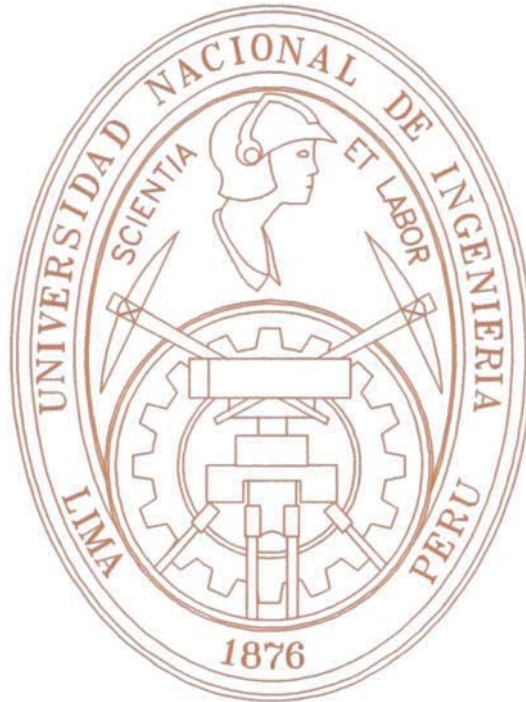


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA



INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA

“MODELACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE
UN SENSOR DE GAS BASADO EN ÓXIDO METALICO
SEMICONDUCTOR”

PRESENTADO POR:

SAUL ALVAREZ NANCAY

LIMA – PERU

2006

RESUMEN

Las propiedades de los sensores de gas basados en óxidos metálicos semiconductores han sido estudiadas extensamente durante los últimos 40 años. Últimamente, el interés por estos sensores ha aumentado debido a los grandes accidentes y ataques terroristas a diversas instalaciones públicas, desarrollándose nuevos materiales y arreglos novedosos de sensores, como la asociación de células autónomas y métodos de redes neuronales. En este trabajo se presenta un modelo teórico que utiliza la teoría de difusión de gases para explicar el comportamiento de la conductancia eléctrica en sensores de gas basados en una película gruesa de óxido metálico semiconductor, para ello fueron contempladas propiedades físicas y geométricas. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en el Laboratorio de Películas Delgadas para sensado de vapor de etanol por debajo de 50 ppm, encontrándose una dependencia proporcional del coeficiente de difusión con la concentración del gas. Asimismo, se ha analizado la respuesta eléctrica de los sensores bajo dos configuraciones geométricas distintas, obteniéndose una óptima configuración de electrodos coplanares cuando la distancia entre los electrodos es igual al espesor de la película. Así, el uso de un modelo teórico completamente desarrollado puede mejorar el diseño de sensores de gas, para incrementar la capacidad de sensado.

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer llegar mi agradecimiento mediante estas líneas al Dr. José Solís, asesor del presente trabajo monográfico, por sus apreciaciones y sugerencias, al Dr. Walter Estrada, Jefe del laboratorio de Películas Delgadas de la facultad de Ciencias, por permitirme formar parte de este grupo y al Licenciado Luis Reyes por compartir sus conocimientos en sensores de gases sin la cual hubiera sido imposible realizar la presente monografía en el tiempo estipulado.

Asimismo, deseo hacer llegar mi agradecimiento a:

Mis padres Saúl y Francisca, por enseñarme que el esfuerzo y la perseverancia forman parte del camino al éxito.

Mi esposa Judit, por su apoyo incondicional, por su lealtad y por su fortaleza que siempre resulta aleccionador en todo instante.

Mis hijas Fiorella y Nicolle por ser fuente de inspiración.

INDICE

Resumen	2
Agradecimientos.....	3
Índice.....	4
Objetvos	5
Introducción	6
1.1 Sensores de gas basados en óxidos semiconductores.....	8
1.2 Adsorción sobre una superficie sólida	13
1.2.1 Adsorción física.....	14
1.2.2 Enlace tipo puente de hidrogeno	14
1.2.3 Adsorción química	15
1.2.4 Ionosorción.....	16
1.3 Influencia de la adsorción de gases en la estructura electrónica de los óxidos semiconductores.....	16
1.4 Capas sensibilizadas por cluster metálicos.....	19
1.5 Teoría cinética y propiedades de transporte.....	22
1.5.1 Fenómenos de transporte.....	22
1.5.2 El camino libre medio y la sección eficaz de colisiones	23
1.5.3 Difusión.....	24
1.5.4 Cálculo de los coeficientes de transporte de un gas	26
2. Modelo teorico	30
2.1 Evidencia experimental	30
2.2 Modelo de conductancia eléctrica en sensores de gas de estado sólido	32
2.2.1 Consideraciones teóricas	32
2.2.2.1 Electrodo paralelo grueso	33
2.2.2.2 Electrodo coplanar delgado semi-infinito	38
3. Resultados y discusiones.....	41
3.1 Electrodo paralelo grueso.....	41
3.2 Electrodo coplanar delgado	43
Conclusiones	48
Apéndice.....	49
Anexo I: cálculo de la concentración en función de la distancia y tiempo	49
Anexo II: cálculo del campo eléctrico para electrodos coplanares semi-infinitos ...	53
Referencias.....	57

OBJETIVOS

1. Formulación de un modelo teórico que explique el comportamiento de la conductancia eléctrica en sensores de gas basados en recubrimientos gruesos de un óxido semiconductor.
2. Analizar la conductancia eléctrica bajo diferentes configuraciones geométricas del sensor y determinar cual de ellas presenta una mejor sensibilidad a la detección de un mismo gas.
3. Analizar los resultados teóricos con los obtenidos experimentalmente en un recubrimiento de SnO_2 expuesto a vapor de etanol a diferentes concentraciones

INTRODUCCIÓN

Los sensores de gas están siendo utilizados en muchas aplicaciones. Antes se usaba animales para detectar gases peligrosos tales como el metano (CH_4) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Desde el punto de vista ambiental, la detección de gases tóxicos es de gran importancia. Gases tóxicos como óxido de nitrógeno (NO), óxido de sulfuro y otros gases tóxicos de uso militar son un serio problema para el público en general, las entidades militares y el medio ambiente. Por ejemplo gases tóxicos tales como NO_x y SO son producidos en las minas y las refinerías de petróleo, estos gases tienen un devastador efecto sobre el medio ambiente y la salud de la población (ozono, lluvia ácida, humo y contaminación de los suelos) [1]. Recientemente, agentes químicos y biológicos vienen convirtiéndose en una potencial amenaza no solamente para los soldados en los campos de batalla, sino también para las personas en áreas urbanas congestionadas, tales como aeropuertos o grandes centros comerciales, que pueden ser blanco de atentados terroristas. La necesidad de sensores de gas que puedan responder sensitivamente, selectivamente y rápidamente a los gases tóxicos, hace que se investigue nuevos materiales para ser utilizados como sensores de gas. Desde comienzos del siglo XX el rápido avance en la tecnología ha impulsado el desarrollo de varios tipos de sensores de gas.

Uno de los sensores de gas más sencillo, económico y sensitivo es el que está basado en óxidos metálicos semiconductores (OMS). El trabajo inicial sobre este campo es asignado a la investigación realizada en 1950 por Barden [2]. Barden y su equipo trabajaron en el desarrollo de un novedoso dispositivo semiconductor, cuando descubrieron que la adsorción de gases sobre la superficie del semiconductor causaba un significativo cambio en la conductividad eléctrica. En 1960, Seiyama [3,4] utilizó este fenómeno superficial de los semiconductores y diseñó un sensor de gas. Seiyama estudió la conductividad eléctrica de un recubrimiento delgado semiconductor (ZnO) cuando estas fueron expuestas a gases, tales como CO , alcohol y oxígeno. A partir de este estudio, se fueron optimizando, desarrollando nuevos métodos y materiales que

dieron como resultado los sensores de gas comerciales. Los primeros sensores de gas y tal vez los mas famosos aparecen en 1968 y fue el resultado de un trabajo desarrollado por Naoyoshi Taguchi [5]. Cuando Taguchi empieza su trabajo el no tenia conocimiento de la adsorción de gases sobre los OMS. La motivación para desarrollar un sensor de gas fue inducido por la explosión de una planta de gas licuado de petróleo en Japón, el cual mató a diez personas. El fue el primero en utilizar como elemento sensor el SnO_2 . Después de esto Taguchi desarrolló un producto comercial, resultando los sensores de gas mundialmente conocidos como sensores Taguchi basados en OMS [5]. Estos sensores operan bajo el principio de una reacción química entre la especie gaseosa a detectar y la superficie de un recubrimiento de OMS, produciendo cambios en la resistencia eléctrica del recubrimiento. En consecuencia si aplicamos un voltaje o una corriente al recubrimiento sensible, su resistencia se convierte en una medida directa de la concentración del gas a detectar. En la actualidad estos dispositivos sensores se basan en los mismos principios mencionados anteriormente y son muy importantes para la detección de diversos gases [6].

CAPITULO I

1. Fundamentos Teóricos

1.1 Sensores de gas basados en óxidos semiconductores

Los óxidos metálicos semiconductores han sido usados como material sensible en los sensores de gas por su alta sensibilidad a la presencia de gases en el medio ambiente [7]. Para explicar su alta sensibilidad es necesario examinar las propiedades de los semiconductores basados en óxidos metálicos.

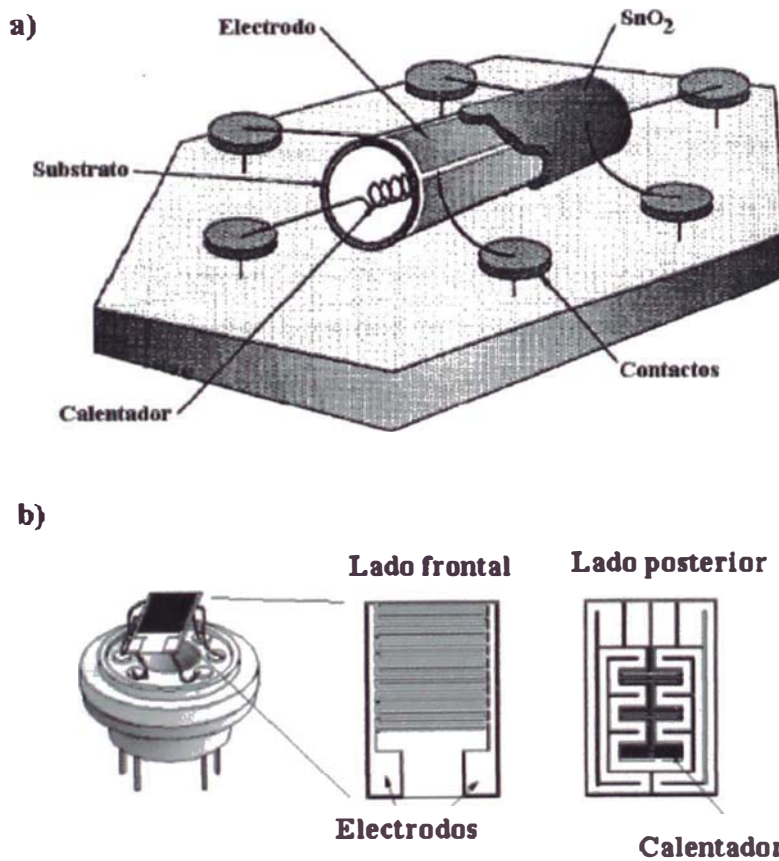


Figura 1. 1 (a) sensor Taguchi (b) sensores de estructura moderna [9]

Los óxidos metálicos pueden tener baja conductividad, no obstante la concentración de portadores (electrones ó huecos) en estos óxidos se puede cambiar drásticamente con la introducción de pequeñas cantidades de impurezas [8], repercutiendo en la conductividad eléctrica. Por ejemplo, si el Silicio es dopado con una pequeña cantidad de fósforo (un átomo de fósforo por 10^6 átomos de silicio) la conductividad se incrementa en un factor de 10^9 [8].

Los sensores de gas basados en OMS pueden ser construidos en una amplia variedad de formas y por diferentes vías de fabricación. La Figura 1. 1 muestra algunas estructuras de los sensores de gas de OMS. La Fig. 1.1a muestra la estructura de un sensor de gas Taguchi, mientras que en la Fig. 1.1b muestra la estructura de un sensor de gas realizada por investigadores en el laboratorio de ciencias de superficie y tecnología de la universidad de Maine. Típicamente, los recubrimientos de OMS usados para estos sensores están basados en materiales tales como: SnO_2 , WO_3 , TiO_2 , y ZnO , las cuales son depositadas sobre un sustrato que es un aislante eléctrico, usando las técnicas tales como “sputtering” [9] rociado pirolítico [10, 11] “screen printing” [12] etc. Los sustratos tienen electrodos metálicos que serán usados como contactos eléctricos de la capa sensitiva basada en recubrimientos de OMS. La interacción entre el gas a sensor y la superficie del recubrimiento de OMS ocurre significativamente a una determinada temperatura de operación, por lo que es necesario un elemento calentador que mantenga el sensor a una temperatura estable. El elemento calentador en los sensores Taguchi es un alambre de Pt enrollado como se muestra en la Figura 1. 1a y en la Figura 1. 1b se muestra un resistor de Pt impreso en la cara posterior del sustrato.

Una vez que el recubrimiento de OMS ha sido obtenido, este recubrimiento es calentado a cierta temperatura por un periodo de tiempo. Este proceso se denomina recocido o sinterizado. Básicamente, el proceso de recocido estabiliza el recubrimiento en términos de estructura cristalina y propiedades eléctricas. Muchas veces los recubrimientos sensitivos tienen una estructura amorfa después de ser fabricadas, entonces el proceso de recocido produce una transición de una estructura amorfa a una estructura policristalina. También, en este proceso moléculas de agua son expulsadas en forma irreversible de los recubrimientos y libera contaminantes o impurezas de la

superficie de los mismos, los cuales podrían inducir cambios en las propiedades eléctricas [9].

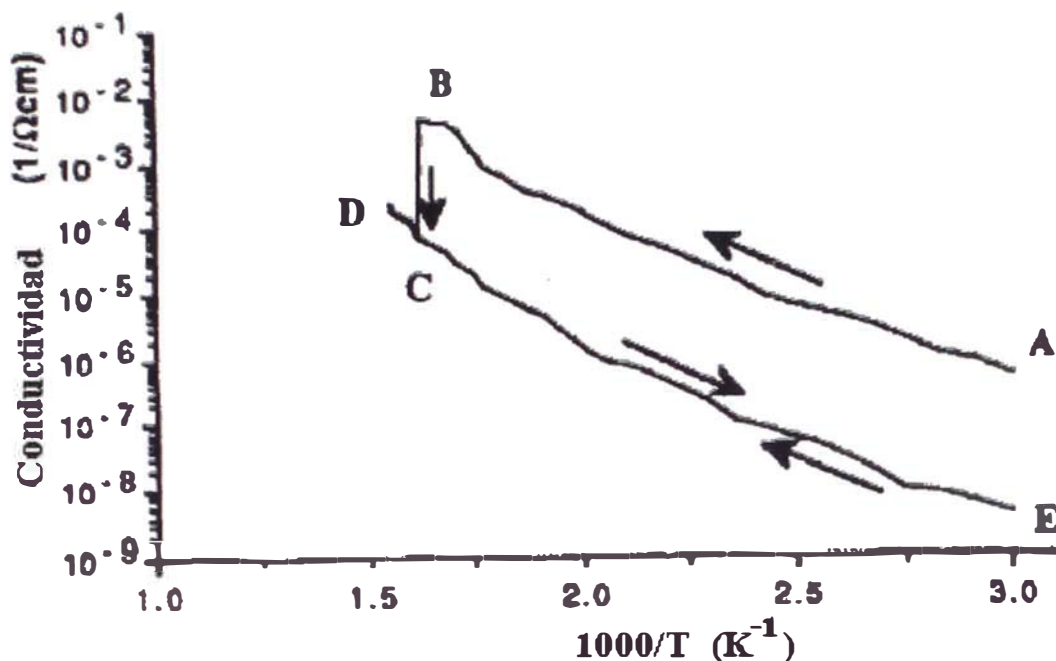


Figura 1. 2 La conductividad eléctrica como una función de la inversa de la temperatura para recubrimientos de WO_3 . Las flechas indican el incremento y decrecimiento de la temperatura. [13]

Típicamente el proceso de recocido es realizado en aire seco y a elevada temperatura por un periodo de tiempo que depende del material. Un ejemplo de la estabilización de las propiedades eléctricas del recubrimiento se muestra en la Figura 1. 2 donde se observa la variación de la conductividad eléctrica de un recubrimiento de WO_3 después de fabricada como una función de la inversa de la temperatura [13]. Alrededor de 315 °C una discontinuidad en la conductividad es observada indicando la transición de la fase amorfa a la policristalina (C – D). Después de varios procesos de recocido (calentamientos y enfriamientos), la conductividad eléctrica sigue la curva de E a D reversiblemente. Este proceso aparte de proporcionar estabilidad en la estructura cristalina también aumenta la actividad de la cinética química, resultando un rápido y sensitivo recubrimiento para detección de gases. También es posible mejorar las propiedades como selectividad, tiempo de respuesta y sensibilidad por dispersión de pequeñas partículas de Au o Pt sobre la superficie del OMS [14]. Estas pequeñas

partículas metálicas proveen una rápida reacción química las cuales requieren una pequeña energía de activación, como consecuencia los tiempos de respuesta y recuperación son más cortos y la sensibilidad es mejorada.

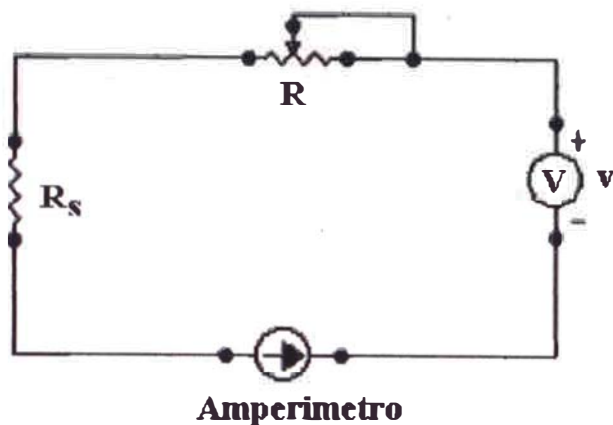


Figura 1.3 circuito equivalente para un sensor OMS en el caso DC

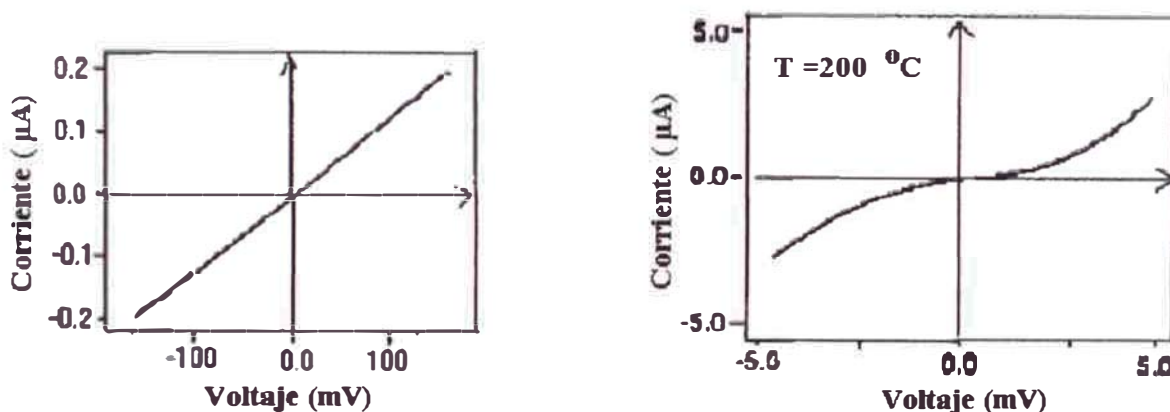


Figura 1.4 (a) curva I/V ideal (b) Curva I/V real de un sensor de SnO₂ [15]

En sensores convencionales, la resistencia o conductancia es medida en intervalos de tiempos cortos (aproximadamente de 5 min) para sensado de gases en el medio ambiente. Algunos gases interaccionan químicamente con el recubrimiento sensitivo produciendo un cambio en el número de portadores. Sí en la adsorción del gas este actúa como un agente reductor, entonces este inyectará electrones al OMS causando un incremento en la conductividad eléctrica del recubrimiento, por otro lado si el gas es un agente oxidante, este extrae electrones del OMS con la correspondiente disminución de la conductividad eléctrica del recubrimiento.

La resistencia de los recubrimientos generalmente son medidas indirectamente por un electrómetro, al circuito eléctrico se aplica un voltaje constante DC y la corriente resultante se mide, y usando la ley de Ohm se calcula la resistencia. Uno puede también aplicar una corriente constante a través del sensor y medir la caída de potencial entre los electrodos. Un circuito equivalente del caso DC es mostrado en la Figura 1. 3, donde la resistencia del recubrimiento, R_s , esta relacionado con la concentración del gas en estudio y R representa la resistencia de contacto. Si el elemento sensor es un resistor, uno podría conseguir una relación característica lineal corriente-voltaje como es mostrado en la Figura 1. 4.a. En realidad uno frecuentemente obtiene una conducta no lineal como se muestra en la Figura 1. 4.b. Esto puede ser propio al efecto del borde de grano en los recubrimientos del sensor y la unión metal-semiconductor formada entre el electrodo metálico y el recubrimiento de OMS.

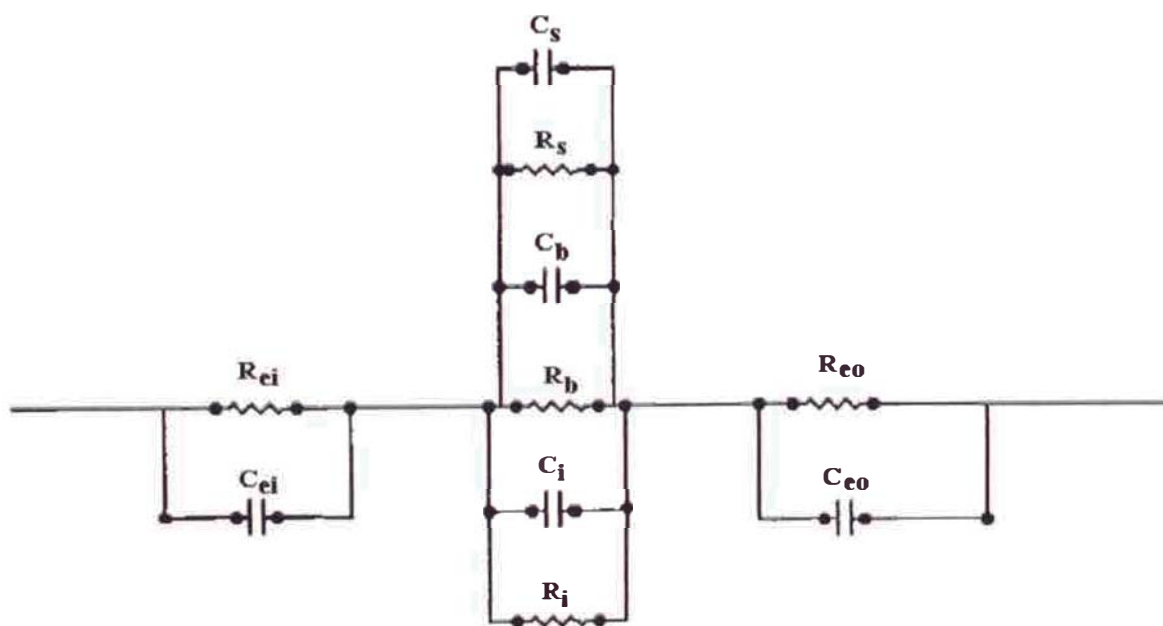


Figura 1. 5 Circuito equivalente para un sensor de OMS en el caso AC, R_{ei} , C_{ei} , R_{eo} , y C_{eo} son elementos del circuito de los electrodos de entrada y salida; C_s y R_s son elementos del circuito para la señal; C_i y R_i son elementos del circuito para la interfase sensado/sustrato; C_b y R_b elementos del circuito del sustrato [16].

Los sensores basados en OMS también pueden ser operados en el modo AC. En este caso se aplica un voltaje AC y se mide la impedancia de los recubrimientos. Este tipo de sensores tienen la ventaja de que uno puede elegir la frecuencia de operación y medir la

componente real e imaginaria de la impedancia. Por lo tanto, la impedancia del sensor tiene cuatro parámetros que son impedancia real e imaginaria, fase y frecuencia. Esto permite monitorear no solo los cambios en la concentración electrónica, sino también los cambios en la capa de acumulación o de agotamiento electrónico en la región de interfase gas-sólido y en los bordes de grano inter-cristalino. Los resultados característicos de corriente-voltaje son mucho más complejos. La Figura 1.5 muestra un circuito equivalente de un sensor operado en el modo AC. Uno claramente puede ver que el circuito equivalente es un arreglo complejo de capacitores y resistores, C_{ei} , K_i , C_{∞} , K_o son elementos del circuito asociados con la entrada y salida de los electrodos, C_s y R_s son los elementos asociados con el elemento sensor, C_i y R_i son los elementos del circuito para la interfase entre el elemento sensor y el sustrato, y C_b y R_b son los elementos del circuito para el sustrato. Basándose sobre investigaciones preliminares de la impedancia del recubrimiento de OMS, ocurre una significativa variación en la parte real e imaginaria de la impedancia como una función de la frecuencia de operación. Las barreras Schottky, efectos capacitivos en los electrodos y bordes de grano inter-cristalinos pueden ser responsables en parte de estas variaciones [17].

Pocos trabajos se ha hecho sobre la caracterización de la corriente-voltaje en el caso de DC o AC, uno podría esperar una conductancia lineal si el elemento sensor es un resistor puro, sin embargo medidas preliminares indican una conductancia no lineal [17]. En el caso de AC, la conductancia es más compleja porque uno debe tener en cuenta la conductancia de los capacitores cargados y descargados.

1.2 Adsorción sobre una superficie sólida

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. La interacción entre el gas y una superficie sólida es un fenómeno de vital importancia en los sensores de gas que debe ser estudiado para lograr un entendimiento cabal de estos sensores. La adsorción de los gases depende de la estructura de la superficie, composición y de las moléculas/átomos adsorbidos. La

sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. El proceso inverso de la adsorción es la desorción. A continuación se describen los diferentes tipos de adsorción:

1.2.1 Adsorción física

También llamada fisisorción, en este caso la estructura geométrica y la estructura electrónica de la molécula gaseosa y de la superficie no cambian. Las fuerzas de interacción en este caso son del tipo dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido. Esta interacción puede ser descrita por las fuerzas de Van-der-Waals entre el adsorbato y la superficie, son débiles pero de gran alcance. Estas fuerzas son de estabilización molecular; forman un enlace químico no covalente en el que participan dos tipos de fuerzas o interacciones, las fuerzas de dispersión (que son fuerzas de atracción) y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de 2 átomos contiguos. El potencial de Lennard-Jones describe este potencial de interacción [18]:

$$E_{pot} = E_{atrac} + E_{rep} \propto 4\epsilon \left[-\left(\frac{d}{r}\right)^6 + \left(\frac{d}{r}\right)^{12} \right] \quad (1.1)$$

donde d y ϵ , son parámetros empíricos y r es la distancia entre las partículas que interactúan.

1.2.2 Enlace tipo puente de hidrogeno

El enlace de hidrógeno se produce cuando un átomo X, muy electronegativo y pequeño (esencialmente Flúor, Oxígeno o Nitrógeno), está unido por enlace covalente a un átomo de hidrógeno. Se produce una atracción entre el átomo X y el hidrógeno que está unido a otro átomo, de la forma:



donde las líneas continuas representan enlaces covalentes y la línea discontinua representa el enlace de hidrógeno. Este enlace es sólo una asociación física, porque es una atracción dipolo-dipolo. La fuerza intermolecular del enlace puente hidrógeno está compuesta de un termino Van-der-Waals y otra parte covalente. La energía potencial de

este tipo de enlace puede ser descrita por una función similar a la de Lennard-Jones (ver Fig. 1.6), la diferencia con la fisisorción es el término repulsivo.

$$E_{pot} = E_{atrac} + E_{repul} \propto 4\epsilon \left[-\left(\frac{d}{r}\right)^6 + \left(\frac{d}{r}\right)^9 \right] \quad (1.2)$$

1.2.3 Adsorción química

También llamada quimisorción, esta es una interacción fuerte entre el adsorbato y los átomos superficiales del adsorbente, esta interacción es más fuerte que la adsorción física (> 5 eV para el H_2 [9]). Esta interacción se produce mediante la formación de un enlace químico covalente, o puente hidrógeno. La interacción es fuerte pero de corto alcance y depende principalmente de las características de reactividad química del adsorbato y adsorbente. Debido a que en la quimisorción ocurre un enlace químico entonces hay un intercambio de electrones entre el adsorbato y adsorbente, esto produce un cambio en la concentración de portadores libres, el cual puede ser medido vía cambios en la conductividad del material [9].

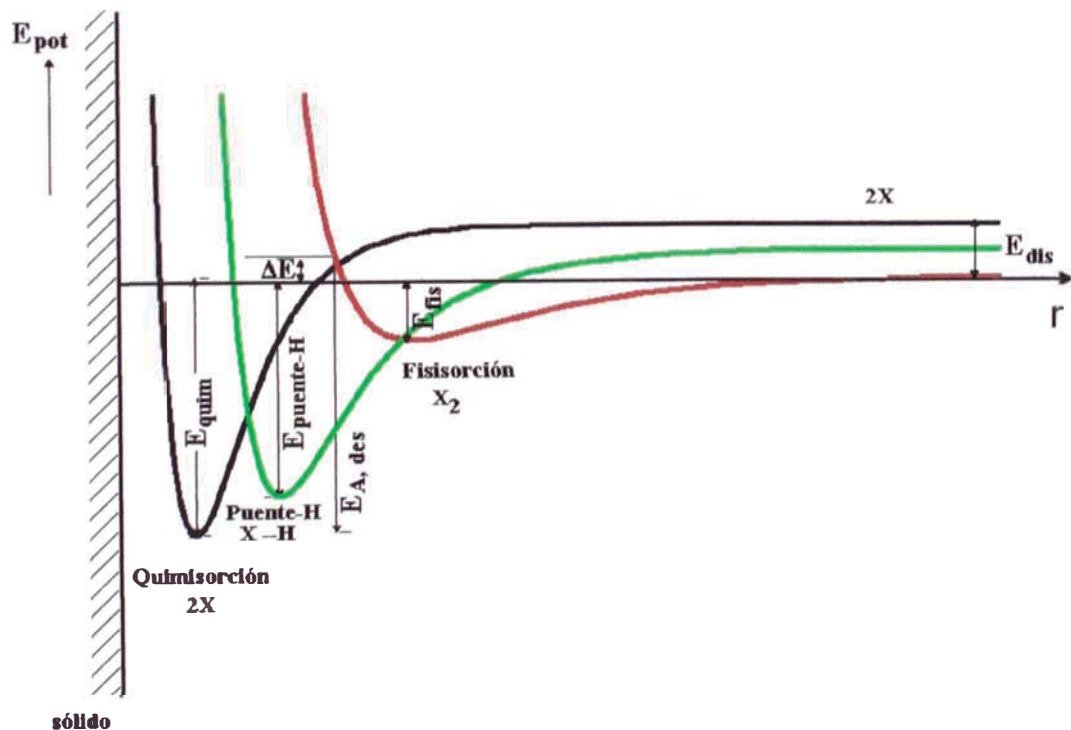


Figura 1. 6 Diagrama de potenciales para la fisisorción, enlace puente hidrogeno y quimisorción en la superficie [9].

La Figura 1.6 muestra las curvas de potencial para la adsorción física, enlace puente hidrógeno y adsorción química. Se observa que la quimisorción se produce después de la fisisorción, si se da al sistema la correspondiente energía de activación. Usualmente la quimisorción es activada a través de una energía térmica, mientras que la fisisorción es usualmente favorecida a bajas temperaturas.

1.2.4 Ionosorción

Ionosorción es un tipo especial de quimisorción, durante este proceso de adsorción los átomos o moléculas (por ejemplo el O_2) son ionizados a través de la captura de un electrón de la banda de conducción del sólido (O_2^-). Por lo tanto la ionosorción puede ser vista como una quimisorción deslocalizada. Como consecuencia de la transferencia de carga entre las moléculas y la superficie, la reactividad química de las moléculas adsorbidas es modificada.

1.3 Influencia de la adsorción de gases en la estructura electrónica de los óxidos semiconductores

El efecto electrónico de la adsorción de diferentes gases sobre la superficie de óxidos metálicos semiconductores puede ser descrito por el modelo de bandas rígidas. Este modelo fundamental de conducción es discutido en detalle en las referencias [14-19].

La estructura electrónica de un semiconductor y los cambios en su estructura de bandas por procesos de adsorción pueden ser descritos por la adsorción de oxígeno sobre su superficie. La superficie destruye la periodicidad de los átomos en la estructura cristalina del sólido; creándose lugares no saturados llamados centros no saturados de coordinación o trampas de adsorción [14]. Estas trampas no saturadas generan nuevos niveles de energía que pueden actuar como niveles donadores o niveles aceptores.

Como consecuencia de la adsorción, en la superficie se acumula una carga eléctrica generando una región denominada región de carga espacial. Este efecto es particularmente importante en el caso de adsorción de gases oxidantes o reductores.

Como ejemplo tomaremos la adsorción de oxígeno, el cual es ilustrada en la Figura 1.7, la adsorción de oxígeno causa una región angosta de agotamiento electrónico cerca de la superficie en un oxido semiconductor tipo-n, debido a que el oxígeno captura electrones de la banda de conducción. El ancho de esta región puede ser calculada usando el modelo de Schottky [19]. Sin embargo, la adsorción de oxígeno esta limitada por esta región de agotamiento electrónico. La quimisorción no puede continuar indefinidamente, porque cuando el nivel de Fermi del sólido es igual a la energía de los estados superficiales más altos ocupados cesa la transferencia de carga. Otro factor que limita la máxima cobertura de la superficie con oxígeno resulta de la llamada limitación de Weiz que predice que como máximo pueden adsorberse entre 10^{12} a 10^{13} moléculas/cm² [200].

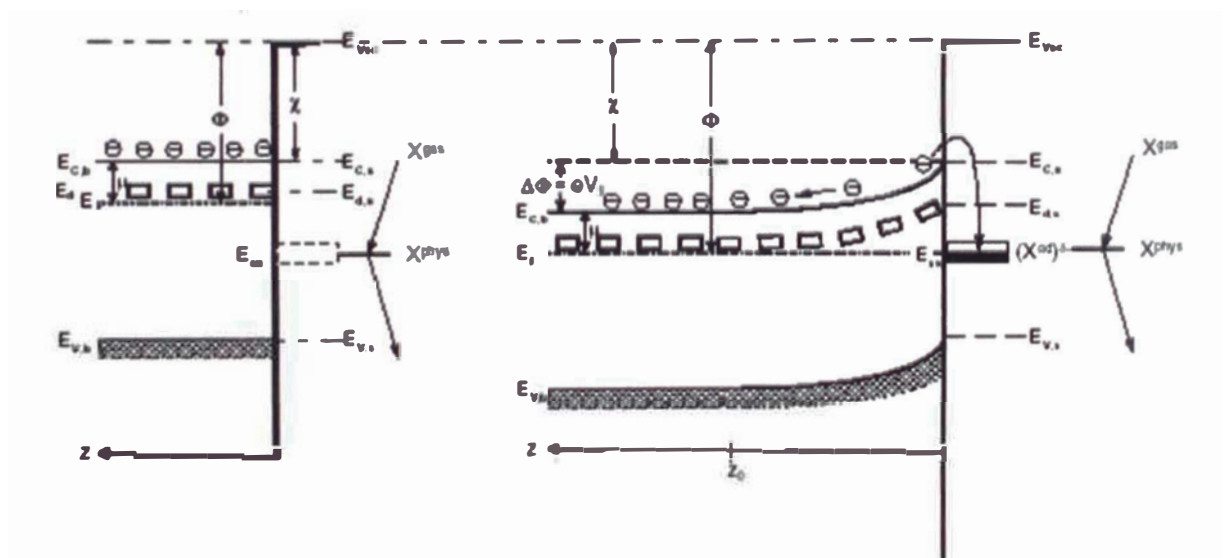


Figura 1. 7 Estructura electrónica de un semiconductor tipo-n antes y después de la adsorción del gas sobre la superficie [15]

La barrera Schottky (barrera de potencial inducida en la región de agotamiento electrónico) se calcula la ecuación de Poisson en una dimensión

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{eN_i}{\epsilon \epsilon_0} \quad (1.3)$$

donde

Φ : Función potencial eléctrica

e : carga del electrón

N_i : número de iones en la región de carga espacial

ε : permitividad del óxido semiconductor

ε_0 : permitividad del vacío

La barrera de potencial se puede expresar usando la siguiente relación:

$$V(x) = \Phi_b - \Phi_x \quad (1.4)$$

donde, Φ_b es el potencial en el sólido y Φ_x es el potencial en el borde de la región de agotamiento electrónico.

Integrando dos veces la ecuación de Poisson y usando la Ec. (1.4), se obtiene la barrera de potencial:

$$V(x) = \frac{eN_i(x-x_0)^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.5)$$

De esta última expresión encontramos que la barrera de potencial en la superficie (V_s) se determina por la diferencia de potencial entre el sólido y la superficie es decir cuando $x = 0$, por lo tanto:

$$V_s = \frac{eN_i x_0^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.6)$$

donde x_0 es el espesor de la región de carga espacial y N_i el número de electrones superficiales por unidad de área, N_s , puede ser determinada por la densidad de electrones o número de cargas en la región entre $x = 0$ y $x = x_0$ y puede ser expresada por:

$$N_s = N_i x_0 \quad (1.7)$$

Así reemplazando la última ecuación en la ecuación (1.6) tenemos:

$$V_s = \frac{eN_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 N_i} \quad (1.8)$$

La barrera de potencial de Schottky, V_s , es la diferencia entre el potencial en la superficie y el potencial en el interior del óxido semiconductor, el cual limita el flujo de carga libre entre los bordes de grano de dos partículas de óxido semiconductor. Los electrones tienen que remontar la barrera de potencial Schottky para ir de una partícula

a la otra. N_s es entonces el número de cargas libres por unidad de área en la superficie, la cual es creada debido a la adsorción. La densidad de carga en la banda de conducción (en el caso de un semiconductor tipo-n) depende de la distribución de Fermi-Dirac o en primera aproximación de la distribución de Boltzmann, la cual toma en consideración la barrera de potencial en la superficie. Para un semiconductor tipo-n y en el caso de donadores completamente ionizados, se tiene que la densidad de portadores sobre la superficie es:

$$n_s = N_c e^{-\frac{eV_s + E_c - E_f}{k_B T}} = N_d e^{-\frac{eV_s}{k_B T}} \quad (1.9)$$

donde

- n_s : Densidad de portadores sobre la superficie
- N_c : Densidad de portadores en la banda de conducción
- N_d : Densidad de donadores ionizados
- E_f : Energía de Fermi
- T : Temperatura
- k_B : Constante de Boltzmann

Una expresión similar puede ser obtenida si reemplazamos la Ec. 1.8 en 1.9, se obtiene:

$$n_s = N_d e^{-\frac{e^2 N_s^2}{2 \epsilon \epsilon_0 k_B T N_d}} \quad (1.10)$$

Entonces la conductancia de recubrimientos gruesos de OMS es térmicamente activada y tiene una estrecha relación con la barrera de energía la cual esta dada por:

$$G = G_o e^{-\frac{eV_s}{k_B T}} \quad (1.11)$$

donde G_o es una constante que contiene los parámetros geométricos.

1.4 Capas sensibilizadas por cluster metálicos

Los recubrimientos de oxido semiconductor usados como material sensible en un sensor de gas pueden mejorar su sensibilidad o selectividad por la adición de cluster metálicos, los cuales son agregados para cambiar la concentración de electrones al interior del sólido, como en el caso clásico de dopantes en la tecnología del Si. Típicamente

pequeñas cantidades de metales, tales como Au, Ag, Pt y Pd son agregados para mejorar las propiedades de sensado [9]. Estos aditivos pueden afectar significativamente la conducta de sensado. Ello puede dar como resultado tiempos cortos de respuesta y recuperación, aumento en la sensibilidad o selectividad y una mejor reproducibilidad. Para explicar la influencia de los dopantes sobre el óxido semiconductor, comúnmente se usa dos modelos. Ambos modelos asumen pequeños cristales que son localizados en la superficie de los granos del óxido semiconductor. La distribución de estas pequeñas partículas dopantes sobre la superficie se asume que es homogénea.

El primer modelo es el denominado de deslizamiento catalítico. En este caso las facilidades catalíticas de activación de cierta partícula gaseosa promueven reacciones químicas espontáneas que se llevan a cabo en la superficie. Debido al deslizamiento de estas moléculas gaseosas, las reacciones químicas pueden ser aceleradas, reduciendo los tiempos de respuestas y aumentando la sensibilidad. Si un catalizador dado facilita la activación sólo para algunos gases, una mayor selectividad puede obtenerse. El ejemplo más conocido es el deslizamiento del hidrógeno u oxígeno sobre catalizadores metálicos (Pt o Pd) depositados en la superficie de los óxidos semiconductores [17]. En el caso del deslizamiento de oxígeno o hidrógeno debido a la presencia de Pt, una explicación puede ser que la energía de enlace de átomos de Pt con los átomos de hidrógeno no es muy diferente de la energía de enlace de un átomo de hidrógeno a otro átomo de hidrógeno. Por lo tanto se necesita poca energía para disociar una molécula de hidrógeno. Similares argumentos son utilizados para la disociación de O_2 sobre Pt. Por consiguiente, el catalizador normalmente reduce la energía necesitada para la disociación. El deslizamiento subsiguiente hacia el óxido es posible después de romper los enlaces bastante débiles entre el Hidrógeno-Platino u Oxígeno-Platino. Por lo tanto, la presencia del catalizador cambia los procesos de disociación con un proceso de energía reducida.

El segundo modelo se denomina control del nivel de Fermi. En este caso el contacto entre el óxido semiconductor y el catalizador domina la señal de respuesta del sensor. Inicialmente en el equilibrio, el nivel de Fermi del catalizador y el semiconductor están a la misma altura, luego las especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del

catalizador atrapan electrones del catalizador modificando su nivel de Fermi, por otro lado en el contacto oxido semiconductor-metal, el nivel de Fermi del catalizador también se modifica porque los electrones del semiconductor rellenan la deficiencia de electrones en el catalizador [211]. El resultado es una capa de agotamiento dentro del semiconductor, el cual produce la flexión de las bandas de energía. Bajo la influencia de una atmósfera gaseosa, las partículas catalíticas tienden a oxidarse. La elección del catalizador depende de la composición del gas a evaluar y de la posición del nivel de Fermi. De esta forma el catalizador escogido puede cambiar fuertemente la selectividad del óxido. La Figura 1. 8 ilustra los posibles efectos del catalizador.

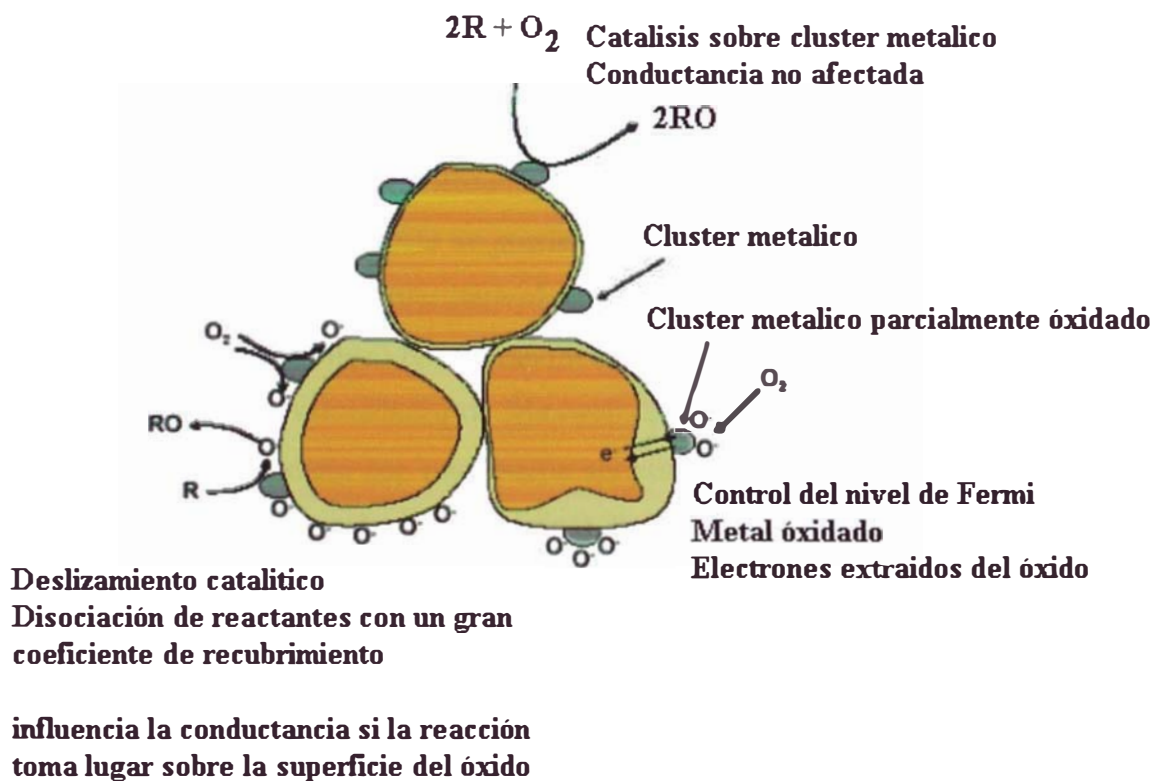


Figura 1. 8 Efecto del dopante: arriba, Catálisis debido a cluster metálicos sobre la superficie. La reacción del gas toma lugar enteramente sobre el cluster. En el lado izquierdo de la grafica se observa el deslizamiento catalítico en el cluster metálico promueve la disociación de ciertos gases del medio ambiente. En el lado derecho de la grafica se aprecia el control del nivel de Fermi: donde los cluster metálicos son parcialmente oxidados en la atmósfera gaseosa, cambiando la estequiometria y en consecuencia el nivel de Fermi [211].

1.5 Teoría cinética y propiedades de transporte

1.5.1 Fenómenos de transporte

Hasta ahora nos ocupamos de sistemas en equilibrio. En esta sección trataremos sistemas que no están completamente en equilibrio, en los cuales la densidad, la temperatura, o la cantidad de movimiento media de las moléculas varían de un lugar a otro. Cuando esto ocurre hay una tendencia hacia lograr la uniformidad del sistema debido al movimiento de las moléculas y a las colisiones de las mismas, esto se conoce como fenómeno de transporte. Si la densidad no es uniforme, habrá difusión, esto es un transporte neto de moléculas en la dirección del gradiente de la concentración. Si la temperatura no es uniforme, habrá conducción térmica, es decir un transporte de la energía de las moléculas en la dirección del gradiente de temperatura. Si la velocidad macroscópica no es uniforme, el medio presentará viscosidad, debida al transporte de cantidad de movimiento de las moléculas en dirección del gradiente de velocidad.

En estos fenómenos de transporte se puede definir ciertos coeficientes de transporte, y veremos como se pueden calcular para el caso de la difusión de un gas. Un sistema no uniforme no está en equilibrio termodinámico y por consiguiente no puede obedecer la ley de distribución de velocidades de Maxwell. Sin embargo, si el desequilibrio no es grande, se puede considerar con muy buena aproximación que un pequeño volumen del mismo (pequeña en la escala macroscópica) está en equilibrio (considerado como un subsistema). Esto se debe a dos motivos. Primero, estos pequeños volúmenes de un gas contienen un número muy grande de moléculas y por lo tanto le podemos aplicar las consideraciones estadísticas y definir sus variables termodinámicas. Segundo, que el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio dentro de este pequeño volumen es pequeño en comparación con el tiempo necesario para que los procesos de transporte logren establecer el equilibrio entre este volumen con el resto del sistema (esto es cierto siempre y cuando los gradientes de concentración, temperatura, etc. no sean demasiado grandes). En consecuencia, vamos a suponer que existe equilibrio termodinámico local y por lo tanto la distribución de velocidades dentro de cualquier elemento de volumen

(macroscópico) del medio es Maxwelliana, aunque la densidad, la temperatura y la velocidad macroscópica varíen de un punto a otro.

1.5.2 El camino libre medio y la sección eficaz de colisiones

Imaginemos que todas las moléculas de un gas están en reposo salvo una, que se mueve con velocidad v en cierta dirección. En un intervalo de tiempo t , esta molécula recorrerá una distancia $x = vt$, y chocará con otra si sus dos centros se encuentran a una distancia menor o igual que su diámetro a . Por consiguiente chocará con todas las moléculas que se encuentren dentro de un cilindro de longitud x y sección πa^2 . Si hay n_m moléculas por unidad de volumen la molécula sufrirá $n_c = n_m \pi a^2 x$ colisiones. Por lo tanto el camino libre medio (λ) es:

$$\lambda = \frac{x}{n_c} = \frac{1}{n_m \pi a^2} \quad (1.12)$$

La cantidad $\sigma_{ef} = \pi a^2$ se denomina sección eficaz de colisión, y con nuestra hipótesis de que las moléculas se comportan como esferas rígidas, es igual a cuatro veces la sección transversal geométrica de las mismas. En términos de σ_{ef} la Ec. (1.12) se puede escribir:

$$\lambda = \frac{1}{n_m \sigma_{ef}} \quad (1.13)$$

En un gas real las moléculas no se pueden considerar fijas, sino que se mueven en todas direcciones. Si se tiene en cuenta este hecho, un cálculo exacto da un resultado que difiere de la Ec. (1.13) en un factor numérico:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n_m \sigma_{ef}} \quad (1.14)$$

A temperatura ambiente y 1 Atm de presión, una mol de un gas ocupa aproximadamente 20 litros, de modo que $n_m \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. El diámetro de una molécula es de $a = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, luego $\sigma_{ef} \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Por consiguiente $\lambda \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$, que equivale a unos 200 diámetros moleculares. La presión de un gas es proporcional a n_m , por lo tanto si variamos la presión por cierto factor, el camino libre medio varía en proporción inversa a dicho factor. La hipótesis de esfera rígida es adecuada como

primera aproximación, pero el cálculo exacto de la sección eficaz de colisión de una molécula de un gas (aún suponiendo la validez de la mecánica clásica, como estamos haciendo aquí) es un problema importante y complicado. Cuando se trabaja con expresiones más realistas de la energía potencial de interacción entre moléculas aparecen dos efectos que no tienen contrapartida en el modelo de esfera rígida. En primer lugar hay un efecto debido a las fuerzas atractivas, que es importante a bajas temperaturas, cuando kT es comparable con la profundidad del pozo de potencial. Estas fuerzas hacen que las trayectorias de las dos moléculas se correlacionen y esto acrecienta la sección eficaz de colisión respecto de la que se tendría si no existieran las fuerzas atractivas. El segundo efecto se debe a que las fuerzas repulsivas son de tal naturaleza que las moléculas al chocar se comportan como pelotas elásticas que se pueden comprimir, y no como esferas rígidas. Si las moléculas chocan de frente, se comprimen más que cuando el choque tiende a ser rasante. El resultado total de estos efectos es que la sección eficaz de colisión entre dos moléculas depende de su velocidad relativa, y por lo tanto de la temperatura del gas.

1.5.3 Difusión

La difusión es un proceso que tiende a uniformizar la densidad de moléculas, debido al transporte neto de moléculas desde una región donde la concentración es mayor hacia otra de concentración menor. Este proceso ocurre en los sólidos, los líquidos y los gases. Es independiente de cualquier movimiento macroscópico del medio (como vientos o corrientes convectivas) u otra clase de perturbaciones ocasionadas por diferencias de densidad, presión o temperatura, aunque en la práctica otros efectos debidos a esas perturbaciones pueden enmascarar los efectos de la difusión. Daremos ahora una descripción macroscópica del fenómeno, en términos de ecuaciones que incluyen variables como *concentraciones* (número de moléculas por unidad de volumen) y *flujos*, pero sin referirnos específicamente a moléculas individuales. Consideraremos una sola dimensión espacial, de modo que $n_m = n_m(x, t)$. El flujo de partículas $J_{pat} = J_{pat}(x, t)$ se define como el número de partículas que, en promedio, atraviesan en el sentido x positivo un área unitaria normal al eje x , en la unidad de

tiempo. Si la concentración y el flujo se miden en moles por unidad de volumen, y por unidad de área y de tiempo, respectivamente, basta dividir todas nuestras ecuaciones por el número de Avogadro. Es un hecho experimental que en cualquier instante t el flujo en cualquier posición x es proporcional al gradiente de concentración que se tiene en ese momento y en ese lugar, esto es:

$$J_{pat}(x, t) = -D \frac{\partial n_m(x, t)}{\partial x} \quad (1.15)$$

donde D es el coeficiente de difusión, o difusividad. La Ec. (1.15) se conoce como la primera ley de Fick. Si estamos en presencia de difusión estacionaria (cuando la concentración y el flujo no dependen del tiempo) la Ec. (1.15) es suficiente para resolver el problema. En un caso más general, la difusión depende del tiempo, entonces la variación de la concentración en un elemento situado entre x y $x + dx$ dependerá del balance neto del flujo $J_{pat}(x, t)$ que entra al elemento en x y el flujo saliente en $x + dx$ que es: $-J_{pat}(x + dx, t) = -J_{pat}(x, t) - dx[\partial J_{pat}(x, t)/\partial x]$. Por lo tanto:

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = -\frac{\partial J_{pat}}{\partial x} \quad (1.16)$$

La Ec. (1.16) expresa simplemente la conservación del número de moléculas. Si eliminamos J_{pat} entre las Ecs. (1.15) y (1.16) obtenemos la *ecuación de difusión*:

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_m}{\partial x} \right) \quad (1.17)$$

Si suponemos que el coeficiente de difusión no depende de la concentración, la Ec.(1.17) se reduce a la ecuación lineal de difusión

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_m}{\partial x^2} \quad (1.18)$$

Observando la Ec. (1.18) vemos que si N es la escala típica de la concentración, L es la escala espacial sobre la cual varía N , y T es la escala de tiempo en la cual la concentración se modifica apreciablemente, entonces se tiene:

$$\frac{N}{T} \approx D \frac{N}{L^2} \Rightarrow T \approx \frac{L^2}{D} \quad (1.19)$$

La Ec. (1.19) implica en primer lugar que los tiempos típicos de los procesos de difusión no dependen de N , lo que es una característica de la difusión lineal; en segundo lugar, la escala de tiempo de la difusión crece en proporción al cuadrado de la escala espacial. Esta ley parabólica tiene efectos sorprendentes. Los coeficientes de difusión de moléculas pequeñas en líquidos como el agua son típicamente del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Si nuestra solución ocupa un tubo de 1 cm de largo e inicialmente la concentración es diferente en los extremos, la difusión la iguala en todas partes en un tiempo del orden de 10^3 s, unos 17 minutos. Pero el tiempo necesario para alcanzar la misma uniformidad si el tubo mide 1 m de longitud es 10^4 veces mayor, cerca de 10^7 s, que equivalen a unos 4 meses, y para un tubo de 10 m hacen falta 4 decenios.

1.5.4 Cálculo de los coeficientes de transporte de un gas

Vamos a calcular ahora el coeficiente de transporte (coeficiente de difusión) para el caso de los gases, en términos del camino libre medio, bajo la hipótesis del equilibrio termodinámico local.

Cálculo del coeficiente de difusión

Para simplificar, supongamos que la concentración depende solamente de la coordenada x . Consideremos la geometría de la Fig. 1.9, cuyo origen está en un punto cualquiera (x, y, z) . Calculemos el número de moléculas que pasan por unidad de tiempo a través de dS después de haber sufrido su última colisión en dV_{vol} . Y r es el radio vector medido de la posición del dV_{vol} desde el punto (x, y, z) .

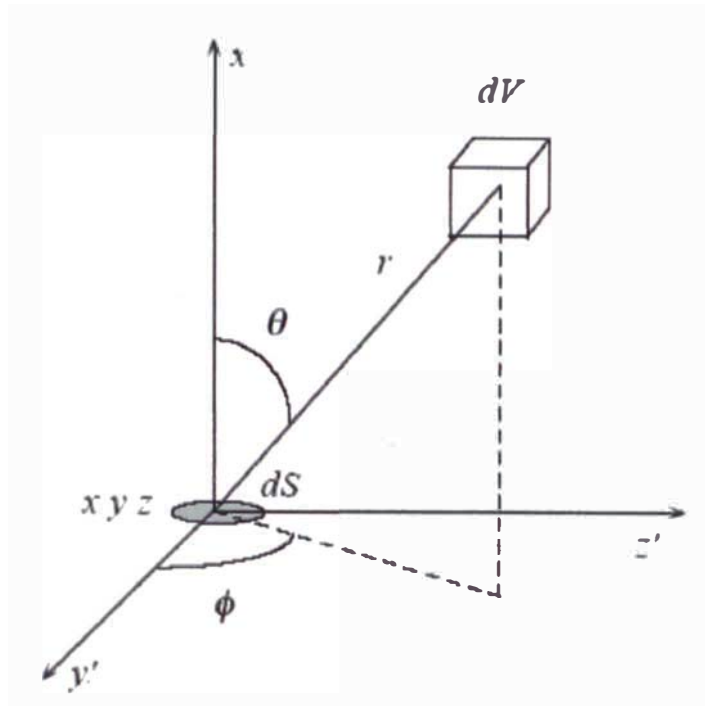


Figura 1.9 Sistema de coordenadas para calcular el coeficiente de difusión

La cantidad de moléculas en dV_{vol} es $n_m(x+x')$ dV_{vol} , y en promedio cada una de ellas sufre v/λ colisiones por unidad de tiempo, luego el número de moléculas que sufren colisiones dentro de dV_{vol} en la unidad de tiempo es:

$$n_m (x+x') \frac{v}{\lambda} dV_{vol} \quad (1.20)$$

Cada una de ellas luego de chocar se mueve en alguna dirección. Si todas las direcciones son igualmente probables, la fracción que sale hacia dS es igual al cociente entre el ángulo sólido subtendido por dS desde dV_{vol} y el ángulo sólido total que es 4π , esto es:

$$\frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} \quad (1.21)$$

Debido que una parte del total de moléculas que sale en dirección a dS vuelve a chocar nuevamente antes de llegar, entonces solamente atravesarán dS aquellas moléculas cuya trayectoria libre es mayor o igual a r . La probabilidad para que la trayectoria libre se encuentre entre r y $r+dr$ es igual a $\exp(-r/\lambda) dr/\lambda$, entonces la probabilidad de que la trayectoria libre sea mayor o igual a r está dado por:

$$\frac{1}{\lambda} \int_r^{\infty} e^{-\frac{r}{\lambda}} dr = e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad (1.22)$$

Recordamos también que el diferencial del volumen dV_{vol} es:

$$dV_{vol} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad (1.23)$$

Además, podemos escribir

$$n_m(x+x') = n_m(x) + r \cos\theta \frac{\partial n_m}{\partial x} + \dots \quad (1.24)$$

Usando las ecuaciones (1.19)-(1.23), y escribiendo $\cos\theta = \mu$, obtenemos que el número de moléculas que atraviesan dS en la unidad de tiempo luego de haber chocado por última vez en dV_{vol} es:

$$-dS \frac{\bar{v}}{4\pi\lambda} \left(n_m(x) + r\mu \frac{\partial n_m}{\partial x} + \dots \right) \mu d\mu d\phi e^{-\frac{r}{\lambda}} dr \quad (1.25)$$

En esta fórmula las moléculas que cruzan dS viniendo desde $x' > 0$ corresponden a $\mu > 0$ y las que cruzan dS viniendo desde $x' < 0$ corresponden a $\mu < 0$. Por lo tanto, debido al signo $-$, al sumar sobre todos los valores de μ calcularemos el flujo neto desde $x' < 0$ hacia $x' > 0$. Al integrar la Ec. (1.25) sobre todo el espacio tomamos en cuenta todas las moléculas que atraviesan dS , sin saber dónde ocurrió su última colisión. Se tiene que las contribuciones son importantes para r menores o comparables a λ , debido al factor $\exp(-r/\lambda)$ el número de moléculas cuyo último choque ocurrió muy lejos de dS es despreciable. Finalmente tendremos que el flujo por unidad de área será:

$$\begin{aligned} J_{pat} dS &= -dS \frac{\bar{v} n_m(x)}{4\pi\lambda} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} e^{-\frac{r}{\lambda}} dr \int_{-1}^1 \mu d\mu \\ &\quad - dS \frac{\bar{v}}{4\pi\lambda} \frac{\partial n_m}{\partial x} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} r e^{-\frac{r}{\lambda}} dr \int_{-1}^1 \mu^2 d\mu + \dots \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$J_{pat} dS = -dS \frac{\bar{v}}{6\pi\lambda} \frac{\partial n_m}{\partial x} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} r e^{-\frac{r}{\lambda}} dr \int_{-1}^1 \mu^2 d\mu$$

puesto que:

$$\int_{-1}^1 \mu d\mu = 0 \quad (1.27)$$

Además,

$$\int_{-l}^l \mu^2 d\mu = \frac{2}{3}, \quad \int_0^{\infty} r e^{-\frac{r}{\lambda}} dr = \lambda^2 \quad (1.28)$$

De modo que finalmente tenemos que el flujo es:

$$J_{pat} = -\frac{\bar{v}\lambda}{3} \frac{\partial n_m}{\partial x} \quad (1.29)$$

Comparando con la ley de Fick (Ec. (1.15)) tenemos que el coeficiente de difusión es:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v}\lambda \quad (1.30)$$

CAPITULO II

2. MODELO TEORICO

2.1 EVIDENCIA EXPERIMENTAL

En este trabajo se desarrolla un modelo teórico de la conductancia eléctrica, basándose en la evidencia experimental (morfología y conductancia) obtenida en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

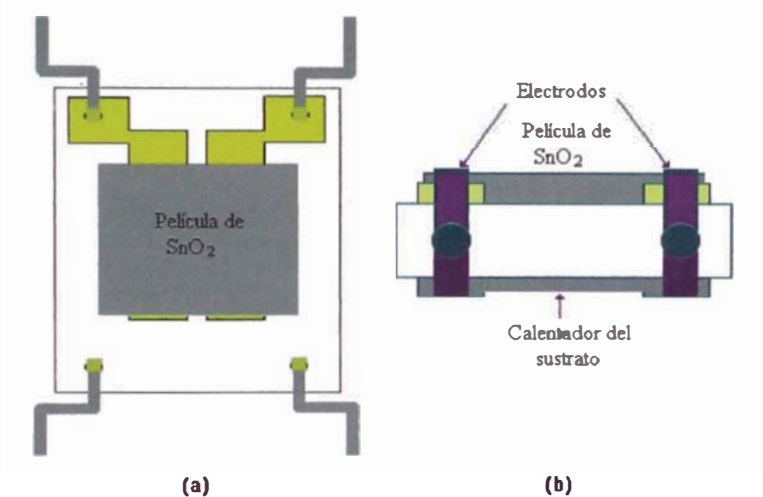


Figura 2. 1 a) Substrato utilizado en sensores de gas de estado sólido, la parte superior muestra los electrodos de Au y la película sensitiva b) Muestra la sección transversal del mismo sensor.

El material sensor se fabrica sobre sustratos de alumina (Al_2O_3) que tienen la configuración mostrada en la Figura 2.1. Dos electrodos de Au en la parte frontal y un resistor de platino en la parte posterior mediante el cual se controla la temperatura del sustrato.

Estudios de la micro-estructura de los recubrimientos usados como material sensor muestran que estos están constituidos de aglomerados de partículas con una estructura porosa como se muestra en la micrografía de microscopía electrónica de barrido de la Figura 2.2, razón por la cual haremos uso de la teoría de difusión de moléculas gaseosas

sobre una estructura porosa teniendo en consideración las propiedades físicas y geométricas de las películas usadas como elemento sensor de gas.

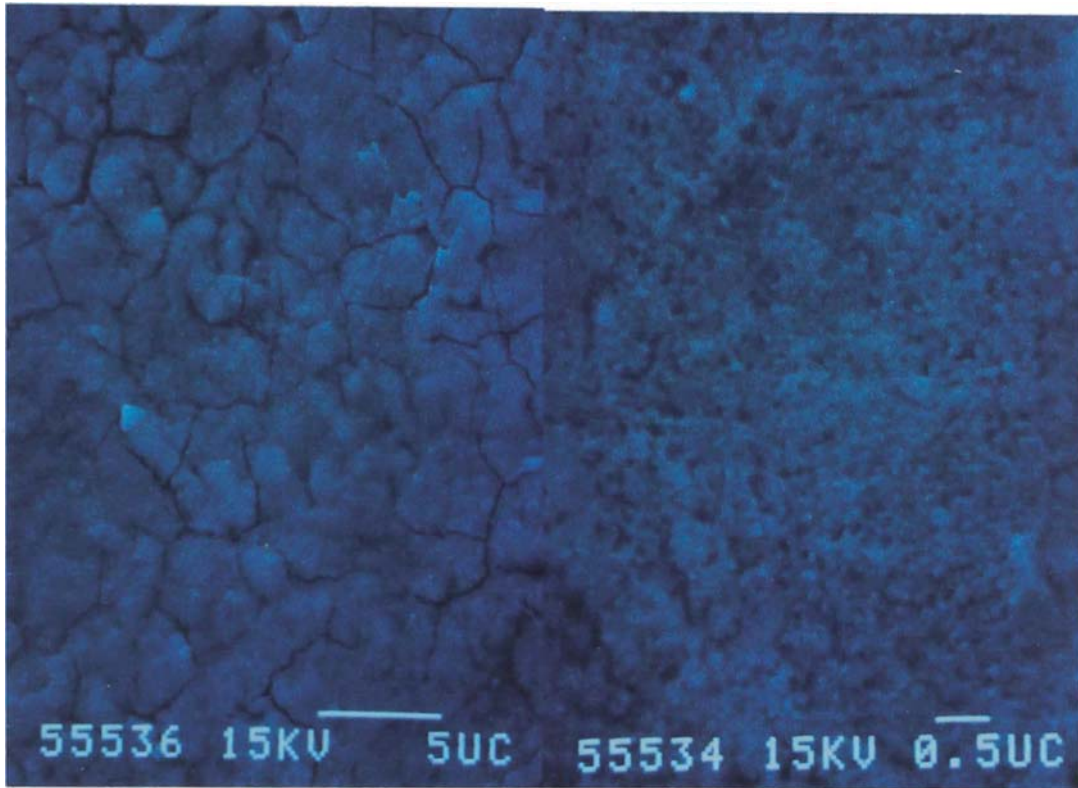


Figura 2. 2 Micrografías de microscopia electrónica de barrido de recubrimientos de SnO₂-Sb con diferentes magnificaciones.

El modelo tiene en consideración bajo niveles de concentración (menor a 50 ppm) del gas a detectar dado que para este rango de concentración se ha encontrado una relación lineal entre la conductividad y la concentración del gas a detectar [9], por encima de 50 ppm existe una dependencia del coeficiente de difusión con la concentración. También el modelo contempla la modificación del área de depósito para determinar su influencia sobre la conductancia eléctrica del sensor, así como la búsqueda de la separación óptima entre los electrodos coplanares del elemento sensor. De esta forma el uso de un modelo teórico podría mejorar el diseño de los sensores que permita fabricar óptimas configuraciones.

2.2 Modelo de la conductancia eléctrica en sensores de gas semiconductor

2.2.1 Consideraciones teóricas

Es bien conocido que la reacción de un óxido semiconductor no estequiométrico en atmósfera de oxígeno produce vacancias en el sólido [7], la concentración de oxígeno adsorbido químicamente en las formas de O_2^- y O^- controlan la concentración de los electrones libres en el sólido [9]:

$$[e] \propto [O_2^-] + [O^-] \quad (2.1)$$

En un sensor de gas semiconductor, el equilibrio alcanzado por el oxígeno adsorbido es alterado por la presencia de un nuevo gas, el cambio en la concentración de donadores Δn_d está relacionada con la concentración C del nuevo gas por una ley de potencias.

$$\Delta n_d = A_o C^\alpha \quad (2.2)$$

Donde α tiene un valor aproximadamente igual a 1 para gases en concentraciones bajas y A_o es una constante de proporcionalidad que depende del gas a detectar.

Asimismo, los óxidos metálicos semiconductores con una banda prohibida ancha (~ 3 eV) son usados actualmente como material sensible en un sensor de gas. Donde la concentración de electrones, n , de una película gruesa puede ser modelada [9] como el de un semiconductor tipo-n:

$$n = n_d e^{-\frac{(E_c - E_d) + \Delta G}{kT}} \quad (2.3)$$

donde ΔG es la energía de Gibbs necesaria para crear la vacancia en el material y $(E_c - E_d)$ es la energía necesaria, requerida para que un electrón del nivel donador alcance la banda de conducción y n_d es la concentración total de donadores.

La conductividad eléctrica (σ) en un semiconductor esta relacionada con la concentración de electrones (n), huecos (p), movilidades de electrones (μ_e) y movilidad de huecos (μ_h) mediante la siguiente relación:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.4)$$

Además la conductividad eléctrica del oxido semiconductor tipo-n esta relacionada simplemente con la concentración de electrones y la movilidad electrónica, mediante la siguiente relación:

$$\sigma = en\mu_e \quad (2.5)$$

Donde los cambios en la concentración electrónica Δn dados por la ecuación (2.2) tienen una estrecha relación con la detección de gases.

2.2.2 Desarrollo del modelo teórico

El modelo presentado aquí describe un típico oxido semiconductor sensor de gas. La teoría debe ser entendida preliminarmente para ser aplicada a la clase de recubrimientos gruesos porosos. Pero el modelo es capaz de ser extendido incluso a sensores basados en recubrimientos delgados bajo las restricciones pertinentes.

Dos configuraciones geométricas serán analizadas:

- Electrodo paralelos gruesos
- Electrodo coplanares delgados semi-infinitos

2.2.2.1 Electrodo paralelos gruesos

La configuración simple de un sensor de gas semiconductor de electrodo paralelos gruesos consiste de un recubrimiento homogéneo entre dos electrodo metálicos (tipo “sándwich”) como se ilustra en la Figura 2.3

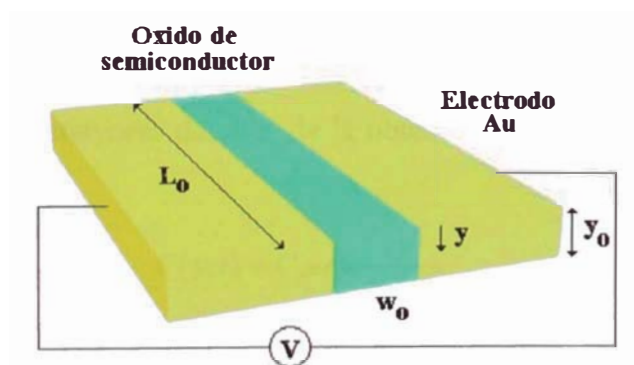


Figura 2. 3 Dispositivo sensor en la configuración de electrodos paralelos gruesos, el cual esta conformado por electrodos de Au y un oxido de semiconductor como capa sensitiva.

La longitud de los electrodos es L_o , la separación entre los electrodos es w_o y el espesor del recubrimiento es y_o . Además se tiene que la relación entre la longitud y ancho de la separación entre los electrodos es:

$$\frac{L_o}{w_o} \gg 1 \quad (2.6)$$

Si la superficie de un sensor de gas semiconductor es expuesta a un gas, entonces la migración del gas dentro de la capa sensitiva del oxido semiconductor puede ser descrito utilizando la 2^{da} ley de difusión Fick:

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.7)$$

donde C es la concentración del gas que se difunde y D es el coeficiente de difusión. En algunos casos como la difusión en polímeros y la difusión de gases en sólidos a altas concentraciones el coeficiente de difusión depende de la concentración, pero en el caso de bajas concentraciones puede ser tomado como una constante. El coeficiente de difusión también está relacionado con la porosidad de la película y satisface la ley de Arrhenius.

$$D = D_o e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.8)$$

donde E_a es la energía de activación, típicamente 0.5 – 5 eV, T es la temperatura y k_B es la constante de Boltzmann. Asumiendo que la concentración del gas es constante y tiene un valor C_o en cualquier punto por encima de la superficie del oxido semiconductor el cual se mantiene constante a través del proceso de difusión, se obtiene la expresión para la concentración (para mayores detalles de la obtención de este resultado ver el anexo I) dada por:

$$C(y, t) = C_o \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{Dt}} \quad (2.9)$$

La interacción del gas con la superficie del recubrimiento genera una corriente de electrones en los poros mediante la reacción química descrita previamente (Ec. (2.1)). Para el propósito del modelo, se postula que en el equilibrio la densidad de electrones

esta relacionada con la concentración del gas y esta dada por la Ec. (2.2). Experimentalmente se ha observado que cuando se trabaja en el rango de bajas concentraciones el valor de $\alpha = 1$, pero en general el valor de $\alpha \neq 1$. Asumiendo que $\alpha = 1$, entonces la relación, entre la densidad de electrones y la concentración del gas es dada por:

$$\Delta n_d \propto C \quad \Rightarrow \quad n = A_o C \quad (2.10)$$

También la densidad total de corriente J esta constituida por las contribuciones de la densidad de corriente electrónica (J_e) y la densidad de corriente de huecos (J_h), por tanto puede ser remplazada por J_e o J_p para semiconductores tipo-n o tipo-p, respectivamente.

$$J = J_e + J_h \quad (2.11)$$

En el caso de un oxido de semiconductor tipo-n tenemos que $J_h = 0$ y solo hay la contribución electrónica por lo que la densidad de corriente total es igual a

$$J = J_e \quad (2.12)$$

Utilizando la ley de ohm microscópica a un semiconductor tipo-n la densidad de corriente eléctrica J_e puede relacionarse con la densidad de electrones n dada de la siguiente manera:

$$J_e = \sigma E \quad (2.13)$$

Reemplazando la Ec. (2.5) en (2.13) se obtiene:

$$J = en\mu_e E \quad (2.14)$$

Donde μ_e es la movilidad electrónica y E es el campo eléctrico aplicado, y para nuestra configuración de electrodos paralelos gruesos, el campo eléctrico y el potencial están relacionados por: $E = V/w_o$. Nótese que no hay un término de difusión en la Ec. (2.14) porque las moléculas gaseosas son no iónicas y no contribuyen a la corriente eléctrica.

La corriente eléctrica como una función del tiempo entre los electrodos se obtiene al integrar la densidad de corriente eléctrica entre los electrodos y esta dada por:

$$i(t) = \int_{Area} J ds = \int_0^{Y_0} J L_0 dy = \int_0^{Y_0} en\mu_e \frac{V}{w_0} L_0 dy \quad (2.15)$$

Asumiendo la relación lineal entre la densidad de electrones y la concentración del gas a detectar dada por la Ec. (2.10) y la concentración teórica $C(y, t)$ dada por la Ec. (2.9), reemplazando ambas en la Ec. (2.15) se obtiene la siguiente expresión para la corriente eléctrica:

$$i(t) = \int_0^{y_0} e\mu_e A_0 C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \frac{V}{w_0} L_0 dy \quad (2.16)$$

Desarrollando la integral dada en la Ec. (2.16) tenemos:

$$i(t) = e\mu_e A_0 C_0 \frac{VL_0}{w_0} \left[y_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{y_0}{2\sqrt{Dt}}\right) + 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left(1 - e^{-\frac{y_0^2}{4Dt}}\right) \right] \quad (2.17)$$

La conductancia eléctrica $G(t)$ del elemento sensor es $\frac{i(t)}{V}$ y esta relacionada a la conductividad $\sigma(t)$ mediante la siguiente relación:

$$\sigma(t) \propto \frac{G(t)w_0}{L} \quad (2.18)$$

La relación L/w_0 están en el rango de:

$$10 \leq \frac{L}{w_0} \leq 1000 \quad (2.19)$$

Con la intención de simplificar nuestra expresión de la conductancia, podemos introducir una constante denominada constante de tiempo de difusión (τ)

$$\tau = \frac{y_0^2}{4D} \quad (2.20)$$

Finalmente, se obtiene la siguiente expresión para la conductancia en función del tiempo

$$G(t) = e\mu_e A_0 C_0 \frac{L}{w_0} y_0 \left[\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{t}}\right) + \sqrt{\frac{t}{\tau\pi}} \left(1 - e^{-\frac{\tau}{t}}\right) \right] \quad (2.21)$$

Por tanto, la conductancia final tiene la forma siguiente:

$$G(t) = G_0 + G_1 R(t) \quad (2.22)$$

Donde G_0 es la conductancia antes que ingrese el gas a detectar, G_1 representa el cambio máximo de conductancia en presencia del gas a detectar y $R(t)$ es la respuesta eléctrica del sensor. La figura 2.4 muestra el comportamiento de la conductancia antes y después de ser expuesto a un gas a evaluar.

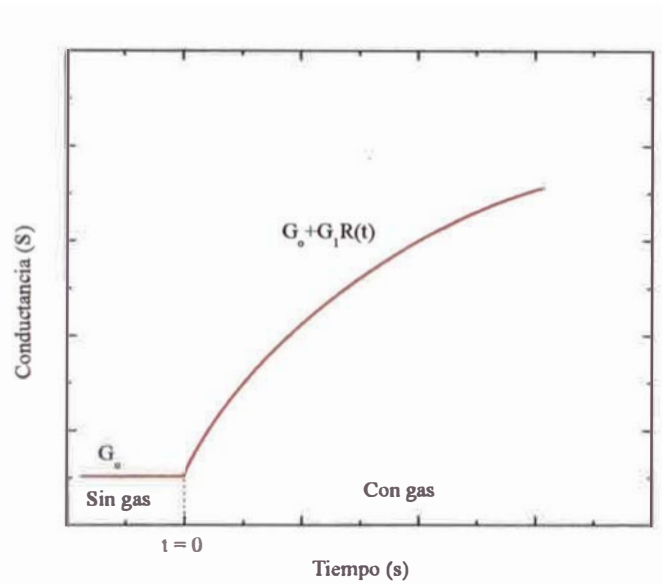


Figura 2. 4 Conductancia en función del tiempo de una película sensitiva antes y después de ser expuesta a un gas a evaluar.

Donde

$$G_1 = e\mu_e A_0 C_0 \frac{L}{w_0} y_0 \quad (2.23)$$

Y el término respuesta eléctrica para el elemento sensor solamente depende de la constante de tiempo de difusión y es dado por

$$R(t) = \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{t}}\right) + \sqrt{\frac{t}{\tau\pi}} \left(1 - e^{-\frac{\tau}{t}}\right) \quad (2.24)$$

Este modelo predice el siguiente comportamiento:

- El cambio de la conductancia máxima G_1 es proporcional a la concentración del gas a detectar, como es frecuentemente observado para sensores de óxido de estaño, pero la relación se espera no funcione en el rango de altas

concentraciones, donde el coeficiente de difusión depende de la concentración o de la movilidad electrónica modificada.

- El cambio de la conductancia G_1 es proporcional a la movilidad electrónica similar que en los semiconductores tipo-n.
- El cambio de la conductancia G_1 es independiente del coeficiente de difusión y es solamente determinado por la reacción química, conectividad entre granos y consideraciones geométricas.
- La respuesta eléctrica $R(t)$ de un elemento sensor solamente depende de la constante de tiempo de difusión, mediante el cual depende de la porosidad de la película. Así una reducción en el aspecto geométrico del sensor no mejora la respuesta eléctrica para materiales homogéneos.

2.2.2.2 Electrodo coplanares delgados semi-infinitos

Una configuración bastante utilizada para sensores de gas de estado sólido consiste de un par de electrodos sobre el cual se deposita el material sensor como se muestra en la Figura 2.5

Esta geometría es usada en los sensores fabricados en los Laboratorios de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias.

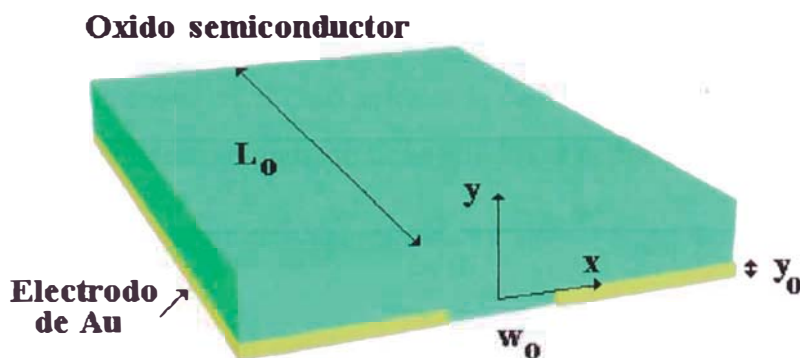


Figura 2. 5 Geometría de sensor utilizado en el laboratorio de películas delgadas.

En esta geometría el problema es mas complicado para determinar el campo eléctrico, el cual será obtenido a través de dos transformaciones en el espacio complejo (para mayores detalles de la transformación ver el anexo II) [23].

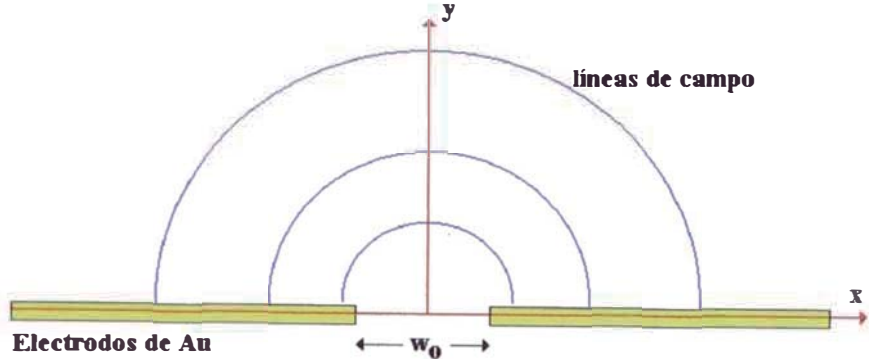


Figura 2. 6 Representación esquemática de las líneas de campo eléctrico en el sustrato sensor.

Las líneas equipotenciales y líneas de campo son hiperbólicas y elípticas, respectivamente. El campo eléctrico obtenido es:

$$E(0, y) = \frac{V}{\pi} \left(y^2 + \frac{w_o^2}{4} \right)^{-1/2} \quad (2.25)$$

donde w_o es la separación entre los electrodos. Siguiendo el mismo razonamiento que en el caso anterior, también es posible determinar la conductancia para esta geometría.

Nuevamente partimos de la ecuación 2.15 y se reemplaza la densidad de corriente en función del campo eléctrico dado por la Ec. (2.25). Además, considerando al igual que en el caso anterior que existe una relación lineal entre la densidad de electrones y la concentración del gas como en el caso anterior la cual esta dada por la Ec (2.10), válido en el rango de bajas concentraciones, se tiene que la corriente esta dada por:

$$i(t) = e\mu_e A_i C_0 L \frac{V}{\pi} \left(\int_a^b \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \left(y^2 + \frac{w_o^2}{4} \right)^{-1/2} dy \right) \quad (2.26)$$

donde la conductancia también puede ser obtenida de $G(t) = \frac{i(t)}{V}$ y como en el caso anterior la conductancia total en función del tiempo $G(t)$ es posible expresarla a través de la respuesta eléctrica de la siguiente forma:

$$G = G_o + G_{11} R^1(t) \quad (2.27)$$

donde se tiene que:

$$G_{11} = \epsilon \mu_e A_i C_0 \frac{L}{\pi} = G_1 \left(\frac{w_o}{y_o \pi} \right) \quad (2.28)$$

Y la respuesta eléctrica esta dada por la siguiente relación:

$$R^1(t) = \int_a^b \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) \left(y^2 + \frac{w_o^2}{4} \right)^{1/2} dy \quad (2.29)$$

Considerando que los limites de integración en la respuesta eléctrica, el parámetro a puede tomar dos valores 0 o y_o para los casos de electrodos ultra delgados y para electrodos de un espesor y_o , el parámetro de integración superior b es infinito dado que son recubrimientos gruesos y ello representa una buena aproximación. Realizando los cambios de variable de y por y/w_o y definiendo una nueva constante de tiempo como:

$$\tau^* = \frac{w_o^2}{4D} \quad (2.30)$$

Nosotros obtenemos una expresión final para el término de respuesta eléctrica que esta dado por:

$$R^1(t) = \int_{a/w_o}^{\infty} \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{w_o} \sqrt{\frac{\tau^*}{t}} \right) \left[\left(\frac{y}{w_o} \right)^2 + \frac{1}{4} \right]^{1/2} d \left(\frac{y}{w_o} \right) \quad (2.31)$$

Las respuesta eléctricas para electrodos paralelos gruesos y electrodos coplanares semi-infinitos serán evaluadas usando el programa mathematica en el siguiente capitulo.

Capítulo III

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las evaluaciones de las ecuaciones (2.24) y (2.31) fueron realizadas usando el programa mathematica.

3.1 Electrodoos paralelos grueso

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran la respuesta eléctrica $R(t)$ obtenida por el modelo teórico para un sensor semiconductor tipo-n versus el tiempo, para diferentes valores de constantes de tiempo (τ) en el rango de 0 a 550 s. Las curvas fueron obtenidas en un rango de tiempo entre 0 y 300 s.

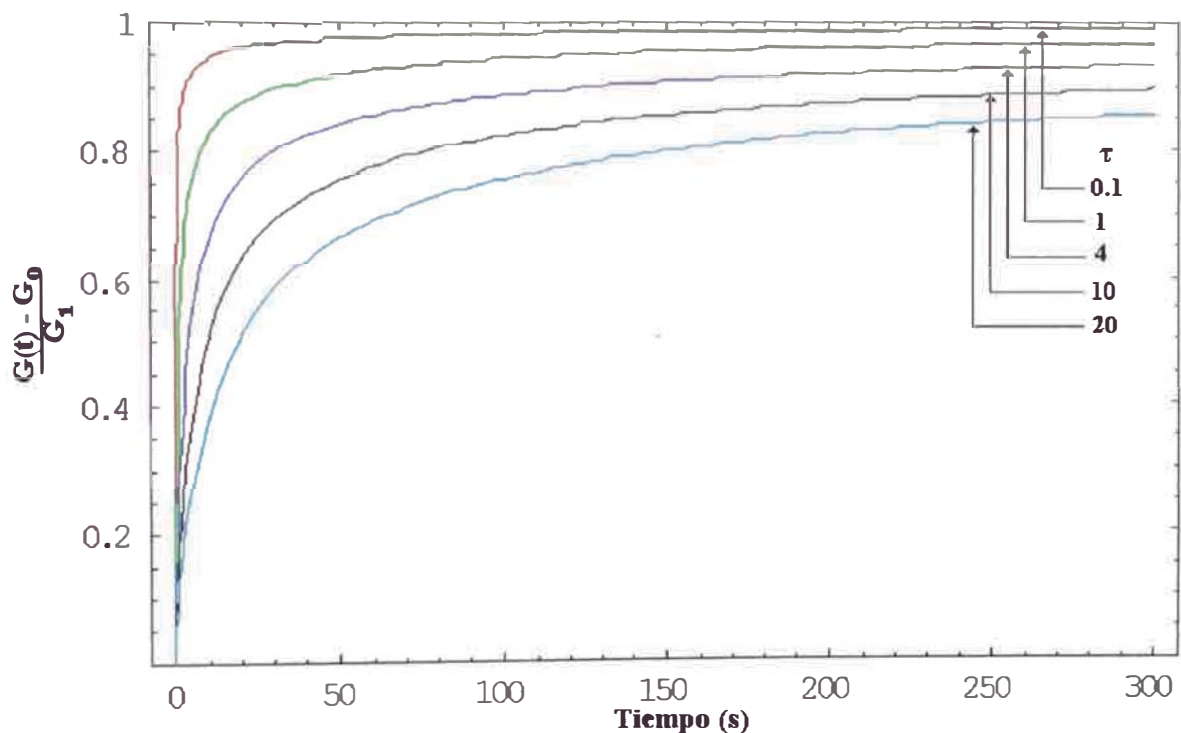


Figura 3. 1 La Respuesta eléctrica teórica $R(t) = \frac{G(t) - G_0}{G_1}$ versus el tiempo, para diferentes valores de constante de tiempo en el rango de 0,1 a 20.

En la Figura 3.1 se observa que la función respuesta eléctrica alcanza un máximo valor que tiende a 1 conforme la constante de tiempo decrece hasta valores cercanos a cero y rápidamente alcanzan la saturación. Esto además trae como consecuencia que los tiempos de respuesta sean muy cortos.

De otro lado, el aumento sistemático en la constante de tiempo (τ) induce una reducción en la respuesta eléctrica teórica y se encuentra que esta no alcanza la saturación, así como un aumento del tiempo de respuesta tal como se observa en la Figura 3.2.

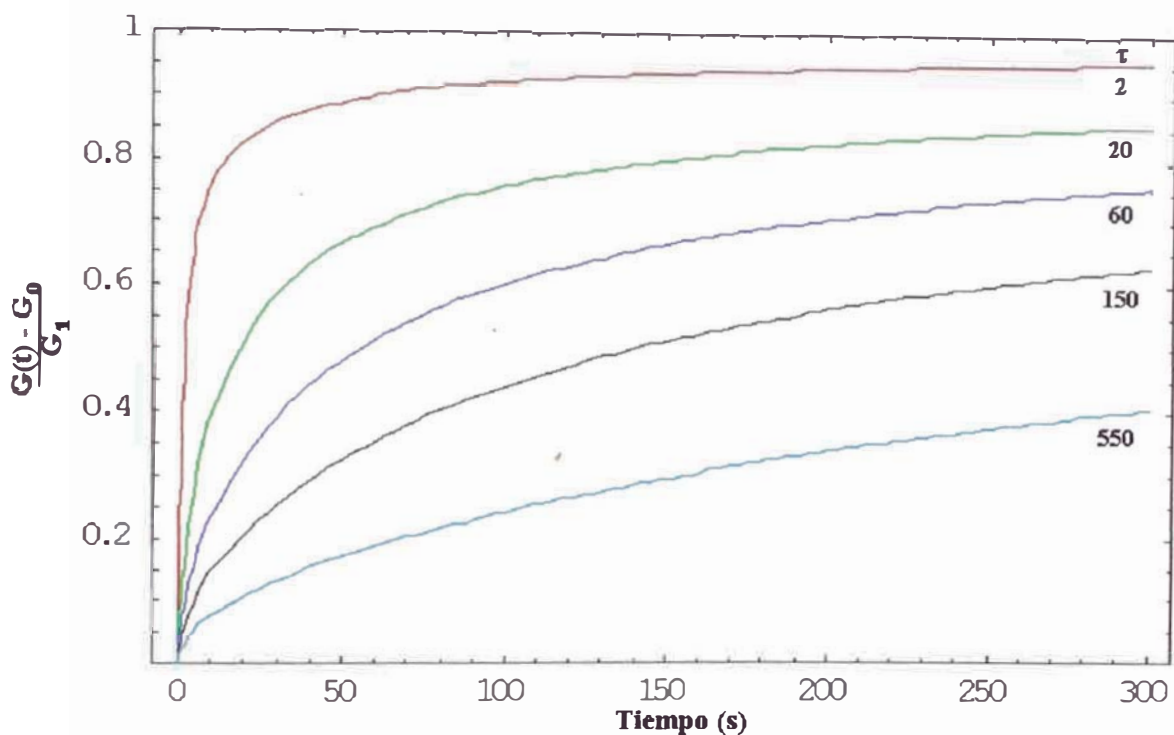


Figura 3. 2 La Respuesta eléctrica teórica $R(t) = \frac{G(t) - G_0}{G_1}$ versus el tiempo, para diferentes valores de constante de tiempo en el rango de 2 a 550 son mostrados.

Conforme se aumenta las constantes de tiempo en el rango de 2 s a 550 s, también se observa que hay un aumento sistemático de los tiempos de respuesta a la detección de gases que se encuentran en el rango de 4 s a 9 s lo cual esta en concordancia con los hechos prácticos de la teoría de difusión. Una característica importante es que la

respuesta eléctrica para esta configuración es independiente de la separación de los electrodos.

3.2 Electrodo coplanares delgados semiinfinitos

La Figura 3.3 muestra la respuesta eléctrica obtenida por el modelo teórico de un sensor semiconductor tipo-n versus el tiempo, para diferentes valores de constantes de tiempo (τ) en el rango de 1 a 50s. Para un rango de tiempo entre 0 y 300 s.

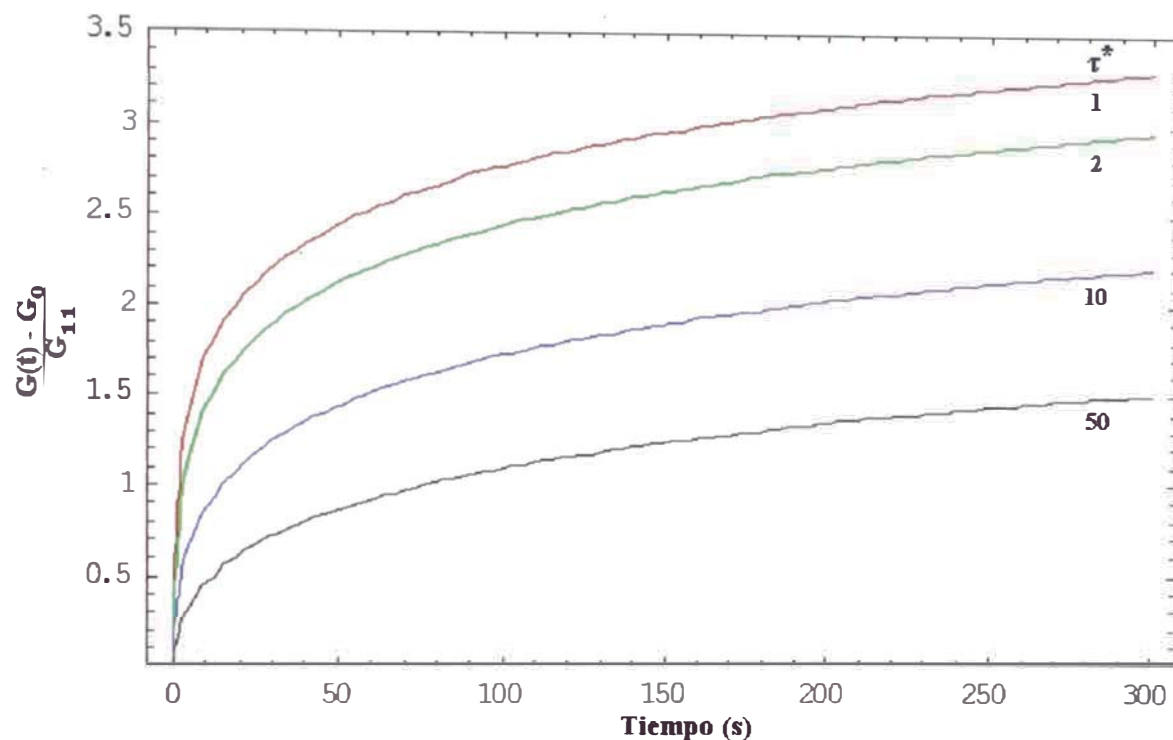


Figura 3. 3 La Respuesta eléctrica teórica $R(t) = \frac{G(t) - G_0}{G_1}$ versus el tiempo, para diferentes valores de constante de tiempo en el rango de 1 s a 50 s son mostrados.

En la Figura 3.3 se observa que la función respuesta eléctrica es muy sensitiva a los cambios que experimenta la constante de tiempo (τ^*). Cuando la constante de tiempo aumenta, la función respuesta eléctrica rápidamente decrece. Donde los tiempos de respuesta son, entonces, también sensibles a las constantes de tiempo.

Comparando entre las dos configuraciones planteadas en este trabajo, la que posee mejor sensibilidad es la de electrodos coplanares delgados semi-infinitos, en esta

configuración la sensibilidad es hasta tres veces la sensibilidad encontrada para electrodos paralelos.

De otro lado la respuesta teórica para la configuración de electrodos planos semi-infinitos bajo diferentes espesores de electrodos y con un tiempo característico τ^* de 2 s es mostrado en la Fig. 3.4.

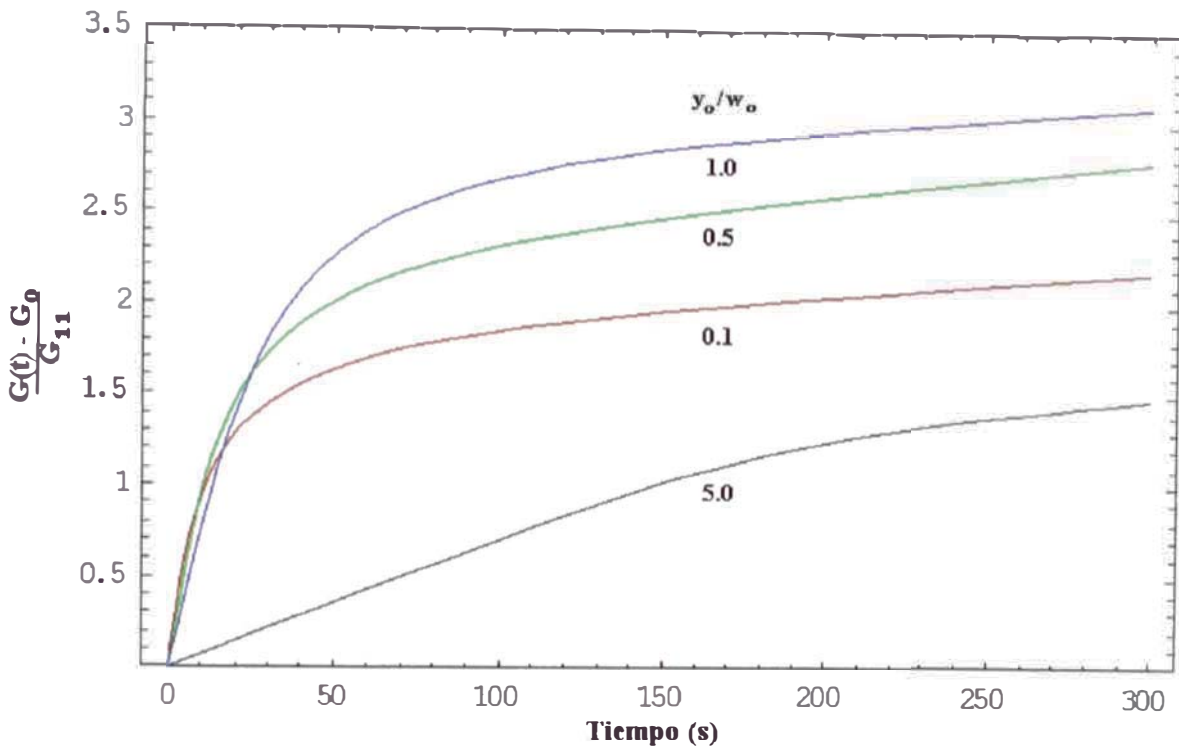


Figura 3.4 La Respuesta eléctrica teórica $R(t) = \frac{G(t) - G_o}{G_1}$ versus el tiempo, de diferentes electrodos coplanares con diferentes espesores de electrodos expresados como función de w_o .

Cuando el espesor de los electrodos es delgado ($y_o \ll w_o$) la respuesta eléctrica es la misma que la determinada en la Fig. 3.3. De otro lado cuando el espesor de los electrodos incrementa, la respuesta eléctrica aumenta hasta un máximo valor cuando la relación $y_o/w_o = 1$, luego de esto la respuesta eléctrica disminuye a pesar de seguir aumentando y_o . En consecuencia, la sensibilidad es máxima para electrodos coplanares de espesor $y_o = w_o$ pero con un tiempo de respuesta mayor que el de los observados en espesores menores que w_o como se muestra en la Fig. 3.4.

Análisis de los resultados teóricos con datos experimentales [12]

La respuesta eléctrica hallada experimentalmente en un sensor de SnO₂ expuesta a diferentes concentraciones de vapor de etanol con una temperatura de operación de 350 °C se muestra en la Fig. 3.5. Claramente, la conducta de la respuesta eléctrica del sensor es similar a la encontrada bajo el modelo planteado, usando una constante de tiempo de aproximadamente de 1s, 20 s, 550 s para concentraciones de vapor de etanol de 30, 20 y 10 ppm respectivamente.

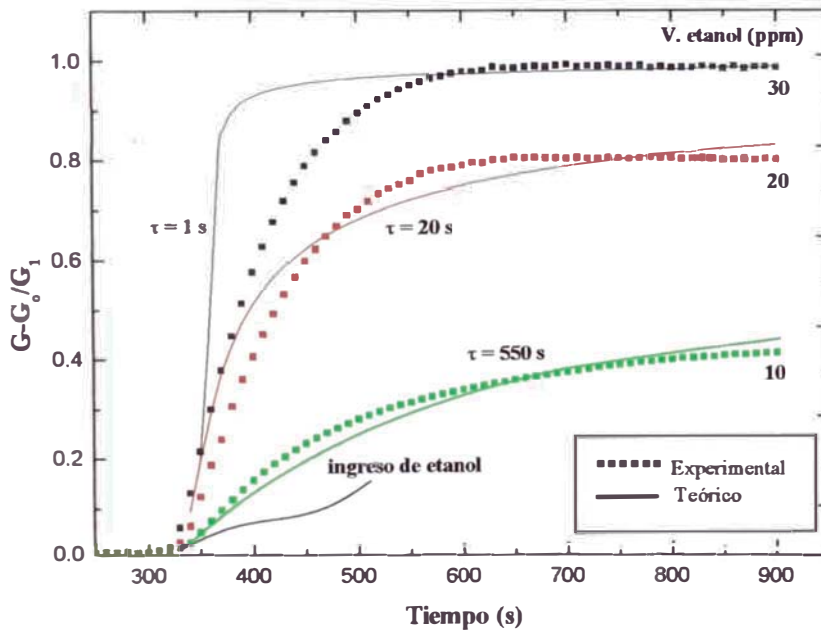


Figura 3.5 Respuesta eléctrica teórica $R(t) = \frac{G(t) - G_0}{G}$ versus el tiempo, para un sensor de SnO₂ bajo diferentes concentraciones de vapor de etanol y a 350 °C de temperatura de operación.

Se puede observar que la evolución de la respuesta eléctrica teórica en los primeros segundos difiere a la mostrada experimentalmente por los sensores de SnO₂, esta diferencia del comportamiento es razonable dado que en los primeros segundos la cinética de la reacción química entre el sólido – vapor controlan el cambio de respuesta

eléctrica y este no fue contemplado en el modelo planteado. Sin embargo, los valores de respuesta eléctrica máxima son muy similares.

Aquí encontramos una aparente contradicción entre el modelo teórico y los resultados experimentales, puesto que el modelo teórico predice que la respuesta eléctrica depende de la constante de tiempo ($\tau = y_0^2/4D$) y se asumió que el coeficiente de difusión es independiente de la concentración, por tanto se esperaba una curva independientemente de la concentración, la Fig. 3.5 muestra curvas diferentes para cada concentración. Por tanto, debe existir una relación entre el coeficiente de difusión y la concentración.

Ahora analicemos parámetros característicos como conductancia base (G_0) y conductancia máxima (G_1) presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros característicos de conductancia de un sensor de SnO₂

Concentración ppm	10	20	30
Conductancia G_0 ($M\Omega$) ⁻¹	31.2	31.8	32.6
Conductancia G_1 ($M\Omega$) ⁻¹	7.5	11.2	15.6

Los cambios de conductancia G_1 varía para las diferentes concentraciones de vapor de etanol, indicando que el sensor de SnO₂ puede discriminar bien entre una concentración y otra.

La figura 3.6 grafica la conductancia G_1 como función de la concentración de etanol y muestra que G_1 es directamente proporcional a la concentración del vapor de etanol, para concentraciones menores que 50 ppm

La inserción de la figura 3.6 grafica la constante de tiempo característico (τ) calculada para las tres respuestas eléctricas estudiadas (figura 3.5) con respecto a la concentración de etanol, aquí se puede deducir una relación de proporcionalidad entre ambos parámetros, así $\tau \propto 1/C$.

Por definición de la constante de tiempo de difusión se tiene que

$$\frac{Y_0^2}{4D} \propto \frac{1}{C}$$

Entonces, podemos concluir que debe existir una relación de proporcionalidad entre el coeficiente de difusión (D) y la concentración del gas a detectar.

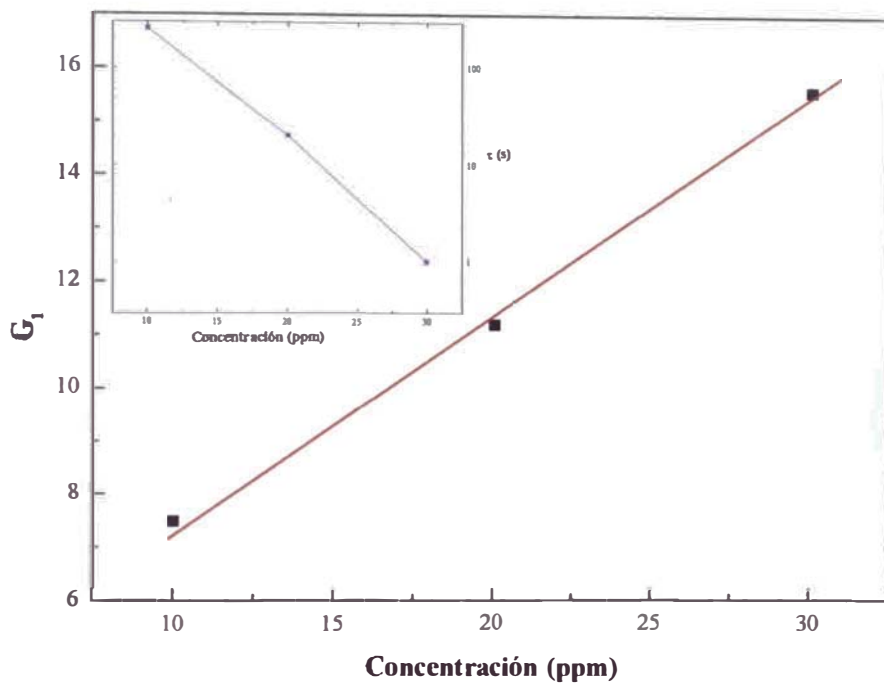


Figura 3.6 Conductancia G_1 como función de la concentración y constante de tiempo como función de la concentración para una película de SnO_2 bajo vapor de etanol.

3.3 CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo teórico para la conductividad en sensores de gas basado en recubrimientos gruesos de un óxido semiconductor utilizando la teoría de difusión de gases. Las ecuaciones derivadas predicen la respuesta eléctrica que relaciona la conductancia del sensor con las propiedades físicas y geométricas del elemento sensor. El modelo ofrece una respuesta eléctrica $R(t)$ para un par de electrodos y un recubrimiento en la configuración tipo “sándwich” como:

$$R(t) = \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau}{t}}\right) + \sqrt{\frac{t}{\tau\pi}}(1 - e^{-\tau/t})$$

y una respuesta eléctrica para electrodos coplanares delgados semi-infinitos como:

$$R^1(t) = \int_{a/w_0}^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{w_0} \sqrt{\frac{\tau^*}{t}}\right) \left[\left(\frac{y}{w_0}\right)^2 + \frac{1}{4} \right]^{-\frac{1}{2}} d\left(\frac{y}{w_0}\right)$$

Donde τ es la denominada constante de tiempo de difusión. Asimismo, a través de este modelo predecimos que la óptima respuesta eléctrica en sensores de gas semiconductor ocurre cuando los electrodos están debajo de la superficie (electrodos coplanares delgados semi-infinitos) y la máxima respuesta eléctrica se encuentra cuando la relación $y_0/w_0 = 1$, es decir, cuando el espesor del recubrimiento es igual a la distancia de separación de los electrodos. Los resultados teóricos se han comparado con los resultados experimentales de un sensor de SnO_2 expuesta a diferentes concentraciones de vapor de etanol, encontrándose una dependencia proporcional del coeficiente de difusión con la concentración del gas.

APÉNDICE

ANEXO I: CALCULO DE LA CONCENTRACION EN FUNCION DE LA DISTANCIA Y TIEMPO

Si la superficie de un sensor de gas semiconductor es expuesta a un gas, entonces la migración del gas dentro del sólido puede ser descrita utilizando la 2da ley de difusión de Fick:

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

Donde C es la concentración de la sustancia que se difunde y D es denominado el coeficiente de difusión. En algunos casos como la difusión en polímeros D depende de la concentración D(C), pero en este caso D puede ser tomado como una constante.

Para el caso de difusión en una dimensión, la Ec. (1) se reduce a

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2)$$

una solución a esta ecuación diferencial esta descrita por:

$$C = \frac{A}{t} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

donde A es una constante arbitraria.

La Ec. (3) es simétrica con respecto a $y = 0$, tiende a cero cuando y se aproxima a infinito positiva o negativamente para $t > 0$, y para $t=0$ e $y=0$ este tiende a infinito. Si la cantidad de la sustancia total que se difunde es M, se cumple que:

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C dy \quad (4)$$

reemplazando los cambios de variables siguientes

$$\frac{y^2}{4Dt} = \omega^2 \quad dy = 2 \sqrt{Dt} d\omega$$

la última expresión toma la forma de

$$M = 2A \int_{-\infty}^{\infty} D \exp(-\omega^2) d\omega = 2A \pi D \quad (5)$$

reemplazando en la Ec.(3) se obtiene una expresión para la concentración dependiente del tiempo y la distancia y

$$C = \frac{M}{2 \pi D t} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) \quad (6)$$

Esta solución describe la separación por difusión de una cantidad de sustancia M depositada en el tiempo t en el plano $y = 0$.

Hasta aquí se ha considerado el caso en que toda la sustancia está concentrada inicialmente en un plano. Sin embargo, para nuestro caso la distribución inicial ocupa una región finita dada por las siguientes condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} C &= C_0 \quad \text{para } y < 0 \\ C &= 0 \quad \text{para } y > 0 \end{aligned} \quad (7)$$

La solución a este problema se obtiene considerando la distribución extendida compuesta de un infinito número de líneas fuente y superponiendo las soluciones elementales. En la Figura 1, consideremos la difusión de la sustancia en un elemento de ancho $\delta\varepsilon$ con una masa igual a $C_0\delta\varepsilon$. Entonces de la Ec. (6) la concentración en el punto P, distancia ε desde el elemento, a un tiempo t es:

$$\frac{C_0 \delta\varepsilon}{2 \pi D t} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{4Dt}\right) \quad (8)$$

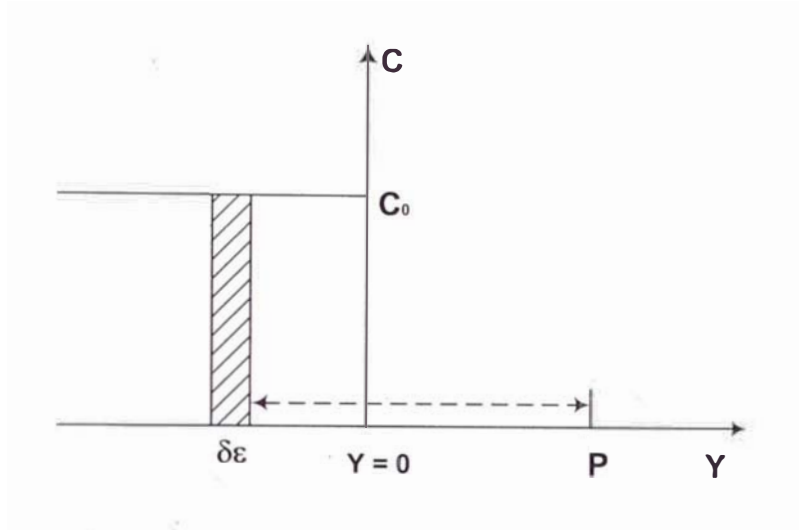


Fig 1 : Distribución inicial extendida

La solución completa debido a la distribución inicial dada por la Ec. (7) es la suma del efecto causado por los elemento $\delta\epsilon$

$$C(y,t) = \frac{C_0}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\frac{\epsilon^2}{4Dt})}{\sqrt{\pi Dt}} d\epsilon = \frac{C_0}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\eta^2)}{\sqrt{2Dt}} d\eta \quad (9)$$

donde $\eta = \epsilon/2(Dt)^{1/2}$

La función matemática error, erf (z) esta definida como

$$erf(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta \quad (10)$$

el cual tiene las siguientes propiedades

$$erf(-z) = -erf(z) \quad erf(0) = 0 \quad erf(\infty) = 1$$

por tanto

$$\frac{2}{\pi} \int_z^{\infty} \exp(-\eta^2) d\eta = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-\eta^2) d\eta - \frac{2}{\pi} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta \quad (11)$$

$$= 1 - erf(z) = erfc(z)$$

donde Erfc(z) es la función complemento de error. Por tanto la solución será:

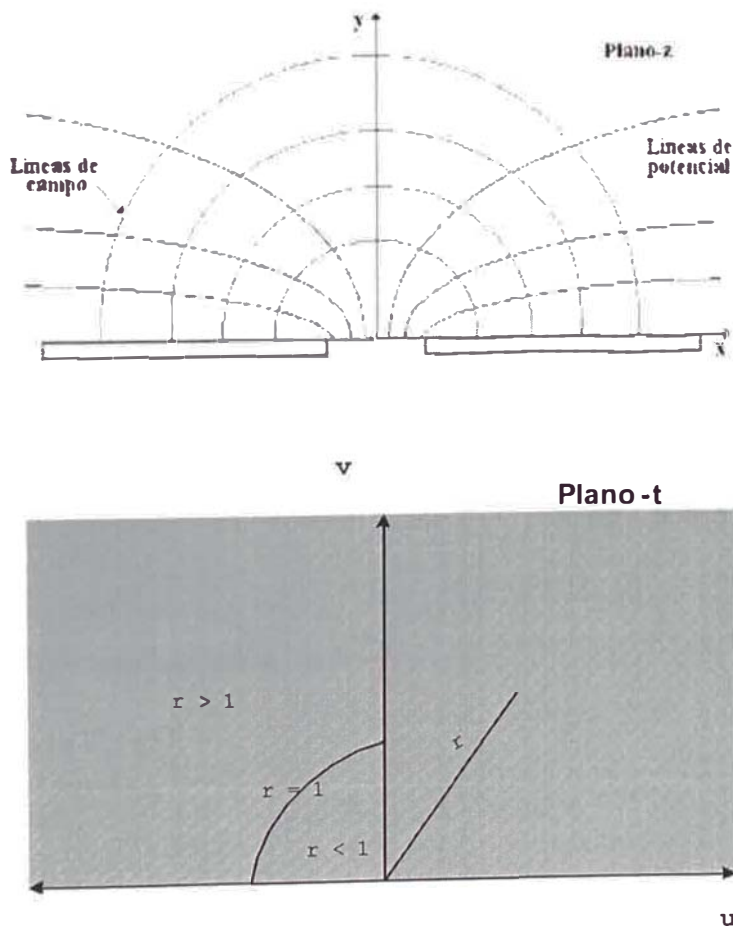
$$C(y,t) = \frac{l}{2} C_0 \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{Dt}} \quad (12)$$

ANEXO II: CALCULO DEL CAMPO ELÉCTRICO PARA ELECTRODOS COPLANARES SEMI-INFINITOS

La solución bidimensional de la ecuación de Laplace para la configuración mostrada puede ser resuelta usando dos transformaciones en el plano complejo. Los electrodos coplanares semiinfinitos se encuentran inicialmente en el plano z donde las líneas de campo tienen la forma de elipses.

Para transformar las elipses del plano z al semiplano superior del plano t usaremos la transformación siguiente:

$$2z = \left(t + \frac{1}{t} \right) a \quad (1)$$



donde $z = x + iy$ y $t = re^{i\theta}$

$$2(x + iy) = \left(re^{i\theta} + \frac{1}{r} e^{-i\theta} \right) a = ar(\cos\theta + i\operatorname{sen}\theta) + \frac{a}{r}(\cos\theta - i\operatorname{sen}\theta)$$

$$2(x + iy) = a\left(r + \frac{1}{r}\right)\cos\theta + i\left(r - \frac{1}{r}\right)a\operatorname{sen}\theta$$

Entonces:

$$\frac{2x}{a} = \left(r + \frac{1}{r}\right)\cos\theta$$

$$\frac{2y}{a} = \left(r - \frac{1}{r}\right)\operatorname{sen}\theta$$

eliminando θ obtenemos la elipse del plano z

$$\frac{x^2}{\frac{a^2}{4}\left(r + \frac{1}{r}\right)^2} + \frac{y^2}{\frac{a^2}{4}\left(r - \frac{1}{r}\right)^2} = 1 \quad (2)$$

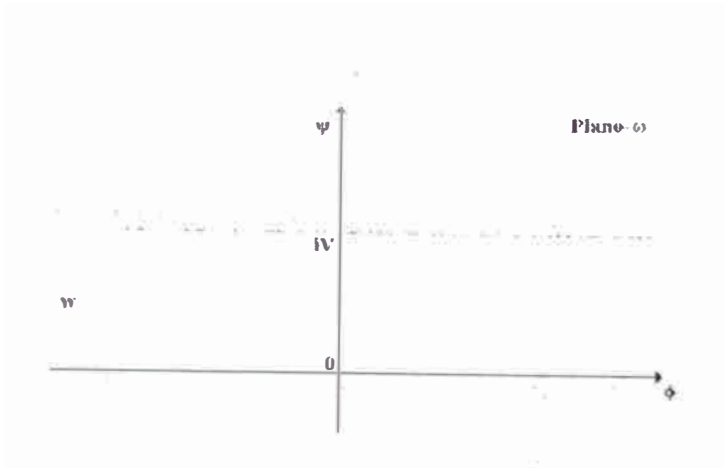
que corresponde a cada una de las circunferencias $|t| = r$, $|t| = 1/r$. Cuando $r \rightarrow 1$ el eje mayor tiende a a , mientras que el eje menor tiende a cero. Si $r \rightarrow 0$ o si $r \rightarrow \infty$ los dos semiejes tienden a infinito. De esto resulta que ambos, interior y exterior del círculo unidad del plano t , corresponden a todo el plano z cortado de $-a$ a a , en todo lo largo del eje real.

De la geometría de los electrodos, $a = \frac{w_0}{2}$ (3)

Reemplazando en la Ec. (1)

$$z = \frac{w_0}{4} \left(t + \frac{1}{t} \right) \quad (4)$$

Ahora transformemos del plano $t \rightarrow$ plano w



El campo eléctrico entre las líneas en $\Psi = 0$ y $\Psi = jV$ pueden ser mapeado dentro de la mitad superior del plano-t vía la transformación.

$$t = e^{wb} \tag{5}$$

donde

$$t = re^{i\theta} \quad \text{y} \quad w = \phi + i\Psi$$

$$re^{i\theta} = e^{(\phi+i\Psi)b} = e^{\phi b} e^{i\Psi b}$$

por tanto $r = e^{\phi b}$ y $\theta = \Psi b$

analizando esta ultima expresión

$$0 \leq \psi \leq V$$

$$0 \leq \psi b \leq Vb$$

como el límite mayor de θ es π , entonces, $b = \frac{\pi}{V}$

Luego $t = e^{\frac{w\pi}{b}}$ $w = \frac{V}{\pi} \text{Ln}(t)$ (6)

Despejando t de la Ec. (4) y reemplazando en la Ec. (6) se obtiene:

$$w = \frac{V}{\pi} \text{Ln} \left(\frac{2z}{w_0} + \sqrt{\frac{4z^2}{w_0^2} - 1} \right) \tag{7}$$

aplicando propiedades de cosh se puede escribir

$$w = \frac{V}{\pi} \operatorname{Cosh}^{-1} \left(\frac{2z}{w_0} \right) \quad (8)$$

Donde el campo eléctrico E viene dado por:

$$E = \left| \frac{d\omega}{dz} \right|$$

Entonces

$$E = \left| \frac{dw}{dz} \right| = \frac{V}{\pi} \left| \left(z^2 - \frac{w_0^2}{4} \right)^{-\frac{1}{2}} \right| \quad (9)$$

Donde las componentes del campo eléctrico E_x y E_y son dadas por:

$$E_x = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \quad \text{y} \quad E_y = -\frac{\partial \psi}{\partial y} \quad (10)$$

Por consiguiente el plano bisectriz a lo largo del eje y para la configuración de electrodos indicada es dado por

$$E(0, y) = \frac{V}{\pi} \left(y^2 + \frac{w_0^2}{4} \right)^{-1/2}$$

REFERENCIAS

1. Knauth P. *Nanocrystalline metals and oxides: Selected properties and applications*, Kluwer Academic Publishers, Hingham U.S.A (2002)
2. W.H.Brattain and J.Bardeen, *Bell Syst. Tech. J.*, 32 (1953) 1
3. Seiyama T., Kato A., Fujiish K. and Negatani M., *Anal.Chem.* **34** (1962)1502.
4. Seiyama T. and Kagawa S., *Anal.Chem.* **38** (1966) 1069.
5. Taguchi N., US Patent 3,625,756 (Dec. 1971).
6. Lantto V. and Romppainen P., *Surface. Science* **192** (1987) 243.
7. Garden J., Bartlett P., *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Kluwer Academic Publishers (1992).
8. Sze S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, New York, (1969).
9. Madou M. J. and Morrison S.R., *Chemical Sensing with Solid State Device*, Academic Press, San Diego (1989).
10. Luyo C., Monografía Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (2003).
11. Damian A, Tesis Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (2003).
12. Reyes L., Tesis Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (2000).
13. Xu Z., Vetelino J., Lec R. and Parker D., *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 3634.
14. Morrison S. R., *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, New York, (1978).
15. Göpel W., *Sensors and Actuators B* **18-19** (1994) 1.
16. Cutierrez J., Ares L., Robla J.I., Horil M.C., Sagago I., Agapito J., and Lopez L., *Sensors and Actuators B* **4** (1991) 359.
17. Göpel W., Hesse J., Zemel J., *Sensors*, volume 2, VCH, Weinheim (1991).
18. Ashcroft N., Mermin N., *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
19. Lantto V., in *Gas sensor*, Sberveglieri, G. (ed.), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, (1992).
20. Weisz P., *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1531.
21. Yamazoe N., *Sens. Act. B* **5** (1991) 7.

22. Crack J., The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Oxford, UK, (2002)
23. Phillips E., Funciones de una Variable Compleja y sus Aplicaciones, Edt. DOSSAT S.A, Madrid (1958).

EQUIPOS UTILIZADOS

1. COMPUTADORA 1:

Pentium IV, Dual Core, 2.66 Ghz.

RAM 512 Mbyte DDR2, PC 533.

HD 80 Gbyte SATA.

Case con tobera, 500 w.

2. COMPUTADORA 2:

Pentium IV, HT, 3 Ghz.

RAM 2 Ghz, DDR1, PC400.

HD 120 Gbyte , IDE.

Case Tower, 550 W.

2. COMPUTADORA 3:

Toshiba Equium 7350D, Pentium III, 800 Mhz.

RAM 256 Mbyte, DIMM PC133.

HD 13 Gbyte, IDE.

Case Desktop, 300W.

3. Multitester Digital: Marca CIE 122.

4. Vernier, Marca Viustool, modelo MRT-00852.

5. Termómetro de bulbo, hasta 100 °C.