

STATE OF THE ART MECHANISM FOR NANOTECHNOLOGICAL GAS SENSORS**ESTADO DEL ARTE DE SENSORES DE GAS NANOTECNOLOGICOS****PhD. Rafael Vargas-Bernal*, PhD. Oscar Eduardo Gualdrón Guerrero****

* **Instituto Tecnológico Superior de Irapuato**, Carretera Irapuato-Silao Km. 12.5, Irapuato, Guanajuato, México, C.P. 36821, Apdo. Postal 179
E-mail: ravargas@itesi.edu.mx

** **Universidad de Pamplona**, Norte de Santander, Colombia, Km. 1 vía Bucaramanga
E-mail: oscar.gualdron@unipamplona.edu.co.

Abstract: The state-of-the-art gas sensors based on nanotechnology, at its present-day point and its future view from a perspective of electronic engineering and material engineering is presented. In spite of the achieved advances upto the moment, numerous aspects arise that must be optimized for an excellent performance within the applications of the gas sensors. In this article, these aspects are illustrated taking as the initial point of reference those gas sensors based on micro-electromechanical systems (MEMS) and ending with those uniquely based on nanostructures or a set of both types of technology.

Resumen: El estado del arte de los sensores de gas basados en nanotecnología, su punto actual y su visión a futuro desde una perspectiva de ingeniería electrónica e ingeniería de materiales es presentado. A pesar de los avances alcanzados hasta el momento, surgen numerosos aspectos que deben ser optimizados para un desempeño excelente dentro de las aplicaciones de los sensores de gas. En el artículo, se ilustran estos aspectos tomando como punto de referencia inicial a aquellos sensores de gas basados en sistemas micro-electromecánicos (MEMS) y terminando con aquellos basados únicamente en nanoestructuras o en una combinación de ambos tipos de tecnología.

Keywords: Chemical microsensors, microsystems, sensors, transducers, detectors.

1. INTRODUCCIÓN

Sin lugar a dudas, una de las más excitantes áreas de investigación actualmente es el desarrollo de sensores de gas basados en micro y nano tecnología. Desafortunadamente, como toda tecnología no-consolidada requiere un punto de referencia que le permita visualizar los avances y las perspectivas que se tienen para optimizar el desempeño de los mismos durante su fabricación y durante su operación. Este artículo hace un análisis del estado del arte de dichos sensores haciendo un énfasis específico a los sensores de gas basados en nanotecnología.

Actualmente, los óxidos de materiales semiconductores (cerámicos), y los polímeros son los materiales usados como base para la fabricación de sensores de gas a nivel micro y nano. El uso de materiales nanoestructurados se deriva de la mejora en la respuesta de la conductancia a los efectos superficiales, razón superficie-a-volumen alta, medición en estado continuo de bajos niveles de concentración, el bajo costo de producción, y la reducción del tamaño lo que permite una mayor especificidad de los analitos objetivos.

1.1. Formas Tridimensionales para los Sensores de Gas basados en Nanotecnología.

Las formas tridimensionales actualmente en uso para la fabricación de sensores de gas son nanocampanas, nano-barras, nano-tubos (de muro simple o múltiples muros), nano-esponjas, nano-alambres, nano-flores, y nano-cintas, y nano-fibras. Comúnmente cada tipo de estructura es obtenido a través de una sinterización minuciosa cuidada en todos sus aspectos para evitar contaminación no deseada.

A continuación se ilustran cada una de estas estructuras haciendo referencia a sus desarrolladores. Un sensor basado en nano-alambres es ilustrado en la Figura 1 (Sysoev, V. V. et al. 2007). Uno basado en nano-esponjas se presenta en la Figura 2 (Zuzuri, A. S. et al. 2007). Visualizado en la Figura 3 está un sensor basado en nano-tubos (Chen, Y. et al. 2006a).

Ilustrado en la Figura 4 está un sensor usando nanocampanas (Sadek, A. Z. et al. 2007). Presentado en la Figura 5 se encuentra un sensor basado en nanopartículas (Joshi, R. K. et al. 2007). En la Figura 6 se visualiza un sensor basado en nano-flores (Chen Y. et al. 2006b; Shi, W. et al. 2006). Se ilustra un sensor basado en nanobarras en la Figura 7 (Chen Y. et al 2006b).

Un sensor usando nano-cintas es presentado en la Figura 8 (Wang, Y. et al, 2007). Finalmente, en la Figura 9 se ilustra un conjunto de nano-fibras para sensor gases (Sadek, A. Z. et. al. 2006). Recuerde que los electrodos no necesariamente van colocados sobre las estructuras sino sobre la superficie donde las nano-estructuras se encuentran depositadas.

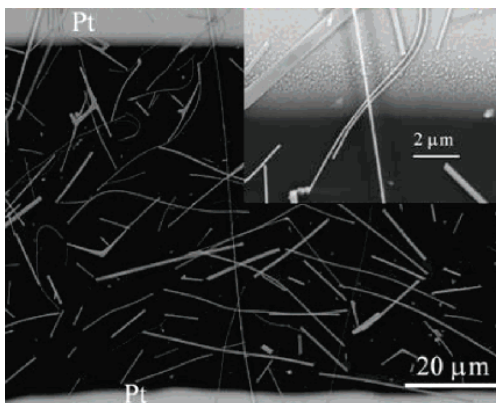


Fig. 1. Arreglos de nano-alambres usados para sensor gases

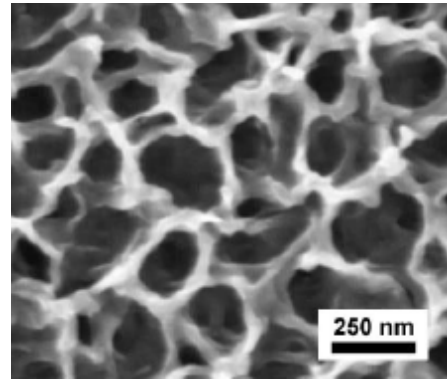


Fig. 2. Nano-esponjas usadas para sensor gases

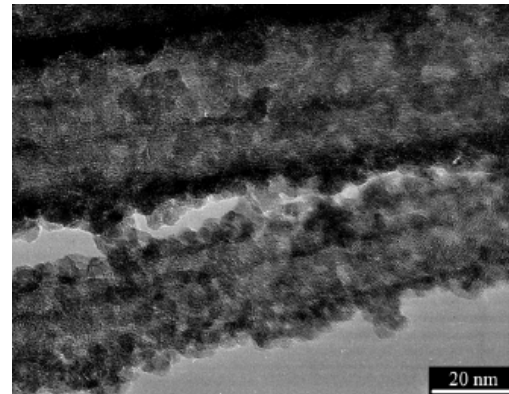


Fig. 3. Nano-tubos usados para sensor gases

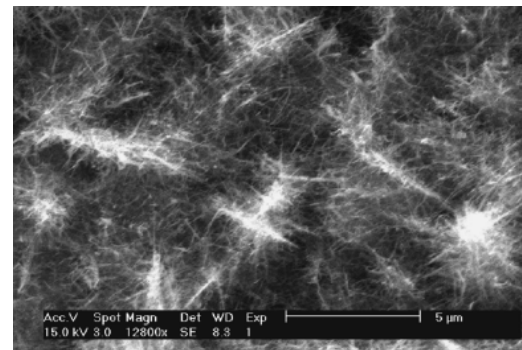


Fig. 4. Nano-campanas usadas para sensor gases

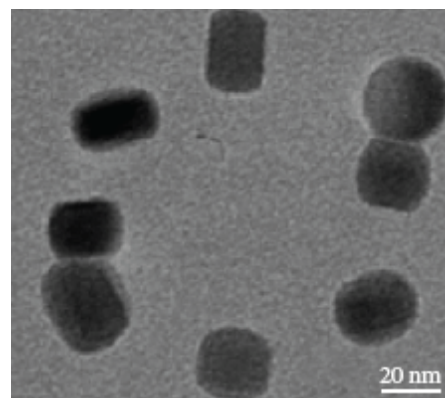


Fig. 5. Nano-partículas usadas para sensor gases

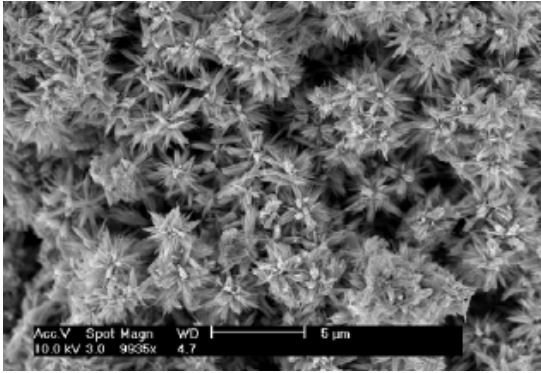


Fig. 6. Nano-flores usadas para sensar gases

La elección del tipo de nano-estructura no es una cuestión fácil, y es uno de los grandes retos a resolver en los próximos 5 años. Los investigadores a nivel mundial están trabajando actualmente en obtener criterios que permitan hacer una elección objetiva que esté sujeta principalmente a la repetibilidad de la estructura y de sus propiedades. El objetivo del presente análisis permitirá al lector visualizar la amplia gama de estructuras que se pueden usar tanto en forma individual, en forma grupal o en sistemas híbridos simples (dos tipos de nano-estructuras) o complejos (arreglos de diferentes nano-estructuras).

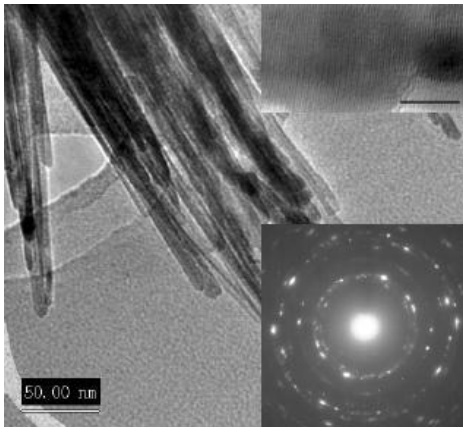


Fig. 7. Nano-barras usadas para sensar gases

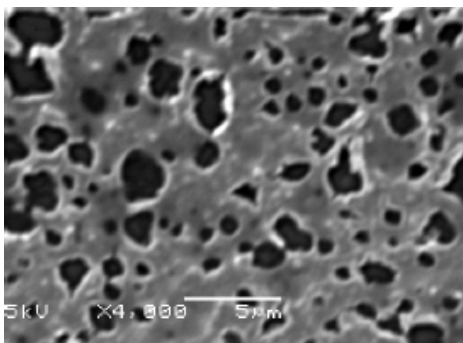


Fig. 8. Nano-cintas usadas para sensar gases

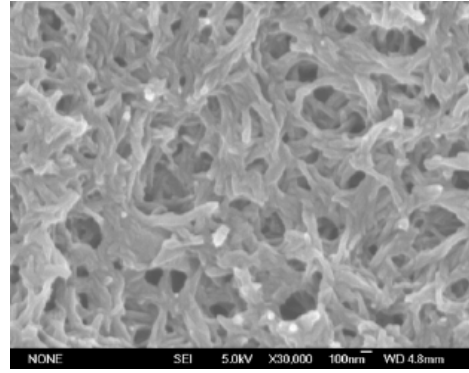


Fig. 9. Nano-fibras usadas para sensar gases

Como puede ser observado cada una de estas estructuras permite una diferente capacidad de sensado ya sea unidimensional, bidimensional o tridimensional. Dependiendo de las necesidades y especificidad requeridas (cualitativa y cuantitativamente hablando) se usa más específicamente alguna de ellas.

1.2. Materiales usados en los Nano Sensores de Gas

Los materiales más comunes usados hasta ahora para la fabricación de sensores de gas basados en nano-estructuras son: Carbono (C), TiO_2 (Elam, J. W. et al. 2006), SnO_2 (Dong, Q. et al. 2006), ZnO (Liwhiran, L. et al. 2007), In_2O_3 (Wongwiriyan, W. et al. 2006; Yang, H. et al. 2006), Fe_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , In_2O_3 , RuN_3 , CuPc (Yang, M. et al. 2006), SnS_2 , LaFeO_3 (Wang, D. et al. 2006), $\text{SnO}_{1.8}:\text{Ag}$, polianilina (PAni), polipito (PPy) y poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (Bai, H. et al. 2007).

Las ventajas de utilizar óxidos semiconductores son: bajo costo, que son inertes químicamente, duros mecánicamente, soportan altas temperaturas, y por lo tanto pueden ser usados en ambientes peligrosos lo que los hace fiables a largo-término. Entre los beneficios de usar polímeros como materiales base para los sensores de gas se encuentran: desarrollo de sensores a temperatura ambiente, costos de fabricación inferiores, facilidad de deposición de la película sobre una amplia variedad de sustratos y su química rica para modificaciones estructurales.

Los polímeros conductores en cambio tienen como ventajas su diversidad, facilidad de síntesis y su alta sensibilidad a temperatura ambiente. Adicionalmente, la inserción de nano-estructuras introduce una reducción en el tamaño del grano del material sensor lo cual eleva la sensibilidad para detectar gases a niveles de concentración menores.

Los gases más detectados usando nanotecnología son: metanol (CH_3OH), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO_2), metano (CH_4), hidrógeno (H_2), oxígeno (O_2), ácido clorhídrico (HCl), amoníaco (NH_3), dióxido de azufre (SO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), y cianuro de hidrógeno (HCN).

1.3 Variables de Desempeño de los Sensores de Gas

Las cuatro principales variables de desempeño de un sensor de gas independientemente de la tecnología utilizada para fabricarlos son: sensibilidad, selectividad, estabilidad y tiempo de respuesta.

Las sensibilidades que puede ser alcanzadas con nano-estructuras son menores a un porcentaje de menos del 10% por partes por millón (ppm), lo cual implica que niveles de detección en el rango de las partes por billón (ppb) es posible. La selectividad mínima alcanzada por la mayoría de las nano-estructuras reportadas hasta el momento es de más del 60% a temperaturas específicas para cada uno de los gases que se desean detectar. Con respecto a los tiempos de respuesta encontrados estos varían desde una decena de segundos a algunas centenas de segundo, dependiendo del tamaño de la molécula y el tiempo que se lleva la catálisis. Recuerde que las variables de desempeño anteriores dependen fuertemente de la temperatura a la cual se lleve a cabo el sensado del gas, por lo que se recomienda hacer una caracterización adecuada de cada una de ellas ya sea para un rango específico de temperaturas o temperaturas muy específicas. Adicionalmente, en un sensor de gas basado en nano-estructuras se tiene una alta repetibilidad en el comportamiento eléctrico obtenido.

El rango de temperatura en el cual han sido probados los sensores basados en nanotecnología oscila desde $-263\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Claramente es necesario afirmar que a mayores temperaturas su capacidad de detección es mayor. El rango de conductividad alcanzado va desde algunas decenas de nanosiemens (nS) a algunas decenas de microsiemens (μS). El rango de voltaje aplicado a los sensores basados en nano-estructuras va desde -1 V a 1 V en pasos de 0.01 V .

2. AVANCES EN SENSORES DE GAS NANOTECNOLÓGICOS

Los primeros sensores de gas desarrollados con materiales semiconductores fueron aquellos

basados en arquitecturas de sistemas micro-electromecánicos (MEMS). Con los sensores basados en MEMS se podían detectar niveles de hasta de varias partes por millón (ppm), mientras que aquellos basados en nano-estructuras pueden alcanzar niveles de detección de varias partes por billón (ppb). Actualmente este tipo de sensores se encuentra en una fase madura aunque se está trabajando para garantizar su fiabilidad (Sadek, K. *et al.*, 2007).

Los sistemas micro-electromecánicos pueden ser usados para controlar, manejar y manipular materia a nivel nano. Tal es el caso de las micro-placas calientes o micro-calentadores, que pueden ser usados para la manipulación térmica de nano-estructuras basadas en metales y óxidos. Actualmente se desarrollan arreglos de 4, 16, 36 y 48 elementos de micro-calentadores. Lo cual permite un control específico sobre la región de material, nano-estructura o nano-estructuras que se desea calentar para hacerla más sensible al gas objetivo.

2.1. Arreglos de Nano-Estructuras

Cuando arreglos de nano-estructuras han sido fabricados, la excesivamente alta sensibilidad química de las nano-estructuras que se origina es aprovechada actualmente en los sensores prácticos (Zuruzi, A. S. *et al* 2007; Sysoev, V. V. *et al* 2007). Este beneficio se usará en los futuros sensores para producir incluso narices o lenguas electrónicas con una selectividad específica gracias a un diseño bastante particularizado al gas objetivo (vea la Figura 10) tanto en forma cualitativa como en forma cuantitativa gracias al uso de diferentes materiales base, diferentes dopantes, y diferentes nano-estructuras (Vargas-Bernal, 2007).

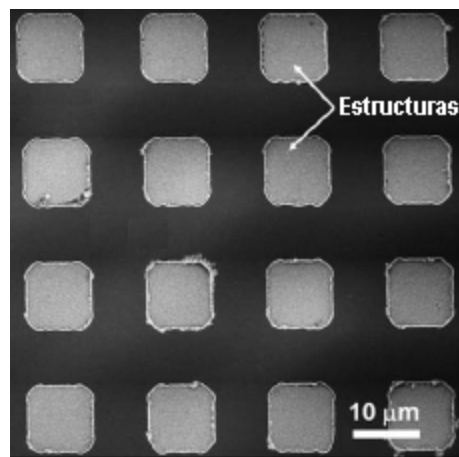


Fig. 10. Arreglos de nano-estructuras para producir sensores de gas

Entre los arreglos de nano-estructuras más usados hasta hoy se encuentran: arreglos de nano-barras (Wang, J. X. et al. 1006), nano-tubos de múltiples muros (arreglos de nano-tubos) (Zhao, L. *et al.*, 2007), nano-alambres y nano-partículas (Dobrokhotov, V. V. et al. 2006; Parthangal, P. M. *et al.*, 2006), arreglos de nano-partículas con diferentes materiales, y conjuntos de nano-fibras. Aunque estos arreglos no son los únicos posibles, en los años por venir habrá una gran cantidad de arreglos que permitan aumentar la eficiencia a un porcentaje mucho más alto las propiedades físicas y químicas inherentes a cada una de las nano-estructuras y sobre todo usar más depuradamente a los materiales de sensado y sus dopantes.

2.2. Asociación de Tecnología MEMS con Nanotecnología

La tendencia está marcadamente dirigida a desarrollar una asociación de las cualidades de las tecnologías basadas en sistemas micro-electromecánicos (MEMS) y nano-estructuras para optimizar el desempeño (Meier, *et al.*, 2007), vea la Figura 11. La cuestión principal es desarrollar los micro-calentadores usando micro-maquinado volumétrico y desarrollar el área de sensado basada en conjuntos de nano-estructuras con diferentes características y diferentes propiedades químicas y/o físicas. Esto permite aumentar la eficiencia en las cuatro variables de desempeño más importantes de los sensores.

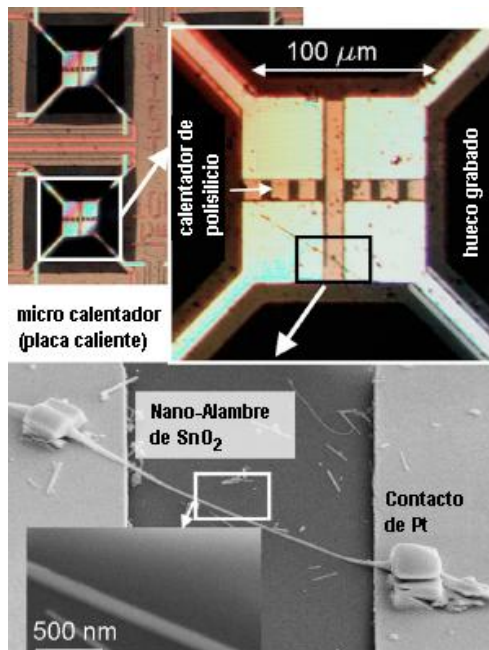


Fig. 11. Sensor de Gas usando tecnología basada en MEMS y en Nanotecnología

El uso de los calentadores ahora será más eficiente debido a que las áreas de sensado son mucho más pequeñas gracias al calentamiento más localizado de material. De hecho entre menos dispersas se encuentren las nano-estructuras (por ejemplo, los nanotubos de múltiples muros) esto reducirá el consumo de potencia del sistema lo cual reducirá incluso el tamaño de los circuitos de alimentación del sensor de gas. El concepto de nano-calentador no será más una fantasía pues estos serán desarrollados haciendo uso de nano-partículas de metales en topologías cuyo comportamiento térmico permita una concentración térmica que evite la radiación haciendo uso de materiales cerámicos como el material base de los sensores, los cuales actuarán como refractarios para guardar el calor. Entre las topologías sugeridas están las mismas nano-barras donde un micro-láser calienta al material del sensor a través de la sintonización de la resonancia de plasmones longitudinales saliendo de éste con la razón de aspecto de la nano-barra.

Dentro de las ventajas aprovechadas de la nanotecnología se encuentran: los radios y longitudes de Debye que permiten una rápida transducción, se tiene un control fino cristalino, amplia variedad morfológica, amplia posibilidad de composición química, mayor control del dopado, y múltiples caras donde se puede llevar a cabo la detección.

2.3 Las Tendencias Futuras en Sensores de Gas basados en Nanotecnología

Sin lugar a dudas la tendencia marcada de los materiales y tecnologías para fabricar sensores de gas es el uso de materiales y procesos híbridos. Estos últimos incrementan la sensibilidad, aumentan la selectividad, disminuyen el tiempo de respuesta y la estabilidad es grandemente favorecida con el uso de nano-estructuras y nanomateriales. Esto traerá como motivación el desarrollo de nuevas teorías para modelar el proceso de catálisis y de conducción eléctrica: la barrera de potencial para la conducción electrónica en los nuevos tipos de fronteras de grano surgidos de las combinaciones de materiales y estructuras en la superficie o volumen (este concepto se introduce por las nano-estructuras, en MEMS no existe este concepto por ser muy grande el volumen de materia asociado) donde es detectado el gas.

Actualmente, las energías óptica, mecánica y térmica han sido usadas para incrementar la conductancia de la superficie de algunos sensores de gas basados en las nano-estructuras con valores constantes para producir un desplazamiento en los niveles de conducción eléctrica, similar al usado para desplazar a una señal de corriente alterna a un

nivel de corriente directa específico, para depender más reducidamente de la presencia de gas sobre todo en el caso de niveles de concentración de gas muy bajos. Es esperado que en los próximos 5 años todos los tipos de energías hayan sido usados para incrementar el desempeño de los sensores para ser capaces de detectar niveles de concentración incluso por debajo de 1 parte por billón (ppb).

Una gran cantidad de variantes con respecto a los dopantes será ampliamente usada debido a la optimización de las propiedades físicas y químicas de las nano-estructuras y la superficie donde éstas son colocadas para mejorar los niveles de las cuatro variables de desempeño de los sensores de gas. Mucho trabajo será realizado con respecto a los tiempos de respuesta y la estabilidad, los cuales anteriormente no habían sido prioritarios hasta el momento.

En el caso de los sensores basados en polímeros, el diseño molecular debe ser ampliamente usado para desarrollar nuevos materiales de sensado, pues éste está muy sub-explotado hasta el momento. La síntesis de nuevos nano-compuestos es todavía un enfoque de futuros trabajos en el campo de sensado de gas.

3. CONCLUSIONES

Las capacidades físicas y químicas de las nanoestructuras están permitiendo y permitirán el desarrollo de nuevos sensores químicos no sólo para detectar gases sino cualquier clase de analito con una mayor precisión sobre todo cuando los niveles de detección se vuelven cada día más pequeños. La sofisticación de los diseños adicionalmente reducirá la cantidad de errores en la detección tanto en forma cualitativa como en forma cuantitativa.

REFERENCIAS

Bai, H. *et al.* (2007). Gas Sensors based on Conducting Polymers, *Sensors*, **7** (3), 267-307.
 Chen, Y. *et al.* (2006a). The Enhanced Ethanol Sensing Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes/SnO₂ Core/Shell Nanostructures, *Nanotechnology*, **17** (12), 3012-3017.
 Chen, Y., *et al.* (2006b). Reduced-Temperature Ethanol Sensing Characteristics of Flower-Like ZnO Nanorods Synthesized by a Sonochemical Method, *Nanotechnology*, **17** (18), 4537-4541.
 Dobrokhotov, V. V. *et al.* (2006). Transport Properties of Hybrid Nanoparticle-Nanowire

Systems and Their Application to Gas Sensing, *Nanotechnology*, **17** (16), 4135-4142.
 Dong Q. *et al.* (2006). Fabrication and Gas Sensitivity of SnO₂ Hierarchical Films with Interwoven Tubular Conformation by a Biotemplate-Directed Sol-Gel Technique, *Nanotechnology*, **17** (15), 3968-3972.
 Elam, J. W. *et al.* (2006). Atomic Layer Deposition for the Conformal Coating of Nanoporous Materials, *Journal of Nanomaterials*, **ID 64501**, 5 pages.
 Joshi, R. K. *et al.* (2007). Size-Selected SnO_{1.8}:Ag Mixed Nanoparticle Films for Ethanol, CO, and CH₄ Detection, *Journal of Nanomaterials*, **ID 67072**, 5 pages.
 Liewhiran, L. *et al.* (2007). Effects of Palladium Loading on the Response of a Thick Film Flame-made ZnO Gas Sensor for Detection of Ethanol Vapor. *Sensors*, **7** (7), 1159-1184.
 Meier, D. C. *et al.* (2007). Coupling Nanowire Chemiresistors with MEMS Microhotplate Gas Sensing Platforms, *Applied Physics Letters*, **91** (6), 063118 (3pp).
 Parthangal, P. M. *et al.* (2006). A Universal Approach to Electrically Connecting Nanowire Arrays using Nanoparticles –Application to a Novel Gas Sensor Architecture, *Nanotechnology*, **17** (15), 3786-3790.
 Sadek, A. Z. *et al.* (2006). A Layered Surface Acoustic Wave Gas Sensor based on a Polyaniline/In₂O₃ Nanofibre Composite, *Nanotechnology*, **17** (17), 4488-4492.
 Sadek, A. Z. *et al.* (2007). Characterization of ZnO Nanobelt-based Gas Sensor for H₂, NO₂, and Hydrocarbon Sensing, *IEEE Sensors Journal*, **7** (6), 919-924.
 Sadek, K. *et al.* (2007). Studying the Effect of Deposition Conditions on the Performance and Reliability of MEMS Gas Sensors, *Sensors*, **7** (3), 319-340.
 Shi, W. *et al.* (2006). Hydrothermal Growth and Gas Sensing Property of Flower-shaped SnS₂ Nanostructures, *Nanotechnology*, **17** (12), 2918-2924.
 Sysyoev, V. V. *et al.* (2007). A Gradient Microarray Electronic Nose based on Percolating SnO₂ Nanowire Sensing Elements, *Nano Letters*, **7** (10), 3182-3188.
 Vargas-Bernal, R. (2007). Techniques to Optimize the Selectivity of a Gas Sensor, *Electronics, Robotics and Automotive Mechanics Conference*, 25-28 Sept. 2007, pp. 579-584.
 Wang, D. *et al.* (2006). Single-Crystalline LaFeO₃ Nanotubes with Rough Tube Walls: Synthesis and Gas-Sensing Properties, *Nanotechnology*, **17** (21), 5501-5505.
 Wang, J. X. *et al.* (2006). Hydrothermally Grown oriented ZnO Nanorod Arrays for Gas Sensing

- Applications, *Nanotechnology*, **17** (19), 4995-4998.
- Wang, Y. *et al.* (2007). Electrical Characterization of a Single Electrospun Porous SnO₂ Nanoribbon in Ambient Air, *Nanotechnology*, **18** (43), 435704 (4pp).
- Wongwiriyan, W. *et al.* (2006). Influence of the Growth Morphology of Single-Walled Carbon Nanotubes on Gas Sensing Performance, *Nanotechnology*, **17** (17), 4424-4430.
- Yan, H. *et al.* (2006). Mechano-synthesis and Gas-Sensing Properties of In₂O₃/SnO₂ Nanocomposite, *Nanotechnology*, **17** (12), 2860-2864.
- Yang, M. *et al.* (2006). Photoelectric Response Mechanisms Dependent on RuN₃ and CuPc Sensitized ZnO Nanoparticles to Oxygen Gas, *Nanotechnology*, **17** (18), 4567-4571.
- Zhao, L. *et al.* (2007). The Effect of Multiwalled Carbon Nanotube Doping on the CO Gas Sensitivity of SnO₂-based Nanomaterials, *Nanotechnology*, **18** (44), 445501 (5pp).
- Zuruzi, A. S. *et al.* (2007). Metal Oxide "Nanosponges" as Chemical Sensors: Highly Sensitive Detection of Hydrogen using Nanosponge Titania. *Angewandte Chemie-International*, **46** (23), 4298-4301.