



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y
NANOTECNOLOGÍA**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SENSOR DE
OXÍGENO BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS**

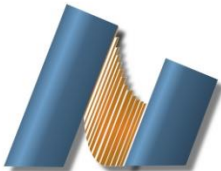
T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA**

P R E S E N T A :

JUAN ANTONIO HUERTA SALCEDO

**DIRECTOR DE TESIS :
DR. HUGO JESÚS TIZNADO VÁZQUEZ**



Ensenada Baja California a Febrero 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

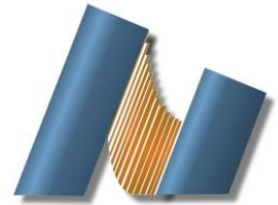
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
EJE DE MICROELECTRÓNICA Y NANOFABRICACIÓN

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SENSOR DE OXÍGENO BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
JUAN ANTONIO HUERTA SALCEDO

DIRECTOR DE TESIS
DR. HUGO JESÚS TIZNADO VÁZQUEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA FEBRERO 2020

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Juan Antonio Huerta Salcedo

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos que han sido partícipes en la elaboración de la presente tesis.

Quiero agradecer al Dr. Hugo Tiznado por ser mi director de tesis, por su tiempo y paciencia de realizar incontables sugerencias y revisiones, por darme la oportunidad de unirme al grupo de trabajo del laboratorio de ingeniería de superficies y por siempre estar al pendiente de sus estudiantes.

Agradezco al Dr. Eduardo Murillo, a la Dra. Ana Cuentas, al Dr. David Domínguez y al Dr. Cesar López por formar parte del comité sinodal y por proporcionarme sus observaciones, recomendaciones y apoyo durante la elaboración de esta tesis.

Mi más profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología junto a la Licenciatura en Nanotecnología por fungir como mi segundo hogar y por otorgarme el acervo de conocimientos necesarios para mi formación profesional. Agradezco a todos los docentes que aportaron para hacer de esta carrera un ejemplo en cuanto a educación de alta calidad y exigencia. Asimismo, quiero agradecer a la Universidad Autónoma de Baja California por darme la oportunidad de hacer uso de su laboratorio de nanotecnología cuando fue preciso.

Agradezco al grupo de trabajo del laboratorio de ingeniería de superficies del Centro de Nanociencias y Nanotecnología por su apoyo e instrucción durante todo el desarrollo de esta tesis. Especialmente quisiera agradecer al Ing. Fernando Solorio por su apoyo referente a los equipos de síntesis y al M.C. Jorge Vázquez por su apoyo en cuanto a los equipos de caracterización eléctrica. Agradezco al Dr. Javier López y al Dr. Eduardo Murillo por el apoyo en las caracterizaciones hechas por AFM, al Tec. Israel Gradilla por su apoyo con las mediciones de EDS y al Dr. David Domínguez por su apoyo en cuanto a las mediciones de XPS.

Por supuesto, deseo manifestar mi agradecimiento a mis amigos por su compañía y apoyo durante toda la licenciatura. Sin ellos, estos últimos años no estarían repletos de buenas memorias y grandes experiencias que recordaré durante toda mi vida. Quiero agradecer en

especial a Omar, quien me brindó su amistad desde el primer día y siempre ha estado presente en las buenas y en las malas.

Agradezco a Mariana por escucharme, animarme, comprenderme y amarme. Te agradezco los momentos que hemos compartido estos últimos 4 años que han impactado en mí de manera positiva. Tú eres mi motivación para ser mejor persona y profesionista.

Harán falta páginas para agradecer a mi familia. El amor, trabajo y sacrificio que mi mamá y papá han dedicado en mí siempre será el reflejo de mis logros y de todo lo que soy, les debo mi eterno agradecimiento. Mi consigna siempre será enorgullecerlos y espero algún día poder retribuirles todo su amor, me siento privilegiado de ser su hijo. Agradezco a mis hermanas por su cariño y motivación, y quisiera pedirles disculpas por acaparar gran parte de los recursos familiares al decidir estudiar lejos de casa. Agradezco a mis abuelitas, mis segundas madres, por su apoyo, amor incondicional y cariño. Agradezco a mi tita coco por criarme desde pequeño y dejar su huella en la persona que soy ahora. Agradezco a mi tita chayo por brindarme su hogar durante mi estadía en Ensenada y por tenerme la suficiente paciencia, sin su ayuda yo no habría podido concretar mis estudios de licenciatura, le estoy infinitamente agradecido.

Finalmente, agradezco a los proyectos PAPIIT IN110018, IN112117, IA104120, IN113219, IN1032020, FORDECYT 272894, CONACYT A1-S-26789, A1-S-21084 y A1-S-21323 por el financiamiento proporcionado a este trabajo.

Resumen

En la presente tesis se realizó la síntesis y caracterización de un sensor de oxígeno basado en películas delgadas. El funcionamiento del sensor se fundamenta en el transporte de oxígeno iónico a través de la estructura cristalina del electrolito (óxido de circonio estabilizado con itrio, YSZ por sus siglas en inglés).

El objetivo de esta investigación fue construir y caracterizar la respuesta del sensor de oxígeno en dos modos de operación: coplanaria y paralela, así como determinar la influencia de diferentes materiales y parámetros en el nivel de la corriente iónica del sensor. Debido a esto, parte de este trabajo de investigación fue ayudar al desarrollo de los sensores de oxígeno amperométricos basados en películas delgadas.

Se investigaron dos modos de detección de oxígeno con diferente estructura: coplanaria y paralela. La estructura coplanaria constó de 40 nm de Al_2O_3 como aislante, 200 nm de YSZ como electrolito y 36 nm de rutenio como electrodos; la detección de oxígeno se realizó con medidas I-V en el plano del electrolito. La estructura paralela constó de 40 nm de Al_2O_3 como aislante, 100 nm de YSZ como electrolito, 36 nm de rutenio como electrodo inferior y 50 nm de oro como electrodo superior; la detección de oxígeno se realizó con medidas galvanostáticas a través del electrolito.

El nivel de corriente a 2V en el modo de operación con estructura coplanar demostró aumentar linealmente con la concentración de oxígeno en un rango de 0.01-10% a 400 °C. Asimismo, el tiempo de descarga en el modo de operación con estructura paralela mostró aumentar con la concentración de oxígeno en un rango de 0.01-26% a 150 °C.

El máximo nivel de corriente iónica en el dispositivo se registró con los siguientes parámetros: 200 nm de espesor de YSZ con 4 horas de tratamiento térmico a 300 °C, rutenio como material de electrodo y una temperatura de operación de 400 °C.

Contenido

Agradecimientos.....	IV
Resumen.....	VI
Índice de figuras.....	IX
Índice de tablas.....	XI
1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Marco teórico.....	4
3.1 Conductividad iónica y transporte por migración de vacancias.....	4
3.2 Circonia estabilizada con itria (YSZ).....	6
3.3 Fronteras de triple fase.....	8
3.4 Sensor de oxígeno electroquímico.....	8
3.5 Técnicas de fabricación.....	11
3.5.1 Depósito por capa atómica.....	11
3.5.2 Pulverización catódica.....	12
3.5.3 Evaporación térmica.....	13
3.6 Técnicas de caracterización.....	14
3.6.1 Espectroscopía de reflectancia.....	14
3.6.2 Microscopía de fuerza atómica.....	15
3.6.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.....	16
3.6.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	17
3.6.5 Mediciones corriente vs voltaje.....	18
4. Antecedentes.....	19
5. Hipótesis.....	20
6. Metodología.....	21
6.1 Los materiales.....	21
6.1.1 El aislante eléctrico.....	21
6.1.2 El electrolito.....	22
6.1.3 Los electrodos.....	24
6.2 El sensor de oxígeno.....	25

7. Resultados	29
7.1 El aislante.....	29
7.2 El electrolito.....	31
7.2.1 Composición química.....	31
7.2.2 Efecto de la temperatura en la corriente iónica.....	33
7.2.3 Efecto del espesor de la película en la corriente iónica.....	34
7.2.4 Efecto del tratamiento térmico en la corriente iónica.....	35
7.3 El electrodo.....	37
7.4 El sensor de oxígeno.....	38
7.4.1 Respuesta del modo de operación con estructura coplanaria.....	38
7.4.2 Respuesta del modo de operación con estructura paralela.....	41
8. Conclusiones	45
Referencias.....	45

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura cristalina ideal del cloruro de sodio.....	4
Figura 2. Mecanismo de migración de vacancias.....	5
Figura 3. Estructura de fluorita cúbica del ZrO_2	6
Figura 4. Estabilización de la estructura cubica en el ZrO_2 por medio de contaminantes Y^{3+} . Imagen tomada y modificada.....	7
Figura 5. Diagrama esquemático de las fronteras de triple fase en el cátodo. Imagen tomada y modificada.....	8
Figura 6. Diagrama esquemático de la celda en la que se basan los sensores de oxígeno electroquímicos sólidos. Imagen tomada y modificada.....	9
Figura 7. Diagrama esquemático del funcionamiento del sensor de oxígeno amperométrico. Imagen tomada y modificada.....	10
Figura 8. Comportamiento I-V característico en un sensor de oxígeno amperométrico.....	10
Figura 9. Diagrama esquemático del ciclo ALD. Imagen tomada y modificada.....	12
Figura 10. Diagrama esquemático del proceso de pulverización catódica con magnetrón....	13
Figura 11. Diagrama esquemático del sistema de evaporación térmica. Imagen tomada y modificada.....	14
Figura 12. Esquema de luz reflejada por una película delgada depositada sobre un sustrato. Imagen tomada y modificada.....	14
Figura 13. Esquema ilustrativo del principio de funcionamiento del AFM.....	16
Figura 14. Diagrama esquemático de emisión de los rayos X; (1) electrón acelerado incidente, (2) electrón expulsado del átomo por electrón incidente, (3) electrón de una capa más externa que pasa a ocupar el hueco y (4) fotón de rayos X emitido. Imagen tomada y modificada.....	17
Figura 15. Esquema ilustrativo de la configuración utilizada en las mediciones eléctricas del A) sustrato de silicio, B) el Al_2O_3 y C) el SiO_2	21
Figura 16. Diagrama esquemático del superciclo ALD utilizado para la fabricación de las películas delgadas de YSZ.....	23
Figura 17. Esquema ilustrativo de la configuración utilizada en las mediciones eléctricas del YSZ.....	24
Figura 18. Formación de escalón de rutenio. 1) Se coloca pintura cerámica sobre una fracción	

del sustrato. 2) Se deposita rutenio sobre el sustrato y la fracción con pintura. 3) Después del depósito se retira la pintura cerámica formando un “escalón” de rutenio.....	25
Figura 19. Esquema ilustrativo de la configuración utilizada en las mediciones eléctricas del YSZ con electrodos de rutenio y oro.....	25
Figura 20. Diagrama esquemático de la estructura del sensor de oxígeno con modo de operación coplanar. En esta configuración, los electrodos se depositaron por encima del electrolito. En A) se muestra la vista lateral y en B) la vista frontal.....	26
Figura 21. Diagrama esquemático de la estructura del sensor de oxígeno con modo de operación paralela. En esta configuración, los electrodos se depositaron por encima y por debajo del electrolito.....	26
Figura 22. Sistema de mediciones eléctricas con ambiente de oxígeno/nitrógeno controlado. 1) Flujómetros de nitrógeno y oxígeno conectados a la entrada de la cámara de mediciones. 2) Cámara de mediciones eléctricas. 3) Microscopio óptico con despliegue digital. 4) Micromanipuladores de puntas prueba.....	27
Figura 23. Medida I-V del sustrato de silicio (100) tipo p con valores absolutos de corriente y escala semi-logarítmica.....	29
Figura 24. Medida I-V de la película de 200 nm SiO ₂ /Si con valores absolutos de corriente y escala semi-logarítmica.....	30
Figura 25. Medida I-V de la película de 40 nm Al ₂ O ₃ /Si con valores absolutos de corriente y escala semi-logarítmica.....	30
Figura 26. Espectro EDS de muestra con 200 nm YSZ/40 nm Al ₂ O ₃ /Si.....	31
Figura 27. Espectros XPS de alta resolución de A) oxígeno, B) circonio e C) itrio medidos en una película de 50 nm de YSZ.....	32
Figura 28. Medida I-V de la película de 200 nm de YSZ a diferentes temperaturas. En A) se muestran las curvas obtenidas para cada una de las temperaturas: 24, 100, 200, 300 y 400 °C. En B) se muestran solo las curvas obtenidas para 24, 100 y 200 °C.....	33
Figura 29. Medidas I-V a 400 °C de las películas de YSZ con diferentes espesores.....	34
Figura 30. Medidas I-V a A) 400 y B) 300 °C de dos películas de 50 nm de YSZ; una con un tratamiento térmico a 400 °C por 1 hora y otra sin tratamiento térmico.....	35
Figura 31. Medidas I-V a 400 °C de tres películas de 200 nm de YSZ; dos con un tratamiento térmico a 300 °C por 1 y 4 horas y otra sin tratamiento térmico.....	36

Figura 32. Medidas I-V a 400 °C de dos películas de 200 nm de YSZ con diferentes electrodos: rutenio y oro.....	37
Figura 33. Imagen de AFM y perfil de escalón de rutenio con 3 minutos de depósito.....	38
Figura 34. Respuesta I-V del modo de operación coplanar a 400 °C y diferentes concentraciones de oxígeno.....	39
Figura 35. Respuesta de la corriente del modo de operación coplanar a 400 °C y un voltaje constante de 2 V a diferentes concentraciones de oxígeno.....	39
Figura 36. Relación entre la concentración de oxígeno y la corriente iónica a una temperatura de 400 °C y un voltaje constante de 2 V.....	41
Figura 37. Descarga galvanostática del modo de operación paralelo a 150 °C a diferentes concentraciones de oxígeno.....	42
Figura 38. Descarga galvanostática del modo de operación paralelo a 100 °C a diferentes concentraciones de oxígeno.....	43

Índice de Tablas

Tabla 1. Parámetros de síntesis de electrodos de rutenio.....	22
Tabla 2. Nivel de corriente en sensores de oxígeno amperométricos basados en YSZ.....	40
Tabla 3. Características de modos de operación con estructura coplanar y paralela.....	44

1. Introducción

Actualmente la contaminación ambiental es uno de los mayores problemas mundiales, el cambio en la temperatura de la tierra y el adelgazamiento de la capa de ozono son algunas consecuencias de ello. En parte, este problema se atribuye a los gases contaminantes (CO_x , NO_x , SO_2 , etc.) que son emitidos como residuos en la generación de energía proveniente de los derivados de los combustibles fósiles [1]. Como contramedida, los gobiernos han disminuido cada vez más los límites permitidos de emisión de dichos gases, lo que requiere del desarrollo de sensores de gases más sensibles y con mejores tiempos de respuesta.

Hoy en día, los sensores de oxígeno juegan un papel muy importante en diversos campos, como en el control de procesos químicos, en el control del consumo de combustibles fósiles o en las operaciones de la fabricación de acero. Para tales aplicaciones, existen tres diferentes tipos: ópticos, basados en semiconductores y basados en celdas electroquímicas. El tipo de sensor a emplear dependerá de la aplicación en particular [2].

El sensor de oxígeno amperométrico es un dispositivo electroquímico sólido capaz de medir el oxígeno en el ambiente sin la necesidad de una concentración de referencia. Este tipo de sensor tiene la ventaja de contar con señales estables, una respuesta rápida, alta sensibilidad y una larga vida útil [3].

El electrolito iónico utilizado en los sensores de oxígeno amperométricos suele ser circonia (ZrO_2) estabilizada con itria (Y_2O_3) debido a su alta conductividad iónica, así como su estabilidad química y mecánica en un amplio rango de temperaturas y presiones parciales de oxígeno. La conductividad iónica de la circonia estabilizada con itria (YSZ por sus siglas en inglés) se atribuye al transporte de oxígeno iónico (O^{2-}) dentro de su estructura cristalina, por medio de la movilidad de sitios vacantes (propiedad que aumenta con la temperatura) [1, 4].

En la actualidad, los sensores de oxígeno amperométricos basados en YSZ en bulto son extensamente utilizados en aplicaciones donde se requiere tolerar altas temperaturas, como los utilizados en automóviles y para fines industriales. Sin embargo, para aplicaciones que requieren de un dispositivo compacto que trabaje bajo condiciones ambientales (como los utilizados para detectar la presencia de oxígeno en hospitales), a menudo surgen problemáticas relacionadas al volumen. Entre los problemas destacan el alto costo, el alto

consumo energético y el amplio espacio que ocupan. Por lo tanto, a manera de solucionar tales problemáticas, diversos grupos de investigación han centrado su atención en el estudio de sensores de oxígeno basados en películas delgadas. Este enfoque, de hecho, tiene más potencial. Por un lado, se pueden abordar los intereses de la microelectrónica, como la elaboración por lotes que da lugar a un bajo costo y confiabilidad, la posibilidad de integración a chips electrónicos para el procesamiento de señales, etc. Además, permite la miniaturización e integración de múltiples funciones para realizar sensores complejos. No obstante, hasta donde el autor del presente trabajo sabe, aún no se ha desarrollado un sensor de oxígeno amperométrico comercial que esté compuesto únicamente por películas delgadas. En parte, lo anterior se atribuye a las dificultades asociadas con su alta temperatura de trabajo. Por lo que parte de este trabajo de investigación es ayudar a desarrollar un sensor de oxígeno amperométrico basado en películas delgadas, enfocado a su temperatura de operación [5-7].

2. Objetivos

Objetivo general

Fabricar un sensor de oxígeno amperométrico basado en películas delgadas de YSZ y determinar los factores que afectan sus características de detección a diversas temperaturas.

Objetivos específicos

- A) Realizar un estudio comparativo entre dos óxidos (SiO_2 y Al_2O_3) como aislante eléctrico para la superficie del substrato de silicio.
- B) Determinar los parámetros y condiciones (temperatura, espesor de película, tratamiento térmico) en donde se obtenga el mayor nivel de corriente iónica en el electrolito.
- C) Realizar un estudio comparativo entre dos metales (oro y rutenio) como electrodo del sensor de oxígeno.
- D) Realizar un estudio comparativo entre las temperaturas de funcionamiento de dos modos de operación diferente (coplanaria y paralela).

3. Marco teórico

3.1 Conductividad iónica y transporte por migración de vacancias

La conductividad eléctrica se define como el movimiento de cargas en respuesta a un campo eléctrico. En sólidos conductores como metales y semiconductores la corriente es debido a electrones o huecos. Sin embargo, cuando el movimiento de cargas es debido a iones, el fenómeno se conoce como conductividad iónica [8].

Según la teoría clásica de red, los sólidos cristalinos son formados por iones unidos mediante fuerzas electrostáticas, en donde idealmente cada ion se encuentra en una posición fija de la red de manera periódica a lo largo de todo el material (ver Figura 1) [9]. Bajo esta concepción ideal, existe muy poco espacio para que un ion logre difundirse [10]. Sin embargo, existen pruebas de transporte de iones, desde 1888, cuando Warburg y Tegetmayer describieron una transferencia de sodio por corriente a través de vidrio y cuarzo; y en la verificación cuantitativa de la ley de Faraday en AgCl, AgBr, y AgI hecha por Tubandt y Lorenz (1914) [11].

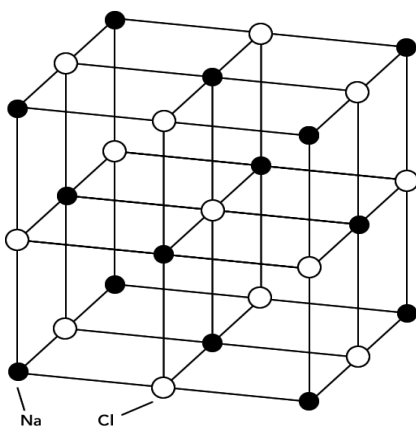


Figura 1. Estructura cristalina ideal del cloruro de sodio.

A manera de explicar los efectos de conductividad iónica, se asumió que algunos iones libres aparecían en el cristal. Sin embargo, fue Frenkel (1926) quien escribió la primera teoría detallada sobre la conductividad de los cristales iónicos. Frenkel explicó que cierto porcentaje de los iones en el cristal se mueve de su lugar original y se aloja en un sitio intersticial, lo que genera sitios vacíos. Schottky (1933) argumentó otras posibles explicaciones de la conductividad en cristales iónicos, y explicó el fenómeno a menudo llamado “defecto de

Schottky”, el cual ocurre cuando un catión y un anión desaparecen de sus posiciones originales dejando los sitios en un estado vacante. Ambos efectos dan pauta a que cualquier ion en las inmediaciones pueda saltar a uno de estos sitios vacíos, lo cual deja a su vez otra vacancia (ver Figura 2). A éste mecanismo de transporte se le conoce como migración de vacantes [9, 10].

Como se mencionó anteriormente, es necesario que existan vacancias en el arreglo cristalino de un material para que el mecanismo de movimiento de iones por migración de vacancias se lleve a cabo. Por lo tanto, la densidad de vacancias es un parámetro crucial en el contexto de la conductividad iónica, dado que de esto dependerá la cantidad de sitios accesibles para que un ion móvil salte de una posición a otra [10].

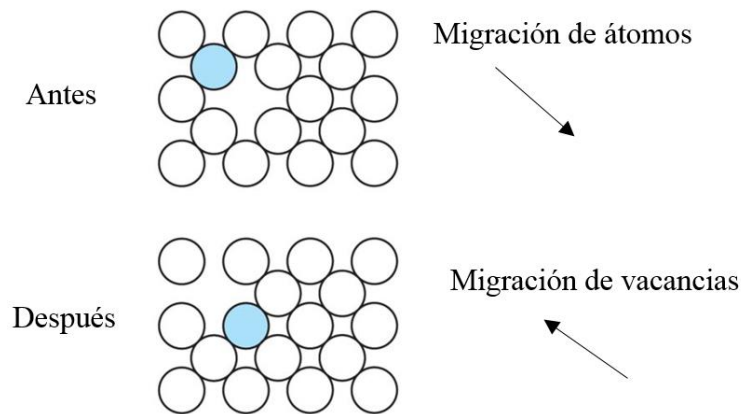


Figura 2. Mecanismo de migración de vacancias.

Además del número de vacancias, la magnitud de carga eléctrica del ion que se difunde es otro parámetro a tomar en cuenta, ya que cuando la carga es grande, la atracción Coulómbica sentida por los iones vecinos de carga contraria es más fuerte y la energía de activación suele ser mayor. La “energía de activación” indica la barrera de energía libre que un ion debe superar para lograr un salto exitoso entre dos sitios. Este último factor juega un papel muy importante en la conductividad iónica, ya que su dependencia es exponencial en la expresión de Arrhenius [10, 12]:

$$\sigma = (\sigma_0/T)\exp(-E_a/K_B T), \quad \text{Ec. 1}$$

donde σ representa la conductividad iónica, T la temperatura, K_B la constante de Boltzmann, E_a la energía de activación y σ_0 el factor pre-exponencial.

3.2 Circonia estabilizada con itria (YSZ)

En la actualidad, distintos óxidos sólidos han sido estudiados para su aplicación en dispositivos electroquímicos como celdas de combustible oxidosólidas, supercapacitores o sensores de oxígeno. En su uso como electrolito en los sensores de oxígeno, tales óxidos tienen la propiedad de albergar y conducir iones de oxígeno por su estructura interna por medio de vacancias de oxígeno.

El electrolito en un sensor de oxígeno debe cumplir ciertos requisitos para su correcto funcionamiento, tales como: transporte iónico rápido, conducción electrónica muy baja y estabilidad termodinámica en un amplio rango de temperaturas [13].

El YSZ presenta una alta conductividad de oxígeno iónico (O^{2-}), una buena estabilidad química ante atmósferas oxidantes y reductoras, una alta micro dureza y una baja conductividad térmica. Debido a esto, el YSZ es uno de los óxidos sólidos comúnmente utilizado para su aplicación como electrolito en sensores de oxígeno y celdas de combustible oxidosólidas [14, 15].

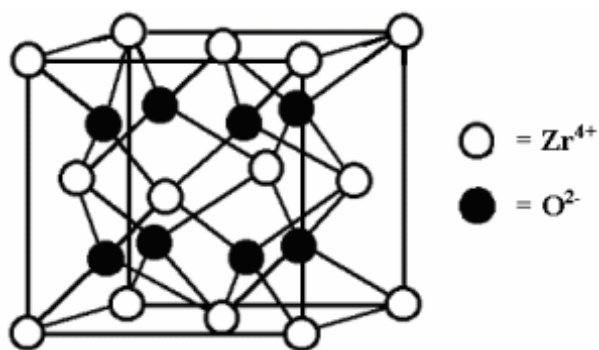


Figura 3. Estructura de fluorita cúbica del ZrO_2 [15].

El ZrO_2 , por sí solo, no es un buen candidato a ser usado como electrolito sólido por su pobre conductividad iónica. A temperatura ambiente, el ZrO_2 presenta una estructura cristalina monoclinica (m), conforme la temperatura del sistema aumenta, su estructura cristalina cambia a una forma tetragonal (t) y después a una estructura de fluorita cúbica (Figura 3), por encima de $1170\text{ }^\circ\text{C}$ y $2370\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente [14]. A menudo, la conductividad iónica máxima observada en electrolitos sólidos basados en ZrO_2 tienen estructuras de cristal relacionadas con la fluorita o con la perovskita, debido a que son capaces de albergar grandes

concentraciones de vacantes de oxígeno [4, 16]. Por ende, para lograr una estabilización de la estructura cristalina fluorita cúbica en el ZrO_2 a temperatura ambiente, se añaden ciertos contaminantes óxidos aliovalentes como Y^{3+} , Ca^{2+} , Ga^{3+} y Mg^{2+} [14]. Cuando el ZrO_2 se contamina con Y_2O_3 , algunos iones Zr^{4+} de la estructura cristalina son reemplazados por Y^{3+} (ver Figura 4), lo que crea una vacante en la sub-red de aniones para compensar la diferencia de cargas [14, 15].

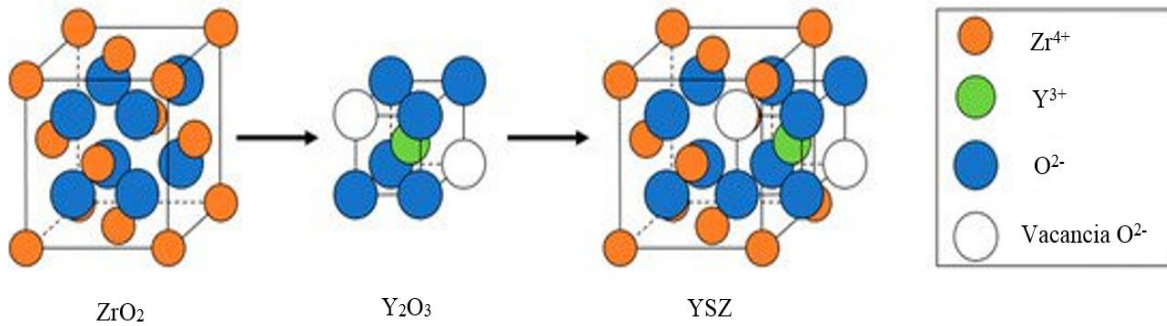
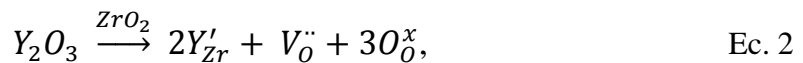


Figura 4. Estabilización de la estructura cúbica en el ZrO_2 por medio de contaminantes Y^{3+} .

Imagen tomada y modificada [17].

La reacción de defectos que da lugar al YSZ en notación Kroger-Vink (notación utilizada para describir cargas eléctricas y posiciones en la red de especies de defectos puntuales en cristales) es [15]:



donde Y'_{Zr} indica a un átomo de itrio ocupando el lugar en el cristal de un átomo de circonio, denotando una carga eléctrica negativa. $V_{\overset{\cdot\cdot}{O}}$ representa una vacancia de oxígeno con una doble carga positiva y $O^x_{\overset{\cdot\cdot}{O}}$ indica un átomo de oxígeno ocupando el lugar de otro oxígeno con una carga neta neutra.

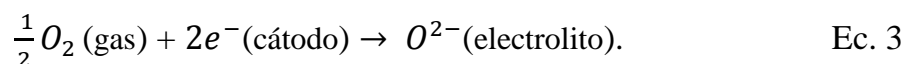
Para bajas concentraciones de dopante, la conductividad iónica del YSZ aumenta conforme el contenido de Y_2O_3 incrementa. Sin embargo, la máxima conductividad iónica es alcanzada alrededor de 8-9% de Y_2O_3 en moles, cuando se encuentra la mínima cantidad de dopante requerida para estabilizar completamente la fase fluorita cúbica [14, 18]. A concentraciones mayores, a pesar de que las vacancias de oxígeno en la estructura cristalina aumentan, también lo hace la cantidad de cationes Y^{3+} . Los saltos entre sitios vacantes cerca de Y^{3+} son

menos probables que aquellos cerca de Zr^{4+} debido a que la fuerza de atracción entre las vacancias y el aceptor Y^{3+} resulta en formaciones de complejos que disminuyen la movilidad de las vacancias de oxígeno [14, 19].

3.3 Fronteras de triple fase

En los dispositivos basados en celdas electroquímicas sólidas, el cátodo funciona como sitio catalítico para la reacción de reducción de oxígeno. Por tanto, el cátodo debe de tener: alta conductividad electrónica, una adecuada porosidad que permita la difusión del oxígeno gaseoso a la interfaz cátodo/electrolito, estabilidad ante atmósferas oxidantes y una alta actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno [20, 21].

En la superficie del cátodo, la reducción de oxígeno se describe de la siguiente manera:



Para que la reacción ocurra, las moléculas de oxígeno molecular (O_2) se deben difundir por los poros del cátodo hasta alcanzar las fronteras de triple fase (FTF); donde el electrolito, el cátodo y el oxígeno molecular se encuentran en contacto (ver Figura 5). En las FTF se dan las siguientes reacciones: (1) reducción del O_2 ; lo que implica adsorción, disociación y reducción; (2) transporte iónico a través del cátodo poroso hacia el electrolito; y (3) la incorporación del oxígeno iónico (O^{2-}) a la red electrolítica [20, 21].

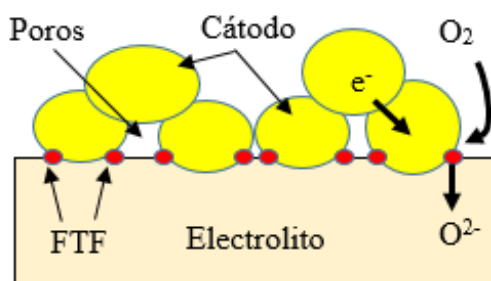


Figura 5. Diagrama esquemático de las fronteras de triple fase en el cátodo.
Imagen tomada y modificada [20].

3.4 Sensor de oxígeno electroquímico

En 1957, Wagner estableció la teoría de la fuerza electromotriz de una celda electrolítica sólida. En 1961, Weissburt y Ruka fabricaron el primer sensor de oxígeno electroquímico

sólido. Sin embargo, no fue sino hasta 1976 cuando la empresa Bosch Corporation incorporó el sensor de oxígeno en automóviles, dándole por primera vez un uso práctico. Actualmente, los sensores electroquímicos de oxígeno basados en YSZ en bulto son ampliamente utilizados en operaciones que requieren robustez y alta confiabilidad. No obstante, su aplicación es limitada debido a que son robustos y a que su temperatura de operación suele encontrarse alrededor de los 600 ° C, consumiendo una gran cantidad de energía [7, 22, 23].

En la Figura 6 se presenta el arreglo de celda en el que se basan los sensores de oxígeno electroquímicos sólidos. Esta celda electroquímica consta de un electrolito de circonia estabilizada y electrodos porosos en cada lado [22, 23]. Los sensores de oxígeno basados en esta celda pueden tener dos diferentes modos de operación: modo amperométrico y modo potenciométrico.

En el modo potenciométrico, cada lado de la celda se expone a una concentración diferente de O_2 , lo que ocasiona un movimiento de O^{2-} dentro del electrolito debido al gradiente de concentración generado. Entre los electrodos se mide la diferencia de potencial que proporciona una medida de la concentración de oxígeno. Sin embargo, debido a que requiere de una concentración de referencia, su desarrollo en substratos de silicio usando técnicas de microfabricación es complicada.

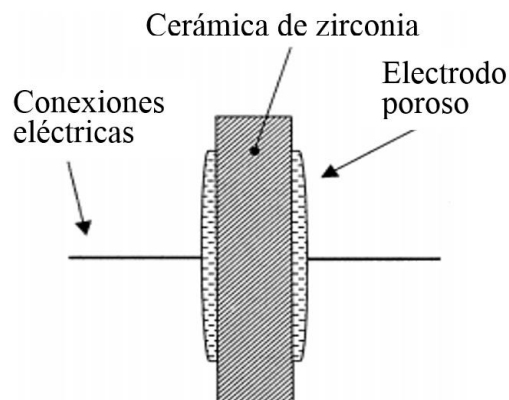


Figura 6. Diagrama esquemático de la celda en la que se basan los sensores de oxígeno electroquímicos sólidos. Imagen tomada y modificada [23].

En el modo amperométrico, se aplica una diferencia de potencial y se mide la respuesta de la corriente. Al aplicar la diferencia de potencial entre los electrodos, los iones de oxígeno (que se han difundido desde el exterior de la celda en el electrolito) se ven atraídos hacia el

electrodo de potencial positivo, lo que genera una corriente dentro del electrolito. De este modo, el nivel de flujo de corriente proporciona una medida de la concentración de oxígeno en el entorno circundante [23].

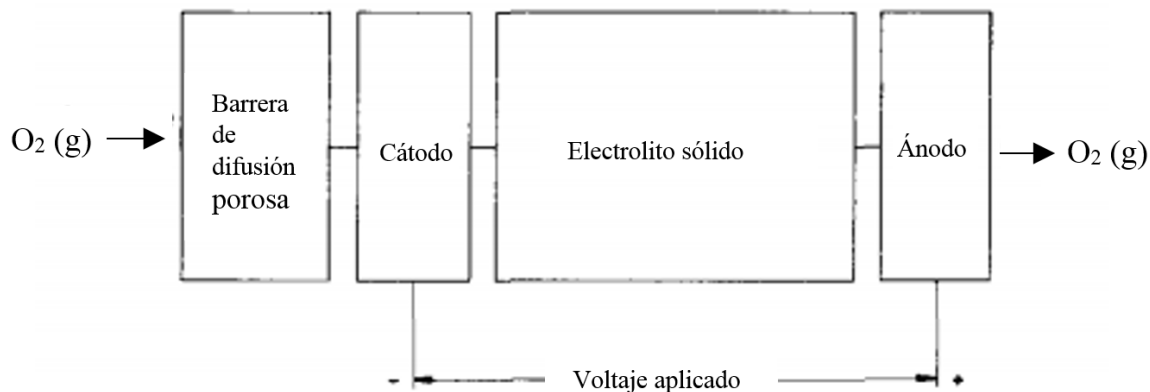


Figura 7. Diagrama esquemático del funcionamiento del sensor de oxígeno amperométrico. Imagen tomada y modificada [27].

En la Figura 7 se muestra el diagrama de funcionamiento de un sensor de oxígeno amperométrico. En este tipo de dispositivos suele incorporarse una barrera de difusión porosa para que el O_2 sea bombeado contra un flujo de difusión limitada. La barrera porosa cumple la función de restringir el acceso de oxígeno que llega al electrodo, de forma que solo se propaga suficiente oxígeno para dar una corriente limitadora fácilmente medible.

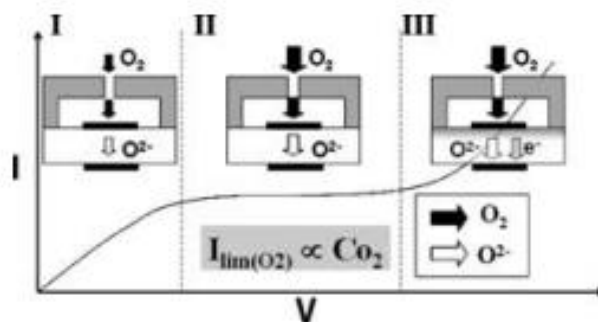
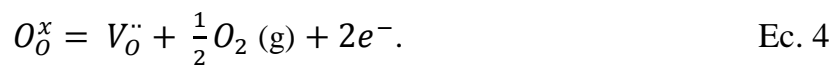


Figura 8. Comportamiento I-V característico en un sensor de oxígeno amperométrico [2].

La curva característica I-V de los sensores de oxígeno amperométricos incluye tres regiones, como se muestra en la Figura 8. Para bajos voltajes, la capacidad de bombeo de oxígeno de la celda sólida electroquímica es menor al flujo de difusión de O_2 en la barrera porosa, por

lo que la corriente de O^{2-} aumenta linealmente de acuerdo con el voltaje aplicado (región I). Sin embargo, si el voltaje aumenta al punto en el que la capacidad de bombeo de oxígeno de la celda sea mayor en comparación con el número de O_2 que se difunde por la barrera porosa, la corriente de O^{2-} se verá saturada debido a que la difusión de las moléculas de O_2 se vuelve un paso determinante (región II). Es justo en la región II en donde se determina la concentración de oxígeno de la atmósfera circundante, ya que la difusión del O_2 por la barrera porosa es proporcional al gradiente de concentración concorde con la primera ley de Fick. Para altos voltajes (región III) la corriente aumenta lentamente conforme al voltaje. Este efecto es atribuido a corrientes electrónicas debido a la descomposición electroquímica del ZrO_2 expresada por [24, 25, 26]:



La corriente limitada de la celda viene dada por la ecuación [27, 28]:

$$I_{lim} = 4FD(S/L)c_{O_2}, \quad \text{Ec. 5}$$

donde I_{lim} es la corriente limitada, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente efectivo de difusión del oxígeno en la barrera porosa de difusión, S es el área del electrodo, L es la longitud efectiva de la barrera de difusión y c_{O_2} es la concentración de oxígeno.

3.5 Técnicas de fabricación

3.5.1 Depósito por capa atómica

La técnica de depósito por capa atómica o ALD (por sus siglas en inglés) es una subclase de la técnica de depósito químico en fase vapor. El crecimiento de películas por ALD se caracteriza por ocurrir en reacciones secuenciales y autolimitadas, tener una alta conformidad y tener un control de espesor de película preciso [29].

La síntesis ALD consiste en reacciones en fase vapor siguiendo una secuencia cíclica de 4 pasos, como se muestra en la Figura 9. Como primer paso, una dosis de gas precursor (típicamente organometálico) es introducido en la cámara del reactor, el cual reacciona con los ligandos en la superficie del sustrato, lo que resulta en el depósito de una sola capa atómica del metal. Durante la reacción, todos los ligandos de la superficie inicial se saturan

y la superficie se cubre con nuevos ligandos que no pueden reaccionar más con el precursor. En el segundo paso, un gas inerte se introduce en la cámara del reactor para purgar el exceso de precursor y las especies de subproductos. En el tercer paso, un segundo gas precursor es introducido para restaurar la reactividad de la superficie del sustrato hacia el primer precursor; nuevamente, la reacción consume todos los sitios reactivos. Como cuarto y último paso, un gas inerte elimina de la cámara del reactor el exceso del segundo gas precursor y los subproductos generados [30].

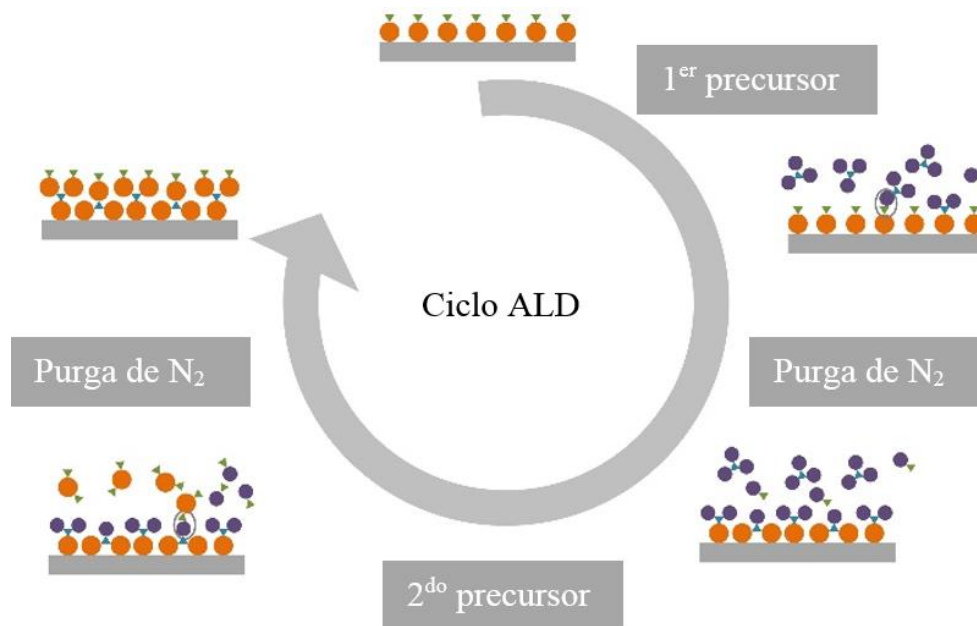


Figura 9. Diagrama esquemático del ciclo ALD. Imagen tomada y modificada [31].

3.5.2 Pulverización catódica

La pulverización catódica o “sputtering” (por su designación en inglés) es un proceso físico en el que una placa objetivo (o cátodo) es bombardeada por iones energéticos generados en un plasma luminiscente situado frente al objetivo. Este proceso produce el desprendimiento de átomos del material objetivo, los cuales se condensan en un sustrato formando películas delgadas. El plasma se genera al ionizar positivamente un gas inerte (típicamente argón) por medio de colisiones con electrones acelerados, lo cual desprende más electrones y genera a su vez más colisiones. Durante el proceso de bombardeo, los electrones secundarios producidos desde la superficie del objetivo ayudan al mantenimiento del plasma [32, 33].

La técnica de crecimiento de películas por pulverización catódica tiene diferentes modos de operación para eficientar algunos de sus parámetros. Entre los distintos modos de operación, el uso de un magnetrón en el blanco es uno de los más utilizados, ya que aumenta la eficiencia de ionización y las tasas de depósito, además de disminuir los voltajes de operación. El magnetrón restringe el movimiento del electrón secundario a la proximidad del objetivo por medio de un campo magnético paralelo al campo eléctrico. El restringir los electrones de esta manera aumenta la probabilidad de colisión con un átomo ionizante, lo que conlleva a un aumento en la densidad del plasma en las cercanías del objetivo [32]. En la Figura 10 se muestra un diagrama del sistema de pulverización catódica con magnetrón.

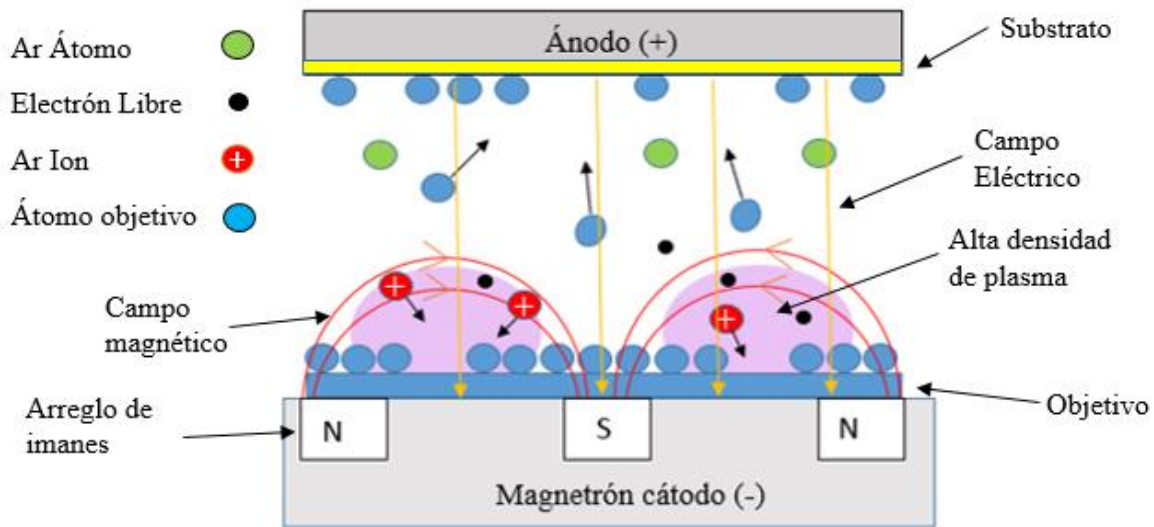


Figura 10. Diagrama esquemático del proceso de pulverización catódica con magnetrón.

3.5.3 Evaporación térmica

La evaporación térmica es una técnica física de depósito en fase vapor (PVD por sus siglas en inglés), normalmente en alto vacío (10^{-5} Torr), en el que el material a depositar es calentado hasta la evaporación. Los átomos evaporados viajan a través de la cámara y se condensan sobre la superficie fría del substrato en forma de película delgada. En la Figura 11 se muestra un esquema básico del sistema de evaporación térmica.

Los materiales a ser depositados pueden ser tanto metales como no metales y son comúnmente evaporados mediante una resistencia eléctrica (efecto joule), o bien, mediante bombardeo de electrones a altas energías [34].

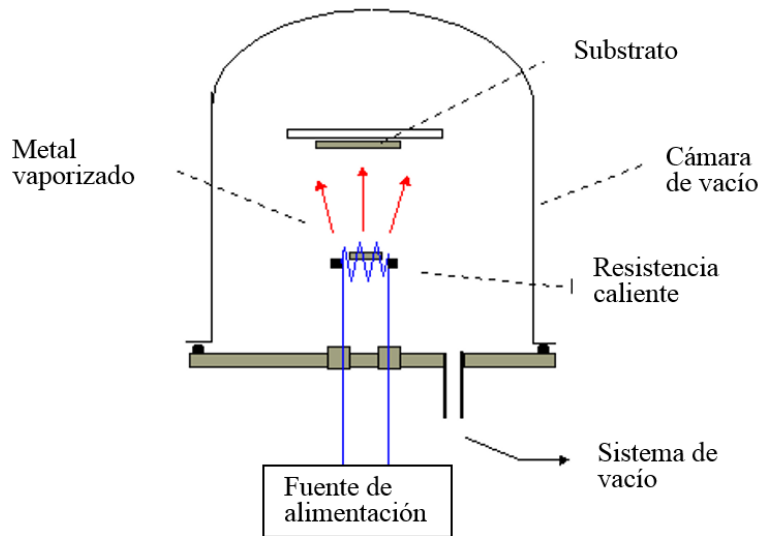


Figura 11. Diagrama esquemático del sistema de evaporación térmica. Imagen tomada y modificada [35].

3.6 Técnicas de caracterización

3.6.1 Espectroscopía de reflectancia

La espectroscopía de reflectancia es una técnica no destructiva de determinación de parámetros ópticos en la que se estudia la luz en función de la longitud de onda que se ha reflejado en un sólido, líquido o gas. Las mediciones suelen hacerse usando un amplio rango de longitudes de onda, típicamente desde el ultravioleta hasta el infrarrojo. La determinación de los parámetros ópticos requiere ajustar los resultados de la medición a un modelo físico, ya que se mide la respuesta óptica de las propiedades físicas, no las propiedades en sí [36].

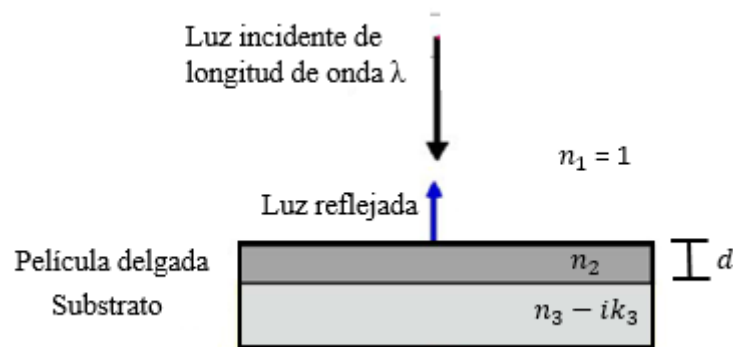


Figura 12. Esquema de luz reflejada por una película delgada depositada sobre un sustrato. Imagen tomada y modificada [37].

La espectroscopía de reflectancia puede ser utilizada para determinar el grosor de películas delgadas. Al irradiar en incidencia normal (perpendicular a la superficie) a una película delgada transparente con índice de refracción n_2 y grosor d depositada sobre un sustrato absorbente con índice de refracción complejo $n_3 - ik_3$ (Figura 12), la reflectancia R está dada por:

$$R = \frac{r_{12}^2 + \rho_{23}^2 + 2r_{12}\rho_{23} \cos(2\beta + \phi_{23})}{1 + r_{12}^2 \rho_{23}^2 + 2r_{12}\rho_{23} \cos(2\beta + \phi_{23})}, \quad \text{Ec. 6}$$

$$\text{donde } \beta = 2\pi n_2 d / \lambda \quad \text{Ec. 7}$$

$$\text{y } \phi_{23} = -\tan^{-1}(b/a). \quad \text{Ec. 8}$$

En la Ec. 6, r_{12} es el coeficiente de reflexión de Fresnel en la interface aire/película, es decir, $= (n_1 - n_2) / (n_1 + n_2)$. El coeficiente de reflexión en la interface película/sustrato ρ_{23} es complejo y está dado por la cantidad $(a^2 + b^2)^{1/2}$. En términos de constantes ópticas,

$$a = (n_2^2 - n_3^2 - k_3^2) / [(n_2 + n_3)^2 + k_3^2] \quad \text{Ec. 9}$$

$$\text{y } b = 2n_2 k_3 / [(n_2 + n_3)^2 + k_3^2]. \quad \text{Ec. 10}$$

De la Ec. 6 se observa que la intensidad teórica de la reflectancia está en función del grosor d de la película delgada. De modo que al conocer la longitud de onda de la luz y los índices de refracción de cada fase, el grosor de la película delgada puede ser determinado [38].

3.6.2 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una técnica mecano-óptica capaz de formar la imagen 3D de la topografía de una superficie. La imagen es formada utilizando una sonda o cantiléver donde en uno de sus extremos se encuentra una punta afilada que mapea la muestra línea por línea, en donde cada transición de accidentes topográficos elevados y deprimidos provoca una flexión en la sonda por medio de fuerzas de atracción y repulsión; la flexión de la sonda es detectada por medio de un fotodiodo y un haz de láser que se refleja en la parte superior de la sonda, de modo que cualquier movimiento en la sonda provoca un cambio en la trayectoria del haz reflejado (ver Figura 13). La técnica de AFM cuenta con 3 principales modos de operación: el modo de contacto, el modo de no contacto y el modo intermitente. En el modo de contacto la fuerza entre punta y muestra no

varía en el análisis, durante el cual, la punta está en constante contacto con la muestra. En el modo de no contacto la punta es levemente distanciada de la muestra, mientras que la sonda oscila a una frecuencia cercana a la frecuencia de resonancia del cantiléver. En este método, además de la topografía, se pueden obtener imágenes de amplitud y de fase las cuales se obtienen de los cambios en la oscilación del cantiléver.

Finalmente, en el modo de operación intermitente la sonda oscila durante el análisis, pero en cada medición, la punta entra en contacto con la superficie del material obteniendo imágenes topográficas, así como imágenes de amplitud y fase [39].

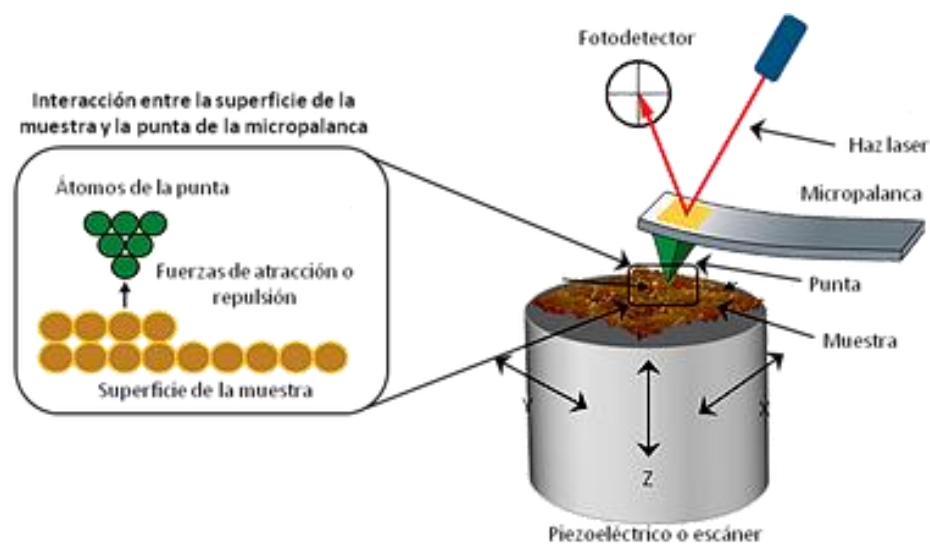


Figura 13. Esquema ilustrativo del principio de funcionamiento del AFM [39].

3.6.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

La espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) es una técnica analítica utilizada para la caracterización química de una muestra, donde se detectan los rayos X emitidos durante el bombardeo de un haz de electrones. El haz irradiado colisiona con los átomos de la muestra y arrancan los electrones de las capas energéticas internas, lo que deja a los átomos en un estado ionizado. Cuando esto ocurre, un electrón de una capa más externa pasa a ocupar el hueco; es en este proceso en donde el átomo emite energía en forma de rayos X para volver a su estado fundamental (ver Figura 14). La energía del rayo X emitido es característico del elemento del que proviene y de la transición de la que se produce,

por lo que cada elemento produce un conjunto único de picos en su espectro de emisión electromagnética [40, 41].

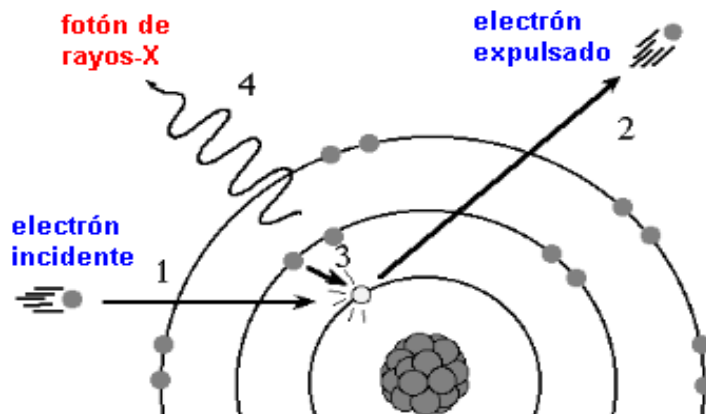


Figura 14. Diagrama esquemático de emisión de los rayos X; (1) electrón acelerado incidente, (2) electrón expulsado del átomo por electrón incidente, (3) electrón de una capa más externa que pasa a ocupar el hueco y (4) fotón de rayos X emitido. Imagen tomada y modificada [41].

3.6.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es una técnica analítica de superficie para análisis de composición química y, que además, permite determinar el estado de los elementos de un material. El fundamento físico de la técnica de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden ocurrir diversos fenómenos, uno de ellos es que el fotón interaccione con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de energía produciendo la emisión del electrón. La física básica del proceso fotoeléctrico se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$h\nu = E_K + E_B + \Phi, \quad \text{Ec. 11}$$

donde h representa la constante de Planck, ν la frecuencia de los fotones que bombardean la muestra, E_K la energía cinética del fotoelectrón emitido, E_B la energía de enlace del electrón en el átomo y Φ es la función trabajo del material. La energía de enlace proporciona información acerca de la distribución y población de los niveles de energía electrónicos, con

los que es posible determinar qué elementos están presentes en la muestra. La energía de enlace se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, ya que la frecuencia de los fotones es un valor conocido en la medición y la función trabajo es una constante de la muestra [42, 43].

3.6.5 Curvas de corriente vs voltaje

Las curvas de corriente vs voltaje (I-V) son ampliamente utilizadas para obtener las características de un material o dispositivo. En una curva I-V se proporciona un rango de voltajes como estímulo y se mide la respuesta de la corriente, o viceversa. La información que proporciona esta medición eléctrica es básica y fundamental para comprender el proceso que se lleva a cabo en dispositivos semiconductores (transistores, MOSFET's, etc.), componentes (sensores, leds, etc.), nuevos materiales y otros dispositivos eléctricos [44]. La curva I-V característica que presentará un dispositivo eléctrico dependerá del movimiento de sus portadores de carga.

4. Antecedentes

En 1961, Weissbart y Ruka fabricaron el primer sensor de oxígeno basado en una celda electroquímica sólida. El sensor constó de un tubo denso de circonia estabilizada con calcio de $\frac{3}{4}$ de pulgadas de diámetro y un par de pulgadas de largo. Las mediciones a 700 °C mostraron una relación casi lineal entre la fuerza electromotriz (FEM) de la celda y el logaritmo de la presión de oxígeno [45].

En 1982, Dietz introdujo el concepto del sensor de oxígeno amperométrico. En el diseño se añadió una cámara de volumen restringido sobre el cátodo. El sensor fabricado obtuvo un espesor total de 2 mm y un área de 8 x 48 mm. La corriente mostró responder proporcionalmente a la concentración del oxígeno circundante al aplicar un voltaje constante a la celda [27].

Takahashi *et al.* (1985) fabricaron una versión miniaturizada del sensor de oxígeno amperométrico usando tecnología de películas gruesas ($<10 \mu\text{m}$) y delgadas ($<0.1 \mu\text{m}$). Las dimensiones del sensor fueron 1.7 x 1.7 mm de área y 300 μm de espesor, aproximadamente. Los resultados mostraron una baja resistencia interna comparada con diseños anteriores. Además, el rango de medición de concentración de oxígeno se extendió hasta el 70% [46].

En el 2002, Yu *et al.* desarrollaron un sensor de oxígeno amperométrico basado en películas delgadas utilizando técnicas de fabricación de sistemas microelectrónicos. El sensor fue diseñado con una estructura coplanar con dimensiones de 580 x 460 μm de área y un espesor de 1.7 μm . La respuesta del sensor de oxígeno comenzó a 450 °C y alcanzó un rango de operación entre 560 y 611 °C [7].

Shim *et al.* (2008) sintetizaron películas delgadas de YSZ por medio de ALD por primera vez. En su estudio lograron exitosamente una composición óptima de $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 = 0.92:0.08$. La densidad de corriente en la interfaz electrolito-electrodo mostró ser 4 órdenes de magnitud mayor en comparación con depósitos vía pulverización catódica de referencia [47].

Akasaka *et al.* (2016) estudiaron, entre otras cosas, el tiempo de respuesta de un sensor de oxígeno amperométrico basado en películas de YSZ sintetizadas por pulverización catódica. El área del sensor fue de 500 x 500 μm , el espesor fue de 1.5 μm y la temperatura de operación se encontró entre 450°C y 550°C [5].

5. Hipótesis

Se plantea que la celda electroquímica desarrollada presentará una modificación en su respuesta en dependencia de la concentración de oxígeno en el ambiente al aplicar un voltaje al sistema.

6. Metodología

6.1 Los materiales

6.1.1 El aislante eléctrico

Síntesis

A manera de aislar eléctricamente la superficie del sustrato de silicio del electrolito, se estudiaron dos diferentes materiales con propiedades aislantes: SiO_2 y Al_2O_3 .

El SiO_2 fue crecido directamente en el silicio mediante oxidación térmica. Para ello, los sustratos de silicio fueron colocados en un horno comercial (OTF-1200X, MTI Corporation). El tratamiento térmico se llevó a cabo en ambiente de aire a una temperatura de operación de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. La rampa de incremento y decremento de temperatura fue de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El espesor del SiO_2 crecido fue medido mediante espectroscopía de reflectancia (fuente de luz AvaLight-DH-S-BAL y detector AvaSpec-ULS2048) exhibiendo un valor de 200 nm.

El Al_2O_3 fue depositado sobre silicio mediante ALD en un reactor comercial Beneq TFS-200. El gas precursor organometálico utilizado fue Trimetilaluminio (TMA), mientras que el gas oxidante fue H_2O . Se depositaron 440 ciclos a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (tasa de crecimiento $0.9\text{ \AA}/\text{ciclo}$), dando lugar a un espesor de 40 nm. De acuerdo a la literatura, a partir de los 12 nm la corriente de fuga es menor a $1\text{ nA}/\text{cm}^2$ en un campo eléctrico aplicado de $2\text{ MV}/\text{cm}$ [49].

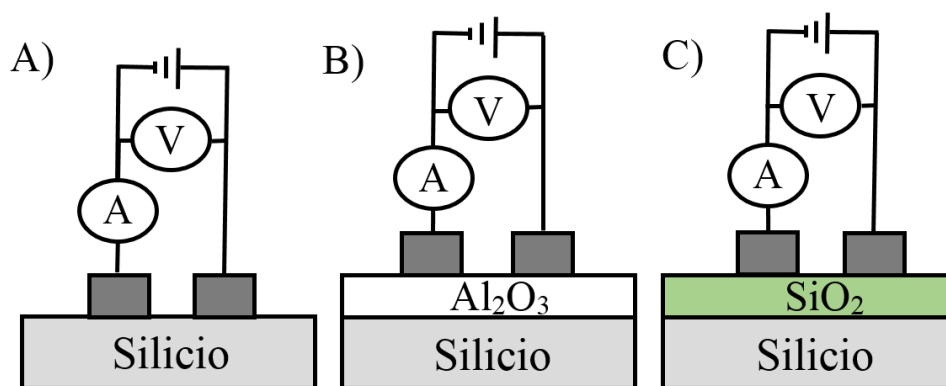


Figura 15. Esquema ilustrativo de la configuración utilizada en las mediciones eléctricas del A) sustrato de silicio, B) el Al_2O_3 y C) el SiO_2 .

Caracterización

Para llevar a cabo la caracterización eléctrica, se depositaron por pulverización catódica contactos circulares de rutenio (parámetros de depósito mostrados en Tabla 1) de 0.16 mm^2 de área sobre las muestras de Si, SiO_2 y Al_2O_3 . Las mediciones eléctricas se realizaron mediante un equipo fuente/medidor comercial Keithley 2450 siguiendo la configuración mostrada en la Figura 15, en un rango de voltaje de -2 a 2 V con intervalos de 0.1 V.

Tabla 1. Parámetros de síntesis de electrodos de rutenio.

Dimensiones de objetivo de rutenio (Kurt J. Lesker Company)	6 mm de espesor y 3 in de diámetro.
Tiempo de depósito	3 min
Potencia	30 W
Voltaje	360 V
Corriente	0.09 A
Presión base	1.8×10^{-5} Torr
Flujo de Ar	16 ml/min
Distancia objetivo sustrato	8 cm

6.1.2 El electrolito

Síntesis

El material utilizado como electrolito sólido fue YSZ, el cual fue sintetizado mediante ALD. Los precursores organometálicos utilizados para el depósito de circonia e itria fueron Tetrakis (etil-metil amido) circonio (IV) y tris (metil-ciclopentadienil) itrio (III), respectivamente; mientras que el gas oxidante utilizado fue H_2O . Durante el depósito, los precursores de circonio e itrio fueron calentados a 90 y 140 °C, respectivamente, mientras que el reactor fue calentado a 250 °C (tasa de crecimiento $4.54 \text{ \AA}/\text{superciclo}$).

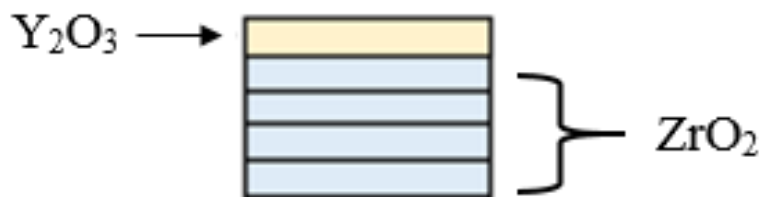


Figura 16. Diagrama esquemático del superciclo ALD utilizado para la fabricación de las películas delgadas de YSZ.

En la Figura 16 se muestra el “superciclo” de ALD utilizado para el depósito de YSZ con una composición de 6-8% de Y_2O_3 en moles, siguiendo la metodología de K. Sik Son, *et al* [48]. El superciclo se compuso por 5 ciclos de ALD; 4 ciclos de circonia por 1 ciclo de itria. Se sintetizaron 4 diferentes espesores de YSZ sobre Al_2O_3 con el propósito de estudiar el comportamiento de la corriente iónica con respecto al espesor: 44, 110, 220 y 440 superciclos; los espesores fueron medidos por espectroscopía de reflectancia exhibiendo valores de 20, 50, 100 y 200 nm, respectivamente.

Adicionalmente, se realizaron tratamientos térmicos a tres muestras con películas de YSZ; una con 50 nm y dos con 200 nm. Esto fue realizado con el objetivo de observar la dependencia de la corriente iónica con la temperatura de tratamiento y su tiempo de permanencia. El tratamiento en la película de 50 nm se hizo a 400 °C por 1 hora, mientras que en las otras dos muestras con 200 nm el tratamiento se hizo a 300 °C por 1 y 4 horas. La rampa de aumento y decremento de la temperatura para todas la muestras fue de 10 °C/min.

Caracterización

El análisis de la composición química del YSZ se realizó por medio de dos técnicas: EDS Y XPS. El análisis por EDS se realizó mediante un equipo JEOL JIB-4500 utilizando un voltaje de aceleración de 10 kV. Mientras que el análisis por XPS (SPECS) se realizó en un rango de energía de 0-1000 eV.

Para realizar las pruebas eléctricas, se depositaron por pulverización catódica contactos circulares de rutenio (parámetros de depósito mostrados en la Tabla 1) de 0.45 mm² de área con un espaciado de 1.27 mm sobre el electrolito. Las mediciones eléctricas se realizaron

siguiendo la configuración mostrada en la Figura 17 en un rango de voltaje de 0 a 3 V y un rango de temperatura de 24 a 400 °C, siguiendo la metodología de Yu, S. *et al* [7].

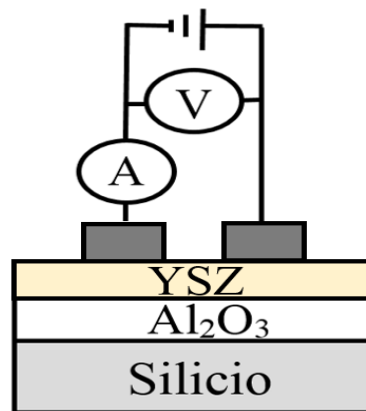


Figura 17. Esquema ilustrativo de la configuración utilizada en las mediciones eléctricas del YSZ.

6.1.3 Los electrodos

Síntesis

Con la finalidad de estudiar el efecto de los electrodos metálicos en la corriente iónica, se depositaron contactos de oro y rutenio (0.45 mm² de área) sobre diferentes muestras con 200 nm de YSZ. Los electrodos de rutenio se depositaron por medio de pulverización catódica (parámetros en la Tabla 1), mientras que los electrodos de oro fueron depositados mediante evaporación térmica. Los parámetros de depósito de oro por evaporación térmica fueron los siguientes: presión base: 3×10^{-5} Torr, corriente: 15 A, distancia de trabajo: 10 cm y tiempo de depósito: 10 min; la tasa de crecimiento de los electrodos de oro para tales parámetros fue de 5 nm/min (caracterización no realizada en el presente trabajo).

Caracterización

Para realizar la caracterización del espesor de los electrodos de rutenio se sintetizaron y midieron por AFM muestras independientes al sensor. Para ello, primero se cubrió parcialmente con pintura cerámica (DupliColor) un substrato de silicio. Después, se depositó rutenio en el substrato (parámetros en la Tabla 1). Una vez terminado el depósito, se procedió a remover la pintura cerámica mediante un baño ultrasónico en acetona durante 1 hora para

formar un “escalón” de rutenio (ver Figura 18). Finalmente, el escalón de rutenio fue medido mediante AFM (XE-70, PARK systems) en modo de operación de contacto, en un área de escaneo de 30 x 30 μm .

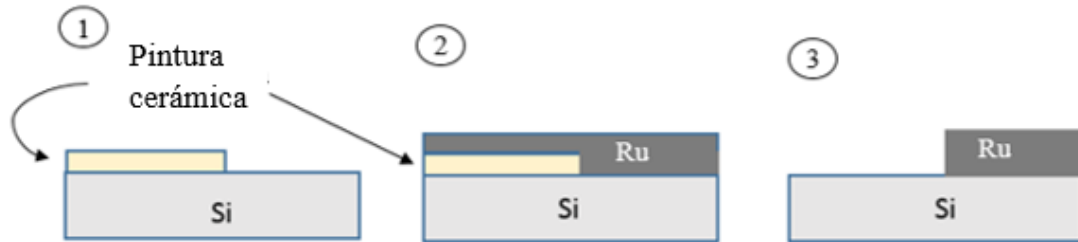


Figura 18. Formación de escalón de rutenio. 1) Se coloca la pintura cerámica, 2) se deposita Ru y 3) se retira la pintura cerámica formando un escalón.

Las mediciones eléctricas de las muestras con electrodos de oro y rutenio se realizaron siguiendo la configuración mostrada en la Figura 19, las mediciones se realizaron en un rango de voltaje de 0 a 3 V a una temperatura de 400 $^{\circ}\text{C}$.

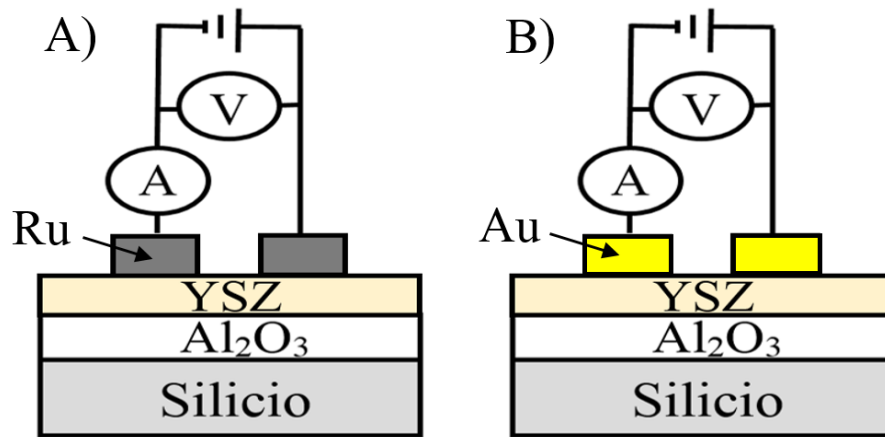


Figura 19. Esquema ilustrativo de la configuración utilizada en las mediciones eléctricas del YSZ con electrodos de rutenio y oro.

6.2 El sensor de oxígeno

Consideraciones de diseño

A manera de comparar la temperatura de funcionamiento del dispositivo en dos modos de detección (por mediciones de corriente y tiempo de descarga galvanostática), se fabricaron

dos estructuras distintas: coplanar y paralela. En el modo de detección por medio de mediciones de corriente, se empleó una estructura coplanar (Figura 20), siguiendo la estructura de dispositivo de Yu, S. *et al* [7]. No obstante, para poder discernir la respuesta del tiempo con respecto a la concentración de oxígeno en el modo de detección por tiempo de descarga, fue necesaria una estructura capaz de almacenar mayor carga que la estructura coplanaria. En general, un mayor almacenamiento de energía proporciona un mayor tiempo de descarga. Para ello, se empleó una estructura paralela (Figura 21), en donde la distancia entre electrodos fue del espesor del YSZ (100 nm), en comparación a la distancia entre electrodos de la configuración coplanar (1.27 mm). Cabe mencionar que la capacitancia (capacidad para almacenar energía en forma de carga) incrementa conforme la distancia entre electrodos disminuye.

Síntesis

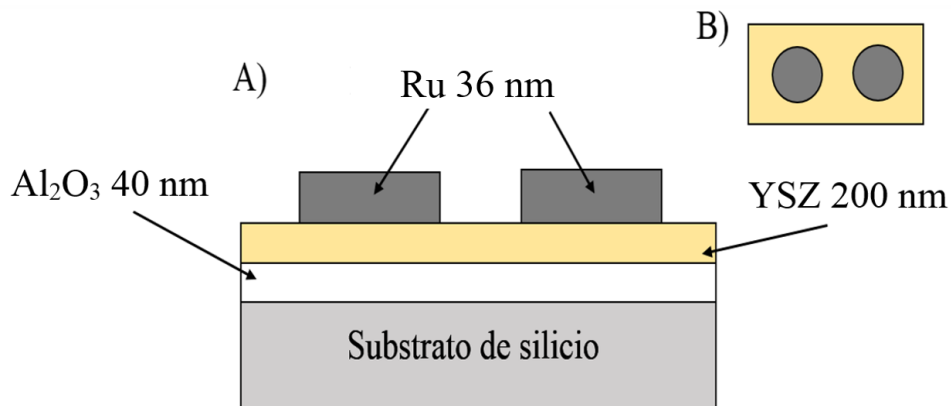


Figura 20. Diagrama esquemático de la estructura del sensor de oxígeno con modo de operación coplanar.

En esta configuración los electrodos se depositaron por encima del electrolito.

En A) se muestra la vista lateral y en B) la vista frontal.

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas eléctricas de cada uno de los materiales, el sensor con modo de operación coplanar (Figura 20) se fabricó de la siguiente manera: como aislante eléctrico del sustrato de silicio se depositó una película de 40 nm de Al_2O_3 , como electrolito se depositó una película de 200 nm de YSZ y se realizó un posterior tratamiento térmico a 300 °C por 4 horas. Finalmente como electrodos se depositaron

contactos de rutenio con un espesor de 36 nm. Por otro lado, el sensor con modo de operación paralelo (Figura 21) se fabricó de la siguiente manera: 40 nm de Al_2O_3 como aislante eléctrico, 100 nm de YSZ como electrolito, 36 nm de rutenio como electrodo inferior y 50 nm de oro como electrodo superior.

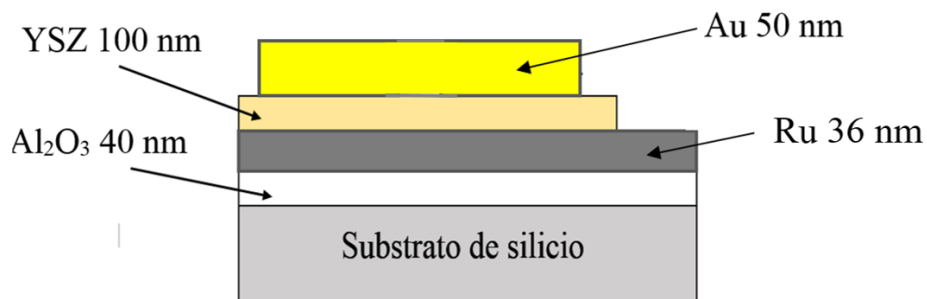


Figura 21. Diagrama esquemático de la estructura del sensor de oxígeno con configuración paralela. En esta configuración los electrodos se depositaron por encima y por debajo del electrolito.

Caracterización

En ambas configuraciones, las mediciones eléctricas se realizaron bajo un ambiente controlado de nitrógeno/oxígeno por medio del sistema mostrado en la Figura 22. El sistema se conformó por una cámara de mediciones eléctricas con una entrada y una salida de flujo de gas, dos flujómetros (AALBORG) para controlar la mezcla de nitrógeno/oxígeno entrante, un medidor de partes por millón (PPM) de oxígeno (CENTORR) conectado en el flujo de salida y un microscopio óptico enfocado hacia el interior de la cámara. Dentro de la cámara se colocó un calefactor metal/cerámico controlado por una fuente de voltaje de DC, un sistema de monitoreo de temperatura y dos micromanipuladores con puntas prueba conectadas al equipo fuente/medidor (KEITHLEY).

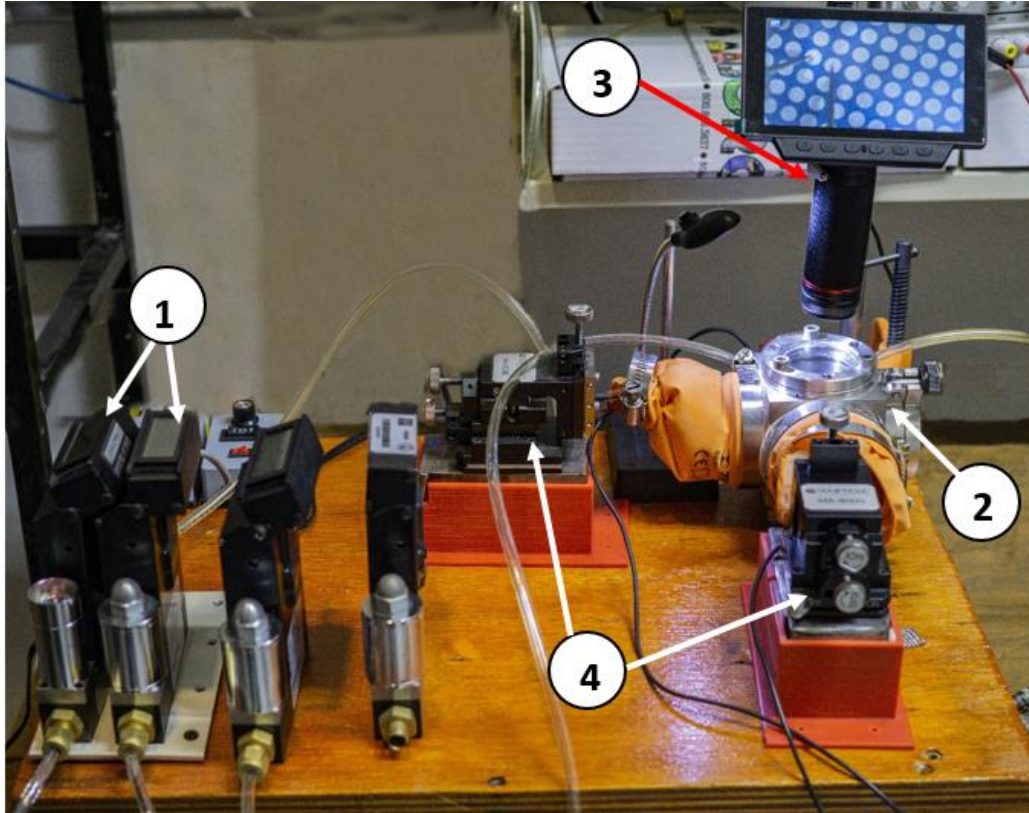


Figura 22. Sistema de mediciones eléctricas con ambiente de oxígeno/nitrógeno controlado. 1) Flujómetros de nitrógeno y oxígeno. 2) Cámara de mediciones eléctricas. 3) Microscopio óptico con despliegue digital. 4) Micromanipuladores.

Para el modo de operación con estructura coplanar, se realizaron medidas I-V a 400 °C en un rango de voltaje de 0 a 3 V bajo concentraciones de 0.01, 3, 6, 10, 15, 26, 30 y 36 % de oxígeno. Asimismo, se realizaron medidas de corriente con un voltaje constante de 2 V en las mismas condiciones de temperatura y concentraciones de oxígeno. Por otra parte, para el modo de operación con estructura paralela se realizaron medidas galvanostáticas de descarga a 100 y 150 °C bajo concentraciones de 0.01, 3, 6, 10, 15, 20, 23, 26, 30, 33 y 36 % de oxígeno; la carga de las medidas se realizó a 3 V con una corriente limitada de 400 nA, mientras que la descarga se hizo a 0 V con una corriente de 10 y 50 nA para las medidas a 100 y 150 °C, respectivamente. Cabe señalar que el dispositivo sufrió corto circuito a temperaturas superiores a 150 °C

7. Resultados

7.1 El aislante

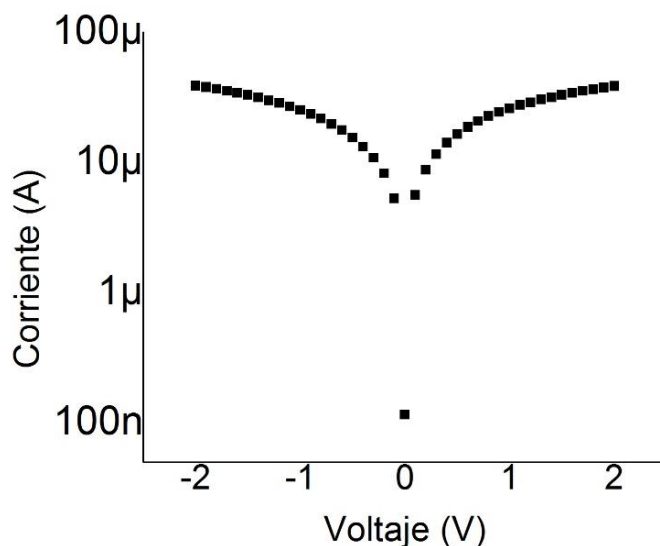


Figura 23. Medida I-V de substrato de silicio (100) tipo p con valores absolutos de corriente y escala semi-logarítmica.

De acuerdo a la Figura 23, la corriente en el substrato de silicio se encontró en un rango de entre 10 a 100 μA para el rango de potencial suministrado. Por tanto, se sintetizaron y caracterizaron 2 materiales aislantes sobre la superficie del substrato con el objetivo de eliminar tales contribuciones eléctricas. Los materiales sintetizados fueron 40 nm de Al_2O_3 y 200 nm de SiO_2 (ambos espesores medidos mediante espectroscopía de reflectancia). Las Figuras 24 y 25 muestran las curvas I-V obtenidas para el SiO_2 y Al_2O_3 , respectivamente.

El SiO_2 mostró un comportamiento aislante en un rango de voltaje de -0.5 a 0.5 V exhibiendo un nivel de corriente menor a 10 pA (Figura 24). Sin embargo, para $|V| > 0.5$ V se observó un abrupto incremento en el nivel de la corriente de aproximadamente 6 órdenes de magnitud, lo que implicó una pérdida de las propiedades aislantes del SiO_2 para tales potenciales. Este comportamiento fue asociado al fenómeno conocido como ruptura dieléctrica, el cual es detectado por un incremento brusco de la corriente que atraviesa el óxido. Sin embargo, de acuerdo a la literatura [49] el SiO_2 termal cuenta con una alta resistencia dieléctrica. Esta discrepancia fue asociada a una posible contaminación durante el proceso de síntesis, ya que

al albergar iones externos a la red de SiO_2 se pueden generar estados electrónicos que permiten que la corriente se filtre degradando el rendimiento del dieléctrico.

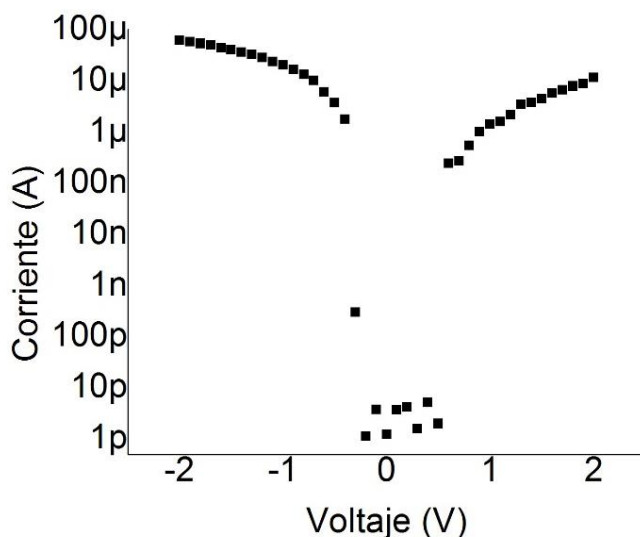


Figura 24. Medida I-V de película de 200 nm SiO_2/Si con valores absolutos de corriente y escala semi-logarítmica.

Por otro lado, el nivel de la corriente medido en el Al_2O_3 se mantuvo entre 1 y 10 pA (Figura 25) en todo el rango de voltaje suministrado, por lo que el Al_2O_3 mostró mantener sus propiedades aislantes. A partir de este resultado, el Al_2O_3 fue el material designado para aislar eléctricamente la superficie del silicio.

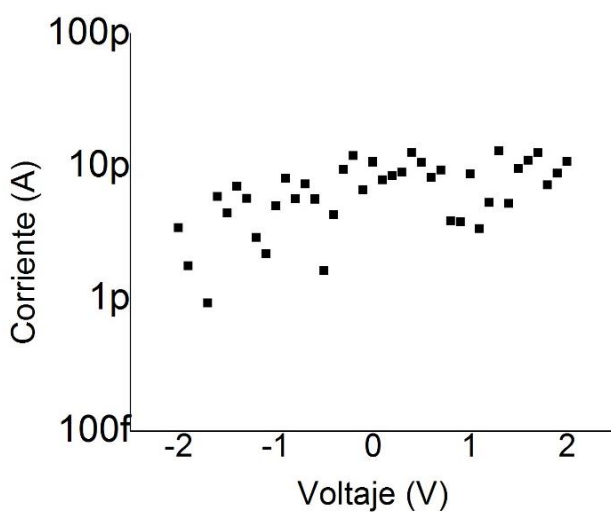


Figura 25. Medida I-V de película de 40 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ con valores absolutos de corriente y escala semi-logarítmica.

7.2 El electrolito

7.2.1 Composición química

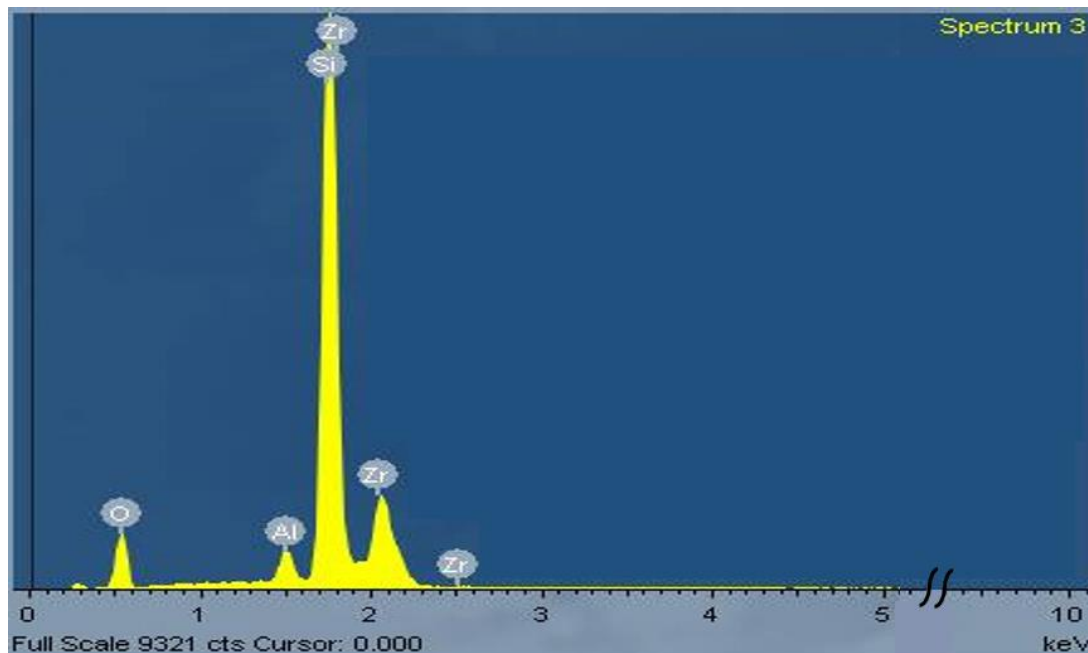


Figura 26. Espectro EDS de muestra con 200 nm YSZ/40 nm Al₂O₃/Si.

Mediciones de EDS confirmaron la composición química de una muestra con 200 nm de YSZ depositado sobre 40 nm de Al₂O₃ (Figura 26). En el espectro se mostraron presentes picos de energía característica para circonio, silicio, aluminio y oxígeno. El silicio y el circonio exhibieron los picos más intensos del espectro, lo que corresponde a un mayor porcentaje de dichos elementos en la muestra. La alta intensidad del pico de silicio fue atribuida al sustrato, ya que la interacción del análisis abarca varias micras de profundidad [50]. Asimismo, la alta intensidad de los picos característicos del circonio se atribuyó a la gran proporción de este elemento en el YSZ sintetizado (92-91% de ZrO₂ aproximadamente según la metodología seguida [48]) y a que el espesor de la película del YSZ fue mayor en comparación al espesor de la película de Al₂O₃. El aluminio detectado fue atribuido a la película de Al₂O₃, mientras que el oxígeno fue atribuido tanto a la película de Al₂O₃ como a la de YSZ. Cabe mencionar que en esta medición no se detectó un pico de energía característica para el itrio, sin embargo, esto no significa que tal elemento no se encuentre presente, puesto que los elementos que se encuentran en pequeñas proporciones en

comparación con el volumen de toda la muestra pueden no verse reflejados en un espectro de EDS.

Además del análisis de composición química por EDS, se realizó un análisis a una película de 50 nm de YSZ sobre un sustrato de silicio por medio de XPS. En la Figura 27 se muestran las ventanas de alta resolución obtenidas después de erosionar la superficie de la muestra durante 5 minutos.

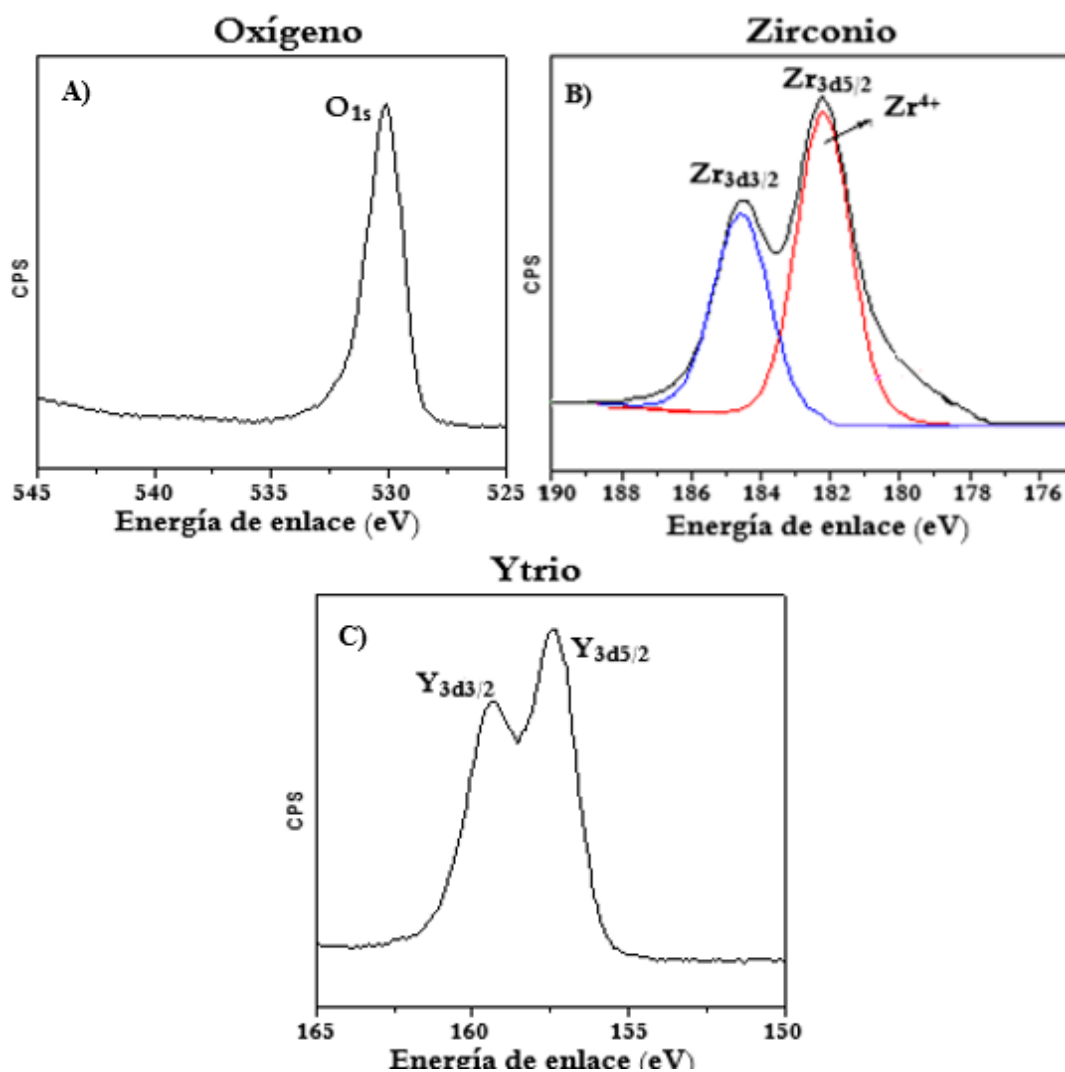


Figura 27. Espectros XPS de alta resolución de A) oxígeno, B) circonio e C) itrio medidos en una película de 50 nm de YSZ.

El espectro de alta resolución para la señal de oxígeno (Figura 27-A) mostró un pico XPS principal de O1s encontrado en 530.2 eV. Este pico fue atribuido al oxígeno en la estructura cristalina del YSZ, ya que se encontró en la región de los óxidos metálicos según la literatura [50, 51]. La señal de circonio (Figura 27-B) exhibió dos picos principales en 182.2 y 184.6 eV correspondientes a Zr3d5/2 y Zr3d3/2, los cuales se asociaron a Zr⁴⁺ según la literatura [52]. La separación espín-orbita entre los picos de Zr3d5/2 y Zr3d3/2 fue de 2.4 eV, de acuerdo con otros datos reportados previamente [51, 53, 54]. La señal de itrio (Figura 21-C) exhibió dos picos principales en 157.3 y 159.3 eV correspondientes respectivamente a Y3d5/2 y Y3d3/2 con una separación espín-orbita de 2.0 eV.

7.2.2 Efecto de la temperatura en la corriente iónica

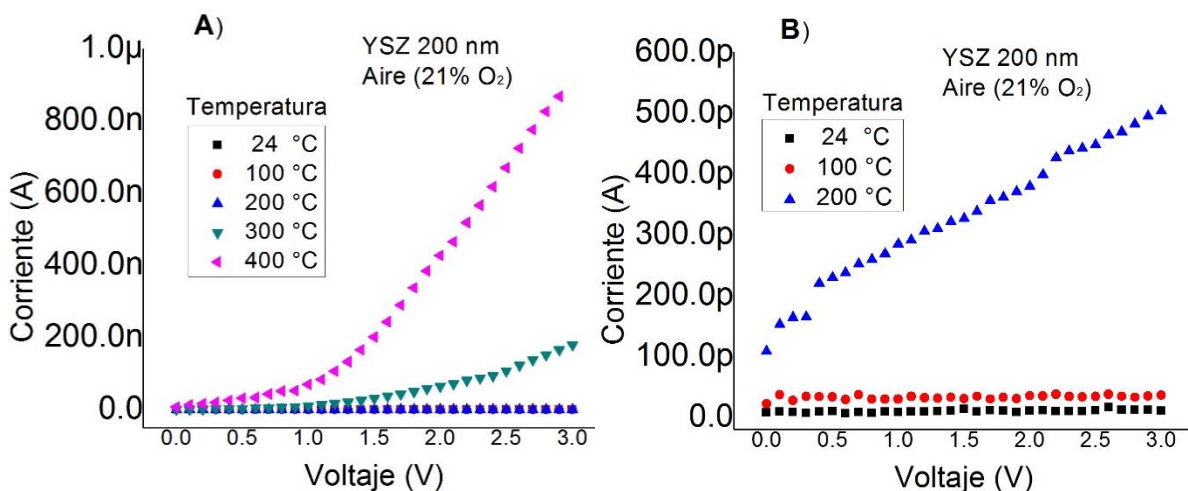


Figura 28. Medida I-V en película de 200 nm de YSZ a diferentes temperaturas. En A) temperaturas: 24, 100, 200, 300 y 400 °C. En B) 24, 100 y 200 °C.

En la Figura 28 se muestran las curvas I-V para una película de 200 nm de espesor de YSZ medidas en aire (aproximadamente 21% de O₂) en un rango de voltaje de 0 a 3 V a diferentes temperaturas. Como se esperaba, se observó un incremento en el nivel de la corriente en el YSZ conforme la temperatura del sistema aumentó; a 400 °C se registró un nivel de corriente 4 veces mayor que el nivel obtenido a 300 °C (Figura 28-A), lo que indicó una disminución en la resistencia del YSZ. Asimismo, a 200 °C la resistencia fue tan grande que impidió corrientes mayores a 500 pA, mientras que a temperaturas inferiores se registraron corrientes menores a 40 pA (Figura 28-B). De acuerdo a este resultado, la película se consideró

conductiva a partir de los 300 °C. Esta observación fue consistente con los resultados reportados en otras investigaciones, donde la conducción de iones fue considerada térmicamente activa por encima de los 300 °C para este material [7, 20].

La disminución de la resistencia a mayores temperaturas se atribuyó a un aumento en la conductividad iónica [55]. La dependencia de la conductividad iónica en el YSZ con la temperatura frecuentemente se explica en términos de las vacantes de oxígeno. A bajas temperaturas una gran fracción de las vacantes no contribuye a la conductividad debido a que no cuentan con la energía suficiente para superar la barrera energética. Sin embargo, conforme la temperatura aumenta más vacantes cuentan con la energía suficiente para moverse, lo que incrementa la conductividad.

7.2.3 Efecto del espesor de la película en la corriente iónica

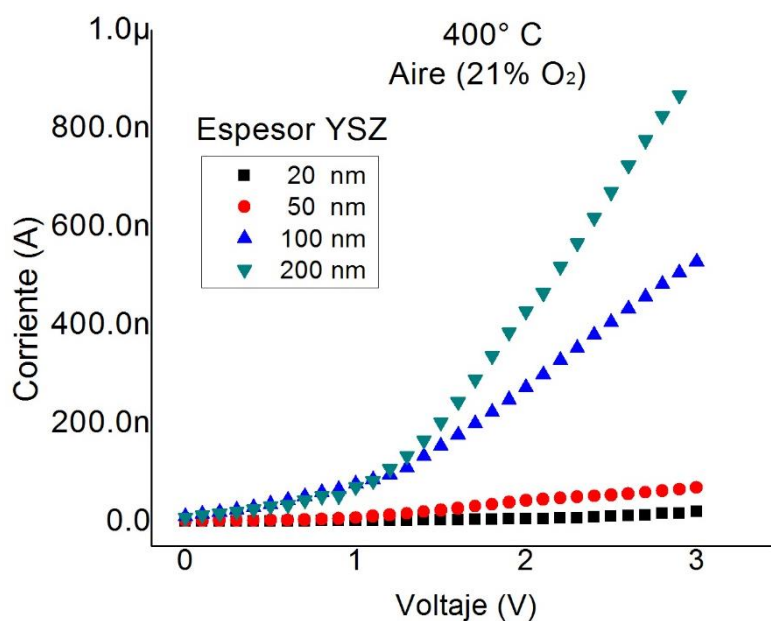


Figura 29. Medidas I-V a 400 °C en películas de YSZ con diferentes espesores.

En la Figura 29 se muestran las curvas I-V de diferentes espesores de YSZ medidas en aire en un rango de voltaje de 0 a 3 V a 400 °C. La gráfica mostró un evidente incremento en la corriente iónica del YSZ conforme el espesor de la película aumentó, de acuerdo con otros datos previamente reportados [56]. Lo anterior fue atribuido a un aumento en el conducto de la corriente iónica conforme el volumen del YSZ incrementó. Es decir, existe una cantidad de portadores más alta debido a la mayor cantidad de masa en las películas más gruesas. Sin

embargo, la corriente iónica no mostró ser proporcional con el grosor del electrolito; por ejemplo, la corriente en la película de 100 nm mostró ser alrededor 5 veces mayor que en la película de 50 nm. Esto puede deberse a cambios del estado cristalino del YSZ. De acuerdo a Navickas, E. *et al.* a mayor espesor de película de YSZ, mayor es el grado de cristalización y el tamaño de grano de cristal [57]. Lo anterior puede afectar positivamente la conductividad iónica.

7.2.4 Efecto del tratamiento térmico en la corriente iónica

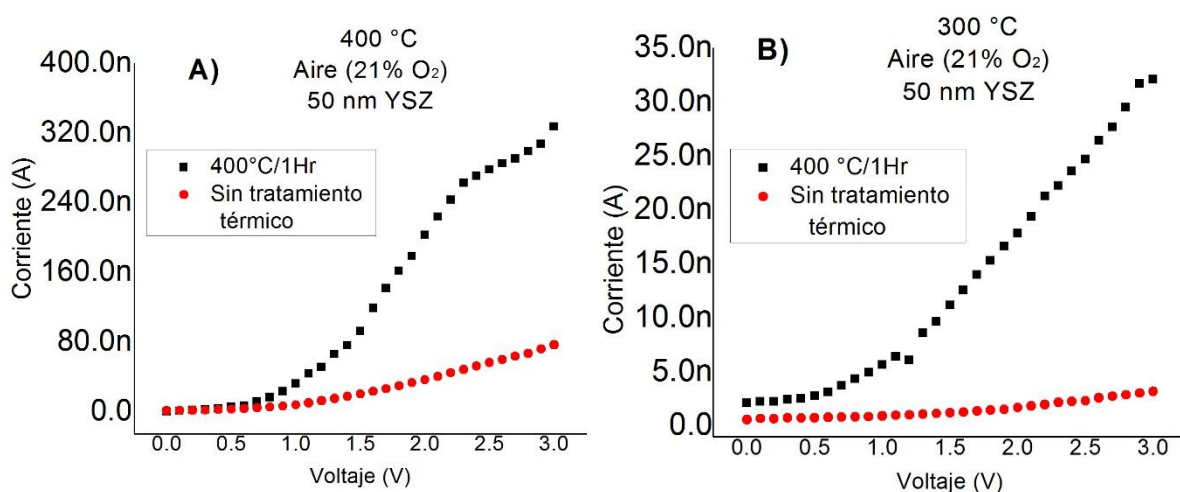


Figura 30. Medidas I-V a A) 400 y B) 300 °C en dos películas de 50 nm de YSZ; una con un tratamiento térmico a 400 °C por 1 hora y otra sin tratamiento térmico.

En la Figura 30 se muestra el comportamiento I-V de dos películas de YSZ con 50 nm de espesor; una medida inmediatamente después de ser depositada y otra medida después de un tratamiento térmico a 400 °C por 1 hora. Ambas fueron medidas en aire en un rango de voltaje de 0 a 3 V a 400 °C (Figura 30-A) y 300 °C (Figura 30-B). Se puede observar claramente que la corriente de la película a la que se le hizo un tratamiento térmico fue mayor en ambas temperaturas de medición, lo que indicó una disminución en la resistencia del electrolito. Este resultado es posiblemente debido al aumento del grado de cristalinidad y tamaño de grano que se confiere en un tratamiento térmico [58, 59]. Cuando una película de YSZ se deposita sobre un sustrato existe la posibilidad de que se generen dislocaciones de desajuste en la interface. Tanto las dislocaciones de desajuste como las fronteras de grano forman discontinuidades en la estructura cristalina del YSZ, lo que obstaculiza el transporte iónico y provoca una significativa disminución en la conductividad iónica. Al exponer al electrolito a

un tratamiento térmico, la energía adicional permite que los iones de su estructura se reacomoden, permitiendo que el número de dislocaciones disminuyan, y a su vez, que los granos crezcan en tamaño.

En la Figura 31 se presenta el comportamiento I-V de tres películas de YSZ con 200 nm de espesor; una medida inmediatamente después de ser depositada y las dos medidas restantes después de un tratamiento térmico a 300 °C por 1 y 4 horas. Las tres fueron medidas en aire a 400 °C. De acuerdo con los resultados obtenidos, el tiempo de permanencia del tratamiento térmico es un factor que se ve reflejado en la corriente iónica del material, ya que la película tratada a 300 °C por 4 horas mostró un mayor nivel de corriente que la película tratada a la misma temperatura por 1 hora. Conforme a lo anteriormente explicado, el aumento de la corriente después del tratamiento térmico puede ser resultado de una mejora en la cristalinidad y al aumento del tamaño de grano de la película. De manera que al tratar térmicamente al electrolito por más tiempo, se da la oportunidad de que más dislocaciones desaparezcan y que aumente el tamaño de grano.

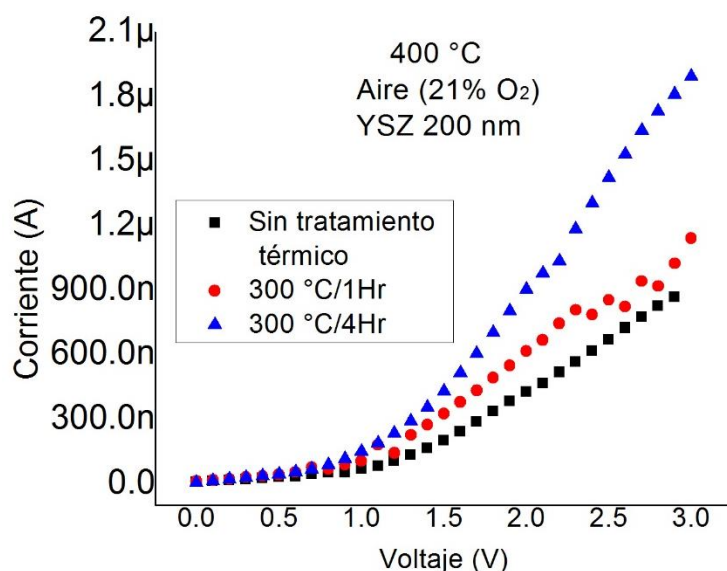


Figura 31. Medidas I-V a 400 °C de tres películas de 200 nm de YSZ; dos con un tratamiento térmico a 300 °C por 1 y 4 horas y otra sin tratamiento térmico.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el electrolito mostró el mayor nivel de corriente a un espesor de 200 nm, un tratamiento térmico a 300 °C con 4 horas de permanencia y una temperatura de operación de 400 °C. Obtener el mayor nivel de corriente es importante porque entre mayor sea este valor, los cambios de corriente se registran más fácilmente

durante la adquisición de la señal, lo que afecta directamente en la sensibilidad del dispositivo.

7.3 El electrodo

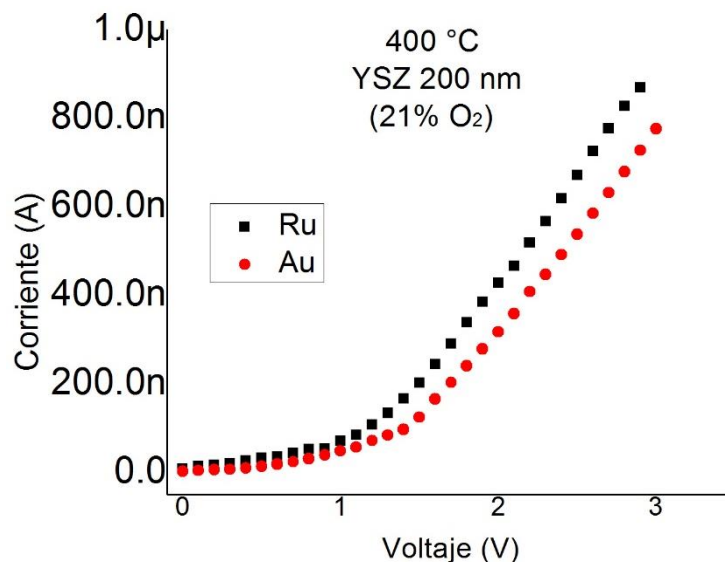


Figura 32. Medidas I-V a 400 °C en dos películas de 200 nm de YSZ con diferentes electrodos: rutenio y oro.

En la Figura 32 se presenta el comportamiento I-V a 400 °C de dos películas de YSZ con 200 nm de espesor; a una se le depositaron electrodos de oro con aproximadamente 50 nm de espesor de acuerdo a la tasa de crecimiento (5 nm/min), y a la otra se le depositaron electrodos de rutenio con 36 nm de espesor de acuerdo a la medición de AFM (ver Figura 33). De la Figura 32 se puede observar que la película de YSZ con contactos de rutenio exhibió un mayor nivel de corriente en comparación a la muestra con contactos de oro. Además, en ambas muestras se observó un aumento significativo en la corriente a partir de un cierto voltaje; a partir de 1.2 V en la muestra con electrodos de rutenio y a partir de 1.5 V en la muestra con electrodos de oro. Este abrupto incremento en la corriente podría indicar el voltaje de descomposición del oxígeno para cada electrodo, ya que en una celda electroquímica la corriente solo puede fluir si el voltaje aplicado es mayor que un cierto potencial de descomposición. El voltaje de descomposición es determinado por dos factores: la termodinámica de la reacción ocurrida en el electrodo (E^0) y la cinética de la transferencia de electrones en la interfaz del electrodo (actividad catalítica del electrodo) [60]. En el caso

de las presentes muestras de Ru/YSZ y Au/YSZ la reacción de descomposición ocurrida es la reducción del oxígeno ($E^0 = 1.22 \text{ V}$). Sin embargo, la actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno (ORR por sus siglas en inglés) es diferente en ambos materiales. Según la literatura, el oro muestra menos actividad electrocatalítica hacia ORR en comparación con el rutenio [61], de modo que, al tener una cinética más lenta de transferencia de electrones, los electrodos con oro requieren de un mayor voltaje para lograr descomponer el oxígeno molecular. Acorde al resultado obtenido, el rutenio fue el metal designado como electrodo.

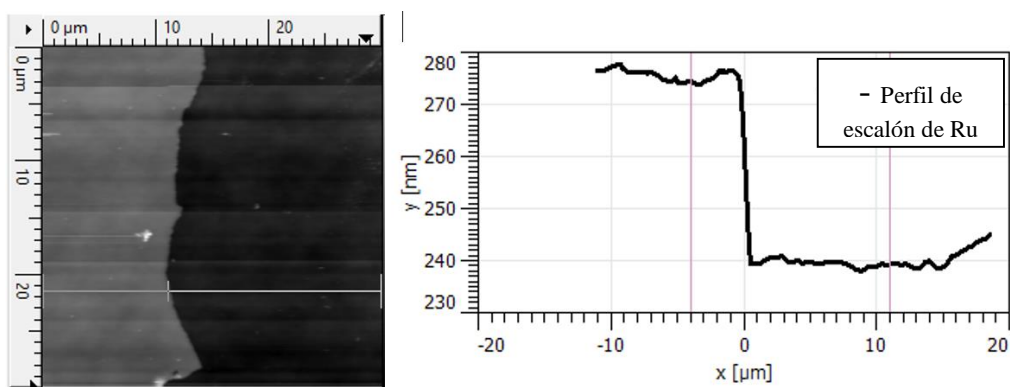


Figura 33. Imagen de AFM y perfil de escalón de rutenio con 3 minutos de depósito.

7.4 El sensor de oxígeno

7.4.1 Respuesta del modo de operación con estructura coplanaria

En la Figura 34 se presenta la respuesta I-V del modo de operación con estructura coplanaria, las mediciones se realizaron bajo diferentes concentraciones de oxígeno en un rango de voltaje de 0 a 3 V a 400 °C. Como se esperaba, la corriente iónica aumentó a medida que la concentración de oxígeno aumentó. Sin embargo, el incremento de la corriente mostró ser cada vez menor con cada incremento de concentración de oxígeno, de tal manera que el cambio más pequeño en el nivel de corriente se registró entre 26 y 36 % de oxígeno. Este comportamiento ha sido observado en previas investigaciones [7]. De acuerdo a la literatura, este comportamiento es debido a una saturación de O_2 en la superficie del cátodo, puesto que el electrodo cuenta con una cinética y área limitada.

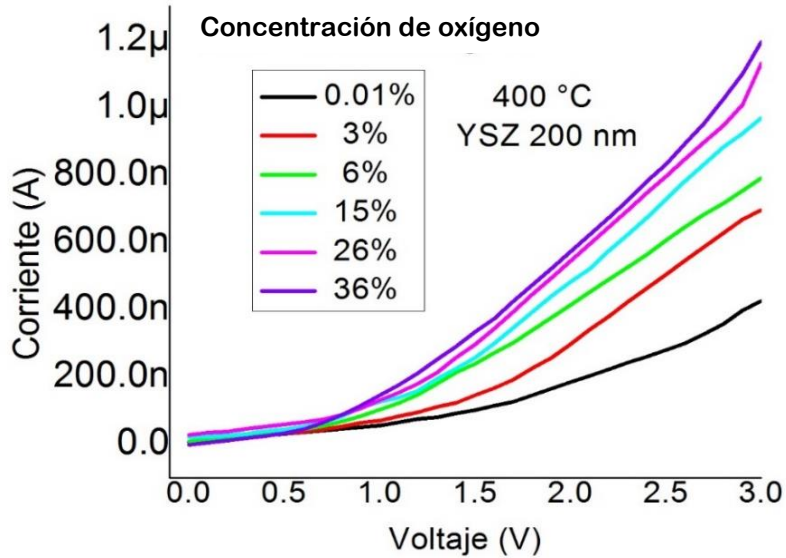


Figura 34. Respuesta I-V del modo de operación coplanar a 400 °C y diferentes concentraciones de oxígeno.

Los sensores amperométricos deben funcionar a un voltaje fijo al que se produce la reacción electroquímica correspondiente; cabe mencionar que en un sensor de oxígeno el voltaje aplicado suele encontrarse alrededor de los 2 V, ya que a partir de aproximadamente 2.5 V otras reacciones electroquímicas se llevan a cabo en la celda, lo que altera la medición [7]. Por ello, se aplicó un voltaje constante de 2 V a la celda electroquímica. La respuesta de la corriente en función del tiempo a diferentes concentraciones de oxígeno se muestra en la Figura 35.

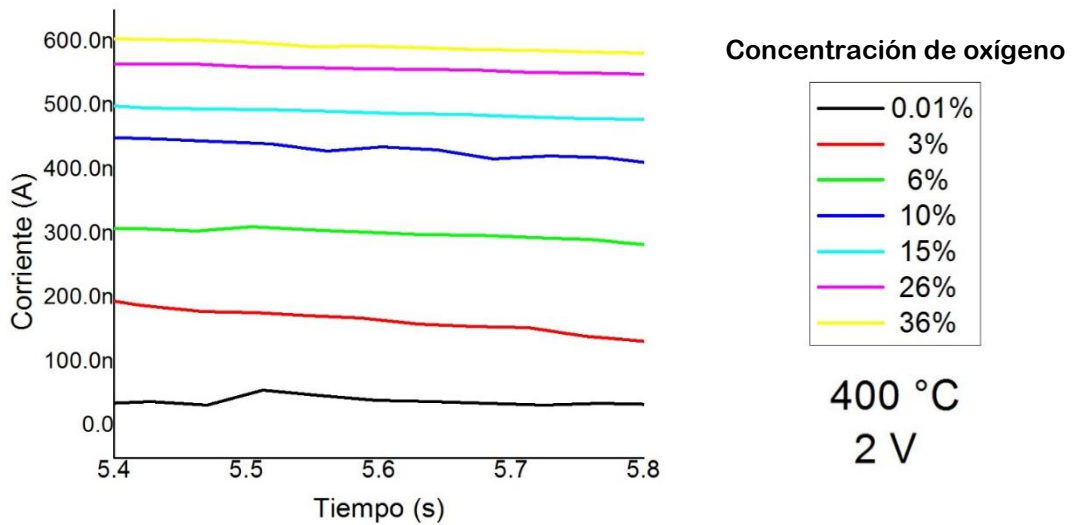


Figura 35. Respuesta de la corriente del modo de operación coplanar a 400 °C, 2V y diferentes concentraciones de oxígeno.

Acorde a la Figura 35, el nivel de corriente obtenido en el dispositivo a una concentración de oxígeno alrededor del 20 % fue de 0.5 μA , aproximadamente. A manera de comparación, en la Tabla 2 se muestra la corriente normalizada (con respecto al área de detección y espesor del electrolito) reportada en diferentes sensores de oxígeno coplanares amperométricos.

Tabla 2: Nivel de corriente en sensores de oxígeno amperométricos basados en YSZ.

Voltaje aplicado (V)	Concentración de O_2 (%)	Temperatura de operación ($^{\circ}\text{C}$)	Espesor de YSZ (μm)	Corriente normalizada ($\mu\text{A}/\mu\text{m}^2$)	Ref.
2	21	400	150	0.56	63
2	20	600	0.4	12.50	7
2	20	400	0.2	6.58	Presente trabajo

Yu, S. *et al.* [7] registraron una corriente normal ($12.50 \mu\text{A}/\mu\text{m}^2$) mayor a la obtenida en el presente dispositivo ($6.58 \mu\text{A}/\mu\text{m}^2$) al emplear una temperatura de operación y un espesor de YSZ mayor, en acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo. Por añadidura, Ishibashi, K. *et al.* [63] registraron una corriente normal ($0.56 \mu\text{A}/\mu\text{m}^2$) menor a la obtenida en el presente dispositivo al emplear un espesor de YSZ muchas veces mayor. Esto sugiere que existe un espesor umbral en el que el nivel de corriente encuentra un punto de saturación, en donde la corriente deja de incrementar a pesar de que el espesor del electrolito siga incrementando.

En la Figura 36 se graficó la concentración de oxígeno contra el nivel de corriente obtenido. En esta figura se observaron dos regiones diferentes: una a bajas concentraciones de oxígeno (0-10%) y otra a altas concentraciones de oxígeno (10-36%). En la región de bajas concentraciones se observó una relación lineal entre el primer 10% de la concentración de oxígeno y la corriente, a partir de este porcentaje, el incremento en la corriente fue cada vez menor, lo que indicó el inicio de la saturación de O_2 en el electrodo. Por otra parte, en la región de altas concentraciones la corriente denotó una relación exponencial con la concentración de oxígeno, por lo que la resolución de la medición en esta región disminuyó de manera significativa. Por ejemplo, de acuerdo a la ecuación exponencial ajustada, la corriente al 15 y 30 % de oxígeno fue de aproximadamente 480 y 570 nA, respectivamente, mientras que al extrapolar al 100 % de oxígeno la corriente fue de tan solo 600 nA.

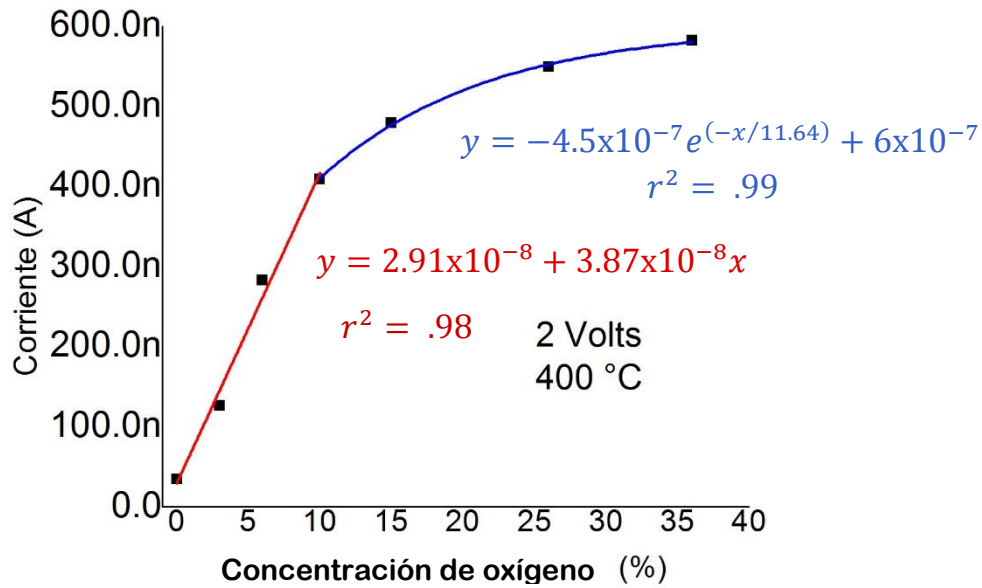


Figura 36. Relación entre la concentración de oxígeno y la corriente iónica a 400 °C y voltaje constante a 2V.

7.4.2 Respuesta del modo de operación con estructura paralela

En la Figura 37 se presenta la respuesta galvanostática de descarga a 150 °C del modo de operación paralelo, las mediciones se realizaron bajo diferentes concentraciones de oxígeno con una descarga constante de 50 nA. Como se puede apreciar en la gráfica, la forma de la curva de descarga mostró un comportamiento típico de un pseudocapacitor, en donde el almacenamiento de carga se da a través de una transferencia de carga (O^{2-}) entre el electrodo y el electrolito. A medida que la concentración de oxígeno en el ambiente aumentó, las curvas de descarga mostraron mantenerse por más tiempo entre 1 y 2 V antes de caer abruptamente a 0 V, lo que fue indicio de un mayor almacenamiento de carga. Esto puede deberse a que al aumentar la concentración de oxígeno en el ambiente circundante, una mayor cantidad de O_2 es reducido catódicamente a O^{2-} , lo que aumenta la concentración de especies cargadas en la interfaz Ru/YSZ durante el proceso de carga. Sin embargo, el tiempo de descarga no mostró ser proporcional con la concentración de oxígeno en el ambiente. Además, a partir del 26% de concentración de oxígeno no se observó una diferencia apreciable en los tiempos de descarga, lo que puede deberse a un proceso de saturación de O_2 en el cátodo (también observado en el modo de operación coplanar).

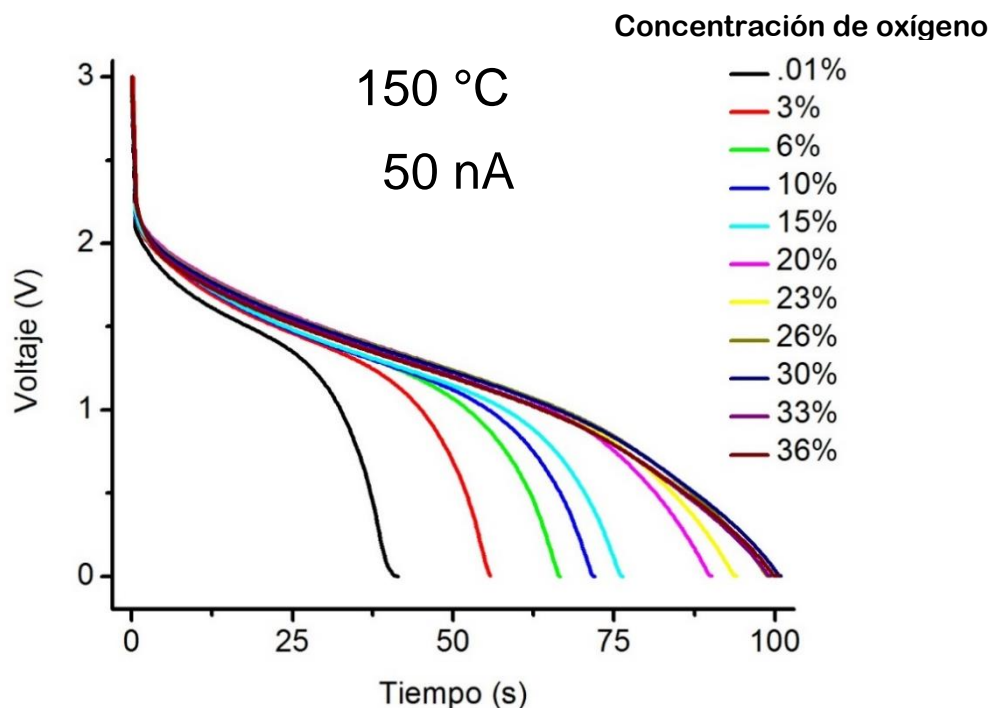


Figura 37. Descarga galvanostática del modo de operación paralelo a 150 °C a diferentes concentraciones de oxígeno.

En la Figura 38 se presenta la respuesta galvanostática de descarga a 100 °C del modo de operación paralelo, las mediciones se realizaron bajo diferentes concentraciones de oxígeno con una descarga constante de 10 nA. En comparación con el resultado obtenido a 150 °C (Figura 36), las curvas de descarga obtenidas a 100 °C mostraron menores tiempos de descarga y una forma más lineal, acorde con otras investigaciones [62]. Como la concentración de especies cargadas en la interfaz Ru/YSZ y Au/YSZ se consume por reducción/oxidación, los iones deben reemplazarse por difusión. Conforme la temperatura aumenta, la velocidad de difusión de iones es más alta, lo que permite un mayor almacenamiento de carga antes de la transición de descarga. Asimismo, las curvas de descarga a 100 °C mostraron la misma tendencia a la concentración de oxígeno que las curvas obtenidas a 150 °C. Sin embargo, los tiempos de descarga a 100 °C fueron significativamente menores.

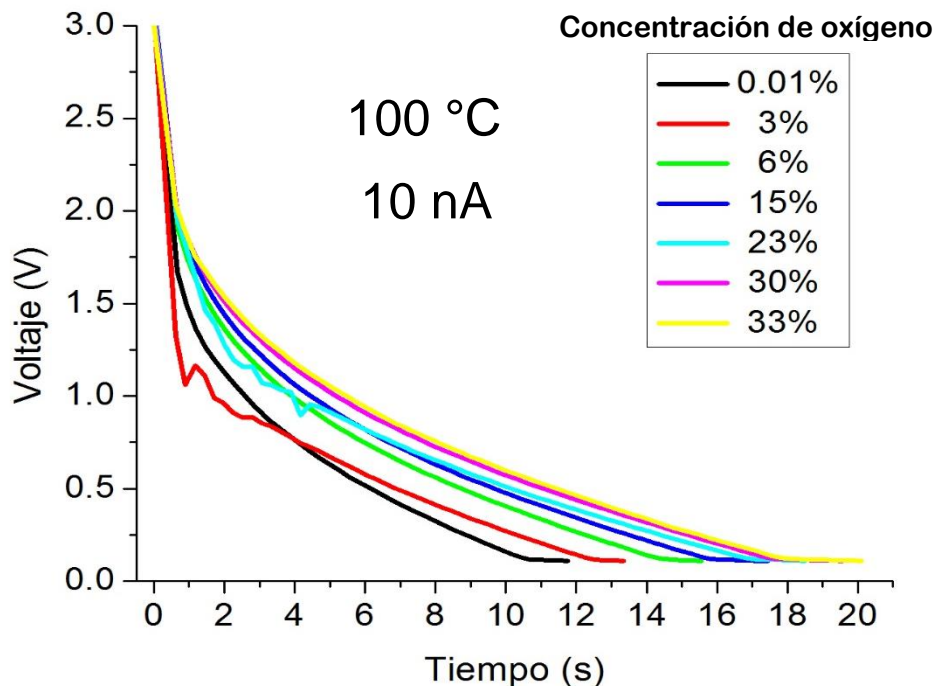


Figura 38. Descarga galvanostática del modo de operación paralelo a 100 °C a diferentes concentraciones de oxígeno.

En la Tabla 3 se presenta una comparación entre las características del modo de detección por corriente (estructura coplanar) y el modo de detección por tiempo de descarga (estructura paralela). De acuerdo a los resultados obtenidos, el modo de detección por tiempo de descarga requirió de una temperatura de trabajo de tan solo 150 °C, la cual fue significativamente menor comparada a la temperatura de operación del modo de detección por corriente. Además, en el modo de operación con estructura paralela se requirió de un menor espesor de electrolito para el funcionamiento del dispositivo, lo que se traduce en un menor consumo energético. Por añadidura, el punto de saturación en el modo de operación con estructura paralela se observó a una mayor concentración de oxígeno que en el modo de operación con estructura coplanar, lo que resultó en un mayor rango de detección. No obstante, la detección de oxígeno por medio del modo de operación coplanar ofrece una medición constante, mientras que en el modo de operación paralelo la detección requiere de un tiempo entre medidas de aproximadamente 5 minutos. Asimismo, a diferencia del modo de operación paralelo, en el modo coplanar se observó una relación lineal entre la medida obtenida y la concentración de oxígeno. Con arreglo a lo anterior, la posible selección entre

una u otro modo de operación del sensor de oxígeno dependerá de las condiciones de la aplicación en particular, como el rango de detección deseado, la temperatura a la que el sensor se verá expuesto, etc.

Tabla 3: Características de modos de operación con estructura coplanar y paralela.

Medida de detección	Estructura	Temperatura de operación (°C)	Voltaje de operación (V)	Rango de medición (%)	Espesor de YSZ (nm)	Tipo de medición
Corriente	coplanar	400	2	0.01 - 10	200	Medición constante
Tiempo de descarga	paralela	150	3	0.01 - 26	100	Medición por ciclos de carga/descarga

8. Conclusiones

Se fabricó un sensor de oxígeno basado en películas delgadas con dos diferentes modos de operación. El espesor total del dispositivo fue de 280 nm en el modo coplanar y 230 nm en el modo paralelo.

La corriente en la configuración coplanar aumentó linealmente con la concentración de oxígeno para bajas concentraciones, el punto de saturación se encontró alrededor del 10%. Se encontraron ecuaciones a la respuesta de la corriente del dispositivo. La temperatura de funcionamiento fue de 400 °C.

El tiempo de descarga de la configuración paralela aumentó con la concentración de oxígeno en un rango de 0.01 a 26%. La temperatura de funcionamiento fue de 150 °C.

El máximo nivel de corriente registrado en la celda electroquímica fue con los siguientes parámetros: 200 nm de espesor de YSZ con 4 horas de tratamiento térmico a 300 °C, rutenio como electrodo y una temperatura de operación de 400 °C.

La adición de una barrera de difusión debe considerarse en futuros trabajos. Se recomienda utilizar mayores temperaturas de operación, probar diferentes materiales y aumentar el espesor del electrolito con el fin de aumentar el nivel de corriente.

Referencias

- [1] Liu, R. (2012). *Electrochemical technologies for energy storage and conversion*. Hoboken, EE.UU: John Wiley & Sons
- [2] Lee, J. (2003). Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications. *Journal of Materials Science*, 38(21), 4247–4257
- [3] Zhou, F. *et al.* (2019). Limiting-current oxygen sensor with $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ -dense diffusion barrier and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ - electrolyte. *Ceramics International*
- [4] Liu, W. *et al.* (2017). Enhanced ionic conductivity in phase stabilized yttria-doped zirconia nanowires. *Solid State Ionics*, 308, pp. 34-39

- [5] Akasaka, S. (2016). Thin film YSZ-based limiting current-type oxygen and humidity sensor on thermally oxidized silicon substrates. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236, 499–505
- [6] Velasco, G. *et al.* (1981). Thin solid state electrochemical gas sensors. *Sensors and Actuators*, 2, 371–384
- [7] Yu, S. *et al.* (2002). Development of a silicon-based yttria-stabilized-zirconia (YSZ), amperometric oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 85(3), 212–218
- [8] John Owen. (1989). Ionic Conductivity. En *Comprehensive polymer science and supplements* (669). New York, EE.UU: Elsevier
- [9] Haven, Y. (2010). On the Theory of ionic conductivity in crystals. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas banner*, 69, pp. 1259-1274
- [10] Kumar, P. & Subramanian, Y. (2006). Ionic Conduction in the Solid State. *ChemInform*, 118, pp.135-154
- [11] Joffe, F. & loeb, B. (1928). Electrolysis of crystals. En *The Physics Of Crystals* (91-93). New York, EE.UU: Mc-Graw Hill Book Company Inc.
- [12] Mahan, G. & Roth, W. (1976). *Superionic Conductors*. Boston, EEUU: Springer US
- [13] Kharton, V., Marques, f., & Atkinson, A. (2004). Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*, 174, pp. 135-149
- [14] Minh, Q. (1993). *Ceramic Fuel Cells*. *Journal of the American Ceramic Society*, 76
- [15] Stortelder, K. (2005). *Ionic Conductivity in Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films grown by Pulsed Laser Deposition*. Tesis de posgrado. Universidad de Twente, Holanda
- [16] Atkinson, A. (2000). Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes. *Solid State Ionics*. 129. pp. 259–269
- [17] Reisert, M. (2018). Solid Oxide Electrochemical Systems: Material Degradation Processes and Novel Mitigation Approaches. *Materials*, 11(11), 2169

- [18] Liu, Y., & Lao, L. (2006). Structural and electrical properties of ZnO-doped 8 mol% yttria-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 177. pp. 159–163
- [19] Kilo, M. *et al.* (2003). Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia—experimental results and molecular dynamics calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5. Pp. 2219–2224
- [20] López-Gándara, C., Ramos, F. M., & Cirera, A. (2009). YSZ-Based Oxygen Sensors and the Use of Nanomaterials: A Review from Classical Models to Current Trends. *Journal of Sensors*, 2009, 1–15
- [21] Sun, C., Hui, R., & Roller, J. (2009). Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(7), 1125–1144
- [22] BOSCH, Sensing the adequate mixture – the Bosch Lambda Sensor. Obtenida de la página web: <https://blog.bosch.com/history/en/2016/07/20/939>
- [23] Benammar, M. (2004). Design and Assembly of Miniature Zirconia Oxygen Sensors. *IEEE Sensors Journal*, 4(1), 3–8
- [24] Liu, T. *et al.* (2015). A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 283, 91–102
- [25] Lee, J.-H. (2003). Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications. *Journal of Materials Science*, 38(21), 4247–4257
- [26] Garzon, F. *et al.* (1998). Dense diffusion barrier limiting current oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 50(2), 125–130
- [27] DIETZ, H. (1982). Gas-diffusion-controlled solid-electrolyte oxygen sensors. *Solid State Ionics*, 6(2), 175–183
- [28] Gokhfeld, Y. *et al.* Thin film ppb oxygen sensor, E.P. Patent No. 1340067B1, (2001)
- [29] George, S. (2010). Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1), 111–131
- [30] Cowdery-Corvan, P. *et al.* Process for atomic layer deposition, U.S. Patent No. 8207063B2, (2007)

- [31] Ctechnano. What is atomic layer deposition? Obtenida de la página web: <http://ctechnano.com/coating-technologies/what-is-atomic-layer-deposition-ald/>
- [32] Kelly, P., & Arnell, R. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159–172
- [33] Hopwood, J., & Qian, F. (1995). Mechanisms for highly ionized magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 78(2), 758–765
- [34] Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). Thin Film Processes. *Thin Film Materials Technology*, 17–69
- [35] Anónimo. Thermal evaporation in vacuum. Obtenida de la página web: https://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion_resistencia.html
- [36] Rand, M. J. (1970). Spectrophotometric Thickness Measurement for Very Thin SiO₂ Films on Si. *Journal of Applied Physics*, 41(2), 787–790
- [37] Vargas, William. (2011). Light scattering and absorption by nonhomogeneous materials: The Kubelka-Munk model. *Optica Pura y Aplicada*. 44. 163
- [38] Lindroos, V. (2010). Handbook of silicon based MEMS materials and technologies. Ámsterdam Boston: William Andrew/Elsevier
- [39] LINAN. Microscopio de fuerza atómica (AFM). Obtenida de la página web: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomica.html
- [40] Universidad de Alicante. Técnicas de análisis químico superficies. Obtenida de la página web: <https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursosprogramados/2012/especifica/tecnicasinstrumentalesenel analisisdesuperficie/26noviembretecnicasde analisisquimicosuperficies.pdf>
- [41] Anónimo. Física cuántica. Obtenida de la página web: <https://edbar01.wordpress.com/tercer-corte/produccion-y-dispersion-de-rayos-x/>
- [42] Anónimo. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Obtenida de la página web: <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspTema8.pdf>

- [43] SCAI. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Obtenida de la página web: <http://www.scai.uma.es/areas/aqcm/xps/xps.html>
- [44] keysight Technologies. Current-voltage (IV) curve measurement fundamentals by using source/measure unit (SMU). Obtenida de la página web: <https://www.keysight.com/main/editorial.jsp?ckey=2317324&id=2317324&nid=-33044.0&lc=eng&cc=MX>. Octubre del 2019
- [45] Weissbart, J., & Ruka, R. (1961). Oxygen Gauge. *Review of Scientific Instruments*, 32(5), 593–595. doi:10.1063/1.1717447
- [46] H. Takahashi, H. *et al.* Thin film limiting current oxygen sensor, 4th Conf. Chemical Sensors, Yokohama, Japan, Sep. 1985, pp. 41 – 42
- [47] Shim, J. *et al.* (2007). Atomic Layer Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, 19(15)
- [48] Sik Son, K. *et al.* (2013). Ion conduction in nanoscale yttria-stabilized zirconia fabricated by atomic layer deposition with various doping rates. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(1)
- [49] Yepes, A. (2012). Estudio de la reversibilidad de la ruptura dieléctrica en dispositivos MOS con dieléctrico de puerta high-k ultra delgado. Tesis de posgrado. UA de Barcelona, España
- [50] Thermo Scientific. Oxygen. Obtenida de la página web: <https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php>
- [51] Parmigiani, F. *et al.* (1993). An XPS study of yttria-stabilised zirconia single crystals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 63(1), 1–10
- [52] Hassel, B. A., & Burggraaf, A. J. (1991). Oxidation state of Fe and Ti ions implanted in yttria-stabilized zirconia studied by XPS. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 52(6), 410–417
- [53] Thermo Scientific. Zirconium. Obtenida de la página web: <https://xpssimplified.com/elements/zirconium.php>

- [54] Moulder, L. (1992). Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, EEUU: Perkin-Elmer Corp
- [55] Ahamer, C. *et al.* (2017). Revisiting the Temperature Dependent Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ). *Journal of the Electrochemical Society*, 164(7), F790–F803
- [56] Kim, S. *et al.* (2008). Substrate effect on the electrical properties of sputtered YSZ thin films for co-planar SOFC applications. *Journal of Electroceramics*, 24(3), 153–160
- [57] Navickas, E. *et al.* (2012). Measurement of the across-plane conductivity of YSZ thin films on silicon. *Solid State Ionics*, 211, 58–64.
- [58] Yeh, T.-H., Lin, R.-D., & Cherng, J.-S. (2013). Significantly enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia polycrystalline nano-film by thermal annealing. *Thin Solid Films*, 544, 148–151
- [59] Park, J. *et al.* (2012). Oxygen diffusion across the grain boundary in bicrystal yttria stabilized zirconia. *Solid State Communications*, 152(24), 2169–2171
- [60] Burtis, C. *et al.* (2015). *Tietz fundamentals of clinical chemistry and molecular diagnostics*. St. Louis: Elsevier/Saunders
- [61] Norskov, J. K. *et al.* (2004). Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17886–17892
- [62] Hsia, B. (2013). *Materials Synthesis and Characterization for Micro-supercapacitor Applications*. Tesis de posgrado. UC Berkley, EE.UU
- [63] Ishibashi, K., Kashima, T., & Asada, A. (1993). Planar type of limiting current oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 13(1-3), 41–44