

Informe final publicable de proyecto

Caracterización y Modelado de Ruido a Muy Baja Frecuencia en Sensores de Gas

Código de proyecto ANII: FCE_3_2022_1_172730

Fecha de cierre de proyecto: 01/03/2025

PUYOL TROISI, Rafael Alejandro (Responsable Técnico - Científico)

DELEÓN FUENTES, Ruben José (Investigador)

MIGUEZ DE MORI, Matias Rafael (Investigador)

SHIROMIZU, Leandro (Investigador)

UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL URUGUAY DÁMASO ANTONIO LARRAÑAGA. DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
(Institución Proponente) \\ UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL URUGUAY DÁMASO ANTONIO LARRAÑAGA

Resumen del proyecto

Los avances recientes en ciencia de materiales han permitido desarrollar nuevos materiales cuya conductividad es sensible a la concentración de distintos gases (compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono, amoníaco, entre otros). Los sensores fabricados a partir de estos materiales ofrecen considerables beneficios en relación con el costo, consumo de energía y complejidad, siendo especialmente aptos para lograr un monitoreo y control ambiental extendido y efectivo. Sin embargo, las aplicaciones comerciales de estos sensores están limitadas por efectos de envejecimiento y ruido a baja frecuencia. Si bien se ha estudiado mucho la sensibilidad y selectividad de estos materiales, el envejecimiento y ruido han sido escasamente investigados a pesar de que se reconocen como una limitación principal. Este proyecto busca en primer lugar, medir el ruido a muy baja frecuencia y modelarlo para tres tipos de materiales: polianilina, polipirrol y grafeno. En segundo lugar, se estudiará el efecto del envejecimiento en el material mediante el estudio periódico de las curvas de corriente-voltaje, la respuesta al escalón de polarización y las variaciones del modelo de ruido. Se utilizará para el trabajo muestras de sensores experimentales provistos por VOCs Sens Smart Sensing Solutions, y se desarrollará una cámara de medida de bajo ruido y temperatura controlada, así como un sistema de medida autónomo para grandes series de medida y registros temporales de horas. Los resultados de este proyecto contribuirán a comprender mejor las limitaciones de sensores de gas resistivos, y es un primer paso hacia desarrollar luego nuestros propios sensores basados en estos materiales.

Ingeniería y Tecnología / Ingeniería Eléctrica, Ingeniería Electrónica e Ingeniería de la Información / Ingeniería Eléctrica y Electrónica / Materiales y Sensores

Palabras clave: Ruido / Sensores de Gas / Baja frecuencia /

Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.

Clásicamente los sensores de óxido-metal han sido los más utilizados para medir bajas concentraciones de gases en el ambiente, llegando a discriminar variaciones de ppm. Sin embargo, estos sensores requieren una gran cantidad de energía ya que el elemento sensible funciona a altas temperaturas (entre 200 °C y 400 °C) lo que los hace incompatibles con los sistemas de monitoreo moderno donde el objetivo es lograr una operación continuo por varios años tomando la energía de una batería o realizando “energy harvesting”. Por este motivo, se ha investigado mucho sobre materiales cuyas propiedades cambian al ser expuestos a gases [1], [2]. La conductividad ha sido el parámetro más estudiado ya que es el fácil de medir con circuitos electrónicos. Entre los materiales que se han investigado y que han arrojado resultados prometedores están: los polímeros conductores (polianilina y polipirrol [2]) y el grafeno [3]. En la literatura se han propuesto una gran cantidad de formulaciones, dopajes y métodos de preparación logrando modificar la selectividad a diferentes gases y sensibilidad como así también disminuir el efecto de la temperatura y la humedad. Por ejemplo, la polianilina y el polipirrol han sido dopados con ácido sulfónico, funcionalizados con nanotubos de carbono o nanopartículas de oro [2], [4], [5], [6] obteniendo materiales cuya conductividad es sensible a NH₃, CO, NO₂, H₂, H₂S Etanol, Acetona, Tolueno o Cloroformo. El grafeno ha sido utilizado en varias formas como: óxido de grafeno reducido, nanopartículas funcionalizadas o dopado logrando sensibilidad frente a NO₂, compuestos orgánicos volátiles e incluso se han reportado formulaciones sensibles a dióxido de carbono [7]. Si bien el efecto de la exposición de estos materiales a gases ha sido ampliamente estudiado, las características eléctricas de los materiales han sido considerablemente menos atendidas. En particular el ruido de flicker (a baja frecuencia) se reconoce como el límite principal para

detectar bajas concentraciones de gas, y el envejecimiento que afecta mucho la sensibilidad de los materiales es la principal limitante para su uso comercial. Estudiar estas características es entonces importante para comprender mejor los mecanismos de conducción, los límites de estos materiales como capa de sensado en sensores de gas, y quizá desarrollar mecanismos para compensar por ejemplo el envejecimiento. La sensibilidad de estos materiales es no lineal y se ha reportado casi unánimemente una disminución de la misma al aumentar la concentración del analito [8]. El límite de detección está determinado por el ruido eléctrico del material de sensado que no ha sido debidamente estudiado y los pocos trabajos que hay disponibles lo han hecho a frecuencias mayores a 1 Hz [9]. Dado que las variaciones de los gases en la atmósfera son procesos lentos, en el orden de minutos u horas, el ruido debe ser estudiado durante períodos de tiempo considerablemente mayores o en términos de frecuencia, entre 10 μ Hz y 1 Hz. Esto debe hacerse mientras se controla la temperatura y la humedad ya que los materiales son sensibles a estas también. Siendo que las medidas en gases son lentas, es necesario estudiar el ruido de flicker a muy bajas frecuencias, así como la deriva térmica u otra que hubiera en particular el envejecimiento de los materiales. Hasta ahora, en las medidas de ruido disponibles se ha observado casi unánimemente que la densidad de potencia de este es inversamente proporcional a la frecuencia. Este modelo, es inconsistente a bajas frecuencias ya que asume una potencia infinita. Por lo tanto, además de medir el ruido a muy baja frecuencia y analizar el comportamiento de la densidad espectral de potencia es interesante proponer nuevos modelos que se ajusten al comportamiento observado en las medidas y que permitan evitar el problema que el modelo actual presenta. Este proyecto busca también generar conocimiento sobre el comportamiento de estos nuevos tipos de materiales de sensado a largo plazo. Actualmente hay pocas publicaciones sobre la variación de la conductividad del material sensible, el tiempo de respuesta a la polarización y el ruido con el tiempo, siendo la polianilina la más estudiada [10]. Realizar medidas periódicas de las curvas de voltaje-corriente, de la respuesta al escalón y del ruido puede ayudar a comprender que limitantes presentan estos materiales a largo plazo y su viabilidad como capa de sensado en sensores de gas. Estudiar la correlación entre el ruido y el envejecimiento puede ofrecer un mecanismo de diagnóstico para sensores durante su vida útil. En el aspecto instrumental, para realizar las medidas se deberá implementar una jaula de Faraday con control de temperatura y además se fijar la humedad en el interior mediante una solución saturada de sal. Se propone además adquirir dos instrumentos calibrados Honeywell micro 5 para medir la composición del aire dentro de la jaula de Faraday (cada uno es sensible a un conjunto distinto de gases). Además, la jaula se colocará en un lugar donde no esté expuesta a fuentes de gases externas como escape de motores, descomposición de residuos orgánicos, productos de limpieza, entre otros. Para el procesamiento de los datos se utilizará principalmente Python y sus librerías científicas.

Metodología/Diseño del estudio

Para analizar ruido a muy baja frecuencia es indispensable tomar registros extensos en el tiempo (como mínimo horas) las muestras deben ser además mantenidas en un ambiente controlado para evitar la interferencia de señales externas con el setup de medida. Se ha estudiado ampliamente la sensibilidad de los materiales a estudiar a variables ambientales como la temperatura y la humedad siendo ambas considerables [6], [7], [8]. Para obtener medidas confiables se necesita controlar estas variables, así como otras menos estudiadas como por ejemplo el efecto de la luz visible y UV. Al mismo tiempo, las medidas de ruido deben realizarse en un entorno donde la interferencia electromagnética sea mínima y no haya cambios en la composición del aire que rodea al sensor. El ruido se puede medir en voltaje o corriente, según sea la polarización del material (corriente o voltaje) que se comporta como un resistor. En experimentos anteriores, la amplitud de la señal de ruido observada ha sido entre el 0.01% (100 ppm) y el 1% [9] del valor de polarización, tanto para corriente como para voltaje. Como el ruido de interés es de

frecuencia muy baja (menor a 1 Hz), se puede utilizar una frecuencia de muestreo que permita favorecer la resolución vertical al máximo. Por ejemplo, utilizando el conversor AD LTC2380IMS, se puede obtener 24 bits reales, a una frecuencia de muestreo de 30.5 Hz, cumpliendo ampliamente con el teorema de Nyquist y llegando a un ruido de cuantización de 596 ppb de la polarización, muy por debajo de los valores de ruido reportados hasta ahora y obteniendo un amplio margen para estudiar componentes de menor amplitud. Un circuito adicional debe proveer la polarización en corriente o voltaje y un amplificador de transimpedancia es necesario para el caso de la polarización en voltaje, ya que la magnitud a medir debe ser transformada de corriente a voltaje. Para el registro de las curvas corriente-voltaje, un SMU como el Keithley 2450 es suficiente ya que en este caso no se trata de medidas de ruido y las señales a observar están muy por arriba de la incertidumbre del equipo. Para las medidas de la respuesta al escalón, un generador de señales estándar de laboratorio es suficiente para generar la señal de excitación y utilizar un osciloscopio conectado a un amplificador de transimpedancia para medir la corriente por el sensor. Las muestras a estudiar fueron fabricadas y provistas por la empresa belga VOCsSens – Smart Sensing Solutions. La empresa, que tiene una gran experiencia con este tipo de materiales [10], [11], [12], [13], proveyó las muestras, en el formato de deposición sobre electrodos interdigitados. Las medidas de ruido en transistores y resistencias son muy consistentes cuándo el proceso de fabricación es controlado y predecible, por lo tanto, no hay necesidad de que el tamaño de la muestra sea muy grande. Sin embargo, en las muestras a estudiar, el proceso de fabricación tiene mayor variabilidad, reflejado principalmente en la variación de la conductividad base. Esto no es exclusivo para este tipo de materiales, por ejemplo, sucede lo mismo en sensores de gas comerciales. La varianza del proceso no es fija de una tanda de producción a otra, por lo tanto el tamaño de la muestra es un factor a considerar. Para realizar las medidas en un entorno adecuado se implementó una jaula de Faraday con control de temperatura y humedad constante. La jaula se fabricó en aluminio en el exterior y acero en el interior con una capa de 7 cm de algodón que actúa como aislante térmico. El control de temperatura fue implementado en el exterior con celdas peltier que intercambian calor con la caja a través de un líquido que circula. Estas celdas son adecuadas ya que no se busca aumentar o disminuir la temperatura en un rango amplio, sino que mantenerla constante en un valor entre 10 °C y 30 °C. Para controlar la humedad sin introducir un dispositivo electrónico al interior de la jaula que puede comprometer la integridad de las medidas se colocó un recipiente con agua y se calculó la humedad en función de la temperatura. Esto permite mantener la humedad dentro de la jaula a un valor constante. Para evitar que la variación de la composición de gases en el ambiente afecte la medida, la jaula de Faraday es hermética y se adquirió un medidor de gases calibrado. Las medidas de ruido se realizaron con un sistema embebido alimentado por batería que tiene el conversor AD y los circuitos necesarios para polarizar el material y adaptar la señal medida para la entrada del conversor. Los datos fueron guardados en una memoria flash removible que permitirá realizar medidas muy extensas, solo limitadas por el tamaño de la batería de alimentación. Otro circuito externo, con termistores y actuadores realizó el mecanismo de control sobre las celdas Peltier para mantener la temperatura constante en la jaula.

Resultados, análisis y discusión

Se realizaron medidas de ruido de muy larga duración y se estudió la densidad espectral de potencia. Se observó ruido de flicker predominante hasta frecuencias de 1 mHz. Sin embargo, debajo de 1 mHz se observa una desviación del ruido de flicker donde el exponente α ($1/(f^\alpha)$) parece disminuir ya que la PSD se vuelve más horizontal. La incertidumbre en la medida en esta región hace difícil que sea posible modelar este fenómeno de forma confiable. Por lo tanto, se pudo estudiar y modelar, el ruido en frecuencias muy bajas, hasta 1 mHz, donde no había sido hecho anteriormente. Dadas las características de los sensores y los datos relevados, se desarrolló un modelo matemático para el ruido en sensores quemiresistivos hechos con polímeros conductores. El modelo, en el dominio de la frecuencia, es útil para frecuencias de 1

mHz en adelante (debido a la incertidumbre a frecuencias más bajas) y contempla el ruido de flicker. Cuenta con 3 parámetros: uno que ajusta el exponente de la pendiente del ruido de flicker, otro que determina la amplitud y otro que modela la dependencia del ruido en el sensor con el voltaje de polarización. Si bien los mecanismos de conducción en polímeros conductores son distintos a los de semiconductores, ya que los primeros son materiales orgánicos y los segundos cristales inorgánicos, se observa una similitud en los modelos de ruido de ambos, según nuestras medidas y las ecuaciones desarrolladas por Frederik N. Hooge para semiconductores [14]. Por otro lado, se realizaron medidas de largo plazo de forma periódica. En los doce registros de envejecimiento que se realizaron en el transcurso de varios meses, se observó una variación en la conductividad de $\pm 4.9\%$. Sin embargo, no se puede atribuir al envejecimiento del sensor ya que todas las medidas fueron realizadas a 20 grados pero la variación de la conductividad no siguió una tendencia clara. Se observa que fluctúa de forma ascendente y descendente a lo largo del tiempo. Por otro lado, el ruido del sensor no fue afectado por el envejecimiento, la densidad espectral de potencia fue bastante constante a lo largo del tiempo, teniendo una leve correlación con cambio en la conductividad. Un comportamiento que ha sido observado en semiconductores y modelado por la ley de Hooge. Con respecto a la evolución en el tiempo, cómo sucedió en las medidas de corto plazo, no se observó un cambio significativo en el nivel de ruido del sensor ni en la conductancia. Si bien en la conductancia hubo una variación aleatoria de hasta 4.9% en torno a la media, no está vinculada al envejecimiento, ya que no hubo una tendencia. Una posible explicación es que los sensores no cuentan con una debida protección de la capa de sensado que está expuesta, cómo por ejemplo en otros sensores donde se utilizan membranas de filtrado. Esto permite que el sensor esté en contacto con el ambiente donde polvo u otros elementos se pueden depositar sobre la superficie de sensado. Con relación a la temperatura, se midió la corriente y el ruido en el sensor y en la resistencia de referencia a distintas temperaturas, variando la misma en pasos de 5 grados Celsius. Si bien hubo una variación en el nivel de ruido, también varió la conductividad por lo que no necesariamente la relación-señal a ruido se vio afectada, sin embargo, este dato es muy relevante ya que la variación de temperatura puede ser una señal aleatoria que puede interferir en la medición de gases.

Conclusiones y recomendaciones

Al finalizar este proyecto, podemos concluir que se pudo estudiar satisfactoriamente el ruido en sensores de gases de polímeros conductores. Se construyó el setup experimental, compuesto de una jaula de Faraday con temperatura controlada y una placa de medida y registro de ruido. Se propuso un modelo de ruido que modela el comportamiento hasta muy bajas frecuencias, que no ha sido presentado anteriormente en la literatura. Además, se confirmó el comportamiento reportado en temperatura para polímeros conductores, viendo que afecta tanto su conductividad como su ruido. Con respecto al ruido a muy baja frecuencia, se pudo realizar medidas por debajo de 1 mHz donde se observó un cambio en la forma de la densidad espectral de potencia. Además se estudio el efecto del envejecimiento y la temperatura sobre el desempeño de los sensores. Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en la conferencia URUCON de IEEE en 2024 y además se está trabajando en otra publicación.

Por otro lado, es apropiado realizar algunas recomendaciones para continuar esta línea de investigación o para investigadores que trabajen en áreas vinculadas. En primer lugar, realizar medidas de gran rango dinámico (por ejemplo 144 dB) a temperatura controlada es desafiante. Y si bien, el circuito de medida diseñado fue eficaz, si se observó que las variaciones de temperatura pueden afectar la medida y por lo tanto desaprovechar rango del ADC. Para esto, o bien se puede controlar la temperatura con mayor precisión o se pueden utilizar métodos de procesamiento de señales para filtrar la señal medida teniendo una estimación de la variación de temperatura. Con respecto a los sensores, vale la pena notar, que los

procesos de fabricación de polímeros conductores no son tan controlados como los utilizados por ejemplo para semiconductores, por lo tanto, se debe tener cuidado en el tratamiento de los datos, ya que si bien algunos sensores pueden parecer funcionales, una caracterización más a fondo muestra que algunas de sus características (ruido, conductividad, sensibilidad) puede estar seriamente afectada. Con respecto a las medidas de ruido, confirmamos que es muy ventajoso tener un canal de referencia en paralelo a la medida para poder validar que el setup de medida funcionó correctamente durante el experimento y tener un piso de ruido de referencia. Si bien se pudieron realizar medidas de muy baja frecuencia, estas son las primeras que hay disponibles por lo tanto es importante ahondar en esta región para comprender el cambio en la densidad espectral de potencia y poder proponer un modelo del mismo.

Referencias bibliográficas

- [1]-J. Toušek, R. Rutsch, I. Křivka, and J. Toušková, "Use of flicker noise in polyaniline to determine the product of mobility and lifetime of charge carriers," *Applied Physics Letters*, vol. 118, no. 10, p. 102103, Mar. 2021.
- [2]-Y. Cui, Y. Liu, J. Yu, T. Hayasaka, X. Li, W. Cai, H. Liu, and L. Lin, "Low-frequency electronic noises in CVD graphene gas sensors," 2017 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS), Jul. 2017
- [3]-Puyol, R.; Pétré, S.; Danlée, Y.; Walewyns, T.; Francis, L.A.; Flandre, D. Design Considerations of Ultra-Low-Power Polymer Gas Microsensors Based on Noise Analysis. *Proceedings 2020*, 56, 19. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020056019>
- [4]-Mostaani F, Moghbeli MR, Karimian H. Electrical conductivity, aging behavior, and electromagnetic interference (EMI) shielding properties of polyaniline/MWCNT nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2018;31(10):1393-1415.
- [5]-V. Jousseau, M. Morsli, and A. Bonnet, "Aging of electrical conductivity in conducting polymer films based on polyaniline", *Journal of Applied Physics* 88, 960-966 (2000)
- [6]-W. Tian, X. Liu, and W. Yu, "Research Progress of Gas Sensor Based on Graphene and Its Derivatives: A Review," *Applied Sciences*, vol. 8, no. 7, p. 1118, Jul. 2018.
- [7]- Y. C. Wong, B. C. Ang, A. S. M. A. Hasse, A. A. Baharuddin and Y. H. Wong, "Review-Conducting Polymers as Chemiresistive Gas Sensing Materials: A Review", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 3, Sep. 2019
- [8]- I. Fratoddi, I. Venditti, C. Cametti, and M. V. Russo, "Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 220, pp. 534–548, Dec. 2015.
- [9]-R. Puyol, S. Pétré, Y. Danlée, T. Walewyns, L. A. Francis and D. Flandre, "An Ultra-Low-Power Read-Out Circuit for Interfacing Novel Gas Sensors Matrices," in *IEEE Sensors Journal*.
- [10]-Walewyns, Thomas, et al. "Fabrication of a miniaturized ionization gas sensor with polyimide spacer." *Smart Sensors, Actuators, and MEMS V*. Vol. 8066. International Society for Optics and Photonics, 2011.
- [11]-Walewyns, Thomas, et al. "A highly selective MEMS transducer for hydrogen sensing based on stress modification in palladium thin films." 2015 IEEE SENSORS. IEEE, 2015.
- [12]-Saoutieff E, Polichetti T, Jouanet L, Faucon A, Vidal A, Pereira A, Boisseau S, Ernst T, Miglietta ML, Alfano B, Massera E, De Vito S, Bui DHN, Benech P, Vuong TP, Moldovan C, Danlee Y, Walewyns T, Petre S, Flandre D, Ancans A, Greitans M, Ionescu AM. A Wearable Low-Power Sensing Platform for Environmental and Health Monitoring: The Convergence Project. *Sensors (Basel)*. 2021 Mar 5;21(5):1802. doi: 10.3390/s21051802. PMID: 33807664; PMCID: PMC7961452.
- [13]-Polichetti, Tiziana & Miglietta, Maria Lucia & Alfano, Brigida & Massera, Ettore & De Vito, Saverio & Francia, Girolamo & Faucon, A. & Saoutieff, E. & Boisseau, Sebastien & Marchand, Nicolas & Walewyns, T. & Francis, Laurent A.. (2019). A Networked Wearable Device for Chemical Multisensing: An Analysis of Chemosensory Afferents and the Projection Pattern in the Central Nervous System. 10.1007/978-3-030-04324-7_3.
- [14] F. N. Hooge, "1/f noise sources," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 41, no. 11, pp. 1926-1935, Nov. 1994, doi: 10.1109/16.333808.

Licenciamiento

Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional. (CC BY-NC)