

## Sección 13: Nanoquímica y Nanotecnología

### SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SnO<sub>2</sub> NANOCRISTALINO Y DEPOSITO EN PELICULA DELGADA PARA SER APLICADO EN SENSORES DE GASES DE ALTA PRECISION.

Mariana P. Poiasina<sup>(a,c)</sup>, Mario F. Bianchetti<sup>(a)</sup>, Victor M. Wittemberg<sup>(b)</sup>, Noemí Walsöe de Reca<sup>(a,b)</sup>

<sup>(a)</sup>. DEINSO-Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, UNIDEF- Unidad de Investigación y Desarrollo Estratégico para la Defensa (MINDEF -CONICET)- Juan Bautista de La Salle 4387 Villa Martelli (B1603ALO) Buenos Aires-

<sup>(b)</sup>Departamento de Química Aplicada, CITEDEF

<sup>(c)</sup>Instituto de Tecnología Sabato (CNEA-Universidad de San Martín)  
Av. Gral. Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires Argentina

## RESUMEN

*Semiconductores como el SnO<sub>2</sub> (puros o dopados), han sido intensamente utilizados para construir sensores de gases de tipo resistivo para detectar gases tóxicos o combustibles: NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, SH<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> o VOCs (Volatile Organic Compounds) en películas gruesas. Los sensores convencionales basados en SnO<sub>2</sub> microcristalinos resultan interesantes debido a su alta sensibilidad y a su temperatura de operación (T<sub>op</sub>) relativamente baja (350-450)°C. Los autores han probado que la sensibilidad de los sensores aumenta en (30-35)% y la T<sub>op</sub> disminuye a un rango de(180-220)°C si el SnO<sub>2</sub> microcristalino convencional es reemplazado por SnO<sub>2</sub> nanocristalino para la construcción de los dispositivos. En consecuencia, en los últimos años, se han sintetizado polvos nanocristalinos, con una alta relación [superficie/volumen] y se han empleado con mejoras considerables en los dispositivos. Los sensores de tipo resistivo operan en presencia de oxígeno y se han estudiado los mecanismos de sensado para los casos de SnO<sub>2</sub> micro o nanocristalino. El objetivo de este trabajo fue construir un sensor de película muy fina con SnO<sub>2</sub> puro nanocristalino para optimizar el comportamiento del dispositivo y detectar ppm de hidrógeno en aire. El SnO<sub>2</sub> nanocristalino puro fue sintetizado por tres técnicas de película fina cuyos resultados se compararon y caracterizaron por DRX: determinación del tamaño de cristalita (ecuación de Scherrer); técnicas BET de absorción y observación de la morfología HRTEM y SEM. Además, el circuito electrónico de control del sensor (de doble meandro y construido por MEMS) también se ha mejorado mediante un nuevo circuito de medición microcontrolado, modular y transportable, al que se le pueden programar la temperatura de trabajo, los modos de operación del sensado, la calefacción y los tiempos de conmutación entre ellos.*

*El presente trabajo es continuación de investigaciones realizadas en el DEINSO-CITEDEF, para desarrollar sensores de gases resistivos, contruidos con nanomateriales cerámicos semiconductores, funcionales como el dióxido de estaño y, además, en este caso particular, para preparar el desarrollo de un sensor de película delgada para detectar SH<sub>2</sub> (g) en aire.*

## 1. INTRODUCCION

El SnO<sub>2</sub> es un semiconductor que, puro o dopado, se ha empleado por muchos años en la construcción de sensores de gases de tipo resistivo. Cuando el tamaño de partículas del óxido disminuye a la escala nanométrica, se encuentran cambios considerables en los sensores que dependen del tamaño de las cristalitas del óxido nanométrico. Se observa un aumento de la sensibilidad del sensor construido con material nanocristalino de (30-37)% respecto del fabricado con el mismo material pero microcristalino y la temperatura de operación del primero (T<sub>op</sub>) desciende de un rango de (350-450)°C a otro menor de (180-200)°C [1]. En los primeros sensores se depositaba el semiconductor poli-cristalino sobre una cara de sustratos de AlSiMg para construir sobre la otra cara un resistor que permitiera alcanzar la alta T<sub>op</sub>. En el caso de los sensores contruidos posteriormente con materiales nanocristalinos [1] se depositaban pastas del semiconductor en películas gruesas. Las pastas para las películas se preparaban con polvos de SnO<sub>2</sub>, aditivos inorgánicos y aglutinantes orgánicos [1-2]. Posteriormente, se han depositado películas nanocristalinas de SnO<sub>2</sub> puro o dopado obtenidos por técnicas de sol-gel [3]. Para estos sensores se ha diseñado y construido por técnicas MEMS un sistema electrónico con un microcalefactor cuyo funcionamiento se basa en un circuito que trabaja a partir de una lógica de conmutación. Este circuito ya patentado [4] permite medir las variaciones de la resistividad

superficial del film que resultan proporcionales a la concentración del analito a medir y, alternativamente regular la  $T_{op}$ . En este trabajo, se construyen los sensores con películas aún más delgadas (en capas) para mejorar las propiedades mecánicas del dispositivo. El circuito electrónico de doble meandro [4] construido por MEMS, también se ha mejorado obteniendo un nuevo circuito de medición microcontrolado, modular y transportable, al que se le pueden programar la temperatura de trabajo, los modos de operación del sensado, la calefacción y los tiempos de conmutación entre ellos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

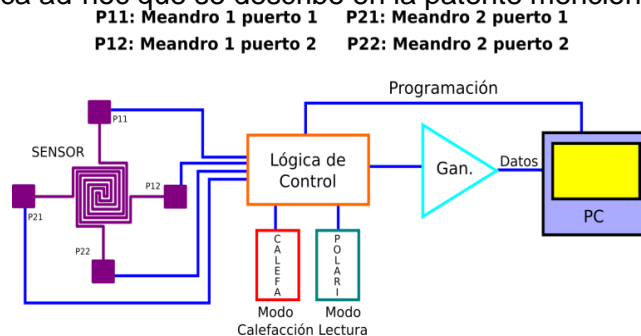
### 2.1. Síntesis del $\text{SnO}_2$ nanocristalino

Se han utilizado comparativamente tres técnicas para obtener películas delgadas:

- “Spin coating”, en este método se requiere previamente realizar una síntesis “sol-gel” con una solución precursora que contenga el catión del que se desea obtener la película delgada del óxido nanométrico. Se parte de una solución de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en etanol absoluto, que se mantiene en reflujo en un baño termostático en un rango de  $(80-85)^\circ\text{C}$  formándose al principio el sol y, posteriormente, el gel. El sol está formado por un alcóxido que al condensarse forma un gel apareciendo largas cadenas que aumentan la viscosidad de la solución. El gel así obtenido, se utiliza para generar una película delgada depositando algunas gotas sobre un sustrato que se somete a una velocidad de giro de 3000 rpm durante 20 segundos. Como la película debe alcanzar un espesor mínimo para lograr un valor medible de resistividad, se depositan varias capas superpuestas, realizando un pre-calentamiento entre capa y capa, de manera que el secado evita que la siguiente capa arrastre a la anterior. Finalmente, se realiza una oxidación por calcinación a temperatura elevada pero, por corto tiempo, hasta formar el material cerámico nanocristalino.
- “Dip Coating”: en este método también se utiliza la solución “sol-gel” antes mencionada. La película delgada se genera sumergiendo el sustrato, sostenido por un extremo, dentro de la solución y retirándolo verticalmente a velocidad y temperatura controladas. Estos dos parámetros determinan el espesor y la microestructura de la película.
- “Spray Pyrolysis”: se genera un aerosol con una solución de la sal del catión ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) del que se desea obtener la película delgada sobre el sustrato. Para ello, con un “carrier” de aire, se proyecta el aerosol sobre el sustrato caliente. Regulando la boquilla, la distancia y el tiempo de proyección, se controla el espesor del film delgado. La oxidación del  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$  se produce por el contacto con la superficie caliente y el oxígeno atmosférico.

### 2.2. Plataforma calefactora y electrónica asociada

Previamente, se empleó un sistema eléctrico de conmutación ya patentado por los autores (4) que permitió alternativamente, medir la variación de la resistividad del sensor (proporcional a la concentración del gas absorbido) y regular la  $T_{op}$  (temperatura de operación) del dispositivo con un ahorro de energía considerable. El sistema microcalefactor de medición/ calefacción, cumplió con la tarea de calefacción y medición con un consumo menor. Para explicar el uso del doble meandro de Pt como calefactor y como electrodos para la extracción de la señal se recurrió a la electrónica ad-hoc que se describe en la patente mencionada, **Figura 1**.



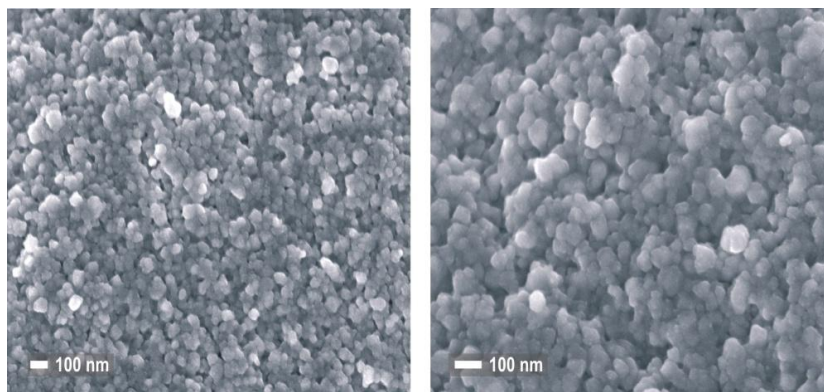
**Figura 1:** Electrónica de control asociada al sensor. Se observa el detalle de la estructura de doble meandro con cuatro contactos.

Sin embargo, el sistema durante su funcionamiento puede producir a largo plazo un deterioro de la membrana de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  sobre la cual se deposita el material sensible en el sustrato (oblea de Si). El sustrato debe ser atacado químicamente en la zona central

hasta llegar a la membrana que soporta mecánicamente al sistema. Esta estructura minimiza las pérdidas térmicas pudiéndose calefaccionar el sensor con potencia reducida. En este trabajo, se mejoró el sistema electrónico diseñado y se construyó un nuevo dispositivo de medición microcontrolado, modular y transportable, al que se le pueden programar la temperatura de trabajo, los modos de operación de sensado, de calefacción y los tiempos de conmutación entre ellos.

### 3.RESULTADOS

**3.1.** Si bien aún se estudia comparativamente la calidad del SnO<sub>2</sub> puro y dopado obtenido con las tres técnicas, en este trabajo sólo se presentan datos de la síntesis por “spin coating”. Los materiales se han caracterizado por: DRX para determinar el tamaño de cristalita (ecuación de Scherrer); técnicas BET de absorción y estudio de la morfología por SEM y HRTEM. Las **Figuras 2a** y **2b** muestra la micrografía de una película de SnO<sub>2</sub> obtenida por SEM con un microscopio electrónico de barrido, Philips 505.



**Figuras 2a y 2b:** Micrografías SEM de una película de SnO<sub>2</sub> nanocrystalino puro y dopado con Al, respectivamente

### 3.2 Esquema de caracterización de temperatura del microcalefactor ante excitación conmutada de potencia:

El objetivo de la medición que se realiza según esquema de **Figura 3**, es para caracterizar el comportamiento térmico del sistema compuesto por los dos calefactores. Se calefacciona uno de ellos y se mide la respuesta del otro resistor que, en este caso, funciona como sensor de temperatura (termoresistor de Au). Esto permite hacer una valoración del tiempo de respuesta del sistema calefactores-membrana de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, en particular, de su inercia térmica. El “set up” de medición permite específicamente excitar con potencia pulsante uno de los calefactores y medir la temperatura con el otro, que funciona en modo termoresistor y, así poder valorar durante cuánto tiempo puede considerarse que permanece calefaccionado el sistema, aún después de haber eliminado la potencia calefactora. Esta determinación es esencial para poder definir los tiempos de conmutación que deben establecerse en la estrategia de administración de potencia sobre el sensor tipo MEMS que se emplea en este caso. Dado que la corriente de polarización del calefactor utilizado como sensor de temperatura (meandro 58 en **Figura 3**) es fija, la tensión sobre el mismo se modificará proporcionalmente a su variación de resistencia y, por lo tanto, permitirá medir su variación de temperatura. Con esta estrategia, se observa cuánto tiempo puede emplearse sin aplicar potencia de calefacción y sin que haya variaciones significativas de temperatura sobre la membrana. La tensión del meandro utilizado como sensor de temperatura es amplificada para mejorar la visualización de la señal. El método de medición se programó a un microcontrolador para que: 1) genere una onda cuadrada de período y ancho de pulso regulables a través de dos potenciómetros conectados al mismo, 2) filtre el ruido a la entrada de los conversores analógico-digitales y 3) informe al usuario por consola los valores de los parámetros configurados. Se programaron distintos ciclos de trabajo hasta observar que la respuesta del microcalefactor utilizado como sensor fuera aproximadamente constante. La

corriente de polarización debe permitir que la señal de salida sea diferenciable del ruido y resulte cómoda para leer en las escalas del osciloscopio, sin alcanzar un valor tal que provoque autocalentamiento. En este caso, se usó una corriente de polarización de aproximadamente 1mA (Figuras 3 y 4).

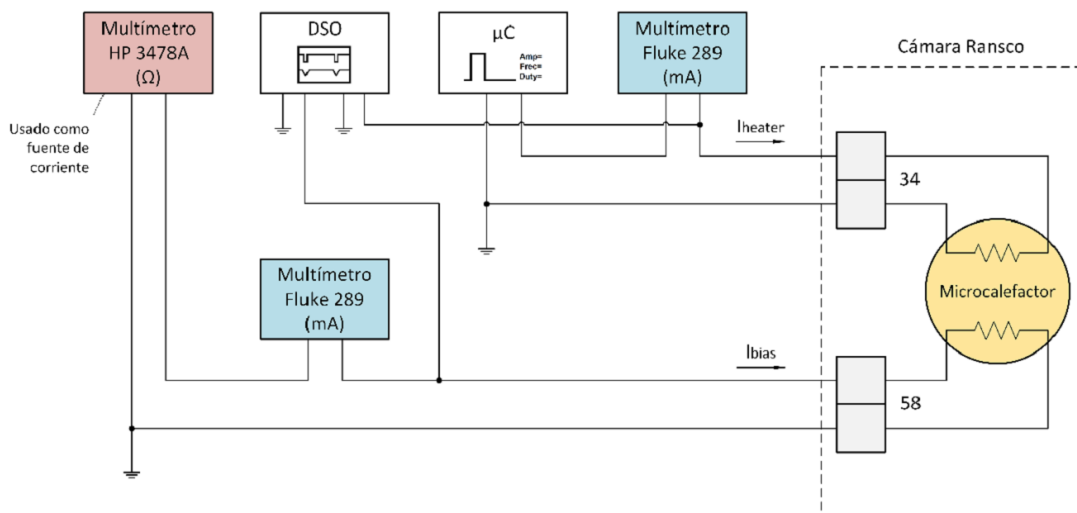


Figura 3. Circuito de medición de la respuesta térmica del sistema sensor

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se han logrado realizar con éxito películas cerámicas nanocristalinas de SnO<sub>2</sub>, delgadas y homogéneas, empleando los métodos de "spin coating", "spray pyrolysis" y "dip coating" y obteniendo films con distintos espesores para su utilización en sensores de gases. Previamente, se ha debido poner a punto la técnica de "sol-gel" y las tres técnicas de síntesis antes mencionadas. Estas técnicas se están probando actualmente para el sensor SH<sub>2</sub> (gas) solicitado por la industria petroquímica (área "cracking" de petróleo).

Por otra parte, el trabajo ha permitido aproximar con más confiabilidad la temperatura del sistema sensor y determinar los límites de los ciclos calefacción/sensado así como los tiempos más adecuados para la medición de la señal de sensado.

## 6. Referencias

- [1] A.S. M. Bianchetti, Dra. N.E. Walsøe de Reca, Patente en trámite de "Sensor de hidrógeno de película gruesa con dióxido de estaño puro nanoestructurado". P20130101354, Enviada el 11/04/2013.
- [2] G. Wiegleb, "Entwicklung ein Zinndioxide-Gassensensors in Dicht-Schicht-Technologie", Thesis, Witten-Herdecke Universität, Deutschland (1990).
- [3] M.F. Bianchetti, C.Arrieta y N. E. Walsøe de Reca, "Microstructural Study of Nanocrystalline pure and doped Tin Dioxide to be used for resistive Gas Sensors", Sensors and Actuators B: Chemical, 217 (2014) 113-118.
- [4] L.T. Alaniz, C.L. Arrieta, M. F. Bianchetti, C. A. Gillari, J. F. Giménez, H. A. Lacomí, D. F. Valerio and N. E. Walsøe de Reca, "Sensor de gas con dispositivo de calentamiento y método de sensado", Patente R. A. P-070105987, otorgada en Diciembre 28, 2013.

# **XXXI Congreso Argentino de Química**

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196