

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



## TESIS

***“Síntesis y caracterización de óxido de níquel nanoestructurado para aplicaciones en MEMS”***

Que para obtener el grado de:

***MAESTRO EN INGENIERÍA***

Presenta

***Jorge Iván Cardoza Navarro***

Director

***Dr. Nicola Radnev Nedev***

Codirector

***Dr. Oscar Manuel Pérez Landeros***

***Mexicali, B. C.***

***Junio 2025***

# DEDICATORIA

---

## **A mis padres, Rene<sup>†</sup> y Gloria.**

Por su amor incondicional y apoyo en mi vida. Gracias por su sacrificio y por enseñarme el valor del trabajo y la perseverancia. Sin ustedes, este logro no sería posible.

## **A mi familia.**

Por su apoyo constante, en las alegrías y dificultades. Gracias por cada palabra de aliento y por su compañía, que ha sido esencial para llegar hasta aquí.

Esta tesis es para ustedes, con todo mi amor, respeto y gratitud.

# AGRADECIMIENTOS

---

El presente proyecto de investigación de tesis de maestría es fruto de un arduo trabajo y apoyo por parte de muchas personas a las cuales deseo agradecer profundamente:

- A mis directores de tesis Dr. Nicola Radnev Nedev y Dr. Oscar Manuel Pérez Landeros, por todo el apoyo, conocimiento y orientación que me han proporcionado durante cada etapa del proceso.
- Al Dr. Mario Curiel, director del Instituto de Ingeniería UABC y miembro del laboratorio de Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología (LSMN) por su apoyo en esta investigación.
- A todos los doctores que estuvieron apoyándome durante este proceso, Dr. David Mateos Anzaldo, Dr. Roumen Nikolov Nedev, Dr. Jhonathan Rafael Castillo Saenz, por su apoyo y conocimiento.
- A mis compañeros y amigos del LSMN, Alan, Vidal, Jackeline, Eddue, Yessenia, Arantxa y Esteban por brindar un ambiente de colaboración, sus aportes valiosos y fomentar una experiencia enriquecedora. Su compañía marco una diferente importante en esta etapa.
- Al SECIHTI por brindarme el apoyo económico para realizar esta investigación mediante la beca nacional de estudios de posgrado.
- A todos aquellos cuya colaboración, de forma directa o indirecta, apoyaron la realización de esta investigación.

# ÍNDICE GENERAL

---

<b>DEDICATORIA</b>	<b>II</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivos	3
1.4 Hipótesis	3
<b>CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO</b>	<b>4</b>
2.1 Propiedades del óxido de níquel (NiO <sub>x</sub> ) nanoestructurado	5
2.2 Métodos de deposición de óxido de níquel (NiO <sub>x</sub> )	5
2.3 Recocido térmico rápido (RTA)	10
2.4 Manufactura aditiva	11
2.5 Sensores de óxidos metálicos	13
2.6 Fotodetector	14
2.7 Sistemas microelectromecánicos (MEMS)	17
<b>CAPÍTULO 3 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>28</b>

<b>3.1 Técnicas de caracterización por espectroscopia</b>	<b>29</b>
<b>3.2 Técnicas de caracterización estructural</b>	<b>32</b>
<b>3.3 Técnicas de caracterización eléctrica</b>	<b>33</b>
<b>CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA Y DETALLES EXPERIMENTALES</b>	<b>36</b>
<b>4.1 Limpieza de los sustratos</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Deposición de NiO<sub>x</sub></b>	<b>37</b>
<b>4.3 Dispositivos fabricados</b>	<b>41</b>
<b>4.4 Condiciones y parámetros de caracterización</b>	<b>45</b>
<b>CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>49</b>
<b>5.1 Caracterización de NiO<sub>x</sub> obtenido por evaporación térmica y oxidación</b>	<b>50</b>
<b>5.2 Caracterización de nanopartículas de NiO<sub>x</sub></b>	<b>53</b>
<b>5.3 Caracterización de NiO<sub>x</sub> nanoestructurado mediante sputtering</b>	<b>56</b>
<b>5.4 Caracterización de sensor MEMS basado en QCM</b>	<b>58</b>
<b>5.5 Caracterización de fotodetectores heterogéneos NiO<sub>x</sub>/n-Si</b>	<b>59</b>
<b>5.6 Caracterización de fotodetectores heterogéneos basados en nanopartículas de NiO<sub>x</sub>/n-Si</b>	<b>64</b>
<b>5.7 Caracterización de fotodetectores heterogéneos basados en nanopartículas embebidas de NiO<sub>x</sub>/n-Si mediante sputtering</b>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES</b>	<b>70</b>
<b>6.1 Conclusiones generales</b>	<b>71</b>
<b>6.2 Trabajo futuro</b>	<b>72</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>73</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 3-1. Espectro electromagnético y sus efectos en la materia [51].	29
Tabla 4-1. Rampa estándar de potencia empleada en el tratamiento térmico.	39
Tabla 4-2. Potencia óptica de los diferentes LEDs empleados.	47
Tabla 5-1. Serie #1 exposición a IPA.	58
Tabla 5-2. Tratamientos térmicos aplicados al dispositivo QCM.	58
Tabla 5-3. Serie #2 de exposición a IPA	59
Tabla 5-4. Responsividad de los fotodetectores sin polarización y polarización inversa obtenidos a 300°C y 350°C 20 min.	62
Tabla 5-5. Comparativa de parámetros de fotodiodos basados películas de NiO <sub>x</sub> reportados en la literatura.	63
Tabla 5-6. Responsividad de los fotodetectores basados en nanopartículas NiO <sub>x</sub> /n-Si sin polarización.	65
Tabla 5-7. Responsividad de los fotodetectores basados en nanopartículas NiO <sub>x</sub> /n-Si en polarización inversa.	66
Tabla 5-8. Comparativa de parámetros de fotodiodos basados en nanopartículas de NiO <sub>x</sub> reportados en la literatura.	67
Tabla 5-9. Comparativa de la responsividad de los fotodetectores basados en nanopartículas embebidas de NiO <sub>x</sub> /n-Si en polarización inversa.	68

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 2-1. Procesos de deposición de películas delgadas [16].	6
Figura 2-2. Tres modos de procesos de crecimiento de películas [16].	6
Figura 2-3. Evaporación térmica: diseño básico de fuentes de evaporación: (a) alambre trenzado, (b) crisol de barco y (c) evaporador de haz electrones [22].	7
Figura 2-4. Esquema de un sistema de evaporación térmica [19].	8
Figura 2-5. Esquema de equipo de erosión iónica planar, configuración de diodo convencional [19].	9
Figura 2-6. Esquema de equipo de erosión iónica por magnetrón [16].	10
Figura 2-7. Esquema de un horno de campana de RTA [25].	10
Figura 2-8. Esquema del procedo de FDM [28].	11
Figura 2-9. Herramientas disponibles de diseño.	12
Figura 2-10 Los tres procesos básicos de interacción de la radiación con la materia [36].	15
Figura 2-11. Modos de operación de un fotodetector, (a) Signos del voltaje (V) y corriente (I) para una unión p-n, (b) Unión p-n polarizada inversamente (modo de fotodiodo), (c) Curvas I-V de una unión p-n en oscuridad e iluminada, (d) Unión p-n en corto circuito, (e) Unión p-n en circuito abierto [39].	16
Figura 2-12. Componentes de un MEMS [44].	18
Figura 2-13. Clasificación de los sensores MEMS de gases [35].	19
Figura 2-14. Esquema con vista transversal de un sensor de óxido metálico semiconductor, compuesto de un par de electrodos, un calentador de tamaño micrométrico y una película sensible fabricada en un sustrato [45].	20
Figura 2-15. Esquema de un sensor quimiresistivo [45].	20
Figura 2-16. Esquema de un sensor de gas de cristal fotónico. El cristal fotónico (PhC) con micro o nanopatrones periódicos se coloca entre la fuente de luz y el fotodetector [45].	21
Figura 2-17. Esquema de un sensor de fibra óptica [45].	22
Figura 2-18. Esquema de un sensor QCM, (a) vista superior y (b) vista lateral [45].	23
Figura 2-19. Esquema de un sensor de gas SAW [45].	23
Figura 2-20. Representación de un sensor de flujo Coriolis [50].	24
Figura 2-21. Representación de diferentes principios de flujo térmico: en A-anemometría de hilo caliente, B-calorimétrica y C-tiempo de vuelo. Los cuadrados rojos representan el elemento calefactor, mientras que los amarillos muestran el elemento sensor. Las líneas rojas discontinuas representan la distribución de la temperatura [50].	25
Figura 2-22. Sensor de flujo de presión diferencial con lecturas capacitivas [50].	25
Figura 2-23. Arriba: Flexión de un voladizo bajo flujo con partículas sembradas. En la parte inferior: Los diferentes grados de confinamiento de los caudalímetros basados en voladizos: A: el voladizo está totalmente confinado; B: el voladizo sólo está confinado en una dirección; C: el voladizo no está confinado [50].	26
Figura 3-1. Principio básico de la elipsometría [55].	30
Figura 3-2. Diagrama esquema del proceso de generación de rayos X [61].	31
Figura 3-3. Interacción del haz de electrones primarios con la muestra, SEM [63].	32
Figura 3-4. Características corriente-voltaje de una unión p-n [70].	33
Figura 3-5. Estructura de la prueba de línea de transmisión [68].	34
Figura 3-6. Determinación de la resistividad de la película y de contacto [68].	34

Figura 3-7. Izquierda: diagrama esquemático de una QCM, derecha: modelo eléctrico BVD correspondiente [74].	35
Figura 3-8. Circuito oscilador de Colpitts [76].	35
Figura 4-1. Equipo de evaporación térmica INTERCOVAMEX TE12.	38
Figura 4-2. Proceso de obtención de películas de NiO <sub>x</sub> .	38
Figura 4-3. Configuración para tratamiento térmico en vacío.	39
Figura 4-4. Proceso de obtención de nanoestructuras de NiO <sub>x</sub> .	40
Figura 4-5. Equipo de sputtering INTERCOVAMEX V3.	40
Figura 4-6. Estructura NPs de NiO <sub>x</sub> embebidas en NiO <sub>x</sub> por sputtering.	41
Figura 4-7. (a) Geometría empleada en la máscara para QCM, (b) QCM con electrodos de oro depositados.	41
Figura 4-8 Diseño del dispositivo QCM para gases.	42
Figura 4-9. Impresora 3D Ender 3 Pro	42
Figura 4-10. Dispositivo MEMS fabricado basado en QCM para gases	43
Figura 4-11. Máscara de cuadrícula de los contactos metálicos superiores.	43
Figura 4-12. Esquema de la heteroestructura de los diodos basados en NiO <sub>x</sub> /n-Si.	44
Figura 4-13. Máscara de deposición de TLM.	44
Figura 4-14. Esquema de la estructura de TLM.	45
Figura 4-15 Equipo de elipsometría J.A. Woollam M-2000U.	46
Figura 4-16 Equipo de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS	47
Figura 4-17. Circuito oscilador de Colpitts	48
Figura 5-1. Transmitancia de las películas de NiO <sub>x</sub> obtenidas con diferentes tratamientos térmicos y película de níquel.	50
Figura 5-2. Diagrama de Tauc de las películas de NiO <sub>x</sub> sobre cuarzo a diferentes tiempos de oxidación: (a) 300 y 350°C 20 min, (b) 300 y 350°C a 60 min	51
Figura 5-3. Espectro EDS de la heteroestructura NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenida por tratamiento térmico a 300°C, 20 min	51
Figura 5-4. Imagen SEM de la superficie de la heteroestructura NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenida por tratamiento térmico a 300°C, 20 min	52
Figura 5-5. Mediciones de resistencia obtenidas del modelo TLM y regresión lineal de la película de a) NiO <sub>x</sub> /Qtz 300°C 20 min, b) NiO <sub>x</sub> /Qtz 350°C 20 min	53
Figura 5-6. Transmitancia de las NPs de NiO <sub>x</sub> obtenidas con diferentes tratamientos térmicos.	54
Figura 5-7. Diagrama de Tauc de las nanopartículas de NiO <sub>x</sub> sobre cuarzo a diferentes tratamientos térmicos.	55
Figura 5-8. Espectro EDS de la heteroestructura NPs NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenida por tratamiento térmico a 400°C, 20 min	55
Figura 5-9. Imagen SEM de la superficie de la heteroestructura NPs NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenida por tratamiento térmico a 400°C, 20 min	56
Figura 5-10. Transmisión óptica de un sustrato de cuarzo (Qtz) y la película de NiO depositada por sputtering, (a) Estimación del Bandgap de la película.	57
Figura 5-11. Parámetros $\Psi$ y $\Delta$ experimentales y ajuste del modelo de la película de NiO obtenida por Sputtering (a) y de las NPs embebidas de NiO <sub>x</sub> oxidadas a 300°C (b).	58
Figura 5-12. Curvas I-V de las heteroestructuras NiO <sub>x</sub> obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico: a) 300°C 20min, b) 300°C 1Hr, c) 350°C 20 min, d) 350°C 60 min.	60
Figura 5-13. Comparativa de la responsividad de las heteroestructuras NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenidas por tratamiento térmico: (a) 300°C 20 min y 60 min, (b) 350°C 20 min y 60 min.	61

Figura 5-14. Comparativa de la responsividad de las heteroestructuras NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenidas por tratamiento térmico durante 20 min.....	62
Figura 5-15. Curvas I-V de las heteroestructuras NPs NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico: (a)300°C 20min, (b) 350°C 20 min, (c) 350°C 40 min, (d) 400°C 20 min .....	64
Figura 5-16. (a) Comparativa de la responsividad de las heteroestructuras NPs NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenidas por tratamiento térmico, (b) Comparativa de la responsividad de las heteroestructuras NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenidas por tratamiento térmico a 350°C. ....	66
Figura 5-17. Curvas I-V de las heteroestructuras de nanopartículas embebidas de NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, a) 300°C, b) 350°C, c) 400°C. ....	68
Figura 5-18. Comparativa de las heteroestructuras de nanopartículas embebidas de NiO <sub>x</sub> /n-Si obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. ....	69

## RESUMEN

---

El presente trabajo de investigación aborda la síntesis y caracterización de: 1) películas delgadas de níquel (Ni), posteriormente oxidadas, 2) nanopartículas (NPs) de níquel, posteriormente oxidadas, y 3) estructuras basadas en NPs de óxido de níquel ( $\text{NiO}_x$ ) embebidas en películas de  $\text{NiO}_x$  depositadas por sputtering. El objetivo principal fue evaluar cómo las condiciones de deposición y oxidación afectan las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas del  $\text{NiO}_x$ . Las películas y NPs de  $\text{NiO}_x$  fueron depositadas sobre silicio y cuarzo para caracterizar sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. Las películas de Ni fueron sometidas a un tratamiento de oxidación a presión atmosférica a  $300^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  durante 20 min y 60 min. Se obtuvieron nanopartículas de Ni aplicando un recocido térmico en vacío, posteriormente se aplicó un tratamiento de oxidación a presión atmosférica a  $300^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$  durante 20 min, y a  $350^\circ\text{C}$  durante 20 y 40 min para obtener NPs de  $\text{NiO}_x$ . Se embebieron las NPs de  $\text{NiO}_x$  obtenidas a  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$  durante 20 min en películas de  $\text{NiO}_x$  obtenidas por sputtering. Estos materiales se emplearon en la fabricación de fotodiodos basados en heterouniones y microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM). Se obtuvieron las mejores propiedades de fotodiodos en las películas oxidadas a  $300^\circ\text{C}$  durante 20 min, y en nanopartículas obtenidas a  $350^\circ\text{C}$  durante 20 min. La película oxidada a  $300^\circ\text{C}$  durante 20 min mostró valores de responsividad entre 99.19 y  $24.78 \text{ AW}^{-1}$  para longitudes de onda en el rango de 365-635 nm en polarización inversa (-2V). Las nanopartículas  $\text{NiO}_x$  obtenidas a  $350^\circ\text{C}$  durante 20 min mostraron valores de responsividad de 3.75 y  $7.85 \text{ AW}^{-1}$  sin polarización para longitudes de onda entre 365-635 nm, y en polarización inversa (-2 V) esos valores son de 61 y  $144.04 \text{ AW}^{-1}$  respectivamente. Estos valores de responsividad son más elevados que los reportados en la literatura de fotodetectores basados en heteroestructuras de películas o nanopartículas  $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$ .

## ABSTRACT

---

The present work focuses on the synthesis and characterization of 1) thin films of metallic nickel (Ni), subsequently oxidized, 2) Ni nanoparticles (NPs), subsequently oxidized, and 3) structures based on NPs of nickel oxide ( $\text{NiO}_x$ ) embedded in  $\text{NiO}_x$  films deposited by sputtering.  $\text{NiO}_x$  films and nanoparticles were deposited on silicon and quartz substrates to assess their optical, structural, and electrical properties. The Ni films were subjected to thermal oxidation at atmospheric pressure at 300°C and 350°C for 20 and 60 minutes. Nickel NPs were obtained by applying a thermal annealing process in a vacuum, followed by oxidation at atmospheric pressure at 300 and 400°C for 20 min, and 350°C for 20 min and 40 min to obtain  $\text{NiO}_x$  NPs.  $\text{NiO}_x$  NPs were embedded in  $\text{NiO}_x$  by r.f. sputtering of NiO target. These materials were used in p-n heterojunction diodes to evaluate their optoelectronic properties and in quartz crystal microbalance (QCM). The best photodiode properties were obtained for thin films oxidized at 300°C for 20 min, and for nanoparticles obtained by oxidation at 350°C for 20 min. The heterojunction diodes with thin films oxidized at 300°C for 20 min show responsivity values ranging from 99.19 to 24.78  $\text{AW}^{-1}$  at a bias voltage of -2 V for wavelengths in the 365-635 nm range. The photodiodes with nanoparticles oxidized at 350°C for 20 min have responsivity values at 0 V of 3.75-7.85  $\text{AW}^{-1}$  for wavelengths in the 365-635 nm range, while under reverse bias of -2V, the values are 61-144.04  $\text{AW}^{-1}$  for wavelengths in the same range. These values are higher than those previously reported for photodetectors based on thin film or nanoparticle  $\text{NiO}_x$ /n-Si heterostructures.

# **CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Planteamiento del problema

En la actualidad, la investigación de sensores basados en semiconductores se enfoca en el desarrollo de películas delgadas sensibles a diversos analitos y radiación electromagnética de interés. Sin embargo, el desarrollo de dispositivos a base de semiconductores nanoestructurados para incrementar el área superficial y mejorar la sensibilidad es un área de gran desarrollo e importancia. El objetivo de este proyecto de investigación se basa en el desarrollo de sensores semiconductores de óxido de níquel ( $\text{NiO}_x$ ) nanoestructurados para mejorar la sensibilidad del material, empleando métodos de deposición física en fase vapor como evaporación térmica y erosión iónica con procesos posteriores de tratamiento térmico, con el objetivo de desarrollar una ruta de fabricación estandarizada, replicable y eficiente.

## 1.2 Justificación

El desarrollo exponencial de los dispositivos MEMS para aplicaciones de sensado, captación y eliminación de sustancias nocivas y la detección de radiación electromagnética UV-Visible en dispositivos es esencial para la solución de problemas ambientales y públicos, lo que justifica el estudio de la síntesis y caracterización de óxido de níquel nanoestructurado para aplicaciones en MEMS. Adicionalmente, el desarrollo del proyecto se justifica con la experiencia del grupo de semiconductores y la infraestructura disponible en el Instituto de Ingeniería y el laboratorio de Semiconductores Microelectrónica y Nanotecnología (LSMN).

### 1.3 Objetivos

#### Objetivo general

Sintetizar y caracterizar óxido de níquel nanoestructurado y en forma de película con grosor nanométrico para aplicaciones en MEMS.

#### Objetivos específicos

- Sintetizar  $\text{NiO}_x$  nanoestructurado y películas de  $\text{NiO}_x$  con grosor nanométrico por evaporación térmica de níquel (Ni) y oxidación térmica.
- Caracterizar  $\text{NiO}_x$  nanoestructurado.
- Diseñar dispositivos MEMS con materiales semiconductores nanoestructurados.
- Caracterizar sensores de luz UV-Visible basados en heterouniones p- $\text{NiO}_x$ /n-Si con película de  $\text{NiO}_x$  obtenida por evaporación térmica.

### 1.4 Hipótesis

Se plantea una mejora de la sensibilidad a distintas sustancias y radiación electromagnética del espectro UV-Visible mediante la modificación de las propiedades de las películas de óxido de níquel.

## **CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Propiedades del óxido de níquel (NiO<sub>x</sub>) nanoestructurado

El óxido de níquel (NiO<sub>x</sub>) es un semiconductor tipo p, que posee una banda prohibida ancha (3.6 – 4 eV) [1–7], y cristaliza en una estructura cúbica similar a la sal de roca NaCl en el espacio del grupo Fm $\bar{3}$ m [7–10]. Los planos cristalográficos reportados del NiO<sub>x</sub> son (012), (111), (200), (220), (311), y (222) [3,6,7,11,12]. Tiene bandas de absorción débiles a transiciones d-d de electrones 3d<sup>8</sup> en la región visible [13,14]. El NiO<sub>x</sub> puede presentar pequeñas desviaciones de su forma estequiométrica, como Ni<sub>1- $\delta$</sub> O, donde  $0 < \delta < 5 \times 10^{-3}$ . En valores cercanos al límite superior, el NiO<sub>x</sub> es opaco con color negro/marrón, cuando  $\delta$  más cerca de cero, el material se vuelve verde y traslúcido [7].

La resistividad del NiO<sub>x</sub> dependerá de dos factores del dopaje p, el primero es la concentración de vacancias de Ni, el segundo es la concentración de oxígeno intersticial de los depósitos de NiO<sub>x</sub> efectuados a temperatura ambiente [10,13]. Las propiedades ópticas, térmicas, eléctricas, químicas y magnéticas dependerán del tamaño de las partículas, su forma, el método de síntesis y los parámetros empleados como la temperatura del sustrato, la presión parcial de oxígeno y la temperatura de recocido [1,3,6,8,15]. Se ha reportado que las películas de NiO<sub>x</sub> obtenidas por erosión iónica reactiva a altas temperaturas poseen resistividades eléctricas de  $10^7 - 10^{13} \Omega \text{ cm}$  y energías de activación eléctrica de 0.6 eV. Estos parámetros para películas a temperatura ambiente son  $0.1 - 1 \Omega \text{ cm}$  y  $0 - 0.15 \text{ eV}$  [10].

## 2.2 Métodos de deposición de óxido de níquel (NiO<sub>x</sub>)

El NiO<sub>x</sub> puede ser depositado de diversas maneras empleando métodos químicos o físicos en fase vapor como se muestra en la Figura 2-1. Todo proceso de deposición de películas delgadas tiene tres etapas principales: (1) producción de las especies atómicas, iónicas o moleculares, (2) transporte de las especies hacia un sustrato, y (3) condensación de las especies en el sustrato. Dependiendo de los parámetros termodinámicos del depósito y de la superficie del sustrato, las etapas iniciales de nucleación y crecimiento pueden describirse según la Figura 2-2 (a) de tipo isla, denominadas Volmer-Weber, (b) de

tipo capa, denominadas Frank-van der Merwe, y (c) de tipo mixto, denominadas Stranski-Krastanov [16].

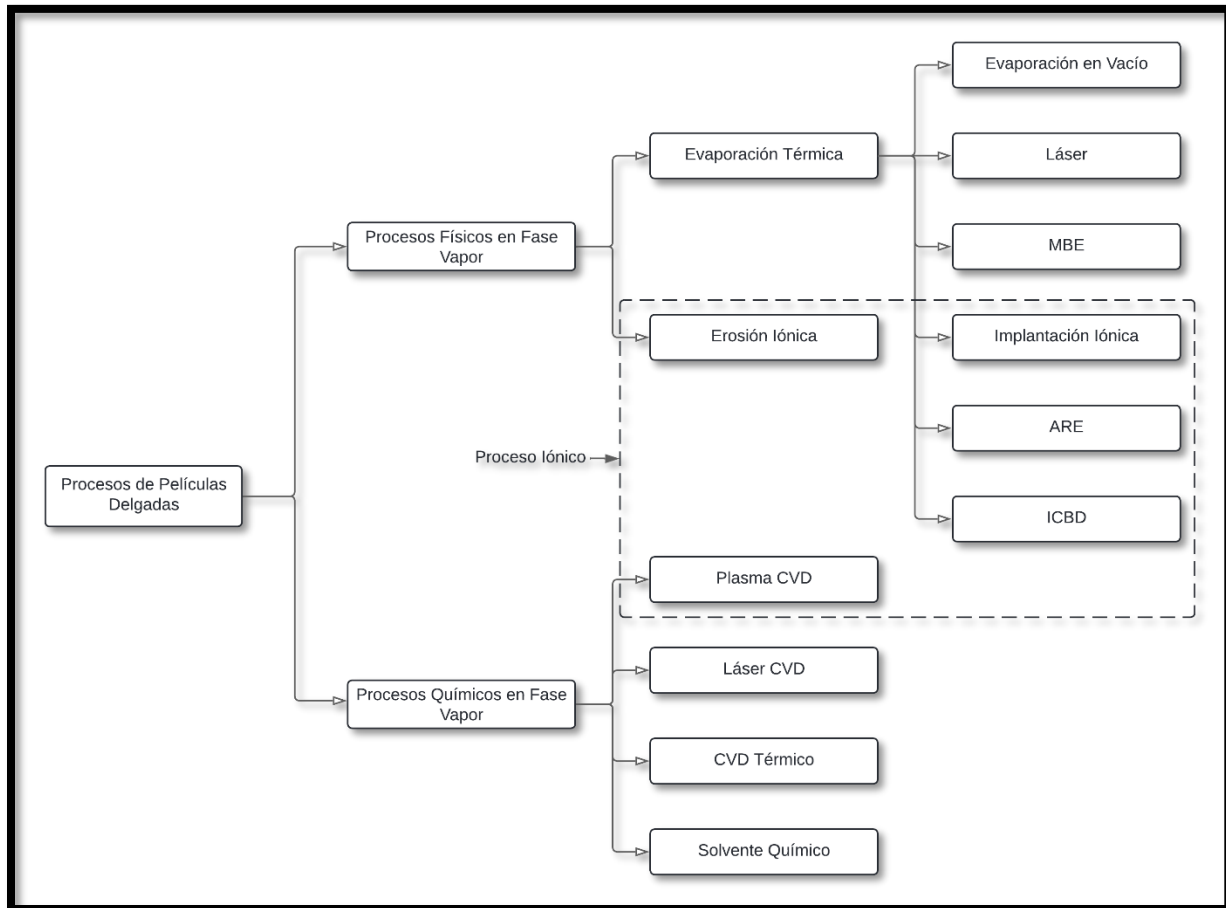


Figura 2-1. Procesos de deposición de películas delgadas [16].

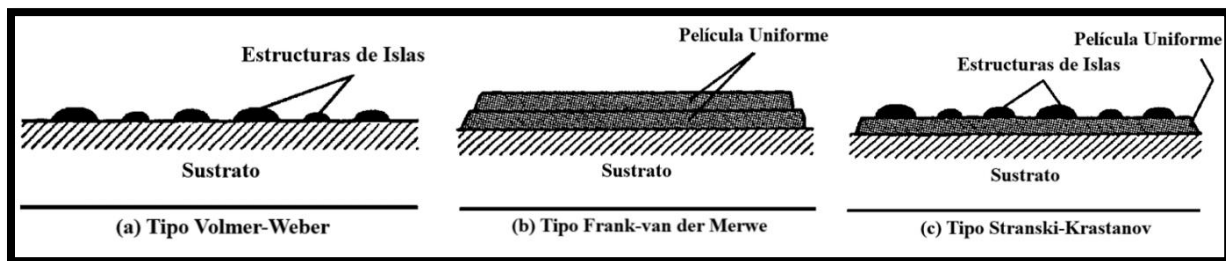


Figura 2-2. Tres modos de procesos de crecimiento de películas [16].

## 2.2.1 Métodos de deposición física en fase vapor

La deposición física en fase vapor, abarca una variedad de técnicas que vaporizan el material a depositar a partir de su fase sólida. El vapor o gas llega desde el blanco hasta el sustrato, en una región de vacío, lo que da lugar al crecimiento de la película. Dentro de las técnicas de deposición de películas delgadas se incluyen la evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, la deposición por ablación láser, la deposición basada en arco al vacío, por erosión iónica y diversos métodos de deposición física [17–21].

### 2.2.1.1 Evaporación térmica

Los métodos de evaporación térmica consisten en la vaporización del blanco calentado, que se condensa y crece sobre un sustrato. Las fuentes o elementos de calentamiento pueden ser un hilo refractario, un bote refractario (metales refractarios, como W, Mo o Ta) o un crisol calentado eléctricamente [20–22], como se muestra en la Figura 2-3.

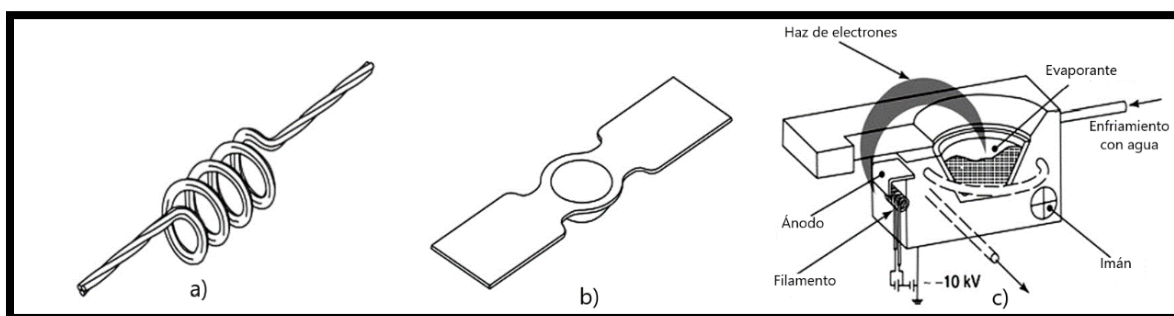


Figura 2-3. Evaporación térmica: diseño básico de fuentes de evaporación: (a) alambre trenzado, (b) crisol de barco y (c) evaporador de haz de electrones [22].

Para obtener los altos puntos de fusión necesarios para los metales, el elemento calentador se expone a una gran corriente continua (CC), donde el alto vacío ( $10^{-5} - 10^{-8}$  Torr) favorece la evaporación del blanco y su transporte hacia el sustrato, además de prevenir la oxidación del blanco [16,19,22]. Los blancos refractarios se evaporan mediante deposición por haz de electrones, debido a que el calentamiento resistivo no es suficiente para evaporar dichos materiales [16]. En la Figura 2-4 se muestra un esquema de un sistema de evaporación térmica con un elemento de calentamiento resistivo.

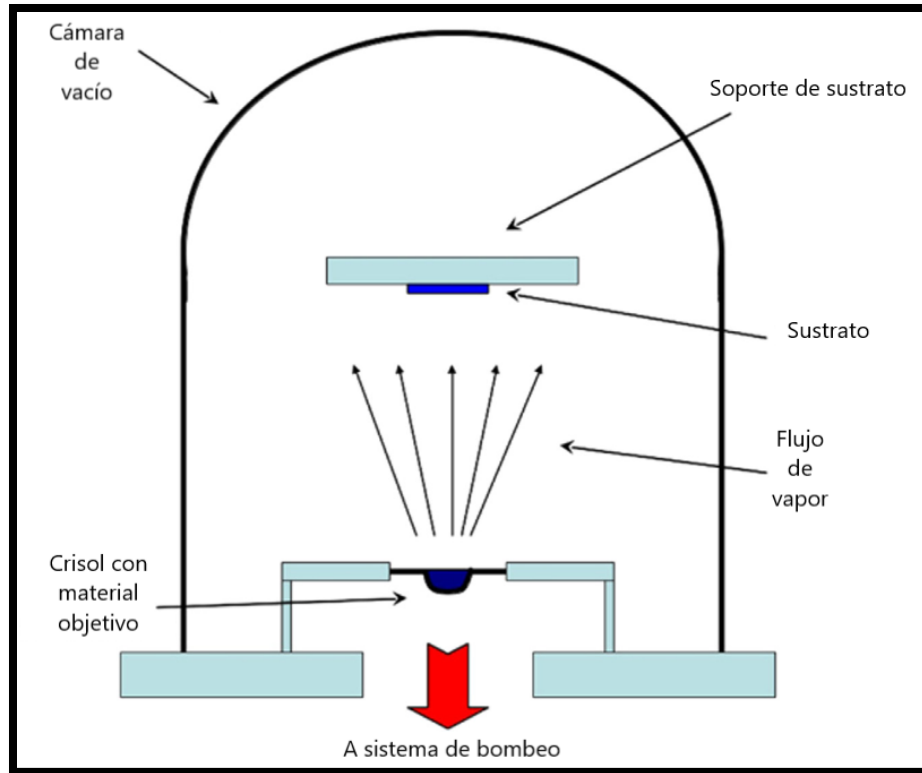


Figura 2-4. Esquema de un sistema de evaporación térmica [19].

Estos procesos de evaporación pueden ser asistidos por plasma, microondas o resonancia de electrones para influir en la velocidad de deposición o en las propiedades del blanco que se condensa en el sustrato [22].

#### 2.2.1.2 Erosión iónica (sputtering)

La deposición mediante erosión iónica o sputtering abarca una serie de técnicas de deposición, que se caracterizan por la extracción de material de la fuente o blanco (cátodo) mediante un bombardeo de iones positivos de un gas inerte que son acelerados, los cuales transmiten su impulso y energía a los átomos del blanco [18,22–24]. Cuando la energía de un átomo del blanco es suficiente para superar el potencial que lo une a la superficie, escapará a la fase vapor [18].

Estos átomos depositan una capa delgada sobre la superficie del sustrato a recubrir atravesando la cámara de vacío. Este proceso permite un recubrimiento a nivel atómico más preciso y puro de una película delgada en comparación con las energías térmicas convencionales obtenidas por fusión [19]. En la Figura 2-5 se observa un esquema del equipo de sputtering.

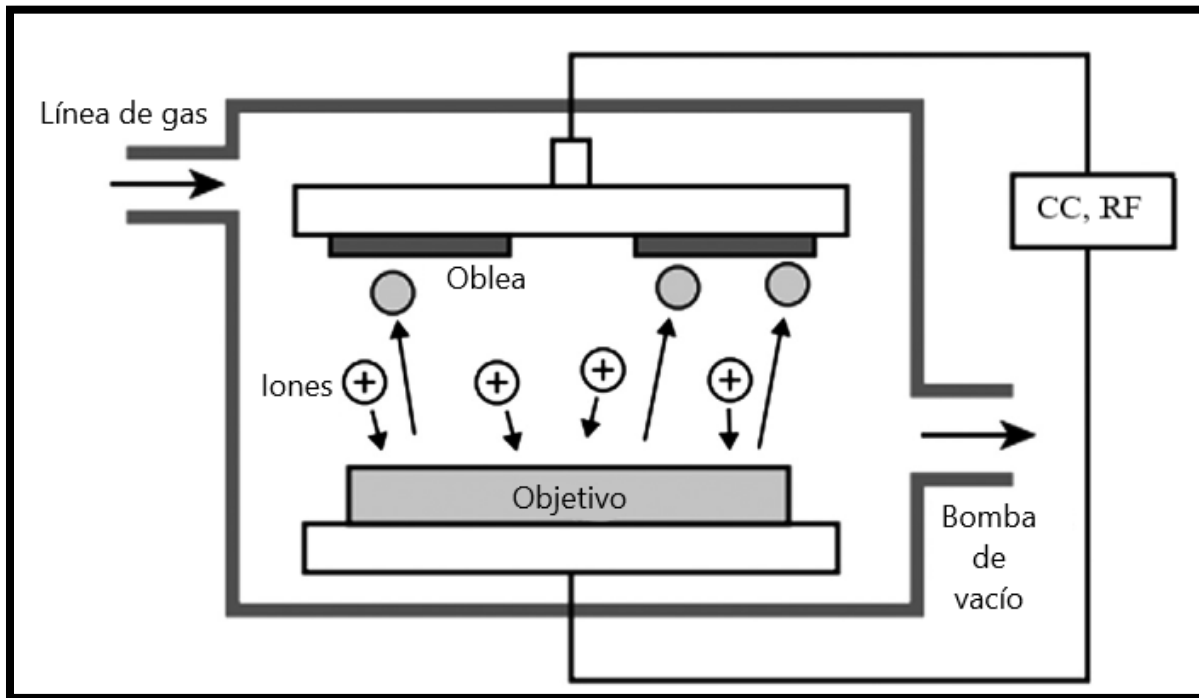


Figura 2-5. Esquema de equipo de erosión iónica planar, configuración de diodo convencional [19].

En el proceso de erosión iónica se crea un plasma de corriente directa (CC) o de corriente RF a presiones entre 0.1 – 10 Pa, con el blanco y sustrato enfrentados. En la cámara, se coloca un sustrato para el revestimiento, y un generador de corriente directa o alterna (CC/RF) aplica una carga negativa al blanco. La técnica de erosión iónica por magnetrón permite controlar el comportamiento y velocidad de los iones mediante campos magnéticos debido a su naturaleza de carga. Existen dos tipos comunes de magnetrón, rectangular y circular, como se observa en la Figura 2-6 [16,17,19].

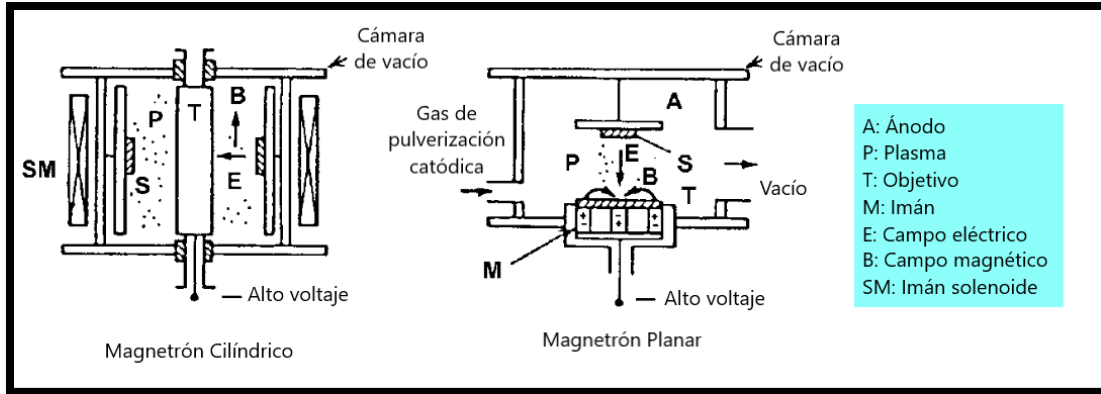


Figura 2-6. Esquema de equipo de erosión iónica por magnetrón [16].

### 2.3 Recocido térmico rápido (RTA)

El recocido térmico rápido o RTA (Rapid Thermal Annealing) es una familia de técnicas que consisten en calentar rápidamente un material de las siguientes dos maneras: (1) traslado del material de una cámara a temperatura ambiente hasta una fuente de recocido o (2) recocido por modulación rápida de la temperatura [25,26]. En la Figura 2-7 se muestra un esquema de un equipo de campana de RTA.

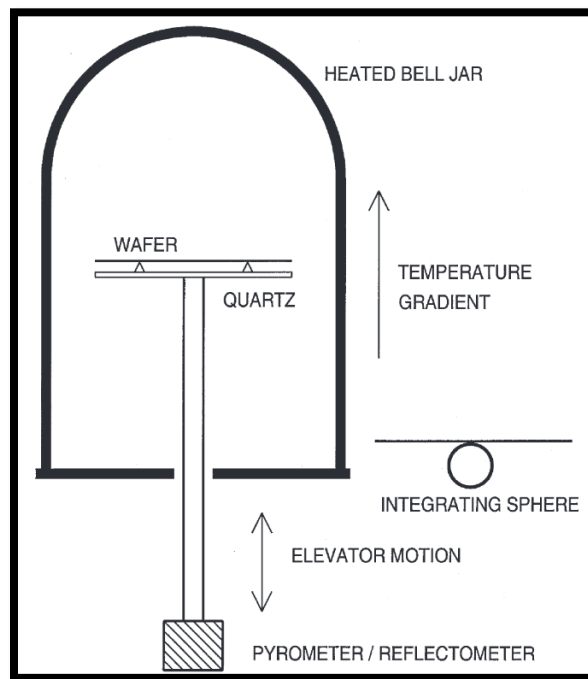


Figura 2-7. Esquema de un horno de campana de RTA [25].

## 2.4 Manufactura aditiva

### 2.4.1 Sistemas de material fundido

Los sistemas de material fundido se caracterizan por precalentar una cámara que incrementa la temperatura de un material hasta su punto de fusión, de manera que pueda ser extruido a través de un sistema de deposición. El método más conocido de este tipo de fabricación es el modelado por deposición fundida (FDM). El proceso de FDM consiste en la extrusión y deposición de un filamento polimérico fundido (Figura 2-8). El filamento tiene un diámetro estándar de 1.75 o 3 mm y es suministrado en carretes [27–29].

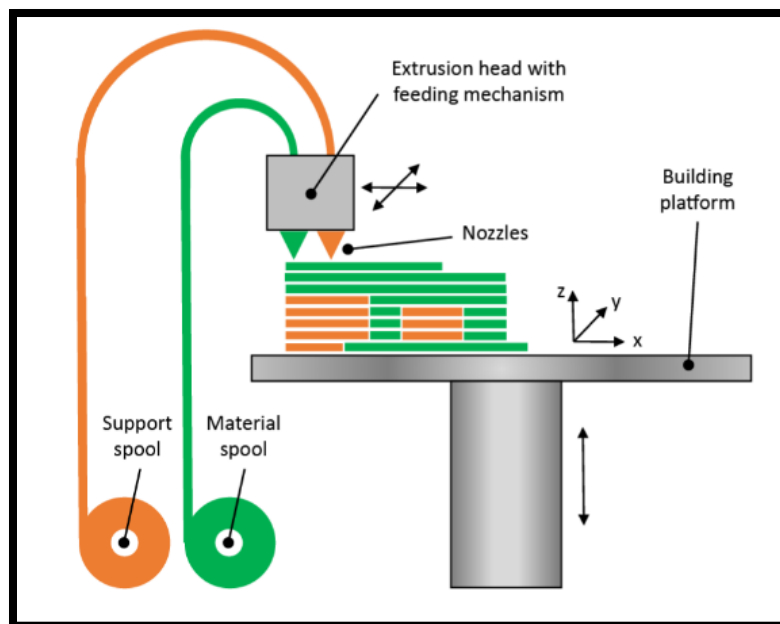


Figura 2-8. Esquema del proceso de FDM [28].

La máquina FDM consiste en una computadora de control numérico (CNC) controlada por una tarjeta madre. La unidad CNC controla los tres ejes cartesianos. Los filamentos comúnmente utilizados en esta tecnología son los siguientes [27,28]:

- ABS (acrilonitrilo butadieno estireno)
- PLA (ácido poliláctico)

## 2.4.2 Softwares de diseño

### 2.4.2.1 Shapr3d

Shapr3D es un software de modelado asistido por computadora (CAD) simple e intuitivo. Tiene una interfaz gráfica minimalista enfocada en el dibujo y diseño de piezas 3D como se ilustra en la Figura 2-9.

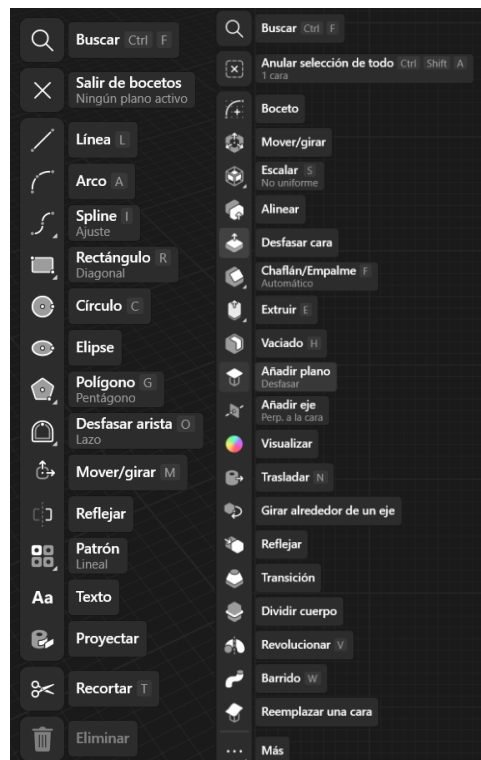


Figura 2-9. Herramientas disponibles de diseño.

### 2.4.2.2 Slicer

La mayoría de los procesos de manufactura aditiva funcionan depositando capas de un material con un grosor predefinido, comenzando de la basa de trabajo y elaborando el modelo, por lo tanto, es necesario crear un archivo de instrucciones que sea capaz de leer y ejecutar una impresora 3D. Un slicer es un programa que convierte los archivos desarrollados en CAD y los transforma en código interpretable por una impresora 3D (código G) [29]. El slicer que se empleó en el presente trabajo es Prusa Slicer.

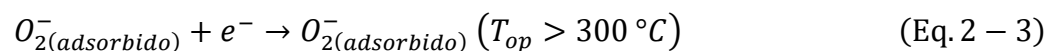
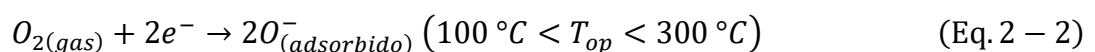
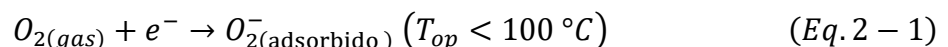
## 2.5 Sensores de óxidos metálicos

Dentro de los materiales actuales para la detección de gases, los óxidos metálicos semiconductores son materiales con potencial demostrado debido a sus propiedades dependientes del tamaño [30].

Las nanoestructuras de óxido metálico se aplican en distintos campos de la ciencia y la ingeniería de materiales y funcionan principalmente en dispositivos sensores y ópticos. La principal ventaja de estos dispositivos radica en su elevada relación superficie/volumen, su estabilidad química favorable, sus propiedades físicas modificadas, los efectos de confinamiento derivados de sus dimensiones a escala nanométrica y su notable variación de resistividad en entornos gaseosos [31]. Inicialmente, los óxidos metálicos de tipo n se han estudiado en profundidad, pero recientemente los óxidos metálicos de tipo p (entre ellos el NiO<sub>x</sub>), están atrayendo cada vez más interés [32].

La temperatura desempeña un papel importante en el comportamiento de gases de los óxidos metálicos. La mayoría de los óxidos metálicos funcionan a altas temperaturas (por encima de 300°C). A diferentes temperaturas, el oxígeno molecular se transformará en diferentes especies de oxígeno adsorbidos en la superficie de los óxidos metálicos [33].

Cuando un NiO<sub>x</sub> de tipo p con huecos como portador mayoritario se expone a aire limpio, los electrones se extraen del NiO<sub>x</sub> y son atraídos por las especies de oxígeno, que se quimisorben en la superficie del material sensor. Esto crea más huecos, lo que resulta en un aumento de la conductividad eléctrica, derivado en un flujo de corriente del sensor relativamente alto (baja resistencia del sensor) en un ambiente de aire relativamente limpio. La reacción implicada en la superficie del óxido metálico semiconductor y con las especies de oxígeno adsorbidas puede observarse de la siguiente forma [30,34,35]:



Cuando un óxido metálico semiconductor como el  $\text{NiO}_x$  de tipo p se expone a un gas reductor, como  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etanol y  $\text{NH}_3$ , las moléculas se adsorben en la superficie e interactúan con los iones de oxígeno quimisorbidos y donan electrones a la estructura del óxido metálico. La cantidad de huecos disminuirá, por lo que la conductividad eléctrica disminuirá [30,35].

Para aumentar la selectividad de los sensores de gas, se utiliza la modificación de la superficie o el dopaje con diversos aditivos catalíticos para mejorar la adsorción de los gases objetivo [34]. En bajas temperaturas, la respuesta es limitada debido a la velocidad de las reacciones químicas y, a altas temperaturas, está limitada por la velocidad de difusión de las moléculas de gas. Las velocidades de adsorción y desorción se igualan a temperaturas intermedias, obteniendo la máxima respuesta. La temperatura de detección óptima para cada sensor de gas depende del gas objetivo, la composición química y la morfología [34].

### 2.6 Fotodetector

En la Figura 2-10 se observan los tres procesos básicos de interacción de la materia con la radiación, el primero es la emisión espontánea de un fotón donde un electrón pasa de un estado excitado a un estado basal, el segundo es la absorción, donde un electrón absorbe un fotón incidente y pasa de un estado basal a uno excitado. El último es la emisión estimulada de radiación coherente (láser).

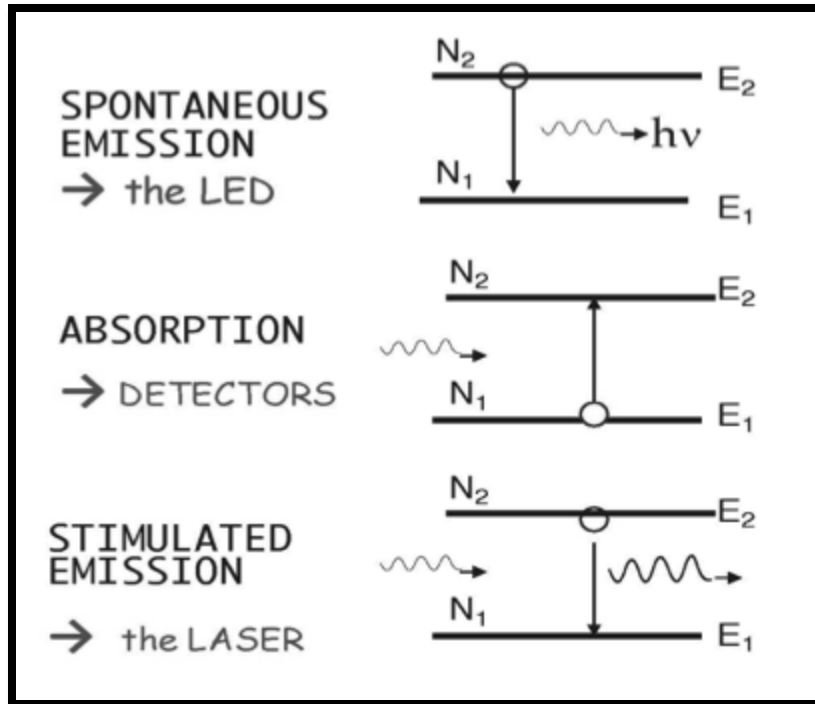


Figura 2-10 Los tres procesos básicos de interacción de la radiación con la materia [36].

Los fotodetectores son dispositivos semiconductores que convierten señales ópticas en señales eléctricas en tres pasos basándose en la generación de pares electrón-hueco (EHP) debido a la absorción de fotones [37,38]:

- Generación de portadores por la luz incidente absorbida.
- Transporte y/o multiplicación de portadores por cualquier mecanismo de ganancia de corriente disponible.
- Interacción de la corriente con el circuito externo para proporcionar la señal de salida.

La Figura 2-11 muestra una estructura de una unión p-n típica de un fotodiodo, así como los diferentes modos de operación. Los cuadrantes de la curva característica corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) ilustran los diferentes modos de trabajo de un fotodetector, el tercer cuadrante cartesiano delimitado por los ejes de voltaje y corriente negativos corresponde al modo de operación de fotodiodo en polarización inversa para detección de luz. El cuarto cuadrante representa el modo de operación fotovoltaico, delimitado por el eje de voltaje positivo y de

corriente negativo, representando el principio de operación de una celda solar. Los parámetros importantes para evaluar un fotodetector son la eficiencia cuántica ( $\eta$ ), responsividad (R) y potencia equivalente de ruido (NEP) [36,39–41].

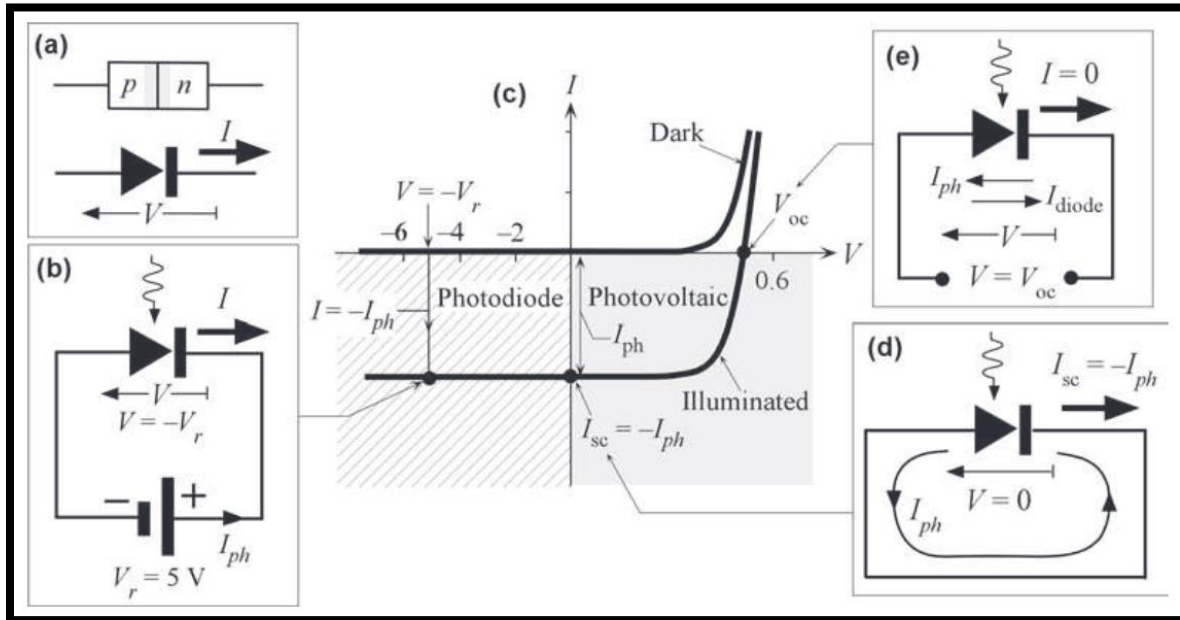


Figura 2-11. Modos de operación de un fotodetector, (a) Signos del voltaje (V) y corriente (I) para una unión p-n, (b) Unión p-n polarizada inversamente (modo de fotodiodo), (c) Curvas I-V de una unión p-n en oscuridad e iluminada, (d) Unión p-n en corto circuito, (e) Unión p-n en circuito abierto [39].

- Eficiencia cuántica ( $\eta$ ): Parámetro empleado en el análisis de la respuesta espectral de un fotodiodo definido como:

$$\eta = \left( \frac{I_{ph}}{P_{in}\lambda} \right) \times 124\% \quad (Eq. 2 - 4)$$

En donde  $I_{ph}(A)$  es la fotocorriente generada cuando un haz de luz con potencia  $P_{in}(W)$  y frecuencia  $\nu$  ilumina un área activa del fotodiodo [39–41].

- Responsividad (R): Parámetro empleado para caracterizar el desempeño en términos de la corriente fotogenerada  $I_{ph}$  por potencia óptica ( $P_0$ ) a una longitud de onda específica [39–41]. Las unidades de la responsividad son Amper sobre Watt.

$$R = \frac{I_{ph}}{P_0} \quad (Eq. 2 - 5)$$

## 2.7 Sistemas microelectromecánicos (MEMS)

Los sistemas microelectromecánicos o MEMS son dispositivos de escala micrométrica que integran componentes eléctricos y mecánicos mediante la microfabricación sobre un mismo sustrato o encapsulado, siendo capaces de detectar, controlar y actuar a microescala, generando sistemas funcionales de alto desempeño. Los sensores, actuadores y componentes electrónicos son los componentes funcionales necesarios para implementar un MEMS completo (Figura 2-12) [42–44].

Los dispositivos MEMS pueden ser clasificados en seis diferentes tipos según su área de aplicación, entre ellos se incluyen:

- i. Sensores: Estos MEMS son fabricados para detectar cambios. Esta clase abarca sensores químicos, de movimiento, de inercia, térmicos y ópticos.
- ii. Actuadores: Estos MEMS se generan para proveer energía o activar otros componentes, pueden ser activados de manera electrostática o térmicamente.
- iii. MEMS de radiofrecuencia: Estos MEMS se emplean para cambiar o transmitir señales de radiofrecuencia.
- iv. MEMS ópticos: Estos MEMS se fabrican para dirigir, reflejar, filtrar o amplificar la luz.
- v. MEMS microfluídicos: Estos MEMS están diseñados para interactuar con entornos basados en fluidos.
- vi. Bio MEMS: Esta categoría de MEMS está diseñada para interactuar con proteínas, células biológicas, reactivos médicos, etc., además de poder emplearse en la administración de fármacos [42].

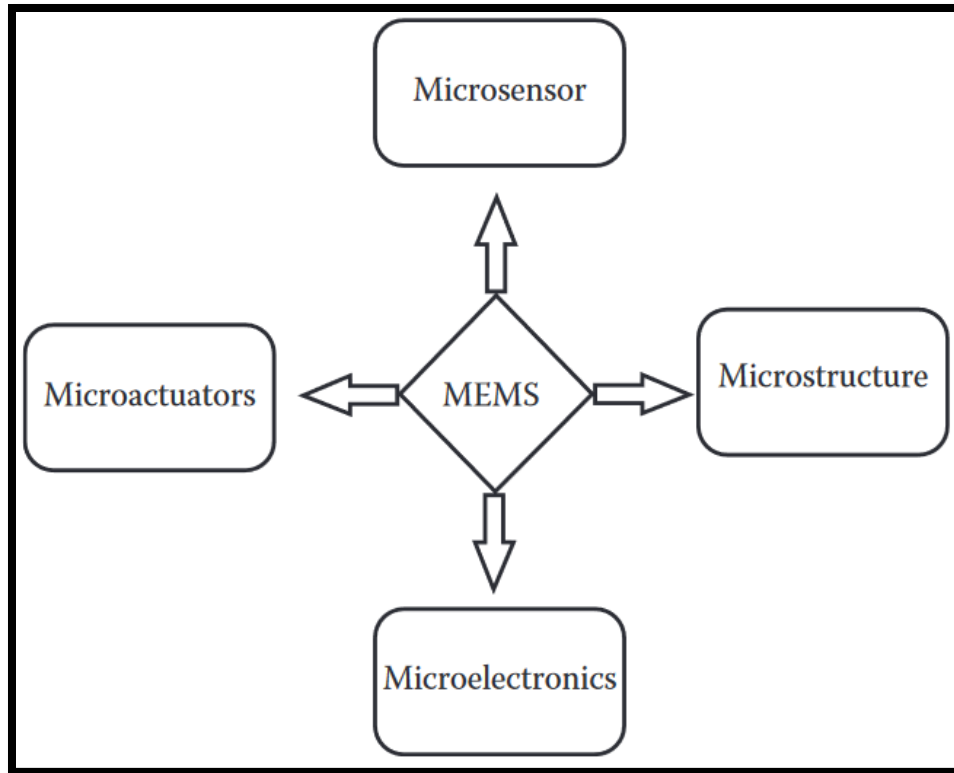


Figura 2-12. Componentes de un MEMS [44].

### 2.7.1 Sensores MEMS de gas

Los dispositivos MEMS de detección de gases, tales como los electroquímicos, ópticos y acústicos, han sido desarrollados debido a sus características ventajosas en comparación con los sensores de gases tradicionales. Estas ventajas incluyen una mayor sensibilidad, menor consumo de energía, diseños más compactos y un costo de fabricación significativamente inferior. Además de su uso en la monitorización de gases contaminantes, los sensores de gas MEMS tienen diversas aplicaciones, como el diagnóstico de problemas de salud, análisis de alimentos, detección de fugas en tuberías y agricultura [35].

2.7.1.1 Sensores electroquímicos

Un sensor electroquímico funciona midiendo la interacción química mediante los fenómenos de absorción y desorción en la superficie del material sensor. Las reacciones químicas se verán reflejadas en un cambio en la conductividad del material sensor [35,45]. En la Figura 2-13 se observan los diferentes tipos de sensores MEMS de gases.

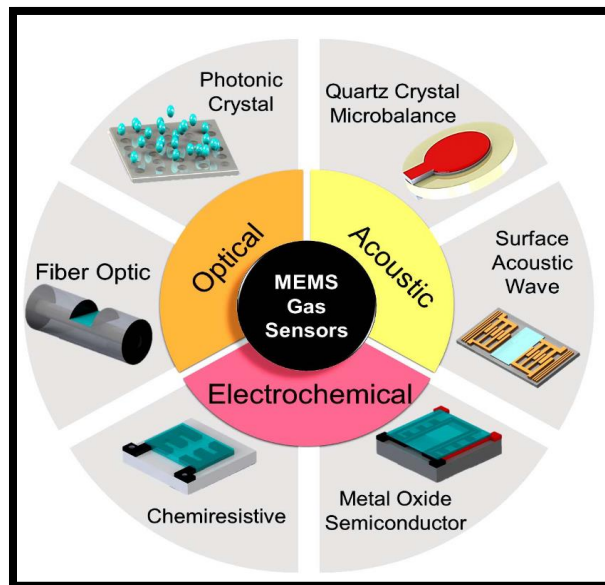


Figura 2-13. Clasificación de los sensores MEMS de gases [35].

- Óxido metálico semiconductor:** El mecanismo fundamental del sensado de los sensores basados en óxidos metálicos semiconductores es un cambio en el equilibrio de la reacción del oxígeno superficial quimisorbido que provoca un cambio en la conductividad. Este cambio puede ser por la presencia de un gas reductor u oxidante [30,34,35,45–47]. Basándonos en el tipo de semiconductor sensible que pueden dividirse en tipo n y p. Al exponerse a gases oxidantes, la especie gaseosa actúa como aceptor, lo que provoca un aumento de la resistencia para el semiconductor de tipo n, y una disminución para el semiconductor de tipo p. En cuanto a los gases reductores, la especie gaseosa actúa como donante, lo que provoca una disminución de la resistencia del semiconductor de tipo n y un aumento de la resistencia del semiconductor de tipo p [35]. En la Figura 2-14 se observa un esquema de un sensor de óxido metálico semiconductor.

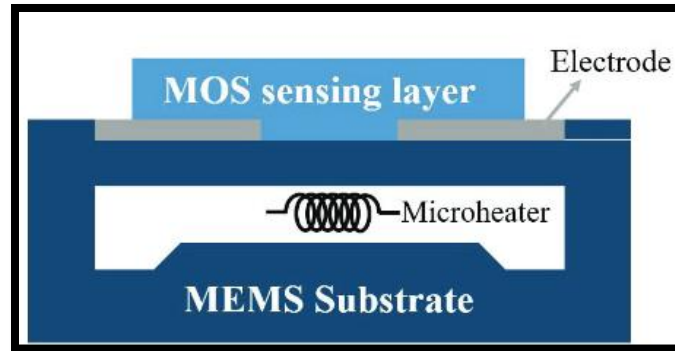


Figura 2-14. Esquema con vista transversal de un sensor de óxido metálico semiconductor, compuesto de un par de electrodos, un calentador de tamaño micrométrico y una película sensible fabricada en un sustrato [45].

- **Quimiresistivo:** Este tipo de sensor electroquímico, opera debido a un cambio en la resistencia eléctrica debido a una interacción química con el analito de interés. Los materiales empleados pueden ser polímeros conductores, semiconductores orgánicos y materiales basados en carbonos [35,45,47]. En la Figura 2-15 se observa un esquema de un sensor quimiresistivo.

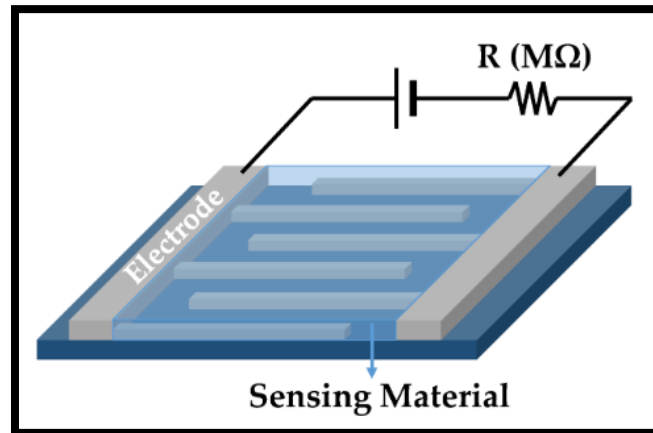


Figura 2-15. Esquema de un sensor quimiresistivo [45].

### 2.7.1.2 Sensores ópticos

Los sensores ópticos se basan en el control, manipulación o detección de la propagación de la luz en el área de detección, lo que resulta en señales electrónicas, dos tipos de sensores MEMS ópticos comúnmente utilizados son de fibra óptica o de cavidad de cristal fotónico [35,45].

- Cavidad de cristal fotónico (PhC):** Los cristales fotónicos (PhC) son sensores que se basan en el índice de refracción y suelen emplear arreglos periódicos de materiales dieléctricos con diferentes índices de refracción para la detección, en la Figura 2-16 se observa un esquema de este tipo de sensor. Es común que los sensores de gas PhC utilicen materiales dieléctricos con micro o nanoestructuras altamente periódicas. Estas estructuras periódicas crean una banda prohibida fotónica que permite el paso de ciertas longitudes de onda de luz a través del PhC, mientras que otras no pueden propagarse. En la detección de gases, los sensores PhC miden el cambio en la longitud de onda de difracción, causado por dos factores principales: cambios en el índice de refracción efectivo y cambios en la distancia reticular de la estructura periódica. La difracción de la luz en los PhC y su mecanismo de detección se explican mediante la ley de Bragg [35,45,46,48].

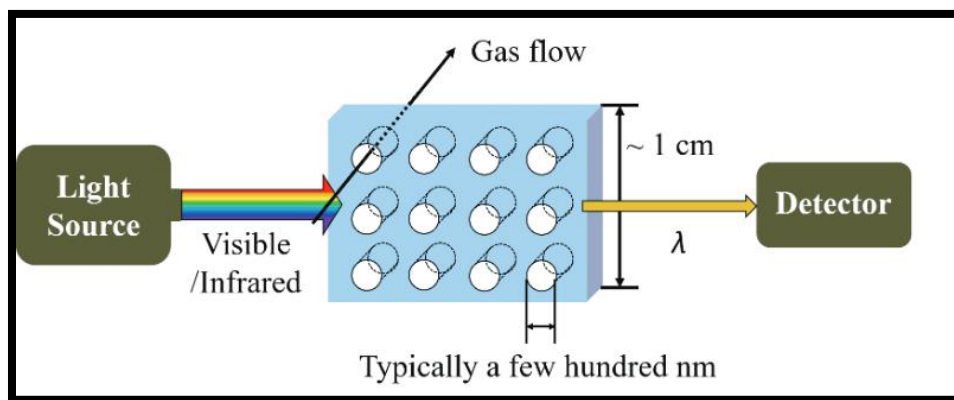


Figura 2-16. Esquema de un sensor de gas de cristal fotónico. El cristal fotónico (PhC) con micro o nanopatrones periódicos se coloca entre la fuente de luz y el fotodetector [45].

- Fibra óptica:** Este tipo de sensor está compuesto de una película sensible, una fibra óptica y un sustrato como se observa en la Figura 2-17. Un sensor de fibra óptica aprovecha la técnica de mantener la fibra óptica pulida sobre un sustrato para exponer parcialmente la capa de detección a la luz. La interacción entre el analito y esta capa de detección pueden generar cambios físicos y químicos, como variaciones en el índice de refracción, lo cual permite a estos sensores detectar analitos que provocan cambios ópticos u optoelectrónicos medibles. El funcionamiento de este sensor se puede explicar mediante la modulación por ancho

de pulso (PWM), así como la interacción entre los analitos y la capa de detección. En el caso de los sensores de gas de fibra óptica basados en PWM, la variación en las propiedades de la capa de detección al exponerse a los analitos deseados produce cambios en el ancho de pulso de luz, así como en su tiempo de caída, permitiendo la detección de pequeños cambios en la luz asociados con la amplitud del pulso de luz [35,45].

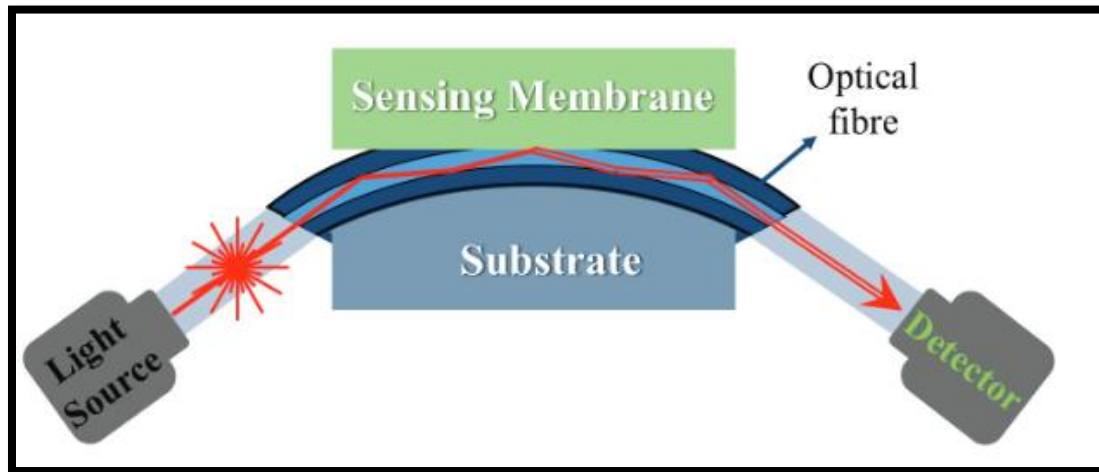


Figura 2-17. Esquema de un sensor de fibra óptica [45].

### 2.7.1.3 Sensores acústicos

Los sensores acústicos emplean una onda mecánica, o acústica, para detectar la absorción de analitos en una película sensible.

- **Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM):** El sensor de gas QCM consta de un cristal de cuarzo con dos electrodos, con un material sensible depositado sobre uno de los electrodos como se muestra en la Figura 2-18. Su funcionamiento se explica mediante la ecuación de Sauerbrey. Cuando el gas objetivo se libera, las moléculas del material sensible absorben el gas, lo que provoca un aumento de masa ( $\Delta m$ ). Esto deriva en una disminución en la frecuencia de resonancia del cuarzo [35,45,48,49].

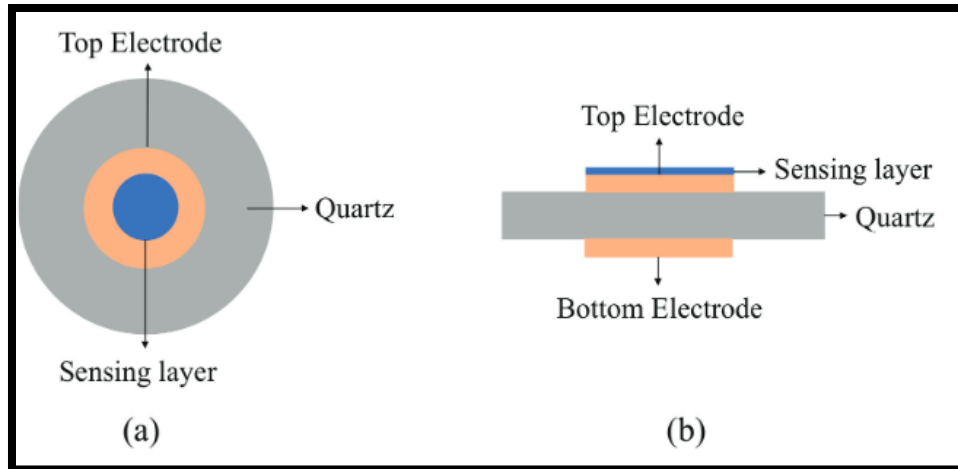


Figura 2-18. Esquema de un sensor QCM, (a) vista superior y (b) vista lateral [45].

- Ondas acústicas de superficie (SAW):** Los sensores SAW detectan cambios ambientales mediante la alteración de las propiedades físicas de las ondas superficiales y su amplitud. Sus ventajas incluyen alta sensibilidad, tiempo rápido de respuesta, reversibilidad y aplicabilidad en tecnologías inalámbricas. Estos sensores consisten en dos conjuntos de reflectores SAW en un sustrato de cristal, separados por una cavidad donde se depositan electrodos. La longitud del sensor puede ser de varios milímetros, y los reflectores están formados por bandas metálicas de media longitud de onda de ancho, lo que permite una reflexión casi completa de la energía de la onda en el espacio entre las bandas, en la Figura 2-19 se observa un esquema de este tipo de sensor [35,45,48,49].

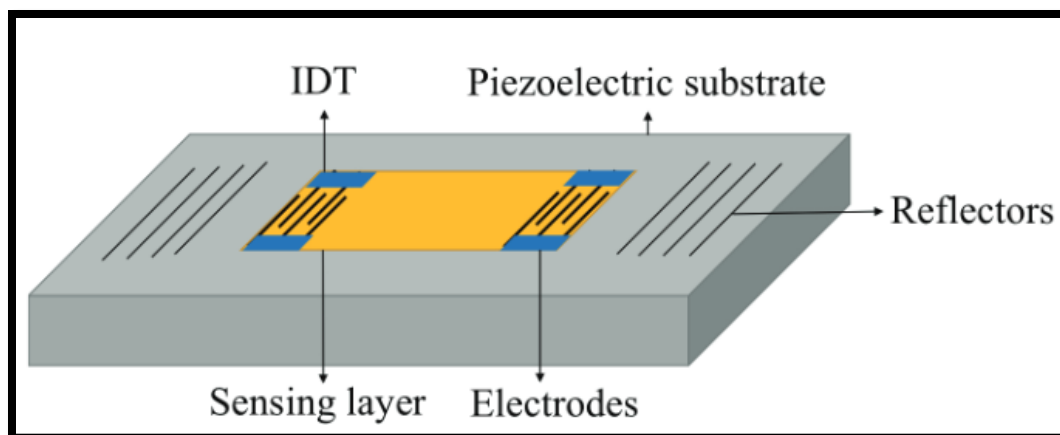


Figura 2-19. Esquema de un sensor de gas SAW [45].

## 2.7.2 Sensores MEMS de flujo

### 2.7.2.1 Sensores MEMS de flujo activos

- Coriolis:** El sensor de flujo Coriolis se fundamenta en la fuerza de Coriolis generada por el movimiento de un líquido, en la Figura 2-20 se observa un esquema. En este dispositivo, un canal en forma de U rota periódicamente con una velocidad angular, posibilitada por una capa conductora en su superficie. Mediante la aplicación de una corriente alterna en este conductor y un campo magnético constante ( $B$ ), se genera una fuerza de Lorentz periódica ( $F_L$ ) que induce un movimiento oscilatorio en el canal. La circulación del flujo másico ( $\Phi_m$ ) por el canal provoca vibraciones que generan una fuerza de Coriolis perpendicular ( $F_C$ ), la cual es directamente proporcional tanto al caudal másico ( $\Phi_m$ ) como a la velocidad angular ( $\omega_{act}$ ) [50].

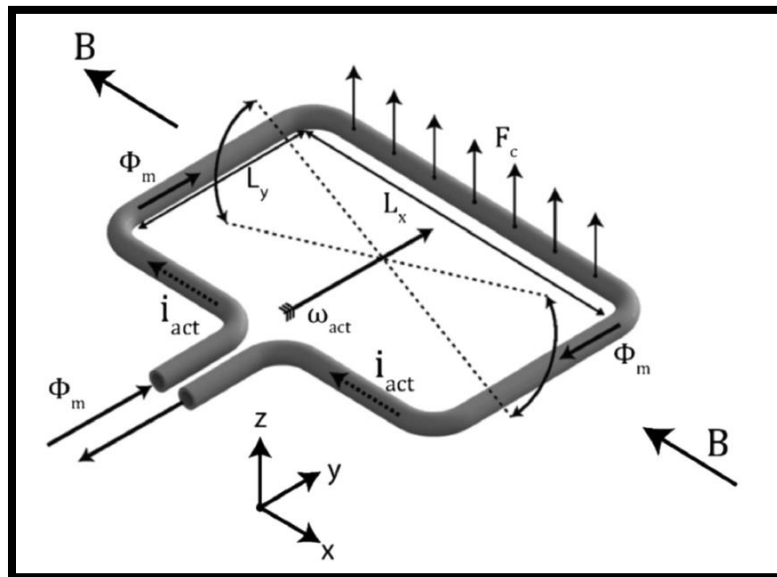


Figura 2-20. Representación de un sensor de flujo Coriolis [50].

- Térmico:** Los sensores de flujo térmicos son los sensores más utilizados para medir flujos microfluídicos. Se basan en la medición de la transferencia de calor. Estos sensores constan de dos partes: un elemento calefactor y un elemento sensor, que detecta la variación en la transferencia de calor entre el calefactor y el flujo circundante. La sensibilidad del sensor aumenta con el calor transferido al fluido de trabajo. En la Figura 2-21 se observan tres métodos de medición [50].

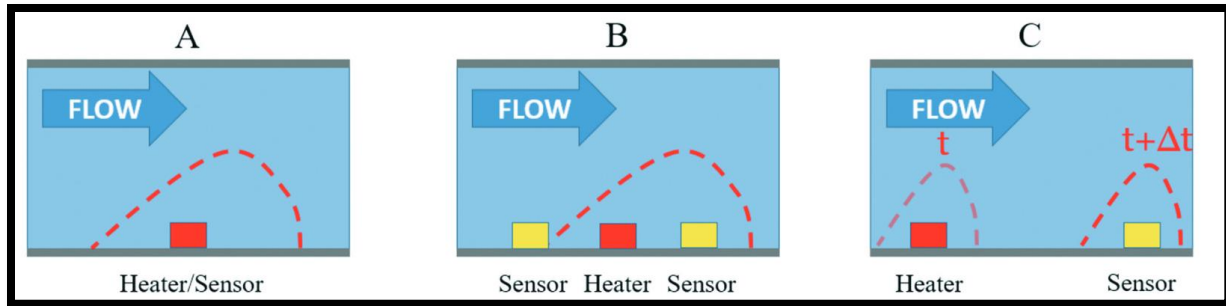


Figura 2-21. Representación de diferentes principios de flujo térmico: en A-anemometría de hilo caliente, B-calorimétrica y C-tiempo de vuelo. Los cuadrados rojos representan el elemento calefactor, mientras que los amarillos muestran el elemento sensor. Las líneas rojas discontinuas representan la distribución de la temperatura [50].

2.7.2.2 Sensores MEMS de flujo pasivos

- Diferencial de presión:** El principio de medición del caudal por diferencia de presión se basa en la ley de Hagen-Poiseuille. Midiendo la diferencia de presión entre la entrada y la salida de un microcanal de dimensiones conocidas, es posible obtener la medida del caudal, en la Figura 2-22 se muestra un esquema de este tipo de sensor. Este principio de medición requiere conocer la viscosidad del líquido [50].

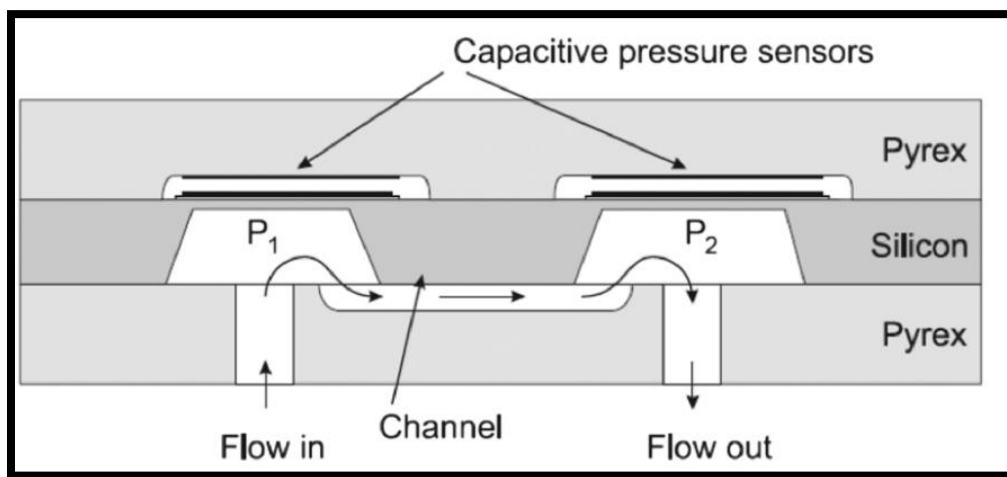


Figura 2-22. Sensor de flujo de presión diferencial con lecturas capacitivas [50].

- Basado en cantiléver:** Estos sensores funcionan mediante la deflexión de un voladizo en respuesta a las perturbaciones del flujo. La viga se sumerge perpendicularmente al flujo y se dobla bajo la acción del fluido. En efecto, el movimiento del fluido ejerce una fuerza llamada fuerza de arrastre como se observa en la Figura 2-23, que puede obtenerse integrando la tensión en la superficie de la viga, con la presión  $p$  y la tensión viscosa. La fuerza de arrastre es proporcional a la viscosidad del fluido y a la velocidad, y depende de la geometría del sistema. El desplazamiento/deformación del voladizo puede modelarse mediante la ecuación de Euler-Bernoulli [50].

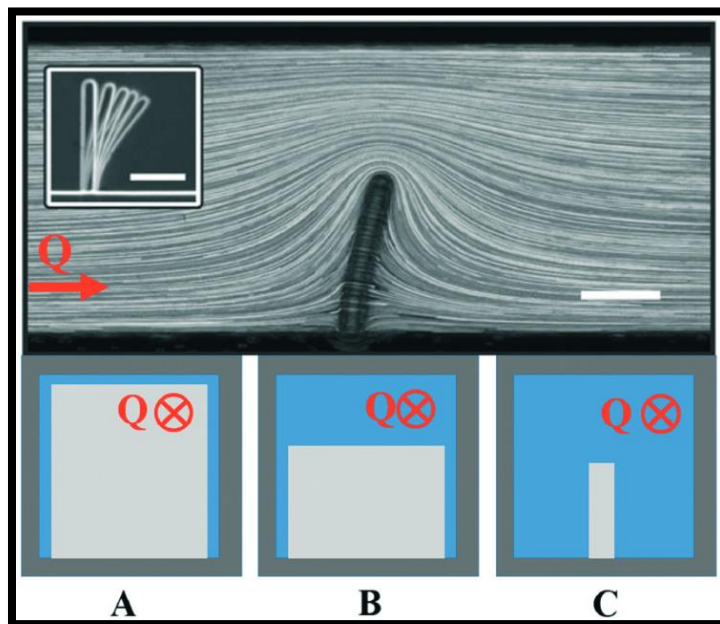


Figura 2-23. Arriba: Flexión de un voladizo bajo flujo con partículas sembradas. En la parte inferior: Los diferentes grados de confinamiento de los caudalímetros basados en voladizos: A: el voladizo está totalmente confinado; B: el voladizo sólo está confinado en una dirección; C: el voladizo no está confinado [50].

- Sembrado de partículas:** Este principio de medición del caudal se basa en la medición de las velocidades de las partículas que se han sembrado en el líquido. Se han desarrollado dos métodos principales para medir la velocidad de las partículas: la velocimetría de imágenes de partículas (PIV) y la velocimetría Doppler (LDV). El principio de la PIV se basa en la correlación de dos imágenes de conjuntos de

partículas dispersas. Por otro lado, la velocimetría Doppler láser se basa en un sistema de franjas de interferencia con un espaciado  $d$  casi paralelo, formado por dos haces láser coherentes que se cruzan. Cuando las partículas sembradas en el flujo atraviesan el sistema de franjas de interferencia, aparecen alternativamente claras y oscuras [50].

# **CAPÍTULO 3 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### 3.1 Técnicas de caracterización por espectroscopia

La espectroscopia se refiere a la interacción de la materia con cualquier parte del espectro electromagnético. El espectro electromagnético se compone de diversas radiaciones con diferentes longitudes de ondas que va desde los rayos gamma hasta las ondas de radio [51]. En la Tabla 3-1 se muestra el espectro electromagnético y sus efectos moleculares.

Tabla 3-1. Espectro electromagnético y sus efectos en la materia [51].

Radiación	Longitud de onda (cm)	Energía (Kcal/mol)	Efectos moleculares	Rango aproximado de la longitud de onda
Rayos Gamma	$10^{-9}$	$10^6$	Ionización	Núcleo atómico
Rayos X	$10^{-7}$	$10^4$	Ionización	Átomos
UV en vacío	$10^{-5}$	$10^{-9}$	Ionización	Moléculas
UV cercano	$10^{-4}$	$10^2$	Transición electrónica	Protozoos
Visible	$10^{-3}$	10	Transición electrónica	Punto de aguja
Infrarrojo	$10^{-1}$	$10^{-2}$	Vibración molecular	Mariposa
Microondas	$10^2$	$10^{-4}$	Movimiento de rotación	Humano
Ondas de radio	$10^4$	$10^{-6}$	Transición de espín nuclear	Edificios

### 3.1.1 Elipsometría

La elipsometría mide los cambios en el estado de polarización de la luz al ser reflejada sobre una superficie [52–54]. El nombre elipsometría se deriva del hecho de que luz se vuelve polarizada elípticamente al interactuar en la mayoría de las superficies [54].

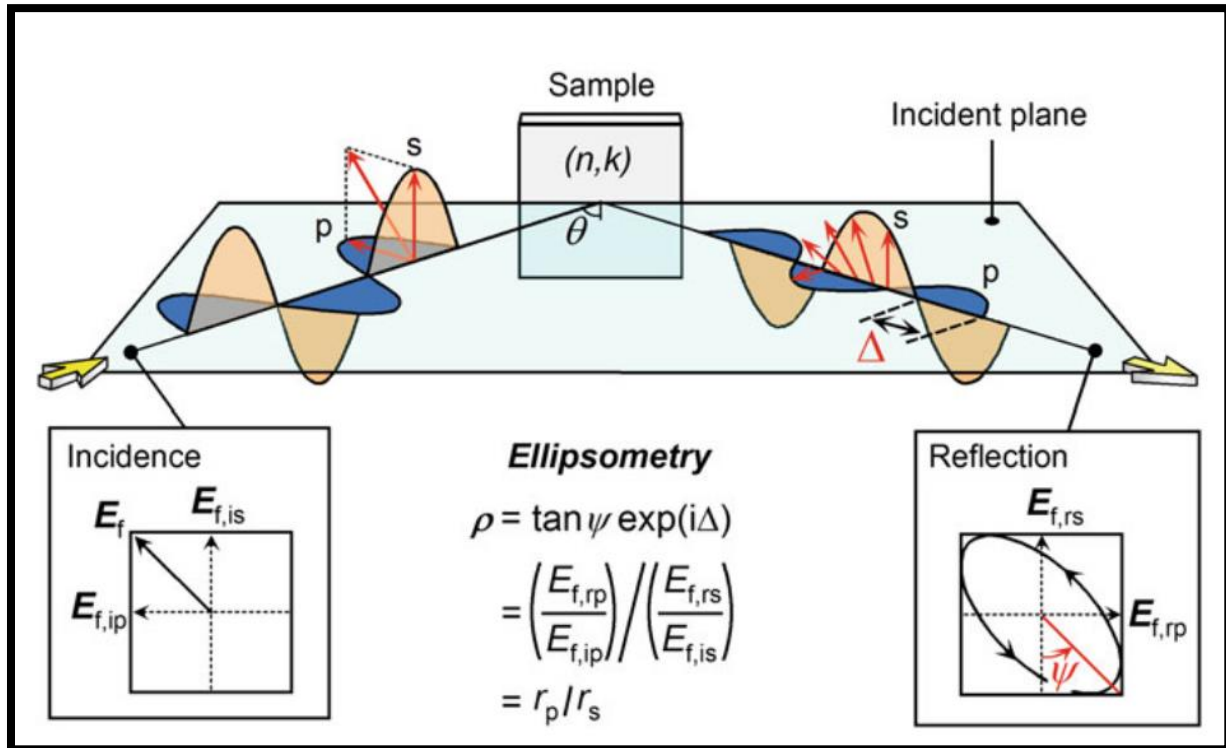


Figura 3-1. Principio básico de la elipsometría [55].

La elipsometría mide dos valores ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ), representan la razón de amplitud ( $\Psi$ ) y la diferencia de fase ( $\Delta$ ) entre las ondas de luz polarizadas  $p$  y  $s$ . En la Figura 3-1 se observa la representación gráfica de las ondas polarizadas que inciden sobre la muestra. Las ondas polarizadas  $p$  tienen su campo eléctrico paralelo al plano de incidencia, mientras el campo eléctrico de las ondas polarizadas  $s$  es perpendicular al plano. La elipsometría mide las cantidades de  $\Psi$  y  $\Delta$  a cada correspondiente longitud de onda. Típicamente, el rango de energía que es comúnmente empleando es la región UV-Vis ( $\sim 0.5 - 6$  eV), aunque también es posible realizar mediciones en la región infrarroja [53–57].

De los valores ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) se obtiene el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ) y el grosor de la película, en una muestra con estructura simple  $\Psi$  es caracterizado por  $n$ , mientras que  $\Delta$  es descrito por  $k$  o el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) [55].

### 3.1.2 Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDS)

Los rayos X son fotones altamente energéticos resultado de transiciones electrónicas en un átomo debido a la incidencia de un haz de electrones acelerados, típicamente esta técnica de caracterización se instala en conjunto con un SEM con aceleraciones hasta 30 keV. La interacción con los átomos de la muestra desprenden electrones secundarios de las capas internas del átomo produciendo vacancias [58–60]. En la Figura 3-2 se muestra el proceso de generación.

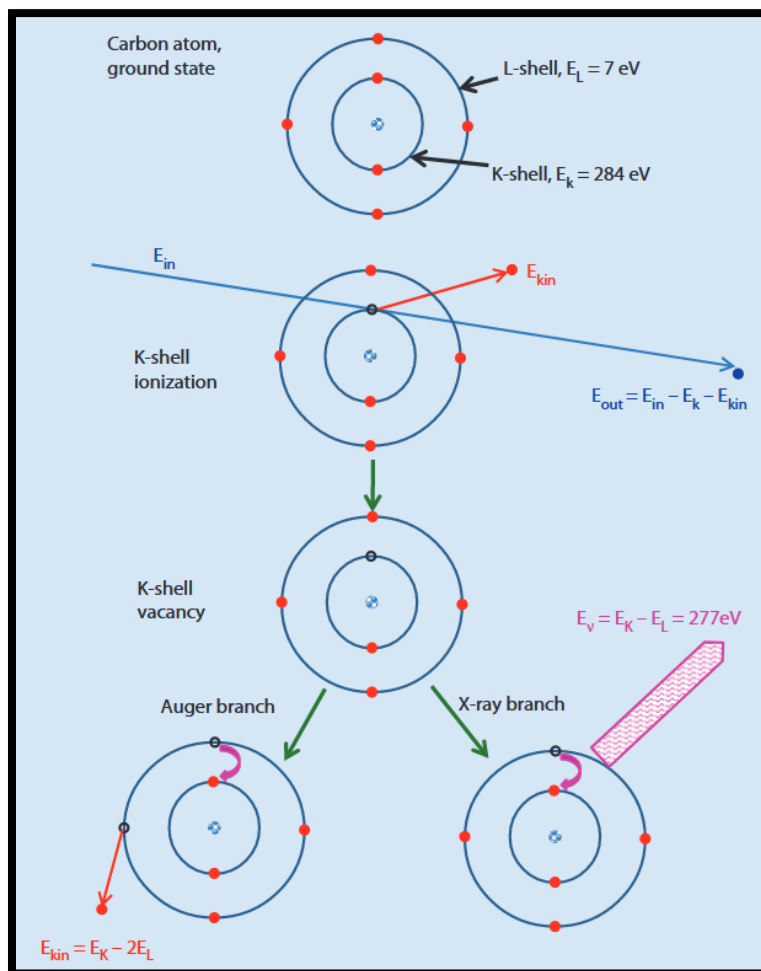


Figura 3-2. Diagrama esquema del proceso de generación de rayos X [61].

Las transiciones electrónicas a la capa K son denominadas  $K_{\text{rayos-x}}$ , aquellas a la capa L se denominan  $L_{\text{rayos-x}}$ . Estas transiciones son características de cada elemento químico y se denominan fotones de rayos X característicos [61,62]. El espectro emitido por la muestra nos proporciona información cualitativa y cuantitativa, permitiendo la identificación de los elementos presentes y la cantidad de cada uno [62].

### 3.2 Técnicas de caracterización estructural

#### 3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia SEM se caracteriza por emplear electrones con aceleraciones entre 1-30 keV que se enfocan en un haz, efectuando un barrido rasterizado sobre la superficie de una muestra [62–64]. El haz de electrones experimentará dos tipos de fenómenos de dispersión, elástica e inelástica, el primer fenómeno se caracteriza por el cambio de dirección de los electrones sin pérdida de energía, en la dispersión inelástica si existe un cambio de dirección pero con pérdida de energía [62].

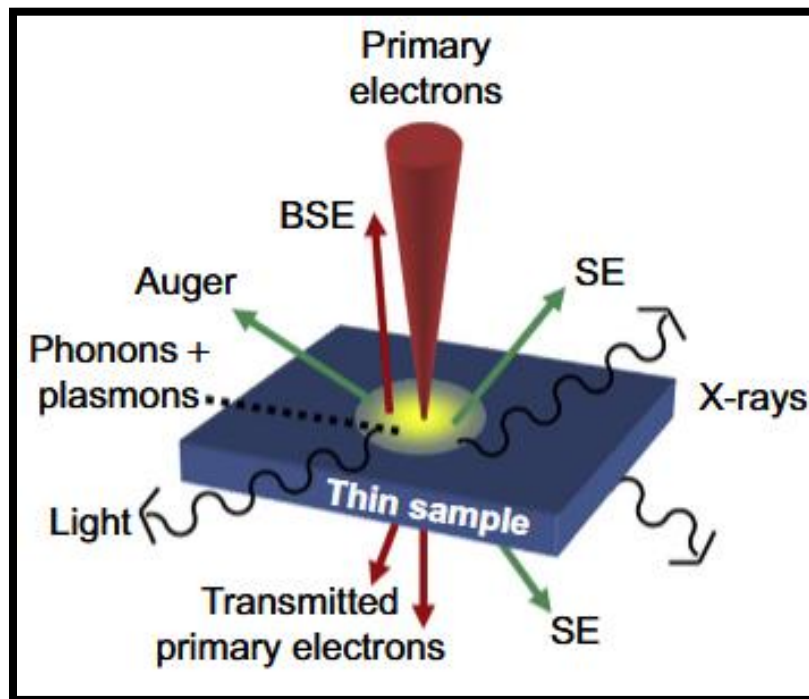


Figura 3-3. Interacción del haz de electrones primarios con la muestra, SEM [63].

Se distinguirán entre diferentes tipos de electrones derivados de las interacciones con los átomos de la muestra, estos son los electrones primarios (PE), electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BE), electrones Auger y Rayos X. En la Figura 3-3 se muestran los diferentes tipos de señales debido a las interacciones. Solamente los electrones retrodispersados experimentarán dispersión elástica, mientras que los demás será inelástica [61–66].

### 3.3 Técnicas de caracterización eléctrica

#### 3.3.1 Mediciones corriente-voltaje (I-V)

Las mediciones corriente-voltaje de los semiconductores son la medición más simple y efectuada en la evaluación de la calidad de los dispositivos y sus materiales. Si consideramos las características corriente-voltaje de un diodo p-n, nos permitirán analizar la presencia de defectos, en la Figura 3-4 se observa la curva característica de un diodo [41,67–69]. La corriente de una unión p-n se escribe en función del voltaje de polarización de la siguiente manera:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV_d}{nkT}} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 3 - 1})$$

Donde  $I_0$  es la corriente de saturación y  $n$  es un factor de idealidad.

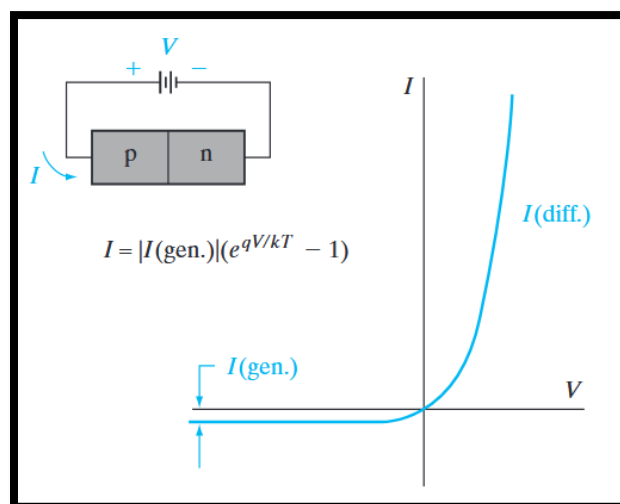


Figura 3-4. Características corriente-voltaje de una unión p-n [70].

### 3.3.2 Modelo de línea de transmisión (TLM)

La resistividad es uno de los parámetros eléctricos más importantes de los semiconductores, el modelo de línea de transmisión es empleado para calcular la resistencia de la película del semiconductor ( $\rho_i$ ) y la resistencia de contacto ( $R_C$ ). En la Figura 3-5 se observa la estructura del modelo TLM. Con esto se obtiene una resistencia planar escalable y cada resistencia solamente cambia por la distancia  $L_i$  [67,68,71-73].

$$R_i = \frac{\rho_i L_i}{W} + 2R_C \quad (Eq. 3 - 2)$$

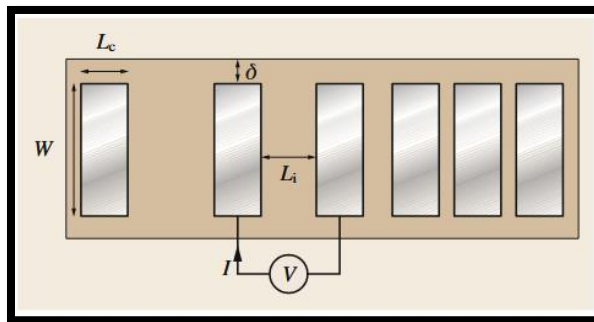


Figura 3-5. Estructura de la prueba de línea de transmisión [68].

Al graficar las resistencias medida como función del espacio entre los contactos  $L_i$ , la resistencia de la película  $\rho_i$  y la resistencia de contacto  $R_C$  pueden ser deducidas de la pendiente y de la intercepción cuando  $L_i = 0$  respectivamente como se observa en la Figura 3-6.

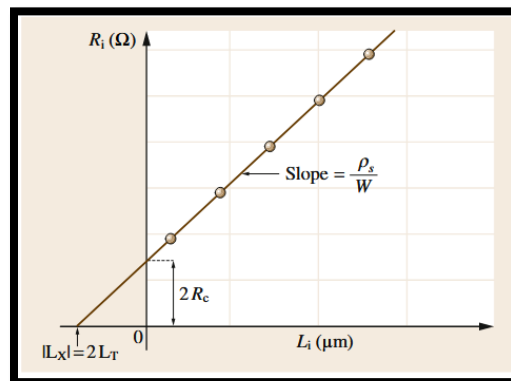


Figura 3-6. Determinación de la resistividad de la película y de contacto [68].

### 3.3.3 Sistema electrónico de interconexión de QCM

Existen diversos sistemas electrónicos de medición para QCM variando en su nivel de complejidad, costo, precisión y portabilidad. El objetivo de estos circuitos de interconexión es medir con precisión variaciones físicas relacionadas con las magnitudes físicas pertinentes (variación de masa  $\Delta m$ , viscosidad  $R_{liq}$ , etc.) en función de los requisitos de la aplicación. Desde el punto de vista eléctrico, las principales medidas están relacionadas con las variaciones de impedancia de los parámetros BVD (modelo eléctrico Butterworth-Van-Dyke que se muestra en la Figura 3-7), que pueden medirse a través de la frecuencia de resonancia o de las variaciones de desfase [74,75].

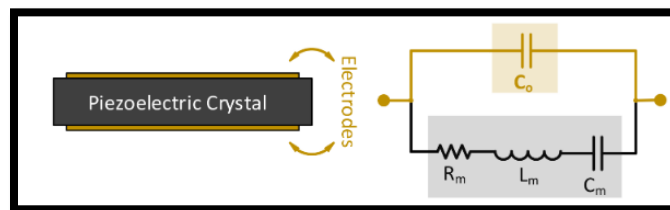


Figura 3-7. Izquierda: diagrama esquemático de una QCM, derecha: modelo eléctrico BVD correspondiente [74].

Los circuitos electrónicos osciladores de interconexión convencionales utilizados para QCM típicamente utilizan un tanque LC como oscilador. Ejemplos de estos circuitos osciladores incluyen los modelos Colpitts (Figura 3-8), Pierce y Miller. Tomando el circuito Colpitts como ejemplo, la QCM funciona dentro de un bucle de retroalimentación como un inductor de alta calidad  $L_m$ . La frecuencia de oscilación viene definida por la frecuencia de resonancia entre  $L_m$  y la retroalimentación de los capacitores [74,75].

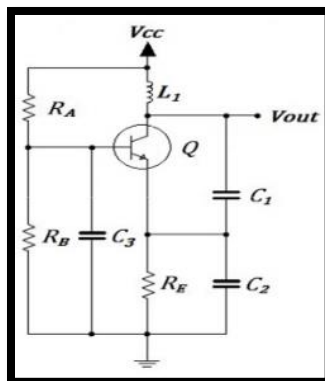


Figura 3-8. Circuito oscilador de Colpitts [76].

## **CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA Y DETALLES EXPERIMENTALES**

## 4.1 Limpieza de los sustratos

Los sustratos de silicio (Si) y cuarzo (Qtz) se limpiaron empleando acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada para remover contaminantes presentes en la superficie. Posterior a la limpieza se secaron los sustratos empleando aire comprimido filtrado y seco.

### **Proceso de limpieza**

1. Limpiar los sustratos sumergidos en acetona con ultrasonido por 5 minutos.
2. Limpiar los sustratos sumergidos en alcohol isopropílico con ultrasonido por 5 minutos.
3. Limpiar los sustratos sumergidos en agua desionizada con ultrasonido por 5 minutos.
4. Secar los sustratos empleando aire comprimido seco.

## 4.2 Deposición de NiO<sub>x</sub>

### 4.2.1 Síntesis de NiO<sub>x</sub> mediante evaporación térmica y oxidación

Se depositaron películas delgadas de Ni metálico mediante evaporación térmica a partir de alambre de Ni de alta pureza (99.99%) empleando filamento de tungsteno como elemento resistivo, sobre los sustratos de Si y Qtz. La deposición fue realizada en el equipo INTERCOVAMEX TE12 que se muestra en la Figura 4-1, con una presión de  $5 \times 10^{-5}$  Torr, voltaje de 2.8 V y corriente de 16 A.



Figura 4-1. Equipo de evaporación térmica INTERCOVAMEX TE12.

La tasa de deposición y el grosor de las películas fueron controladas empleando una microbalanza de cristal de cuarzo. El espesor de las películas de Ni fue de ~20nm, dichas películas fueron sometidas a oxidación mediante un tratamiento térmico a presión atmosférica en una placa de calentamiento a 300 y 350°C con una meseta de 20 min y 60 min, y rampa de calentamiento de 20°C/min. En la Figura 4-2 se muestra el proceso de síntesis de películas delgadas de NiO<sub>x</sub>.

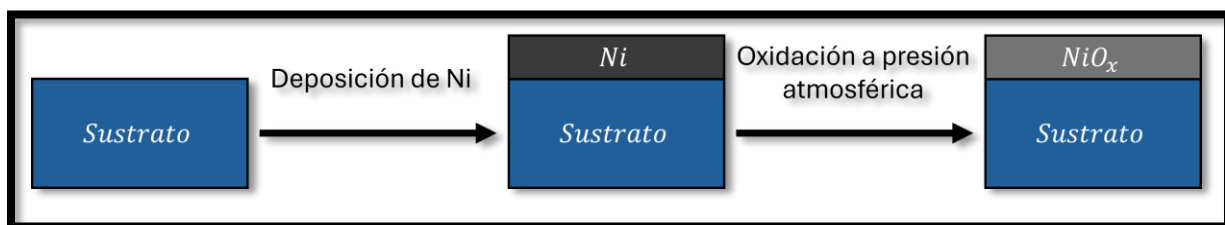


Figura 4-2. Proceso de obtención de películas de NiO<sub>x</sub>.

4.2.2 Síntesis de nanoestructuras de NiO<sub>x</sub> mediante evaporación térmica, RTA y oxidación.

Para formar nanopartículas (NPs) de NiO<sub>x</sub>, se incorporó un tratamiento térmico en vacío a las películas delgadas de Ni metálico previo a la oxidación a presión atmosférica utilizando el equipo INTERCOVAMEX TE12. En la Tabla 4-1 se describe el proceso empleado para la formación de nanoestructuras de Ni. En la Figura 4-3 se muestra la configuración del equipo. El proceso completo de obtención de nanoestructuras de NiO<sub>x</sub> se muestra en la Figura 4-4. Las nanoestructuras formadas por RTA fueron oxidadas a presión atmosférica a 300, 350 y 400°C, durante 20 min y un tratamiento a 350°C durante 40 min.

Tabla 4-1. Rampa estándar de potencia empleada en el tratamiento térmico.

Parámetros	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
Tiempo (seg.)	60	60	40	40
Voltaje (V)	0.5835	0.823	1.148	1.669
Corriente (A)	100	125	150	175

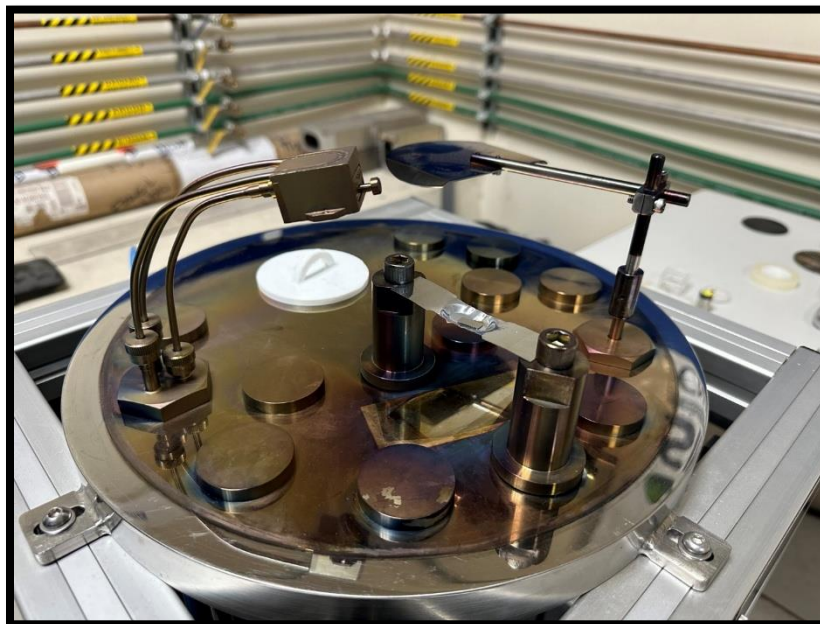


Figura 4-3. Configuración para tratamiento térmico en vacío.

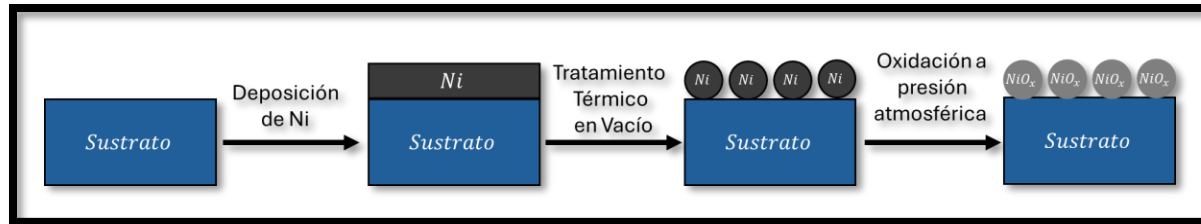


Figura 4-4. Proceso de obtención de nanoestructuras de NiO<sub>x</sub>.

#### 4.2.3 Síntesis de NPs de NiO<sub>x</sub> embebidas por NiO<sub>x</sub> obtenidas por sputtering

Se depositaron películas de NiO<sub>x</sub> sobre NPs de NiO<sub>x</sub> obtenidas a 300, 350 y 400°C durante 20 min, mediante sputtering empleando un blanco de NiO (99.9%) con dimensiones de 50.8 x 3.173 mm a una distancia de trabajo de 7 cm durante 20 min a temperatura ambiente. La deposición fue realizada con argón (Ar) de ultra alta pureza (99.9999%) a una presión base de  $1.2 \times 10^{-5}$  Torr, presión de trabajo de 5 mTorr y flujo de Ar de 21.4 sccm. Antes de la deposición el blanco fue erosionado por 15 min. En la Figura 4-5 se muestra el equipo sputtering empleado en la deposición, la estructura obtenida se ilustra en la Figura 4-6.



Figura 4-5. Equipo de sputtering INTERCOVAMEX V3.

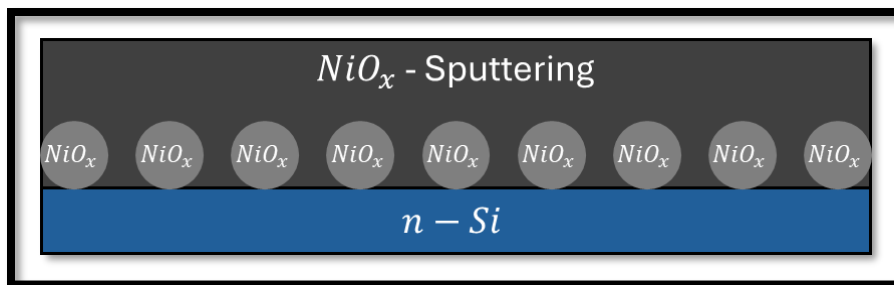


Figura 4-6. Estructura NPs de  $NiO_x$  embebidas en  $NiO_x$  por sputtering.

## 4.3 Dispositivos fabricados

### 4.3.1 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

Se fabricó un dispositivo MEMS basado en QCM para detectar gases. Se reutilizaron microbalanzas de cristal de cuarzo comerciales, previamente limpiadas, depositando películas metálicas de oro con geometrías definidas ilustradas en la Figura 4-7 (a), correspondiente a la máscara de posición empleada. En la Figura 4-7 (b) se muestra una microbalanza con los electrodos depositados.

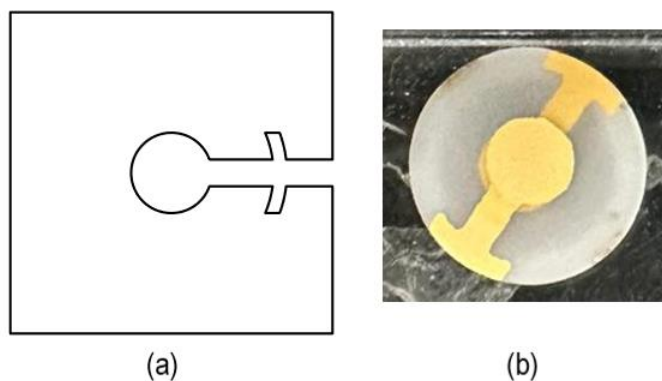


Figura 4-7. (a) Geometría empleada en la máscara para QCM, (b) QCM con electrodos de oro depositados.

Posterior a la fabricación de las QCM, se diseñó una carcasa empleando el programa Shapr3d para las interconexiones y el dispositivo QCM (Figura 4-8). Se imprimió la carcasa empleando la impresora 3D Ender 3 Pro (Figura 4-9) equipada con un filamento de PLA con diámetro de 1.75 mm. Se utilizó una boquilla de diámetro de 0.4 mm y una altura de capa de 0.4 mm.

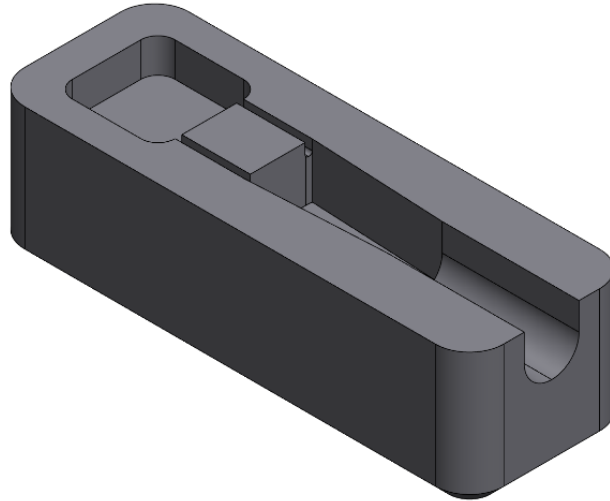


Figura 4-8 Diseño del dispositivo QCM para gases.

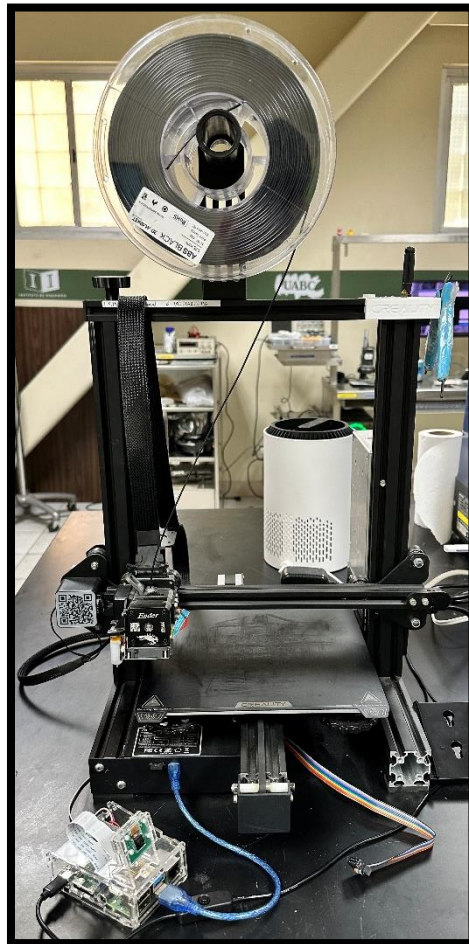


Figura 4-9. Impresora 3D Ender 3 Pro

Una vez fabricado la carcasa, se conectó y colocó la QCM, y se fijaron las conexiones. El dispositivo obtenido se muestra en la Figura 4-10.

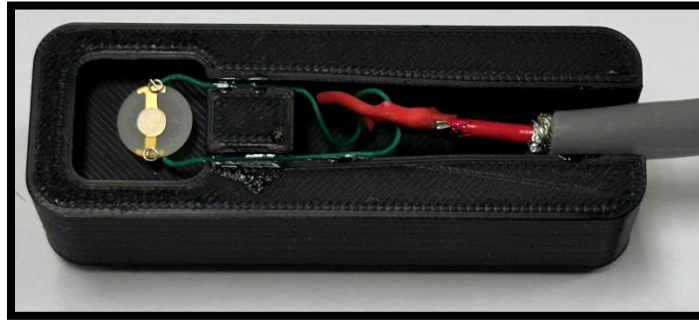


Figura 4-10. Dispositivo MEMS fabricado basado en QCM para gases

#### 4.3.2 Heterounión p-n

La fabricación de diodos fue realizada en los tres tipos de estructuras descritos por la Figura 4-2, Figura 4-4 y Figura 4-6, se depositaron contactos metálicos superiores de oro (~200 nm) empleando una máscara metálica de cobre con la geometría mostrada en la Figura 4-11, dicha máscara consta de una cuadrícula de 100 cuadros con dimensiones de 95  $\mu\text{m}$  por lado y una separación entre estos de 25  $\mu\text{m}$ .

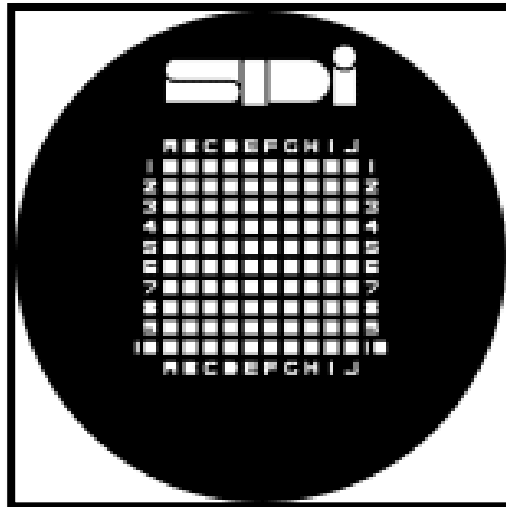


Figura 4-11. Máscara de cuadrícula de los contactos metálicos superiores.

Posteriormente se depositó una película oro en la parte inferior del silicio obteniendo la estructura descrita en la Figura 4-12.

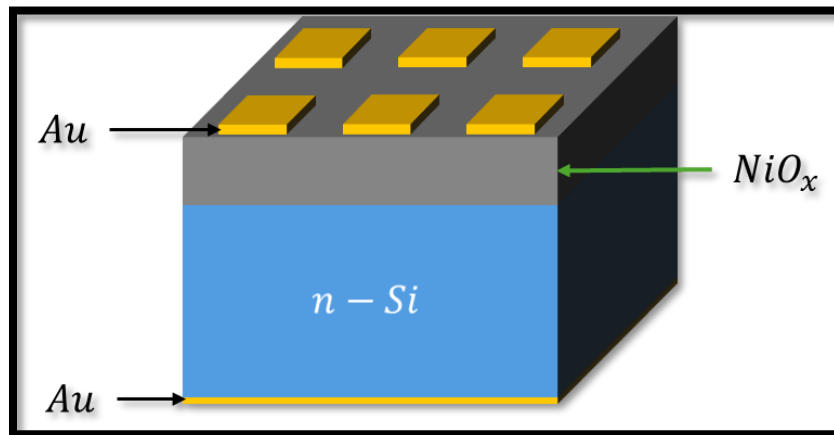


Figura 4-12. Esquema de la heteroestructura de los diodos basados en NiO<sub>x</sub>/n-Si.

#### 4.3.3 TLM

En la fabricación de una estructura TLM, se elaboraron máscaras de papel con metales previamente depositados por evaporación empleando un equipo de corte láser obteniendo el patrón descrito en la Figura 4-13, dicho patrón se empleará en las mediciones del modelo TLM.

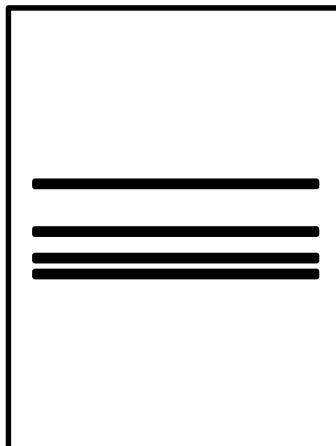


Figura 4-13. Máscara de deposición de TLM.

Se colocó la máscara fabricada sobre las muestras con películas delgadas de  $\text{NiO}_x$  depositadas sobre Qtz, depositando una capa gruesa de oro ( $\sim 200$  nm), obteniendo la estructura final del dispositivo que se ilustra en la Figura 4-14.

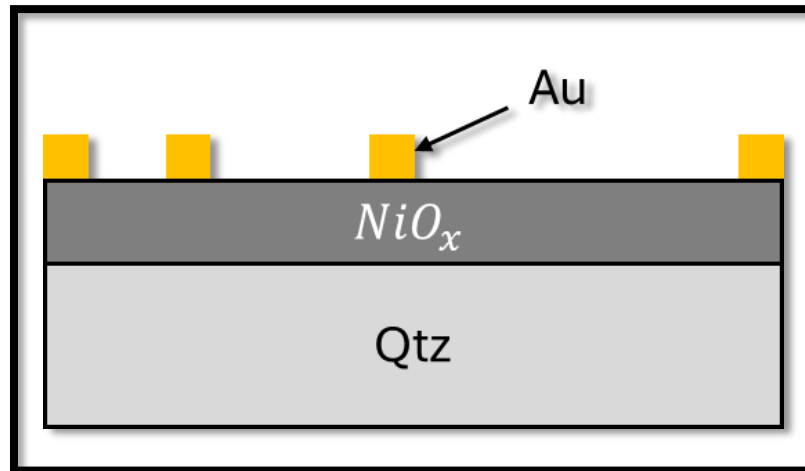


Figura 4-14. Esquema de la estructura de TLM.

## 4.4 Condiciones y parámetros de caracterización

### 4.4.1 Caracterización espectroscópica

#### 4.4.1.1 *Elipsometría*

El espesor y las constantes ópticas de las nanopartículas de  $\text{NiO}_x$  embebidas depositadas sobre los sustratos de Si fueron determinadas mediante elipsometría de reflexión en el rango de 240 a 1000 nm en un ángulo de  $0^\circ$ , utilizando un elipsómetro J.A. Woollam M-2000U. Se aplicó el modelo Cauchy para ajustar los datos experimentales. En la Figura 4-15 se muestra el equipo de elipsometría empleado.



Figura 4-15 Equipo de elipsometría J.A. Woollam M-2000U.

Se midió la transmitancia de las películas de  $\text{NiO}_x$  y las NPs depositadas sobre cuarzo, a partir de los datos obtenidos se estimó el Bandgap ( $E_g$ ) empleando el diagrama de Tauc.

#### 4.4.1.2 Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDS)

La composición química de las películas delgadas de  $\text{NiO}_x$ , así como de las nanoestructuras se determinó utilizando un detector EDS de Bruker integrado al equipo SEM LYRA FIB-FESEM de TESCAN.

### 4.4.2 Caracterización estructural

#### 4.4.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para la observación de la superficie de las películas y nanoestructuras depositadas se empleó un equipo SEM LYRA FIB-FESEM de TESCAN, utilizando un detector de electrones secundarios (SE).

### 4.4.3 Caracterización eléctrica

#### 4.4.3.1 Mediciones I-V y TLM

Se realizaron mediciones I-V empleando el equipo Keithley 4200-SCS mostrado en la Figura 4-16. Se emplearon diodos emisores de luz (LED) en las mediciones de la fotorespuesta de las heterouniones fabricadas, en la Tabla 4-2 se muestran los parámetros de los LEDs.



Figura 4-16 Equipo de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS

Tabla 4-2. Potencia óptica de los diferentes LEDs empleados.

Color	Longitud de onda/ Energía (nm / eV)	Intensidad de potencia óptica (mW/cm <sup>2</sup> )
Rojo	635 / 1.95	3.71
Verde	530 / 2.34	1.03
Azul	400 / 3.1	1.31
UV365	365 / 3.4	0.335

4.4.3.2 Sistema electrónico de interconexión de QCM

El dispositivo mostrado en la Figura 4-10 fue caracterizado empleando un circuito oscilador Colpitts, y un osciloscopio Tektronix TDS 2024C para monitorear su frecuencia. El circuito empleado se ilustra en la Figura 4-17. La medición inicial ( $freq_i$ ) de frecuencia del dispositivo (incluyendo una película delgada de  $NiO_x$  obtenida a  $300^\circ C$  20 min) fue 5,989,170 Hz.

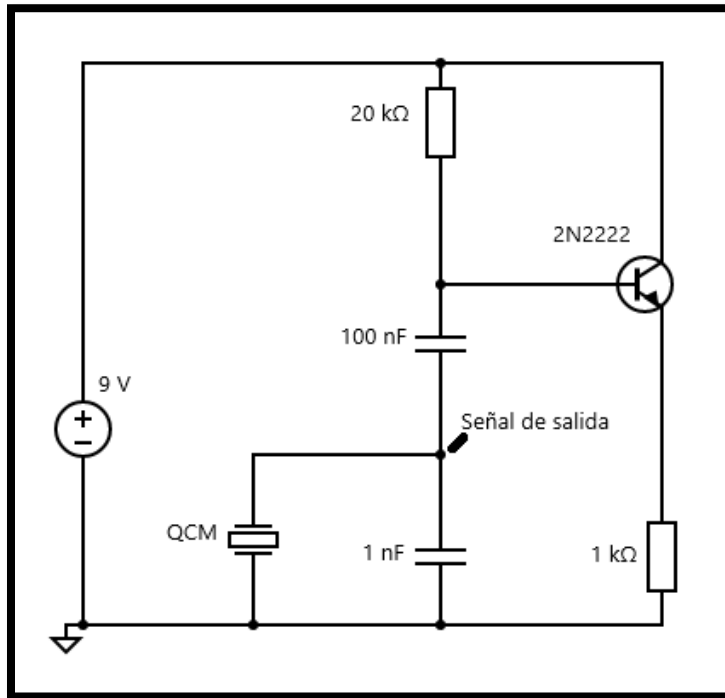


Figura 4-17. Circuito oscilador de Colpitts

## **CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIONES**

## 5.1 Caracterización de NiO<sub>x</sub> obtenido por evaporación térmica y oxidación

### 5.1.1 Caracterización espectroscópica

#### 5.1.1.1 Elipsometría

La Figura 5-1 muestra los espectros de transmitancia de las películas de NiO<sub>x</sub> obtenidas mediante evaporación térmica y oxidación a diferentes temperaturas de oxidación y tiempos. Se observa un incremento en transmitancia de las películas respecto a una película de Ni sin oxidación, las películas de NiO<sub>x</sub> obtenidas a 300°C muestran una alta transmitancia, aumentando levemente conforme se aumenta el tiempo de oxidación. Respecto las películas oxidadas a 350°C la transmitancia no varía conforme se aumenta el tiempo de oxidación.

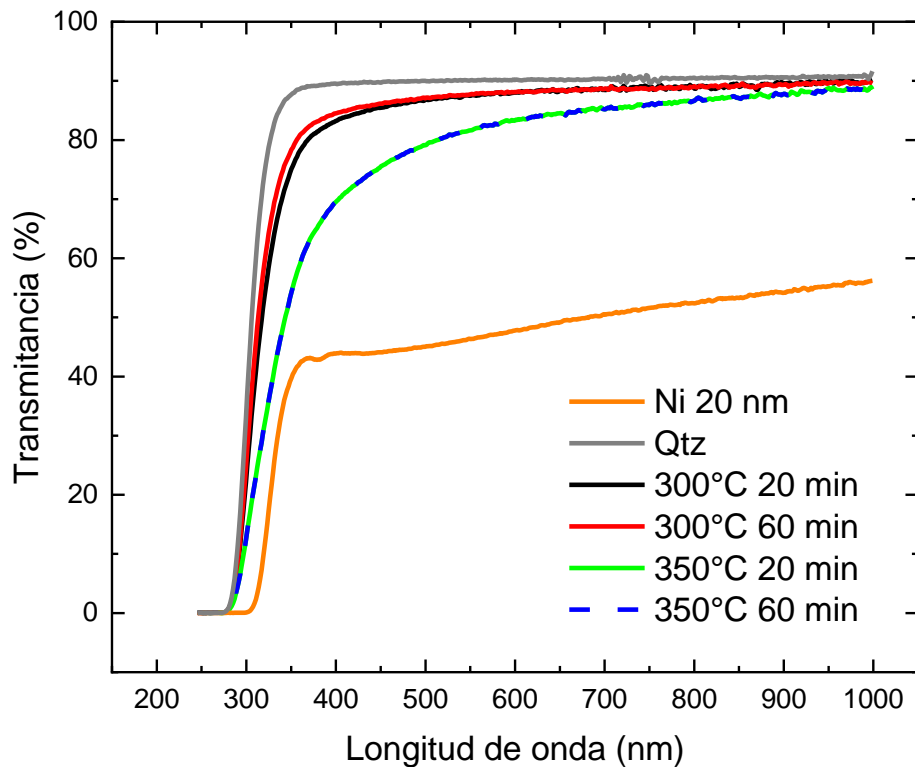


Figura 5-1. Transmitancia de las películas de NiO<sub>x</sub> obtenidas con diferentes tratamientos térmicos y película de níquel.

Empleando el espectro de transmitancia de las películas obtenidas, se determinó el Bandgap utilizando el método de Diagrama de Tauc mostrado en la Figura 5-2. Los valores de Bandgap obtenidos de las películas de NiO<sub>x</sub> oxidadas a 300°C durante 20 min y 60 min son 4.34 y 4.33 eV respectivamente, para las películas de NiO<sub>x</sub> oxidadas a 350°C durante 20 min y 60 min son 4.29 eV y 4.32 eV respectivamente.

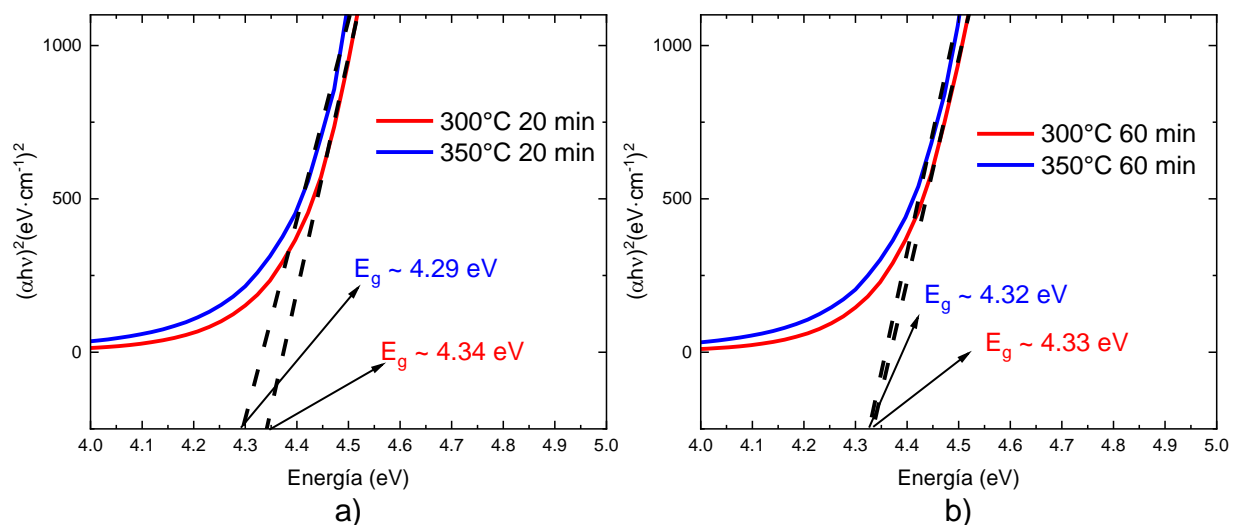


Figura 5-2. Diagrama de Tauc de las películas de NiO<sub>x</sub> sobre cuarzo a diferentes tiempos de oxidación: (a) 300 y 350°C 20 min, (b) 300 y 350°C a 60 min

### 5.1.1.2 Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDS)

El espectro EDS obtenido (Figura 5-3) muestra los picos característicos del níquel (Ni), silicio (Si), oxígeno (O), y carbono (C), indicando la presencia de estos elementos. El porcentaje atómico de los elementos presentes son 2.90%, 78.76%, 8.79%, 9.55% respectivamente.

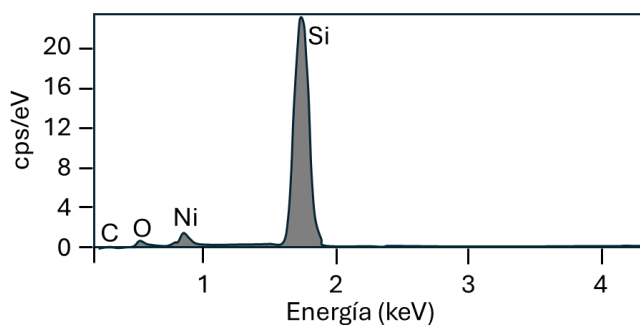


Figura 5-3. Espectro EDS de la heteroestructura NiO<sub>x</sub>/n-Si obtenida por tratamiento térmico a 300°C, 20 min

## 5.1.2 Caracterización estructural

### 5.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las películas de  $\text{NiO}_x$  se analizó mediante SEM. La Figura 5-4 muestra el barrido de la superficie de la película oxidada a  $300^\circ\text{C}$ . Este tratamiento resultó en películas de  $\text{NiO}_x$  con rugosidad homogénea.

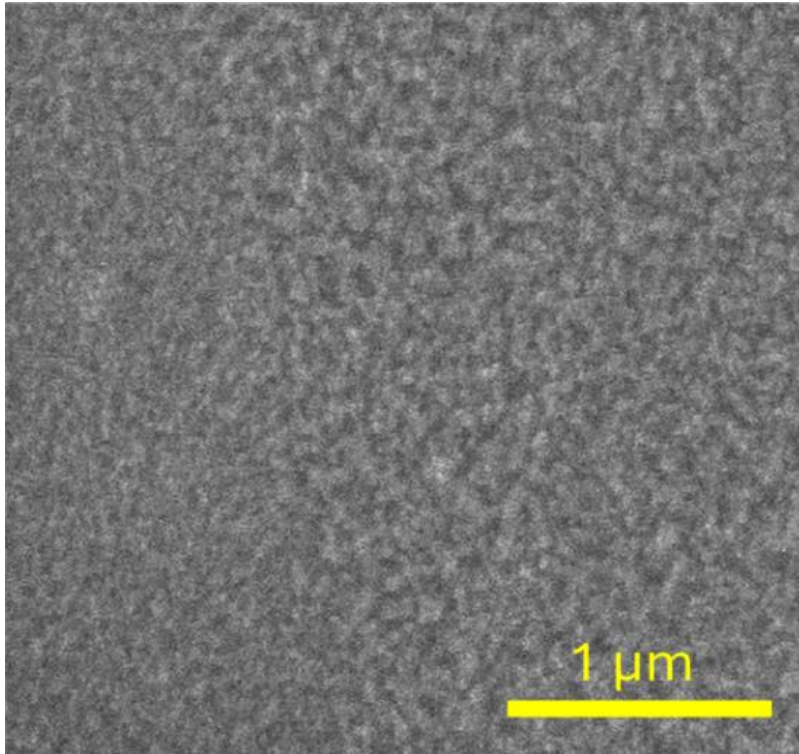


Figura 5-4. Imagen SEM de la superficie de la heteroestructura  $\text{NiO}_x/n\text{-Si}$  obtenida por tratamiento térmico a  $300^\circ\text{C}$ , 20 min

## 5.1.3 Caracterización eléctrica

### 5.1.3.1 TLM

La Figura 5-5 muestra las características de resistencia medidas de las películas de  $\text{NiO}_x$ . La resistencia laminar de las películas es  $3 \times 10^{10}\ \Omega$  y  $2.55 \times 10^9\ \Omega$  para las películas oxidadas a  $300^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  durante 20 min respectivamente. La resistividad del  $\text{NiO}_x$  de la película oxidada a  $300^\circ\text{C}$  es  $1.74 \times 10^3\ \Omega \cdot \text{m}$  y  $7.76\ \Omega \cdot \text{m}$  de la película oxidada a  $350^\circ\text{C}$ .

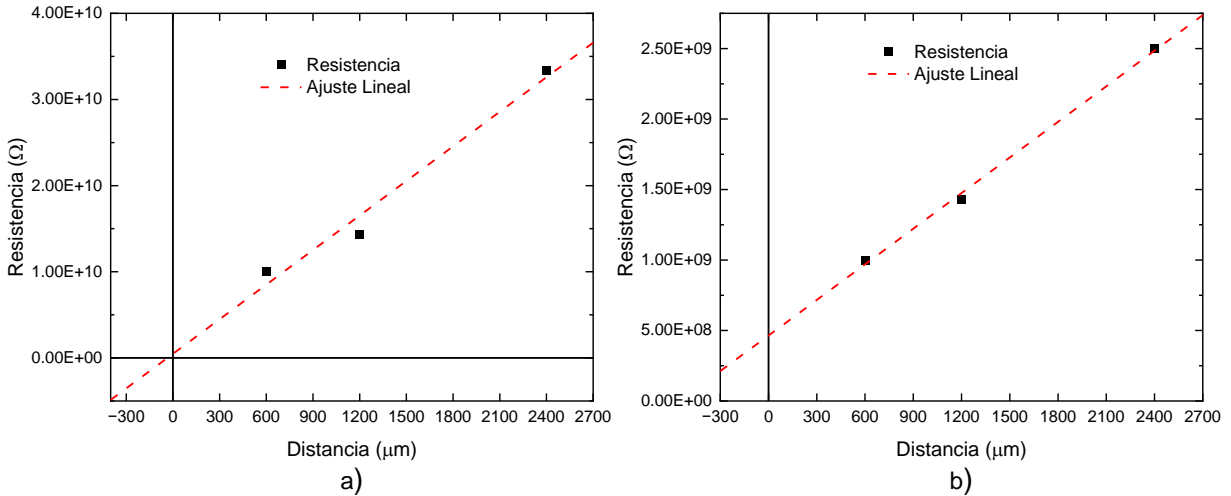


Figura 5-5. Mediciones de resistencia obtenidas del modelo TLM y regresión lineal de la película de a) NiO<sub>x</sub>/Qtz 300°C 20 min, b) NiO<sub>x</sub>/Qtz 350°C 20 min

## 5.2 Caracterización de nanopartículas de NiO<sub>x</sub>

### 5.2.1 Caracterización espectroscópica

#### 5.2.1.1 *Elipsometría*

La Figura 5-6 muestra el espectro de transmitancia de las NPs de NiO<sub>x</sub> obtenidas por RTA y oxidadas a diferentes temperaturas durante 20 min. Se observa una menor absorción en las nanopartículas oxidadas a 400°C, seguido por las NPs oxidadas a 300°C y 350°C, mostrando un patrón similar entre el NiO<sub>x</sub> obtenido en película respecto a los tratamientos de oxidación a 300°C y 350°C observados en la Figura 5-1.

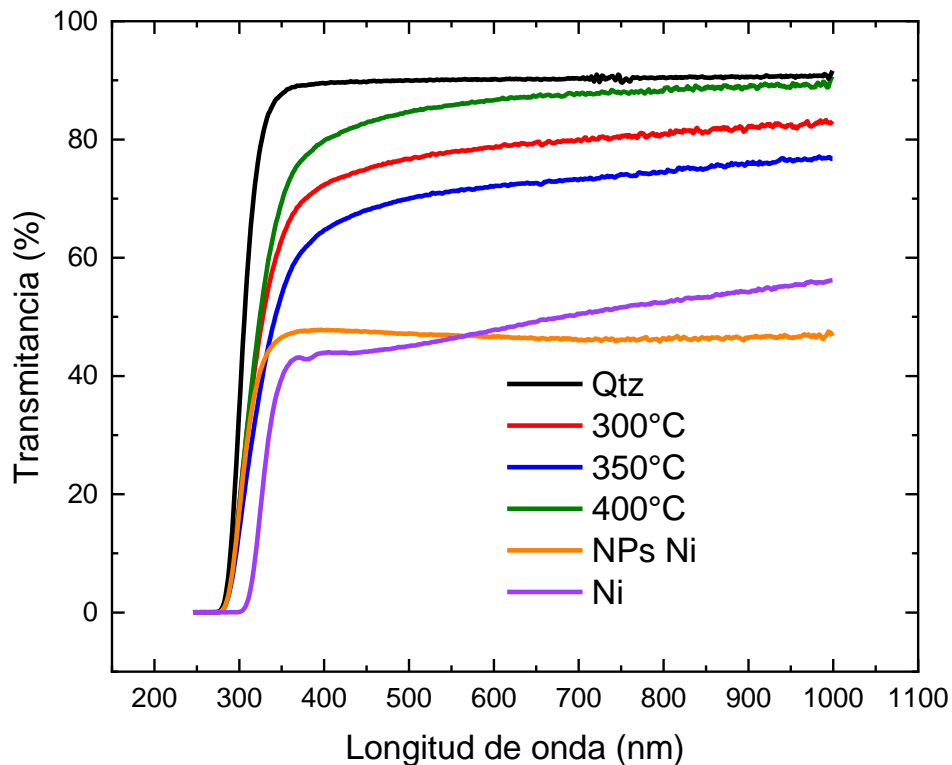


Figura 5-6. Transmitancia de las NPs de  $\text{NiO}_x$  obtenidas con diferentes tratamientos térmicos.

Empleando el espectro de transmitancia de las NPs obtenidas, se determinó el Bandgap utilizando el método de Diagrama de Tauc mostrado en la Figura 5-7. Los valores de Bandgap obtenidos de las NPs de  $\text{NiO}_x$  oxidadas a 300°C son 4.25 y 4.24 eV para las NPs oxidadas a 350°C y 400°C.

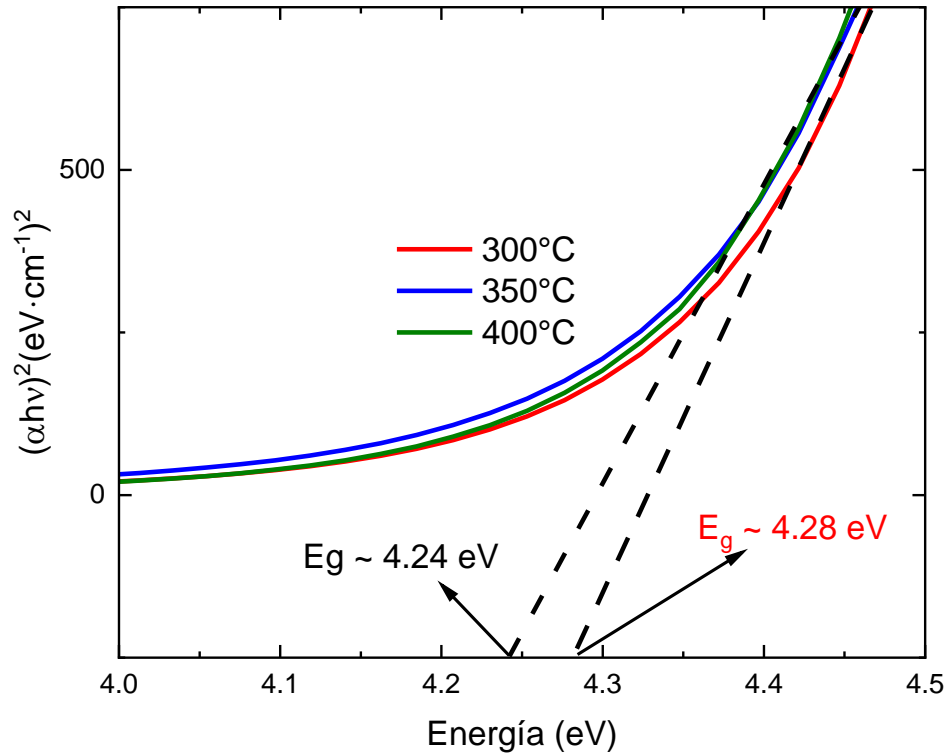


Figura 5-7. Diagrama de Tauc de las nanopartículas de NiO<sub>x</sub> sobre cuarzo a diferentes tratamientos térmicos.

#### 5.2.1.2 Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDS)

El espectro EDS obtenido (Figura 5-8) muestra los picos característicos del níquel, silicio, oxígeno y carbono, indicando la presencia de estos elementos. El porcentaje atómico de los elementos presentes son 1.51%, 84.39%, 5.17%, 8.93% respectivamente.

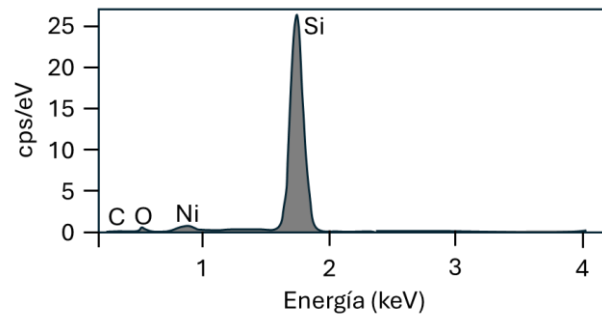


Figura 5-8. Espectro EDS de la heteroestructura NPs NiO<sub>x</sub>/n-Si obtenida por tratamiento térmico a 400°C, 20 min

## 5.2.2 Caracterización estructural

### 5.2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las NPs de NiO<sub>x</sub> se analizó mediante SEM. La Figura 5-9 muestra el barrido de las nanopartículas oxidadas a sobre Si a 400°C, se observa la aglomeración de NPs semiesféricas con un tamaño aproximado de 100 nm.

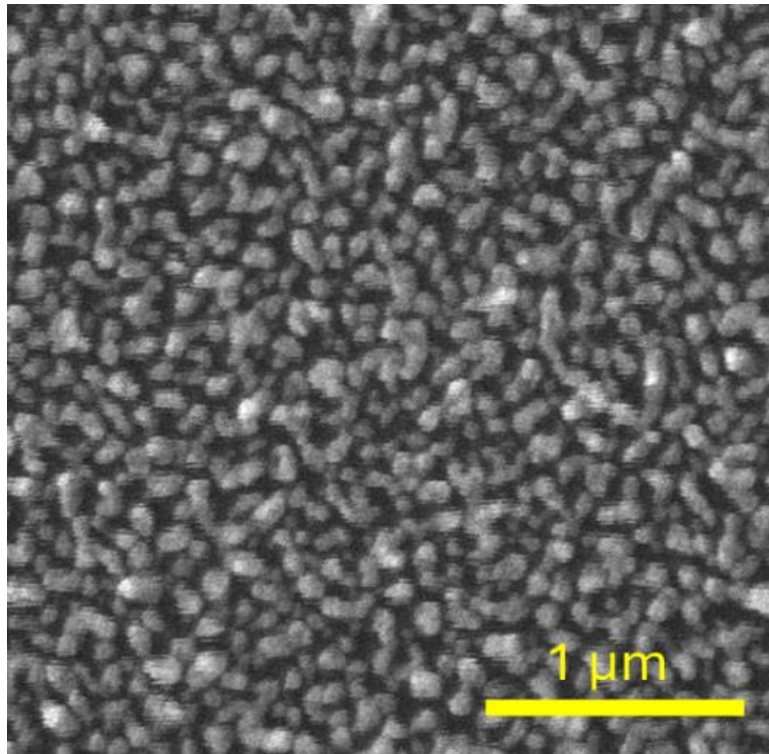


Figura 5-9. Imagen SEM de la superficie de la heteroestructura NPs NiO<sub>x</sub>/n-Si obtenida por tratamiento térmico a 400°C, 20 min

## 5.3 Caracterización de NiO<sub>x</sub> nanoestructurado mediante sputtering

### 5.3.1 Caracterización espectroscópica

#### 5.3.1.1 Elipsometría

El espectro de transmitancia de la película depositada por *Sputtering* se muestra en la Figura 5-10, se muestra un inserto con un diagrama de Tauc calculando el Bandgap de la película obteniendo un valor de 4.1 eV.

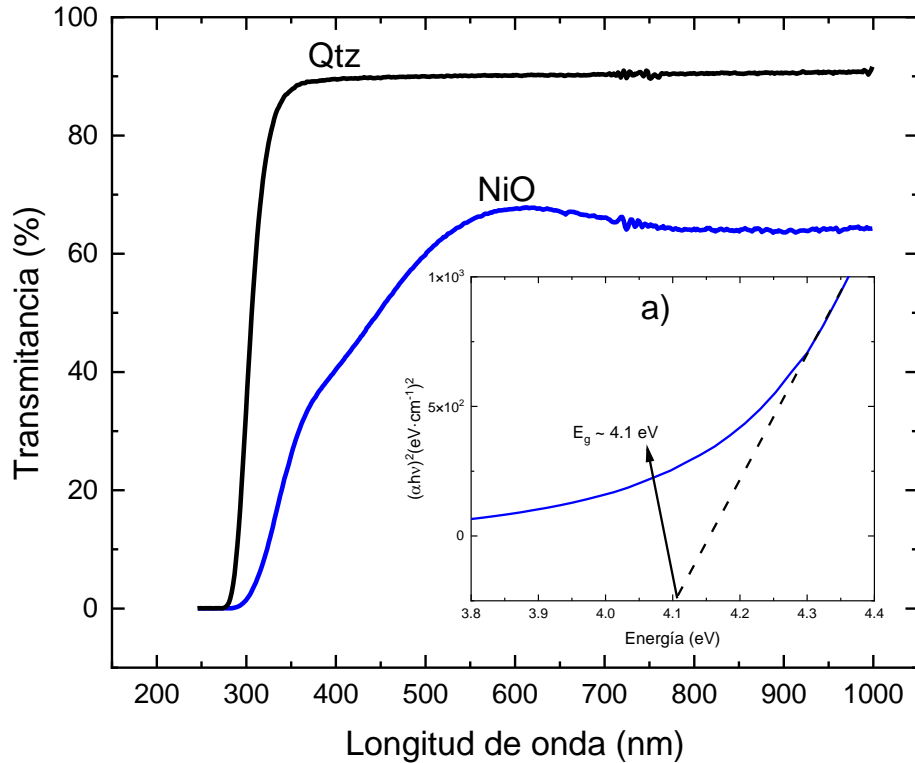


Figura 5-10. Transmisión óptica de un sustrato de cuarzo (Qtz) y la película de NiO depositada por sputtering, (a) Estimación del Bandgap de la película.

Se empleó la técnica de elipsometría espectroscópica por reflexión para determinar los grosores de la película depositada por sputtering y las NPs embebidas, así como las constantes ópticas. En la Figura 5-11 se muestra los parámetros elipsométrico  $\Psi$  y  $\Delta$  de la película de NiO<sub>x</sub> y las NPs embebidas de NiO<sub>x</sub> respectivamente. El grosor de la película de NiO<sub>x</sub> es de ~141.87 nm, con un MSE de 7.44, mientras que para las NPs embebidas es de ~143.11 nm con un MSE de 23.78.

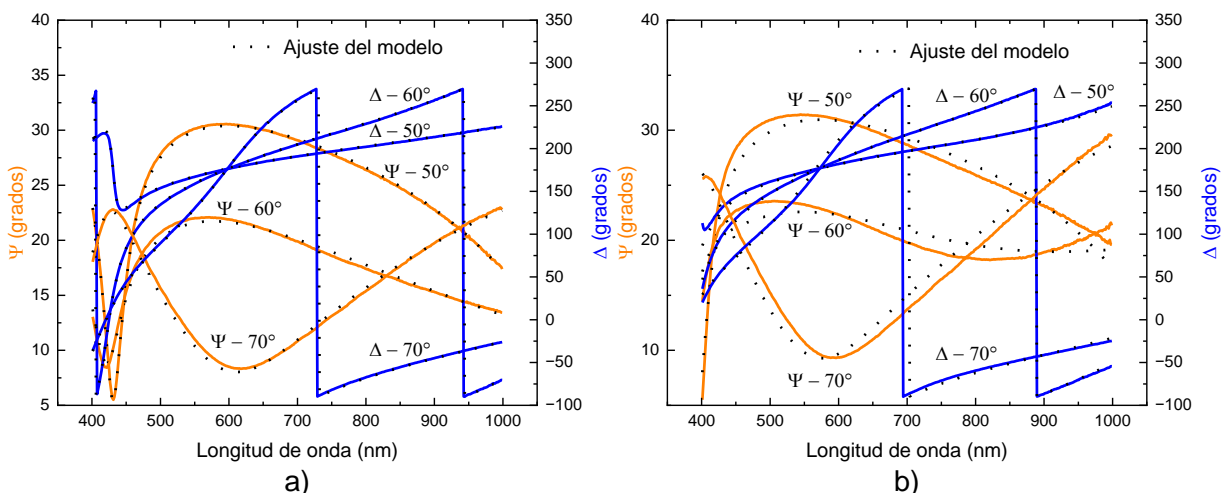


Figura 5-11. Parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$  experimentales y ajuste del modelo de la película de NiO obtenida por Sputtering (a) y de las NPs embebidas de NiO<sub>x</sub> oxidadas a 300°C (b).

### 5.4 Caracterización de sensor MEMS basado en QCM

Se realizó una serie de pruebas empleando alcohol isopropílico (IPA), se expuso el dispositivo a vapores de IPA a una distancia de 10 cm monitoreando su frecuencia, los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5-1. Se observó una saturación del dispositivo en el primer minuto de exposición obtenido un cambio en frecuencia de 10 Hz. Un minuto posterior a la exposición la frecuencia regresó al valor inicial de prueba.

Tabla 5-1. Serie #1 exposición a IPA.

Exposición a IPA	Tiempo (min)	Frecuencia (Hz)
No	0	5,987,910
Si	5	5,987,900
No	5	5,987,910

Posterior a la serie #1 de exposición a IPA, el dispositivo QCM fue sometido a tratamientos térmicos con el objetivo de regresar la frecuencia al valor inicial de fabricación de 6 MHz. En la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** se muestra la información de los tratamientos. Se obtuvo un aumento de 10 Hz respecto a la frecuencia inicial (5,987,910) al exponer el dispositivo al tratamiento térmico #2, mientras que este valor aumento 20 Hz con el tratamiento térmico #3 respecto a la medición inicial.

Tabla 5-2. Tratamientos térmicos aplicados al dispositivo QCM

Tratamiento Térmico	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Frecuencia (Hz)
1	100	10	5,987,910
2		30	5,987,920
3		60	5,987,930

Por último, se sometió el dispositivo QCM a la segunda serie de exposición a IPA que se muestra en la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida..** Se observó el mismo comportamiento de saturación, con un regreso a la frecuencia de medición inicial de prueba (5,978,930 Hz) menor a 10 seg.

Tabla 5-3. Serie #2 de exposición a IPA

Exposición a IPA	Tiempo (min)	Frecuencia (Hz)
No	0	5,987,930
Si	5	5,987,920
No	0.01	5,987,930
Si	5	5,987,920
No	0.01	5,987,930

## 5.5 Caracterización de fotodetectores heterogéneos NiO<sub>x</sub>/n-Si

Las mediciones corriente-voltaje (I-V) se muestran en la Figura 5-12 de los fotodetectores basados en NiO<sub>x</sub>/n-Si oxidados a 300°C y 350°C, durante 20 min y 60 min, en oscuridad y bajo iluminación de LEDs cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 4-2. En oscuridad la corriente en polarización inversa entre 0 y -2 V para los fotodetectores oxidados a 300°C y 350°C durante 20 min es del orden de 10<sup>-6</sup> A, al aumentar el tiempo de oxidación a 60 min la corriente es del orden de 10<sup>-7</sup> A. Bajo iluminación la corriente inversa incrementa aproximadamente un orden de magnitud dependiendo de los parámetros de la fuente de iluminación. El fotodetector obtenido a 300°C, 20 min presenta corrientes en polarización inversa (-2 V) y bajo iluminación de los LEDs rojo, verde, azul y ultravioleta de 9.84 × 10<sup>-6</sup>, 6.45 × 10<sup>-6</sup>, 7.29 × 10<sup>-6</sup>, 4.54 × 10<sup>-6</sup> A respectivamente. La corriente en oscuridad es 1.53 × 10<sup>-6</sup> A.

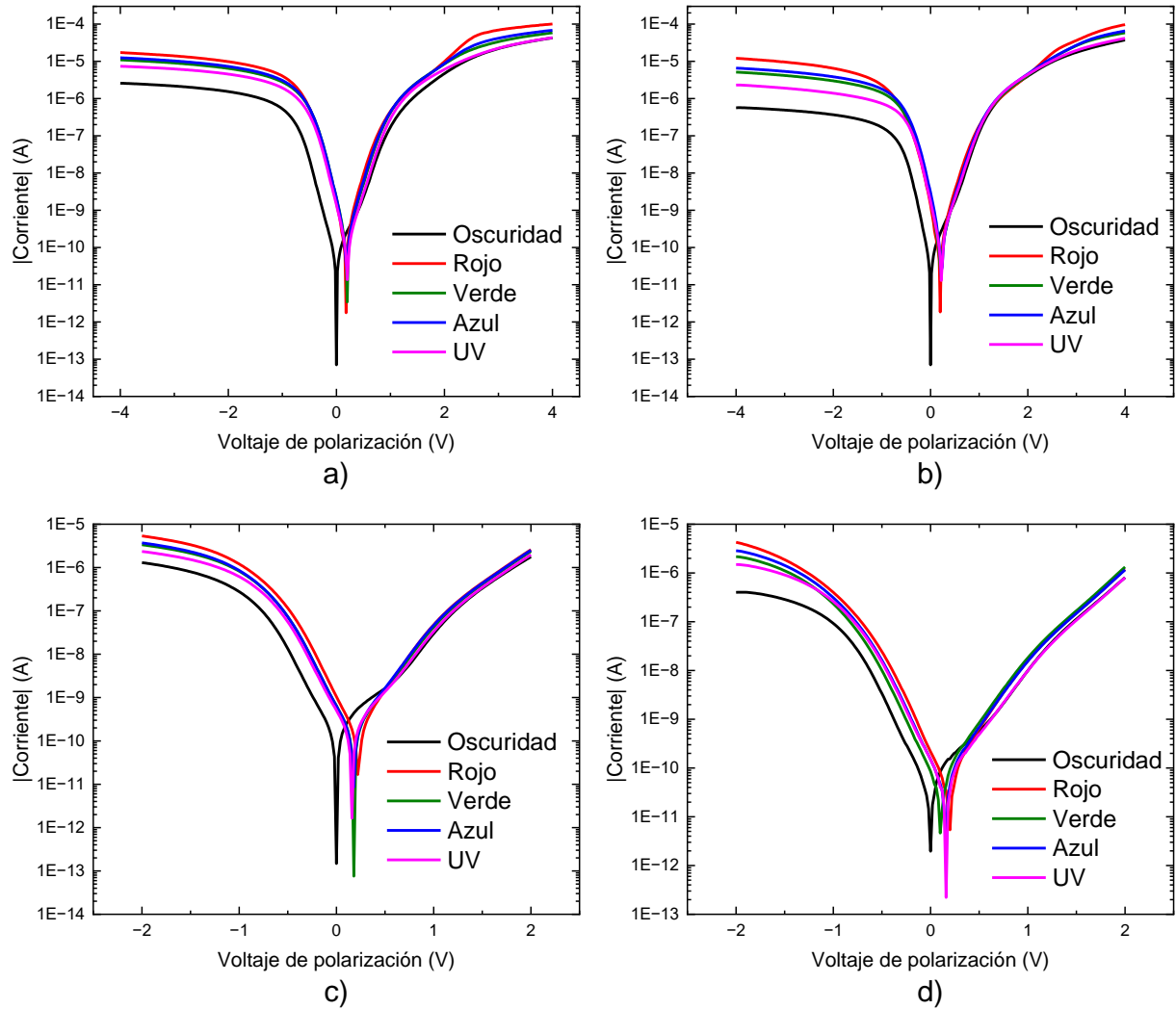


Figura 5-12. Curvas I-V de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub> obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico: a) 300°C 20min, b) 300°C 1Hr, c) 350°C 20 min, d) 350°C 60 min.

La corriente sin polarización (corriente de corto circuito  $I_{sc}$ ) generada por los LEDs rojo, verde, azul y ultravioleta es  $1.62 \times 10^{-9}$ ,  $2.81 \times 10^{-9}$ ,  $2.1 \times 10^{-9}$  y  $1.39 \times 10^{-9}$  A respectivamente. La corriente en oscuridad es  $7 \times 10^{-14}$  A.

La responsividad de los fotodetectores obtenidos se calculó a partir de la Eq. 2-5, considerando el área (A) del dispositivo en el cálculo, empleando la siguiente ecuación:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_0 \times A}$$

La responsividad de los fotodetectores obtenidos a 300°C y 350°C, 20 min se muestra en la Tabla 5-4. El diodo fabricado a 300°C con oxidación de 20 min presenta la responsividad más alta y sus valores típicos sin polarización son entre 0.005 y 0.046  $\text{AW}^{-1}$  para las longitudes de onda dentro del rango de 365 a 635 nm. En la Figura 5-13 se muestra la responsividad de los fotodetectores obtenidos a 300°C y 350°C, comparando el efecto de la duración del tratamiento térmico, observando una disminución en general de la responsividad conforme se aumenta el tiempo de oxidación.

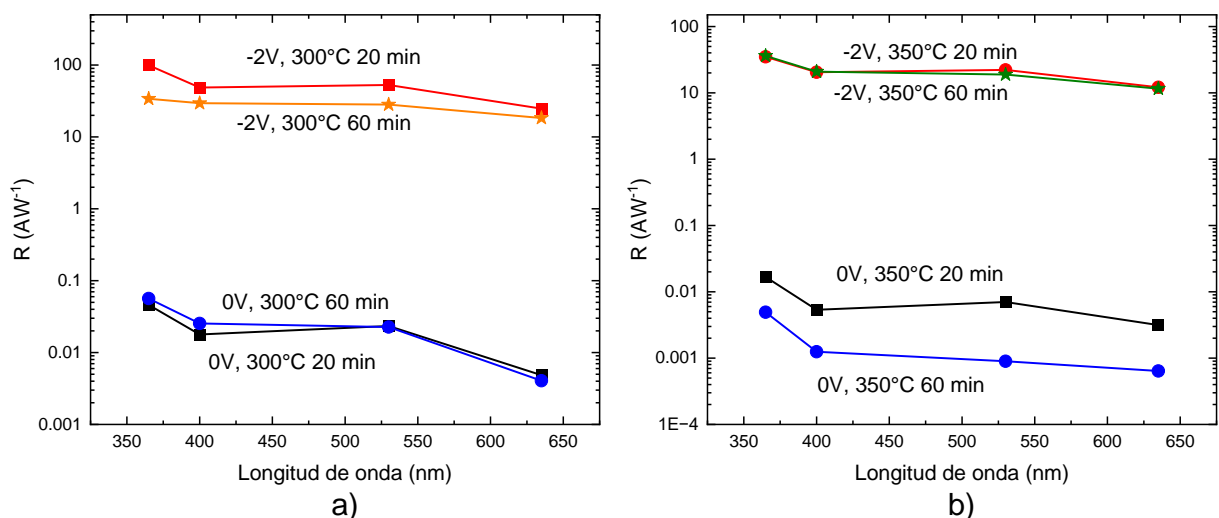


Figura 5-13. Comparativa de la responsividad de las heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$  obtenidas por tratamiento térmico: (a) 300°C 20 min y 60 min, (b) 350°C 20 min y 60 min.

Respecto al efecto de la temperatura de tratamiento térmico, en la Figura 5-14 se compara la responsividad de los fotodetectores oxidados durante 20 min a 300°C y 350°C, se observa una disminución de R conforme se aumenta la temperatura de oxidación. En la Tabla 5-5 se muestra información recopilada de fotodetectores basados en  $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$  comparando con los obtenidos en este trabajo, comparando los valores de R reportados en la literatura con los del presente trabajo, observándose valores comparables sin polarización. En lo que respecta R en polarización inversa (-2 V), se observan valores más altos que los publicados.

Tabla 5-4. Responsividad de los fotodetectores sin polarización y polarización inversa obtenidos a 300°C y 350°C 20 min.

Longitud de onda (nm)	R a 0 V, 300°C 20 min (AW <sup>-1</sup> )	R a -2 V, 300°C 20 min (AW <sup>-1</sup> )	R a 0 V, 350°C 20 min (AW <sup>-1</sup> )	R a -2 V, 350°C 20 min (AW <sup>-1</sup> )
635	0.005	24.78	0.003	12.10
530	0.023	52.82	0.007	22.12
400	0.018	48.61	0.005	20.42
365	0.046	99.19	0.016	34.91

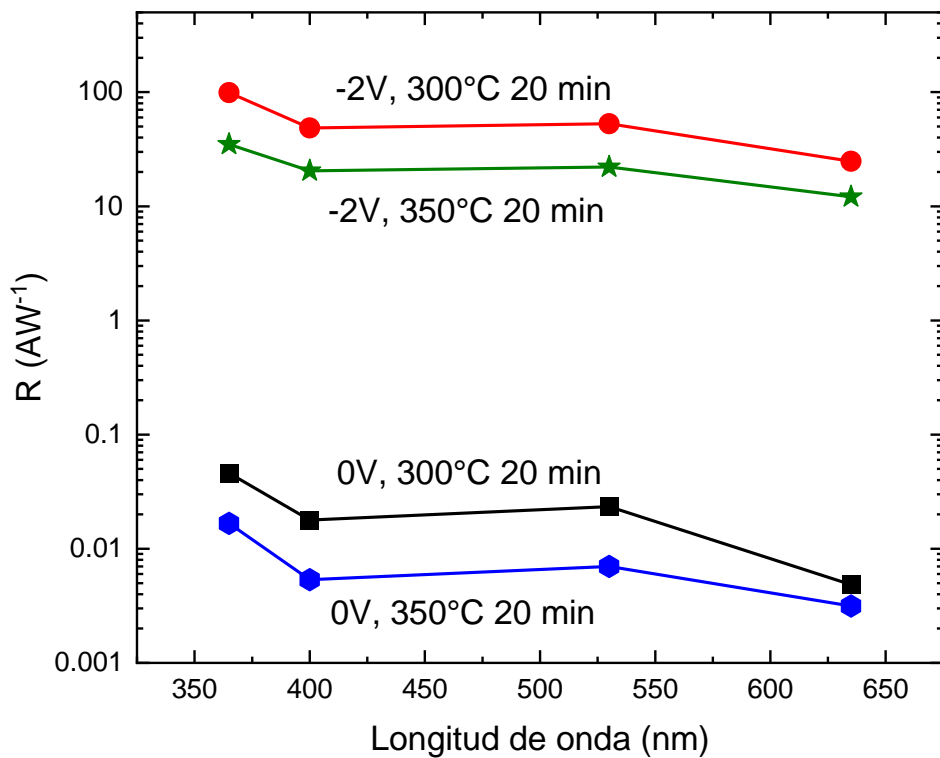


Figura 5-14. Comparativa de la responsividad de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/n-Si obtenidas por tratamiento térmico durante 20 min.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla 5-5. Comparativa de parámetros de fotodiodos basados películas de NiO<sub>x</sub> reportados en la literatura.

Dispositivo	Rango de longitudes de onda (λ)	R (AW <sup>-1</sup> )	<i>I</i> <sub>dark</sub> (A)	Ref.
p-NiO/n-TiO <sub>2</sub>	365, 460, 520 y 620 nm	0.43, 4.3 × 10 <sup>-3</sup> , 0.4 × 10 <sup>-3</sup> , 12 × 10 <sup>-6</sup> (0V)	-	[77]
p-NiO/n-Si	365, 660 y 580 nm	13.08 × 10 <sup>-3</sup> , 46.02 × 10 <sup>-3</sup> , 44.49 × 10 <sup>-3</sup> (0 V, 365, 660, 580 nm)	~3.9 × 10 <sup>-9</sup> a 0 V	[78]
p-NiO/n-Ga	365 nm	2.92 × 10 <sup>-3</sup> a 0 V 11.93 × 10 <sup>-3</sup> a -1 V	-	[79]
p-NiO/n-ZnO	365 nm	13.01 × 10 <sup>-3</sup> a 0 V	1 × 10 <sup>-9</sup> a 0 V	[80]
p-NiO <sub>x</sub> /n-Si	365, 400, 530 y 635 nm	0.95, 0.67, 0.61, 0.39 (a 0 V) 22.4, 18.8, 15.8, 10.7 (a -4 V)	8.5 × 10 <sup>-12</sup> a 0 V 2.8 × 10 <sup>-7</sup> a -4 V	[81]
p-NiO <sub>x</sub> /n-Si	365/635 nm	0.83/0.55 a 0 V 59/33 a -1.5 V	1.02 × 10 <sup>-7</sup> a 0 V 1.9 × 10 <sup>-12</sup> a -1.5 V	[82]
p-NiO/n-Si	365 nm	0.23 (0 V) 15.6 (a -4 V)	1.9 × 10 <sup>-12</sup> a 0 V 1.02 × 10 <sup>-7</sup> a -4 V	[83]
p-NiO/n-Si (300°C 20 min)	365, 400, 530 y 635 nm	0.046, 0.018, 0.023, 0.005 (a 0 V) 99.19, 48.61, 52.82, 24.78 (a -2 V)	7 × 10 <sup>-14</sup> a 0 V 1.53 × 10 <sup>-6</sup> a -2 V	Este trabajo

## 5.6 Caracterización de fotodetectores heterogéneos basados en nanopartículas de NiO<sub>x</sub>/n-Si

Las mediciones corriente-voltaje (I-V) de los fotodetectores basados en nanopartículas de NiO<sub>x</sub>/n-Si se muestran en la Figura 5-15 para las temperaturas de oxidación de 300°C, 350°C y 400°C durante 20 min, así como de la temperatura de 350°C durante 40 min.

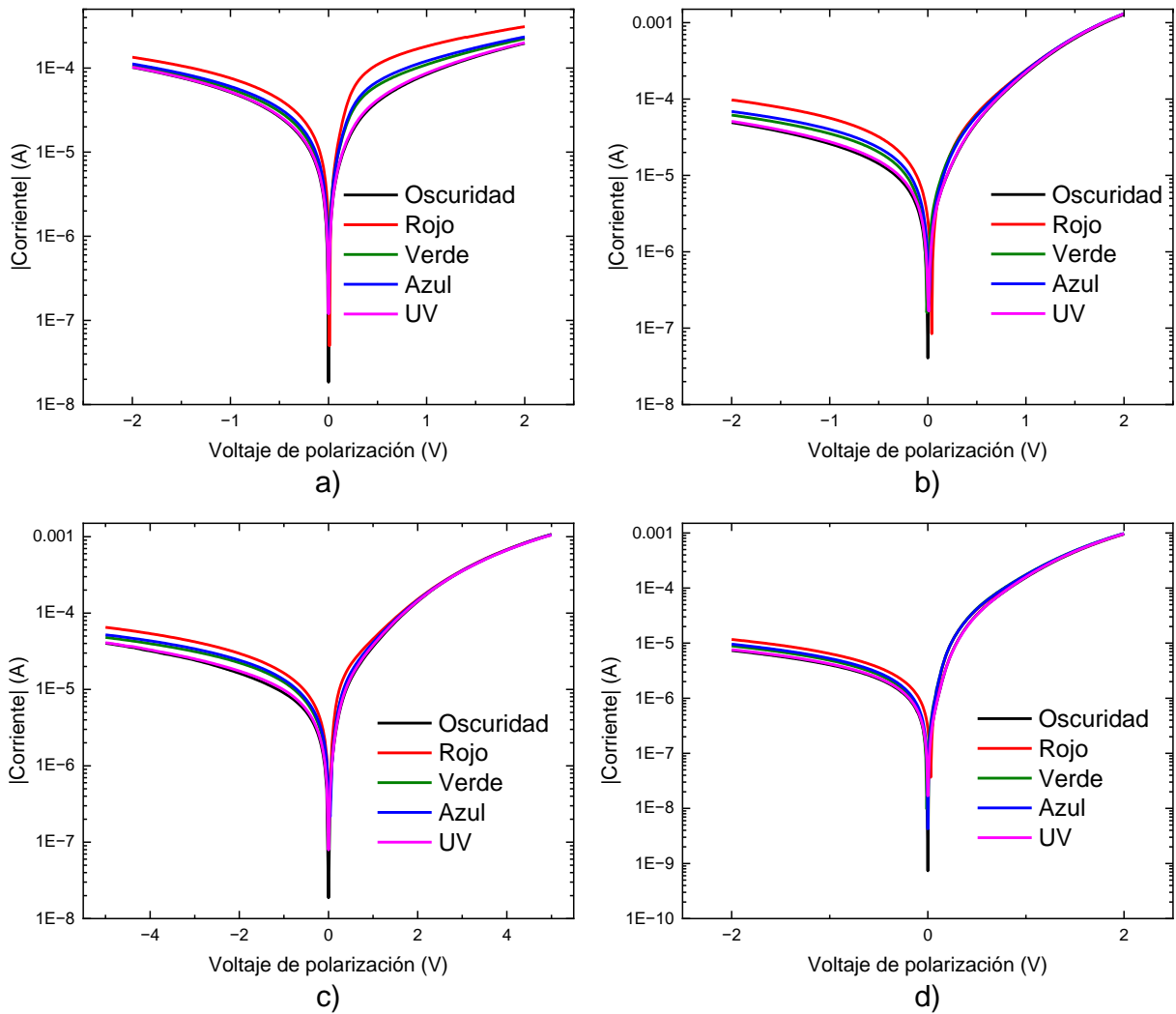


Figura 5-15. Curvas I-V de las heteroestructuras NPs NiO<sub>x</sub>/n-Si obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico: (a) 300°C 20 min, (b) 350°C 20 min, (c) 350°C 40 min, (d) 400°C 20 min

En oscuridad la corriente en polarización inversa entre 0 y -2 V para los fotodetectores obtenidos a 300°C es del orden de  $10^{-4}$  A, este valor disminuye un orden de magnitud para los dispositivos obtenidos a 350°C y dos órdenes para los obtenidos a 400°C. Bajo iluminación la corriente inversa incrementa aproximadamente un orden de magnitud dependiendo de los parámetros de la fuente de iluminación para el fotodetector obtenido a 350°C 20 min. Este detector presenta una corriente en polarización inversa (-2V) y bajo iluminación de los LEDs de  $9.75 \times 10^{-5}$ ,  $6.16 \times 10^{-5}$ ,  $9.87 \times 10^{-5}$ ,  $5.11 \times 10^{-5}$  A respectivamente. La corriente en oscuridad es  $4.92 \times 10^{-5}$  A.

La corriente sin polarización ( $I_{sc}$ ) generada por los LEDs rojo, verde, azul y ultravioleta es  $2.67 \times 10^{-6}$ ,  $3.89 \times 10^{-7}$ ,  $7.59 \times 10^{-7}$  y  $2.5 \times 10^{-7}$  A respectivamente. La corriente en oscuridad es  $4.07 \times 10^{-8}$  A.

La responsividad de los fotodetectores obtenidos se muestra en la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** y Tabla 5-7. Se obtuvieron valores altos de responsividad sin polarización entre 3.75 y 7.83  $AW^{-1}$  para las longitudes de onda dentro del rango de 365 a 635 nm. En Tabla 5-8 la se muestra la información recopilada de fotodetectores basados en nanopartículas de  $NiO_x/n-Si$

Tabla 5-6. Responsividad de los fotodetectores basados en nanopartículas  $NiO_x/n-Si$  sin polarización.

Longitud de onda (nm)	R a 0 V, 300°C 20 min ( $AW^{-1}$ )	R a 0 V, 350°C 20 min ( $AW^{-1}$ )	R a 0 V, 350°C 40 min ( $AW^{-1}$ )	R a 0 V, 400°C 20 min ( $AW^{-1}$ )
<b>635</b>	3.61	7.83	1.23	0.85
<b>530</b>	2.75	3.75	3.39	0.78
<b>400</b>	2.13	6.07	4.13	0.02
<b>365</b>	3.35	6.92	2	0.53

Tabla 5-7. Responsividad de los fotodetectores basados en nanopartículas NiO<sub>x</sub>/n-Si en polarización inversa.

Longitud de onda (nm)	R a -2 V, 300°C 20 min (AW <sup>-1</sup> )	R a -2 V, 350°C 20 min (AW <sup>-1</sup> )	R a -2 V, 350°C 40 min (AW <sup>-1</sup> )	R a -2 V, 400°C 20 min (AW <sup>-1</sup> )
635	97.12	144.04	39.77	12.94
530	56.92	133.59	65.1	16.77
400	84.74	164.58	66.46	19.04
365	24.83	61	37.86	9

En la Figura 5-16 se muestra la responsividad de los fotodetectores basados en nanopartículas de NiO<sub>x</sub>/n-Si comparando el efecto de la duración del tratamiento térmico, observando un incremento al aumentar la temperatura de 300°C a 350°C, y una disminución al continuar el aumento de 350°C a 400°C, así como incrementar la duración del tiempo de oxidación de 20 min a 40 min para la temperatura de 350°C.

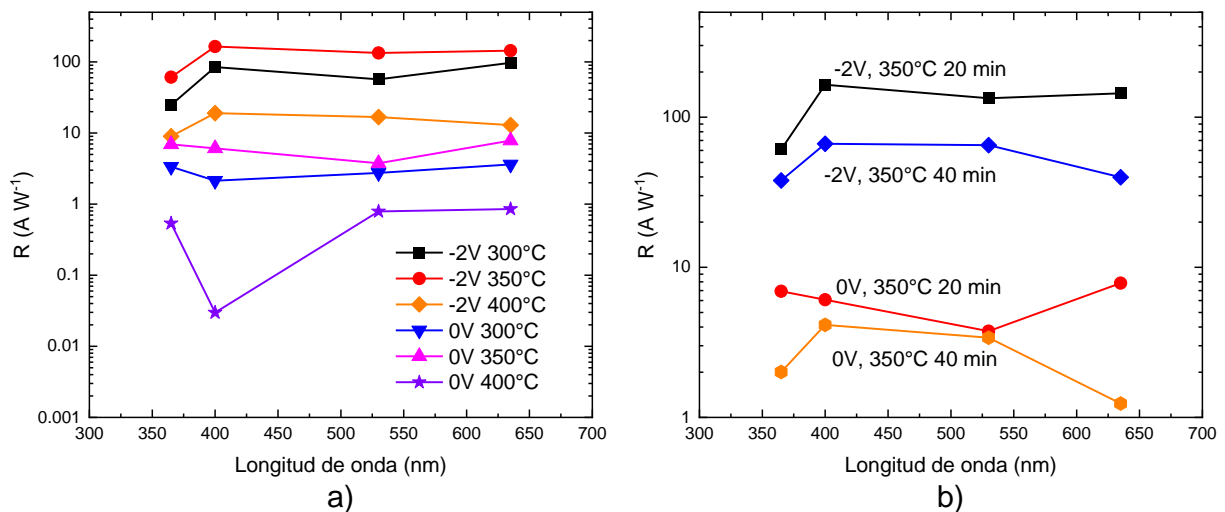


Figura 5-16. (a) Comparativa de la responsividad de las heteroestructuras NPs NiO<sub>x</sub>/n-Si obtenidas por tratamiento térmico, (b) Comparativa de la responsividad de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/n-Si obtenidas por tratamiento térmico a 350°C.

Tabla 5-8. Comparativa de parámetros de fotodiodos basados en nanopartículas de NiO<sub>x</sub> reportados en la literatura.

Dispositivo	Rango de longitudes de onda (λ)	R (AW <sup>-1</sup> )	<i>I<sub>dark</sub></i> (A)	Referencia
NPs p-NiO/n-Si	330 y 825 nm	0.7, 0.9	-	[84]
NPs p-NiO/n-Si	400, 600 y 820 nm	0.065, 0.137, 0.268	-	[85]
NPs p-NiO/n-Si	318 nm	$4.8 \times 10^{-3}$	$40 \times 10^{-9}$	[7]
NPs p-NiO/nSi (350°C 20 min)	365, 400, 530 y 635 nm	6.92, 6.07, 3.75, 7.83 (a 0 V) 61, 164.58, 133.59, 144.04 (a -2 V)	$4.07 \times 10^{-8}$ a 0 V $4.92 \times 10^{-5}$ a -2 V	Este trabajo

## 5.7 Caracterización de fotodetectores heterogéneos basados en nanopartículas embebidas de NiO<sub>x</sub>/n-Si mediante sputtering

Las mediciones corriente-voltaje (I-V) de los fotodetectores basados en nanopartículas embebidas de NiO<sub>x</sub>/n-Si se muestran en la Figura 5-17 para las temperaturas de oxidación de 300°C, 350°C y 400°C durante 20 min. En oscuridad la corriente en polarización inversa entre 0 y -2 V para los fotodetectores obtenidos es del orden de 10<sup>-8</sup> A. Bajo iluminación la corriente incrementa aproximadamente un orden de magnitud dependiendo de los parámetros de la fuente de iluminación.

El fotodetector basado en nanopartículas embebidas de NiO<sub>x</sub>/n-Si oxidado a 300°C, presenta una corriente en polarización inversa (-2 V) y bajo iluminación de los LEDs rojo, verde, azul y ultravioleta son  $9.43 \times 10^{-8}$ ,  $4.39 \times 10^{-8}$ ,  $4.75 \times 10^{-5}$ ,  $3.71 \times 10^{-5}$  A respectivamente. La corriente en oscuridad es  $3.64 \times 10^{-8}$  A.

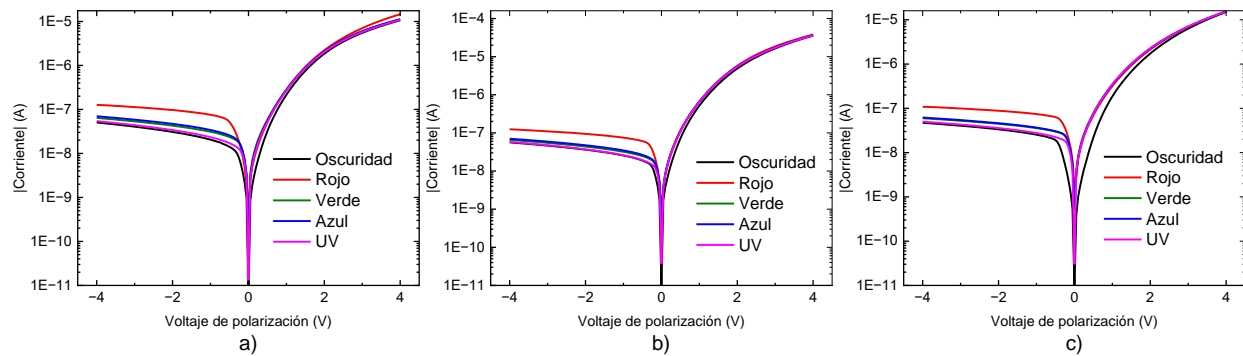


Figura 5-17. Curvas I-V de las heteroestructuras de nanopartículas embebidas de NiO<sub>x</sub>/n-Si obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, a) 300°C, b) 350°C, c) 400°C.

La responsividad de los fotodetectores en polarización inversa se muestra en la Tabla 5-9, se obtuvieron valores bajos de responsividad en polarización inversa (-2 V) entre 0.1 y 0.19 AW<sup>-1</sup> para las longitudes de onda entre 365 a 635 nm para las NPS obtenidas a 300°C (para 350°C y 400°C estos valores son menores). En la Figura 5-18 se muestra la responsividad de los fotodetectores basados en nanopartículas embebidas de NiO<sub>x</sub>/n-Si comparando el efecto de la temperatura de oxidación de las nanopartículas.

Tabla 5-9. Comparativa de la responsividad de los fotodetectores basados en nanopartículas embebidas de NiO<sub>x</sub>/n-Si en polarización inversa.

Longitud de onda (nm)	R a -2 V, 300°C (AW <sup>-1</sup> )	R a -2 V, 350°C (AW <sup>-1</sup> )	R a -2 V, 400°C (AW <sup>-1</sup> )
635	0.19	0.17	0.16
530	0.12	0.08	0.11
400	0.13	0.09	0.1
365	0.10	0.02	0.07

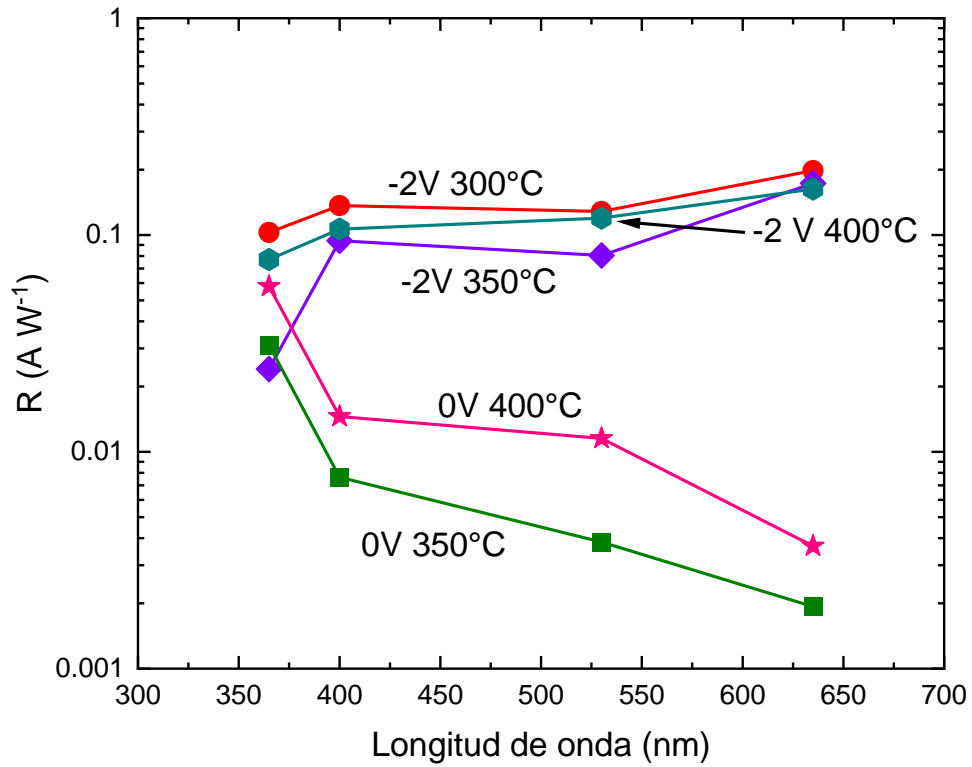


Figura 5-18. Comparativa de las heteroestructuras de nanopartículas embebidas de  $NiO_x/n-Si$  obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

## **CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES**

## 6.1 Conclusiones generales

A partir de los resultados obtenidos, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron dispositivos QCM para aplicaciones en detección de fluidos (gas y líquidos), además se depositó una película de  $\text{NiO}_x$  sobre el dispositivo de detección de gases obteniendo una sensibilidad de detección de 10 Hz.
- Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{NiO}_x$  por evaporación térmica de películas de níquel y posterior oxidación a 300°C y 350°C durante 20 min y 60 min. Obteniendo una menor resistividad en las películas de 350°C, así como un menor Bandgap (~4.29-4.32 eV) en comparación con las películas obtenidas a 300°C (~4.33-4.34 eV). Las películas de estos materiales se emplearon en la fabricación de fotodetectores basados en  $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$ . Los fotodetectores obtenidos a 300°C durante 20 min de oxidación mostraron la mejor responsividad con valores entre 0.005 y 0.046  $\text{AW}^{-1}$  para las longitudes de onda entre 365 a 635 nm sin polarización, mientras que con polarización inversa (-2 V), los valores están entre 99.19 y 24.78  $\text{AW}^{-1}$ . Estos valores de responsividad en polarización inversa son más altos respecto a fotodiodos basados en  $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$  reportados en la literatura.
- Se obtuvieron nanopartículas de  $\text{NiO}_x$  empleando en conjunto evaporación térmica, RTA y oxidación a tres diferentes temperaturas (300°C, 350°C y 400°C). Se obtuvieron valores de Bandgap entre 4.24 y 4.25 eV. Estos materiales se emplearon en la fabricación de fotodetectores basados en nanopartículas de  $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$ . Los fotodetectores obtenidos a una temperatura de oxidación a 350°C mostraron mejor responsividad con valores entre 3.75 y 7.83  $\text{AW}^{-1}$  sin polarización a longitudes de onda dentro del rango de 365 a 635 nm. Estos valores en polarización inversa están entre 61 y 144.04  $\text{AW}^{-1}$ . Estos valores de responsividad sin polarización y en polarización inversa son más altos respecto a fotodiodos basados en  $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$  reportados en la literatura.
- Se obtuvieron nanopartículas embebidas de  $\text{NiO}_x$  empleando en conjunto las técnicas de evaporación térmica, RTA, oxidación y sputtering, a diferentes temperaturas de oxidación (300°C, 350°C y 400°C). Estos materiales se utilizaron en

la fabricación de fotodetectores basados en nanopartículas embebidas de NiO<sub>x</sub>/n-Si. Los fotodetectores obtenidos a una temperatura de oxidación a 300°C mostraron la mejor responsividad con valores entre 0.1 y 0.19 para las longitudes de onda entre 365 y 635 nm en polarización inversa. Estos valores de responsividad son menores que los fotodetectores basados en películas y nanopartículas de NiO<sub>x</sub> mostrados en el presente trabajo.

- Los fotodetectores basados en nanopartículas y nanopartículas embebidas no presentaron voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) en comparación con los fotodetectores basados en películas de NiO<sub>x</sub>, esto puede atribuirse a defectos presentes en la interfaz nanopartículas NiO<sub>x</sub>/Si, así como entre la película de NiO<sub>x</sub> por sputtering y Si. Los defectos presentes en la estructura provocan la recombinación de los portadores fotogenerados evitando la generación de la corriente de corto circuito ( $I_{SC} = 0$ ), por consecuencia, cuando el circuito está abierto no existe una acumulación de carga móvil, electrones en la región n y huecos en la región p, resultando en un voltaje de circuito abierto  $V_{OC} = 0$ .

## 6.2 Trabajo futuro

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados, se sugiere proseguir con las actividades para dar continuidad a esta investigación:

- Estudiar las propiedades de las nanopartículas de NiO<sub>x</sub> obtenidas, modificando variables como la película de níquel depositada y/o el método de formación de nanopartículas.
- Estudiar el efecto del dopaje de películas de NiO<sub>x</sub> con algunos metales (Au, Cu, Ag) con el objetivo de mejorar las propiedades de las películas obtenidas y las características de los fotodiodos fabricados.
- Estudiar ampliamente las propiedades de las películas de NiO<sub>x</sub> con técnicas analíticas.
- Mejorar las condiciones de caracterización de los dispositivos QCM, evitando la interferencia de ruido eléctrico, electromagnético y térmica.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Bonomo M. Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review. *J Nanoparticle Res.* 2018;20.
2. Mezher SJ, Dawood MO, Beddai AA, Mejbek MK. NiO nanostructure by RF sputtering for gas sensing applications. *Mater Technol.* 2020;35:60-8.
3. Sagadevan S, Podder J. Investigations on structural, optical, morphological and electrical properties of nickel oxide nanoparticles. *Int J Nanoparticles.* 2015 p. 289-301.
4. Bonomo M, Dini D, Decker F. Electrochemical and photoelectrochemical properties of nickel oxide (NiO) with nanostructured morphology for photoconversion applications. *Front Chem.* 2018;6.
5. Gao X, Meng X, Li B. Direct-current-sputtered nickel oxide (NiO) films with improved p-type conduction characteristic: Impact of substrate temperature on structure, optical and electrical properties. *Phys Scr.* 2023;
6. Sheena PA, Priyanka KP, Sabu NA, Sabu B, Varghese T, Asmabi MES. Effect of Calcination Temperature on the Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Nanoparticles. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2014 p. 441-9.
7. Hammadi OA, Khalaf MK, Kadhim FJ. Fabrication of UV photodetector from nickel oxide nanoparticles deposited on silicon substrate by closed-field unbalanced dual magnetron sputtering techniques. *Opt Quantum Electron.* 2015;47:3805-13.
8. Elmassi S, Bousseta M, Amiri L, Drissi S, Abali A, Nkhaili L, et al. Effect of RF power on structural, optical and electrical properties of sputtered nickel oxide. *Phys B Condens Matter.* 2023;659.
9. Salunkhe P, A V MA, Kekuda D. Investigation on tailoring physical properties of Nickel Oxide thin films grown by dc magnetron sputtering. *Mater Res Express [Internet].* 2020 [citado 16 de octubre de 2023];7:016427. Recuperado a partir de: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab69c5>
10. Poulain R, Lumbeeck G, Hunka J, Proost J, Savolainen H, Idrissi H, et al. Electronic and Chemical Properties of Nickel Oxide Thin Films and the Intrinsic Defects Compensation Mechanism. *ACS Appl Electron Mater.* 2022;4:2718-28.
11. Shaaban ER, Kaid MA, Ali MGS. X-ray analysis and optical properties of nickel oxide thin films. *J Alloys Compd.* 2014;613:324-9.

12. Anand GT, Nithiyavathi R, Ramesh R, John Sundaram S, Kaviyarasu K. Structural and optical properties of nickel oxide nanoparticles: Investigation of antimicrobial applications. *Surf Interfaces*. 2020;18.
13. Choi JM, Im S. Ultraviolet enhanced Si-photodetector using p-NiO films. *Appl Surf Sci*. Elsevier; 2005. p. 435-8.
14. Ai L, Fang G, Yuan L, Liu N, Wang M, Li C, et al. Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering. *Appl Surf Sci*. 2008;254:2401-5.
15. Elmassi S, Narjis A, Nkhaili L, Elkissani A, Amiri L, Drissi S, et al. Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by the reactive radio frequency sputtering. *Phys B Condens Matter*. 2022;639.
16. Wasa K, Kitabatake M, Adachi H. Thin Film Processes. *Thin Film Mater Technol* [Internet]. Elsevier; 2004 [citado 18 de diciembre de 2023]. p. 17-69. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815514831500034>
17. Rossnagel SM. Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films* [Internet]. 2003 [citado 18 de diciembre de 2023];21:S74-87. Recuperado a partir de: <https://pubs.aip.org/jva/article/21/5/S74/244626/Thin-film-deposition-with-physical-vapor>
18. Rockett A. *The materials science of semiconductors*. New York: Springer; 2008.
19. Bashir A, Awan TI, Tehseen A, Tahir MB, Ijaz M. *Interfaces and surfaces*. Chem Nanomater Fundam Appl. Elsevier; 2020. p. 51-87.
20. Lobe S, Bauer A, Uhlenbruck S, Fattakhova-Rohlfing D. *Physical Vapor Deposition in Solid-State Battery Development: From Materials to Devices*. *Adv Sci* [Internet]. 2021 [citado 29 de abril de 2025];8:2002044. Recuperado a partir de: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.202002044>
21. Chaudhari MN. *Thin film Deposition Methods: A Critical Review*. *Int J Res Appl Sci Eng Technol* [Internet]. 2021 [citado 29 de abril de 2025];9:5215-32. Recuperado a partir de: <https://www.ijraset.com/files/serve.php?FID=36154>
22. Lévy F. *Film Growth and Epitaxy: Methods*. *Ref Module Mater Sci Mater Eng* [Internet]. Elsevier; 2016 [citado 18 de diciembre de 2023]. p. B9780128035818010122. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818010122>
23. Gudmundsson JT. *Physics and technology of magnetron sputtering discharges*. *Plasma Sources Sci Technol* [Internet]. 2020 [citado 29 de abril de 2025];29:113001. Recuperado a partir de: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/abb7bd>

24. Gudmundsson JT, Lundin D. Introduction to magnetron sputtering. High Power Impulse Magnetron Sputtering [Internet]. Elsevier; 2020 [citado 29 de abril de 2025]. p. 1-48. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128124543000061>
25. Fiory AT. Recent developments in rapid thermal processing. J Electron Mater [Internet]. 2002 [citado 14 de marzo de 2025];31:981-7. Recuperado a partir de: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-002-0031-9>
26. Borisenko VE, Hesketh PJ. Rapid Thermal Processing of Semiconductors [Internet]. Boston, MA: Springer US; 1997 [citado 14 de marzo de 2025]. Recuperado a partir de: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4899-1804-8>
27. Wong KV, Hernandez A. A Review of Additive Manufacturing. ISRN Mech Eng [Internet]. 2012 [citado 14 de marzo de 2025];2012:1-10. Recuperado a partir de: <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/208760/>
28. Calignano F, Manfredi D, Ambrosio EP, Biamino S, Lombardi M, Atzeni E, et al. Overview on Additive Manufacturing Technologies. Proc IEEE [Internet]. 2017 [citado 14 de marzo de 2025];105:593-612. Recuperado a partir de: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7803596/>
29. Gibson I, Rosen D, Stucker B, Khorasani M. Additive Manufacturing Technologies [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2021 [citado 14 de marzo de 2025]. Recuperado a partir de: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-56127-7>
30. Mokoena TP, Swart HC, Motaung DE. A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives. J Alloys Compd. 2019;805:267-94.
31. Nunes D, Pimentel A, Santos L, Barquinha P, Pereira L, Fortunato E, et al. Metal Oxide Nanostructures. Elsevier; 2019.
32. Tonezzer M, Le DTT, Iannotta S, Van Hieu N. Selective discrimination of hazardous gases using one single metal oxide resistive sensor. Sens Actuators B Chem [Internet]. 2018 [citado 16 de octubre de 2023];277:121-8. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400518315417>
33. Li Q, Zeng W, Li Y. Metal oxide gas sensors for detecting NO<sub>2</sub> in industrial exhaust gas: Recent developments. Sens Actuators B Chem [Internet]. 2022 [citado 16 de octubre de 2023];359:131579. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400522002210>
34. Krishna KG, Parne S, Pothukanuri N, Kathirvelu V, Gandhi S, Joshi D. Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review. Sens Actuators Phys [Internet]. 2022 [citado 16 de octubre de 2023];341:113578. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424722002163>

35. Asri MIA, Hasan MdN, Fuaad MRA, Yunos YMd, Ali MSM. MEMS Gas Sensors: A Review. *IEEE Sens J* [Internet]. 2021 [citado 22 de marzo de 2024];21:18381-97. Recuperado a partir de: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9462908/>
36. Donati S. *Photodetectors: devices, circuits and applications*. Second edition, revised and expanded. Hoboken, New Jersey: Wiley-IEEE Press; 2021.
37. W.A. Chee K. Introductory Chapter: Photodetectors. *Photodetectors Work Title* [Internet]. IntechOpen; 2018 [citado 15 de enero de 2025]. Recuperado a partir de: <https://www.intechopen.com/online-first/introductory-chapter-photodetectors>
38. Sze SM, Lee M-K, Lee MK. *Semiconductor devices, physics and technology*. 3. ed. Hoboken, N.J: Wiley; 2012.
39. Kasap SO, Sinha RK. *Optoelectronics and photonics: principles and practices*. 2. ed, international ed. Boston Munich: Pearson; 2013.
40. Li SS. Solar Cells and Photodetectors. En: Li SS, editor. *Semicond Phys Electron* [Internet]. New York, NY: Springer New York; 2006 [citado 28 de abril de 2025]. p. 381-457. Recuperado a partir de: [http://link.springer.com/10.1007/0-387-37766-2\\_12](http://link.springer.com/10.1007/0-387-37766-2_12)
41. Bielecki Z, Achtenberg K, Kopytko M, Mikołajczyk J, Wojtas J, Rogalski A. Review of photodetectors characterization methods. *Bull Pol Acad Sci Tech Sci* [Internet]. 2022 [citado 29 de abril de 2025];140534-140534. Recuperado a partir de: <https://journals.pan.pl/dlibra/publication/140534/edition/122540/content>
42. Mishra MK, Dubey V, Mishra PM, Khan I. MEMS Technology: A Review. *J Eng Res Rep*. 2019;1-24.
43. Young DJ, Zorman CA, Mehregany M. MEMS/NEMS D 12. *MEMS/NEMS Devices and Applications*. Part B.
44. Roy S, Sarkar CK. *MEMS and Nanotechnology for Gas Sensors* [Internet]. 1.ª ed. CRC Press; 2017 [citado 22 de marzo de 2024]. Recuperado a partir de: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781498700139>
45. Nazemi H, Joseph A, Park J, Emadi A. Advanced Micro- and Nano-Gas Sensor Technology: A Review. *Sensors* [Internet]. 2019 [citado 22 de marzo de 2024];19:1285. Recuperado a partir de: <https://www.mdpi.com/1424-8220/19/6/1285>
46. Panda S, Mehlawat S, Dhariwal N, Kumar A, Sanger A. Comprehensive review on gas sensors: Unveiling recent developments and addressing challenges. *Mater Sci Eng B* [Internet]. 2024 [citado 29 de abril de 2025];308:117616. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510724004458>

47. Niu G, Wang F. A review of MEMS-based metal oxide semiconductors gas sensor in Mainland China. *J Micromechanics Microengineering* [Internet]. 2022 [citado 29 de abril de 2025];32:054003. Recuperado a partir de: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6439/ac5b98>
48. Li D, Zhou H, Ren Z, Lee C. Advances in MEMS, Optical MEMS, and Nanophotonics Technologies for Volatile Organic Compound Detection and Applications. *Small Sci* [Internet]. 2025 [citado 29 de abril de 2025];5:2400250. Recuperado a partir de: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smsc.202400250>
49. Ba Hashwan SS, Khir MHMd, Nawi IM, Ahmad MR, Hanif M, Zahoor F, et al. A review of piezoelectric MEMS sensors and actuators for gas detection application. *Discov Nano* [Internet]. 2023 [citado 29 de abril de 2025];18:25. Recuperado a partir de: <https://link.springer.com/10.1186/s11671-023-03779-8>
50. Cavaniol C, Cesar W, Descroix S, Viovy J-L. Flowmetering for microfluidics. *Lab Chip* [Internet]. 2022 [citado 28 de marzo de 2024];22:3603-17. Recuperado a partir de: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D2LC00188H>
51. Khan SA, Khan SB, Khan LU, Farooq A, Akhtar K, Asiri AM. Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. *Handb Mater Charact*. Springer International Publishing; 2018. p. 317-44.
52. Gonçalves D, Irene EA. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. *Quimica Nova*. 2002;25:794-800.
53. Wee ATS, Yin X, Tang CS. *Spectroscopic Ellipsometry: Basic Principles*. 2022.
54. Fujiwara H. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Printed with corrections. Chichester: Wiley; 2009.
55. Fujiwara H, Collins RW, editores. *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics: Volume 1: Fundamental Principles and Solar Cell Characterization* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2018 [citado 22 de marzo de 2024]. Recuperado a partir de: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-75377-5>
56. Politano GG, Versace C. Spectroscopic Ellipsometry: Advancements, Applications and Future Prospects in Optical Characterization. *Spectrosc J* [Internet]. 2023 [citado 29 de abril de 2025];1:163-81. Recuperado a partir de: <https://www.mdpi.com/2813-446X/1/3/14>
57. Politano GG, Versace C. Variable-Angle Spectroscopic Ellipsometry of Graphene-Based Films. *Coatings* [Internet]. 2021 [citado 29 de abril de 2025];11:462. Recuperado a partir de: <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/4/462>

58. Hodoroaba V-D. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Charact Nanoparticles [Internet]. Elsevier; 2020 [citado 3 de diciembre de 2024]. p. 397-417. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128141823000213>
59. Friedbacher G, Bubert H, editores. Surface and thin film analysis: a compendium of principles, instrumentation, and applications. 2nd, completely rev. and enlarged ed ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2011.
60. Alqaheem Y, Alomair AA. Microscopy and Spectroscopy Techniques for Characterization of Polymeric Membranes. Membranes [Internet]. 2020 [citado 29 de abril de 2025];10:33. Recuperado a partir de: <https://www.mdpi.com/2077-0375/10/2/33>
61. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis [Internet]. New York, NY: Springer New York; 2018 [citado 21 de marzo de 2024]. Recuperado a partir de: <https://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-6676-9>
62. Girão AV, Caputo G, Ferro MC. Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). Compr Anal Chem [Internet]. Elsevier; 2017 [citado 9 de febrero de 2024]. p. 153-68. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166526X16301519>
63. Inkson BJ. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. Mater Charact Using Nondestruct Eval NDE Methods. Elsevier Inc.; 2016. p. 17-43.
64. Samancioglu Y. Fundamental Differences Between Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). 2023;
65. Russell P, Batchelor D, Thornton J. SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations.
66. Chen Q, Dwyer C, Sheng G, Zhu C, Li X, Zheng C, et al. Imaging Beam-Sensitive Materials by Electron Microscopy. Adv Mater [Internet]. 2020 [citado 29 de abril de 2025];32:1907619. Recuperado a partir de: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201907619>
67. Schroder DK. Semiconductor Material and Device Characterization [Internet]. 1.<sup>a</sup> ed. Wiley; 2005 [citado 9 de diciembre de 2024]. Recuperado a partir de: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471749095>
68. Deen MJ, Pascal F. Electrical Characterization of Semiconductor Materials and Devices. En: Kasap S, Capper P, editores. Springer Handb Electron Photonic Mater [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2017 [citado 9 de diciembre de 2024]. p. 1-1. Recuperado a partir de: [https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-48933-9\\_20](https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-48933-9_20)

69. Mitta SB, Choi MS, Nipane A, Ali F, Kim C, Teherani JT, et al. Electrical characterization of 2D materials-based field-effect transistors. *2D Mater* [Internet]. 2021 [citado 29 de abril de 2025];8:012002. Recuperado a partir de: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/abc187>
70. Streetman BG, Banerjee SK. *Solid state electronic devices*. 7. ed., global ed. Boston Munich: Pearson; 2016.
71. Zogbo S, Favre W, Bonino O, Gueunier-Farret M-E. Defining specifications for accurate Metal/TCO specific contact resistivity measurements by TLM in silicon heterojunction devices. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2024 [citado 29 de abril de 2025];265:112623. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024823004440>
72. Grover S, Sahu S, Zhang P, Davis KO, Kurinec SK. Standardization of Specific Contact Resistivity Measurements using Transmission Line Model (TLM). 2020 IEEE 33rd Int Conf Microelectron Test Struct ICMTS [Internet]. Edinburgh, UK: IEEE; 2020 [citado 29 de abril de 2025]. p. 1-6. Recuperado a partir de: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9107911/>
73. Zeng X, Zhukova M, Faniel S, Li G, Flandre D. Properties and Aging of Bottom-Contact CuO/Au Transmission Line Model (TLM) Structures. *IEEE Trans Electron Devices* [Internet]. 2024 [citado 29 de abril de 2025];71:6254-60. Recuperado a partir de: <https://ieeexplore.ieee.org/document/10639828/>
74. Alassi A, Benammar M, Brett D. Quartz Crystal Microbalance Electronic Interfacing Systems: A Review. *Sensors* [Internet]. 2017 [citado 29 de octubre de 2023];17:2799. Recuperado a partir de: <http://www.mdpi.com/1424-8220/17/12/2799>
75. Na Songkhla S, Nakamoto T. Overview of Quartz Crystal Microbalance Behavior Analysis and Measurement. *Chemosensors* [Internet]. 2021 [citado 29 de octubre de 2023];9:350. Recuperado a partir de: <https://www.mdpi.com/2227-9040/9/12/350>
76. Arellano JJJ, Aguirre SM, Pérez GB, Mixcoatl JC, Mata JLM. Análisis para el diseño de circuitos osciladores de Colpitts con sensores de gas QCM.
77. Nguyen TT. Self-powered transparent photodetectors for broadband applications. *Surf Interfaces*. 2021;
78. Ahmed AA, Hashim MR, Qahtan TF, Rashid M. Preparation and characteristics study of self-powered and fast response p-NiO/n-Si heterojunction photodetector. *Ceram Int* [Internet]. 2022 [citado 26 de agosto de 2024];48:20078-89. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884222010951>
79. Enns Y, Timoshnev S, Kazakin A, Shubina K, Uvarov A, Vorobyev A, et al. Characterization of the p-NiO/n-GaN heterojunction and development of ultraviolet photodiode. *Mater Sci Semicond Process* [Internet]. 2024 [citado 10 de diciembre de 2024];181:108624. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800124005201>

80. Salunkhe P, Bhat P, Kekuda D. Performance evaluation of transparent self-powered n-ZnO/p-NiO heterojunction ultraviolet photosensors. *Sens Actuators Phys* [Internet]. 2022 [citado 10 de diciembre de 2024];345:113799. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424722004344>
81. Mateos-Anzaldo D, Nedev R, Perez-Landeros O, Curiel-Alvarez M, Castillo-Saenz J, Arias-Leon A, et al. High-performance broadband photodetectors based on sputtered NiOx/n-Si heterojunction diodes. *Opt Mater* [Internet]. 2023 [citado 9 de diciembre de 2024];145:114422. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346723009941>
82. Castillo-Saenz JR, Nedev N, Valdez-Salas B, Bernechea M, Martínez-Guerra E, Mendivil-Palma I, et al. Effect of oxidation temperature on the properties of NiOx layers for application in optical sensors. *Thin Solid Films* [Internet]. 2021 [citado 8 de noviembre de 2024];734:138849. Recuperado a partir de: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609021003321>
83. Nedev R, Mateos-Anzaldo D, Osuna-Escalante E, Perez-Landeros O, Curiel-Alvarez M, Osorio-Urquizo E, et al. Effect of Deposition Temperature and Thermal Annealing on the Properties of Sputtered NiOx/Si Heterojunction Photodiodes. *Inorganics* [Internet]. 2025 [citado 23 de enero de 2025];13:11. Recuperado a partir de: <https://www.mdpi.com/2304-6740/13/1/11>
84. Hadi AA. Rapid laser fabrication of Nickel oxide nanoparticles for UV detector. 2020;
85. Hmoodi AM. Synthesis of NiO Nanoparticles Using Laser Ablation in Liquid for Photodetector Application. 2024;