sensors and Actuators B65*, 39-41 (2000).
- [1.33] B. P. J. d. L. Costello, R. J. Ewen, N. M. Ratcliffe, and P. S. Sivanand, "Thick Film Organic Vapour Sensors based on Binary Mixtures of Metal Oxides", *Sensors and Actuators B92*, 159–166 (2003).
- [1.34] M. Fleischer and H. Meixner, "Fast Gas Sensors based on Metal Oxides which are Stable at High Temperatures", *Sensors and Actuators*, 1997, DOI: 10.1016/S0925-4005(97)00114-7.
- [1.35] M. Fleischer, M. Seth, C.-D. Kohl, and H. Meixner, "A Study of Surface Modification at Semiconducting  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  Thin Film Sensors for Enhancement of the Sensitivity and Selectivity", *Sensors and Actuators B35-36*, 290–296 (1996).
- [1.36] Z. Gergintschew, H. Förster, J. Kositzka, and D. Schipanski, "Two-dimensional Numerical Simulation of Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators B26-27*, 170–173 (1995).
- [1.37] M. Fleischer and H. Meixner, "Fast Gas Sensors based on Metal Oxides which are Stable at High Temperatures", *Sensors and Actuators B43*, 1–10 (1997).
- [1.38] A. C. Lang, M. Fleischer, and H. Meixner, Surface Modifications of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  Thin Film Sensors with Rh, Ru and Ir Clusters, *Sensors and Actuators B66*, 80–84 (2000).



- [1.39] V. K. Josepovits, O. Krafcsik, G. Kiss, and I. V. Perczel, "Effect of Gas Adsorption on the Surface Structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Studied by XPS and Conductivity Measurements", *Sensors and Actuators B48*, 373–375 (1998).
- [1.40] J. Frank, M. Fleischer, and H. Meixner, "Gas-Sensitive Electrical Properties of Pure and Doped Semiconducting Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thick Films", *Sensors and Actuators B48*, 318–321 (1998).
- [1.41] J. Frank, M. Fleischer, and H. Meixner, "Electrical Doping of Gas-sensitive, Semiconducting Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films", *Sensors and Actuators B34*, 373–377 (1996).
- [1.42] T. Schwebel, M. Fleischer, and H. Meixner, A Selective, "Temperature Compensated O<sub>2</sub> Sensor based on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films", *Sensors and Actuators B65*, 176–180 (2000).
- [1.43] U. Lampe and J. Müller, "Thin-Film Oxygen Sensors Made of Reactively Sputtered ZnO", *Sensors and Actuators 18*, 269–284 (1989).
- [1.44] B. Bott, T. A. Jones, and B. Mann, "The Detection and Measurement of CO using ZnO Single Crystals", *Sensors and Actuators 5*, 65–73 (1984).
- [1.45] D. Gruber, F. Kraus, and J. Müller, "A Novel Gas Sensor Design based on CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Plasma Etched ZnO Thin Films", *Sensors and Actuators B92*, 81–89 (2003).
- [1.46] A. R. Raju and C. N. R. Rao, "Gas-sensing Characteristics of ZnO and Copper-impregnated ZnO", *Sensors and Actuators B3*, 305–310 (1991).
- [1.47] F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Ghiotti, and Guglielminotti, "Infrared Study of H<sub>2</sub> Sensing at 300 K using M/ZnO Systems", *Sensors and Actuators 19*, 119–124 (1989).
- [1.48] P. Van Geloven, J. Moons, M. Honore, and J. Roggen, "Tin (IV) Oxide Gas Sensors: Thick-film versus Metal-organic based Sensors", *Sensors and Actuators 17*, 361–368 (1989).
- [1.49] N. Koshizaki and T. Oyama, "Sensing Characteristics of ZnO based NO<sub>x</sub> Sensor", *Sensors and Actuators B66*, 119–121 (2000).
- [1.50] J. Xu, Y. Shun, Q. Pan, and J. Qin, "Sensing Characteristics of Double Layer Film of ZnO", *Sensors and Actuators B66*, 161–163 (2000).



- 
- [1.51] H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, "Zinc-oxide Thin-film Ammonia Gas Sensors with High Sensitivity and Excellent Selectivity", *J. Appl. Phys.* 60, 482–484 (1986).
- [1.52] S. Pizzini, N. Buttá, D. Narducci, and M. Palladino, "Thick Film ZnO Resistive Gas Sensors: Analysis of their Kinetic Behavior", *J. Electrochem. Soc.* 136, 1945–1948 (1989).
- [1.53] M. Egashira, N. Kanehara, Y. Shimizu, and H. Iwanaga, "Gas Sensing Characteristics of Li<sup>+</sup>-Doped and Undoped ZnO Whiskers", *Sensors and Actuators* 18, 349–360 (1989).
- [1.54] K. Galatsis, Y. X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Sherveglieri, C. Cantalini, S. Santucci, and M. Passacantando, "Comparison of Single and Binary Oxide MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> Sol-gel Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 2002, DOI: 10.1016/S0925-4005(01)01072-3
- [1.55] T. Seiyama and S. Kagawa, "Study on a Detector for Gaseous Components using Semiconductive Thin Films", *Analytical Chemistry*, 1966, DOI:10.1021/ac60240a031.



## BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 2

- [2.1] K. Normura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, "Room temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors", *Nature*, vol 432, no. 7016, p. 488, (2004), DOI: 10.1038/nature03090.
- [2.2] Myung Sic Chaea, Ju Hyun Parka, Hyun Woo Sona, Kyo Seon Hwangb, Tae Geun Kim, "IGZO-based electrolyte-gated field-effect transistor for insitu biological sensing platform", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Feb 2018, 10.1016/j.snb.2018.02.090.
- [2.3] M. César Adrián Pons Flores (2019), "Desarrollo de proceso de fabricación de AOSTFTs DE Hf-In-ZnO con HfO<sub>2</sub> como dieléctrico con alto desempeño en rango de operación por debajo de los 5v", Tesis de Doctorado: CINVESTAV-IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica.
- [2.4] Y.S. Chun, S. Chang, S. Y. Lee., "Effects of gate insulators on the performance of a-IGZO TFT fabricated at room-temperature", *Microelectron. Eng.*, Vol 88, no.7. 2011, DOI: 10.1016/j.mee.2011.01.076.
- [2.5] Piero Migliorato, Md Delwar Hossain Chowdhury, Jae Gwang Um, Manju Seok, Mallory Martivenga, and Jin Jang, "Characterization and modeling of a-IGZO TFTs", 2015, DOI: 10.1109/JDT.2014.2328335.
- [2.6] Lu Qingru, Huang Xiaodong, Li Fan, Xin Haiyan, Huang Hui, "Fabrication and Properties of Amorphous IGZO-TFT", 2018.
- [2.7] Rawat Jaisutti, Jaeyoung Kim, Sung Kyu Park and Yong-Hoon Kim, "Low-Temperature Photochemically Activated Amorphous Indium-Gallium-Zinc Oxide for Highly Stable Room-Temperature Gas Sensors", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, DOI: 10.1021/acsami.6b05724.
- [2.8] Isai Salvador Hernández Luna, "Fabricación y Caracterización de estructuras MDS para AOSTFTs", Tesis de Maestría CINVESTAV-IPN, 2015, Departamento de Ingeniería Eléctrica.
- [2.9] I. S. Hernandez, S. I. Garduño, A. Cerdeira, B. Iñiguez, M. Estrada, "High Mobility Hf-In-ZnO TFTs, with HfO<sub>2</sub> as Dielectric for Low Voltage Operation Range", 2021 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC). Abril 2021.





- [2.10] Isai Salvador Hernández Luna, “Diseño y fabricación de transistores de capas finas basados en Hf-In-ZnO y HfO<sub>2</sub> de alta movilidad y bajo voltaje de operación”, Tesis de Doctorado CINVESTAV-IPN, 2021, Departamento de Ingeniería Eléctrica.
- [2.11] S. Kim, Y. Gil. Choi, K.K. Kim, H.J. Yun , B. Son, C.J. Choi, and H. Kim, “Carrier Transport at Metal/Amorphous Hafnium-Indium-Zinc Oxide Interfaces” , ACS appl, Mater. Vol. 7., no.40, pp. 22385-22393, 2015.
- [2.12] S.J. Kim, S.Y.Lee, Y.W.Lee, K.S. Yoon, J.Y. Kwon, M. K. Han, “Effect of Channel Layer Thickness on Characteristics and Stability of Amorphous Hafnium-Indium-Zinc Oxide Thin Film Transistors” Jnp. J. Appl Phys.,vol.50, no.2R,p.024104, 2011.
- [2.13] Chang Jung Kim, Sangwook Kim, Je-Hun Lee, Jin-Seong Park, Sunil Kim, Jaechul Park, Eunha Lee, Jaechul Lee, Youngsoo Park, Joo Han Kim, Sung Tae Shin, and U-In Chung, “Amorphous hafnium-indium-zinc oxide semiconductor thin film transistors”, Appl. Phys. Lett. 95, 252103 (2009).
- [2.14] Deuterium lamp, Wikipedia: Reference desk/Archives/Science/2006 September 27, Enlace: [https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Deuterium\\_lamp\\_1.png](https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Deuterium_lamp_1.png)
- [2.15] W. Kern, “Handbook of semiconductor wafer cleaning technology, Noyes Publications”, Park Ridge NJ. 1993.
- [2.16] Barsan, N.; Weimar, U. “Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors”. J. Electroceram. 2001, 7, 143–167.
- [2.17] Chen, H.; Liu, Y.; Xie, C.; Wu, J.; Zeng, D.; Liao, Y. “A Comparative Study on UV Light Activated Porous TiO<sub>2</sub> and ZnO Film Sensors for Gas Sensing at Room Temperature”. Ceram. Int. 2012,38, 503–509.
- [2.18] W. Kern, D A. Poutienen,” Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology”, RCA rev.31:187-206,1970.



### BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 3

- [3.1] SmartSpice User's Manual, Silvaco, August 2013, Enlace: [www.silvaco.com](http://www.silvaco.com)
- [3.2] SmartSpice Examples, Enlace: <https://silvaco.com/examples/smartspace/index.html> Silvaco, 2022.
- [3.3] I. S. Hernandez, "High Mobility Hf-In-ZnO TFTs, with HfO<sub>2</sub> as Dielectric for Low Voltage Operation Range", 2021 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC). April 19-21, 2021.
- [3.4] I.S. Hernández, Tesis de PH.D. "Diseño y fabricación de transistores de capas finas basados en Hf-In-ZnO y HO<sub>2</sub>, de alta movilidad y bajo voltaje de operación", Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Electrónica del Estado Sólido. Septiembre 21 2021.
- [3.5] E. Prieto, et. al., "Sensor readout circuit using AOSTFTs for IGZO (In-Ga-ZnO) sensors", LAEDC, Puebla, 3-6 de Julio, 2022.
- [3.6] Rawat Jaisutti, Jaeyoung Kim, Sung Kyu Park and Yong-Hoon Kim, "Low-Temperature Photochemically Activated Amorphous Indium-Gallium-Zinc Oxide for Highly Stable Room-Temperature Gas Sensors", ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, DOI: 10.1021/acsami.6b05724.
- [3.7] A. Cerdeira, M. Estrada, R. García, A. Ortiz-Conde, F.J. García Sanchez, "New Procedure for the extraction of basic a-Si:H TFT model parameters in the linear and saturation regions", Solid State Electronics 45 (2001) 1077. DOI 10.1016/S0038-1101(01)00143-5.
- [3.8] J. N. Gaspar-Angeles, et al., "Dynamic Validation of the Full Model for AOSTFTs using a Ring Oscillator based on a-IGZO TFTs", 2020 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC) San José, Costa Rica, February 25-28, 2020 pp 1-4.
- [3.9] Jorge Nuhani Gaspar Ángeles, Tesis de Pd. D, "Simulación Circuitual con Transistores AOSTFT", 4 de diciembre de 2020, SEES, CINVESTAV.
- [3.10] Y. Hernández-Barrios, J. N. Gaspar-Angeles, M. Estrada, B. Iñiguez, A. Cerdeira, "Dynamic Simulation of a-IGZO TFT Circuits Using the Analytical Full Capacitance Model (AFCM)", Journal of the Electron Devices Society, December 2022, DOI: 10.1109/JEDS.2020.30453.



## CONCLUSIONES GENERALES

- Sé determino que los semiconductores de óxidos metálicos debido a su buena selectividad, alta movilidad de efecto de campo, fabricación a baja temperatura y bajo coste de producción, resultan ser un material atractivo para su uso como sensores de COV, ya que como se discutió en el capítulo 1, éstas eran cualidades que se buscaban obtener para la comercialización de estos sensores.
- De los dispositivos fabricados de HIZO el que mejor resultados obtuvo fue el interdigitado con una separación de contactos de  $60\ \mu\text{m}$ , este presento un comportamiento diferente al ser expuesto ante  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  como gases de arrastre, en donde se observa que al usar oxígeno obtuvimos un aumento de corriente de aproximadamente  $120\ \text{nA}$ . Sin embargo, el comportamiento con  $\text{O}_2$  resulta tener muchas variaciones en comparación con el  $\text{N}_2$  el cual muestra un comportamiento similar en cuanto a la variación de corriente en cada una de las mediciones realizadas. Esto puede deberse, a que con  $\text{O}_2$  el sensor posiblemente pueda estar detectando ozono ( $\text{O}_3$ ), generado por las moléculas de oxígeno al entrar en contacto con la luz UVA-I.
- Por otro lado, los resultados obtenidos en la Caracterización de sensor de HIZO modificando mol% de HIZO para aumentar la conductividad resultaron tener una respuesta al gas contaminantes (acetona) prácticamente imperceptible. Este efecto se puede explicar al considerar que la respuesta en corriente por la presencia de la acetona, es un efecto superficial y el aumento de la conductividad de la capa no debe influir en el mismo. Por lo tanto, al aumentar la corriente se reduce la sensibilidad del sensor en presencia del gas a detectar, debido a que solo depende de sus propiedades superficiales.



- Al analizar el comportamiento del sensor de  $60\ \mu\text{m}$  usando  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  como gases de arrastre, determinó que la presencia del oxígeno presente en el aire también influye en el resultado final de la medición del sensor, ya que se encuentra cubriendo inicialmente la superficie del sensor, participando en el proceso de adsorción y de ionización del gas contaminante.
- SmartSPICE como simulador de circuitos nos permitió generar y adecuar los valores de la señal de salida a través de comandos, obteniendo como resultado una señal que replica el comportamiento del sensor de IGZO e HIZO, facilitando así la simulación de los sensores de lectura.
- Utilizando los parámetros del modelo propuestos para los TFTs de HIZO fabricados en nuestro laboratorio, se mostró experimentalmente que los circuitos diseñados con TFTs de HIZO permiten leer la señal de salida de los sensores, tanto de IGZO como de HIZO. En el caso del sensor de IGZO los circuitos de lectura basados en IGZO & HIZO al estar en presencia del gas contaminante obtuvieron los valores en simulación necesarios para poder encender un LED rojo ( $2\text{V}$  &  $200\ \mu\text{A}$ ) durante el tiempo que el sensor se encuentra expuesto a dicho Gas. Por otro lado, el sensor de HIZO con circuito de lectura de HIZO obtuvo resultados similares a los del sensor de IGZO.
- Durante las Pruebas realizadas al circuito de lectura en el probador de puntas se confirmó que el LED Rojo se encendía cuando la salida de  $V_2$  mostrada en Fig. 3.9 era menor de  $2.5\ \text{V}$  y se apagaba cuando el voltaje  $V_2$  se hacía mayor a  $2\ \text{V}$ . De esta manera se confirma que el circuito es funcional y podría ser fabricado dentro de nuestros laboratorios, cabe mencionar que esto solamente se realizó con fines experimentales, ya que el propósito de este trabajo solamente es la simulación del circuito de lectura.



---

## **TRABAJO FUTURO**

Analizar la respuesta del sensor basado en HIZO a diferentes tipos de compuestos orgánicos volátiles, y en el caso de que se requiera, realizar el ajuste del circuito de lectura para adaptarlo a cada uno de los diferentes compuestos.

Diseñar un sistema de mediciones eficiente para la caracterización de los sensores de HIZO.

Continuar con el proceso de fabricación y caracterización del circuito de lectura para los sensores de HIZO previamente simulados.

Realizar un estudio detallado del comportamiento en la distribución y concentración del gas de acetona en el ambiente.

