



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**ESTUDIO DE DEPOSITOS DE PEDOT:PSS/MCM-41 SOBRE TELA
PARA UNA POSIBLE APLICACIÓN COMO SENSOR DE HUMEDAD**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Juan Manuel González Delgadillo 219470195

Dirigida por:

Dr. José Joaquín Alvarado Pulido
Director

©BUAP, 16/05/2022.
Todos los derechos reservados.
Beca CONACyT 731133

CONTENIDO

FIGURAS	3
AGRADECIMIENTOS.....	6
UNIDAD 1: INTRODUCCIÓN.....	7
Sensores de Humedad	8
Sensores de respiración	13
JUSTIFICACIÓN	15
OBJETIVOS.....	16
Objetivo General	16
Objetivos específicos.....	16
UNIDAD 2. MARCO TEORICO	17
Semiconductores Orgánicos.....	22
Material PEDOT: PSS	30
Material MCM-41.....	32
Estructura del sensor	34
UNIDAD 3. METODOLOGIA	36
Procesos	36
Preparación de la tela	36
Preparación de la solución de PEDOT:PSS	38
Depósitos de MCM-41.....	39
Depósitos de PEDOT:PSS.....	40
Construcción de estructuras	41
Contacto óhmico de PEDOT:PSS depositado sobre tela	41
Contacto óhmico de PEDOT:PSS con una base de MCM-41 sobre tela.....	42
Estructura MIM con dedos.....	42
Estructura MIM con dedos con base de MCM-41	43
Mediciones eléctricas de las estructuras	43
Medición I-V superficial.....	44
Medición I-V transversal	45
Medición C-V transversal	45
UNIDAD 4. RESULTADOS Y DISCUSION	46
Experimental y mediciones	47

Simulación	57
CONCLUSIONES.....	62
TRABAJO FUTURO	64
ANEXO 1: CODIGO DE LA SIMULACIÓN.....	65
Referencias	69

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Sensores [36]	7
Figura 2: Fotorresistencia [37].....	7
Figura 3: Respuesta de sensor capacitivo de óxido de aluminio anódico nanoporoso y su dependencia con la temperatura [2].....	8
Figura 4: Sensor de humedad basado en películas delgadas de aerogel de nanopartículas de sílica y su respuesta eléctrica ante la humedad relativa [3].....	9
Figura 5: Sensibilidad ante la humedad relativa de películas de óxido de estaño y óxido de zinc con diferentes concentraciones dopantes de alúmina y óxido de titanio [4].....	10
Figura 6:a) Estructura química del óxido de grafeno, b) figura esquemática de la estructura bi capa de óxido de grafeno y silicio, c) puente de Wheatstone formado por la piezoresistencia y d) típica imagen SEM de películas delgadas de óxido de grafeno [5]	11
Figura 7: Respuesta eléctrica del sensor MEM de óxido de grafeno y silicio [5]	11
Figura 8: Composito de MCM-41 y PEDOT [6].....	12
Figura 9: Respuesta eléctrica del sensor de humedad capacitivo de MCM-41/PEDOT [6].....	12
Figura 10: Circuito tanque LC resonante y su respuesta en función de la humedad [7].....	13
Figura 11: Diferentes sensores de respiración vestibles [10].....	14
Figura 12; Sensores de humedad resistivos [38]	19
Figura 13; Clasificación de los sensores de humedad.....	20
Figura 14; Moléculas de semiconductores orgánicos [39]	22
Figura 15: Orbitales atómicos [16]	23
Figura 16: Enlace iónico y covalente [40]	24
Figura 17; Distribución de carga en los diferentes tipos de enlaces [41].....	25
Figura 18: Hibridaciones sp , sp^2 y sp^3 [42].....	25
Figura 19: Enlaces π y σ [16].....	26
Figura 20; Enlace y anti enlace π [43].....	27
Figura 21; Estados HOMO y LUMO [44]	27
Figura 22: Evolución de la estructura atómica de un semiconductor orgánico conforme se le agregan moléculas [20]	28
Figura 23: Polarón [45].....	29
Figura 24: Mecanismos de transporte de carga para los semiconductores orgánicos [20]	30
Figura 25: Estructura molecular del PEDOT:PSS [23].....	31
Figura 26: Tipos de poros [46]	32
Figura 27: Clasificación de los materiales porosos según el tamaño de sus poros [47]	32
Figura 28; Familia de materiales mesoporosos M41S [33].....	33
Figura 29: Estructuras propuestas para la implementación del sensor de humedad a) MIM y b) Contacto óhmico.....	34
Figura 30: Diagrama de flujo de la obtención de un dispositivo	36
Figura 31: Aplicación de plasma a la tela.....	38
Figura 32: Solución PEDOT:PSS.....	38
Figura 33: Película de MCM-41 depositada sobre tela.....	39
Figura 34: Película de PEDOT:PSS depositada	40
Figura 35: Muestra P1 (Deposito de PEDOT_PSS sobre tela)	41
Figura 36: Muestra MP1 (Deposito de PEDOT_PSS sobre película de MCM-41).....	42

<i>Figura 37: Estructuras MIM.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 38: Dispositivos MIM con película de MCM-41 como sustento mecánico.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 39: Medición I-V superficial.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 40: Medición I-V de contacto óhmico depositado sobre tela con y sin base de MCM41.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 41: Resistencia del contacto óhmico depositado sobre tela con y sin base de MCM41.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 42: Aproximación de la relación entre la Resistencia del contacto de PEDOT:PSS y el número de capas del material.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 43; Medición I-V superficial del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM-41 con y sin vaho 50</i>	
<i>Figura 44: Mediciones I-V del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM-41 sin vaho con lapsos de 1 minuto entre medición.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 45: Medición I-V del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM-41 con vaho con lapsos de 1 minuto entre medición.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 46: Medición de la corriente del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM-41 aplicando vaho a diferentes ritmos.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 47: Curvas I-V de la estructura MIM con dedos de PEDOT:PSS y MCM-41.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 48: Curvas I-V transversales de la estructura con fingers del PEDOT:PSS con MCM-41 con y sin la aplicación de vaho.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 49: Curvas I-V de un dispositivo OTFT implementado con PEDOT:PSS con nanopartículas de SO₃H-Si-MCM-41.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 50: Estructura simulada.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 51:Expresiones de movilidad del modelo Poole-Frenkel.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 52: Curvas I-V de la simulación del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM41 variando la movilidad de electrones y huecos.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 53: Curvas I-V de la simulación del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM41 variando la concentración dopante.....</i>	<i>61</i>

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Muestras de contactos óhmicos</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 2: Muestras de contactos óhmicos con MCM-41 como base</i>	<i>42</i>

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a mis padres Juan Manuel González Hernández y Angélica Delgadillo Guzmán por el apoyo y confianza incondicional puesto que me ayudaron a superar todos los obstáculos interpuestos durante el desarrollo de este trabajo. Por formarme y darme la oportunidad de llegar hasta este punto facilitándome siempre las herramientas y demás.

A mis hermanos Areli Pamela González Delgadillo y Luis Antonio González Delgadillo por su apoyo moral ya que siempre me dieron los ánimos necesarios para continuar, nuevamente hago mención especial de Areli Pamela puesto que me brindo información relevante para un mejor entendimiento del desarrollo del proyecto.

Al Dr. José Joaquín Alvarado Pulido y a la Dra. Yesmin Bernal Panencatl por el tiempo y apoyo que me dedicaron profesional y personalmente, pues su participación fue fundamental para la conclusión de este trabajo dado que fueron quienes me documentaron e instruyeron en gran medida.

A mi esposa Abigail Andrea Osio Maldonado por apoyarme y creer siempre en mí y mis capacidades, por acompañarme y brindar la mejor atmosfera posible para el estudio y escritura de este trabajo.

A la planta académica del Posgrado en Dispositivos Semiconductores por el conocimiento transmitido que me permitió asimilar mejor gran parte de la información.

En general a mis amigos y personas que me rodearon puesto que con varios tuve conversaciones que considero fructíferas para el desarrollo y entendimiento del trabajo.

A CONACYT por brindarme una beca que me permitió dedicarle todo el tiempo requerido al desarrollo de este trabajo.

Y a ti lector por tomarte el tiempo de leer esta tesis.

UNIDAD 1: INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha incrementado el uso y demanda de sensores para el desarrollo de diversos sistemas. La importancia de los sensores radica en su capacidad para obtener información del medio, pues nos permiten tomar información de cantidades físicas, químicas o biológicas y transformarlas en señales eléctricas, las cuales posteriormente pueden ser interpretadas mediante sistemas electrónicos. En la Figura 1 se pueden apreciar diferentes tipos de sensores comerciales entre los que se puede distinguir sensores de temperatura, humedad, posición y distancia entre otros.



Figura 1: Sensores [36]

Para la implementación de sensores se aprovechan ciertas características de diversos materiales ya que tienen la capacidad de transformar energía, de modo que al aplicar un estímulo éste responde con una señal eléctrica, la cual corresponde al cambio de una propiedad eléctrica de algún material como puede ser la resistencia o capacitancia, también pueden responder con señales como voltaje o corriente. Un ejemplo muy claro se puede apreciar en la Figura 2 donde se observa una fotorresistencia, básicamente está compuesta de un material que cambia su resistencia en función de la luz que interactúa en su superficie.



Figura 2: Fotorresistencia [37]

Sensores de Humedad

La humedad es una característica que se encuentra presente todo el tiempo, pero su influencia en un gran número de procesos y tareas es lo que ha provocado que sea una de las cantidades más comunes a monitorear y controlar. Esto implica una demanda de sensores en un amplio rango, pues es cierto que en el proceso de desarrollo de sensores el punto principal es lograr hacer que el dispositivo responda con una señal eléctrica ante algún estímulo y que dicha respuesta pueda cuantificar alguna característica del estímulo. Sin embargo, otro punto bastante importante es el ambiente en el que se utilizará el sensor, pues las propiedades o respuesta del sensor pueden verse afectadas por el mismo. Por esta razón se han explorado muchos métodos y materiales para su aplicación como sensores de humedad para cumplir con la demanda de las diferentes aplicaciones.

El óxido de aluminio (Al_2O_3) o mejor conocido como alúmina, es un material cerámico poroso considerado como uno de los mejores para la implementación de sensores de humedad. Esto es debido a su independencia de la temperatura en casi todo el rango de la humedad relativa desde 25 a 80°C. Gracias a los efectos de tunelamiento dentro de las capas de agua formadas en sus poros, es un excelente candidato para la detección de bajos niveles de humedad. Además, se pueden desarrollar sensores resistivos y capacitivos más complejos como estructuras MISFET con respuestas bastante lineales [1].

En la Figura 3 se muestra la respuesta de la capacitancia de un sensor de doble capa fabricado con Al_2O_3 anódico nanoporoso ante la absorción (curva azul) y la desorción (curva roja) de humedad. Es notable que hay una relación directamente proporcional entre la capacitancia y el valor de humedad relativa. Por otro lado, también se puede apreciar la independencia que tiene el material con la temperatura puesto que a pesar de que ésta cambia, su respuesta se mantiene bastante bien [2].

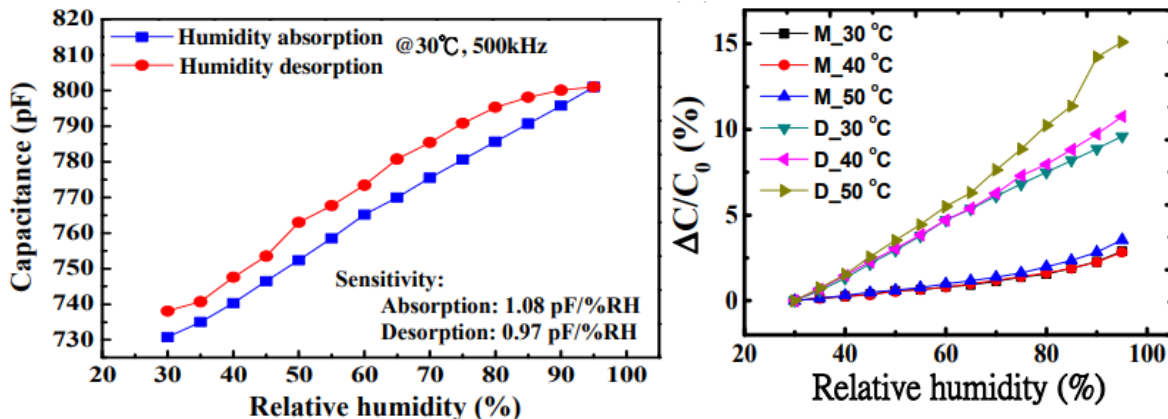


Figura 3: Respuesta de sensor capacitivo de óxido de aluminio anódico nanoporoso y su dependencia con la temperatura [2]

Otro material utilizado para la elaboración de sensores de humedad es el óxido de silicio (SiO_2) mediante el método tradicional de sol-gel. El mérito de este material para su uso como sensor de humedad es su compatibilidad con la industria de la microelectrónica [1].

En la Figura 4 se muestra un sensor de humedad basado en películas delgadas de aerogel de nanopartículas de sílica, cuenta con un sustrato de alúmina y con un par de electrodos Interdigitados de oro, la fabricación de este dispositivo fue mediante la técnica spin-coating. También se puede observar la respuesta eléctrica del sensor, donde la impedancia del dispositivo se ve afectada por la humedad. Es notable que la detección de humedad se logra mediante capas aerogel y mejora conforme se incrementa el número de capas depositadas [3].

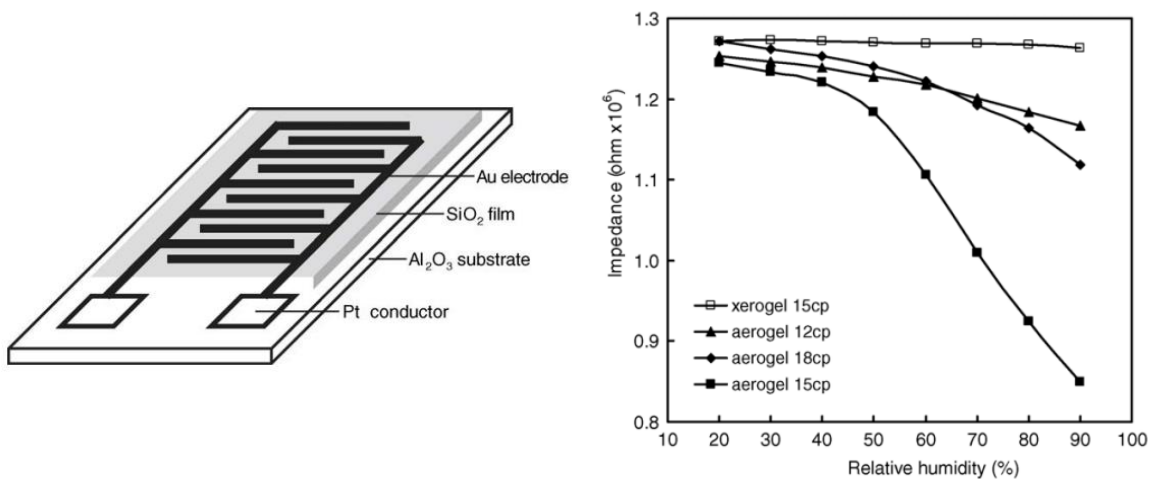


Figura 4: Sensor de humedad basado en películas delgadas de aerogel de nanopartículas de sílica y su respuesta eléctrica ante la humedad relativa [3]

Los semiconductores de óxidos de metal también son utilizados para implementar sensores de humedad debido a que su resistencia eléctrica cambia cuando el material interactúa con las moléculas de agua. En la Figura 5 se puede observar la respuesta de la sensibilidad de la conductividad de películas de SnO_2 y ZnO dopadas con Al_2O_3 y TiO_2 con diferentes concentraciones indicadas en porcentaje. Dichas películas fueron obtenidas mediante la técnica de serigrafía dado que implica un menor costo ante otras técnicas como CVD o evaporación térmica. Se puede observar que dependiendo del dopado responden las películas de forma lineal a la presencia de humedad en diferentes zonas, sin embargo, es visible que la muestra de óxido de estaño sin dopado tuvo la mejor respuesta dado que abarca más valores de humedad relativa [4].

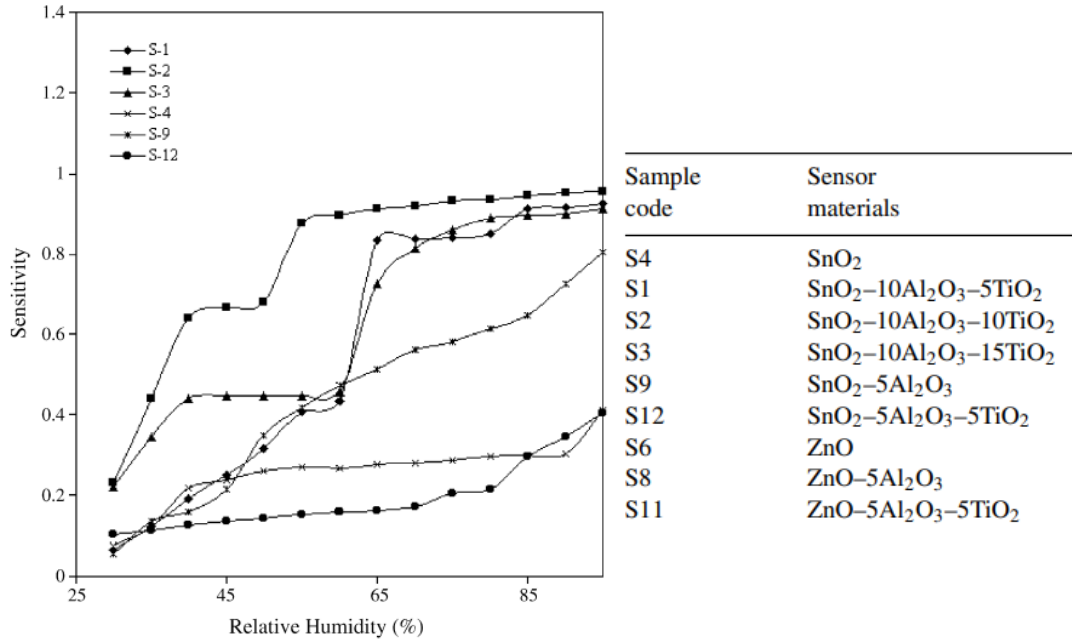


Figura 5: Sensibilidad ante la humedad relativa de películas de óxido de estaño y óxido de zinc con diferentes concentraciones dopantes de alúmina y óxido de titanio [4]

Un dispositivo MEM bastante interesante fue desarrollado con óxido de grafeno, aprovechando sus propiedades mecánicas, específicamente su piezoresistividad. Pues como se puede apreciar en Figura 6 a) los hidrógenos y oxígenos de la superficie del material se encargan de captar moléculas de agua que provocarían una deformación en el material cuya consecuencia es el cambio de su resistencia. Para la implementación de este sensor, el cual está ilustrado en la Figura 6 b), se fabricó un micro puente de Wheatstone basado en silicio utilizando los procesos estándar de MEM's y posteriormente se depositó el óxido de grafeno mediante la técnica de spin-coating. [5].

El circuito resultante puede observarse en la Figura 6 c) cuya respuesta eléctrica corresponde a las gráficas mostradas en la Figura 7, como se puede apreciar la respuesta ante la adsorción y desorción es bastante buena en todo el rango de la humedad relativa, pues tiene una tendencia lineal. Por otro lado, la histéresis que presenta es bastante agradable. En la otra gráfica se puede observar como la pendiente de la respuesta del circuito mejora conforme se va haciendo más gruesa la película de óxido de grafeno, pues es visible que la sensibilidad aumenta.

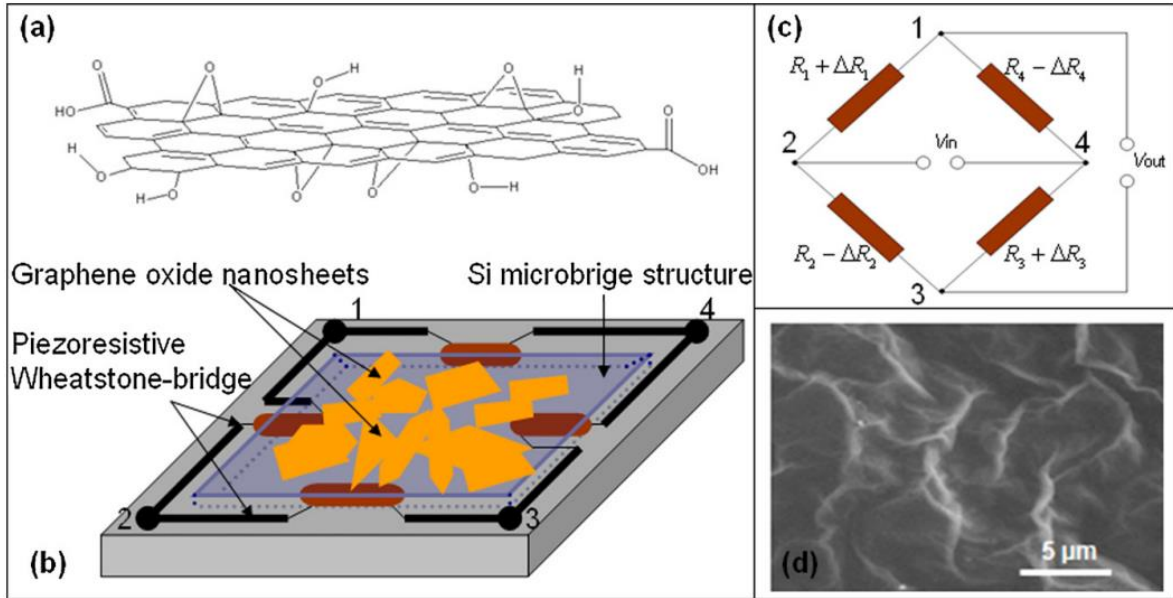


Figura 6: a) Estructura química del óxido de grafeno, b) figura esquemática de la estructura bi capa de óxido de grafeno y silicio, c) puente de Wheatstone formado por la piezoresistencia y d) típica imagen SEM de películas delgadas de óxido de grafeno [5]

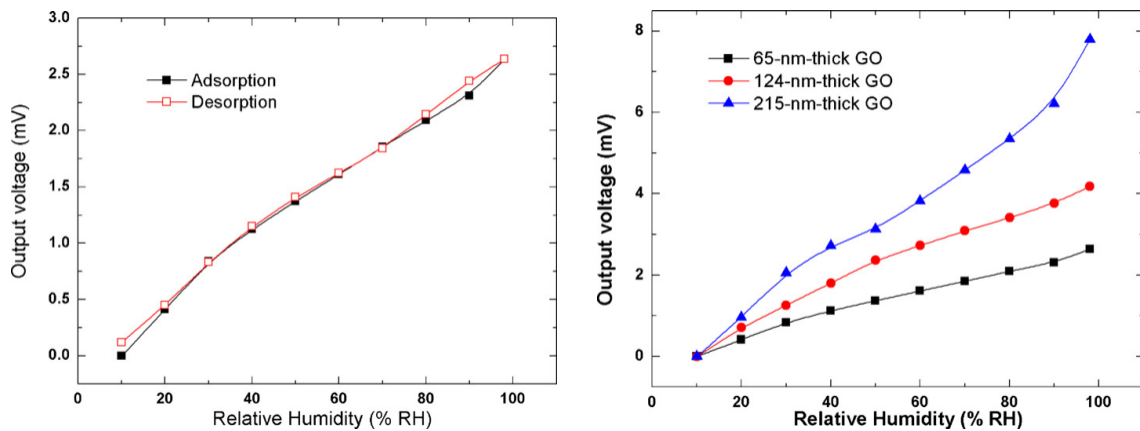


Figura 7: Respuesta eléctrica del sensor MEM de óxido de grafeno y silicio [5]

Los polímeros son materiales muy utilizados para la implementación de sensores de humedad puesto que al interactuar con las moléculas de agua su conductividad o constante dieléctrica se ven afectadas, es decir, se pueden generar dispositivos cuya resistencia o capacitancia se encuentre en función de la humedad [1].

En la Figura 8 se puede apreciar un compuesto formado por MCM-41 y PEDOT con el que se implementó un sensor de humedad capacitivo [6].

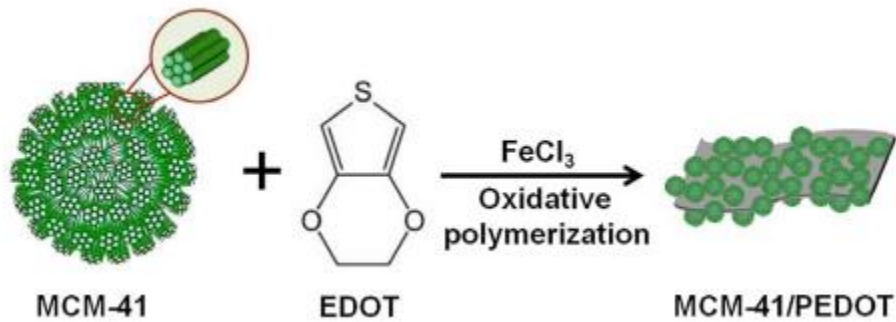


Figura 8: Composito de MCM-41 y PEDOT [6]

En la Figura 9 se presenta la respuesta eléctrica del capacitor, se puede apreciar que tiene una muy buena respuesta ante la humedad, pues presenta una tendencia lineal con una sensibilidad bastante aceptable. Por otro lado, también se puede observar que la recuperación del sensor es bastante buena, lo que da bastante mérito al dispositivo.

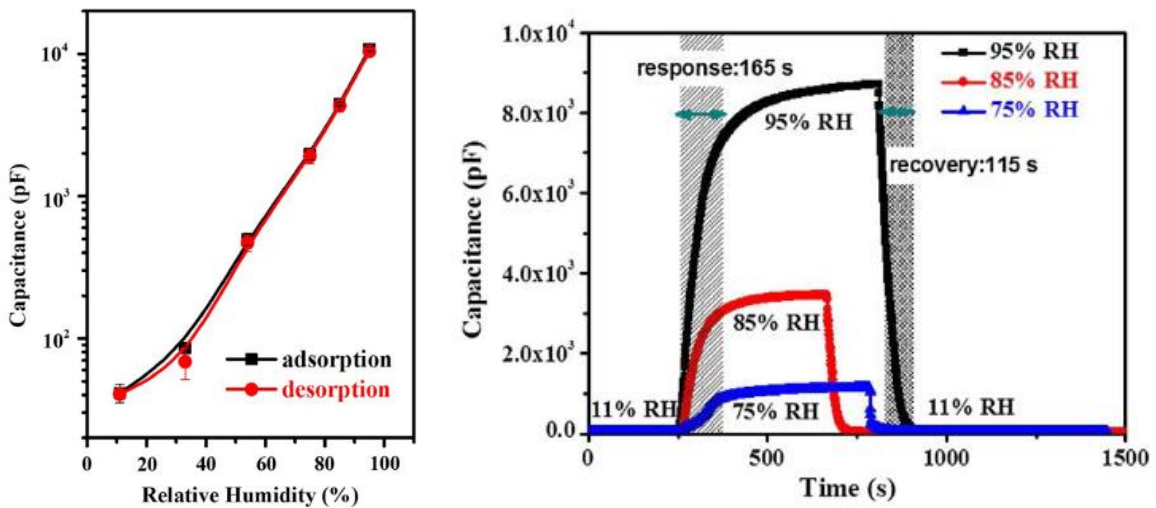


Figura 9: Respuesta eléctrica del sensor de humedad capacitivo de MCM-41/PEDOT [6]

En la actualidad un factor común que se busca en el desarrollo de sistemas de instrumentación es el bajo consumo de energía, por lo que se busca que los sistemas de transducción sean cada vez más simples. Si a esta situación le sumamos la tendencia que existe de trabajar con comunicaciones RF para la recolección inalámbrica de los datos adquiridos por los sensores, se abre una posibilidad de desarrollo puesto que es posible implementar un sensor de humedad capacitivo el cual forme parte de un circuito resonador de una antena de modo que

su frecuencia de resonancia este en función de la humedad [7], de este modo se evita la instrumentación y el sistema de transmisión RF.

En la Figura 10 se puede observar el esquema de un circuito resonador LC cuyo capacitor corresponde a un sensor de humedad capacitivo, por lo tanto, en la gráfica se puede apreciar el comportamiento de la frecuencia de resonancia del circuito en función de la humedad.

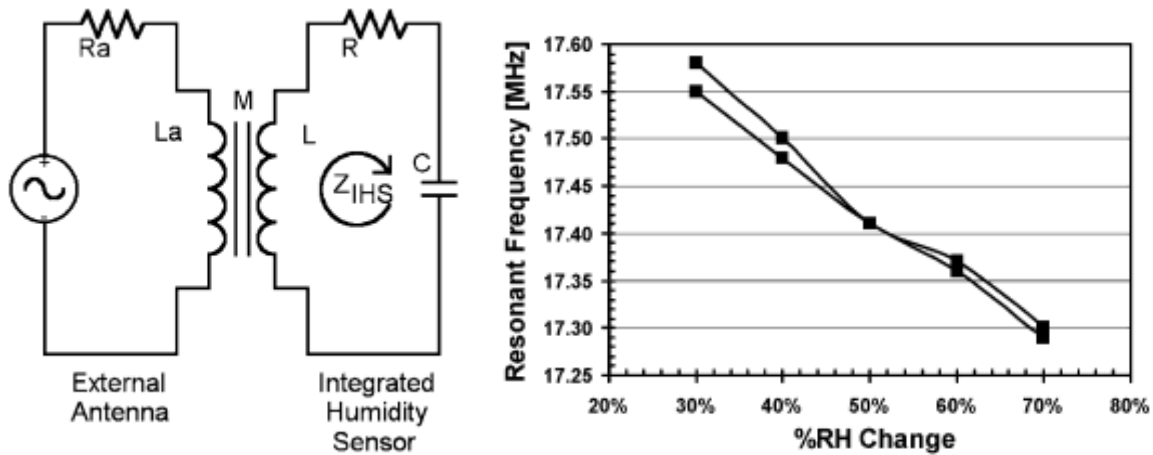


Figura 10: Circuito tanque LC resonante y su respuesta en función de la humedad [7]

En la actualidad las aplicaciones de los sensores de humedad se han incrementado pues como ya se mencionó la humedad es un factor importante en varios procesos de diferentes campos, principalmente hablando del sector industrial, sin embargo, existen diversas aplicaciones en la agricultura, medicina o el confort humano por mencionar un pequeño grupo.

Centrándose en el campo de salud se puede ver que los sensores de humedad se usan en aparatos médicos, incubadoras, esterilizadoras, entre otros, pero actualmente se está teniendo gran interés en el monitoreo de la respiración.

Sensores de respiración

El desarrollo de sensores de respiración ha incrementado debido a la gran variedad de enfermedades y padecimientos que afectan el sistema respiratorio poniendo en riesgo la vida humana, incluso con la aparición del COVID-19 [8] se incrementa el impacto de este campo de desarrollo.

El desarrollo de estos sensores se está centrando cada vez más en los dispositivos vestibles, de los cuales ya hay diferentes tipos que pueden ser montados en la ropa, adjuntos a un cinturón o incluso fijados directamente en la piel [9]. Para la implementación de sensores de respiración vestibles se utilizan diferentes sucesos provocados por la respiración y a su vez diferentes tipos de sensores.

Gracias a la contracción y relajación del diafragma durante la respiración es posible medir la respiración a través de sensores de presión los cuales pueden ser instalados en un cinturón, dichos sensores pueden ser películas electromecánicas (EMFit). Otra manera es mediante sensores acústicos localizados cerca de la nariz, boca o garganta, puesto que la respiración provoca vibraciones acústicas cerca de estas zonas. Otro método es mediante sensores de humedad que se mantengan monitoreando el vaho producido tras la respiración. También es posible utilizar emisores infrarrojos de modo que se pueda monitorear la respiración mediante la absorción de la luz dependiendo de los niveles de oxigenación y desoxigenación. Los acelerómetros también pueden ser utilizados para capturar los movimientos realizados durante la inhalación y exhalación tal como el BiostampRC. También es posible utilizar sensores piezoeléctricos textiles conformados por polímeros conductivos, los cuales pueden ser colocados en la parte superior del pecho, la parte inferior del pecho y el abdomen de modo que se pueda detectar y procesar la secuencia de movimientos provocados por la respiración en esta parte del cuerpo [10]. A continuación, en la Figura 11 se muestran los sensores descritos.

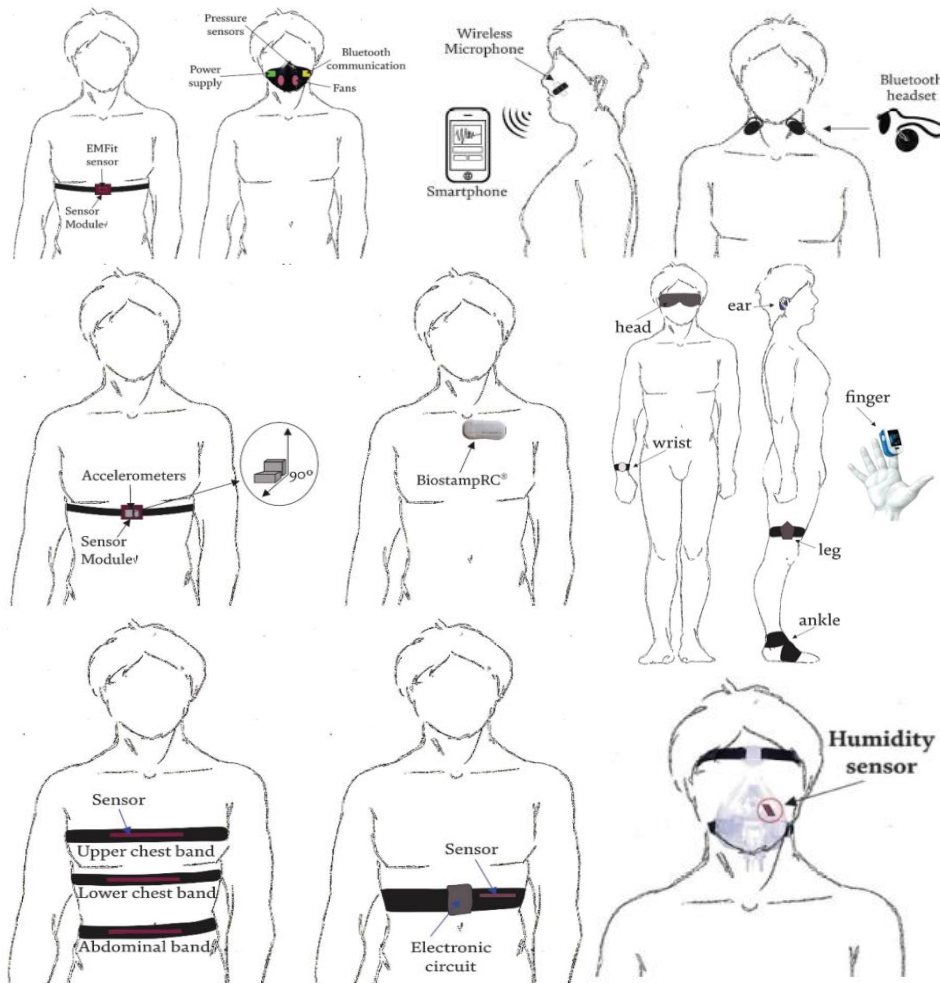


Figura 11: Diferentes sensores de respiración vestibles [10]

JUSTIFICACIÓN

Un gran tema de interés es el desarrollo de sensores capaces de recolectar información de los signos vitales de los seres humanos, donde una tendencia es la electrónica vestible. Una gran alternativa para lograr esto es construir las estructuras de los sensores sobre tela, de modo que el sensor forme parte de alguna prenda o que sea de fácil montaje.

Los sensores de humedad han sido cada vez más utilizados en el sector médico para el monitoreo de las vías respiratorias. Esto debido a que hay enfermedades y padecimientos que dificultan o modifican los ritmos de respiración poniendo en peligro la salud y vida del paciente.

Debido a la contingencia actual provocada por la pandemia de la enfermedad COVID-19 la respiración se vuelve un parámetro importante a monitorear, pues al realizar el estudio del desarrollo de la enfermedad ocasionada por este nuevo coronavirus, se pudo observar que un serio agravante es la disminución de respiración [8]. Entonces en este punto sería importante el desarrollo de sensores capaces de monitorear los ritmos de respiración.

Al integrar el sensor con la electrónica se puede llegar a conectar con un Smartphone u otro dispositivo para monitorear las mediciones [11]. Esta es una parte importante pues sería lo que permitiría unirse al internet de las cosas, ya que, con los datos en el Smartphone o un dispositivo móvil, es fácil compartir los datos; de este modo se podría conectar con hospitales, ambulancias o médicos de modo que al tener un episodio o paro respiratorio se dé una señal de SOS, o incluso para que el medico pueda llevar un registro del comportamiento de las vías respiratorias entre otras posibles aplicaciones.

En este trabajo se pretende desarrollar un sensor capaz de medir el ritmo de respiración de un ser humano siguiendo la tendencia de desarrollo de la electrónica vestible. Ahora bien, para la implementación de dicho sensor lo mejor es construir la estructura sobre algún tipo de tela, de este modo se le da una gran facilidad de portabilidad al sensor.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Obtener, caracterizar y simular los depósitos del material PEDOT:PSS con una base de MCM-41 sobre tela para su posible aplicación como sensor de humedad.

Objetivos específicos

- Realizar depósitos de PEDOT:PSS con base de MCM-41 sobre tela mediante la técnica spin coating.
- Medir la respuesta I-V con y sin vaho de los depósitos de PEDOT:PSS con base de MCM-41 realizados sobre tela
- Simular y aproximar los resultados de los depósitos de PEDOT:PSS con base de MCM-41 realizados sobre tela
- Evaluar y plantear mejoras para determinar el uso de los depósitos de PEDOT:PSS con base de MCM-41 como sensores de respiración

UNIDAD 2. MARCO TEORICO

Un sensor es un dispositivo capaz de responder con una señal eléctrica tras recibir algún estímulo de una cantidad física, química o biológica. Lo más deseable es que la relación entre la señal eléctrica y la variable a medir sean lineales, esto para facilitar la interpretación de las mediciones recolectadas.

Para el desarrollo de un sensor el parámetro más importante es el material con el que es fabricado, puesto que al manifestarse un fenómeno físico, químico o biológico se provoca un cambio en sus propiedades eléctricas, de modo que se aprovecha esta relación para interpretar las señales mediante circuitos electrónicos que al final permiten realizar las mediciones.

La humedad es una componente común en nuestro ambiente, su medición y control es importante no solo para el confort humano sino también para diversas tecnologías e industrias [12]. Los sensores de humedad son los dispositivos que permiten recaudar dicha información del ambiente, estos sensores son los más utilizados en la actualidad pues tienen bastantes campos de aplicación entre los que se puede encontrar el sector industrial, alimentos, médico, automotriz, automatización y agricultura entre otros [1], [13], [6].

En el sector médico estos sensores han sido aplicados para incubadoras, esterilizadores, procesos farmacéuticos y equipos respiratorios [1]. En la actualidad el ritmo de respiración es una variable de gran interés y parte del reto radica en la posibilidad de que el sensor sea fácil de portar y que tenga una buena respuesta de recuperación, de este modo se pueden detectar diversos ritmos de respiración. La información recolectada puede ser utilizada para el diagnóstico, seguimiento o prevención de diferentes enfermedades o padecimientos.

El desarrollo de un sensor implica el entendimiento de la cantidad física, química o biológica y cómo afecta las propiedades de los materiales o sistemas que se utilizan para su implementación, por lo tanto, lo primero es estudiar qué es la humedad.

La humedad puede ser definida como la cantidad de vapor de agua contenida en una atmósfera de aire u otros gases y para medirla se pueden utilizar diferentes términos como humedad relativa (RH), partes por millón (PPM) de peso o volumen y punto de rocío/escarcha (D/F PT), donde los dos últimos son subclases de la humedad absoluta (AB) [1] [13].

La humedad absoluta está definida como la relación entre la masa del vapor de agua y el volumen del aire o gas, sus unidades son gramos por centímetro cúbico y es una cantidad medida de manera primaria, es decir, mide directamente la cantidad de vapor de agua [13],

$$AB = \frac{m_w}{v} \dots (1)$$

donde AB es la humedad absoluta, m_w la masa del vapor de agua y v es el volumen del aire o gas.

Mientras que la humedad relativa es la relación entre la presión parcial del vapor de agua y la presión de vapor de equilibrio del agua a una temperatura determinada, aunque también puede explicarse como la relación entre la cantidad de vapor de agua en un gas y la máxima cantidad que el gas podría contener a una determinada temperatura, esta cantidad es medida en porcentaje y como se puede notar se encuentra en función de la temperatura, y es por eso que es una medición relativa [1] [13]

$$RH\% = \frac{P_v}{P_s} \times 100 \dots (2)$$

donde P_v es la presión parcial del vapor de agua, P_s es la presión de vapor en equilibrio y RH la humedad relativa.

Por otro lado, se tiene humedad de saturación que está definida como la relación entre la masa de vapor de agua en saturación con el volumen del aire o gas [13].

$$SH = \frac{m_{ws}}{v} \dots (3)$$

La saturación de humedad es una función de la temperatura y puede proveer la máxima cantidad de humedad contenida en una unidad de volumen de un gas dado. Por lo tanto, la humedad relativa puede ser representada en función de la humedad absoluta.

$$RH\% = \frac{AB}{SH} \times 100$$

El término PPMv (Partes por millón de volumen) se refiere al volumen de vapor de agua contenido por volumen del gas seco, mientras que PPMw (Partes por millón de peso) se obtiene multiplicando PPMv por el peso molar del agua por peso molar del aire o gas, estas son medidas de humedad absoluta. Por otro lado, el punto de rocío se refiere a la temperatura a la cual el vapor de agua contenido en el gas comienza a condensarse, mientras que el punto de escarcha es la temperatura a la cual el vapor de agua en el gas comienza a congelarse [1] [13].

Generalmente un buen sensor de humedad debe reunir ciertas características, entre las que podemos encontrar: buena sensibilidad en un amplio rango de humedad, respuesta rápida, buena reproducibilidad de resultados, sin histéresis, apto para utilizarse con circuitos varios, larga vida, resistente a contaminantes, poca dependencia con la temperatura, una estructura simple y bajo costo [12], [14].

El primer sensor de humedad fue desarrollado por Dunmore en 1930, quien utilizó cloruro de litio (LiCl) inmerso en un aglutinante poroso en el que cambiaba su conductividad iónica en función de la humedad relativa del ambiente atmosférico que lo rodeaba [12], [13] y [15].

Fue hasta los 70s cuando se desarrollaron sensores de humedad completamente eléctricos, sin embargo, contaban con una baja respuesta de recuperación y eran incapaces de trabajar bajo ciertas condiciones o proximidad de algunos solventes. Por esta razón se inició el desarrollo de sensores con otros materiales para remplazar los sensores basados en electrolitos [13], de este modo fue como surgieron las diferentes clases de sensores de humedad.

A pesar de contar con diferentes tipos de transducción, el desarrollo e investigaciones de los sensores de humedad fueron centrándose en las propiedades eléctricas debido a la gran revolución de la electrónica, pues gracias a la aparición de microcontroladores, circuitos de acondicionamiento y convertidores de señales analógicas a digitales (ADC's) se facilitó el desarrollo de instrumentos de medición electrónicos; ahora bien si se agrega el control electrónico para cambiar las características del medio obviamente el desarrollo más atractivo es hacia sensores con propiedades eléctricas.

Es importante tener en cuenta que las características de los sensores de humedad se encuentran en función del campo de aplicación, pues se requieren condiciones de operación diferentes y por lo tanto hay una gran variedad de estructuras y materiales [1]. Por otro lado, la diversidad de sensores de humedad se debe a que aprovechan los diferentes parámetros o formas de medirla. En la Figura 12 se pueden apreciar algunos sensores de humedad con estructuras interdigitadas.



Figura 12; Sensores de humedad resistivos [38]

La clasificación de los sensores de humedad no es tan simple pues con el paso de los años ha ido cambiando, se pueden clasificar por el tipo de medición, la propiedad eléctrica a monitorear o el tipo de los materiales empleados. Sin embargo la clasificación más general de estos sensores se puede hacer basándose en los dos términos principales de la humedad teniendo así sensores de RH y AB, donde los más utilizados y comerciales son lo de RH debido a su amplio medio de aplicaciones, por otro lado los sensores de AB son utilizados para caracterizar los ambientes gaseosos debido a que permiten conocer la cantidad de vapor de agua que contienen [12], [1], [13], [15] y [14].

Los sensores de humedad son fabricados principalmente con materiales cerámicos o polímeros, por lo que es una de las clasificaciones generales de los mismos. Por otro lado,

tomando en cuenta los principios de funcionamiento se tienen sensores capacitivos y resistivos para cada material, esta clasificación se puede observar en la Figura 13. A simple vista se puede pensar que la clasificación de los sensores podría generalizarse ya sea por material o propiedad eléctrica, sin embargo, analizando más a fondo, es notable que la verdadera clasificación de los sensores está dada por el principio de funcionamiento, pues a pesar de que en ambos materiales se monitorean las mismas propiedades eléctricas, sus cambios y comportamientos tienen orígenes diferentes.

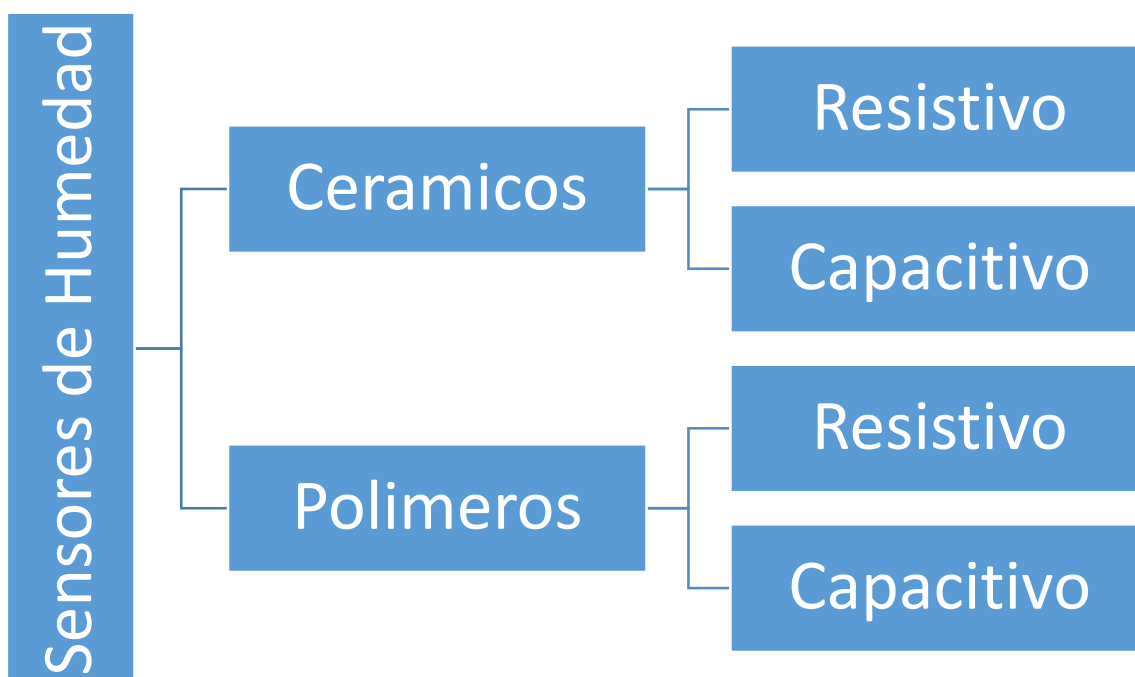


Figura 13; Clasificación de los sensores de humedad

Ahora bien, la adsorción de humedad en este tipo de sensores inicia con un proceso de quimisorción el cual es un fuerte proceso que causa la disociación de las moléculas de agua para formar grupos de hidroxilos en la superficie, la capacidad del material para desasociar las moléculas de agua radica en la afinidad electrónica de sus elementos. Posteriormente inicia la fisisorción, la cual es un proceso más débil puesto que la atracción de las moléculas está gobernada por fuerzas de Van der Waals que tienen lugar gracias a polarización de la molécula de agua, ahora bien en la primer capa se enlazan ambos hidrógenos de la molécula con grupos de hidroxilos de la superficie impidiendo el movimiento o rotación de la molécula, sin embargo, en capas posteriores solo un hidrogeno se enlazará dando más libertad a las moléculas [12], [1], [13].

Por otro lado, si el material es poroso, toma lugar la condensación capilar, la cual consiste en la acumulación de moléculas de agua dentro de los poros [12]. Este fenómeno no es tan simple puesto que influye directamente el tamaño del poro, ya que éste debe ser más grande

que la molécula de agua; pero lo suficientemente pequeño pues en general lo que sucede es que la molécula se adhiere a la superficie del poro por medio de un puente de hidrogeno y esa misma molécula sirve como impulso o puente para que otra se introduzca y adhiera al poro, entonces básicamente las mismas moléculas se ayudan a escalar hacia la profundidad del poro.

Los sensores cerámicos se caracterizan por su estructura, pues están conformados por granos, límites de granos y microestructuras porosas, presentan algunas ventajas dado que cuentan con una gran resistencia mecánica, química y térmica en muchos ambientes, además de tener una mayor reproducibilidad de sus propiedades eléctricas [12] [13] [14].

Estos sensores detectan la humedad a través de cambios en su impedancia o capacitancia bajo diferentes principios de funcionamiento, entre los que se puede encontrar la conducción iónica, conducción electrónica, electrolito sólido y tipo capacitivo [12] [13].

En gran parte los sensores de humedad cerámicos están basados en el mecanismo de conducción iónica, el cual se refiere al movimiento de protones a través de un medio acuoso formado en la superficie del material. Los protones (H^+) se mueven a través de esta capa mediante el mecanismo de Grotthus, el cual consiste en su movimiento mediante puentes de hidrogeno [12], [1]; es decir, los protones realizan saltos a través del medio acuoso. Por otro lado, es importante aclarar que debido a que las primeras capas en el proceso de adsorción no pueden moverse libremente es imposible que aporten a la conducción protónica y por lo tanto es difícil que este tipo de sensores detecten bajos niveles de humedad [1].

La conducción electrónica se da por el exceso de electrones libres en el material, ahora bien, quien contribuye a este tipo de conducción es la capa quimisorbida dado que los grupos de hidroxilos forman enlaces con el material y pueden tener cierta contribución de portadores de carga actuando como donadores o aceptores [1] [14].

Por otro lado, la constante dieléctrica de los materiales se ve afectada por la adhesión de las moléculas de agua al material por la alta permitividad relativa del agua [12] [14].

Entonces para elegir qué tipo de sensor se va a implementar se deben estudiar estos mecanismos de funcionamiento, para conocer cuáles son los mecanismos dominantes en el material tras ser expuesto a la humedad y de este modo completar el diseño e implementación.

Considerando ahora los sensores basados en polímero se puede mencionar que un polímero es una gran molécula, la cual está constituida por la unión de muchas moléculas pequeñas llamadas monómeros [16], los cuales la mayoría de las veces están compuestos de carbono e hidrogeno o sus derivados [1]

corresponde a una esfera centrada en el núcleo para el orbital s y tres lóbulos perpendiculares entre sí para el orbital p.

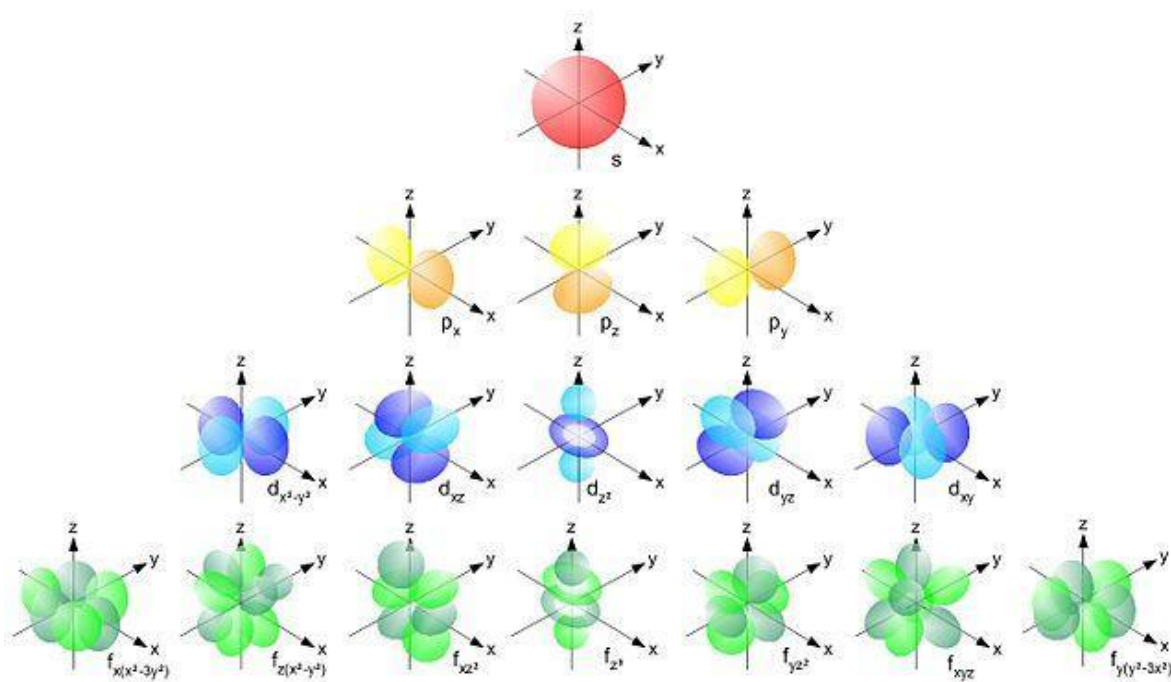


Figura 15: Orbitales atómicos [16]

Los átomos se enlazan entre si debido a que buscan su estabilidad, la cual implica que su última capa electrónica se encuentre llena, esto se logra cuando el átomo cede, acepta o comparte electrones según la teoría del Lewis [16]. Entonces, para que una molécula sea estable, deben completarse los octetos de los átomos que la conforman, esto implica que no cualquier par de átomos pueden enlazarse.

El enlace se puede definir como la fuerza de atracción que se da entre dos átomos para mantenerse unidos y se pueden clasificar en enlace iónico y covalente [16]. El enlace iónico se da cuando un átomo cede uno de sus electrones a otro, dicho electrón se encuentra débilmente ligado y ayuda al otro átomo a completar su octeto. Este proceso provoca un desbalanceo de cargas en los átomos provocando que uno quede cargado positivamente y el otro negativamente. Por otro lado, se tiene el enlace covalente el cual se da cuando los átomos comparten electrones en afán de completar su octeto. Este tipo de enlace puede ser polar o no polar, pues en general hay una distribución de carga que no siempre es uniforme en la molécula formada; es decir, si dos átomos con el mismo número de electrones de valencia se enlazan, la carga se distribuirá equitativamente en toda la molécula; sin embargo, cuando no tienen el mismo número de electrones de valencia la carga no se distribuye uniformemente

puesto que un átomo cuenta con más electrones que el otro concentrándose así una mayor carga negativa en la zona que se encuentra.

En la Figura 16 se muestra un ejemplo de cada tipo de enlace, el primero corresponde a un enlace iónico formado por un átomo de sodio el cual tiene solo un electrón de valencia y uno de cloro que tiene siete electrones de valencia, ahora bien, el electrón del átomo de sodio está débilmente ligado por lo que fácilmente es cedido al átomo de cloro. El segundo es un enlace covalente formado por un átomo de oxígeno que cuenta con 6 electrones de valencia y dos átomos de hidrógeno con un electrón de valencia cada uno. En este caso, los átomos de hidrógeno comparten sus electrones con el átomo de oxígeno, de modo que se completa su octeto formando una molécula estable.

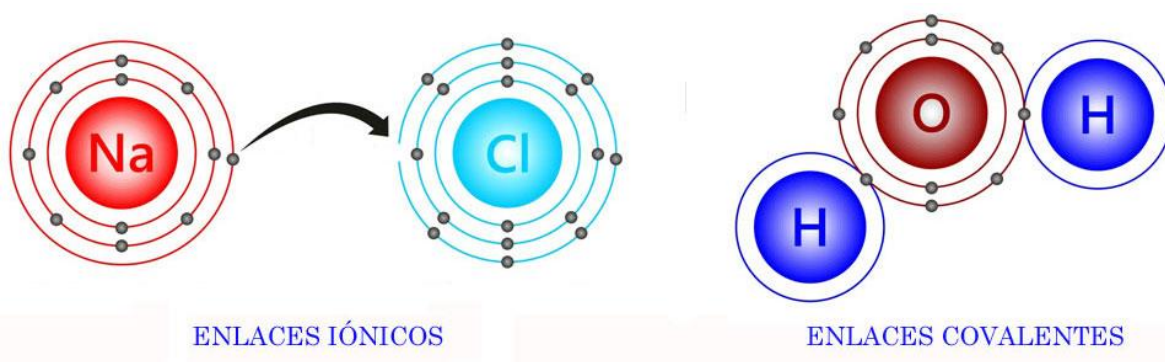


Figura 16: Enlace iónico y covalente [40]

La Figura 17 corresponde a los diferentes casos de la distribución de carga neta tras la formación de los enlaces descritos anteriormente. El caso a) corresponde a un enlace covalente no polar formado por dos átomos de cloro, pues como se puede observar la distribución de cargas alrededor del núcleo (electrones) es equitativa. El caso b) corresponde a un enlace covalente polar formado por un átomo de hidrógeno y otro de cloro, donde a diferencia que el caso anterior la carga no se encuentra distribuida equitativamente, pues el átomo de cloro cuenta con más electrones de modo que el área más cercana a su núcleo queda cargada negativamente mientras que del lado del hidrógeno queda una carga positiva. Finalmente, el caso c) corresponde a un enlace iónico formado por un átomo de sodio y otro de cloro, donde se puede notar que debido a que el átomo de sodio cede su electrón, éste queda cargado positivamente, mientras que el átomo de cloro recibe dicho electrón y queda cargado negativamente. Es importante notar que en el enlace iónico las cargas quedan separadas por completo, mientras que en el enlace covalente las cargas están combinadas y se dan distribuciones parciales de electrones en la superficie lo que provoca diferentes distribuciones de carga en la misma.

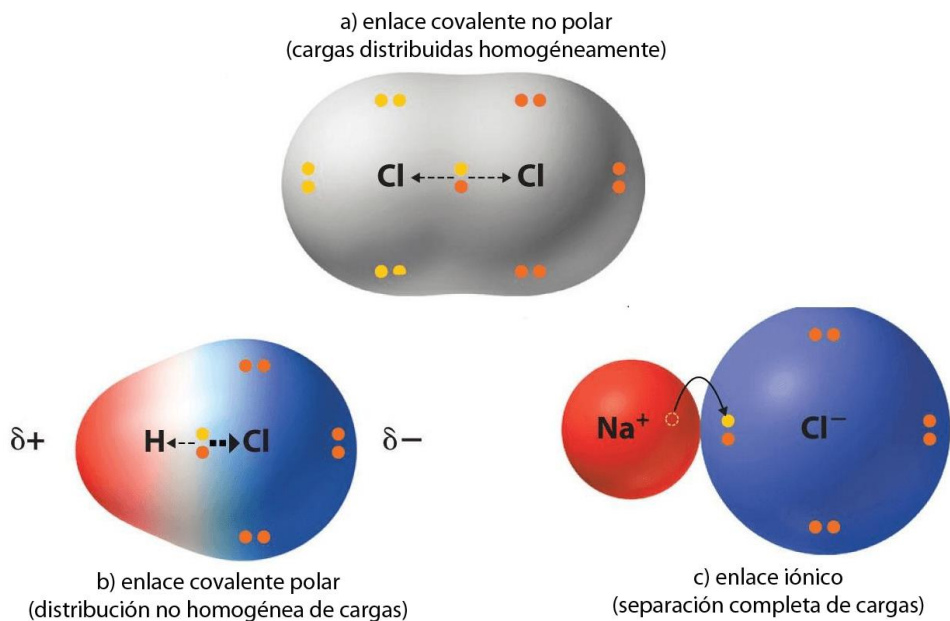


Figura 17; Distribución de carga en los diferentes tipos de enlaces [41]

La naturaleza del enlace covalente radica en el traslapamiento de los orbitales de los átomos involucrados, pues es de esta forma que los electrones pueden estar en ambos átomos. Por otro lado, para que dos átomos se puedan enlazar, a veces es necesario que éste cambie su configuración electrónica, dado que es necesario que los electrones no se encuentren apareados para formar un enlace covalente. Esto último provoca la combinación de sus orbitales, dando origen a la hibridación de los orbitales cuyo concepto fue propuesto por primera vez por Linus Pauling en 1931. Como ya se mencionó anteriormente, la electrónica orgánica solo implica orbitales s y p, por lo tanto, solo se pueden dar hibridaciones sp y su tipo se encuentra en función del número de enlaces covalentes que va a formar el átomo.

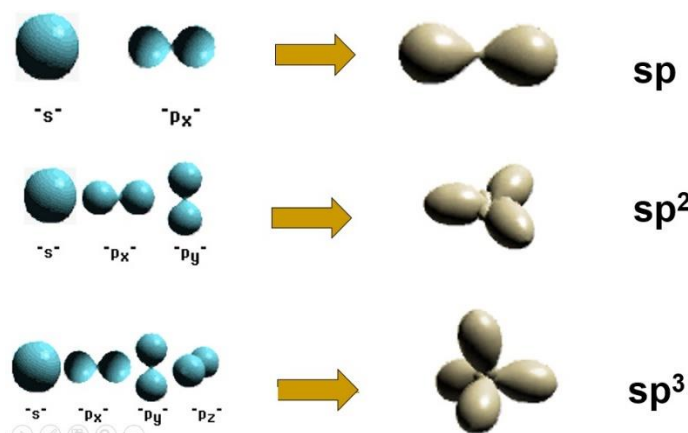


Figura 18: Hibridaciones sp, sp² y sp³ [42]

Dichas hibridaciones se ilustran en la Figura 18, es posible apreciar que la hibridación sp corresponde a la combinación de un orbital s con un p_x obteniendo dos lóbulos muy parecidos a los orbitales p. Posteriormente se aprecia la hibridación sp² la cual se forma tras la combinación de los orbitales s, p_x y p_y; obteniendo como resultado tres lóbulos sobre el mismo eje. Finalmente, la hibridación sp³ está conformada por la combinación los

orbitales s , p_x , p_y y p_z ; cuyo resultado es una forma tetragonal de cuatro lóbulos. A decir verdad, esta teoría fue desarrollada simplemente para ajustar las cosas [16].

Los enlaces pueden ser π o σ dependiendo de los orbitales que se traslapen, pues un enlace σ se forma cuando dos orbitales adyacentes se traslapan mientras que el enlace π se da cuando dos orbitales paralelos y laterales se traslapan. Estos enlaces pueden ser representados gráficamente como se muestra en la Figura 19, donde se ilustran los enlaces de una molécula de eteno. Dicha molécula está conformada por dos átomos de carbono y cuatro de hidrogeno.

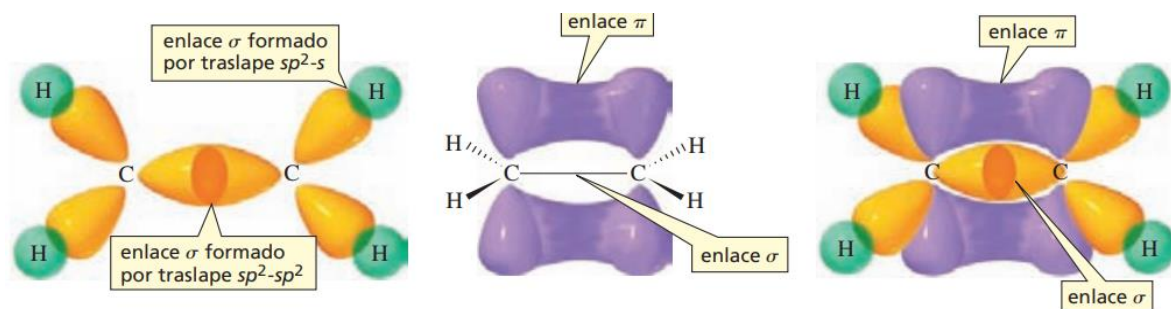


Figura 19: Enlaces π y σ [16]

Entonces cada átomo de carbono se enlaza con tres átomos, sin embargo, se forman cuatro enlaces. Esto implica la existencia de un enlace doble entre los átomos de carbono y por lo tanto estos átomos hibridan tres orbitales, es decir, se obtiene la hibridación sp^2 .

Los orbitales hibridados corresponden a los de color naranja y se puede observar cómo cada uno de ellos forma un enlace σ con sus átomos vecinos. Un enlace es de tipo σ cuando cuenta con electrones completamente apareados en sus estados de enlace y anti enlace cuyo resultado es una columna molecular muy fuerte y estable. Por otro lado, se tiene un enlace π cuando está formado por orbitales p sin hibridar, el cual como ya se mencionó, tiene dos lóbulos adyacentes y opuestos saliendo del núcleo. Este es el caso del enlace extra faltante entre los átomos de carbono y corresponden a los de color morado.

Los semiconductores orgánicos cuentan con una característica esencial en su estructura la cual consiste en una serie continua de enlaces dobles que recorre la longitud de la molécula, este tipo de estructura es conocida como moléculas conjugadas [18].

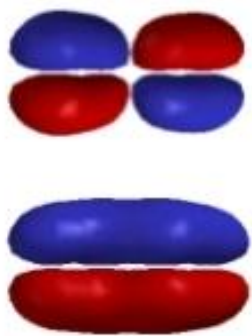


Figura 20; Enlace y anti enlace π [43]

En la Figura 20 se puede apreciar un enlace π , donde si los electrones se localizan en lóbulos contiguos (estados de enlace) se dice que se encuentran en fase y en su estado de menor energía, sin embargo, si un electrón se pasa al lóbulo que se encuentra en el lado opuesto (estado de anti enlace) ya no están en fase y por lo tanto el nivel de energía es diferente y superior. Entonces en equilibrio los electrones se encuentran en fase dado que es su estado de menor energía, pero cuando un estímulo de energía se aplica uno de los electrones puede pasar a otro estado de energía el cual se puede tomar como un estado excitado.

Gracias a los enlaces π es que aparecen los estados de energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Mientras más moléculas son agregadas, más de estos estados aparecen y al estar tan juntos se ven ligeramente desfasados entre si debido al principio de exclusión de Pauli. Por lo tanto, como se puede apreciar en la Figura 21 los estados HOMO y LUMO comienzan a agruparse y si algún electrón que se encuentre en el estado de HOMO es excitado mediante un fotón o de algún otro modo pasa a un estado de mayor energía, es decir, pasa a un estado LUMO. Ahora bien, cuando se encuentra en estado HOMO los electrones del enlace π se encuentran en fase, mientras que cuando pasan a LUMO ya no se encuentran en fase.

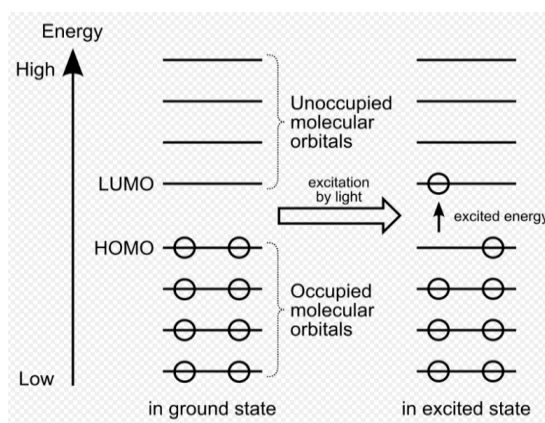


Figura 21; Estados HOMO y LUMO [44]

El comportamiento de los electrones en los niveles de energía HOMO y LUMO se puede ver como el principio del fenómeno de conducción en los materiales orgánicos. Sin embargo, la morfología del material es quien dicta las propiedades del transporte de carga, pues depende de la estructura de las cadenas, el grado de desorden del sólido, la densidad de impurezas y los defectos estructurales [17].

Dos factores morfológicos del material muy importantes son la cantidad de moléculas que lo conforman y la cristalinidad del sólido. La importancia de estos factores radica en su impacto en la estructura electrónica resultante cuya evolución se puede apreciar en la Figura 22. Primero se tiene el caso a) que corresponde a una sola molécula, donde un pozo de potencial aparece debido al potencial coulombico de cada uno de los núcleos atómicos que la conforman. Ahora bien, como ya se mencionó en párrafos anteriores aparecen los niveles energéticos HOMO y LUMO, cuando un electrón es excitado con la energía suficiente puede ascender a un estado en LUMO, incluso si es aún mayor éste podría pasar al vacío

desligándose de la molécula para ser un electrón libre. Por otro lado, para el caso b) se agregan algunas moléculas y más estado HOMO y LUMO aparecen, éstos son bastante cercanos entre si energéticamente, pero no iguales gracias al principio de exclusión de Pauli. En este caso ya se cuenta con un nivel de Fermi, el cual corresponde a la energía mínima para que un electrón pueda pasar de un estado HOMO a uno LUMO, donde ya puede contribuir a la conducción, es notable que el comportamiento comienza a asemejarse al de los semiconductores convencionales, sin embargo, no es el mismo. Pues para que un semiconductor orgánico pueda tener propiedades eléctricas similares a los semiconductores convencionales no solo es necesario agregar más moléculas, éstas deben estar ordenadas periódicamente de modo que se obtenga una estructura cristalina, cumpliéndose dicho requerimiento se obtiene el caso c) que corresponde a una estructura electrónica bastante parecida a la de los semiconductores convencionales, donde la cantidad de estados HOMO y LUMO es tan grande que se forma algo muy similar a las bandas de conducción y valencia.

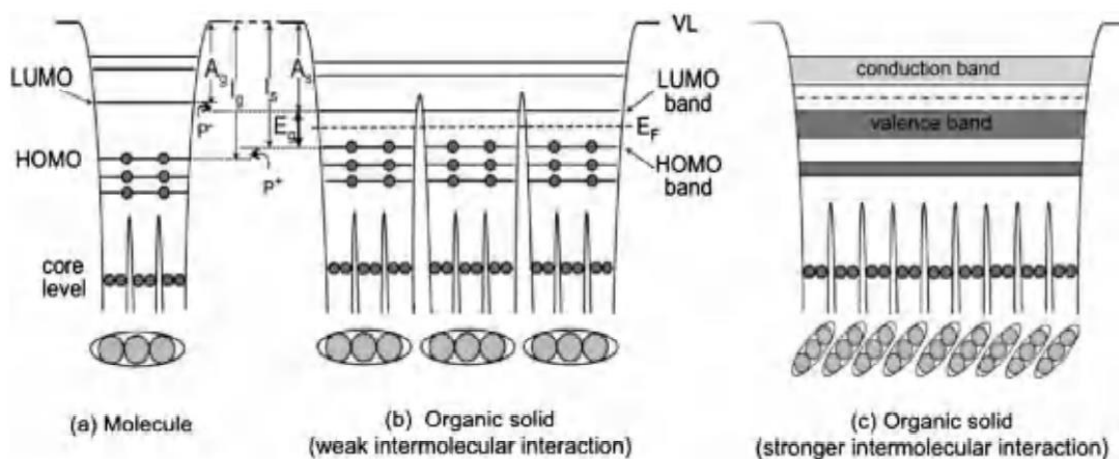


Figura 22: Evolución de la estructura atómica de un semiconductor orgánico conforme se le agregan moléculas [20]

Se tienen tres mecanismos de conducción: transporte de bandas, saltos entre estados localizados y tunelamiento [19]. Los mecanismos de conducción se presentan en todos los semiconductores orgánicos, sin embargo, la contribución que tiene cada uno en un material está relacionado principalmente con nivel de orden, es decir, con su cristalinidad. Pues para semiconductores con un alto grado de orden predomina el mecanismo por transporte de bandas, mientras que para materiales semi-cristalinos predominan los saltos entre estados localizados y el tunelamiento [17], [19], [20] y [21].

El mecanismo de transporte por bandas corresponde al de los semiconductores convencionales, el cual consiste en la creación de pares electrón-hueco dejando cargas libres en la banda de conducción para que estas puedan contribuir a una corriente eléctrica.

Debido a que es difícil llegar a un alto grado de cristalinidad el mecanismo de transporte de carga más utilizado es el de saltos entre niveles localizados, es decir, los electrones de los enlaces π se excitan y pasan de un estado HOMO a LUMO, esto implica que ese enlace quede desapareado y fuera de fase, entonces el electrón salta a otro orbital diferente para después regresar a su estado de menor energía (HOMO). Es importante tomar en cuenta que se da un proceso de ionización relativamente lento debido a los saltos de las cargas, entonces la polarización electrónica de una molécula, la polarización intermolecular y la intramolecular provocan la aparición de polarones [20].

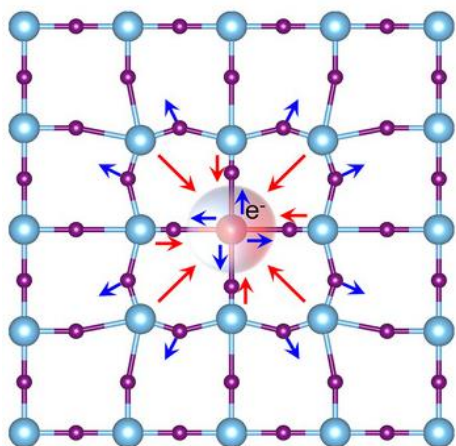


Figura 23: Polarón [45]

El término polarón fue utilizado por primera vez por Solomon Pekar en 1946 para definir la unidad formada por un exceso de portadores de carga localizada dentro de un pozo de potencial autogenerado por el desplazamiento de los iones de su alrededor [22]. La Figura 23 ilustra un polarón, pues se puede ver una red formada por dos tipos de átomos diferentes, pero uno de ellos se encuentra ionizado. Dicha carga provoca un desplazamiento de cargas locales debido a las fuerzas Coulombicas de atracción y repulsión que finalmente dan como resultado la polarización local de cierta zona de la red.

El salto de los polarones se puede ver como una reacción de la auto transferencia de electrones que provoca el salto de carga de un sitio ionizado a uno neutral [17] y, por lo tanto, el polarón es considerado el portador de carga para el mecanismo de saltos entre niveles localizados. De este modo se puede concluir que los saltos que se consideran en el transporte de carga

La temperatura es un parámetro que influye en ambos mecanismos de transporte de carga, sin embargo, no tiene el mismo efecto en ellos, pues en el caso del transporte por bandas la movilidad de los portadores disminuye conforme la temperatura se incrementa, mientras que en el transporte por saltos la movilidad aumenta con los incrementos de temperatura [17] [19].

El tunelamiento es un mecanismo que aparece en casi todos los semiconductores orgánicos, pero éste contribuye más al transporte de carga cuando se trabaja con bajas temperaturas. Este mecanismo consiste en el traslado de portadores de carga de un estado energético a otro sin requerir tanta energía, pues al traslaparse las funciones de onda de los orbitales existe una probabilidad de que el electrón aparezca en el orbital de otra molécula.

En la Figura 24 se pueden apreciar los tres mecanismos de transporte de carga descritos en los párrafos anteriores. El mecanismo número “1” corresponde al transporte por bandas, el “2” al salto entre niveles localizados y el “3” al tunelamiento.

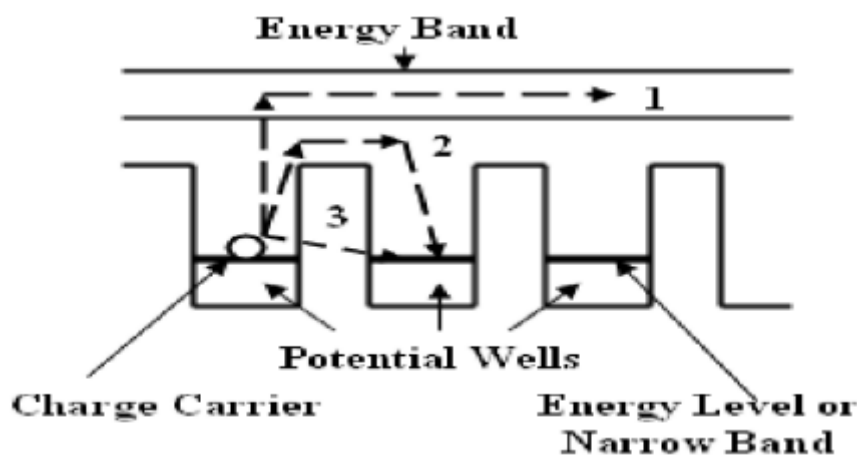


Figura 24: Mecanismos de transporte de carga para los semiconductores orgánicos [20]

Generalmente el número de portadores de carga térmicamente excitados en los semiconductores orgánicos no es lo suficientemente alto para formar una corriente y por lo tanto se requiere realizar una inyección de portadores [20]. Se puede inferir que esta es la razón por la que los semiconductores orgánicos son muy atractivos para el desarrollo de sensores, pues en un estado libre de perturbaciones cuenta con bajas conductividades y en cuanto alguna perturbación provocada por el medio inyecta de algún modo portadores al semiconductor su conductividad se afecta y en consecuencia su respuesta eléctrica. De este modo se genera una relación entre una señal eléctrica y una cantidad física, química o biológica del medio.

Material PEDOT: PSS

El material Poly(3,4-ethylenedioxythiopheno):poly(styrene sulfonate) o mejor conocido como PEDOT:PSS es un polímero que consta de PEDOT conjugado con carga positiva y PSS saturado con carga negativa. El PSS ayuda a estabilizar y dispersar el PEDOT en agua y otros solventes [23].

En la Figura 25 se muestra la estructura molecular del PEDOT:PSS, la cual básicamente está conformada por un núcleo de PEDOT y una coraza de PSS. Se puede inferir que el PEDOT no tiene contacto con el ambiente pues está completamente rodeado por las moléculas de PSS. Por otro lado, es visible que los enlaces entre estos dos compuestos se dan entre los oxígenos del PEDOT y los hidrógenos del PSS.

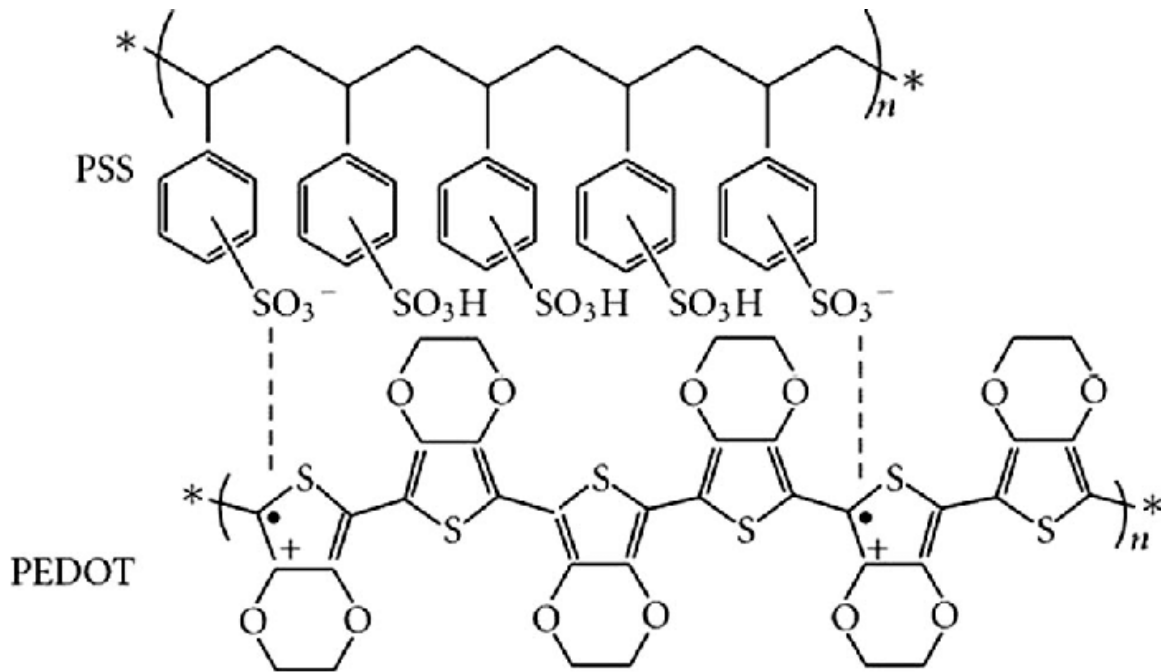


Figura 25: Estructura molecular del PEDOT:PSS [23]

El PEDOT:PSS cuenta con una gran conductividad eléctrica, gran estabilidad, buena procesabilidad, obtención de películas de buena calidad, alta transparencia y disponibilidad comercial [24] y [25].

Este material cuenta con un amplio rango de conductividades eléctricas que van desde 10^{-2} hasta 10^3 S cm⁻¹, cuyo valor depende de las condiciones de sinterización, procesamiento de aditivos o pos tratamiento. Las películas formadas por este material cuentan con funciones de trabajo que se encuentran entre 5 y 5.2 eV [23]. Una característica muy interesante de este material es que su conductividad puede ser mejorada decenas o cientos de veces mediante la adición de solventes polares [24].

Gracias a todas las características y propiedades descritas es que el PEDOT:PSS es un material altamente utilizado en diversas aplicaciones principalmente como electrodos [23], aplicaciones bioelectrónicas [25], sensores de tensión muscular y presión en general [26], [27] y [28], sensores de humedad [29], [30] y [31].

Material MCM-41

Los materiales porosos pueden ser definidos como sólidos que cuentan con huecos denominados como poros, los cuales pueden ser clasificados según su morfología entre poros abiertos y cerrados. Como se puede apreciar en la Figura 26, los poros abiertos son aquellos



que se encuentran conectados con el exterior del material, en caso de que un poro cuente con dos o más salidas al exterior se le conoce como poro interconectado. Mientras que los poros cerrados corresponden a aquellos que se encuentran en su interior y completamente aislados del exterior. [32].

La porosidad de un material se puede definir como la fracción del volumen de sus poros y el volumen total del material [32], es decir, la relación entre el espacio sólido y hueco del material.

Figura 26: Tipos de poros [46]

Los materiales porosos pueden ser clasificados mediante diferentes criterios, sin embargo, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomienda clasificarlos por el tamaño de los poros. Como se puede observar en la Figura 27 los materiales son microporosos cuando los poros son de menores de 2nm, mesoporosos para poros de 2 a 50nm y macroporosos para poros mayores a 50nm.

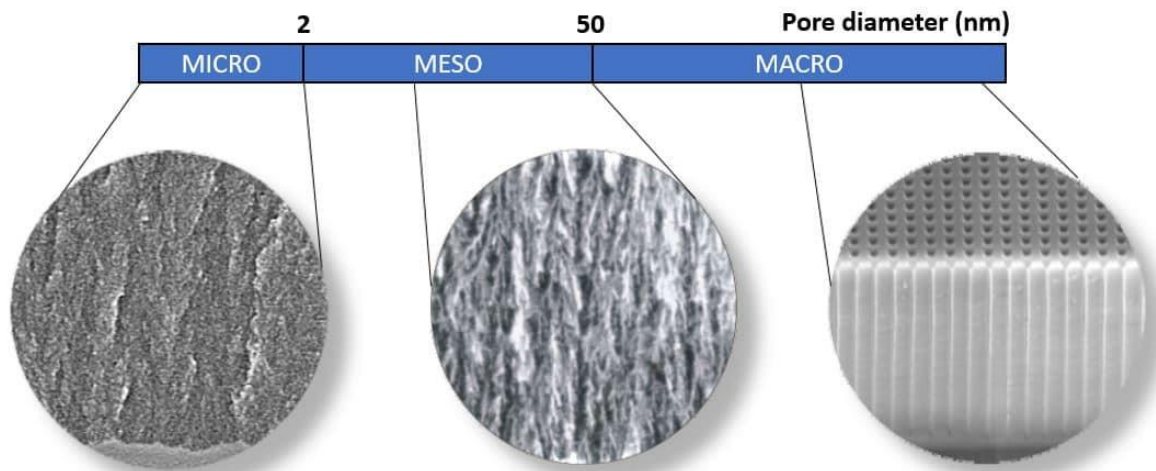


Figura 27: Clasificación de los materiales porosos según el tamaño de sus poros [47]

El estudio de los materiales mesoporosos ordenados aumento debido a sus posibles aplicaciones como catalizadores o medios de adsorción y los primeros descubrimientos de sílicas mesoporosas ordenadas fueron M41S y FSM-16 [33].

Tras el surgimiento de un nuevo método de síntesis de materiales porosos dio lugar a la familia M41S, dicho método consiste en una matriz molecular auto organizada de moléculas tensioactivas, utilizadas como una plantilla de estructura direccional que produce una matriz en el rango de nanómetro. En la Figura 28 se muestra esta familia la cual está compuesta por: el MCM-50 el cual tiene una estructura laminar, el MCM-41 que presenta una estructura hexagonal con poros unidimensionales y el MCM-48 cuya estructura es cubica donde los sistemas de los poros tienen arreglos tridimensionales. El MCM-41 y el MCM-48 son térmicamente estables, mientras que el MCM-50 no lo es [34].



Figura 28; Familia de materiales mesoporosos M41S [33]

El material MCM-41 se diferencia de otros materiales porosos debido a que las paredes de sus poros son amorfas y los poros se posicionan periódicamente formando un empaque hexagonal bien ordenado. Éste se caracteriza por contar con su empaque periódico hexagonal, la distribución uniforme de sus poros, una estabilidad térmica hasta 850°C, densidades de poros superiores a 0.6 cm³/g y cuenta con una elevada área superficial que se encuentra entre 700 y 1500 m²/g. Una característica fundamental es el tamaño de sus poros cuyo diámetro se encuentra entre 2 y 10 nm, puesto que permite la adsorción de moléculas en su interior [34].

Estructura del sensor

Como ya se ha mencionado, los sensores de humedad pueden ser resistivos o capacitivos, en este trabajo se propone experimentar con dos estructuras de modo que se puedan estudiar ambos tipos de sensores con la combinación de los materiales PEDOT:PSS y MCM-41.

La primera corresponde a una estructura MIM (Metal-Aislante-Metal) como la que se muestra en la Figura 29, donde se tiene como base un contacto óhmico implementado por una película de PEDOT:PSS compuesta por el depósito de varias capas, después se tiene una película de MCM41 y finalmente una estructura de dedos de PEDOT:PSS, esta estructura está pensada para implementarse como sensor capacitivo. Por otro lado se tiene una estructura más básica que tan solo consiste en un contacto de PEDOT:PSS depositado sobre una capa de MCM-41.

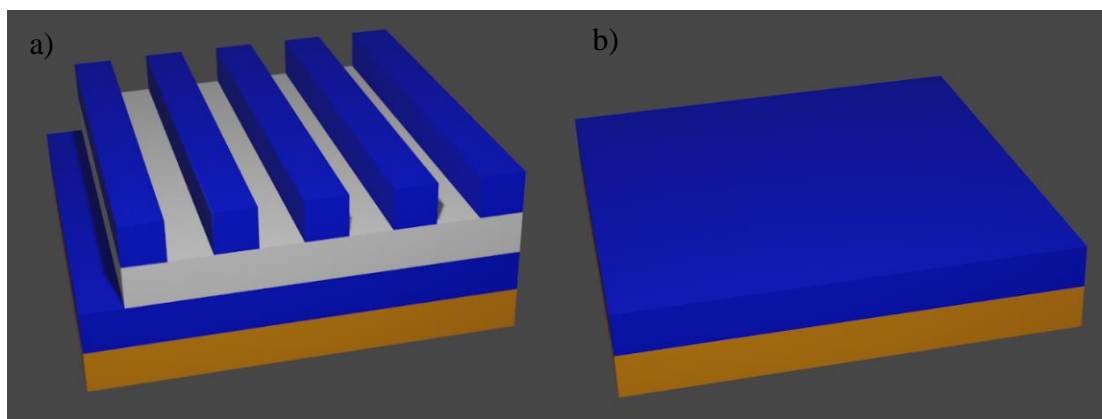


Figura 29: Estructuras propuestas para la implementación del sensor de humedad a) MIM y b) Contacto óhmico

Cuando el sensor es expuesto a humedad, las moléculas de agua son adsorbidas en la superficie de los materiales, inicialmente por el PEDOT:PSS, donde en realidad es el PSS quien interactúa con dichas moléculas, puesto que, como se vio en la sección anterior, el PEDOT está acorazado por el PSS, imposibilitando a sus oxígenos para interactuar con la humedad. Entonces, primero hay un proceso de quimisorción donde las moléculas de agua son desasociadas en grupos de hidroxilos para después enlazarse con la superficie del PSS; posteriormente inicia el proceso de fisisorción, en el cual las moléculas de agua son atraídas a los grupos de hidroxilos por medio de fuerzas de Van der Waals, las moléculas de la primer capa quedan inmóviles, sin embargo, en las capas posteriores las moléculas quedan más libres lo que provoca que puedan aportar sus iones a la conducción eléctrica del material.

Por otra parte, cuando las moléculas de agua interactúan con el MCM-41 se da el mismo proceso descrito en la superficie del material, aunque dado a que es un material mesoporoso, se suma la condensación capilar, la cual consiste en el llenado de sus poros con moléculas de agua. Ahora bien, a pesar de que la constante dieléctrica del material cambia con su

interacción con la humedad, la función más fuerte de esta capa consiste en ayudar a la pronta recuperación del PEDOT:PSS, liberándolo de las moléculas de agua adsorbidas para evitar su pronta saturación, es decir, agiliza la desorción del agua del polímero. Sin embargo, un problema surge cuando el MCM-41 se satura, puesto que, para la recuperación del material, es necesario dar al sensor un tratamiento térmico con el fin de que las moléculas de agua se evaporen y liberen por completo el sensor dejándolo listo para nuevas mediciones.

El proceso de adsorción descrito se da de la misma forma en ambas estructuras, sin embargo, es obvio que el funcionamiento se da de manera diferente.

La estructura MIM cuenta con una capacitancia inicial en estado de equilibrio, ahora bien, cuando se da una perturbación provocada por la humedad, se forma una capa iónica en la superficie del PEDOT:PSS mediante el proceso de adsorción descrito en los párrafos anteriores, gracias a la incorporación de carga el valor de la capacitancia cambia.

Por otro lado esta misma estructura puede presentar una conducción transversal entre la primer película de PEDOT:PSS y uno de los dedos del mismo material, esto puede ser posible gracias al efecto Poole-Frenkel, el cual consiste en la conducción a través de un aislante cuando existe un campo eléctrico lo suficientemente grande. Esto ocurre gracias a algunos defectos en el material que provocan la aparición de algunos estados de trampa en el aislante, por lo tanto, si se excita al portador de carga con la suficiente energía puede acceder a uno de estos estados de trampa, de este modo puede saltar entre estos estados trampa hasta transportar al portador hasta la siguiente interfaz. Entonces los portadores de carga de la primer película de PEDOT:PSS se pueden situar en estados de trampa en el MCM-41 para finalmente llegar a la otra película de PEDOT:PSS (dedo) logrando así una conducción transversal.

El contacto óhmico también tiene una impedancia inicial en estado de equilibrio y cuando se da la adsorción de la humedad se forma la capa iónica la cual aporta

Para la implementación del sensor se utiliza como sustrato tela con el fin de obtener un dispositivo vestible. Para realizar los depósitos de los materiales se utiliza la técnica de Spin Coater.

UNIDAD 3. METODOLOGIA

Se exploraron y propusieron diversas estructuras formadas por MCM-41 y PEDOT:PSS para su posible aplicación como sensor de humedad con el objetivo de favorecer la respuesta de alguna señal eléctrica ante la humedad, principalmente se pensó en la capacitancia y resistencia de las estructuras.

Procesos

Para la obtención de dichas estructuras se realizaron una serie de pasos y procesos, tales como la preparación y depósito de los materiales. Debido que a lo largo del desarrollo experimental de este trabajo se repitieron diversos procesos para la obtención de las diferentes estructuras y muestras primero se abarcará la descripción de los procesos realizados y posteriormente la metodología empleada para la obtención de las estructuras.

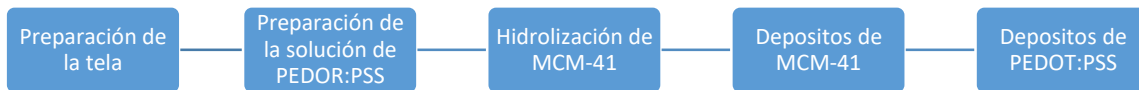


Figura 30: Diagrama de flujo de la obtención de un dispositivo

En la Figura 30 se muestra el proceso básico para la obtención de un contacto óhmico, los primeros tres pasos corresponden a la preparación de los materiales, posteriormente se procede a depositar una película de MCM-41 como sustento mecánico y después se deposita la película de PEDOT:PSS. Ahora bien, para una estructura MIM se realiza el mismo proceso, sin embargo, después del depósito de PEDOT:PSS se procede a depositar una nueva película de MCM-41 y finalmente se deposita la película superior de PEDOT:PSS con la estructura de los dedos.

Preparación de la tela

La tela es el sustrato utilizado para la obtención de las estructuras propuestas, para esto, la tela debe ser preparada de modo que la superficie este limpia y cuente con las condiciones necesarias para realizar los depósitos. Para este proceso se requiere:

- Tela
- Vidrio

- Cinta kapton
- Dos recipientes con agua des ionizada
- Dos recipientes con acetona
- Recipiente con etanol
- Recipiente con metanol
- Pinzas
- Tijeras
- Cúter
- Tina ultrasónica
- Cámara de plasma

Con las tijeras se corta la tela en pequeños rectángulos a los cuales después se les realiza una limpieza. Para esto se colocan los trozos de tela en un recipiente con agua desionizada y se le aplican tres ciclos de 480 s en la tina ultrasónica. Después, con el uso de las pinzas, se exprimen los trozos de tela y se pasan a un recipiente con acetona y se aplican dos ciclos de 480s en la tina ultrasónica. Posteriormente se pasan los trozos de tela a un recipiente con metanol y se aplica un ciclo de 480 s en la tina ultrasónica. Por último, se dejan secar los trozos de tela a temperatura ambiente.

Por otra parte, con el cúter se cortan rectángulos de vidrio del tamaño de los trozos de tela a los cuales también se les realiza una limpieza, ya que estos vidrios servirán de sustento mecánico de la tela para el depósito de materiales. Entonces se colocan los vidrios en un recipiente con agua desionizada, se les aplica un ciclo de 480 s en la tina ultrasónica y se secan con nitrógeno. Luego se pasan a un recipiente con acetona donde nuevamente se les aplica un ciclo de 480 s en la tina ultrasónica y se secan con nitrógeno. Después se colocan los vidrios en un recipiente con etanol, se les vuelve a aplicar un ciclo de 480 s en la tina ultrasónica y se secan con nitrógeno.

Con el fin de facilitar la manipulación de la tela, ésta es fijada a un vidrio mediante el uso de cinta kapton. Se debe procurar estirar lo suficiente la tela, pero teniendo cuidado de no aplicar mucha tensión para evitar la separación de las fibras, ya que esto podría ocasionar discontinuidades en el sustrato y en consecuencia los depósitos de MCM-41 y PEDOT:PSS no serán uniformes y continuos.

Una vez fijada la tela se le da un tratamiento de plasma con flujo de oxígeno de 0.2 con una potencia de 50W (Figura 31), esto para hacer que algunos oxígenos se adhieran a la superficie de la tela de modo que esta quede un tanto rugosa y así sea más fácil que se depositen los materiales MCM-41 y PEDOT:PSS. Después de este proceso los trozos de tela se encuentran listos para realizar los depósitos de los materiales.



Figura 31: Aplicación de plasma a la tela

Preparación de la solución de PEDOT:PSS

Para realizar los depósitos de PEDOT:PSS mediante la técnica de spin coater es necesario contar con una solución que contenga dicho material. Una característica muy importante que se debe tomar en cuenta para la obtención de dicha solución es la degradación del material PEDOT:PSS cuando se expone a la atmosfera, por lo tanto la preparación de la solución debe realizarse en una atmosfera inerte. Para esto se utiliza una cámara de guantes donde se puede trabajar con una atmosfera de nitrógeno con 99.999% de pureza, evitando así la degradación del material.

Para la preparación de la solución se requiere:

- Un frasco limpio
- Dos jeringas
- 5 ml de etanol
- 2.5 ml de PEDOT:PSS



Figura 32: Solución PEDOT:PSS

Primero se deben introducir los materiales a la cámara de guantes, para esto se colocan en un pequeño compartimento (antecámara) que posteriormente será sometido a un proceso de vaciado y llenado con el fin de eliminar los gases de la atmosfera externa, es importante sellar bien todos los frascos para evitar rupturas o accidentes cuando estos sean sometidos al vacío. Una vez expulsados los gases no deseados del compartimento se presuriza la cámara de guantes, se colocan unos guantes de látex previamente a meter las manos en los guantes de la cámara y posteriormente se introducen los materiales.

Mediante una jeringa se colocan 5 ml de etanol en el frasco limpio. Después utilizando otra jeringa, se agregan 2.5 ml de PEDOT:PSS a la solución y luego se sellan nuevamente todos los frascos. Se colocan todos los materiales en la antecámara donde se aplicará nuevamente el proceso de vaciado y llenado, pero ahora para extraer los gases de la atmosfera interna, la solución obtenida es puesta en agitación por un tiempo de 30 minutos y finalmente es filtrada

con lo que ya está lista para su uso. En la Figura 32 se muestra el frasco con la solución obtenida de PEDOT:PSS.

Depósitos de MCM-41

Para realizar los depósitos del material MCM-41 se utiliza la técnica de spin coater y para esto se requiere:

- Sustratos de tela/vidrio limpios
- Solución de MCM-41
- Pipeta pasteur
- Pinzas
- Spiner

Antes de iniciar los depósitos del material, es necesario limpiar el spin coater con etanol para evitar la contaminación de las muestras debido a residuos de materiales depositados anteriormente. Por otro lado, la solución de MCM-41 se debe encontrar cerrada y en constante agitación.

Primero se enciende el spiner, después mediante unas pinzas se coloca el sustrato de tela/vidrio dentro del spiner y se enciende la bomba de vacío, esto último permite fijar el sustrato para evitar que se caiga.

Se cierra el spiner y con el uso de la pipeta se coloca un tanto de la solución de MCM-41 sobre la tela de modo que cubra toda la superficie, después se inicia el proceso del spiner con una velocidad de 2200 rpm durante 30 s, al terminar se abre el spiner y se deja secar la muestra durante un minuto a temperatura ambiente.

El proceso descrito en el párrafo anterior es para depositar una capa de MCM-41 (Figura 33), entonces este debe repetirse 'n' veces para el depósito de 'n' capas. Al terminar el depósito de todas las capas la muestra se somete a un tratamiento térmico de dos minutos a 70°C al medio ambiente.



Figura 33: Película de MCM-41 depositada sobre tela

Depósitos de PEDOT:PSS

Para realizar los depósitos de PEDOT:PSS se utiliza la técnica de spin coater y se requiere:

- Sustrato de tela/vidrio
- Solución de PEDOT:PSS
- Pipeta pasteur
- Pinzas
- Spiner

Antes de iniciar los depósitos se debe limpiar el spiner con etanol para evitar la contaminación de la muestra con algún material que haya quedado como residuo en algún proceso de depósito anterior. Es importante que la solución de PEDOT:PSS se encuentre en constante agitación.

Se enciende el spiner y se coloca la muestra dentro de él, después se enciende la bomba de vacío para fijar la muestra y evitar que se caiga.

Se cierra el spiner y mediante la pipeta se coloca un poco de la solución PEDOT:PSS sobre el sustrato a modo de cubrir toda la superficie. Después se inicia el proceso del spiner con una velocidad de 800rpm durante 30 s. Al terminar se abre el spiner y se deja secar la muestra durante un minuto a temperatura ambiente.

El proceso descrito anteriormente es para depositar una capa de PEDOT:PSS, por lo tanto para realizar el depósito de 'n' capas se debe repetir dicho proceso 'n' veces.

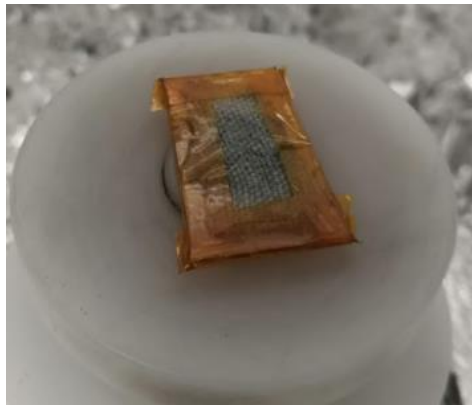


Figura 34: Pelicula de PEDOT:PSS depositada

Construcción de estructuras

Como ya se ha mencionado anteriormente, se propusieron algunas estructuras con los materiales MCM-41 y PEDOT:PSS con el fin de evaluar el comportamiento de algunas de sus propiedades eléctricas ante la presencia de humedad, de modo que sea posible determinar cuál es la mejor estructura para usarse como sensor de humedad y la variable eléctrica con la que se trabajará.

Para este estudio se propusieron cuatro estructuras:

1. Contacto óhmico de PEDOT:PSS depositado sobre tela
2. Contacto óhmico de PEDOT:PSS con una base de MCM-41 depositado sobre tela
3. Estructura MIM con dedos
4. Estructura MIM con dedos con base de MCM-41

Contacto óhmico de PEDOT:PSS depositado sobre tela

Esta es la estructura más básica propuesta y para su obtención primero se prepara la tela que se usa como sustrato y después se depositan las capas de PEDOT:PSS. La muestra resultante puede observarse en la Figura 35: Muestra P1

Se obtuvieron tres muestras en las que varía el número de capas de PEDOT:PSS depositadas como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Muestras de contactos óhmicos

Muestra	Nº de capas
P1	10
P2	15
P3	20



Figura 35: Muestra P1 (Deposito de PEDOT_PSS sobre tela)

Contacto óhmico de PEDOT:PSS con una base de MCM-41 sobre tela

Esta estructura es prácticamente como la anterior, solo se le agrega una base de MCM-41 para dar un soporte mecánico al PEDOT:PSS, para esto nuevamente se utiliza la tela como sustrato.

Para la obtención de esta estructura, primero se prepara la tela, después se deposita una película de 10 capas de MCM-41 y finalmente se deposita el PEDOT:PSS (Figura 36). Se obtuvieron tres muestras en las que se varía el número de capas de PEDOT:PSS depositadas como se describe en la Tabla 2.

Tabla 2: Muestras de contactos óhmicos con MCM-41 como base

Muestra	Capas MCM-41	Capas PEDOT:PSS
MP1	10	10
MP2	10	15
MP3	10	20

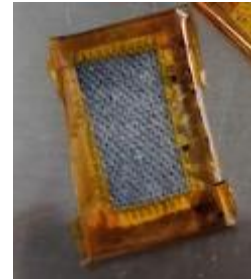


Figura 36: Muestra MP1 (Deposito de PEDOT_PSS sobre película de MCM-41)

Estructura MIM con dedos

Esta estructura consta de dos materiales donde el contacto corresponde al PEDOT:PSS y el aislante es el MCM-41 con tela como sustrato. Ahora bien para la construcción de esta estructura, primero se prepara la tela que se utiliza como sustrato y se depositan 20 capas de PEDOT:PSS. Después se genera un escalón cubriendo una parte del contacto óhmico con kapton de modo que en esa zona no se depositen los materiales de las capas superiores y se procede a depositar 10 capas de MCM-41. Luego, para obtener los dedos se colocan pequeñas tiras de kapton a lo largo de la muestra, procurando que sean del mismo ancho y estén distribuidas lo más uniformemente posible, finalmente se depositan 15 capas de PEDOT:PSS.

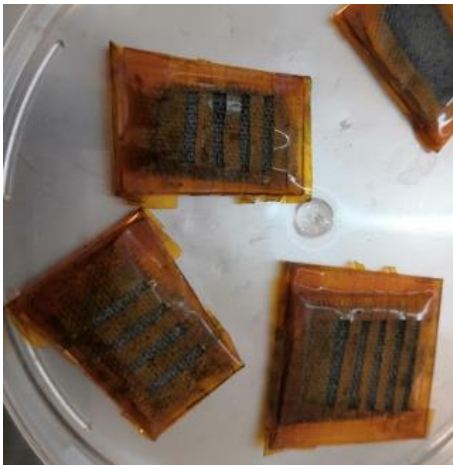


Figura 37: Estructuras MIM

Estructura MIM con dedos con base de MCM-41

Esta última estructura es casi igual a la anterior simplemente se le agrega una base de MCM-41 para dar un soporte mecánico y el sustrato nuevamente es tela.

Para la obtención de la estructura primero se prepara el sustrato de tela, después se realiza el depósito de 10 capas de MCM-41 y luego se depositan 20 capas de PEDOT:PSS. Se genera un escalón cubriendo una zona del contacto óhmico con cinta kapton de modo que sobre esa zona no se depositen los materiales de las capas superiores y se depositan 10 capas de MCM-41. Ahora se requiere construir los dedos para lo que se colocan tiras de cinta kapton a lo largo de la muestra procurando que tengan el mismo ancho y se encuentren distribuidas uniformemente. Finalmente se realiza el depósito de 15 capas de PEDOT:PSS.



Figura 38: Dispositivos MIM con película de MCM-41 como sustento mecánico

Mediciones eléctricas de las estructuras

Para determinar si las estructuras y materiales pueden utilizarse para implementar un sensor de respiración se debe realizar el estudio de sus propiedades eléctricas al recibir estímulos de humedad correspondientes a la respiración.

Las propiedades eléctricas de interés son la conductividad del PEDOT:PSS y la capacitancia de las estructura. Ahora bien, para realizar estas mediciones se utiliza el analizador de parámetros de dispositivos semiconductores Keysight B1500a y la SMU Keithley 2450. Para la evaluación de los materiales y estructuras se realizan las mediciones de las curvas I-V superficiales y transversales, así como las curvas C-V.

Medición I-V superficial

La medición de la curva I-V superficial permite obtener la conductividad de los contactos óhmicos obtenidos, sin embargo, se tiene mayor interés en observar el cambio de conductividad al aplicar vaho sobre las muestras. Esta medición se puede realizar mediante los dos instrumentos mencionados.

Para medir con el analizador de parámetros B1500a primero se debe encender el instrumento y las bombas de vacío, en seguida se requiere realizar la calibración del instrumento pues de lo contrario las mediciones obtenidas podrían ser erróneas.

Una vez realizada la calibración ya es posible iniciar con las mediciones, para esto se coloca la muestra en el plato del instrumento y se aplica el vacío para que la muestra quede fija. Después, se posiciona el plato mediante los controles de modo que quede lo más cómodo posible para después colocar las puntas sobre la muestra, posteriormente se configuran los parámetros de la medición para finalmente realizara.

Para realizar la medición con la SMU 2450 se lleva a cabo un proceso más simple el cual consiste en encender el instrumento, posicionar las puntas como se muestra en Figura 39 y finalmente realizar la medición.

En ambos instrumentos se exportan los datos obtenidos en formato csv para su posterior procesamiento y análisis.

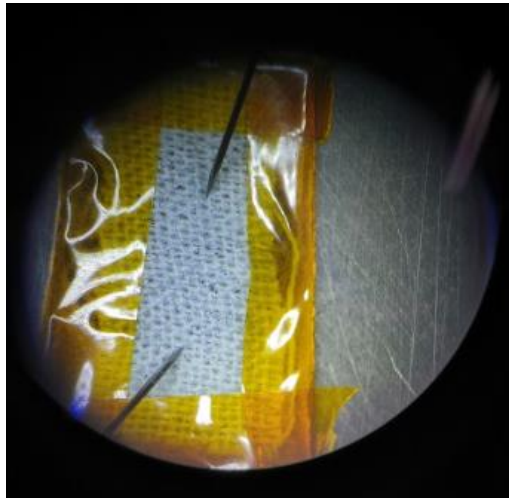


Figura 39: Medición I-V superficial

Medición I-V transversal

La medición de la curva I-V transversal permite obtener información del comportamiento eléctrico del MCM-41 depositado entre los contactos de PEDOT de modo que se pueda ver si está actuando como dieléctrico y que influencia eléctrica surge al aplicar vaho.

Nuevamente es posible realizar la medición con cualquiera de los dos instrumentos y el proceso que se lleva a cabo es prácticamente el mismo, pues hay un cambio en el posicionamiento de las puntas, dado que en este caso se requiere colocar una punta en el escalón formado para acceder al contacto inferior de las estructuras y la otra punta es colocada en uno de los dedos que se encuentran en la parte superior de las estructuras.

Medición C-V transversal

La medición de la curva C-V transversal permite observar el comportamiento capacitivo de las estructuras obtenidas y el comportamiento de esta propiedad en la presencia de humedad o vaho para ser más específicos.

Esta curva se obtiene mediante el analizador de parámetros B1500A, ahora bien para realizar la medición se sigue el mismo proceso que se ha descrito en los párrafos anteriores, una de las puntas se posiciona en el escalón de la estructura y la otra en un dedo.

UNIDAD 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Se obtuvieron diversos dispositivos de las cuatro estructuras descritas anteriormente. Ahora bien, a lo largo del desarrollo experimental se fue mejorando la técnica de los procesos de depósito para asegurar que las películas de los materiales MCM-41 y PEDOT:PSS se dieran de forma adecuada, ya que el uso de tela como sustrato implica diferencias relevantes en las condiciones iniciales para los depósitos. El material MCM-41 ya se tiene bien estudiado en el laboratorio, por lo que no fue un problema realizar los depósitos sobre tela, sin embargo en el caso del PEDOT:PSS se tuvieron ciertas dificultades; la principal se dio en la velocidad del spinner pues al principio el material era expulsado de la muestra, desperdiciándolo y provocando que los depósitos no fueran de buena calidad. Por lo tanto, la velocidad del spinner se redujo hasta llegar a un valor óptimo para mejorar la calidad de los depósitos. Por otro lado, la porosidad de la tela afecta la uniformidad de los depósitos y esto a su vez afectaba la conductividad del contacto óhmico, ya que existían ciertas rupturas en las capas del material. Para obtener capas más uniformes de PEDOT:PSS se realizaron depósitos de MCM-41 sobre la tela para llenar dichos poros lo más posible y así dar un sustento mecánico a la estructura.

Debido a la problemática descrita, no todas las muestras fueron funcionales, ya que no presentaron las condiciones apropiadas para su estudio y aplicación como posible sensor de respiración, principalmente por la calidad de los depósitos y estructuras. Por esta razón, solo se tomaron algunas de las muestras para realizar las mediciones correspondientes.

En el sector de desarrollo e investigación el sustento más fuerte son los resultados experimentales, ya que demuestran directamente el funcionamiento o hipótesis planteada. Sin embargo, es bien sabido que hoy en día el diseño y desarrollo de diversos dispositivos se lleva de la mano con las simulaciones, ya que estas permiten observar una aproximación del comportamiento de los dispositivos. De este modo es posible obtener un análisis preliminar para llegar a la mejor opción en el diseño de los dispositivos sin necesidad de realizar una exploración experimental tan ardua.

La simulación también se puede utilizar como una retroalimentación que permita entender el funcionamiento del material o dispositivo bajo ciertas condiciones para proponer y realizar mejoras. Es importante tener en cuenta que la ayuda y fiabilidad de los datos obtenidos en las simulaciones se encuentran en función de los modelos y parámetros utilizados, pues mientras se usen modelos más aproximados a la realidad y se introduzcan la mayor cantidad de parámetros posibles de los materiales o dispositivos los resultados serán más apegados a la realidad y así tendrán mayor peso en el proceso de desarrollo e investigación.

El desarrollo de este trabajo es de manera experimental con una retroalimentación mediante simulaciones, pues mediante ellas se pretende obtener un mejor entendimiento de lo que está

sucediendo con los materiales y estructuras. Esto a su vez ayudará a proponer algunos cambios en los dispositivos con el fin de mejorar su funcionamiento.

Experimental y mediciones

El objetivo del primer experimento es encontrar la relación entre la conductividad de la película y su número de capas. Como ya se había mencionado, surgió una problemática debido a la porosidad de la tela provocando que los depósitos del material PEDOT:PSS no se realizarán de una manera uniforme, por lo que se optó por depositar primero una base de material MCM41 y sobre ésta la película de PEDOT:PSS.

Para estas pruebas se trabajó con dos muestras y se midió la resistencia del contacto con depósitos de 10, 15 y 20 capas, tanto para los depósitos de PEDOT:PSS directamente sobre la tela y para los depósitos con la película de MCM41 como base.

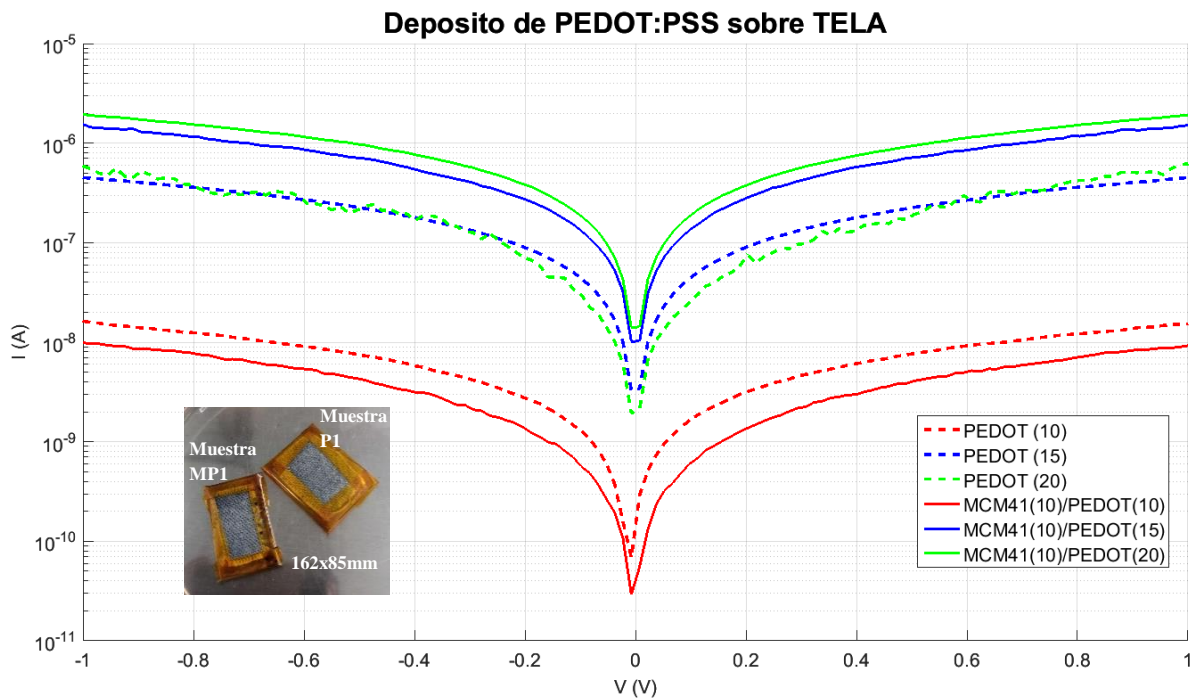


Figura 40: Medición I-V de contacto óhmico depositado sobre tela con y sin base de MCM41

En la Figura 40 se pueden observar las curvas I-V de los dispositivos descritos. La respuesta del dispositivo con la base de MCM-41 corresponde a las líneas continuas, mientras que las líneas punteadas corresponden al dispositivo que carece de dicha base. Es evidente que se tiene una mejor respuesta eléctrica cuando se deposita MCM41 como sustento mecánico, pues se puede observar que se alcanzan corrientes más altas para esta muestra. Este resultado

apoya la hipótesis inicial de que los depósitos de PEDOT:PSS son más uniformes cuando se deposita una base de MCM-41 debido a la porosidad de la tela.

Por otro lado, se puede observar que mientras más capas de PEDOT:PSS son depositadas la conductividad incrementa, sin embargo, se ve cierta saturación de la misma puesto que de 10 a 15 capas hay un incremento en la corriente de dos órdenes de magnitud, mientras que de 15 a 20 capas el incremento se mantiene en el mismo orden. Esto habla de una falta de linealidad entre la relación de la conductividad con el número de capas depositadas.

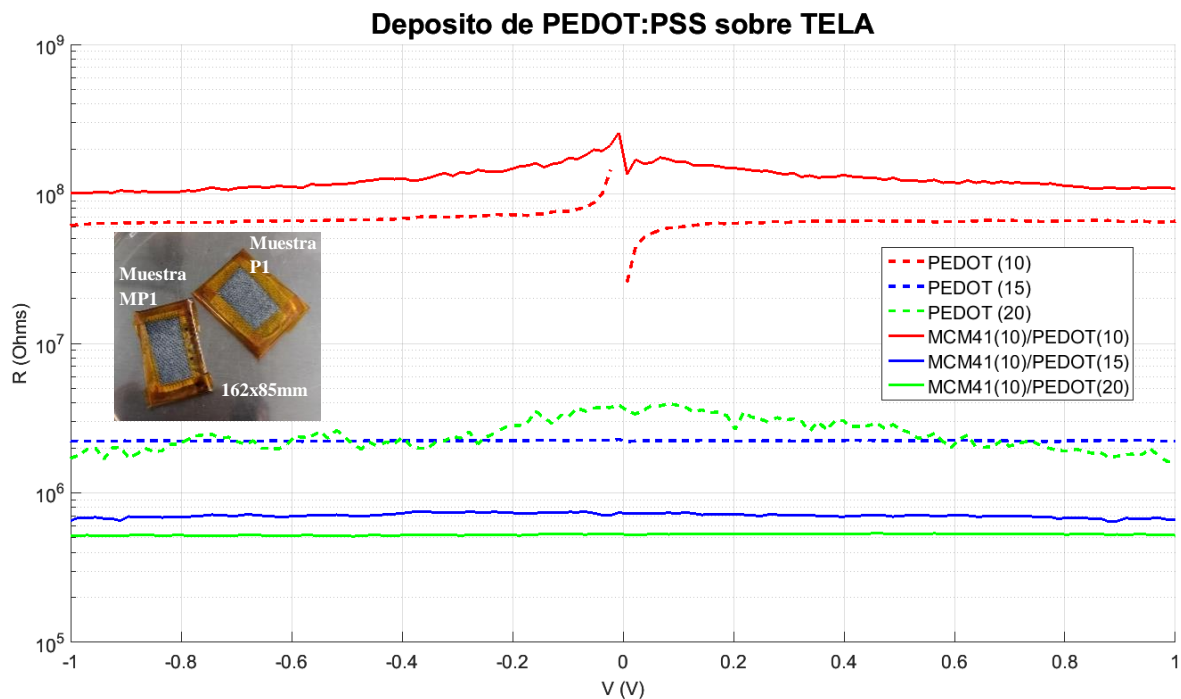


Figura 41: Resistencia del contacto óhmico depositado sobre tela con y sin base de MCM41

En la Figura 41 se pueden apreciar los mismos resultados, pero como valores de resistencia, en este formato es más fácil visualizar y cuantificar la conductividad. Se puede ver que las resistencias obtenidas se encuentran alrededor del orden de los $M\Omega$, donde para las películas con 15 y 20 capas de PEDOT:PSS de ambas muestras se obtuvieron las resistencias más bajas, sin embargo, la muestra que cuenta con el sustento mecánico de MCM-41 presenta las resistencias más bajas siendo alrededor de $700 K\Omega$ para 15 capas y de $500 K\Omega$ para 20 capas.

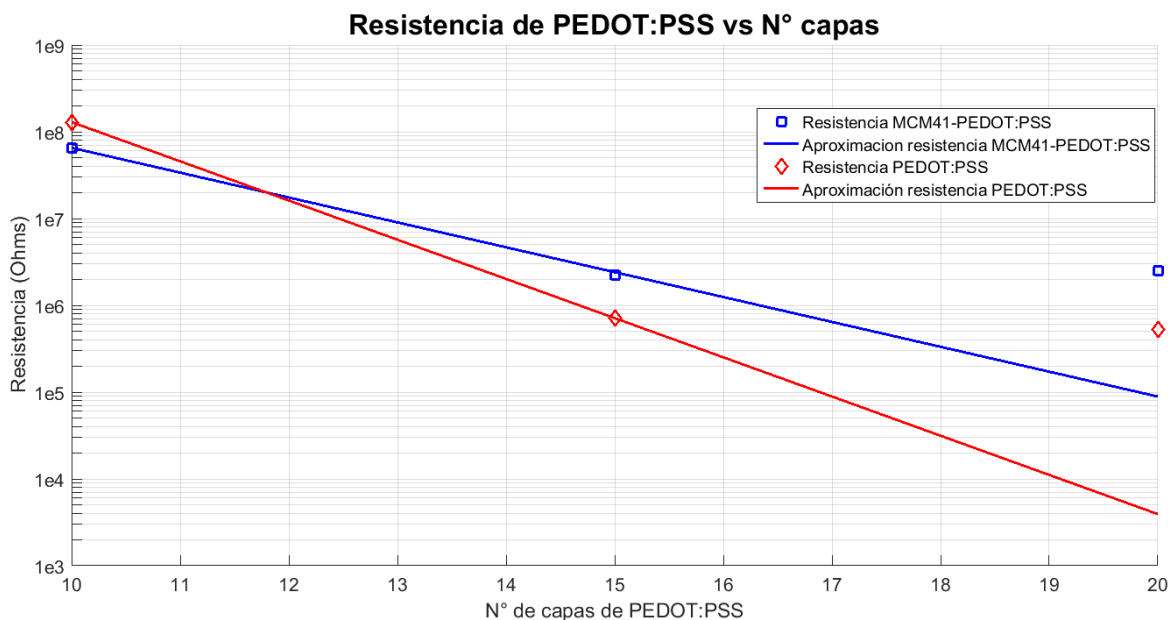


Figura 42: Aproximación de la relación entre la Resistencia del contacto de PEDOT:PSS y el número de capas del material

En la Figura 42 se puede observar que la tendencia de la resistencia en función del número de capas corresponde a una función exponencial. Por otro lado, es notable que a pesar de que ambos comportamientos son de tipo exponencial no hay una relación entre ellos, esto significa que la conductividad del contacto obtenido no solo está en función del número de capas de PEDOT:PSS que se depositan, sino también de las características del sustrato ya que afectan la uniformidad y calidad de los depósitos. Específicamente en este caso podemos ver cómo afectan los poros de la tela a la conductividad del contacto.

De este experimento se puede deducir que es mejor contar con el sustento mecánico de MCM-41 ya que la calidad de los contactos óhmicos es mejor. Por otro lado el depósito de más capas de PEDOT:PSS mejora la conductividad, pero esto no significa que los otros dispositivos puedan ser completamente descartados para su aplicación como sensor de respiración, ya que podría darse el caso que, con la aplicación de vaho, la conductividad se incremente lo suficiente. Entonces, mientras no haya perturbación con vaho, se tendría prácticamente un aislante por su gran resistencia y cuando se le aplique el vaho podría volverse un conductor.

Se realizaron mediciones I-V del contacto óhmico obtenido con 20 capas del material PEDOT:PSS y 10 capas de MCM-41 como base para obtener su respuesta ante la aplicación del vaho (humedad). El procedimiento consiste en tomar la medición de la curva I-V del contacto sin perturbaciones y posteriormente se repite la medición, pero ahora aplicando el vaho.

Cabe mencionar que estas mediciones se realizaron 5 meses después de que se obtuvo el contacto óhmico y por lo tanto la curva I-V medida en esta etapa no es la misma que la que se obtuvo en los resultados anteriores donde fue medida minutos después de haber obtenido el dispositivo.

En las nuevas mediciones la corriente decreció, esto da una señal de degradación del material PEDOT:PSS al estar expuesto al medio ambiente, lo cual está ocasionando la pérdida de conductividad del contacto. Sin embargo, es rescatable la respuesta que se tiene ante el vaho, pues como se mostrará a continuación hay un incremento en la conductividad cuando se aplica un vaho.

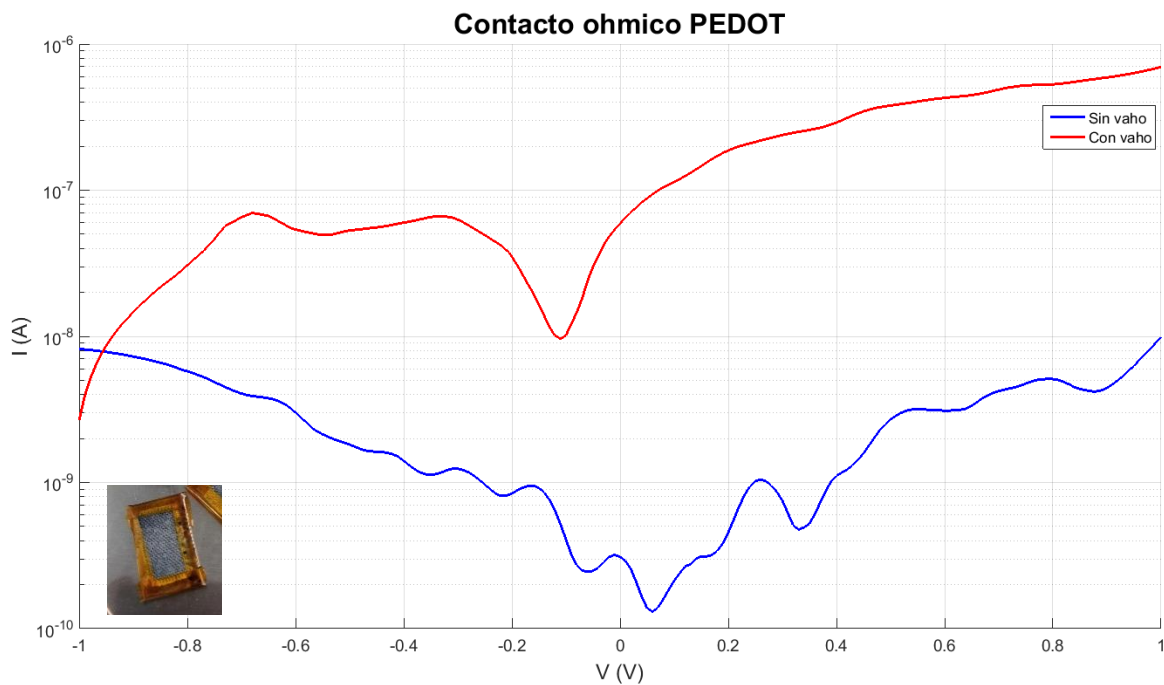


Figura 43; Medición I-V superficial del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM-41 con y sin vaho

Como se puede observar en la Figura 43 la corriente obtenida sin vaho (línea azul) se encuentra en el orden de los nanoamperes, pero al aplicar el vaho se obtiene un incremento de corriente que llega hasta el orden de los cientos de nanoamperes (línea roja) con un máximo de 696 nA . Este valor es bastante elevado si lo comparamos con el máximo obtenido sin vaho que corresponde a 10 nA .

Ahora bien, una observación importante es la falta de simetría en ambas respuestas, pues en la curva sin vaho se atribuye dicho comportamiento a la modificación de la conductividad debido a la degradación del material, mientras que en la curva con vaho puede estar afectando

la constante aplicación de vaho durante toda la medición, es decir, el nivel de humedad en la muestra nunca es el mismo ya que se incrementa conforme pasa el tiempo.

Otro factor que afecta las mediciones es el tiempo transcurrido desde la obtención de los dispositivos hasta su medición, el cual fue de 5 meses, el cambio de equipo y el ambiente, pues estas curvas se obtuvieron mediante la SMU-2450 y se realizaron en el hogar donde la línea eléctrica cuenta con una gran cantidad de ruido, el cual afecto los resultados por lo que se tuvo que hacer un procesamiento de datos utilizando ciertos filtros para mejorar la visualización de los resultados sin afectarlos, pues a pesar de que se realizó dicho procesamiento no se modificó la esencia de los resultados, solo se eliminó cierta parte del ruido obtenido. Toda esta problemática fue ocasionada por la contingencia del COVID-19, de modo que no fue posible realizar las mediciones en el ambiente de laboratorio para asegurar una mejor calidad.

De este resultado no es posible obtener mucha información, sin embargo, fue posible comprobar que existe una modificación en la conductividad del material PEDOT:PSS del contacto óhmico obtenido al aplicar vaho.

Por otra parte, en la Figura 43 se nota un incremento de corriente debido a la acumulación de la humedad en el contacto, esto habla de una posible saturación del dispositivo. Para verificar este comportamiento se realizaron tres mediciones más con un lapso de un minuto entre cada una de ellas, es decir, se realiza una medición sin vaho, luego con vaho y se deja descansar el dispositivo durante un minuto.

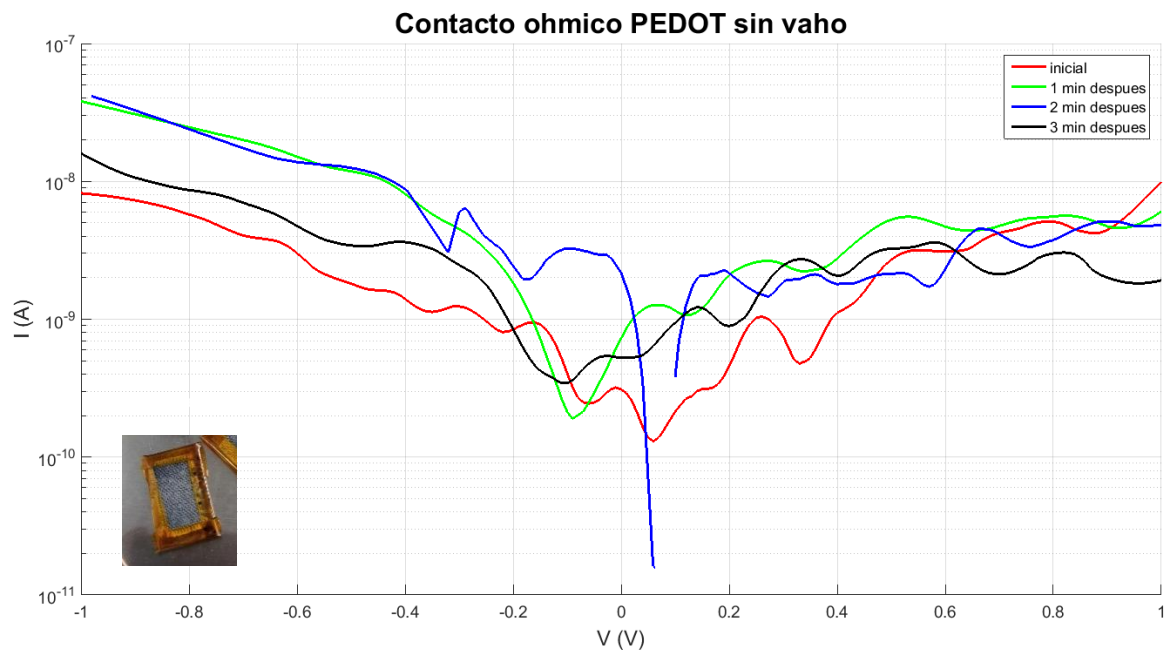


Figura 44: Mediciones I-V del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM-41 sin vaho con lapsos de 1 minuto entre medición

Como se puede apreciar en la Figura 44, la acumulación de humedad en la muestra provoca un cambio en la corriente medida sin vaho, incrementándola con el paso del tiempo, sin embargo, en la medición realizada a los 3 minutos pareciera que presenta una recuperación.

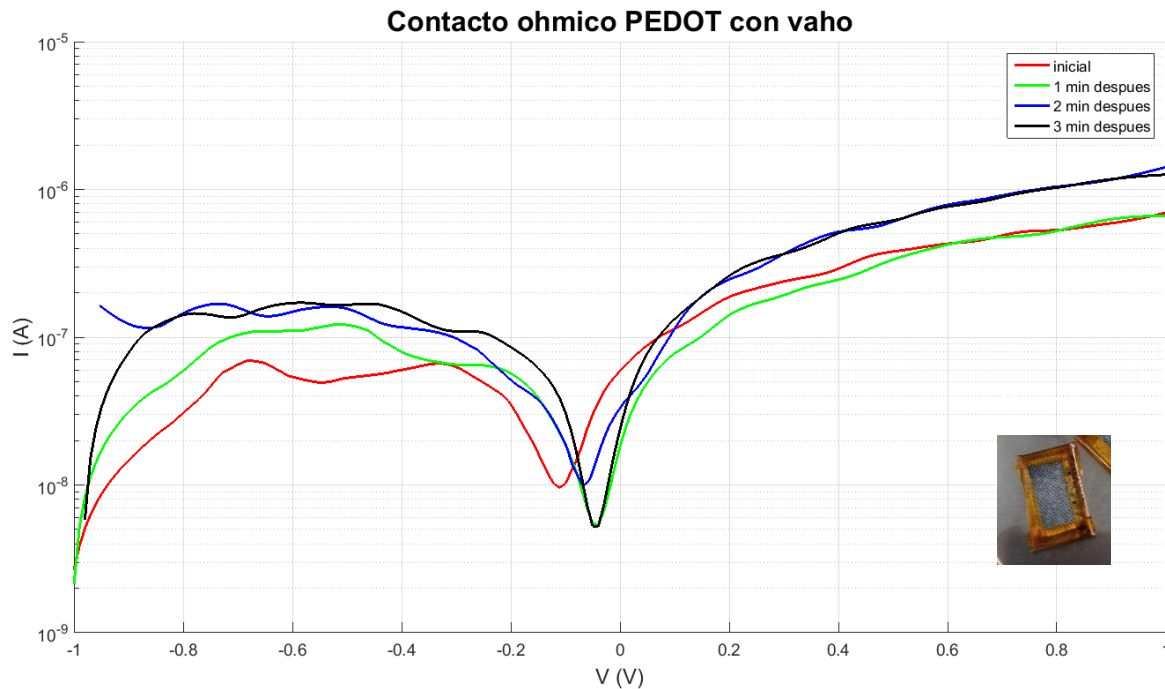


Figura 45: Medición I-V del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM-41 con vaho con lapsos de 1 minuto entre medición

En la Figura 45 nuevamente se puede apreciar el incremento de corriente con el paso del tiempo, lo que hace evidente la saturación del dispositivo con la acumulación de humedad. Pero en la medición realizada a los 3 minutos no se aprecia la recuperación del dispositivo como en los resultados sin vaho. Esto podría significar que la acumulación de humedad no afecta la conductividad del dispositivo mientras no se aplica vaho, afirmación que no cuenta con gran sustento pues el material utilizado es susceptible a la humedad, sin embargo, puede ser posible que debido a las bajas corrientes que se presentan en el dispositivo sin perturbación, el cambio por la humedad sea muy bajo o que la humedad acumulada no sea de gran magnitud y finalmente puede ser que el ambiente poco controlado en el que se realizaron las mediciones este afectando.

Ahora bien, esto abre una interrogante en el tema de la recuperación del contacto óhmico pues con las mediciones obtenidas se puede mostrar que hay una respuesta en frecuencia del sensor, la cual es crucial para su aplicación como sensor de respiración. Para esto se realizó

una medición de la corriente obtenida ante la aplicación de vaho al ritmo aproximado de la respiración humana.

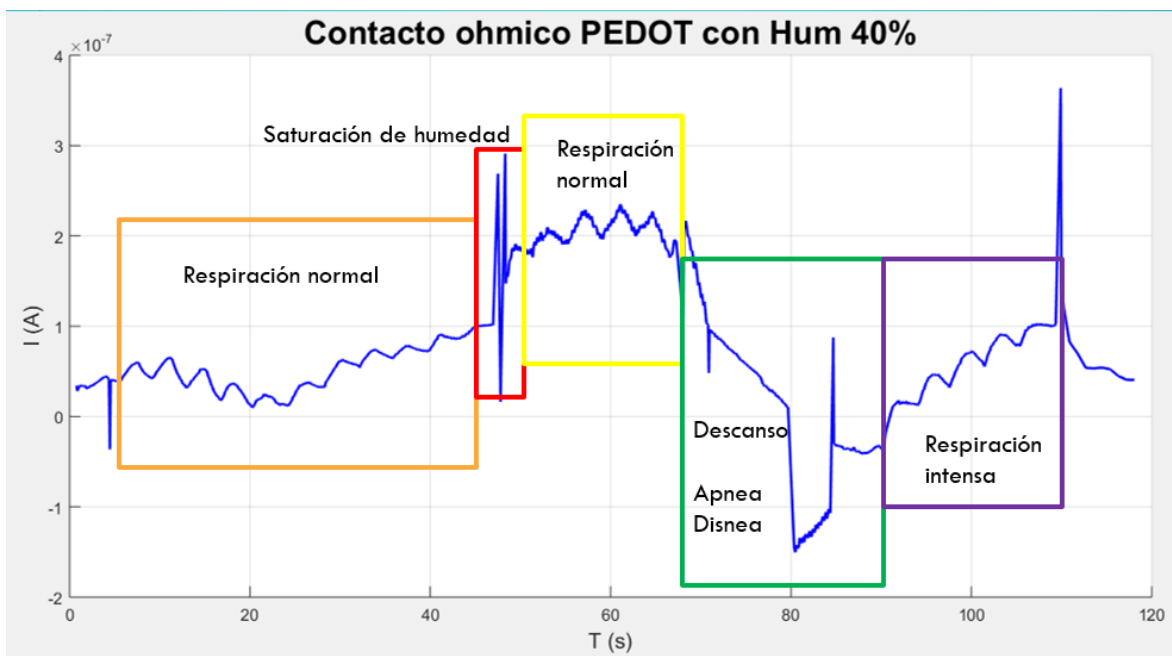


Figura 46: Medición de la corriente del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM-41 aplicando vaho a diferentes ritmos

En general es posible observar en la Figura 46 que las perturbaciones en la corriente ocasionadas por el vaho, pues la corriente incrementa durante su aplicación y decremanta en el periodo de descanso. Pero es notable que con el transcurso del tiempo cada vez es más difícil su recuperación, pues se empieza a ver un desfase con una cierta pendiente creciente (respiración normal – zona naranja). En el lapso de 46 a 48 segundos (saturación de humedad – zona roja) se aplicó un vaho con mayor intensidad con el objetivo de incrementar rápidamente la corriente. En este punto (respiración normal – zona amarilla) se puede apreciar un comportamiento similar al principio de la prueba, pero con una respuesta con cambios más notables ante el vaho y una recuperación que si no es perfecta se puede considerar aceptable. Por otro lado, en el lapso de 67 a 80 segundos (descanso, disnea o apnea – zona verde) se dejó de aplicar vaho para observar su recuperación y se puede ver como la corriente baja con el paso del tiempo. Nuevamente se aplica vaho (Respiración intensa – zona morada) y se nota una perturbación en la corriente como respuesta, pero esta vez se aplica el vaho con una mayor intensidad, pero con una frecuencia lo más parecida posible, aquí se puede apreciar como el incremento de intensidad del vaho provoca un mayor desfase en la corriente dificultando la recuperación total del contacto.

Gracias a esta medición, se pudo observar que es posible distinguir el ritmo de la respiración analizando la frecuencia de la corriente medida, sin embargo, la saturación del dispositivo

podría llegar a provocar la pérdida de las perturbaciones en la corriente, lo que a su vez elimina el comportamiento periódico perdiendo la magnitud de la frecuencia en la medición, es decir, se perdería la información del ritmo de respiración. En esta prueba nuevamente se puede apreciar que el vaho afecta la conductividad del material en función de la corriente que este presenta, pues cuando la muestra presenta bajas corrientes en la primer zona los cambios no son tan notables en comparación a los obtenidos en la tercer zona, Esto habla de una falta de linealidad en la relación que existe entre la conductividad del material y la cantidad de humedad que se presenta en el dispositivo.

Por otro lado no hay que perder de vista que se cuenta con una película de MCM41 debajo del contacto óhmico de PEDOT:PSS y que dicho material también cambia sus propiedades en función de la humedad, por lo tanto no hay que descartar una posible contribución del MCM41 al comportamiento eléctrico del dispositivo.

El MCM41 depositado en las muestras ayuda a la recuperación del PEDOT:PSS debido a que realiza una adsorción de las partículas de agua, ahora bien, se miden las estructuras con dedos de PEDOT:PSS y es interesante observar la medición transversal.

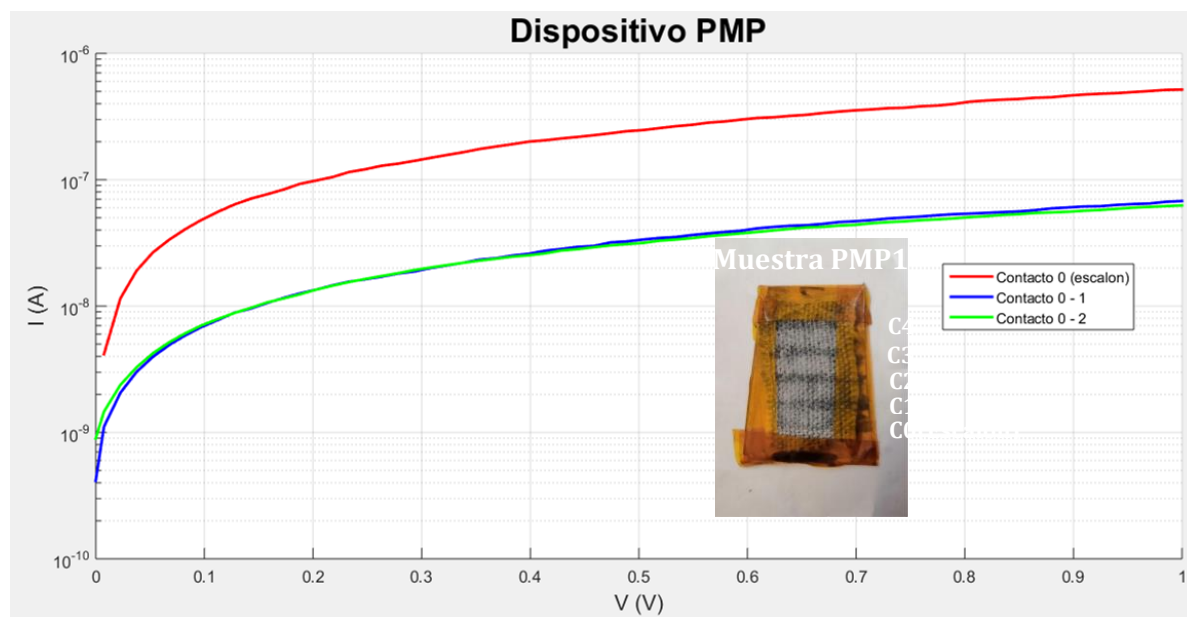


Figura 47: Curvas I-V de la estructura MIM con dedos de PEDOT:PSS y MCM-41

En la Figura 47 se pueden apreciar las diferentes curvas I-V transversales de la estructura MIM que fueron obtenidas minutos después de haber completado la estructura, donde la curva de color rojo corresponde a la respuesta del contacto C0 (escalón), cuenta con la mayor conductividad ya que es un contacto óhmico. En cambio, las líneas azul y verde corresponden a curvas I-V transversales. Siendo la curva azul la medición realizada entre el contacto inferior C0 y el dedo C1, y la verde entre el contacto C0 y el dedo C2. Es evidente que la

conductividad transversal es menor a la superficial y que las mediciones transversales son prácticamente las mismas. Este resultado significa que la película de MCM-41 no está cumpliendo su función de aislante, puesto que está permitiendo una conducción.

Después se realizaron las mediciones I-V transversales con vaho, aunque al igual que las mediciones de la muestra anterior éstas se pudieron realizar 5 meses después de su obtención debido a la contingencia ocasionada por el COVID-19.

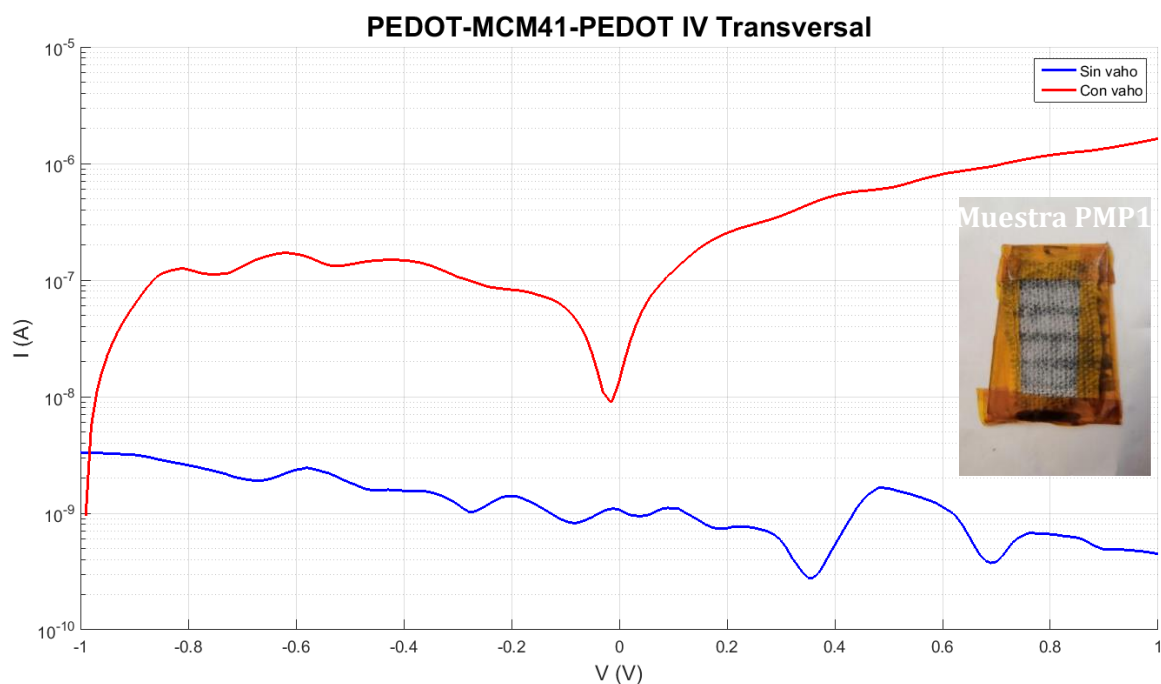


Figura 48: Curvas I-V transversales de la estructura con fingers del PEDOT:PSS con MCM-41 con y sin la aplicación de vaho

En la Figura 48 se puede observar que la corriente transversal obtenida sin vaho, se encuentra en el orden de los nanoamperios con un máximo de 21 nA. El que la corriente sea tan pequeña muestra que se dio una gran degradación del material, sin embargo, también se debe considerar que la película intermedia de MCM-41 está actuando como dieléctrico. Pero lo más interesante ocurre cuando se aplica el vaho, pues la corriente se incrementa hasta el orden de las unidades de microamperios. Este comportamiento puede indicar que el MCM-41 también está cambiando sus propiedades eléctricas al interactuar con las moléculas de agua, fortaleciendo el efecto Poole-Frenkel y añadiendo que el MCM-41 que se tiene no es un aislante perfecto esta situación provoca un gran incremento en la conductividad del material.

Tras observar y analizar los resultados es notable que se está dando una dimerización en las moléculas adsorbidas, puesto que los hidrógenos moleculares pasan a ser hidrógenos atómicos, ahora bien, si consideramos que en la superficie adsorbida existen grupos OH es

probable que los hidrógenos atómicos cedan su electrón, quedando entonces como un protón ligado débilmente el cual fácilmente puede aportar a una conducción de corriente a través del dispositivo.

En general el funcionamiento como sensor resistivo de las diferentes estructuras es bastante prometedor, pues

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en 2019 mediante un dispositivo OTFT (Organic Thin Film Transistor) que cuenta con un electrodo de PEDOT:PSS con nanopartículas de $\text{SO}_3\text{H-Si-MCM-41}$ para aumentar la conductividad protónica [35], se puede notar que en general el funcionamiento como sensor resistivo de las diferentes estructuras obtenidas es bastante prometedor. Pues comparando los resultados mostrados en la Figura 49 con los obtenidos en este trabajo se puede notar que a pesar de que el PEDOT:PSS del OTFT se encuentra dopado la magnitud de las conductividades reportadas no esta tan alejada de las alcanzadas con los contactos óhmicos obtenidos.

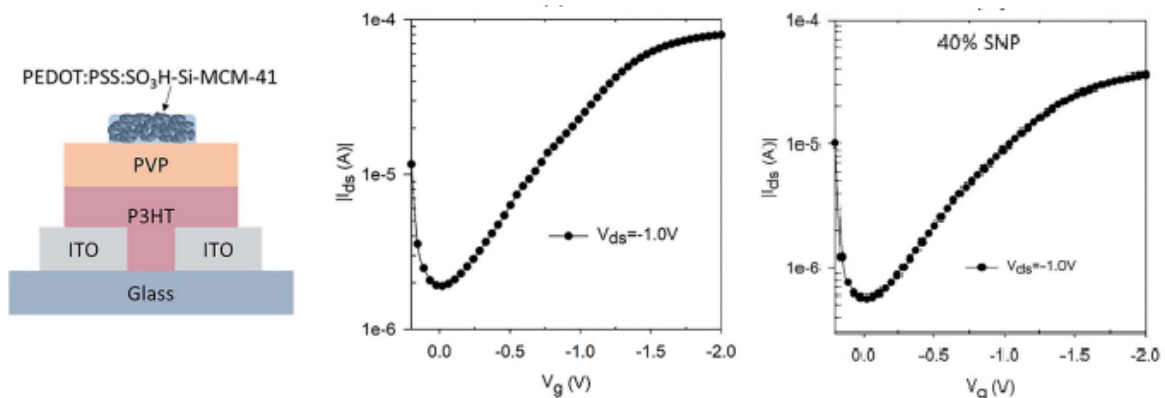


Figura 49: Curvas I-V de un dispositivo OTFT implementado con PEDOT:PSS con nanopartículas de $\text{SO}_3\text{H-Si-MCM-41}$

Para poder estar seguros de lo que está sucediendo en los dispositivos se requiere caracterizar sus estructuras, de este modo sería posible comprender mejor las respuestas eléctricas que se obtuvieron.

Debido a que la película de MCM-41 no está cumpliendo su papel de dieléctrico las mediciones C-V no mostraron ningún resultado interesante y por lo tanto se descartaron por completo.

Simulación

Para entender mejor lo que está sucediendo en el contacto óhmico se recurre a la simulación numérica, específicamente con la ayuda de ATLAS de Silvaco®. En este simulador se introdujeron los datos básicos de la estructura, es decir, los parámetros de los materiales MCM-41 y PEDOT:PSS. Por otra parte, se utiliza el modelo de movilidad de Poole – Frenkel para la simulación.

Para comparar las curvas I-V obtenidas en la simulación con las mediciones es necesario que el dispositivo se parezca lo más posible, especialmente en las dimensiones del contacto óhmico. Debido a que las dimensiones del contacto obtenido son muy grandes en comparación con las que maneja el simulador se recurre a la normalización de las curvas, de modo que en lugar de corriente se obtenga densidad de corriente, de este modo ya es posible comparar las curvas y llegar a la mejor aproximación. En la Figura 50 se puede observar la estructura propuesta para la simulación. Donde se pueden encontrar los contactos superiores de PEDOT:PSS que corresponden al contacto óhmico, por otro lado, el MCM-41 corresponde a la película depositada bajo el contacto de PEDOT:PSS y finalmente el ITO no cumple función alguna, pues solo se define para completar el dispositivo y poder correr la simulación.



Figura 50: Estructura simulada

La conducción a través del contacto óhmico se realiza a través de la película de MCM-41 donde se piensa que se da el efecto Poole-Frenkel y por lo tanto es el modelo de movilidad que se utiliza, las expresiones de movilidad se muestran en la Figura 51.

$$\mu_{n_{PF}}(E) = \mu_{n0} \exp\left(-\frac{\text{DELTAEN.PFMOB}}{kT_{neff}} + \left(\frac{\text{BETAN.PFMOB}}{kT_{neff}} - \text{GAMMAN.PFMOB}\right)\sqrt{|E|}\right)$$

$$\mu_{p_{PF}}(E) = \mu_{p0} \exp\left(-\frac{\text{DELTAEP.PFMOB}}{kT_{peff}} + \left(\frac{\text{BETAP.PFMOB}}{kT_{peff}} - \text{GAMMAP.PFMOB}\right)\sqrt{|E|}\right)$$

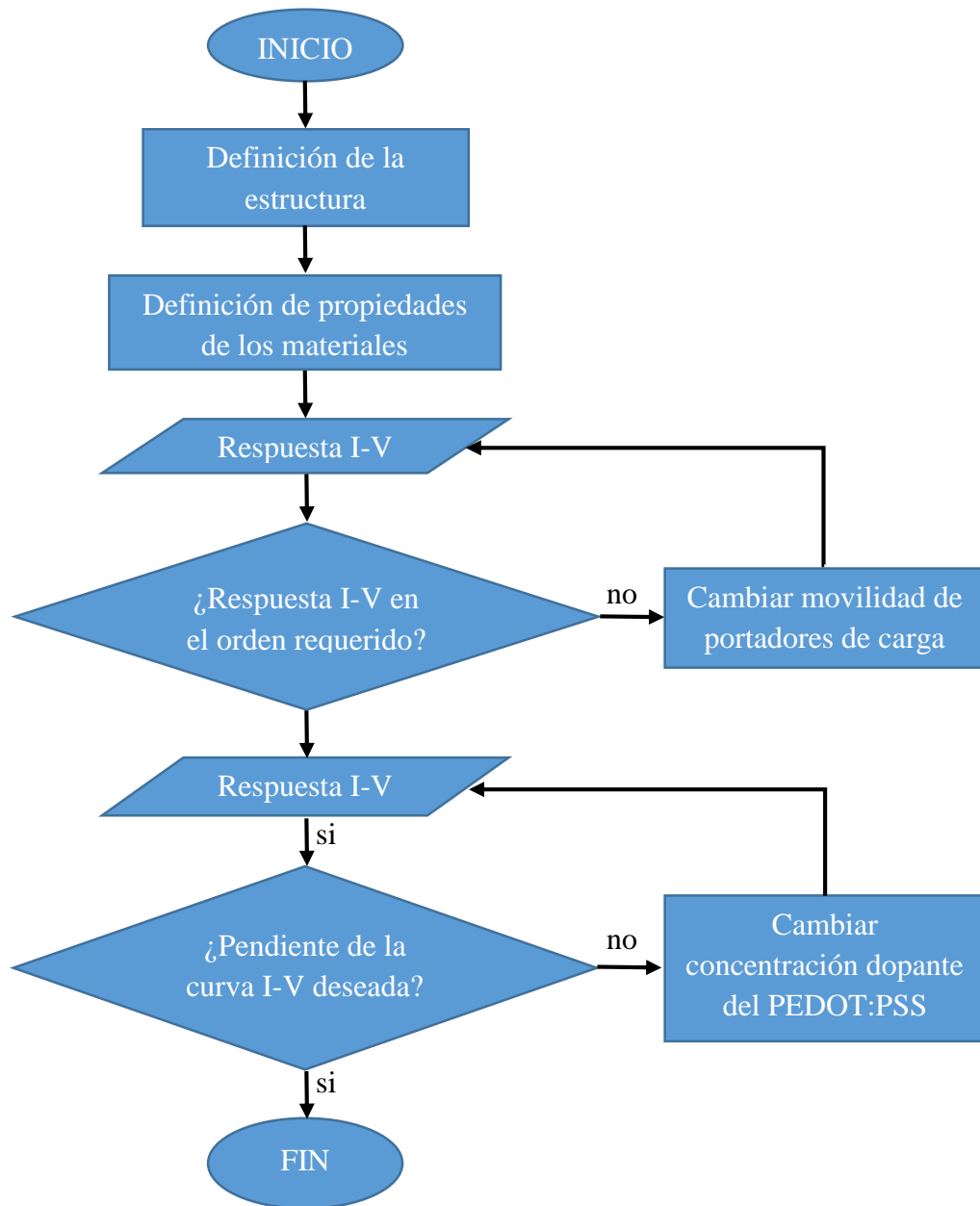
Figura 51: Expresiones de movilidad del modelo Poole-Frenkel

Siendo *DELTAEN.PFMOB* y *DELTAEP.PFMOB* las energías de activación cuando el campo eléctrico es cero para electrones y hueco respectivamente, mientras que *BETAN.PFMOB* y *BETAP.PFMOB* son los factores Poole-Frenkel para electrones y huecos

respectivamente, μ_{n0} y μ_{p0} las movilidades del material, E el campo eléctrico, T_{peff} y T_{neff} son las temperaturas efectivas de huecos y electrones.

Ya con el panorama planteado, los parámetros que se pueden modificar para llegar al resultado obtenido en las mediciones son las movilidades tanto de los electrones como huecos en el PEDOT:PSS, la concentración dopante en el mismo y el factor beta Poole-Frenkel. A continuación, se presenta un diagrama de flujo que describe el proceso de búsqueda y comparación para obtener la respuesta de las mediciones realizadas.

Primero se declara la estructura del dispositivo, es decir, sus dimensiones y los materiales que la componen. Después se definen las características eléctricas de los materiales del dispositivo a simular, luego se obtiene la curva I-V superficial de los contactos de PEDOT:PSS. Aquí se tiene el primer punto crucial para la aproximación de la respuesta simulada con las mediciones, pues se modifican las movilidades del PEDOT:PSS hasta que la magnitud de las densidades de corrientes se encuentren en el mismo orden. Después se trabaja con la concentración dopante del PEDOT:PSS hasta obtener la pendiente de la curva I-V deseada. A continuación, se muestra un diagrama de flujo del proceso a seguir para obtener la curva I-V lo más parecida a la obtenida en las mediciones.



Como ya se mencionó para la aproximación de la curva I-V de la simulación primero se modificaron las movilidades de electrones y huecos en el PEDOT:PSS, donde un punto crucial en esta búsqueda es que se debe mantener la proporción de dos órdenes de magnitud entre las movilidades, es decir, se deben modificar ambas movilidades para no perder dicha proporción. En la Figura 52 se puede observar con color rojo la medición de la curva de densidad de corriente del contacto y con líneas punteadas las respuestas obtenidas en las simulaciones. Como se puede apreciar la mejor respuesta se obtuvo con una movilidad de huecos de $7.71e-11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una movilidad de electrones de $7.71e-13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

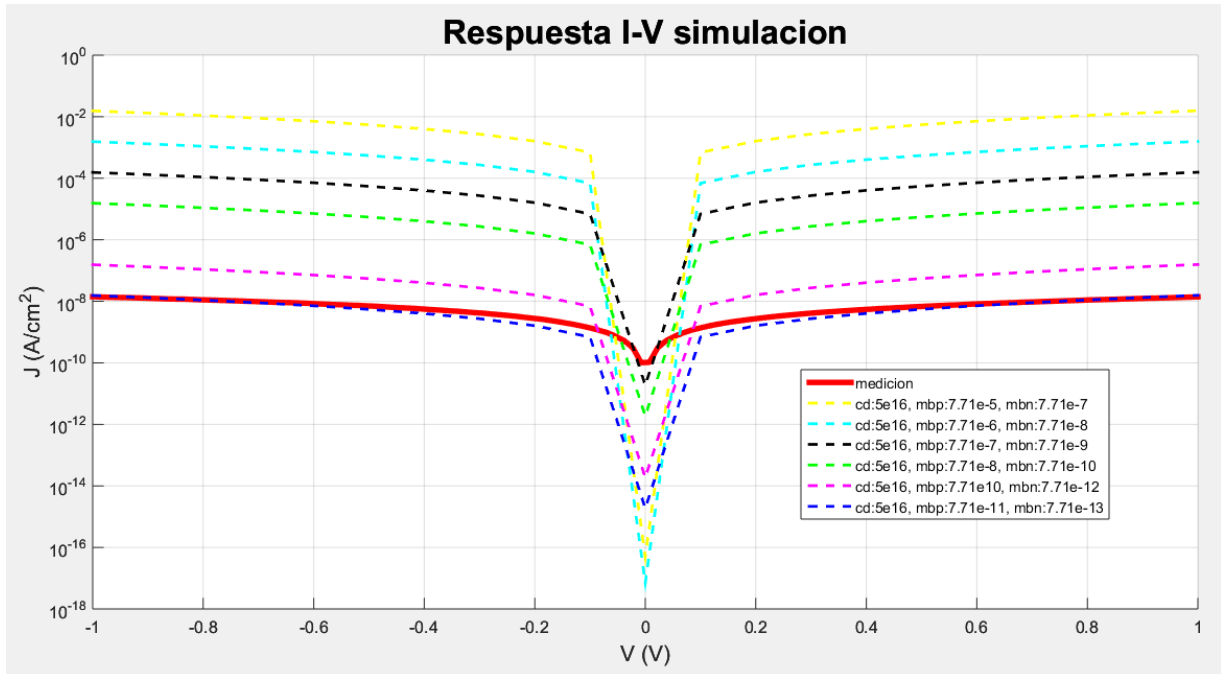


Figura 52: Curvas I-V de la simulación del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM41 variando la movilidad de electrones y huecos

Un hecho interesante es la obtención de valores de movilidad tan bajos, sin embargo, es lo que indica la simulación y hasta no tener mediciones de más parámetros no es posible realizar una aproximación de una forma más eficiente. Por otro lado ya con la respuesta dentro del orden de magnitud esperado se procede a modificar la concentración dopante del PEDOT:PSS para obtener una mejor aproximación.

En la Figura 53 se pueden apreciar las aproximaciones finales de la simulación, donde nuevamente con color rojo se presenta la curva de densidad de corriente medida y se observa que la respuesta que corresponde a una concentración dopante de $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ es la que se logra aproximar más a la medición, en efecto prácticamente se ven traslapadas las respuestas.

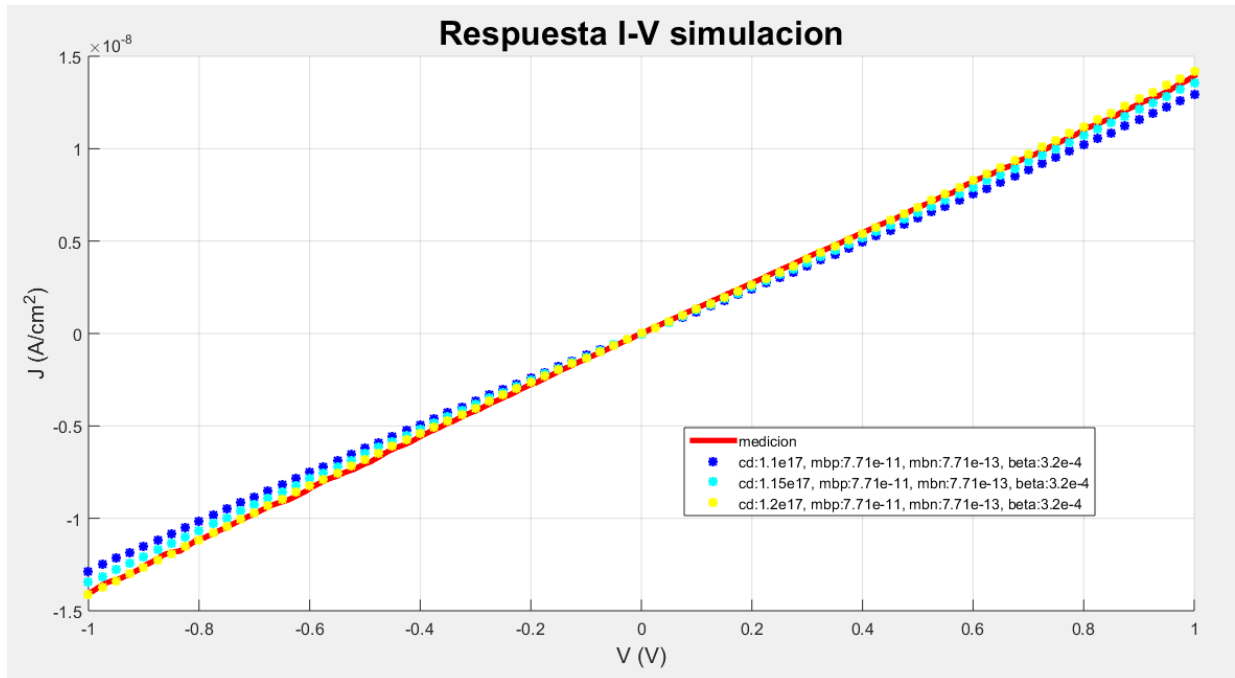


Figura 53: Curvas I-V de la simulación del contacto óhmico de PEDOT:PSS con base de MCM41 variando la concentración dopante

Gracias a estas simulaciones es posible tener un panorama general de lo que está ocurriendo en el contacto óhmico obtenido en cuanto a los parámetros del material, sin embargo, sería muy deseable poder realizar más mediciones de modo que se pueda hacer una mejor extracción de parámetros, lo que a su vez ayudaría a obtener un comportamiento mucho más seguro y acertado por parte del simulador.

La segunda etapa de las simulaciones corresponde a la obtención de la curva I-V medida con vaho, sin embargo, no se logro obtener la respuesta medida. Es muy probable que el origen del problema sea la degradación del material PEDOT:PSS, pues cuando se tomaron las mediciones con vaho ya habían pasado 5 meses tras la obtención de las estructuras. Por otro lado el servidor se encuentra averiado por lo que no es posible acceder a las simulaciones y mucho menos correr alguna otra.

CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos en las diversas pruebas eléctricas es posible que alguna de las estructuras descritas en este trabajo pueda utilizarse para la implementación de un sensor de respiración resistivo, pues evidentemente se logró tener un cambio significativo en la conductividad en función de la humedad aplicada mediante el vaho. Dichas estructuras corresponden a las que cuentan con sustento mecánico de MCM-41, siendo más prometedores los contactos óhmicos. A pesar que no se logró una respuesta capacitiva por parte de las estructuras MIM se encontró que también son útiles como sensores resistivos, pues las mediciones transversales revelaron que no solo el PEDOT:PSS es quien está sufriendo cambios en su conductividad, dado que el MCM-41 también se está volviendo más conductivo tras la aplicación del vaho.

Por supuesto que esto no implica que las estructuras MIM no puedan utilizarse como sensores capacitivos, simplemente hay que mejorar la técnica para la obtención de los dispositivos. Es importante recalcar que no fue posible realizar dicho perfeccionamiento de la técnica dada la contingencia del COVID-19.

Un factor importante es la recuperación de los dispositivos la cual es bastante aceptable para la aplicación, pues como se vio en los resultados es posible extraer la componente en frecuencia de la señal de respiración mediante algoritmos de la transformada rápida de Fourier para así obtener el ritmo o frecuencia de respiración, esto siempre y cuando no se llegue a saturar el dispositivo.

En cuanto a la obtención de los dispositivos las características del sustrato juegan un papel fundamental, específicamente hablando de la porosidad pues mientras menos poros tenga la tela, las películas depositadas sobre ella son más uniformes incrementando así su calidad. Se puede considerar buena la solución que se le dio a dicho problema en este trabajo dado que al contar con un sustento mecánico de MCM-41 cabe la posibilidad de que esta película este influyendo en cierta medida en las características eléctricas de los dispositivos, pero hasta no hacer más pruebas y caracterizaciones esto solo se mantiene como una teoría.

El material PEDOT:PSS sufre de degradación al estar expuesto a la atmosfera, esto a su vez provoca un cambio en la conductividad el cual es negativo, sin embargo, a pesar de dicha degradación el material continua respondiendo ante la aplicación del vaho, un punto importante y rescatable es que su respuesta en frecuencia se mantiene, es decir, que a pesar de que la magnitud de los cambios en la corriente del dispositivo cambian siempre se mantiene respondiendo ante la aplicación del vaho con una señal cuya frecuencia corresponde al ritmo de respiración. Este factor influye directamente en el tiempo de vida útil que se le puede dar al dispositivo como sensor de respiración.

La obtención de los dispositivos se puede realizar de una manera muy sencilla en condiciones básicas de laboratorio y gracias a esto se puede decir que su obtención es de bajo costo. Sin embargo, es necesario ser muy cuidadoso en el proceso ya que al realizar la construcción de los dedos se pueden dañar las películas depositadas anteriormente modificando así la estructura y en consecuencia el comportamiento eléctrico de la misma.

TRABAJO FUTURO

Principalmente es necesario realizar más caracterizaciones del sensor para tener más certeza de la forma real de las estructuras y su comportamiento eléctrico. Por otro lado también es necesario replicar los dispositivos y realizar las mediciones con vaho antes de que se degrade el material PEDOT:PSS.

Explorar ahora las estructuras con sus propiedades capacitivas de modo que se puedan comparar con las resistivas y así evaluar cual funcionamiento es más apropiado para la aplicación.

La obtención de dispositivos donde las soluciones de PEDOT:PSS y MCM-41 estén combinadas de modo que haya mejor interacción entre los materiales para que el MCM-41 pueda adsorber y liberar de humedad al PEDOT:PSS de una manera más eficiente ayudando así a la recuperación del dispositivo, lo cual a su vez mejoraría su respuesta en frecuencia

ANEXO 1: CODIGO DE LA SIMULACIÓN

```
go atlas

mesh width=100000
#100milímetros

x.m l=0 S=0.1
x.m l=3 S=0.1

y.m l=0 S=0.01
y.m l=0.1 S=0.01
y.m l=0.2 S=0.01

region num=1 material=npd y.min=0 y.max=0.1
region num=2 material=organic y.min=0.1 y.max=0.2

elec num=1 name=source x.min=0 x.max=1
elec num=2 name=drain x.min=2 x.max=3
elec num=3 name=gate bottom

##### importante es el dopado del PEDOT-PSS #####
## es importante ajustar su valor hasta emular la medicion IV sin
vaho ##
set doping=5e16
#2.2e16
doping reg=1 p.type conc=$doping*30 uniform
#####

##### Transporte generico de iones pag131
#####
### aqui se puede modificar la concentracion para iones para
obtener un
### mayor impacto de la difusion de hidrogeno
### tambien es posible considerar hasta 7 especies diferentes
### SERA INTERESANTE VER EL MODELO DE REACCIONES 2H => H2
doping reg=1 species1 gaussian conc=1e19 char=0.06 peak=0.25
#####
#####

# HTL/EML SE CONSIDERA EFECTOS EN LA INTERFACE ENTRE EL PEDOT-PSS
Y EL MCM-41
#interface s.s thermionic y.min=$htl-0.005 y.max=$htl+0.005
interface s.s thermionic y.min=0.1-0.005 y.max=0.1+0.005

#ITO FUNCION DE TRABAJO DEL ITO
contact name=gate workf=5.15+0.2
```

```

#HTL  PARAMETROS DEL PEDOT:PSS
material region=1 eg300=2.9+0.1 affinity=2.4 permit=3.9 nc300=5e20
nv300=5e20

#EML--- PARAMETROS MCM41
##se realizan cambios para hacerlo mas aislante preguntar a Yesmin
material region=2 eg300=8.0-0.2 affinity=2 permit=3.8 nc300=1e21
nv300=1e21

#diffusivity of H  OJO NO FUNCIONA, ES MEJOR UTILIZAR DOPING (VER
ARRIBA)
#material region=1 species1.ea=0.15 species1.af=2.5e15
species1.hop=1e-6

##### HTL MOVILIDAD DE PEDOT:PSS
## EN CASO DE SE NECESARIO SE TENDRA QUE CAMBIAR EL MODELO DE
MOVILIDAD
## EN ESTE MOMENTO ES POOL-FRENKEL Y LOS VALORES SON LOS MAXIMOS
ANTES DE QUE
## HAYA PROBLEMAS DE CONVERGENCIA
set beta1=3.2e-4
mobility region=1 mup0.pfmob=7.71e-5 mun0.pfmob=7.71e-7
betan.pfmob=$beta1 betap.pfmob=$beta1
#set factor1=1
#set beta1=3.2e-4*$factor1
#mobility region=1 mup0.pfmob=7.71e-6*$factor1 #mun0.pfmob=7.71e-
8*$factor1 betan.pfmob=$beta1 betap.pfmob=$beta1

## EML MOVILIDAD EN MCM-41
## ES NECESARIO SABER SI HAY CONDUCCION A TRAVEZ DEL MCM-41 PARA
HACERLO CONDUCTOR
## EN ESTE MOMENTO ESTA COMO AISLANTE
set factor2=1
set beta2=4e-4*$factor2
mobility region=2 mup0.pfmob=7.71e-6*$factor2 mun0.pfmob=1.72e-
4*$factor2 betan.pfmob=$beta2 betap.pfmob=$beta2

## HTL - DEFECTOS EN EL PEDOT:PSS #####
## SI SE REQUIERE MAYOR CONDUCCION, SE TENDRA QUE MODIFICAR
VALORES (DISMINUIR)
odefect hopping region=1 nia=1e15 nid=2e15 na=1e15 nd=3e17 \
sigmaia=0.1 sigmaid=0.25 sigmaa=0.02 ea=0.1 sigmad=0.02
ed=0.23 \
numa=48 numd=48 cont sigae=5e-14 sigah=5e-14 sigde=5e-14
sigdh=5e-14

## EML . DEFECTOS EN EL MCM-41

```

```

## SI SE REQUIERE MAYOR CONDUCCION, SE TENDRA QUE MODIFICAR
VALORES (DISMINUIR)
odefect hopping region=2 nia=1e15 nid=2.1e17 na=0 nd=3.4e18 \
    sigmaia=0.5 sigmaid=0.5 sigmaa=0.3 ea=0.2 sigmad=0.3 ed=1.0
\
    numa=48 numd=48 cont doping.percent=5 sigae=5e-14 sigah=5e-14
sigde=5e-14 sigdh=5e-14

```

```

#### TRAMPAS EN LA SUPERFICIE DEL PEDOT:PSS
#####
#### GRACIAS A ESTE ES POSIBLE OBSERVAR CAMBIOS EN CONDUCTIVIDAD
POR HUMEDAD ####
#### SI SE QUIERE SIMULAR EL DISPOSITIVO SIN VAHO, SE TIENE QUE
DESHABILITAR #####
trap density=1.5e18 degen.fac=1 sign=1.0e-16 sigp=2.0e-18 msctrap
msc.nstates=3 \
    msc1.ft0=0.0 msc1.sp1=0 msc1.charge=2 msc1.et.vb
msc1.elevel=0.2 \
    msc2.ft0=0.0 msc2.sp1=1 msc2.charge=1 \
    msc3.ft0=1.0 msc3.sp1=1 msc3.charge=-1 msc3.elec=2 \
    x.min=1 x.max=2.0 y.min=0 y.max=0.05

```

```

#mscx.sp1 -> Atomic hydrogen
#msc1.sp2 -> Molecular hydrogen
#es necesario poner en material los parametros de transporte de
hydrogeno, sino, se utiliza el modelo de transporte gen{erico de
iones ver pagina 131
#msc1.et.cb -> especifica que las energ{ias son relativas a Ec
#msc1.et.vb -> especifica que las energ{ias son relativas a Ev
#msc1.elevel es el nivel de energia con respecto a Ec

```

```

#trap density=1.5e17*0.7 degen.fac=1 sign=1.0e-16 sigp=2.0e-18
msctrap msc.nstates=3 \
    msc1.ft0=1.0 msc1.sp1=0 msc1.charge=2 msc1.et.cb
msc1.elevel=0.2 \
    msc2.ft0=0.0 msc2.sp1=1 msc2.charge=1 \
    msc3.ft0=0.0 msc3.sp1=1 msc3.charge=-1 msc3.elec=2 \
    x.min=1 x.max=2.0 y.min=0 y.max=0.05
#f.extmscrates=tftex19_1.lib

```

```

### EN ESTE MOMENTO SE TIENE HABILITADOS LOS SIGUIENTES MODELOS
### langevin -> Recombinacion en organicos
### pfmob -> movilidad por pool-frenkel en organicos o amorfos
### srh -> recombinacion Shokley-Read...
### bound.trap nspecies species.z=-1 se habilita el atrapamiento
el cual
### permite simular la difusividad de hidrogeno
models langevin pfmob temperature=300 srh bound.trap \
    nspecies=1 species1.z=-1

```

```

output band.param con.band val.band u.langevin

probe species1 integrate
##IV
solve init

method newton

solve prev freezespecies

save outf=sensorHTC2noAirHv1FS_IV_0V.str
##solve vdrain=-0.5 vstep=-0.5 vfinal=-3 name=drain
##save outf=sensorHTC2noAir_IV_n3V.str
log outfile=sensorHTC2noAirHv1FS_IV.log
solve vdrain=0 vstep=0.2 vfinal=3 name=drain freezespecies
save outf=sensorHTC2noAirHv1FS_IV_p3V.str
quit

##transiente
method maxtrap=10 itlimit=40 lte2step dt.max=100

output band.param con.band val.band u.langevin

solve init

solve vanode=0 ramptime=1e-9 timestep=1e-11 tstop=1e-3

log outfil=sensH1.log no.trap
solve prev vanode=10 ramptime=100 timestep=1e-3 tstop=100 relative
compl=100 cname=anode
log off

quit

```

Referencias

- [1] Z. Chen y C. Lu, «Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms,» *Sensor Letters*, vol. 3, n° 4, pp. 274-295, 2005.
- [2] C.-L. Hsieh, P.-H. Lo y W. Fang, «Dual-layer nanoporous anodic aluminum oxide with embedded electrodes for capacitive relative humidity sensor,» *ransducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems* , pp. 2572 - 2575, 2013.
- [3] C.-T. Wang, C.-L. Wu, I.-C. Chen y Y.-H. Huang, «Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thun film,» *Elsevier Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, n° 1, pp. 402 - 410, 2005.
- [4] S. PandurangjiYawale, S. ShrikrishnaYawale y G. TrymbakappLamdhade, «Tin oxide and zinc oxide based doped humidity sensors,» *Elsevier Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 135, n° 2, pp. 388 - 393, 2007.
- [5] Y. Yao, X. Chen, H. Guo, Z. Wu y X. Li, «Humidity sensing behaviors of graphene oxide-silicon bi-layer flexible structure,» *Elsevier Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, n° 1, pp. 1053 - 1058, 2012.
- [6] R. Qi, T. Zhang y X. Guan, «Capacitive humidity sensors based on mesoporous silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composites,» *Elsevier*, vol. 565, pp. 592 - 600, 2020.
- [7] T. J. Harpster, B. Stark y K. Najafi, «A passive wireless integrated humidity sensor,» *Elsevier Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 95, pp. 100 - 107, 2002.
- [8] F. Wu, S. Zhao y Y.-M. Chen, «A new coronavirus associated with human respiratory disease China,» *Nature*, vol. 579, pp. 265-269, 2020.
- [9] N. Nasiri, *Wearable Devices - the Big Wave of Innovation*, Londres, 2019.
- [10] M. d. F. F. V. C. S. C. T. Z. Z. G. N. N. N. a. P. N. T. D. d. Costa, «Breathing Monitoring and Pattern Recognition with Wearable Sensors,» de *Wearable Devices, The Big Wave of Innovation*, 2019.

- [11] C. Zhou, X. Zhang y N. Tang, «Rapid response flexible humidity sensor for respiration monitoring using nano - confined strategy,» *Nanotechnology*, vol. 31, n° 12, 2020.
- [12] Y. S. Noboru Yamazoe, «Humidity sensors: Principles and applications,» *Elsevier*, vol. 10, n° 3 - 4, pp. 379 - 398, 1986.
- [13] F. Hamid y W. Rahman, «Humidity sensor principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review,» *Sensors*, vol. 14, n° 5, pp. 7881 - 7939, 2014.
- [14] A. Yadav, «Classification and Applications of Humidity Sensors: A Review,» *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, vol. 6, n° IV, pp. 3686 - 3699, 2018.
- [15] Z. Rittersma, «Recent achievements in miniaturised humidity sensors - a review of trasduction techniques,» *Sensors and actuators*, vol. 96, n° 2 - 3, pp. 196 -210, 2002.
- [16] P. Y. Bruice, *Fundamentos de Quimica Organica*, California: Prentice Hall, 2006.
- [17] Z. Bao y J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*, New York: CRC Press, 2007.
- [18] A. Rockett, *The Material Science of Semiconductors*, New York: Springer, 2007.
- [19] K. S. Karimov, H. B. Senin, I. Qazi y M.Sadrai, «Organic Semiconductors:Conduction Mechanisms and some Applications,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1017, pp. 25-34, 2008.
- [20] W. Brutting, *Physics of Organic Semiconductors*, Ausburg: Wiley-vch, 2007.
- [21] C. D. Dimitrakopoulus y P. R. L. Malenfant, «Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics,» *Advanced Materials*, vol. 14, n° 2, pp. 99 - 117, 2002.
- [22] C. Franchini, M. Reticcioli, M. Setvin y U. Dibold, «Polarons in materials,» *Nature Reviews Materials* , vol. 6, pp. 560 - 586, 2021.
- [23] K. Sun, S. Zhang y P. Li, «Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, pp. 4438 - 4462, 2015.
- [24] H.-K. Jang, J. Kim y J.-S. Park, «Synthesis and Characterization of a Conductive Polymer Blend Based on PEDOT:PSS and Its Electromagnetic Applications,» *Polymers*, vol. 14, p. 393, 2022.

- [25] D. Mantione, I. d. Agua, A. S. Sanchez y D. Mecerreyes, «Poly(3-4ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives: Innovative Conductive Polymers for Bioelectronics,» *Polymers*, vol. 9, nº 8, p. 354, 2017.
- [26] M. Bhattacharjee, M. Soni, P. Escobedo y R. Dahiya, «PEDOT:PSS Microchannel-Based Highly Sensitive Stretchable Strain Sensor,» *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, p. 2000445, 2020.
- [27] A. E. Zein, C. Huppé y C. Cochrane, «Development of a Flexible Strain Sensor Based on PEDOT:PSS for Thin Film Structures,» *Sensors*, vol. 17, nº 6, p. 1337, 2017.
- [28] M. Beccatelli, M. Villani, F. Gentile, L. Bruno, D. Seletti, D. M. Nikolaidou, M. Culiolo, A. Zappettini y N. Coppedè, «All-Polymeric Pressure Sensors Based on PEDOT:PSS-Modified Polyurethane Foam,» *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 3, nº 3, pp. 1563 - 1572, 2021.
- [29] T.-G. Kang, J.-K. Park, G.-H. Yun, H. H. Choi, H.-J. Lee y J.-G. Yook, «A real-time humidity sensor based on a microwave oscillator with conducting polymer PEDOT:PSS film,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 282, pp. 145 - 151, 2019.
- [30] R. M. Morais, M. d. S. Klem, G. L. Nogueira, T. C. Gomes y N. Alves, «Low Cost Humidity Sensor Based on PANI/PEDOT:PSS Printed on Paper,» *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, nº 7, pp. 2647 - 2651, 2018.
- [31] S. Aziz, D. E. Chang, Y. H. Doh, C. U. Kang y K. H. Choi, «Humidity Sensor Based on PEDOT:PSS and Zinc Stannate Nano-composite,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, pp. 3992 - 3999, 2015.
- [32] K. Ishizaki, S. Komarneni y M. Nanko, *Porous Materials Process technology and applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [33] M. P. Kapoor y S. Inagaki, «Highly Ordered Mesoporous Organosilica Hybrid Materials,» *Chemical Society of Japan*, vol. 79, nº 10, pp. 1463 - 1475, 2008.
- [34] Y. P. Bernal, «Síntese e Caracterização do Material Mesoporoso MCM-41 para o Desenvolvimento de Capacitores MOS,» Pernambuco, 2015.
- [35] S. D. Yambem, S. Burns y J. N. Arthur, «A highly porous and conductive composite gate electrode for OTFT sensors,» *Royal Society of Chemistry*, vol. 9, pp. 7278 - 7284, 2019.

- [36] E. Lopez y C. Vionnet, «Desarrollo de una estacion Agroclimatica con Hardware Libre,» 2017.
- [37] [En línea]. Available: <https://tecnopatafisica.com/tecno3eso/teoria/robotica/26-arduino-sensor-fotorresistivo-ldr>.
- [38] DPF Sensors, «Sensores de Humedad tipos y aplicaciones».
- [39] J. A. Linares Mora, «Semiconductores Organicos,» 13 Febrero 2010. [En línea]. Available: <http://s-organicos-ees.blogspot.com/2010/02/clasificacion-de-los-semiconductores.html>.
- [40] «Significados,» [En línea]. Available: <https://www.significados.com/enlace-ionico/>.
- [41] «Mundo estudiante,» [En línea]. Available: <https://www.mundoestudiante.com/enlace-covalente/>.
- [42] «Quizizz,» [En línea]. Available: <https://quizizz.com/admin/quiz/608aedebeee76001e67cb96/hibridacion-de-orbitales>.
- [43] «Liceo AGB,» [En línea]. Available: <https://www.liceoagb.es/quimiorq/covalente32.html>.
- [44] «Wikipedia,» [En línea]. Available: https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Molecule_HOMO-LUMO_diagram.svg.
- [45] A. A. A. Yuriy Natanzon, «Evaluation of Polaron Transport in Solids from First-principles,» *Israel Journal of Chemistry*, vol. 60, nº 8 - 9, pp. 768 - 786, 2020.
- [46] [En línea]. Available: https://portal.uah.es/portal/page/portal/GP_EPD/Pg-MA-ASIG/Pg-ASIG-32912/TAB42351/Tema%203%20%28II%29%20Materiales%20ETSA.pdf.
- [47] «¿Cómo medir la porosidad de los materiales?,» Atria Innovation, 16 Febreri 2021. [En línea]. Available: <https://www.atriainnovation.com/como-medir-la-porosidad-de-los-materiales/>.

