

Matriz de tetraetilortosilicato modificada con óxido de galio para el desarrollo de sensores de dióxido de carbono

Tetraethylorthosilicate matrix modification with gallium oxide for the development of carbon dioxide sensors

R. García-Domínguez ^a, H. Vilchis-Bravo ^a, R. A. Vázquez-Sánchez ^b, M. R. Herrera-Rivera ^c,
F. S. Ramírez-González ^{a,*}

^a Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México.

^b Facultad de Ingeniería, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México.

^c Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, 66451, Nuevo León, México.

Resumen

En este trabajo se presenta la modificación de la matriz de Tetraetilortosilicato (TEOS) mediante la adición de Óxido de Galio (Ga_2O_3). El TEOS sin modificar, usado como referencia, se prepara en solución con agua desionizada (DI), ácido clorhídrico (HCl) y etanol (EtOH) en una relación molar (TEOS:DI:EtOH:HCl) 1 : 2: 3.8 : 3.6×10^{-3} . Por otro lado, se preparó una solución coloidal de 0.3 gr de polvo de Ga_2O_3 en 15 ml de etanol. La modificación del TEOS se realizó sustituyendo el etanol por la suspensión coloidal durante la síntesis. Ambas soluciones, de referencia y modificada, se depositaron por goteo sobre portaobjetos de vidrio, formando 1, 2, 3 y 4 capas, cada capa consistente en 3 gotas. El material depositado se caracterizó estructural, morfológica y composicionalmente. Los patrones de difracción de rayos X indican que se realizó la modificación del TEOS. Se propone que el material modificado pueda servir en el desarrollo de sensores de gases, como el CO_2 .

Palabras Clave: CO_2 , Óxido de galio, Sensor, Tetraetilortosilicato, TEOS modificado.

Abstract

In this work, a Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) matrix modified by adding Gallium Oxide (Ga_2O_3) is presented. The unmodified TEOS, used as a reference, is prepared in solution with deionized water (DI), hydrochloric acid (HCl), and ethanol (EtOH) in a molar ratio (TEOS:DI:EtOH:HCl) 1: 2: 3.8: 3.6×10^{-3} . On the other hand, a colloidal solution of 0.3 g of Ga_2O_3 powder in 15 ml of ethanol was prepared. The modification of TEOS was carried out by replacing ethanol with a colloidal suspension during the synthesis. Both, reference and modified solutions, were deposited dropwise on glass slides, forming 1, 2, 3 and 4 layers, each layer consisting of 3 drops. The deposited material was characterized structurally, morphologically, and compositionally. The X-ray diffraction patterns indicate that the TEOS modification was performed. It is proposed that the modified material can be used in the development of gas sensors, such as CO_2 .

Keywords: CO_2 , Gallium oxide, Tetraethyl Orthosilicate, Sensor, Modified TEOS.

1. Introducción

El Tetraetilortosilicato, conocido simplemente como TEOS, es un compuesto químico utilizado principalmente como precursor en la síntesis de sílice (dióxido de silicio, SiO_2) y en la fabricación de recubrimientos y películas delgadas de sílice en aplicaciones tecnológicas (Ciriminna et al., 2013). Químicamente, el Tetraetilortosilicato consiste en un átomo de silicio (Si) rodeado por cuatro grupos etilo (C_2H_5) unidos a través de enlaces covalentes, resultando en la fórmula química

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. El TEOS es un líquido claro e incoloro con un ligero olor característico. Tiene una baja viscosidad y es soluble en disolventes orgánicos como el etanol (Nguyen et al., 2022).

El TEOS se utiliza principalmente como precursor en la producción de dióxido de silicio (SiO_2). Cuando se somete a ciertas condiciones de temperatura y presión, el TEOS se hidroliza (reacciona con agua) para formar sílice, y puede depositarse como recubrimiento o película delgada en sustratos sólidos, como en la fabricación de circuitos integrados

*Autor para la correspondencia: francisco.ramirez@unicach.mx

Correo electrónico: rogers.garcia@e.unicach.mx (Rogers García Domínguez), heber.vilchis@unicach.mx (Héber Vilchis Bravo), ruben.vazquez@unicach.mx (Rubén Alejandro Vázquez Sánchez), maria.herrerav@uanl.edu.mx (María del Rosario Herrera Rivera) y francisco.ramirez@unicach.mx (Francisco Sebastian Ramírez González).

(microchips) y recubrimientos protectores (Chen et al., 2007)(Alfieri et al., 2019). Debido a su capacidad para formar recubrimientos y películas de sílice uniformes y de alta pureza, el TEOS es ampliamente utilizado en la industria de semiconductores, en la fabricación de pantallas planas (LCD y OLED), en recubrimientos antiadherentes, en materiales cerámicos avanzados y en la fabricación de sensores y dispositivos microelectromecánicos (MEMS) (Kim y Park, 2016)(Zhang et al., 2000).

Por otro lado, el óxido de galio (Ga_2O_3) es un compuesto con propiedades únicas que aseguran su versatilidad y utilidad a largo plazo en la industria de los dispositivos semiconductores. Tiene una estructura cristalina monoclinica que le proporciona alta estabilidad y resistencia mecánica (Nikolaev et al., 2019). Aunque generalmente tiene una baja conductividad eléctrica a temperatura ambiente, esta propiedad se puede mejorar mediante un dopaje controlado con algunas impurezas para adaptar sus propiedades eléctricas a diversas aplicaciones de ingeniería. Además, el óxido de galio se distingue por su transparencia óptica en una amplia gama de longitudes de onda, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano (Shi y Qiao, 2022). Esta propiedad lo hace ideal para óptica, celdas solares, sensores infrarrojos y otras aplicaciones que requieren una alta eficiencia de transmisión de luz. Tiene un alto punto de fusión, aproximadamente 1900 °C, lo que lo hace adecuado para su uso en entornos de alta temperatura como la electrónica de potencia o aplicaciones aeroespaciales (Sato et al., 2023).

Nuestro grupo de trabajo propone la modificación de la matriz amorfa de TEOS con óxido de galio (material cristalino) para obtener un material híbrido, con posible aplicación en la detección de CO_2 . Por un lado, el TEOS aportará su capacidad de recubrimiento y gran área superficial, por otro lado, el óxido de galio aportará los “puntos calientes” para detectar la fisiorción del gas objetivo sobre la superficie del material (Afzal, 2019). La estructura híbrida puede proporcionar una gran superficie específica con centros de Ga_2O_3 , adecuados para la fisiorción de CO_2 . En este trabajo se presenta en la síntesis y caracterización de una matriz de TEOS infiltrada con Ga_2O_3 , evaluando sus propiedades estructurales, morfológicas, y sensoriales.

2. Procedimiento Experimental

El diseño experimental involucra cuatro pasos; primero la obtención de matrices de TEOS sin modificar, empleando etanol durante la síntesis, para ser empleadas como muestras de referencia; en segundo término, se fabricó un coloide de Ga_2O_3 a partir de la evaporación de As en obleas de GaAs; en tercer lugar, se obtuvieron muestras de TEOS modificado, en las que se empleó el coloide de Ga_2O_3 en vez de etanol, durante la síntesis de TEOS; finalmente, se fabricó un sensor resistivo con TEOS modificado y se expuso a CO_2 .

2.1. Síntesis de TEOS sin modificar

La síntesis inicia con 3.28 ml de etanol (EtOH, Fermont, 99.98%) en un vaso precipitado, con agitación magnética a 650 RPM. Se añaden 3.3 ml de tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma

Aldrich, grado reactivo, 98%) y se mantiene en agitación durante 20 minutos, para permitir la dispersión homogénea de TEOS en el medio de reacción. Posteriormente se agregan 0.53 ml de agua desionizada (DI, 18.2 $M\Omega\cdot cm$), seguido de la adición precisa de 0.0001 ml de ácido clorhídrico (HCl, Fermont, 37.6%). La solución resultante se somete a agitación continua a 650 rpm durante 45 minutos, permitiendo así la hidrólisis controlada de TEOS. La relación molar de los reactivos (TEOS:DI:EtOH:HCl) es 1: 2: 3.8: 3.6×10^{-3} .

La solución se deposita sobre un portaobjetos de vidrio por goteo, permitiendo que la solución se escurra sobre la superficie, asegurándose de cubrirla completamente para formar una capa; la capa consta de 3 gotas. El depósito se deja secar durante 1 minuto. Para la formación de capas adicionales, el proceso de goteo se repite según sea necesario, dependiendo de las capas requeridas en la estructura final.

2.2. Coloide de Ga_2O_3

El óxido de galio se obtuvo mediante la conversión térmica de obleas cristalinas de arseniuro de galio (111), reportado por (Solís-Cisneros et al., 2023). El proceso involucra la desorción térmica del arsénico contenido en la oblea de GaAs, para lo cual se emplean rampas de temperatura. Las rampas involucran un proceso de precalentamiento, el recocido, el calentamiento, la oxidación y el enfriamiento para lograr la sublimación del arseniuro de galio (GaAs) y la formación de enlaces estables de Ga_2O_3 . En la Tabla 1 se muestran las rampas de temperatura y tiempos empleados en el proceso.

Tabla 1: Rampas empleadas para obtener el polvo de Ga_2O_3 .

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Precalentamiento	Ambiente - 400	15
Recocido	400	20
Calentamiento	400 – 850	15
Oxidación	850	60
Enfriamiento	850 - ambiente	180

El material obtenido se molió con un mortero. hasta obtener un polvo, el cual se procesó mediante el mismo tratamiento térmico por segunda vez. Posteriormente, 0.3 g del polvo se dispersaron en 30 ml de etanol, agitando a 400 rpm durante 10 min, para obtener una suspensión coloidal de óxido de galio.

2.3. Síntesis de TEOS modificado

La síntesis de TEOS se modificó cambiando el etanol por la suspensión coloidal de Ga_2O_3 . Las muestras de TEOS modificado se fabricaron dejando caer la preparación sobre portaobjetos de vidrio, formando 1, 2, 3 y 4 capas; cada capa consta de 3 gotas. Entre capas, el depósito se deja secar durante 1 minuto.

2.4. Sensor resistivo

Para determinar la posible aplicación del TEOS modificado en la detección de CO_2 , se fabricó un dispositivo sensor del tipo resistivo. El sensor se fabricó colocando puntos de tinta conductiva sobre la superficie de una muestra M3, fabricada con tres capas. Sobre la tinta se colocaron cables para aplicar un voltaje de 5 V. Se empleó un multímetro de banco marca

Keithley (modelo 2000) en modo amperímetro en serie para medir la corriente eléctrica. Los datos fueron adquiridos mediante el software Keithley KickStart (versión 2.11) y una interfaz GPIB. Se expuso el dispositivo a CO₂ inyectando un flujo del gas directamente sobre la superficie del sensor. Se hicieron 3 exposiciones, esperando 5 minutos entre ellas para observar la recuperación del sensor.

2.5. Caracterizaciones

Las muestras fueron caracterizadas directamente sobre el portaobjetos, sin ninguna preparación, corte o tratamiento térmico. La estructura del TEOS y el Ga₂O₃ fue estudiada mediante patrones de difracción de rayos X (DRX), obtenidos con un equipo marca RIGAKU, modelo ULTIMA -IV. La identificación de los picos de difracción se hizo con el software PDXL de RIGAKU. La morfología se obtuvo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo SEM marca JEOL, modelo JSM 6010 LA, empleado una cinta de carbono para hacer conductivas a las muestras. La composición química se estudió mediante Espectroscopía micro Raman empleando un equipo marca HORIBA, modelo HR 800 con una longitud de onda de excitación de 632 nm y 50 mW de potencia.

3. Resultados y Discusión

Los patrones DRX se presentan en la Figura 1, el TEOS sin modificar se etiquetó como R, pues es usado como referencia; el patrón del polvo de óxido de galio, utilizado en las suspensiones coloidales para modificar el TEOS se colocó en la parte inferior, etiquetado como P (para hacer referencia al polvo); las muestras de TEOS modificado se ordenaron por el número de capas como M1, M2, M3 y M4, fabricadas con 1, 2, 3 y 4 capas, respectivamente.

Del análisis de los patrones DRX, se observa que el polvo tiene una mezcla de fases, correspondientes a la estructura monoclinica de forma preferencial (β -Ga₂O₃) y trazas de la estructura ortorrómbica (α -Ga₂O₃), ambas estructuras identificadas con la base de datos del software PDXL, resultando en la compaginación de los archivos PDF 00-043-1012 (correspondiente a la estructura β -Ga₂O₃) y 00-006-0180 (correspondiente a la estructura α -Ga₂O₃).

En el patrón DRX de la muestra de referencia R, se observa un hombro ancho, centrado alrededor de los 23°. La forma del hombro es consistente con el patrón DRX de una estructura amorfa, este resultado es lo esperado para TEOS. Los patrones DRX de las muestras fabricadas con TEOS modificado presentan los planos cristalinos de β -Ga₂O₃ (400), (002), (111) y (-221) a 30.06°, 31.7°, 35.18° y 64.48° y el plano (100) de α -Ga₂O₃ a 21.5°. Se observa que los picos relacionados con óxido de galio se encuentran sobrepuestos al patrón de TEOS sin modificar, lo que indica que el TEOS se modificó con éxito. También se aprecia que la intensidad de los picos aumenta con el número de capas depositadas.

El análisis composicional de las muestras fue realizado por espectroscopia micro Raman, los resultados se presentan en la Figura 2a, con un rango de medición de 160 – 900 cm⁻¹, rango en donde se han reportado modos vibracionales relacionados con los modos Ga-O, -OH y O-Ga-O (Zhao et al., 2008). De

acuerdo con Liu, 2007, el óxido de galio (β -Ga₂O₃) presenta una rama óptica $\Gamma_{opt} = 10A_g + 4A_u + 5B_g + 8B_u$, de los cuales solo los modos A_g y B_g son activos en Raman (Zhao y Frost, 2008), en la Tabla 2 se presenta la posición de las vibraciones de β -Ga₂O₃ y α -Ga₂O₃. Los modos vibracionales de las muestras de TESO modificado fueron identificados de acuerdo con dicha Tabla. Las posiciones de los modos vibracionales de α -Ga₂O₃ se etiquetaron como ∇ para distinguirlos de las posiciones de β -Ga₂O₃.

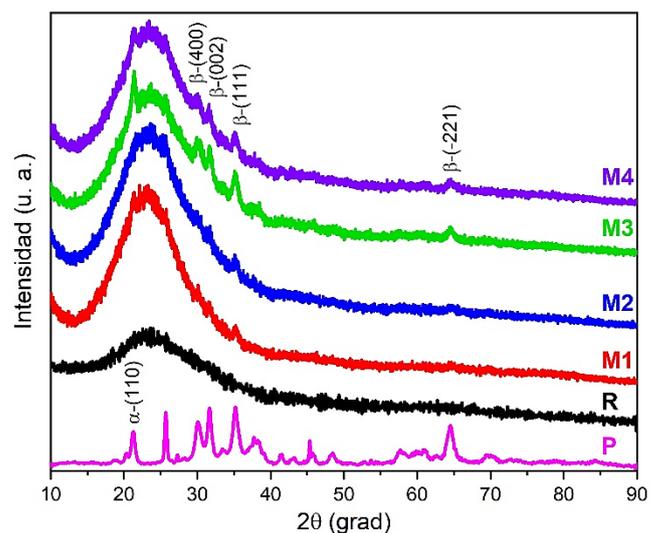


Figura 1: Patrones DRX de las muestras.

En la Figura 2b se presenta la deconvolución del espectro Raman de la muestra de TEOS de referencia, entre 320 – 720 cm⁻¹, etiquetada como R. Los modos vibracionales obtenidos en la deconvolución se han atribuido a enlaces Si-H (200-500 cm⁻¹), O-C-C (417 cm⁻¹) Si-O-Si (485 cm⁻¹) y a OC₂H₅ (653 cm⁻¹) relacionados con TEOS y sílice, además de enlaces B-O y B-O-B (574 cm⁻¹) (Manara et al., 2009)(Koroleva et al., 2011), enlaces relacionados con borosilicato, que es el material del portaobjetos empleado en el depósito.

Tabla 2: Modos vibracionales de β -Ga₂O₃ y α -Ga₂O₃. Obtenidos de (Zhao y Frost, 2008) (Liu et al., 2007).

β -Ga ₂ O ₃		α -Ga ₂ O ₃
Modo	Posición (cm ⁻¹)	Posición (cm ⁻¹)
A _g ¹	104.7	201
A _g ²	163.5	261
A _g ³	202.3	275
A _g ⁴	315.8	320
A _g ⁵	339.7	346
A _g ⁶	420.2	418
A _g ⁷	459.4	433
A _g ⁸	607.1	475
A _g ⁹	656.1	522
A _g ¹⁰	757.7	628
B _g ¹	112.1	653
B _g ²	141.3	764
B _g ³	348.3	
B _g ⁴	472.8	
B _g ⁵	627.1	

Por otro lado, en la Figura 2c se presenta la deconvolución del espectro Raman de la muestra M3, en el rango de 380 a 540 cm^{-1} , se eligió esta muestra debido a que presenta los modos A_g^6 y B_g^4 con mayor intensidad, en comparación con las otras muestras de TEOS modificado. El rango se eligió para observar la contribución al espectro Raman de los modos vibracionales atribuidos a enlaces Ga-OH (400, 433, 479, 498 y 517 cm^{-1}) (Zhao y Frost, 2008).

Figura 2: Resultados de la espectroscopía Raman. a) Espectros de las muestras de TEOS modificado comparadas con la muestra de TEOS sin modificar, b) Deconvolución del espectro de TEOS in modificar, c) Deconvolución de la muestra M3.

Los resultados de la espectroscopía micro Raman confirman la modificación de las matrices de TEOS con óxido de galio. Se observa que la contribución de los modos vibracionales de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ aumenta en intensidad, a medida que el número de capas aumenta. La discrepancia con DRX se atribuye a la diferencia en los volúmenes de medición, siendo el menor en micro Raman.

Las imágenes mostradas en la Figura 3, se obtuvieron empleando una cámara CCD acoplada a un microscopio óptico, ambos integrados en un Microscopio de Fuerza Atómica marca Park Systems, modelo XE7. Se puede observar el cambio en la superficie a medida que se acumulan las capas, así como la formación de poros. Confirmando que el material es una matriz porosa.

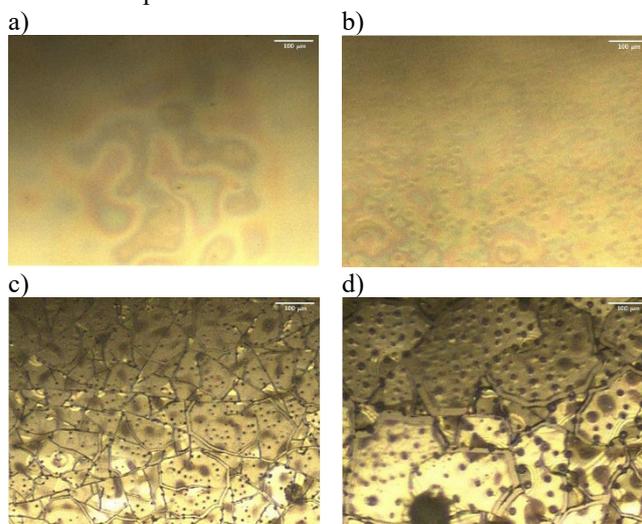
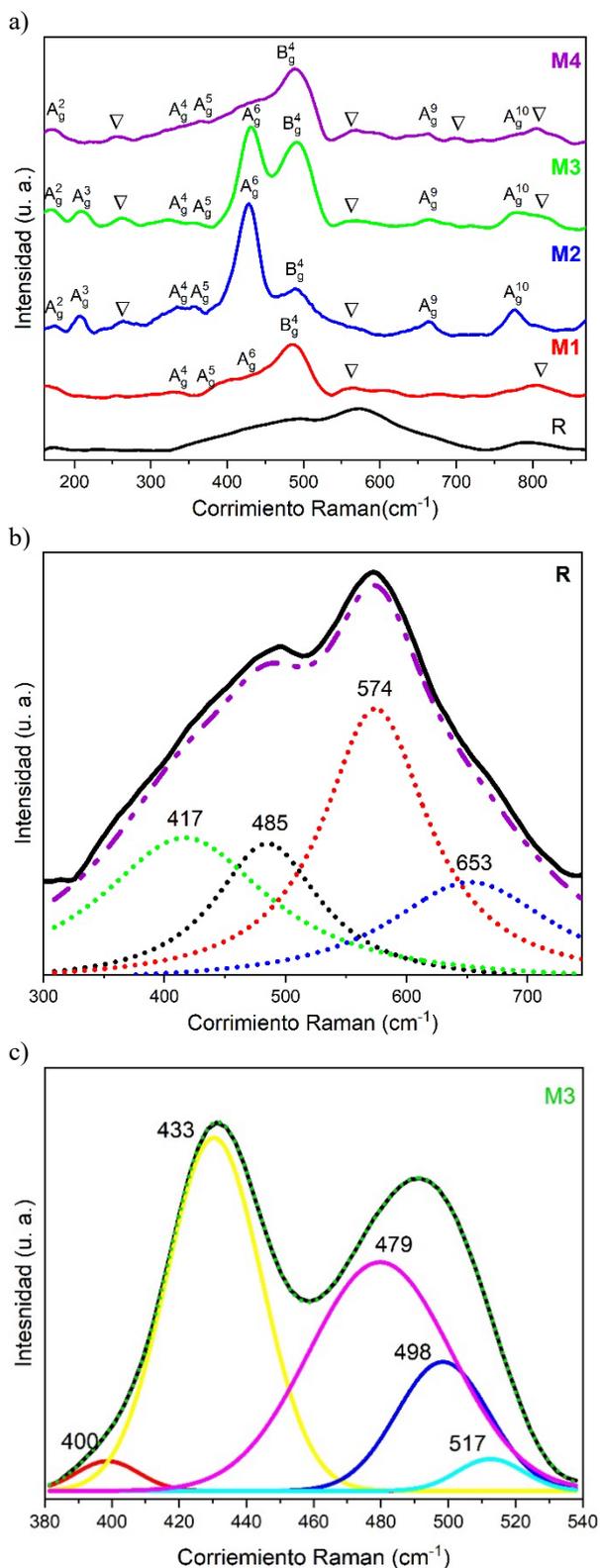


Figura 3: Imágenes tomadas con un microscopio óptico, con un objetivo 10X/0.28, de las muestras a) M1, b) M2, c) M3 y d) M4.

En la Figura 4 se presenta una micrografía SEM de la muestra M4, en la que se depositaron cuatro capas de TEOS modificado. La micrografía muestra poros, partículas aisladas y aglomerados, con una distribución no uniforme sobre la superficie. Asumimos que estas partículas se relacionan con la modificación del TEOS, es decir, que sean partículas de óxido de galio incrustadas en la matriz porosa, acorde con el objetivo del trabajo.

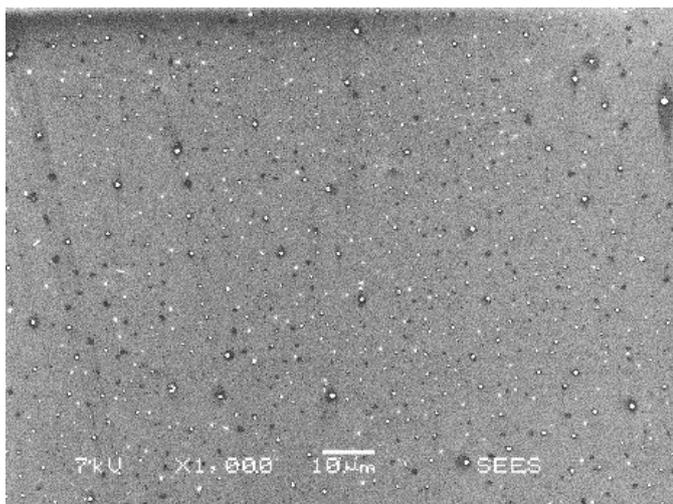


Figura 4: Micrografías SEM tomadas a las muestras a) M1, b) M2, c) M3 y d) M4.

En la gráfica de la Figura 5, se presenta la respuesta de un sensor resistivo, fabricado con las condiciones experimentales de la muestra M3, expuesto a CO_2 .

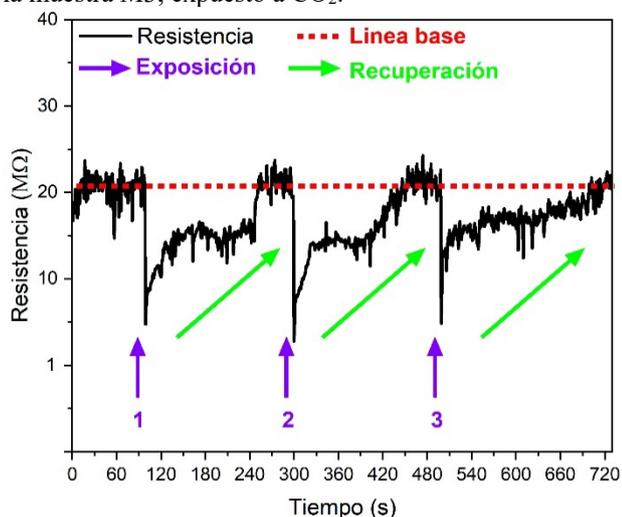


Figura 5: Respuesta del sensor expuesto a CO_2 .

La respuesta se obtuvo midiendo la corriente al aplicar un voltaje de 5 VDC. Se inició obteniendo la línea base, correspondiente a la corriente a través del circuito sin el gas a sensar. La exposición del sensor al CO_2 se realizó en 3 ocasiones, durante 10 segundos por evento. Se observa que la resistencia disminuye en presencia del gas, es decir, que la corriente aumenta. El tiempo muerto es de alrededor de 2.5 segundos, tiempo de retardo entre la presencia del gas y el cambio de respuesta en el sensor. El tiempo de recuperación, tiempo que dura la respuesta en regresar a la línea base, es de alrededor de 4 minutos. Los resultados permiten concluir que el material es viable para aplicación en el desarrollo de sensores. Nuestro grupo de trabajo continuará con la

optimización del material para dicha aplicación y mejora del sistema de sensado.

4. Referencias

- Afzal, A. (2019). β - Ga_2O_3 nanowires and thin films for metal oxide semiconductor gas sensors: Sensing mechanisms and performance enhancement strategies. *Journal of Materiomics*, 5(4), 542–557. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.08.003>
- Alfieri, P. V., Traversa, L. P., Canosa, G., Giúdice, C. A. (2019). Pinturas híbridas de alto contenido de sólidos basadas en resina epoxi alifática-alcoxilanos para la protección de maderas. *Revista Ciencia y Tecnología de Los Materiales*, 9, 4-24. <https://digital.cic.gba.gov.ar/handle/11746/10>
- Chen, G., Xu, X., Lin, Y., & Wang, J. (2007). A Sol-Gel-Modified Poly(methyl methacrylate) Electrophoresis Microchip with a Hydrophilic Channel Wall. *Chemistry – A European Journal*, 13(22), 6461–6467. <https://doi.org/10.1002/chem.200700242>
- Ciriminna, R., Fidalgo, A., Pandarus, V., Béland, F., Ilharco, L. M., & Pagliaro, M. (2013). The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chemical Reviews*, 113(8), 6592–6620. <https://doi.org/10.1021/cr300399c>
- Kim, K. H., & Park, S. Y. (2016). Enhancing light-extraction efficiency of OLEDs with high- and low-refractive-index organic-inorganic hybrid materials. *Organic Electronics*, 36, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.05.039>
- Koroleva, O. N., Shabunina, L. A., & Bykov, V. N. (2011). Structure of borosilicate glass according to raman spectroscopy data. *Glass and Ceramics*, 67, 340–342. <https://doi.org/10.1007/s10717-011-9293-0>
- Liu, B., Gu, M., & Liu, X. (2007). Lattice dynamical, dielectric, and thermodynamic properties of β - Ga_2O_3 from first principles. *Applied Physics Letters*, 91(17), 3–6. <https://doi.org/10.1063/1.2800792>
- Manara, D., Grandjean, A., & Neuville, D. R. (2009). Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A raman spectroscopy study. *American Mineralogist*, 94, 5–6, 777–784. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3027>
- Nguyen, T. H., Fukaya, N., Sato, K., Choi, J.-C., & Kataoka, S. (2022). Design and assessment of an energy self-supply process producing tetraethyl orthosilicate using rice husk. *Bioresource Technology*, 344, 126188. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126188>
- Nikolaev, V. I., Stepanov, S. I., Romanov, A. E., & Bougrov, V. E. (2019). Gallium oxide. In *Single Crystals of Electronic Materials* (pág. 487–521). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102096-8.00014-8>
- Sato, K., Hayashi, Y., Masaoka, N., Tohei, T., & Sakai, A. (2023). High-temperature operation of gallium oxide memristors up to 600 K. *Scientific Reports*, 13, 1261. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28075-4>
- Shi, F., & Qiao, H. (2022). Preparations, properties and applications of gallium oxide nanomaterials – A review. *Nano Select*, 3(2), 348–373. <https://doi.org/10.1002/nano.202100149>
- Solís-Cisneros, H. I., Vilchis, H., Hernández-Trejo, R., Melchor-Tovilla, A. L., Guillén-Cervantes, A., Hernández Gutiérrez, C. A. (2023). Study and characterization of the nanotextured Ga_2O_3 - GaOOH formations synthesized via thermal oxidation of GaAs in ambient air. *Semiconductor Science and Technology*, 38(10), 105004. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/acf2be>
- Zhang, X., Ghodssi, R., Chen, K.-S., Ayon, A. A., Spearing, S. M. (2000). Residual Stress Characterization of Thick PECVD TEOS Film for Power MEMS Applications. *Solid-State, Actuators, and Microsystems Workshop*, 316–319. <https://doi.org/10.31438/trf.hh2000.77>
- Zhao, Y., & Frost, R. L. (2008). Raman spectroscopy and characterisation of α -gallium oxyhydroxide and β -gallium oxide nanorods. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(10), 1494–1501. <https://doi.org/10.1002/jrs.2028>