



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/05.23.22.59-TDI

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GASES
TÓXICOS COM FILME DE ZnO USANDO O MÉTODO
DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM
PLASMA E DEPOSIÇÃO**

Maxson Souza Vieira

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Rogério de Moraes Oliveira, e Mario Ueda, aprovada em 29 de maio de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JHCNUE>>

INPE
São José dos Campos
2015

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/05.23.22.59-TDI

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GASES
TÓXICOS COM FILME DE ZnO USANDO O MÉTODO
DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM
PLASMA E DEPOSIÇÃO**

Maxson Souza Vieira

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Rogério de Moraes Oliveira, e Mario Ueda, aprovada em 29 de maio de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JHCNUE>>

INPE
São José dos Campos
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Vieira, Maxson Souza.

V673d Desenvolvimento de sensores de gases tóxicos com filme de ZnO usando o método de implantação iônica por imersão em plasma e deposição / Maxson Souza Vieira. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xxvi + 116 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/05.23.22.59-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadores : Drs. Rogério de Moraes Oliveira, e Mario Ueda.

1. Sensores. 2. ZnO. 3. Plasma. 4. 3IP&D I.Título.

CDU 620.26:533.92



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em

**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



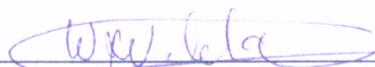
Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Mario Ueda



Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Waldeir Amaral Vilela



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Sérgio Luiz Mineiro



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Marcos Massi



Convidado(a) / UNIFESP / São José dos Campos - SP

Dr. Jorge Tadao Matsushima



Convidado(a) / ETEP Faculdades / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

Título: "Desenvolvimento de Sensores de Gases Tóxicos com Filme de ZnO usando o Método de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição"

Aluno (a): **Maxson Souza Vieira**

São José dos Campos, 29 de Maio de 2015

“Quando estás certo, ninguém se lembra; quando estás errado, ninguém esquece”.

Provérbio irlandês

A meus pais Ana Célia Souza Vieira e Antônio Vieira Souza.

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Ana Célia e Antônio, que sempre me incentivaram a estudar, mesmo com todas as dificuldades e a meu irmão Marcus por todo o apoio.

Aos meus orientadores Mario Ueda e, em especial, ao Rogério de Moraes Oliveira por todo o apoio e orientação.

Aos meus amigos Raonei Alves, Eduardo Cezar, Tiago Franca, Celso Fornari, Tiago de Jesus e Michel Felipe por toda a ajuda e momentos de descontração.

A meus tios Osmundo, Luiz e Zé Vieira por me ensinarem o valor do estudo.

Aos meus amigos e colegas de trabalho do Mato Grosso, Luciano Lançanova, Vinícius Ribeiro, Marcos Corrêa, Luiz Fernando, Daniel Rezende, Alessandro Ferronato, Thais Vasconcelos e Josiane Rosa por toda amizade e aprendizado.

Aos bolsistas Matheus Novaes e Natan Figueiredo pelo constante auxílio nas atividades de laboratório.

Aos membros do grupo de Células Solares por toda a boa vontade e disponibilização de equipamentos.

Ao professor Herlon Brandão, ao qual muito estimo, pelos ensinamentos para toda a vida.

Aos diretores do IFMT campus Juína pelas liberações para vir ao INPE.

A todos os funcionários do LAS e LAP por toda a colaboração.

Ao INPE por ter me dado condições para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como finalidade a confecção de sensores de gases tóxicos, que foram preparados, pela primeira vez no mundo, através da técnica de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D). Os sensores semicondutores foram revestidos com uma fina camada de filme de óxido de zinco (ZnO), tendo sido confeccionados utilizando-se um dispositivo construído no LAP/INPE denominado VAST (acrônimo em inglês para Vaporization of Solid Targets). No processo de 3IP&D realizado no VAST, o zinco metálico foi vaporizado, parcialmente ionizado e implantado/depositado sobre superfície de silício. A oxidação do filme ocorre durante o processo de 3IP&D e posteriormente através de recozimento realizado em pressão ambiente e com temperaturas atingindo 600 °C. No processo não houve a inserção de um catalisador, que normalmente utilizado para aumentar a sensibilidade do sensor. A estrutura wurtzite do ZnO foi identificada no filme policristalino através da técnica de difratometria de raios X (DRX). A estequiometria do filme foi avaliada pela espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS). As Medidas da rugosidade e da área superficial das amostras foram obtidas pela técnica de perfilometria ótica (PO). As Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelaram a formação de filmes micro e de nanoestruturados, que foram determinantes para o aumento da rugosidade e da área superficial analisada pela perfilometria ótica. Através do monitoramento da variação da resistência elétrica dos sensores, quando submetidos à presença de diferentes fluxos dos gases acetileno (C₂H₂) e dióxido de carbono (CO₂), mediu-se a sensibilidade dos sensores, assim como os seus tempos de resposta e de recuperação, principais características a serem avaliadas nestes elementos. O método de 3IP&D permitiu confeccionar sensores de gases, com a obtenção de filmes nanoestruturados e aderentes, em processo realizado em baixas temperaturas em comparação a outros frequentemente utilizados. Na presença do C₂H₂ o sensor apresentou alta sensibilidade, da ordem de 90%, e baixo tempo de resposta, atingindo cerca de 2 segundos. Os ensaios evidenciaram resposta ao C₂H₂ quando o sensor foi aquecido a 140 °C, uma temperatura considerada baixa para o caso de sensores de gás baseados em semicondutores. A versatilidade do sensor para detecção de gases tóxicos foi evidenciada por sua resposta satisfatória à presença do CO₂.

DEVELOPMENT OF TOXIC GAS SENSORS BASED ON ZnO FILMS USING PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION AND DEPOSITION

ABSTRACT

This work aimed at the production of toxic gas sensors which were prepared, for the first time in the world, by means of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIII&D). The semiconductor sensors were coated with a thin zinc oxide (ZnO) film, being deposited on Si substrates using a system built at LAP/INPE called VAST (Vaporization of Solid Targets). In the process of PIII&D performed in VAST, metallic zinc is vaporized, partially ionized and implanted/deposited on silicon surface. Partial oxidation of the films occurs during PIII&D and after through annealing at ambient pressure and under high temperature, reaching about 600 °C at maximum. In the process, there was not the insertion of a catalyst, often used to increase the sensitivity of the sensors. The wurtzite structure of the polycrystalline film of ZnO was identified by X-ray diffraction (XRD). The stoichiometry ratio of the film was evaluated by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Surface roughness and surface area of the samples were obtained by optical profilometry (OP). Topographic images of the films obtained by scanning electron microscopy (SEM), revealed the formation of micro and nanostructures grown on the surface of the films, both responsible for the increase of the roughness and considerable increase of the surface area detected by OP. By monitoring the electrical resistance variation of the sensors, when they were exposed to the presence of different flows of acetylene (C₂H₂) and carbon dioxide (CO₂) gases, their sensitivities, responses and recovery times were studied, these being the main characteristics to be evaluated in these sensors. PIII&D was effective to build gas sensors coated with adherent and nanostructured ZnO films, in a process carried out under low temperature in comparison with other kind of processes presently available. High sensitivity, of about 90%, and fast response time, of less than two seconds, were achieved when C₂H₂ was tested. Significant variation of the resistance of the sensors was attained for a temperature of 140 °C, which is low for a semiconductor gas sensor. The versatility of the sensor for detection of toxic gases was evident after the satisfactory response for CO₂.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1: Concentração de gases tóxicos na atmosfera nos últimos anos.....	1
Fonte ^[1]	1
Figura 2.1: Esquema básico do sensor semiconductor.....	9
Figura 2.2: Curva de resistência em função do tempo para um sensor semiconductor.....	12
Figura 2.3: Tempo de resposta e tempo de recuperação de um sensor semiconductor na presença e ausência de um gás redutor.....	13
Figura 2.4: Representação esquemática das estruturas do ZnO: a) Rocksalt; b) Zinc Blend e c) estrutura cristalina Wurtzite. As esferas maiores representam os íons de O ²⁻ , enquanto as esferas menores representam os íons de Zn ²⁺	15
Figura 2.5: Representação esquemática do tetraedro na estrutura cristalina Wurtzite do ZnO. a) sem tensão aplicada e b) com tensão aplicada e o surgimento do dipolo elétrico.....	16
Figura 2.6: Distribuição típica dos átomos num substrato tratado por implantação iônica.....	19
Figura 2.7: Representação esquemática da Implantação Iônica por Feixe ^[38]	20
Figura 2.8: Representação esquemática do processo 3IP.....	22
Figura 2.9: Distribuição dos átomos num substrato antes e após o 3IP&D.....	23
Figura 2.10: Vaporização por feixe de elétrons acoplado a um sistema de 3IP&D ^[40]	24
Figura 3.1: Ilustração esquemática do VAST.....	27
Figura 3.2: Foto do catodo óxido durante processo de ativação.....	28
Figura 3.3: a) Câmara de vácuo do VAST; b) Pulsador RUP4.....	30
Figura 3.4: a) Cadinho durante o processo de vaporização do Zn; b) Cadinho durante o processo de vaporização com indicação da temperatura pelo pirômetro.....	30
Figura 3.5: Análise XPS de amostra de ZnO obtida anteriormente pelo método de 3IP&D no LAP/INPE ^[41] . a) O1s; b) Zn superficial; c) Zn com sputtering de 15 min com Ar ⁺ ; d) Zn com sputtering de 30 min com Ar ⁺	31
Figura 3.6: Ilustração esquemática da variação concentração de ZnO e Zn com a profundidade do filme conforme resultados de XPS.....	32
Figura 3.7: Superfície do filme de ZnO obtido por 3IP&D no VAST.....	32
Figura 3.8: Microscópio de Varredura Eletrônica do LAS/INPE.....	36
Figura 3.9: Perfilômetro Óptico do LAS/INPE.....	37
Figura 3.10: Difratorômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD do LAS/INPE.....	38
Figura 3.11: Figura esquemática do sistema para caracterização da resistência elétrica dos sensores de ZnO.....	40
Figura 3.12: Esquema do divisor de tensão.....	40
Figura 3.13: Desenho da câmara utilizada para os testes de resistência elétrica dos sensores de ZnO.....	41
Figura 3.14: Máscara utilizada para depósito do eletrodo de Au.....	42
Figura 3.15: Filme de ZnO sobre Si com o eletrodo de Au.....	42
Figura 4.1: Variação da resistência elétrica em função do tempo para concentração de 1% de volume de C ₂ H ₂ para o sensor de teste.....	45
Figura 4.2: Variação da resistência elétrica em função do tempo para concentração de 0,12% de volume de C ₂ H ₂ para o sensor teste.....	47
Figura 4.3: Sensibilidade máxima em função da concentração do C ₂ H ₂ para o sensor teste.....	47
Figura 4.4: Gráfico da análise de EDS da amostra teste.....	48
Figura 4.5: Imagens de MEV da amostra teste com aumentos de a) 1000x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x.....	50
Figura 4.6: Gráfico de EDS da amostra A.....	52
Figura 4.7: Difratorograma de raios X da amostra A.....	53
Figura 4.8: Imagens de MEV da amostra A com aumentos: a) 5000x; b) 10000x e c) 20000x.....	54
Figura 4.9: Imagem de MEV de perfil da amostra A.....	55

Figura 4.10: Variação da sensibilidade em função do tempo do sensor A para o acetileno, sob diferentes temperaturas de trabalho.....	57
Figura 4.11: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura de trabalho do sensor A para o C_2H_2	57
Figura 4.12: Variação do t_{res} e t_{rec} em função da temperatura de trabalho do sensor A.	58
Figura 4.13: Gráfico EDS da amostra B.	59
Figura 4.14: Difratoograma de raios X da amostra B.	60
Figura 4.15: Imagens de MEV da amostra B com aumentos de a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x e d) 50000x.	61
Figura 4.16: Imagem de MEV do perfil da amostra B.	62
Figura 4.17: Variação da sensibilidade em função do tempo do sensor B para o acetileno, sob diferentes temperaturas de trabalho.....	63
Figura 4.18: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura de trabalho do sensor B para o C_2H_2	63
Figura 4.19: Variação dos t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para o gás acetileno do sensor B.	64
Figura 4.20: Difratoograma de Raio X da amostra C1.	66
Figura 4.21: Difratoograma de Raio X da amostra C2.	67
Figura 4.22: Difratoograma de Raio X da amostra C3.	67
Figura 4.23: Difratoograma de Raio X da amostra C4.	68
Figura 4.24: Imagens MEV da amostra C1 com ampliações de a) 10000x, b) 20000x.....	69
Figura 4.25: Imagens MEV da amostra C2 com ampliações de a) 10000x, b) 20000x.....	69
Figura 4.26: Imagem MEV do perfil da amostra C2.	70
Figura 4.27: Imagem MEV da amostra C3 com aumentos de a) 10000x e b) 20000x.	71
Figura 4.28: Imagens MEV da amostra C4 com aumentos de a) 10000x e b) 20000x.....	71
Figura 4.29: Variação da sensibilidade em função do tempo do sensor C1 para o gás acetileno para quatro temperaturas.	73
Figura 4.30: Detalhamento das curvas de sensibilidade versus o tempo à 500s do sensor C1 para o acetileno.	74
Figura 4.31: Variação dos t_{res} e t_{rec} da amostra C1 em função do tempo para as temperaturas de trabalho estudadas.	74
Figura 4.32: Variação da sensibilidade em função do tempo do Sensor C2 para o gás C_2H_2	76
Figura 4.33: Variação da sensibilidade em função do tempo do sensor C2 para o gás CO_2	76
Figura 4.34: Variação da sensibilidade do sensor C2 para os gases C_2H_2 e CO_2	77
Figura 4.35: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura para os gases C_2H_2 e CO_2	78
Figura 4.36: Variação dos t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para os gases C_2H_2 e CO_2	78
Figura 4.37: Variação da sensibilidade em função do tempo para o gás acetileno, em diferentes temperaturas de trabalho do sensor C3.	79
Figura 4.38: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura de trabalho do sensor C3 para o acetileno.	80
Figura 4.39: Variação dos t_{res} e t_{rec} em função da temperatura de trabalho do sensor C3 para o acetileno.....	80
Figura 4.40: Variação da sensibilidade ao C_2H_2 em função do tempo, em diferentes temperaturas de trabalho, do sensor C4.	81
Figura 4.41: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura do sensor C4 para o gás C_2H_2 ..	82
Figura 4.42: Medidas do t_{res} e t_{rec} para o gás C_2H_2 do sensor C4.....	83
Figura 4.43: Medidas do t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para o gás C_2H_2 do sensor C4.....	83
Figura 4.44: Variação da sensibilidade em função do tempo para o gás CO_2 em diferentes temperaturas de trabalho do sensor C4.	84
Figura 4.45: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura para o CO_2 do sensor C4.	85
Figura 4.46: Variação do t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para o gás CO_2 do sensor C4.	86
Figura 4.47: Comparação entre os t_{res} em função da temperatura para os gases C_2H_2 e o CO_2 do sensor C4.	87
Figura 4.48: Comparação entre os t_{rec} em função da temperatura para os gases C_2H_2 e CO_2 do sensor C4. ..	87

Figura 4.49: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para volume de 1% de C ₂ H ₂ do sensor C4.....	89
Figura 4.50: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para volume de 2 % de C ₂ H ₂ do sensor C4.....	89
Figura 4.51: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para volume de 2,85 % de C ₂ H ₂ do sensor C4.....	90
Figura 4.52: Comparação da sensibilidade máxima em função da temperatura para diferentes concentrações de acetileno do sensor C4.....	90
Figura 4.53: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para concentração de 1 % de CO ₂ do sensor C4.....	92
Figura 4.54: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para concentração de 2 % de CO ₂ do sensor C4.....	92
Figura 4.55: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes.....	93
temperaturas de trabalho para concentração de 2,85 % de CO ₂ do sensor C4.....	93
Figura 4.56: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura para diferentes concentrações de CO ₂ do sensor C4.....	93
Figura 4.57: Sensibilidade em função da temperatura para os sensores feitos com as amostras do lote C.....	94
Figura 4.58: Índice superficial versus t _{res} no C ₂ H ₂ para os sensores feitos com as amostra do lote C.....	95

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1: Vantagens e desvantagens do 3IP em relação a outros métodos de implantação iônica.....	22
Tabela 3.1: Condições para preparação dos sensores (amostras).	34
Tabela 4.1: Dados da análise semiquantitativa do EDS da amostra teste.	49
Tabela 4.2: Dados da análise semiquantitativa do EDS da amostra A	52
Tabela 4.3: Dados da análise semiquantitativa do EDS da amostra B.	60
Tabela 4.4: Condições do recozimento do lote C.	65
Tabela 4.5: Relação estequiométrica em porcentagem atômica das amostras do lote C.	65
Tabela 4.6: Rugosidade aritmética e índice superficial obtidos pela perfilometria óptica para as amostras do lote C.	72

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
3IP&D	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição
CVD	Deposição Química via Fase Vapor, do inglês Chemical Vapor Deposition
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
ETE	Coordenação Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAP	Laboratório Associado de Plasma
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVD	Deposição Física via Fase Vapor, do inglês Physical Vapor Deposition
UV	Ultra Violeta
VAST	Vaporization of Solid Targets
DRX	Difração de Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

C_2H_2	Acetileno
CO_2	Dióxido de Carbono
D	Distância interplanar
E	Carga elementar
eV	Elétron Volt
h	Constante de Planck
J	Densidade de corrente
K	Constante de Boltzmann
M	Massa do elétron
m_b	Número de impurezas
N	Ordem de difração
R	Resistência elétrica
R_a	Resistência do sensor no ar
R_g	Resistência do sensor em presença do gás
s	Segundos
t_{resp}	Tempo de resposta do sensor
t_{rec}	Tempo de recuperação do sensor
T_t	Temperatura de trabalho do sensor
T	Temperatura
ZnO	Óxido de Zinco
$^{\circ}C$	Graus Célsius
Θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS	7
2.1 Sensores de Gás.....	7
2.1.1. Sensores Semicondutores.....	9
2.1.2. Princípios de Operação dos Sensores Semicondutores	10
2.2. Óxido de Zinco.....	13
2.3. Modificação de Superfícies por Plasma	17
2.3.1. Implantação Iônica por Feixe de Íons	19
2.3.2. Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP&D)	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1. Preparação das Amostras.....	24
3.2. Aparato Experimental.....	25
3.3. Processo 3IP&D no VAST.....	28
3.4. Condições Experimentais dos Tratamentos.....	33
3.5. Técnicas de Caracterização	35
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	35
3.7. Perfilometria Óptica	36
3.8. Difractometria de Raios X de Alta Resolução	37
3.9. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X – (EDS)	38
3.10. Caracterização da Resistência Elétrica	39
3.11. Preparação dos Eletrodos para Caracterização de Resistência Elétrica.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1. Sensor A (Amostra A).....	51
4.2. Sensor B (Amostra B)	58
4.3. Sensor C (Amostra C)	64
4.4. Comparação entre sensores usando amostras do lote C	94
5 CONCLUSÃO	97
6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	101

1 INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial, no século XVIII, iniciou-se uma onda de transformações nos meios de produção, não só em relação à automação industrial, como também nas fontes energéticas. Estes avanços permitiram a otimização do desempenho de máquinas e equipamentos, aumentando a produtividade e movimentando o comércio, reconfigurando drasticamente a sociedade, todavia, a custo de efeitos muitas vezes nocivos à natureza. De fato, tais transformações na indústria para produção em massa resultaram num considerável descarte de resíduos químicos e emissão de poluentes, com crescente emissão de gases tóxicos. Os dados de monitoramento ambiental do observatório Mauna Loa - EUA, apresentados na figura 1.1, mostram um acentuado aumento da concentração de gases tóxicos na atmosfera nos últimos quinze anos e pesquisas indicam que este nível nunca foi tão elevado [1,2].

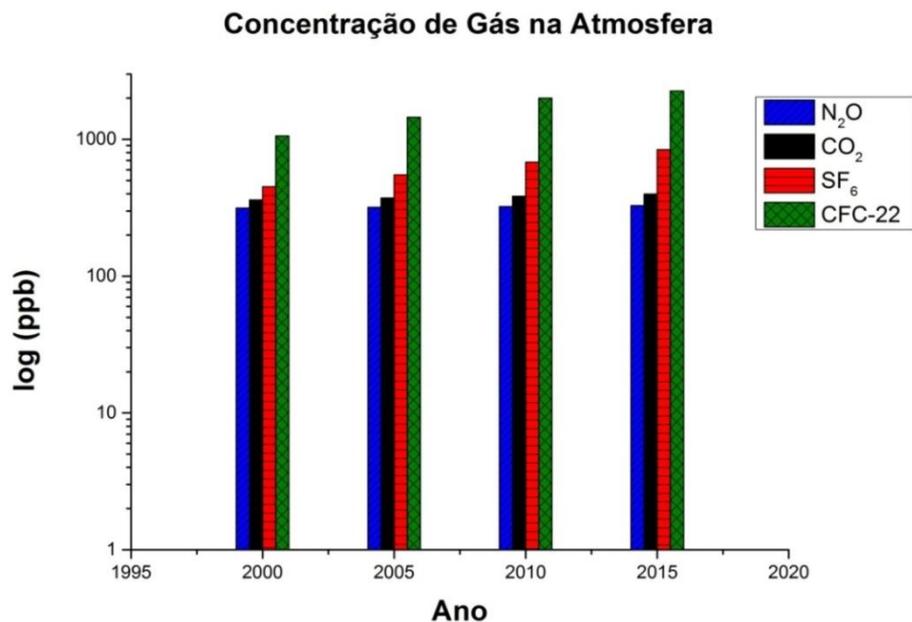


Figura 1.1: Concentração de gases tóxicos na atmosfera nos últimos anos.

Fonte [1].

A preocupação com a emissão de gases tóxicos no meio ambiente tomou grande proporção quando a comunidade científica internacional chamou a atenção para a relação do aumento da temperatura global com a emissão de gases que contribuem para a intensificação do efeito “estufa” [3,4]. “Entre os gases do efeito estufa que estão aumentando a concentração, o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O) são os mais importantes. Devido à quantidade de emissão, o CO_2 é o gás que apresenta maior contribuição para o aquecimento global” [5].

Obviamente, não somente a emissão descontrolada dos gases do efeito estufa causa preocupação, mas também a emissão de outros gases como o CH_3Cl , CH_3CCl_3 [1], que poluem o ambiente, causando danos à saúde humana.

A utilização dos sensores de gás não se resume apenas ao monitoramento ambiental, mas também servem para usos em laboratórios em geral, locais de pesquisa e fábricas, onde a emissão de gases como acetona, acetileno, butano, metano, dentre outros pode causar acidentes, e sua detecção precoce se faz necessária.

De uma maneira geral, levando-se em consideração a necessidade do monitoramento de gases tóxicos presentes em ambientes distintos, surgiram as pesquisas em torno de dispositivos sensores para detectá-los, chamados de “narizes eletrônicos”.

Atualmente, alguns dos sensores de gases mais utilizados são dispositivos que apresentam variação em suas resistências elétricas na presença de determinados gases. As primeiras versões de sensores de gases funcionais e portáteis remontam à década de 1920, quando Oliver W. Johnson desenvolveu o primeiro sensor comercial para gases explosivos [6]. Desde então, vários tipos de sensores têm sido desenvolvidos, com diferentes técnicas, como os sensores eletroquímicos e os catalíticos, mas estes apresentam

particularidades que dificultavam a sua utilização em larga escala, como baixa sensibilidade e curta vida útil.

A partir da década de 1960, alguns pesquisadores voltaram suas atenções para o desenvolvimento de sensores de gás baseados em materiais semicondutores como o SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 e o ZnO [7]. Tais dispositivos apresentam algumas vantagens em relação a outros tipos de sensores, como, por exemplo, o longo tempo de vida útil, a elevada capacidade para detectar vários tipos de gases e a simplicidade de construção.

Em particular, o ZnO é um material bastante versátil uma vez que é considerado o único semicondutor que apresenta propriedades piezoelétricas [8]. Além disso, o ZnO emite fotoluminescência na faixa do UV próximo e azul [9,10,11]. Baseado nessas considerações, o ZnO tem sido aplicado na construção de uma ampla gama de dispositivos, incluindo sensores de gás [12] **Erro! Indicador não definido.** Uma característica marcante do ZnO é a possibilidade de se obter filmes com estruturas micro e nano estruturados, com diferentes formas, tais como [13,14], como nano-fios [15], nano-tubos [14], nano-bastões [16] e nano flores [17]. Estas estruturas proporcionam um aumento na área superficial do sensor, aumentando a área de contato com o gás e afetando positivamente a eficiência do sensor para a detecção de gases. Na literatura são encontrados relatos referindo-se a sensibilidade do ZnO a certos gases, sendo, frequentemente, utilizado dopantes como catalisadores para obtenção de alta sensibilidade e baixo tempo de resposta [18,19,20,21,22,23].

Considera-se também que o método utilizado para deposição de filmes é a parte fundamental para a fabricação de componentes e dispositivos eletrônicos baseados em ZnO . Os mais utilizados são o PVD (Physical Vapor Deposition) e o CVD (Chemical Vapor Deposition). Dependendo do substrato, em ambas as técnicas, o filme de ZnO necessita de um filme intermediário para melhor ancoramento.

No fim da década de 1980, uma técnica de tratamento de superfície denominada Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) foi desenvolvida por Jonh Conrad ^[24] e colaboradores. Esta técnica consiste em imergir uma peça no plasma, polarizando-a negativamente através de pulsos de alta tensão, promovendo a implantação de íons positivos do plasma na superfície da peça, alterando de forma significativa as propriedades superficiais.

O método 3IP, quando associado a algum outro método de deposição, como por exemplo, o PVD ou CVD dá-se origem ao método chamado Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D). Neste processo, os íons são simultaneamente implantados e depositados, criando uma interface diluída entre o substrato e o filme, que reduz as tensões criadas entre o filme e o substrato, tornando-o mais resistente e aderente ^[38,39].

Recentemente, em um trabalho finalizado de mestrado no grupo de 3IP do Laboratório Associado de Plasma do INPE, a utilização do método de 3IP&D se mostrou eficiente na deposição de filmes de ZnO micro e nano estruturados ^[48]. Frente aos relevantes resultados alcançados ^[49,50], decidiu-se utilizar o 3IP&D para a fabricação de um sensor baseado em ZnO, sem a presença de dopantes para detecção de gases tóxicos. A possibilidade de poder controlar a espessura do filme depositado, alterar sua morfologia e formar as micro e nanoestruturas em um processo realizado, relativamente, em baixas temperaturas frente às necessárias para vaporizar o ZnO, foram preponderantes para a escolha desta técnica. Até onde se tem conhecimento, é a primeira vez em nível mundial, que se utiliza o 3IP&D com o intuito de fabricar um sensor de gases tóxicos.

Desta forma, neste trabalho de doutorado, descrevem-se os procedimentos e técnicas para a fabricação via 3IP&D dos sensores de gás utilizando ZnO. O filme depositado é caracterizado quanto à composição química, estrutura cristalina, morfologia superficial e variação da resistência elétrica na presença

dos gases acetileno (C_2H_2) e dióxido de carbono (CO_2). A caracterização da eficiência do sensor ocorre pela análise de seu tempo de resposta, reprodutibilidade e sensibilidade a diferentes fluxos dos gases C_2H_2 e CO_2 .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS

2.1 Sensores de Gás

Os sensores de gás são utilizados desde que o homem começou a explorar minas de carvão. Nestes ambientes para a identificar a presença de gases tóxicos eram utilizados pássaros, que caíam mortos do poleiro quando expostos ao metano, monóxido de carbono e outros gases tóxicos e inodoros [25]. Com o desenvolvimento e ampliação da indústria, veio também a necessidade de desenvolver métodos mais confiáveis e precisos para a detecção de gases tóxicos, inflamáveis ou explosivos.

Basicamente, um sensor de gás é um dispositivo capaz de emitir um sinal elétrico/sonoro quando exposto a um determinado gás. Esses dispositivos têm a sua eficácia e a sua sensibilidade ligadas às reações químicas que ocorrem em sua superfície^[26], tendo então, como pré-requisito desejável uma grande área superficial^[27].

Os sensores de gás podem ser classificados quanto ao mecanismo de operação, sendo os mais utilizados os infravermelhos, eletroquímicos, fotoionização, catalíticos e os semicondutores [28].

Os sensores infravermelhos funcionam através do princípio que cada gás absorve uma determinada faixa do espectro eletromagnético. Então, sensores infravermelhos analisam o espectro eletromagnético que atravessa um volume conhecido de gás. Tais sensores tem a vantagem de não estarem efetivamente imersos no gás e podem ser utilizados de forma remota, entretanto, a sua construção é difícil devido à alta precisão da fonte e do receptor infravermelho [26,28].

Os sensores eletroquímicos funcionam de tal maneira que o gás passa por uma membrana semi-impermeável e reage com o gás num processo de

oxidação ou redução em contato com a superfície de um eletrodo. A concentração de gás são determinados pela corrente elétrica gerada entre o anodo e o catodo. Os sensores eletroquímicos tem a vantagem de serem muito fáceis de operar, mas apresentam o tempo de vida curto devido à oxidação e a contaminação química ^[26].

Os sensores de fotoionização são instrumentos que detectam a presença de gases utilizando uma fonte de luz para ionizar as moléculas presentes no gás. Estes íons são coletados por uma placa carregada gerando uma corrente elétrica. A corrente gerada é proporcional à concentração do gás. Apesar de precisos, estes sensores apresentam uma grande complexidade na sua montagem e a necessidade de utilização de uma fonte de luz ultravioleta, geralmente uma lâmpada, o que eleva os custos de sua fabricação ^[26,28].

Os sensores catalíticos são utilizados para detectar gases inflamáveis, e são relativamente fáceis de serem construídos. Basicamente, são compostos por dois filamentos, geralmente de platina, um ativo e outro de referência. Quando o gás entra em contato com o filamento ativo ele é queimado. Isto gera um aumento na temperatura do filamento, e consecutivamente ocorre uma mudança na resistência elétrica. Este tipo de dispositivo é utilizado desde o início do século XX e substituiu os pássaros como sensor de gases em minas de carvão. Apesar da facilidade para a fabricação, muitos fatores influenciam na sua operação e confiabilidade, como a contaminação e deterioração do filamento ^[26,28].

2.1.1. Sensores Semicondutores

O sensor semicondutor é constituído, basicamente, de um substrato depositado com um ou mais óxidos metálicos semicondutores, um sistema para aquecimento do substrato e um par de eletrodos (Figura 2.1). O princípio de funcionamento consiste em aplicar altas temperaturas ao sensor, sobre o qual o óxido metálico dissocia o gás em íons carregados, resultando na transferência de elétrons. O aumento de temperatura também favorece o desempenho do sensor, uma vez que a produção de portadores de carga é um processo termicamente ativado. Assim, altas temperaturas favorecem a mobilidade de elétrons no semicondutor na presença de gases redutores, aumentando a sensibilidade do sensor. Este fluxo de elétrons altera a condutividade do elemento sensor sendo medida através dos eletrodos. Como mostrado na figura 2.1, os eletrodos são frequentemente utilizados no formato interdigitados, pois aumentam a área do filme analisado, e assim otimizam a medida.

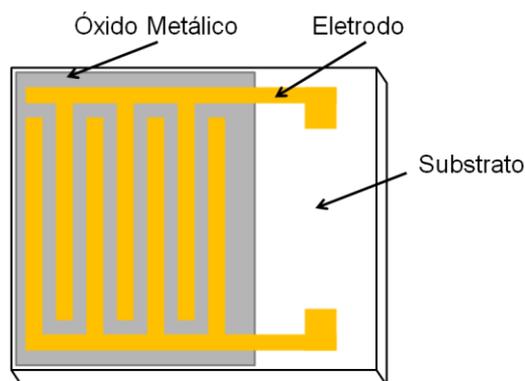


Figura 2.1: Esquema básico do sensor semicondutor.

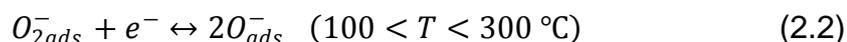
A utilização de materiais semicondutores como sensores, teve início quando cientistas que trabalhavam em pesquisas de junções p-n em semicondutores perceberam que alguns destes materiais eram sensíveis aos gases do ambiente. Em 1968, N. Taguchi desenvolveu um sensor semicondutor simples

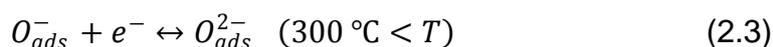
para a detecção de hidrocarbonetos cuja intenção foi oferecer uma alternativa confiável e com longo tempo de vida útil para os sensores catalíticos [26].

Dentre as qualidades dos sensores semicondutores, destaca-se o longo tempo de vida útil, pois após detectarem um determinado gás, retornam a seu estado original. Isto ocorre porque o material do sensor não é consumido no processo, e considerado uma grande vantagem frente a outros tipos de sensores tais como os catalíticos e os eletroquímicos. Este tipo de sensor apresenta alta capacidade de detecção, e sensível a baixas e altas concentrações para vários tipos de gases.

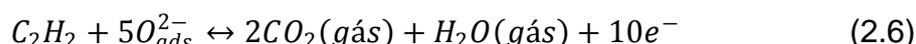
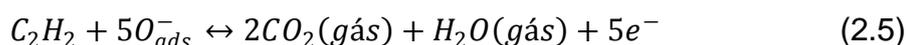
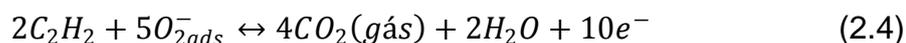
2.1.2. Princípios de Operação dos Sensores Semicondutores

O princípio de operação dos sensores semicondutores se baseia na variação da resistência elétrica do elemento sensor que ocorre pela interação química entre o gás adsorvido e o semicondutor. O mecanismo é descrito em termos da adsorção do oxigênio sobre a superfície do material, cujo processo é dependente da temperatura [29]. A mudança da estequiometria dos semicondutores em função da atividade do oxigênio, particularmente em altas temperaturas é bastante conhecida, e ela afeta a condutividade elétrica do material. As moléculas de oxigênio adsorvidas sobre a superfície do material semicondutor capturam os elétrons livres da banda de condução para formar espécies iônicas, aumentando a resistência do elemento sensor. A reação de adsorção do oxigênio pode ser descrita como:





Na presença de gases, tais como o acetileno (C_2H_2) ou o dióxido de carbono (CO_2), os íons de oxigênio na superfície do semicondutor se tornam mais ativos. Em altas temperaturas os íons de oxigênio reagem com esses gases, resultando numa “devolução” de elétrons para a banda de condução e desta forma, diminuindo a resistência do elemento sensor. As reações dos íons de oxigênio com o C_2H_2 podem ser representadas como ^[29,30]:



A reação dos íons de oxigênio com o dióxido de carbono pode ser representada como ^[31] :



A figura 2.2 esquematiza a variação da resistência elétrica com o tempo, de um óxido semicondutor na presença de um gás redutor. Sem a presença do gás, ocorre a reação de adsorção do oxigênio e a resistência do sensor (R_{ar}) é alta. Com a admissão do gás redutor, o gás reage com as espécies ionizadas do oxigênio, e a resistência do filme cai até um ponto de estabilidade, (R_g). Quando a admissão do gás é cortada, a reação entre o gás e as espécies oxigenadas volta a ocorrer, e a resistência torna a aumentar.

Uma importante característica dos sensores é o tempo de resposta (t_{res}) e o tempo de recuperação (t_{rec}) do elemento sensor. O tempo de resposta é definido como o intervalo de tempo onde a resistência do elemento sensor cai 90% em relação ao valor inicial (sem a presença do gás). O tempo de recuperação é definido como o intervalo de tempo necessário para que a resistência do elemento sensor suba novamente, até atingir valor 90% superior ao limite inferior ^[29,30,31]. A figura 2.3 mostra este processo.

A sensibilidade de um sensor semicondutor é outra importante característica a ser avaliada, a qual é definida pela equação 2.8, que relaciona a resistência aferida sem a presença do gás (R_{ar}) e com a presença dele (R_g).

$$S(\%) = \left(\frac{R_a - R_g}{R_a} \right) \cdot 100 \quad (2.8)$$

Baseado na equação 2.8, pode-se afirmar que quanto maior a diferença entre os valores de R_a e R_g , maior será a sensibilidade do sensor.

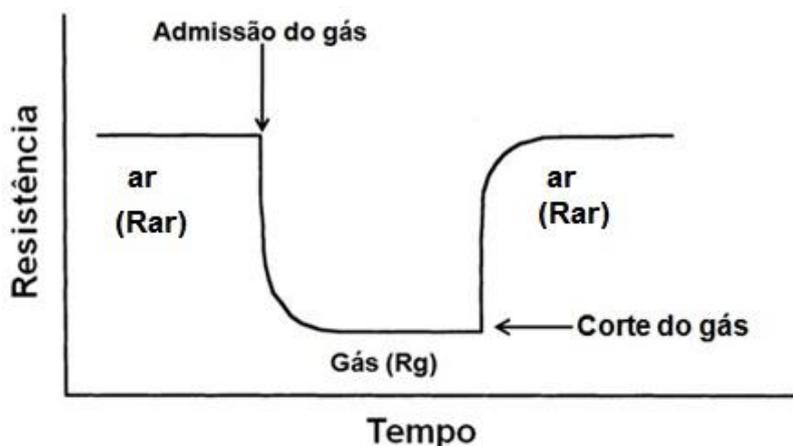


Figura 2.2: Curva de resistência em função do tempo para um sensor semicondutor.

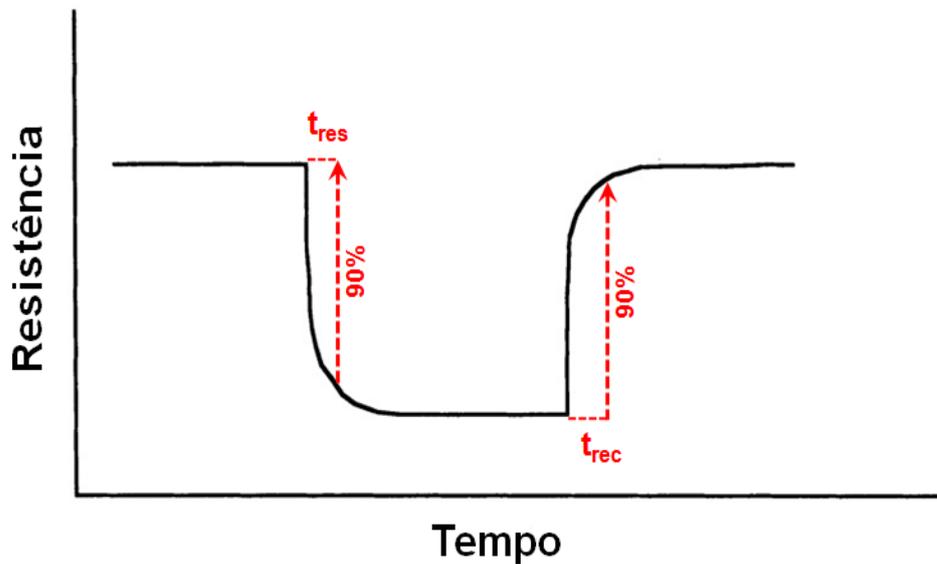


Figura 2.3: Tempo de resposta e tempo de recuperação de um sensor semicondutor na presença e ausência de um gás redutor.

2.2. Óxido de Zinco

A pesquisa baseada em materiais semicondutores cresceu enormemente desde a invenção do primeiro transistor semicondutor em 1947 ^[12]. A partir da década de 60, o óxido de zinco (ZnO) começou a atrair a atenção da comunidade científica e industrial para esta aplicação. Recentemente, com o advento da nanotecnologia pesquisas relacionadas aos semicondutores estão sendo direcionadas para a obtenção de filmes finos e crescimento de nanoestruturas, tendo em vista suas aplicações em vários campos da ciência e indústria tecnológica, como é o caso, por exemplo, dos sensores de gases tóxicos.

O ZnO tem características peculiares e bastante versáteis. É um semicondutor com alta banda proibida, de 3,7 eV, e apresenta propriedades piezoelétricas [Erro! Indicador não definido.^{32]}, que o torna um material diferenciado frente a outros semicondutores. Além disso, é ainda transparente à luz na faixa do visível, e é fotoluminescente na faixa do UV em temperatura ambiente. Tais características o tornam o ZnO um material promissor para a indústria de alta tecnologia, com uma ampla faixa de aplicações, tais como o aumento do desempenho de células solares, de diodos emissores de luz, proteção contra UV, etc.

Em razão da grande diferença da eletronegatividade entre zinco e o oxigênio (1,65 eV para o Zn e 3,44 eV para o O), o ZnO é um material cujas ligações químicas possuem um caráter altamente iônico, o que resulta na sua elevada temperatura de evaporação, de 1975 °C ^[32]. A estrutura cristalina deste semicondutor varia de acordo com as condições de crescimento e/ou deposição ^[33]. A estrutura do tipo *Rocksalt* (figura 2.4a) é obtida sob altas pressões; a *zinc blend* (figura 2.4b) que se estabelece apenas por crescimento heteroepitaxial sobre substratos de estrutura cúbica; e a *wurtzite* (figura 2.4c), que pode ser obtida sob condições ambientes, sendo a mais comum e com os seguintes parâmetros de rede: $a = 3,2496 \text{ \AA}$ e $c = 5,2042 \text{ \AA}$ ^[33].

Nos últimos anos, pesquisas têm sido feitas para o uso do ZnO na produção de sensores de gás.

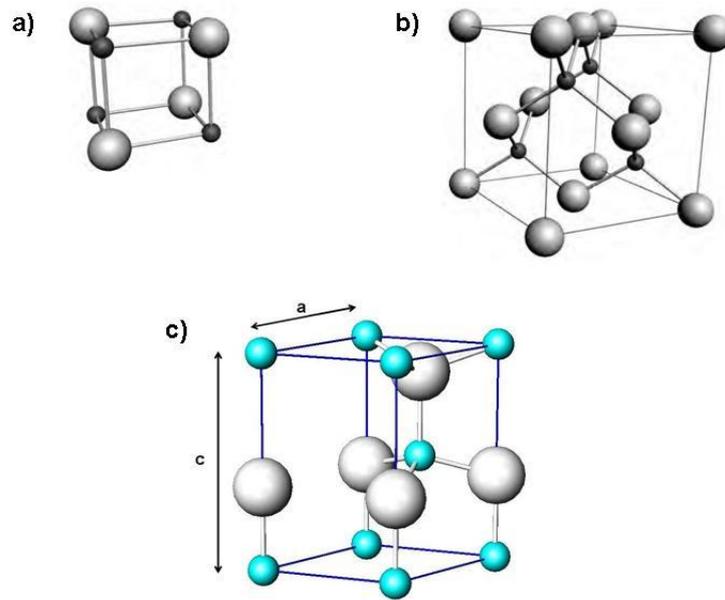


Figura 2.4: Representação esquemática das estruturas do ZnO: a) Rocksalt; b) Zinc Blend e c) estrutura cristalina Wurtzite. As esferas maiores representam os íons de O^{2-} , enquanto as esferas menores representam os íons de Zn^{2+} .

A piezoelectricidade, efeito presente no ZnO, permite converter em sinais elétricos uma vibração mecânica ou vice versa, isto ocorre neste material devido a uma polarização em escala atômica, decorrente da estrutura wurtzite. Para ilustrar e explicar esse efeito pode-se considerar o tetraedro composto por ânions de O^{2-} e em cujo centro localiza-se um cátion de Zn^{2+} (figura 2.5a). O centro de gravidade dos ânions está localizado no centro do tetraedro, e pode ser considerado como sendo uma carga negativa pontual, coincidindo com a posição do cátion. Quando este sistema sofre uma pressão (figura 2.5b), o centro de gravidade é então deslocado, criando assim, em conjunto com o cátion, um dipolo elétrico. Se toda a rede cristalina sofre esta mesma pressão ao longo do mesmo eixo, o efeito de dipolo elétrico do tetraedro se torna macroscópico ^[32]. Este efeito é muito importante, pois torna o ZnO o único material semiconductor que também apresenta piezoelectricidade, tendo como

importante aplicação o possível desenvolvimento de sensores de pressão tensão superficial.

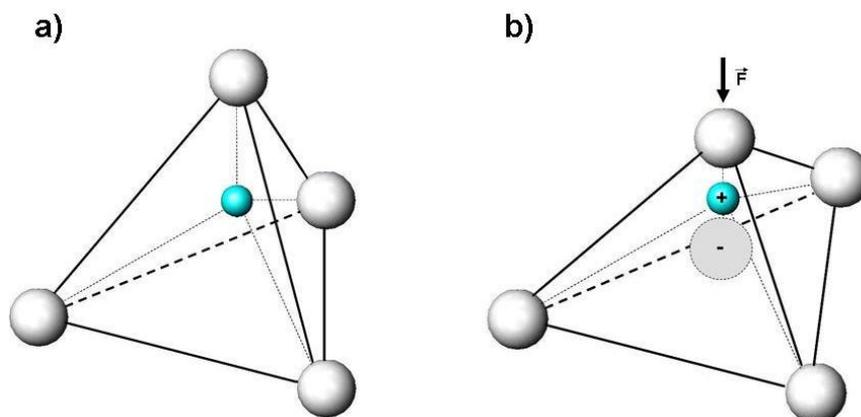


Figura 2.5: Representação esquemática do tetraedro na estrutura cristalina Wurtzite do ZnO. a) sem tensão aplicada e b) com tensão aplicada e o surgimento do dipolo elétrico.

O alto valor da banda proibida faz com que sensores de gás sejam menos propensos a ruídos no sinal, o que torna o ZnO mais confiável e seguro como elemento sensor de gases.

Filmes de ZnO são obtidos utilizando-se diversas técnicas, dentre as quais destacam-se: Sol-Gel, PVD e CVD [34,35,36]. A técnica de Sol-Gel consiste em gotear e centrifugar espécies líquidas, geralmente acetato de zinco, sobre o substrato para a obtenção dos filmes. Na técnica do PVD, os átomos são arrancados de um alvo, por evaporação ou por “*sputtering*”, e condensados sobre o filme. A técnica de CVD consiste em reações químicas sobre o substrato aquecido para o crescimento do filme; que diferentemente da técnica de PVD, o filme a ser depositado se forma antes da deposição. Durante o

processo de CVD, o ZnO se forma na superfície do substrato, havendo a necessidade de atingir altas temperaturas.

Neste trabalho, filmes de ZnO foram obtidos pela técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D), aliando-se a técnica de implantação de íons de zinco com uma deposição de espécies de zinco neutro através da vaporização de uma alvo sólido. Este processo garante boa aderência do filme ao substrato, com a possibilidade de formação de micro e nanoestruturas. Descrição detalhada do processo encontra-se nos itens 3.2 e 3.3 do capítulo 3.

2.3. Modificação de Superfícies por Plasma

O tratamento da superfície de materiais com plasma apresenta uma ampla gama de aplicações em áreas tais como a siderúrgica, a biomédica, a aeroespacial, de microeletrônica e no tratamento de resíduos tóxicos. Os métodos baseados em plasma tem se mostrado bastante eficazes para o tratamento de diversos tipos de materiais e de superfícies, desde corpos metálicos até polímeros, cerâmicas e semicondutores ^[37,38].

Algumas características desejáveis para o uso do plasma como meio de tratamento da superfície de materiais são:

- Às temperaturas e densidades de energia são bem maiores que aquelas obtidas por meio de reações químicas ou por outros processos que não o plasma.
- Os plasmas produzem espécies ativas altamente energéticas (íons, elétrons, radicais livres), além de espécies neutras altamente reativas como oxigênio e flúor, átomos excitados, e fragmentos moleculares reativos, como os

monômeros. Tais espécies iniciam reações químicas e mudanças físicas que dificilmente seriam obtidas mediante outro tipo de método ^[38].

Outras vantagens dos métodos baseados em plasma para a aplicação industrial são:

1. Produção com gasto minimizado de materiais;
2. Produção com geração minimizada de poluentes e resíduos tóxicos;
3. Baixo custo de produção e consumo de energia quando comparado com outras técnicas, principalmente aquelas que envolvem tratamentos térmicos e termoquímicos.
4. Possibilidade de executar processamentos impossíveis de se conseguir com outras técnicas, como por exemplo, na produção de circuitos integrados.

A maior vantagem da implantação iônica comparada a outras técnicas é a não formação de uma interface definida entre a região superficial implantada e o interior do substrato ^[38]. Mudanças abruptas entre o substrato e a camada superficial tratada geralmente levam à criação de tensões que dificultam a aderência do filme. Tais tensões são reduzidas pelo processo de implantação iônica, onde há a formação de uma camada superficial química e fisicamente homogênea, e relativamente fina, mas suficiente para produzir melhorias significantes na compactação e aderência do filme ao substrato. A figura 2.6 ^[48] mostra, esquematicamente, o resultado de um material que sofreu implantação iônica. Pode-se notar que a densidade de íons implantados cai com a profundidade do filme, o que leva à formação de uma camada intermediária não homogênea entre filme e substrato.

Implantação de Íons

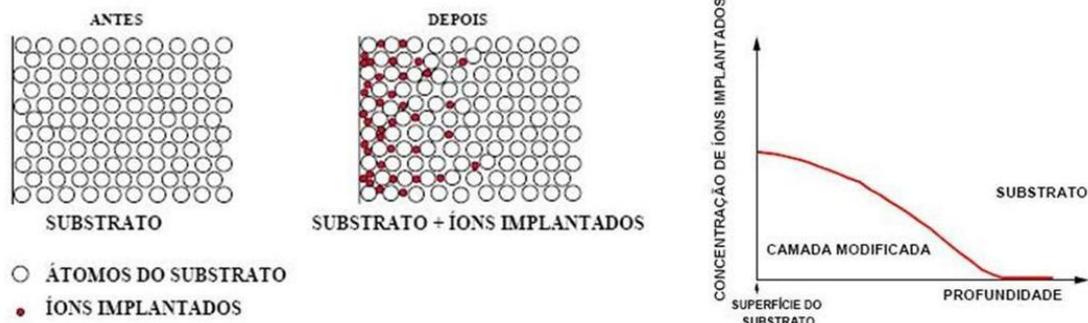


Figura 2.6: Distribuição típica dos átomos num substrato tratado por implantação iônica.

Há basicamente dois métodos para implantação de íons, a Implantação Iônica por Feixe de Íons e a Implantação Iônica por Imersão em Plasma.

2.3.1. Implantação Iônica por Feixe de Íons

A implantação iônica por feixe de íons é o método dito convencional de implantação de íons na superfície de substratos. Ela consiste em um processo onde os íons são extraídos do plasma por um sistema de extração e então acelerados e direcionados em forma de feixe de alta energia em direção ao substrato. Como consequência, eles bombardeiam o substrato e são implantados. A figura 2.7 mostra esquematicamente o processo de implantação por feixe de íons.

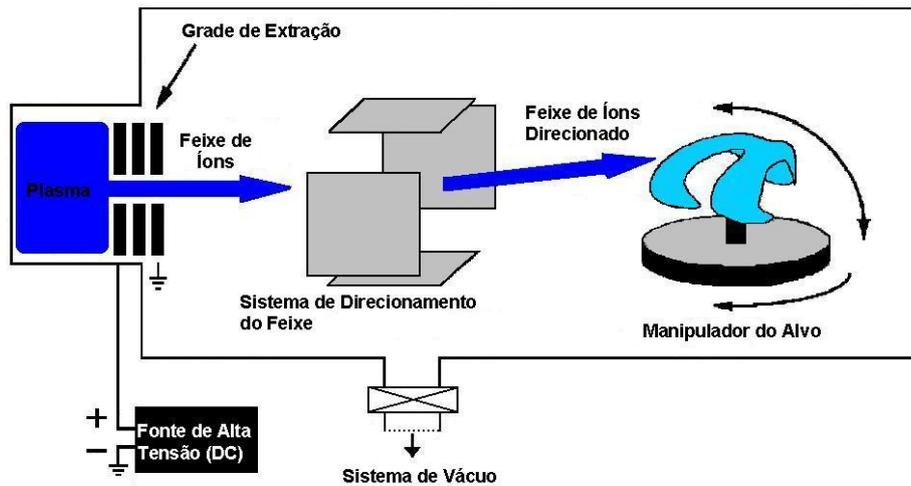


Figura 2.7: Representação esquemática da Implantação Iônica por Feixe ^[38].

Esta técnica é comumente usada na área da microeletrônica, devido ao fato de o feixe ser formado por íons monoenergéticos, e da possibilidade da alta seletividade da espécie a ser implantada. A sua maior desvantagem é a necessidade de que o alvo seja manipulado para que o tratamento ocorra em superfícies tridimensionais.

2.3.2. Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP&D)

O método de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) foi criado e desenvolvido na Universidade de Wisconsin (EUA) por John Conrad, na década de 1980 tendo sido inicialmente aplicado para a implantação de nitrogênio em metais. As primeiras pesquisas aplicadas em semicondutores foram realizadas por Bunji Mizuno, Norisato Sato e Nathan Cheung, em Osaka no Japão ^[38].

No processo 3IP o substrato é imerso num plasma (figura 2.8) e polarizado negativamente com pulsos de alta tensão. Dessa forma, uma bainha de plasma é criada em torno da amostra, de onde são expulsos os elétrons de sua proximidade. Os íons são acelerados em uma direção normal à superfície do substrato com energias que dependem da tensão de polarização aplicada, sendo então implantados ^[38,39].

A intensidade dos pulsos aplicados no substrato varia tipicamente entre 5-100 kV. Sua duração é cerca de 5 -100 μ s, com frequência da ordem de 10 a 1000 Hz. A tensão aplicada deve ser pulsada por quatro motivos. Primeiro, para evitar a formação de arcos elétricos entre o substrato e o plasma e entre o plasma e as paredes internas da câmara do equipamento do 3IP. Segundo, para limitar o tamanho da bainha, principalmente quando o equipamento estiver operando com alta voltagem e baixa pressão. Terceiro, para que a região onde estiver a bainha se “recicle” com novos íons provenientes do plasma. Por último, para ter parâmetros de liberdades adicionais, tais como comprimento de pulso e ciclo de trabalho do experimento ^[39].

As principais vantagens e desvantagens do 3IP em relação ao método convencional de implantação iônica estão listadas na tabela 2.1.

No 3IP, dependendo das condições do plasma, pode ocorrer a deposição de espécies neutras e/ou íons pouco energéticos, formando filmes finos, técnica conhecida como Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D) ^[38,39]. Essa deposição pode ocorrer antes, durante e/ou após o pulso. Para a deposição normalmente é usada em conjunto com o 3IP, a técnica de CVD ou PVD. Essa combinação de técnicas leva ao surgimento da Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição. A formação de filmes, ou de camadas ocorre quando o plasma contém espécies iônicas de baixa energia (≤ 1 keV), como por exemplo, íons e átomos provenientes de metais.

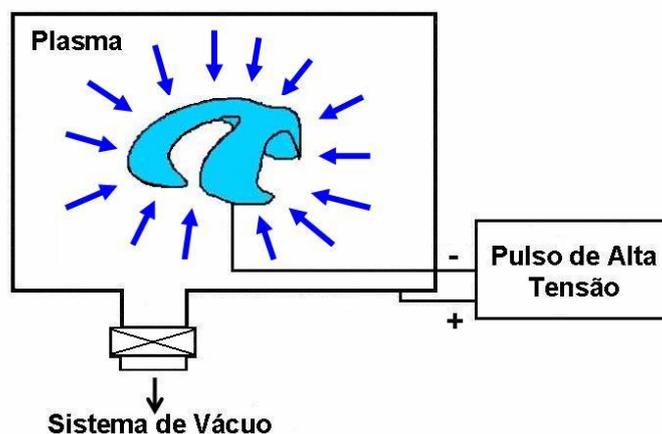


Figura 2.8: Representação esquemática do processo 3IP [38].

Tabela 2.1: Vantagens e desvantagens do 3IP em relação a outros métodos de implantação iônica.

Vantagens	Desvantagens
Possibilidade de tratamento tridimensional de peças.	Limitação da espessura da camada tratada.
O tempo do processo independe do tamanho da peça tratada.	Emissão de elétrons secundários e de raios X.
Não causa alterações dimensionais significativas.	Concentração do material formado na superfície depende do processo de sputtering.
Possibilidade de processamento à temperatura ambiente.	Dificuldade do monitoramento preciso da dose.
Facilidade de implementação.	Não há separação de carga-massa.

No 3IP&D ocorre a implantação dos íons, formando uma interface diluída entre o substrato e o filme. Este tipo de interface reduz as tensões criadas entre eles, tornando o filme mais resistente e aderente. A figura 2.9 ilustra a distribuição dos átomos num material que sofreu tratamento de 3IP&D, sendo possível identificar que os íons implantados formam de uma interface não homogênea entre o filme e o substrato.

Implantação e Deposição de Íons

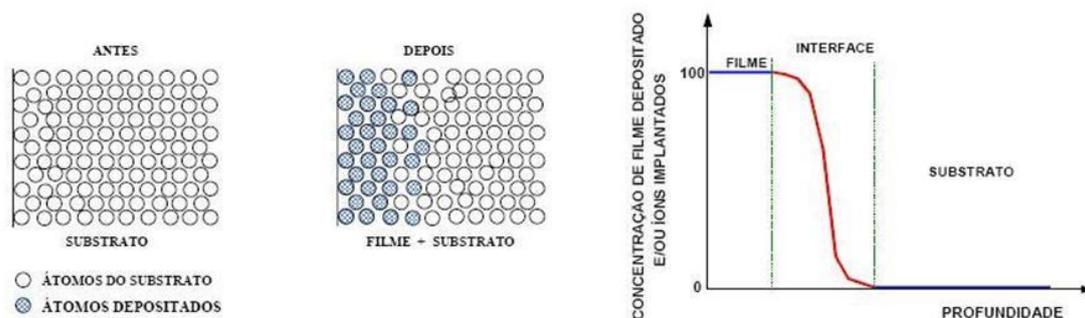


Figura 2.9: Distribuição dos átomos num substrato antes e após o 3IP&D.

Frequentemente, fontes de vapor físico são utilizadas para a formação de filmes em processos de imersão em plasma ^[39]. Tais fontes podem ser obtidas por “*magnetron sputtering*”, arco catódico, ou por vaporização de alvos sólidos. Neste trabalho de doutorado foi utilizada a técnica de vaporização térmica de alvos sólidos. Este método consiste na vaporização do material que se quer implantar/depositar pelo aumento de sua temperatura. Para tal, utilizou-se a emissão termiônica de elétrons a partir de um filamento aquecido. Um exemplo de 3IP usando vaporização de material sólido dentro de um cadinho através de um feixe de elétrons é mostrado na figura 2.10 ^[40]. O feixe de elétrons produzido é direcionado através de um campo magnético a um cadinho

contendo o material a ser vaporizado. Com o intenso choque dos elétrons com o material, sua temperatura é elevada, causando sua fundição e vaporização. O conjunto dos dois processos é uma forma de se obter o 3IP&D.

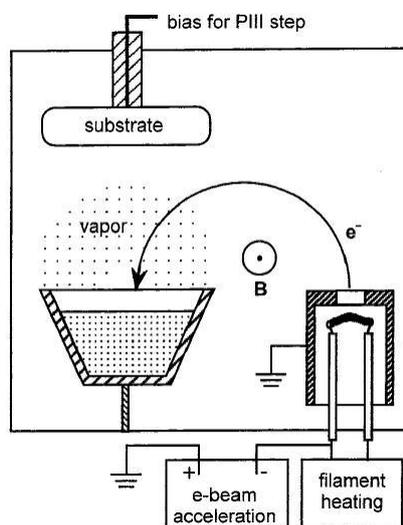


Figura 2.10: Vaporização por feixe de elétrons acoplado a um sistema de 3IP&D^[40].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação das Amostras

Neste trabalho foram utilizadas lâminas de silício do tipo P (100), como substrato para a deposição dos filmes de ZnO. As lâminas foram cortadas expondo uma área geométrica com 30 mm de lado. O processo de limpeza foi realizado em duas etapas descritas a seguir:

1. Imersão em uma solução de H_2O_2/H_2SO_4 (1:2) por 10 minutos, e enxágue em água destilada e deionizada corrente.

2. Imersão em uma solução de HF/H₂O (1:1) por 1 minuto, e enxágue em água destilada e deionizada corrente. Após esta etapa, foi feita a secagem com fluxo de nitrogênio.

3.2. Aparato Experimental

As amostras foram tratadas via técnica de 3IP&D, no aparato experimental desenvolvido no LAP/INPE denominado VAST^[41] (acrônimo em inglês para *Vaporization of Solid Targets*). Experimentos anteriores, bem sucedidos, foram realizados no VAST com os elementos: lítio^[42], cádmio^[43], cálcio^[44] e alumínio. Conforme já comentado, este sistema mostrou-se eficiente no crescimento de filmes finos nano e microestruturados de ZnO^[48,49,50].

O VAST é um sistema utilizado para gerar plasmas contendo partículas metálicas, obtidas através da vaporização de um alvo sólido de interesse. No processo, ocorre a ionização parcial das partículas metálicas, o que permite a realização do tratamento de 3IP&D em diferentes substratos. Neste trabalho, o VAST foi utilizado para implantar e depositar zinco metálico em substratos de silício. Posteriormente, realizou-se a oxidação do filme, como descrito no item 3.4.

O seu aparato experimental, mostrado na figura 3.1, difere do sistema mostrado na figura 2.10 por não utilizar um campo magnético para direcionar o feixe de elétrons ao alvo a ser vaporizado. O VAST consiste basicamente de: uma câmara de vácuo, com volume de 60 litros; uma fonte DC (1kV/2A) usada para produzir uma descarga do tipo luminescente; um cadinho cônico de molibdênio com 2 cm de altura, cujo receptáculo é colocado o alvo a ser vaporizado; um modulador de pulsos de alta tensão modelo RUP 4 (30 kV / 1 kHz / 1 ms e 2 kW de potência máxima); um emissor termiônico de elétrons e um sistema de bombeamento de vácuo composto de uma bomba mecânica,

uma bomba roots e uma bomba difusora. Neste sistema, o cadinho desempenha o papel do anodo da descarga, sendo positivamente polarizado com relação às paredes da câmara de vácuo de forma a atrair elétrons do plasma e também aqueles produzidos pelo emissor termiônico. O aquecimento controlado do cadinho se dá através deste bombardeamento. Busca-se assim controlar a vaporização do zinco, para obter filmes com diferentes espessuras.

A emissão termiônica de elétrons é feita por meio de um catodo de óxido (Ba, Sr, Ca)O de baixa função trabalho (2.1 eV). Trata-se de uma fita de tântalo pintada com uma solução de carbonato. Esta solução é composta de BaCO₃ = 57.2%, SrCO₃ = 38,8%, CaCO₃ = 4%, e uma fase líquida de acetato de amila, álcool etílico e nitrocelulose. Para obtenção do óxido é necessária uma degradação térmica dos carbonatos e da nitrocelulose. Durante este “processo de ativação”, grandes quantidades de gases orgânicos como CH₄, CO, CO₂ e NO_x são expelidos.

O catodo pode trabalhar em regime limitado por tensão, em que a emissão de elétrons é governada pela lei de Child-Langmuir ^[45], ou num regime limitado por temperatura, em que a densidade de corrente é dada por ^[46]:

$$J = \frac{\sqrt{2}e(2\pi mk^5)^{1/4}}{h^{3/2}} n_b^{1/2} T^{5/4} \exp\left(\frac{-x + \Delta\epsilon / 2}{kT}\right) \quad (3.1)$$

em que e e m são a carga e a massa do elétron, respectivamente, k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, T é a temperatura do catodo (em Kelvin), n_b é o número de impurezas, e o termo $x + \Delta\epsilon/2$ é a função trabalho.

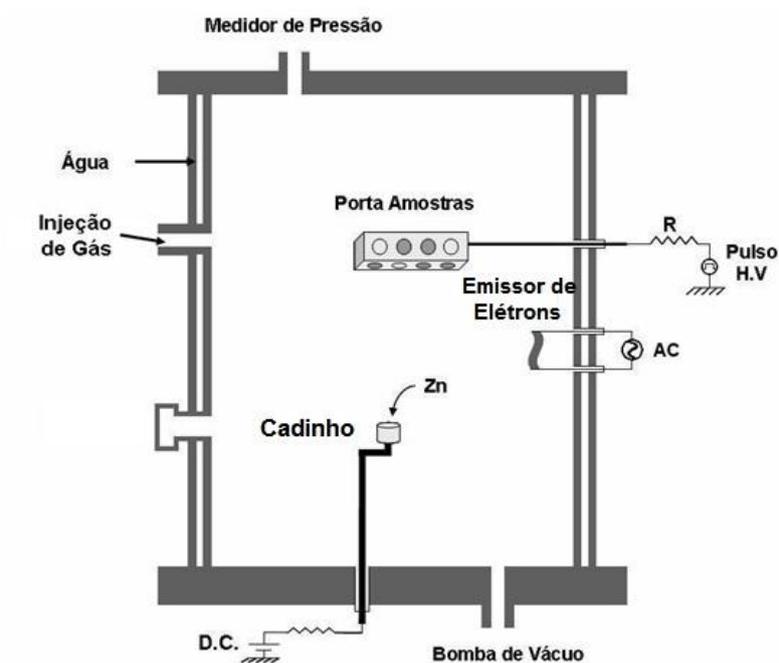


Figura 3.1: Ilustração esquemática do VAST.

Uma caracterização detalhada já havia sido realizada anteriormente no LAP/INPE com este tipo de catodo em regime de temperatura limitada ^[47]. Para isto, foi aplicada uma tensão no anodo, e assim a densidade de corrente elétrica (J) foi obtida em função da temperatura do catodo óxido ^[47]. A inclinação da curva de ajuste na região exponencial, dada por $\ln J / T^{5/4}$ é a função trabalho do catodo óxido, de aproximadamente 2.1 eV. A figura 3.2 mostra uma foto deste emissor de elétrons, quando aquecido, durante operação do VAST.



Figura 3.2: Foto do catodo óxido durante processo de ativação.

3.3. Processo 3IP&D no VAST

Em tratamentos via 3IP&D no VAST, as amostras são fixadas no porta-amostras de aço inox, conectado e suportado por um passador de alta tensão (Fig. 3.1). Após atingir uma pressão de base de 10^{-5} mbar, gás argônio é inserido até que se alcance a pressão de trabalho desejada ($4-6 \times 10^{-3}$ mbar). O emissor de elétrons é então alimentado com tensão alternada, sendo percorrido por correntes AC que variam entre 8 a 12 A, ocasionando seu aquecimento até atingir valores de temperaturas entre 800 °C e 1000 °C. Os elétrons gerados por emissão termiônica auxiliam na produção da descarga e são responsáveis pelo aquecimento do cadinho, polarizado com tensões DC positivas, normalmente variando entre 200 e 600 V.

O alvo sólido, composto por pequenos pedaços de zinco metálico colocados no receptáculo do cadinho, tem a sua taxa de vaporização dependente da temperatura do cadinho. Esta temperatura está relacionada à intensidade da tensão de polarização do anodo e à temperatura atingida pela fita de tântalo que compõe o catodo óxido.

Após a vaporização do alvo sólido, seus átomos são parcialmente ionizados devido a colisões com partículas do plasma. Os íons assim gerados são acelerados em direção perpendicular à superfície dos substratos, negativamente polarizados pela fonte pulsada de alta energia. No intervalo entre pulsos, ocorre a deposição de partículas neutras e de íons a baixas energias cinéticas. As figuras 3.3a e 3.3b mostram as fotos da câmara de vácuo do VAST e do pulsador RUP 4, respectivamente. As figuras 3.4a e 3.4b mostram fotos do cadinho durante o processo de vaporização do Zn e uma foto durante a vaporização do Zn com indicação da temperatura através do pirômetro. O plasma de Ar é o responsável pela coloração azul, enquanto a flâmula violeta é proveniente do Zn vaporizado e ionizado.

a)



b)



Figura 3.3: a) Câmara de vácuo do VAST; b) Pulsador RUP4.

a)



b)



Figura 3.4: a) Cadinho durante o processo de vaporização do Zn; b) Cadinho durante o processo de vaporização com indicação da temperatura pelo pirômetro.

Com o objetivo de elucidar a formação do filme de ZnO obtido via 3IP&D no VAST, mostra-se na figura 3.5 análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) ^[48,49,50].

O espectro obtido para o O1s mostra duas curvas, figura 3.5a, com um pico localizado na energia de ligação de 531,8 eV e outro em 530,2 eV, sendo o primeiro referente à ligação do ZnO. As figuras 3.5b, 3.5c e 3.5d mostram as análises obtidas para o Zn LMM em diferentes profundidades, uma vez que se realizou “etching” com íons de argônio para desbastar a superfície. Os gráficos das figuras 3.5 b-d revelam um decréscimo da intensidade do pico com energia de ligação em 987,6 eV (ZnO), ao mesmo tempo em que se observa um aumento da intensidade do pico em 992,7 eV (Zn). Isto demonstra a presença do ZnO na superfície do substrato e relação estequiométrica Zn/O aumentando com a profundidade. A figura 3.6 mostra esquematicamente o aumento de Zn metálico com a profundidade do filme.

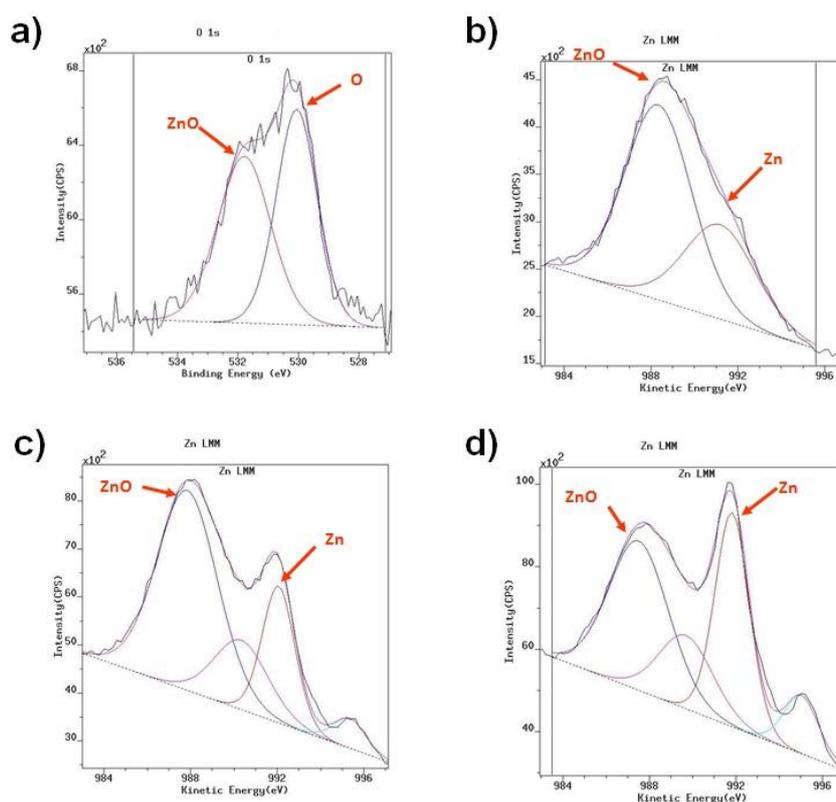


Figura 3.5: Análise XPS de amostra de ZnO obtida anteriormente pelo método de 3IP&D no LAP/INPE [48]. a) O1s; b) Zn superficial; c) Zn com sputtering de 15 min com Ar⁺; d) Zn com sputtering de 30 min com Ar⁺.

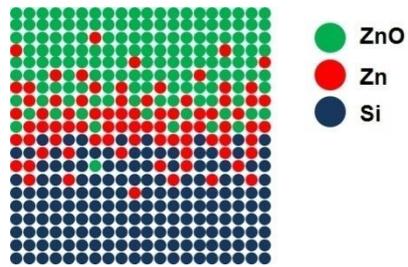
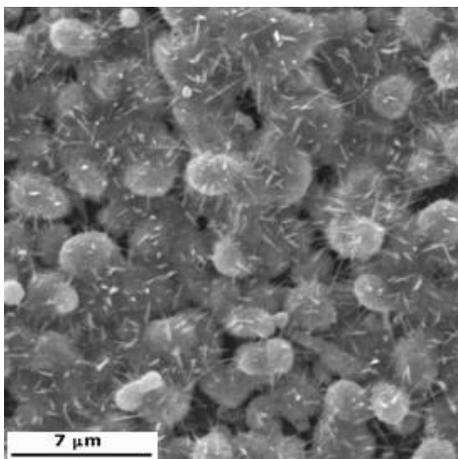


Figura 3.6: Ilustração esquemática da variação concentração de ZnO e Zn com a profundidade do filme conforme resultados de XPS.

Imagens de MEV da superfície de filme de ZnO estão mostradas na figura 3.7 [48].

a)



b)

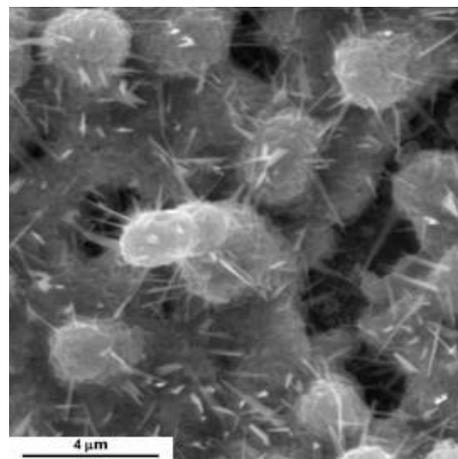


Figura 3.7: Superfície do filme de ZnO obtido por 3IP&D no VAST.

Observa-se nas figuras com maior magnificação, a formação de microestruturas que lembram cactus, com a presença de nanoagulhas sobre eles. As micro e nanoestruturas são muito importantes para a aplicação em sensores de gás, pois aumentam consideravelmente a área superficial do elemento sensor que é exposta ao gás. Há assim um aumento das áreas ativas para a dessorção do oxigênio e dos gases redutores^[51]. Outra vantagem reportada sobre a presença das micro e nanoestruturas em sensores, é o fato destas reduzirem suas temperaturas de trabalho, consumindo assim menos energia e deixando o sensor mais seguro de se operar^[52].

3.4. Condições Experimentais dos Tratamentos

Neste trabalho, uma boa parte das condições experimentais adotadas foram definidas baseando-se em resultados anteriores^[48,49,50] obtidos pelo grupo de pesquisa do 3IP/LAP. Alguns resultados já haviam sido obtidos utilizando filmes de ZnO cristalinos em condições que propiciassem a formação de micro e nano estruturas. Baseado nesses estudos, obteve-se filmes de ZnO depositados sobre o Si com diferentes morfologias e espessuras, a fim de comparar a performance dos sensores produzidos. Assim, o zinco metálico foi vaporizado com diferentes temperaturas, em um ambiente de plasma contendo 90% vol. de argônio e 10% vol. de oxigênio à pressão de 3×10^{-3} mBar. Os substratos foram submetidos por 10 minutos a pulsos de 7 kV de intensidade, com frequência de 250 Hz e duração de 20 μ s.

Após o processo de deposição, os filmes foram submetidos a um pós-recozimento, utilizando um Forno Mufla Microprocessado Q318M da Quimis Aparelhos Científicos LTDA, com um fluxo de oxigênio de 5 litros por segundo. Este processo de recozimento foi necessário para que ocorresse a oxidação dos filmes, e dessa forma, melhorar a qualidade cristalográfica do filme.

Amostras sem este tratamento térmico apresentam baixa oxidação e muito ruído nos sinais de análises de raio X [48,49,50].

Para o recozimento, foram testadas diferentes temperaturas, entre 500 °C e 800 °C. Entretanto, abaixo de 500 °C não se observa a formação de micro e nanoestruturas, responsáveis pelo aumento da área superficial do filme e consequente aumento da sensibilidade do sensor. Por outro lado, a temperatura de recozimento acima de 600 °C causa a delaminação dos filmes depositados. Assim, as temperaturas utilizadas para o recozimento foram entre 500 °C e 600 °C. A tabela 3.1 apresenta as condições de tratamento usadas para todas as amostras apresentadas nesta tese de doutorado.

Tabela 3.1: Condições para preparação dos sensores (amostras).

Sensor / Amostra	Temperatura do Cadinho (°C)	Temperatura de Recozimento (°C)	Tempo de Recozimento (h)
A	330	600	8
B	345	500	8
C1	375	500	8
C2	375	550	8
C3	375	600	8
C4	375	500	10

3.5. Técnicas de Caracterização

As propriedades dos filmes de ZnO depositados sobre Si por 3IP&D foram caracterizadas utilizando-se as seguintes técnicas:

- Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV);
- Perfilometria Óptica
- Difratometria de Raios X de Alta Resolução;
- Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X – (EDS);
- Caracterização da Variação da Resistência Elétrica.

A seguir é apresentado um resumo das técnicas utilizadas.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para visualizar topograficamente a da superfície do Si depositado com ZnO. A análise consiste em aplicar um feixe de elétrons primários de 20 keV que incide sobre a superfície do material, sobre o qual as colisões inelásticas, geram um feixe de elétrons secundários. Um detector de silício dopado com lítio coleta esse feixe secundário, e transforma o sinal em imagem ^[53].

O equipamento utilizado para obter as imagens foi fabricado pela empresa JEOL, modelo JSM-5310. Este equipamento tem magnificação não superior a 200000x, e resolução de 4 nm. A figura 3.8 mostra uma foto do Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE em São José dos Campos.



Figura 3.8: Microscópio de Varredura Eletrônica do LAS/INPE

3.7. Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica é uma técnica que permite a análise morfológica da superfície de uma amostra. O perfilômetro óptico tem o seu funcionamento baseado nos fenômenos da interferência óptica. As informações nos eixos x e y de uma amostra são coletadas com um microscópio óptico comum, enquanto que informações relativas ao eixo z (altura) são obtidas por interferência dos feixes luminosos refletidos pela superfície da amostra. A principal vantagem da técnica, é que o equipamento não entra em contato com a amostra, o que elimina o risco de danificá-la.

Esta técnica foi utilizada para medir a rugosidade e a área superficial das amostras. O perfilômetro utilizado foi fabricado pela Veeco, de modelo Wyko NT1100 e se encontra no LAS/INPE e é mostrado na foto da figura 3.9 .



Figura 3.9: Perfilômetro Óptico do LAS/INPE.

3.8. Difractometria de Raios X de Alta Resolução

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva utilizada para identificar a cristalinidade das fases presentes nos materiais e para medir propriedades estruturais, como estados de tensão, tamanho de grãos, composição de fases, defeitos estruturais e orientações preferenciais dessas fases ^[54]. A técnica foi utilizada para determinação da cristalinidade dos filmes de ZnO, bem como os planos cristalinos e tamanho o dos cristalitos. Esta técnica é baseada na interação dos raios X com os átomos da rede cristalina dos materiais, onde um feixe de raios X é incidido sobre a superfície do material e difratado pela rede cristalina de acordo com a lei de Bragg (equação 3.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

em que n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distancia entre os planos do cristal e θ é o ângulo entre o feixe incidente e a amostra.

Neste trabalho, foi utilizado um Difratorômetro de Raios X de Alta Resolução Philips X'Pert MRD, no modo de filmes finos, utilizando filtro de níquel, e mascara que variou de 5 e 10 mm. Os dados obtidos foram comparados com fichas obtidas do banco de dados JCPDS.

A figura 3.10 mostra a foto deste difratômetro localizado no LAS/INPE.



Figura 3.10: Difratorômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD do LAS/INPE.

3.9. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X – (EDS)

A espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) é uma técnica não destrutiva que permite a análise qualitativa e semi quantitativa da composição química. Geralmente acoplado ao MEV, o EDS faz a captação de raios-X

emitidos através da interação inelástica do feixe de elétrons primários com as amostras. Esta técnica pode captar qualquer elemento com número atômico superior ao do berílio ($z = 4$), com a vantagem de o ensaio ser muito rápido ^[54].

O sistema EDS utilizado neste trabalho foi fabricado pela Bruker, modelo 29 eV, e as análises foram feitas com distância de trabalho de 25 mm.

3.10. Caracterização da Resistência Elétrica

A caracterização da variação da resistência elétrica dos sensores foi realizada em um sistema montado exclusivamente para tal fim no LAP/INPE. Houve a necessidade de fazer circular o gás tóxico pelo elemento sensor, de forma a caracterizar os t_{res} e t_{rec} deste e a sua sensibilidade. Decidiu-se assim realizar os testes em um sistema fechado e interligado a uma bomba mecânica. Assim, o sistema consta de uma câmara com volume de 700 ml, um sistema para aquecimento e suporte do sensor, uma controladora de fluxo de gás, uma bomba de vácuo, um medidor de pressão e um sistema de aquisição de dados DaqPRO. Entre o sensor e o sistema de aquisição de dados, foi colocado um divisor de tensão. A figura 3.11 mostra de forma esquemática o sistema, enquanto que as figuras 3.12 e 3.13 mostram o sistema do divisor de tensão e um desenho da câmara, respectivamente. As medidas foram realizadas numa pressão fixa de 3 mBar e com diferentes temperaturas de trabalho.

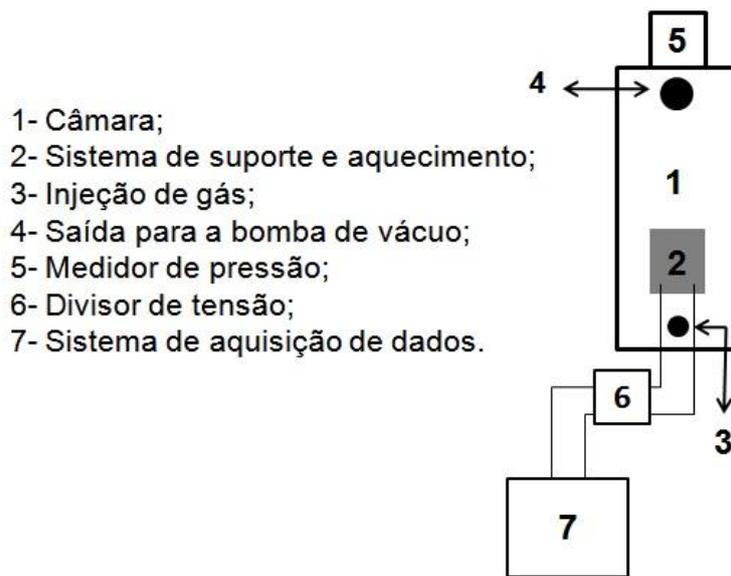


Figura 3.11: Figura esquemática do sistema para caracterização da resistência elétrica dos sensores de ZnO.

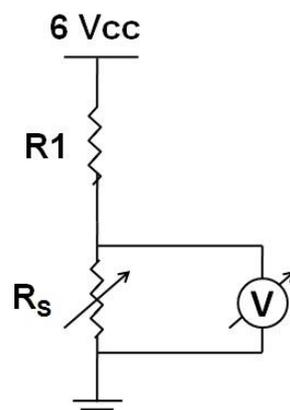


Figura 3.12: Esquema do divisor de tensão.

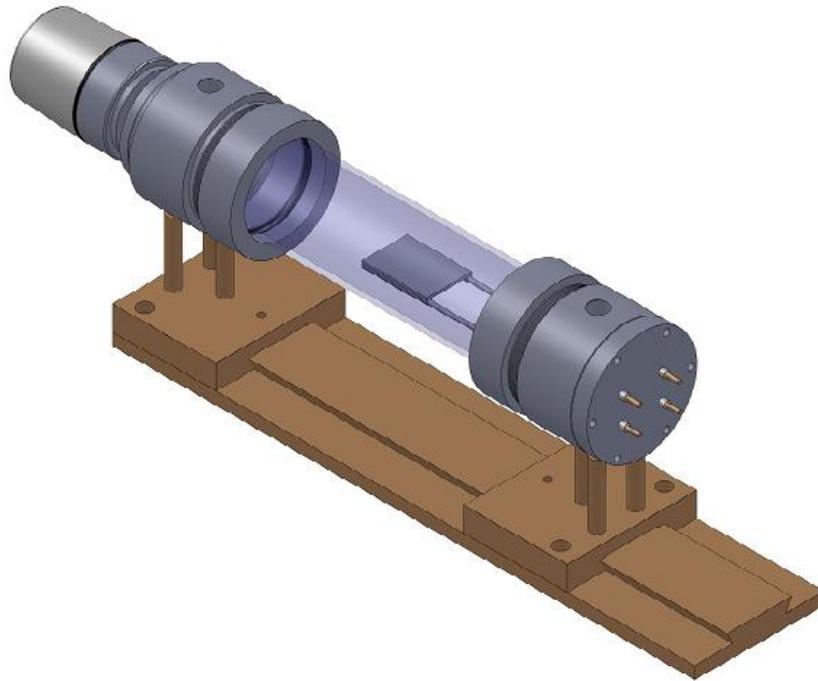


Figura 3.13: Desenho da câmara utilizada para os testes de resistência elétrica dos sensores de ZnO.

3.11. Preparação dos Eletrodos para Caracterização de Resistência Elétrica

A figura 3.14 mostra uma máscara de cobre (30 mm x 30 mm x 150 μm) utilizada durante processo de deposição de filme de ouro para a formação dos eletrodos do elemento sensor.



Figura 3.14: Máscara utilizada para depósito do eletrodo de Au.

A deposição do filme com 350 nm de espessura foi realizada em uma evaporadora de feixe eletrônico da Edwards, modelo Auto 306. A figura 3.15 ilustra o elemento sensor em seu formato final.



Figura 3.15: Filme de ZnO sobre Si com o eletrodo de Au.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A preparação dos primeiros sensores foi feita com a preocupação de utilizá-los para a obtenção dos parâmetros iniciais de teste. Assim, inicialmente, não se ateu às condições de preparação das amostras de maneira sistemática, mas sim à determinação de faixa de pressão de trabalho para os testes, definição das faixas de temperatura de aquecimento do sensor, do fluxo de entrada dos gases, da montagem do aparato experimental e da aquisição dos dados. O aparato experimental usado para caracterizar o funcionamento do sensor foi atualizado com o decorrer dos experimentos, até que um definitivo foi montado para caracterização dos sensores preparados conforme condições indicadas pela tabela 3.1.

Decidiu-se testar os sensores para dois tipos distintos de gases. A escolha baseou-se nas premissas abaixo descritas:

1. Da classe dos hidrocarbonetos, o primeiro gás a ser testado foi o acetileno. Ele é reconhecido por ser altamente combustível, com alto poder calorífico, capaz de produzir chama de elevada temperatura (mais de 3000 °C) em presença de oxigênio ^[58]. Devido a sua queima extremamente exotérmica, é usado em larga escala na solda autogênica (solda oxiacetilênica), no corte de metais por maçarico, na fabricação de objetos de vidro e em diversos processos que requeiram altas temperaturas ^[22]. É amplamente usado na indústria, sendo a matéria prima na fabricação de solventes industriais, de plásticos, de borracha sintética, de explosivos e na síntese de compostos orgânicos como ácido acético e álcool etílico. O uso deste gás requer amplos conhecimentos, devido aos riscos oferecidos tanto no seu recebimento, transporte, armazenamento e utilização, quanto aos efeitos e impactos para o meio ambiente, para as instalações e principalmente para as

pessoas [28,30]. Assim, o monitoramento de possíveis vazamentos é altamente necessário.

2. Com o intuito de testar a eficiência do sensor para detecção de um gás distinto de um hidrocarboneto e cujo monitoramento seria de interesse para o setor ambiental, optou-se pelo dióxido de carbono. De fato, sabe-se que sua concentração está em excesso na natureza, devido principalmente ao desmatamento e à queima de combustíveis fósseis [2]. Discute-se ser ele um dos principais causadores do efeito estufa, contribuindo sobremaneira com o aquecimento global. Ele absorve parte da radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra, evitando que ela escape para o espaço, o que resulta num aumento significativo da temperatura no planeta.

Para os primeiros sensores, a aquisição foi feita com o auxílio de uma câmera digital, utilizada para filmar, na mesma imagem, a controladora de fluxo, o medidor de pressão, o indicador de temperatura do substrato (lido através de um termopar) e a leitura de um multímetro digital conectado nos terminais do sensor. Posteriormente os dados capturados em intervalos de 1 segundo eram digitalizados para a elaboração de uma planilha e posterior confecção dos gráficos.

Foi escolhido um sensor, definido aqui como sensor teste, para apresentação dos estudos iniciais em torno da sensibilidade dos sensores. Os testes de variação da resistência elétrica foram realizados para diferentes concentrações do gás acetileno e inicialmente utilizando temperatura de trabalho (T_t) de 300 °C. Após algumas análises verificou-se o desgaste do eletrodo de ouro a esta temperatura, e decidiu-se reduzi-la.

A figura 4.1 mostra o gráfico normalizado da variação da resistência elétrica da amostra teste em função do tempo para a concentração de C_2H_2 de 1% em volume. Inicialmente, a resistência elétrica do filme flutuava em torno de 945 Ω ,

quando foi realizada a admissão do gás (ponto indicado pela seta em azul). Devido às reações entre o acetileno e o ZnO explicadas anteriormente, há uma redução no valor da resistência elétrica. O t_{res} deste sensor, indicado em vermelho na figura, foi de 30 s. Após a estabilização da resistência, foi feito o corte do gás, seguido de um aumento da resistência elétrica do filme. O t_{rec} medido foi de 60 s. A sensibilidade máxima do filme para esta concentração foi de 77,65 %.

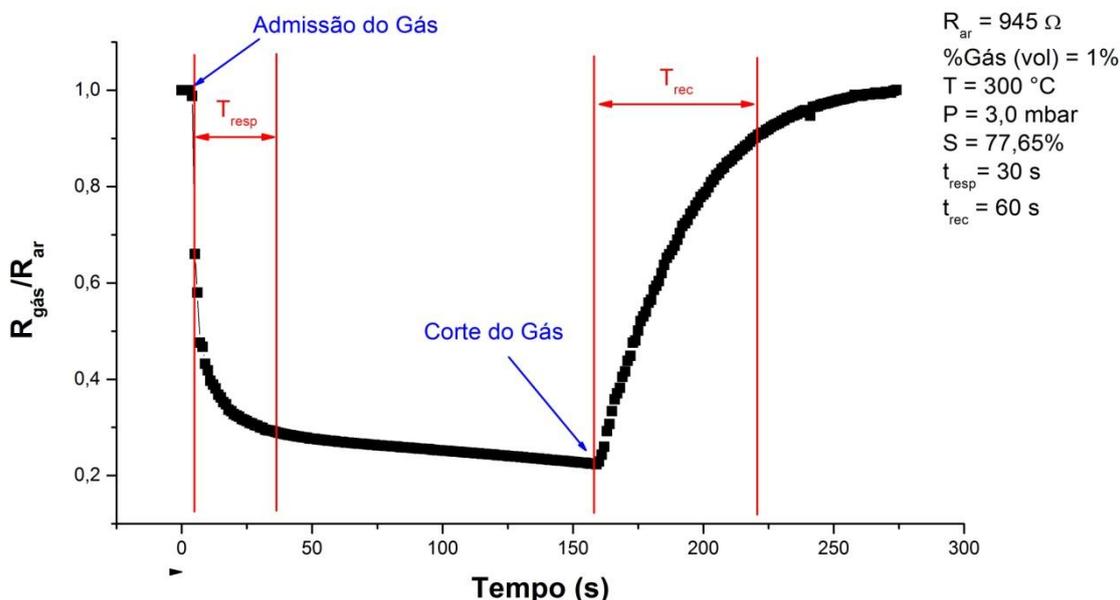


Figura 4.1: Variação da resistência elétrica em função do tempo para concentração de 1% de volume de C_2H_2 para o sensor de teste.

A figura 4.2 mostra a curva da resistência elétrica normalizada em função do tempo para concentração de 0,12 % de acetileno. Inicialmente, a resistência do filme flutuava em torno de 1650 Ω . A diferença da resistência elétrica do filme nesta análise para a anterior, ocorre porque um filme semiconductor quando aquecido, tem sua resistência elétrica reduzida em função do tempo até um

ponto de estabilidade. No caso do sensor-teste o tempo foi grande, por volta de 3h, e como isso ocorreu apenas nos estudos iniciais foi decidido como mais conveniente iniciar os testes sem esperar o tempo necessário para que o valor de R_{ar} fosse reduzido. Com a concentração de 0,12 %, a sensibilidade máxima alcançada foi de 20,47 %. Os t_{res} e t_{rec} foram de 25 s e 30 s, respectivamente. Este resultado mostrou que os filmes depositados por 3IP&D apresentam grande sensibilidade mesmo a baixas concentrações de gás.

A partir desses resultados, foi observado que a temperatura de 300 °C utilizada na operação do sensor degradava rapidamente o eletrodo de ouro. Houve então a necessidade da redução da temperatura de trabalho para 280 °C. A figura 4.3 mostra a variação da sensibilidade máxima em função da concentração do gás utilizando $T_t = 280$ °C. Este gráfico mostra que a sensibilidade do filme aumenta em função do volume de gás na câmara, como era esperado.

A alta sensibilidade e o baixo t_{rec} da amostra teste, mesmo a baixas concentrações de acetileno, mostraram o potencial dos sensores baseados em ZnO depositados por 3IP&D. A partir desses bons resultados veio a motivação para testes mais “refinados” e sistemáticos utilizando um sistema de aquisição de dados mais preciso.

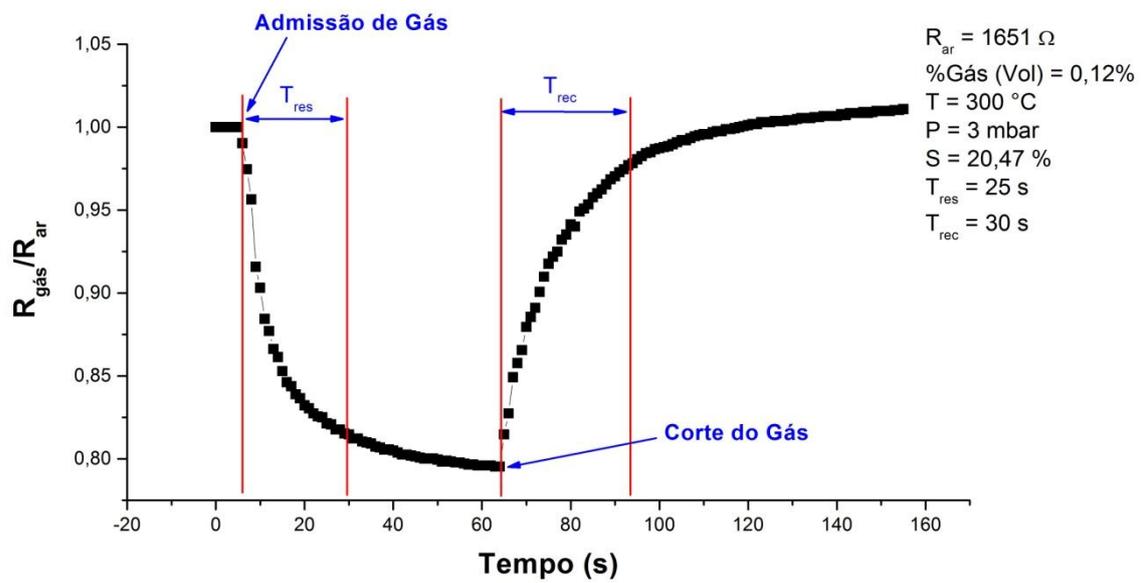


Figura 4.2: Variação da resistência elétrica em função do tempo para concentração de 0,12% de volume de C_2H_2 para o sensor teste.

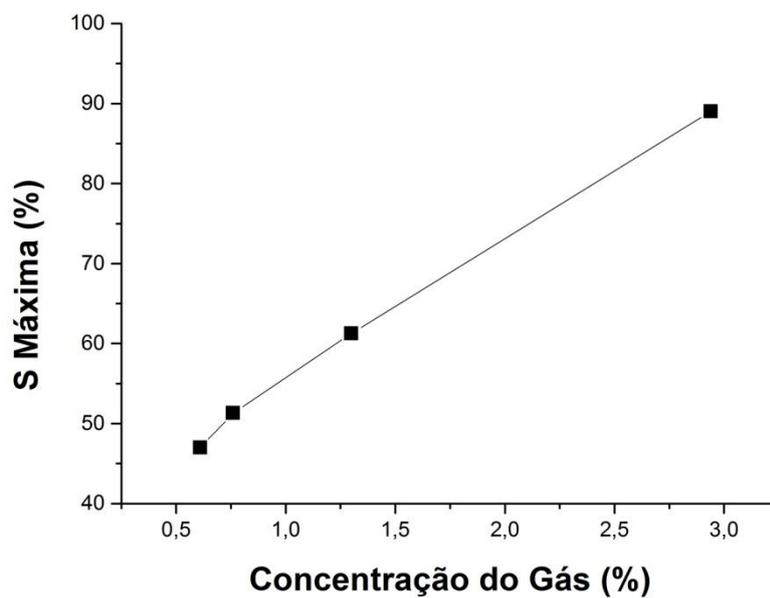


Figura 4.3: Sensibilidade máxima em função da concentração do C_2H_2 para o sensor teste.

O sensor teste foi submetido à análise de EDS, revelando somente a presença dos elementos zinco e oxigênio (figura 4.4) apresentando relação em porcentagem atômica O / Zn próxima de 1/1 (tabela 4.1) ideal para o ZnO puro. Todavia, através de conhecimento prévio, sabia-se que em profundidades maiores há maior porcentagem de zinco e o ZnO encontra-se mais na superfície do filme. Para o sensor, o que importa de fato é a composição da superfície, uma vez que a reação do gás com o filme é um fenômeno de superfície.

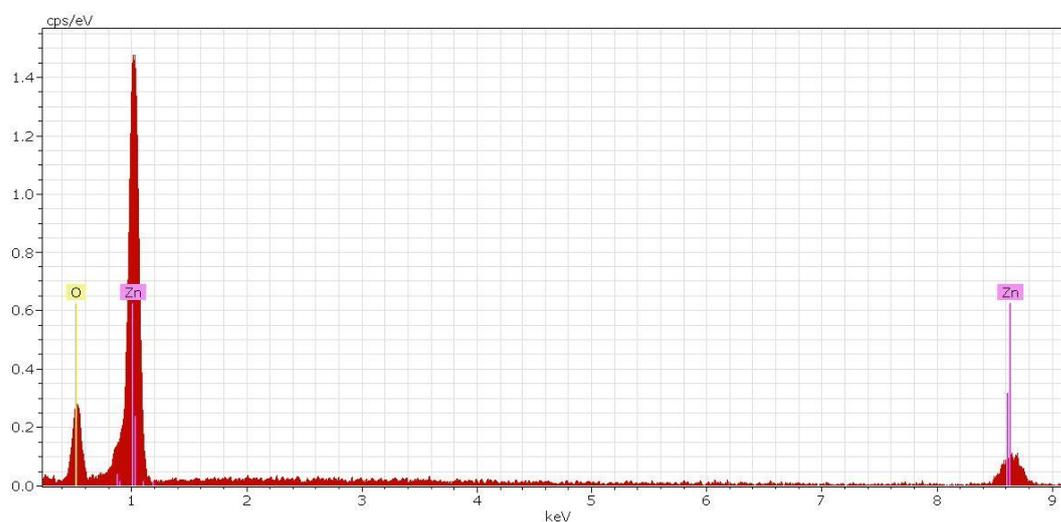


Figura 4.4: Gráfico da análise de EDS da amostra teste.

Tabela 4.1: Dados da análise semiquantitativa do EDS da amostra teste.

Elemento	Porcentagem de Massa (%)	Porcentagem Atômica (%)	Erro (%)
Zn	80	49	3,5
O	19	50	3,5

Ao analisar a morfologia da amostra, o MEV revelou uma superfície homogênea, com várias aglomerações, que se revelaram estruturas parecidas com espinhos, figura 4.5. Tal morfologia se mostrou bastante rugosa quando investigada pelo perfilômetro óptico com rugosidade aritmética de 0,71 μm , e índice superficial de 2,28.

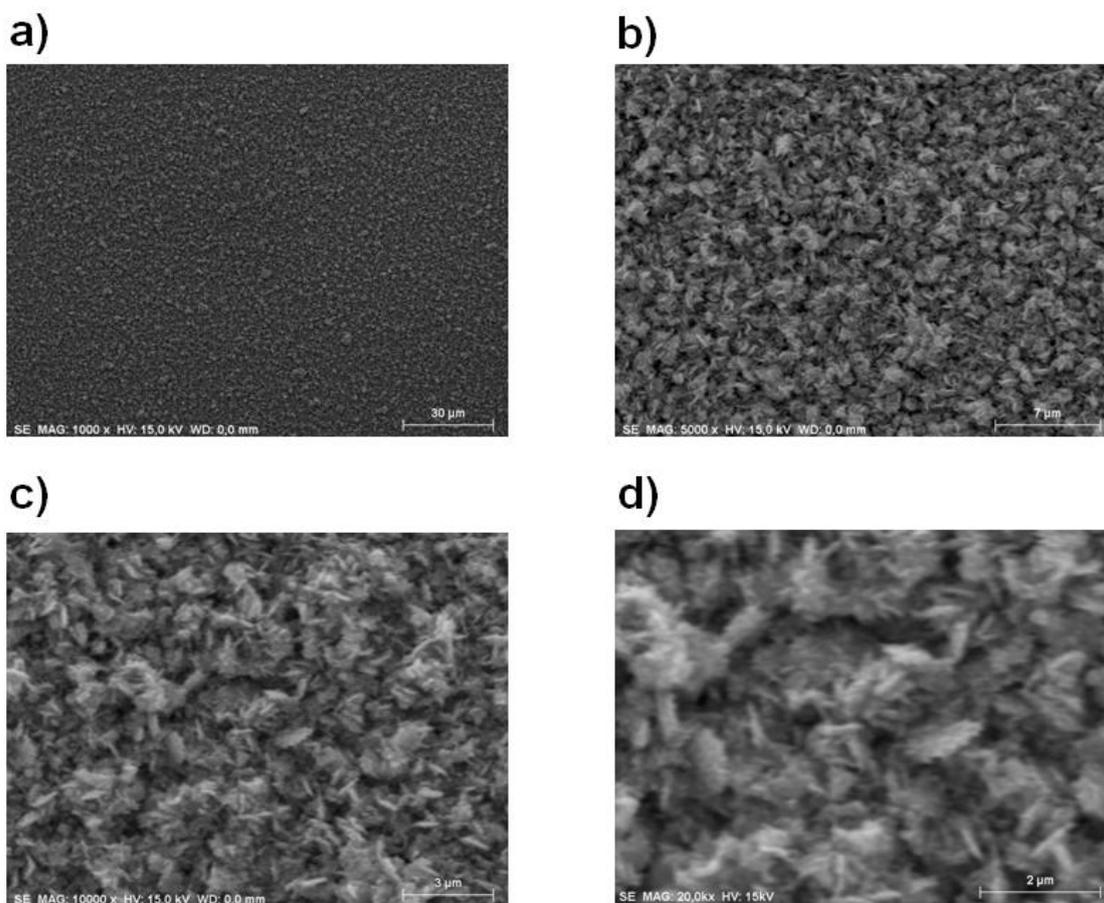


Figura 4.5: Imagens de MEV da amostra teste com aumentos de a) 1000x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x.

A partir dos resultados preliminares para os sensores obtidos pelo método de 3IP&D, foram preparados e caracterizados um total de 48 sensores (amostras), divididos em 6 lotes com 8 amostras cada. As condições experimentais, explicitadas na tabela 4.1, foram escolhidas conforme critério já explicado na seção 4.4. Algumas amostras se danificaram, ora devido a problemas nas montagens iniciais, ora pela elevação excessiva da temperatura de aquecimento do substrato.

Será apresentado inicialmente resultado pertinente ao sensor A.

4.1. Sensor A (Amostra A)

Durante a preparação deste sensor, o objetivo foi crescer um filme de espessura fina, almejando estrutura morfológica com boa uniformidade e facilidade de aquecimento durante os testes de variação de temperatura na presença do gás. Para isto foi utilizada temperatura de vaporização de 330 °C, a menor dentre os lotes obtidos. Após o depósito do filme de zinco, foi feito recozimento da amostra em atmosfera ambiente com fluxo de 5 litros por segundo de oxigênio e temperatura de 600 °C, por oito horas. O recozimento, além de auxiliar na oxidação do filme, tem como propósito alterar a morfologia da amostra, favorecendo a formação de micro e de nano estruturas. Trabalhos anteriores sobre ZnO mostram relação entre a formação de estruturas e da temperatura de recozimento acima de 300 °C ^[48,55,56,57].

Inicialmente, a amostra foi submetida a uma análise de EDS para identificação dos elementos presentes no filme depositado. A medida foi realizada com energia de 10 keV. Os dados obtidos, mostrados na figura 4.6, indicam boa oxidação do filme, sendo que a relação O/Zn medida foi de 1/0,8 em nível de porcentagem atômica, tabela 4.2, para uma estequiometria ideal de O/Zn = 1/1. Percebe-se ainda a presença marcante do elemento Si devido ao substrato. Este resultado é explicado pela baixa temperatura de vaporização do zinco, resultando em fina espessura do filme.

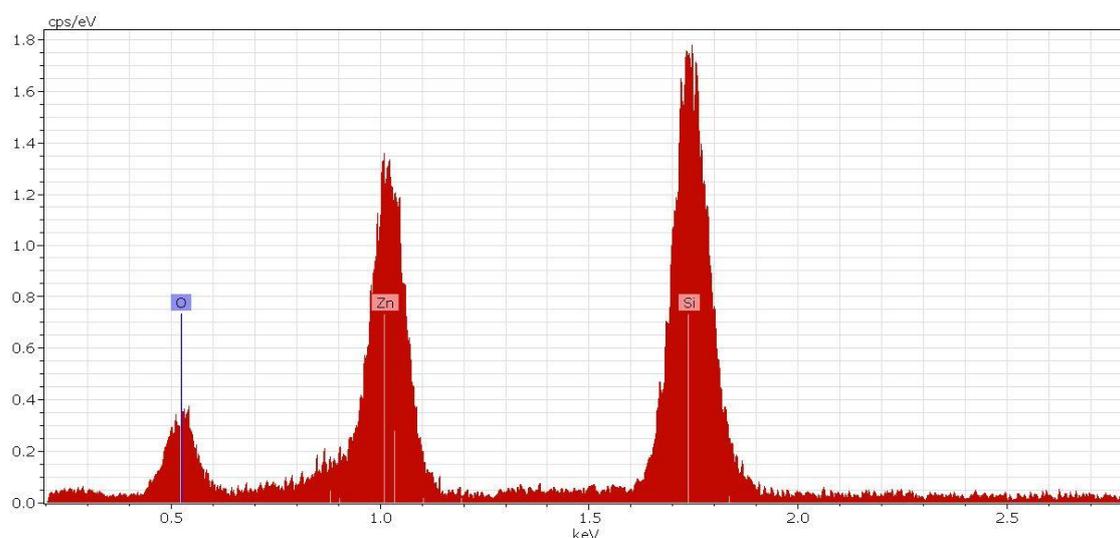


Figura 4.6: Gráfico de EDS da amostra A.

Tabela 4.2: Dados da análise semiquantitativa do EDS da amostra A

Elemento	Porcentagem de Massa (%)	Porcentagem Atômica (%)	Erro (%)
Zn	76	44	3
O	23	55	2

A presença significativa de oxigênio no filme detectada pelo EDS é confirmada no difratograma de raios X, mostrado na figura 4.7. Observa-se o caráter policristalino do filme, com direção cristalográfica preferencial do ZnO (100). Dados os picos obtidos na análise de raios X, a estrutura cristalográfica dos filmes observada neste trabalho foi determinada como sendo o do tipo *wurtzite* [11].

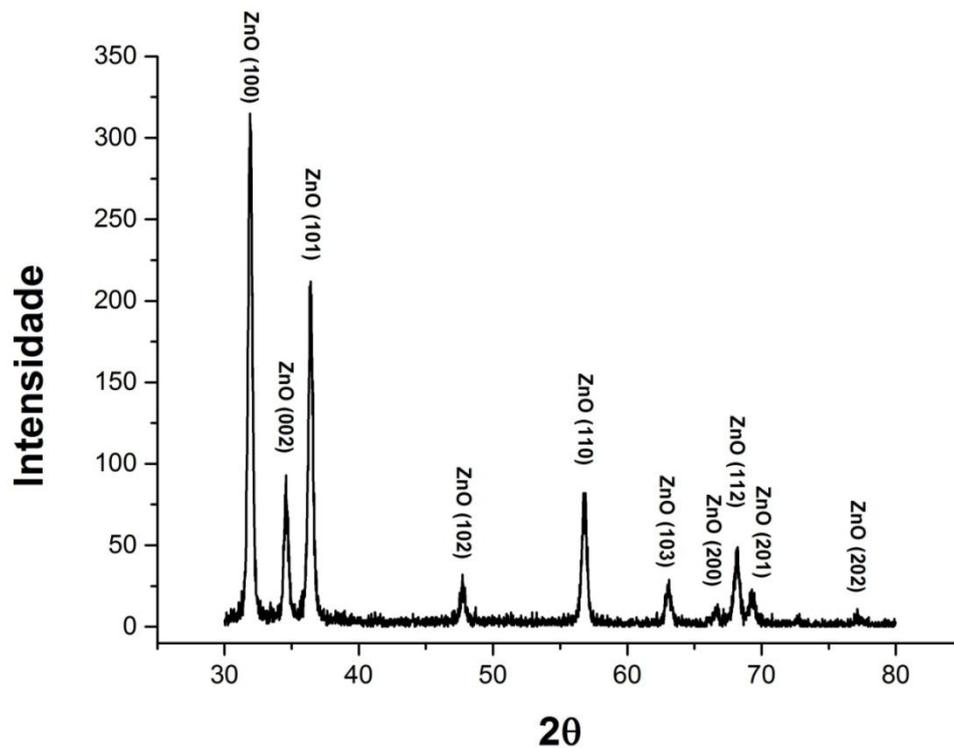


Figura 4.7: Difratoograma de raios X da amostra A.

Para o estudo da morfologia, a amostra foi submetida à análise pelo MEV, como mostrado na figura 4.8 . A imagem 4.8a mostra um filme homogêneo, com algumas partículas sobressalentes, que, ao serem analisadas com maior magnificação (10.000 e 20.000 vezes, respectivamente), figuras 4.8b e 4.8c, revelam ser de diferentes tamanhos e distribuídas de maneira não uniforme. Entre os grãos, percebe-se uma superfície rugosa.

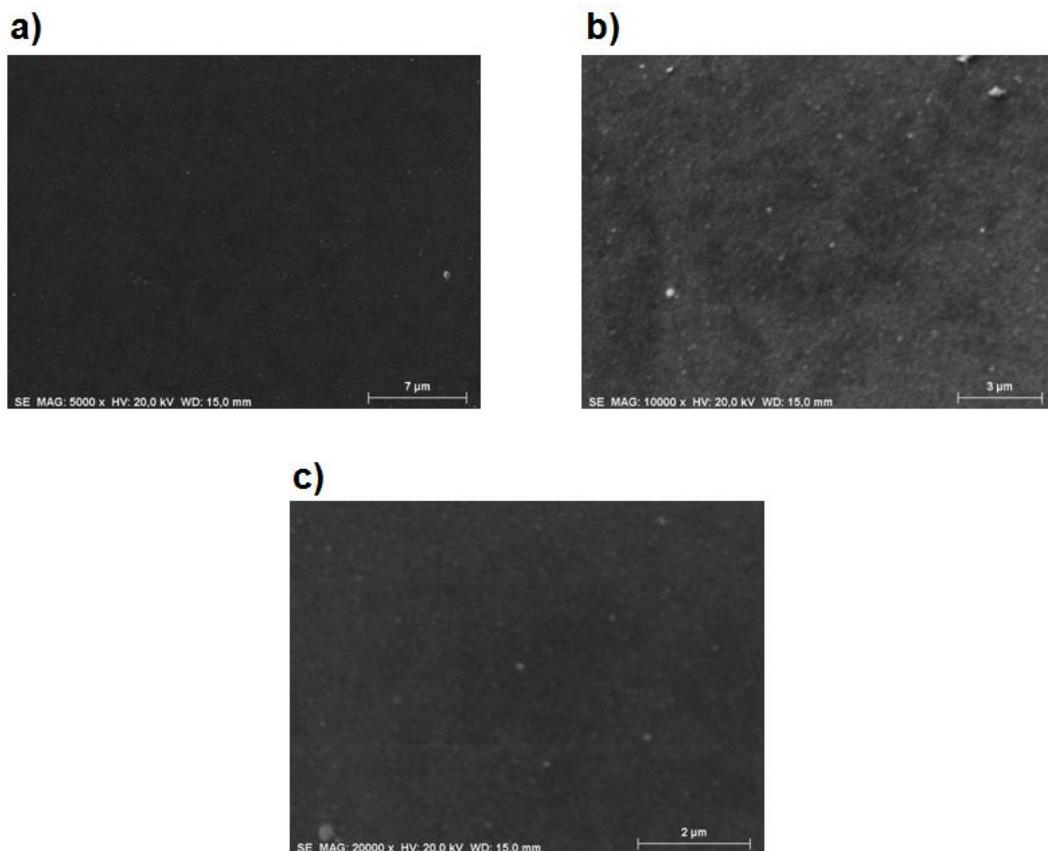


Figura 4.8: Imagens de MEV da amostra A com aumentos: a) 5000x; b) 10000x e c) 20000x.

Para maiores informações a respeito da rugosidade foi utilizado o perfilômetro óptico. Aqui, os resultados apontam rugosidade aritmética de $0,018 \mu\text{m}$, o que é tipicamente um valor muito baixo. Uma ferramenta do programa de aquisição de dados do equipamento fornece a relação entre a área superficial, caso a amostra fosse completamente plana, e a área superficial real, esta devido à estrutura morfológica. A essa relação é dado o nome de índice superficial. Para a amostra A esta medida foi de 1,0026, ou seja, devido às micro e nano estruturas em sua superfície, a amostra tem em torno de 0,2% de aumento da sua área superficial. Este dado é muito importante, visto que a sensibilidade do sensor está ligada diretamente à área superficial, como já foi discutido

anteriormente. Ao realizar imagens de perfil da amostra, figura 4.9, a espessura medida do filme foi de 110 nm.

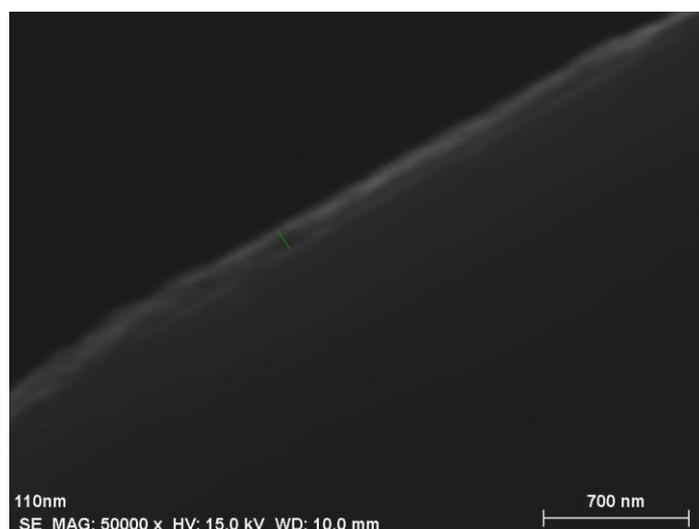


Figura 4.9: Imagem de MEV de perfil da amostra A.

Para a análise de variação de resistência elétrica, foram utilizados os gases acetileno (C_2H_2) e dióxido de carbono (CO_2) com fluxo de 20 sccm. Para cada amostra foram realizadas análises com quatro temperaturas de trabalho, 140 °C, 190 °C, 225 °C e 280°C . A figura 4.10 mostra a variação da sensibilidade em função do tempo para o gás acetileno sob as diferentes temperaturas de trabalho. Na figura está indicado para o caso de $T_t = 225$ °C o instante do acionamento para a entrada do gás e o instante do desligamento do fluxímetro, interrompendo o fluxo. Nota-se na figura que houve uma sequência de acionamentos e desligamentos, podendo-se observar boa reprodutibilidade dos sinais adquiridos.

Como é possível notar, o sensor A apresentou resultados, ainda que discretos, também para a temperatura de 140 °C, a mais baixa testada, tendo

apresentado aumento da sensibilidade até a temperatura de saturação de 225 °C. Com a temperatura de trabalho de 280 °C, a sensibilidade diminuiu. Por se tratar de um semicondutor, a sensibilidade deveria aumentar, já que há um aumento da mobilidade dos portadores de carga numa temperatura maior. A queda da sensibilidade, pode ser explicada por dois fatores. Primeiro, pela diminuição, em altas temperaturas, de espécies de oxigênio adsorvido, diminuindo assim a sua taxa de reação com o C_2H_2 ^[58,59]. Segundo, pela queda da taxa de adsorção e decomposição de gases redutores, diminuindo assim a quantidade de espécies de oxigênio reagindo com o gás ^[60]. Além da redução da sensibilidade, outro fator que nos levou a limitar a temperatura de trabalho a 280 °C, foi a rápida deterioração do filme e do eletrodo de ouro com aquecimento excessivo. Acima de 300 °C ocorria delaminação dos contatos de ouro, ocasionando seu desprendimento do filme.

A variação da sensibilidade máxima para temperatura de trabalho pode ser vista na figura 4.11. Os t_{res} e t_{rec} mínimos da amostra para o acetileno foram de 24 s e 47s, respectivamente, e medidos à temperatura de 225 °C. Da mesma forma que no caso da sensibilidade máxima, os t_{res} e t_{rec} também diminuem até à temperatura de 225 °C. A partir desta temperatura, o t_{res} aumenta muito. Isto também pode ser explicado pela diminuição das espécies de oxigênio. A figura 4.12 mostra o gráfico com estas variações. Os testes com o gás CO_2 para a amostra A, apresentaram resultados na linha do ruído da análise.

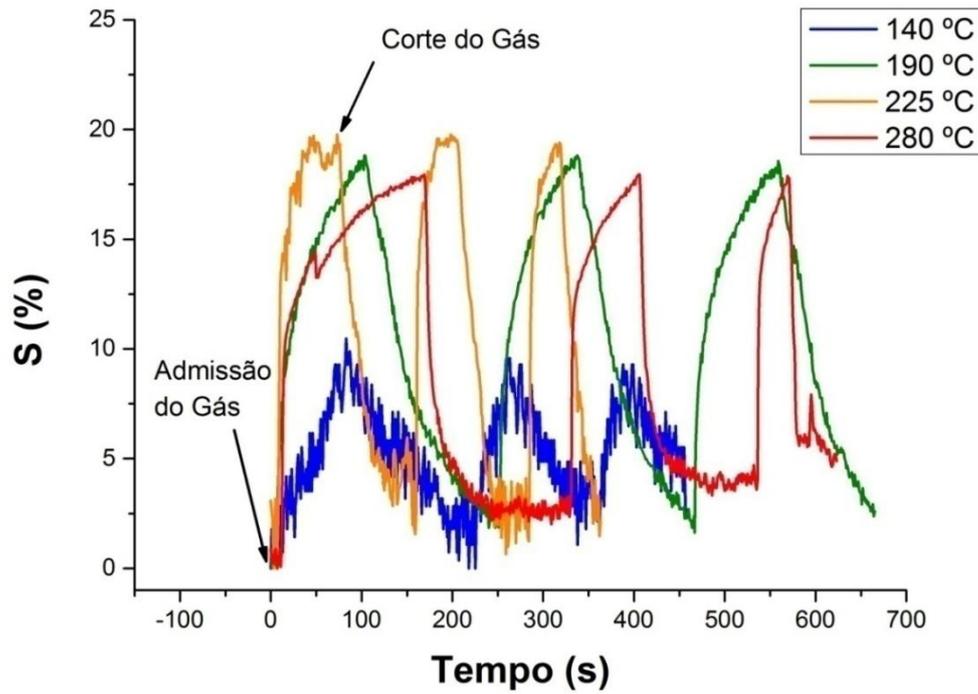


Figura 4.10: Variação da sensibilidade em função do tempo do sensor A para o acetileno, sob diferentes temperaturas de trabalho

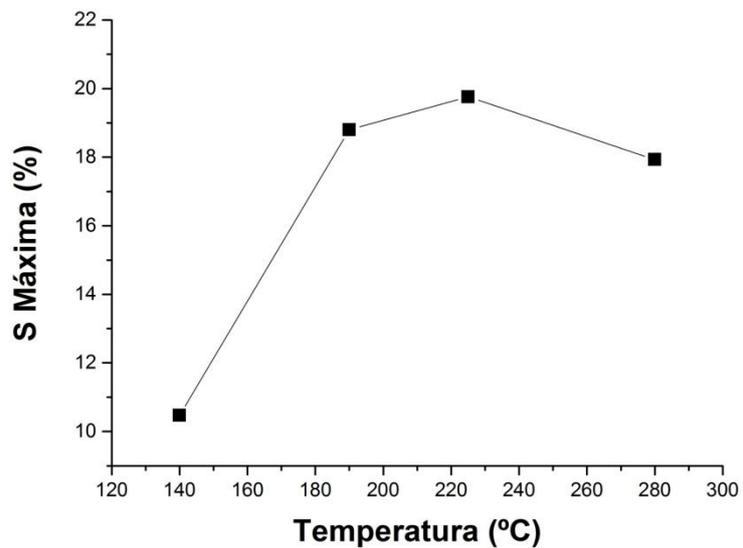


Figura 4.11: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura de trabalho do sensor A para o C_2H_2 .

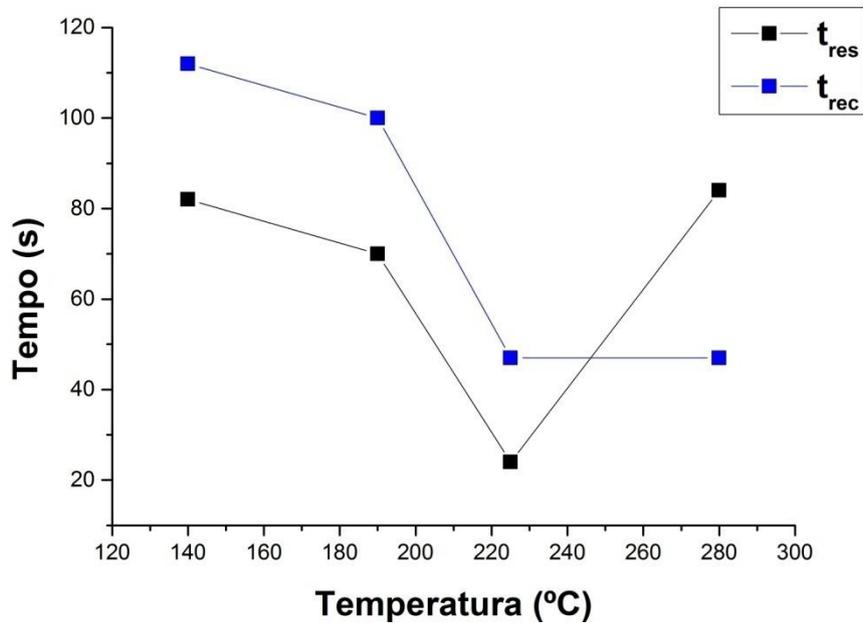


Figura 4.12: Variação do t_{res} e t_{rec} em função da temperatura de trabalho do sensor A.

4.2. Sensor B (Amostra B)

Para a amostra B, o objetivo foi crescer um filme de espessura um pouco maior que o da amostra A, almejando também obter estrutura morfológica mais rugosa para avaliar o efeito da rugosidade na sensibilidade do sensor. Para isto a temperatura de vaporização durante o processo de deposição do Zn foi aumentada de 330 °C para 345 °C. Após o depósito do filme de zinco, foi feito recozimento da amostra em atmosfera ambiente com fluxo de 5 litros por segundo de oxigênio e temperatura de 500 °C, por oito horas.

Apesar de maior temperatura de vaporização durante o crescimento do filme, a sua espessura não variou significativamente, haja vista a análise EDS mostrada na figura 4.13, que ainda revela a presença do substrato Si. A estequiometria do filme, calculada pelo modo quantitativo, tabela 4.3, indica razão O/Zn de 1/0,51 em porcentagem atômica. Este excesso de oxigênio pode estar ligado ao fato destas moléculas estarem de forma livre nos interstícios do filme [42,57,61,62,63,64]. Como pode ser visto na figura 4.14, o filme se mostra completamente oxidado e policristalino.

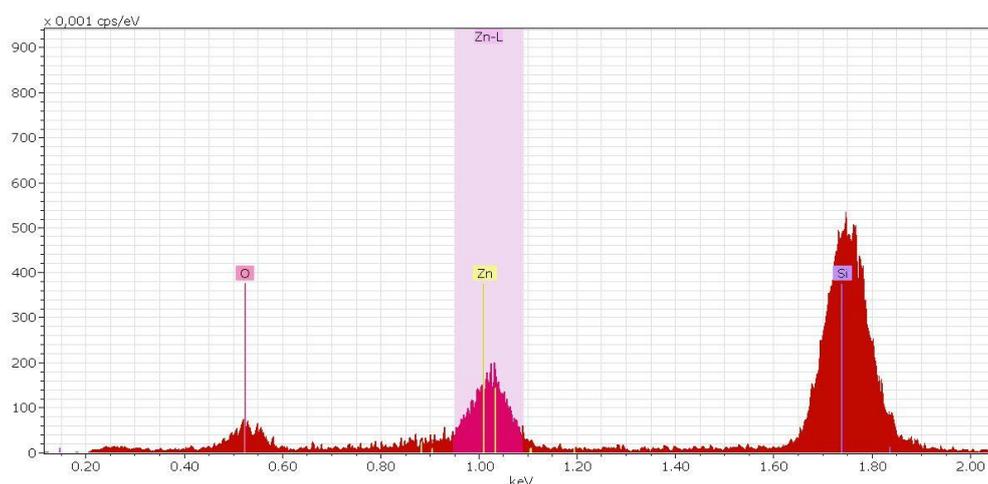


Figura 4.13: Gráfico EDS da amostra B.

Tabela 4.3: Dados da análise semiquantitativa do EDS da amostra B.

Elemento	Porcentagem de Massa (%)	Porcentagem Atômica (%)	Erro (%)
Si	61	65	3
Zn	25	11	2
O	12	22	3

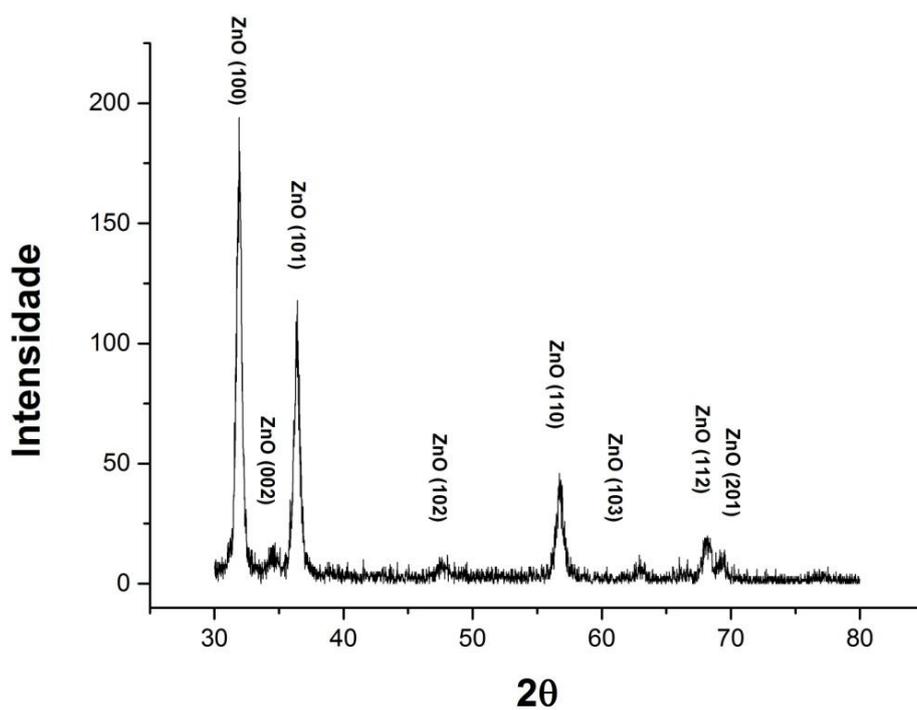


Figura 4.14: Difratoograma de raios X da amostra B.

As imagens MEV da Figura 4.15, revelam a presença de um aglomerado de partículas, com distribuição regular na superfície e, aparentemente, mais rugosa que a amostra A. Não foi observada a presença de micro e de nano estruturas sobre o filme.

Imagens MEV realizadas do perfil da amostra, figura 4.16, revelam espessura de 140 nm. A rugosidade medida pelo perfilômetro óptico foi de 0,02 μm ; superior, de fato, em relação a amostra A. O índice superficial foi de 1,0036.

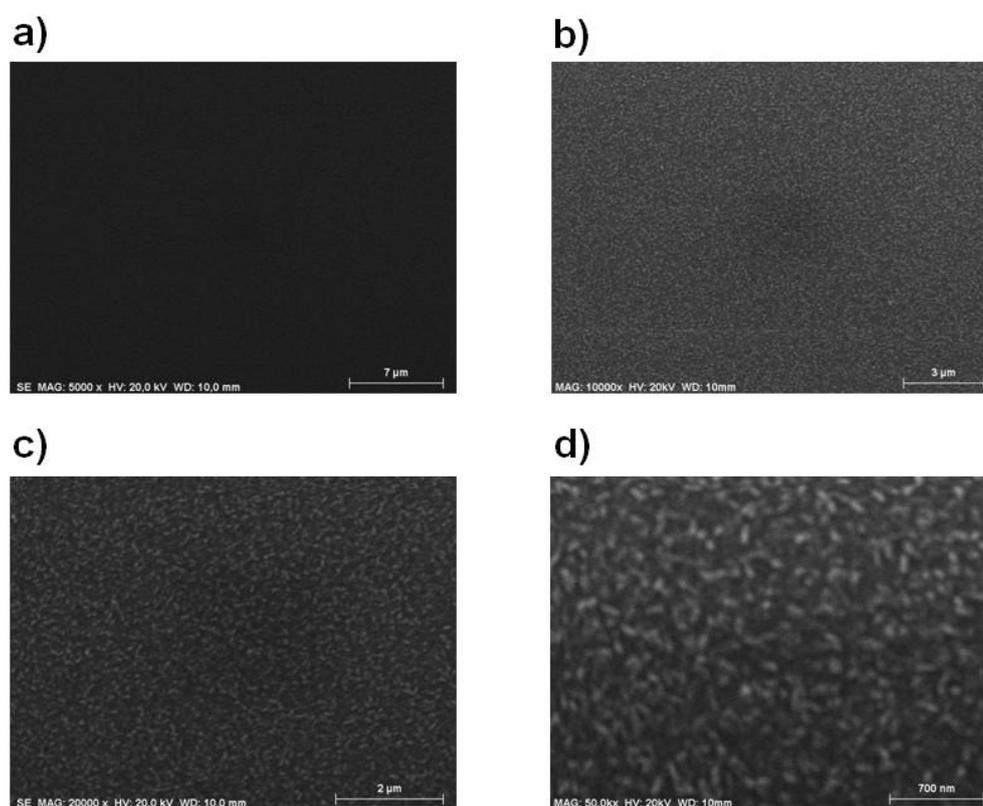


Figura 4.15: Imagens de MEV da amostra B com aumentos de a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x e d) 50000x.

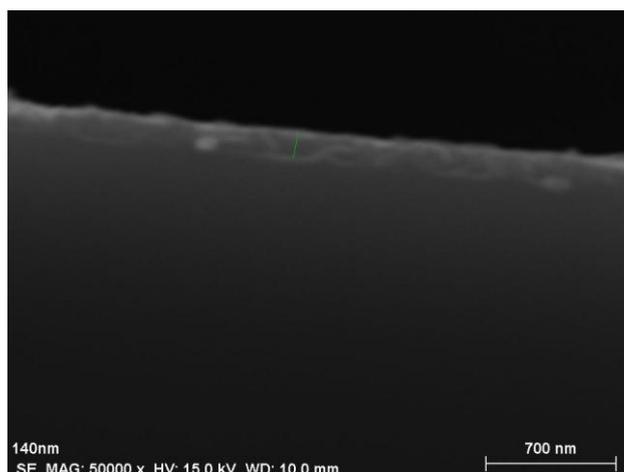


Figura 4.16: Imagem de MEV do perfil da amostra B.

Os resultados para a sensibilidade na presença do acetileno em função do tempo são mostrados na figura 4.17. À temperatura de 140 °C, não se observou variação da resistência elétrica distinguível do ruído do sinal. Apesar do aumento da rugosidade e do índice superficial, a amostra apresentou baixas sensibilidades máximas. Isto pode ser explicado em decorrência da baixa cristalinidade da amostra. A temperatura de trabalho em que a amostra teve maior sensibilidade foi a de 225 °C, como pode ser visto na figura 4.18. Os t_{resp} e t_{rec} diminuem com a temperatura, como é possível ver na figura 4.19, tendo mínimos de 46 s e 58 s, respectivamente.

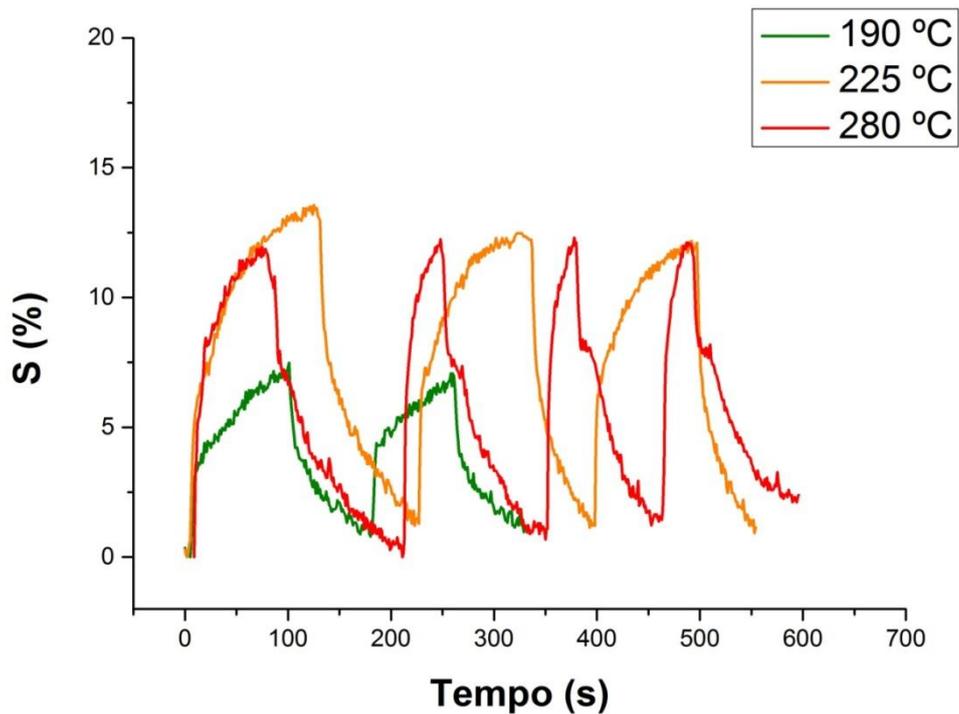


Figura 4.17: Variação da sensibilidade em função do tempo do sensor B para o acetileno, sob diferentes temperaturas de trabalho.

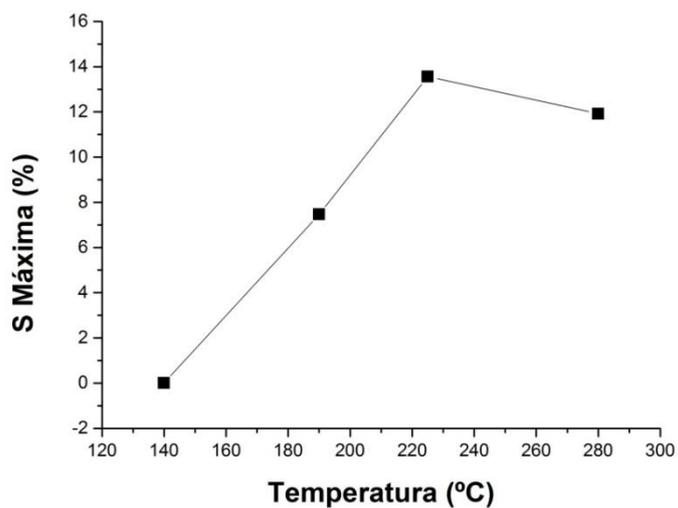


Figura 4.18: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura de trabalho do sensor B para o C_2H_2 .

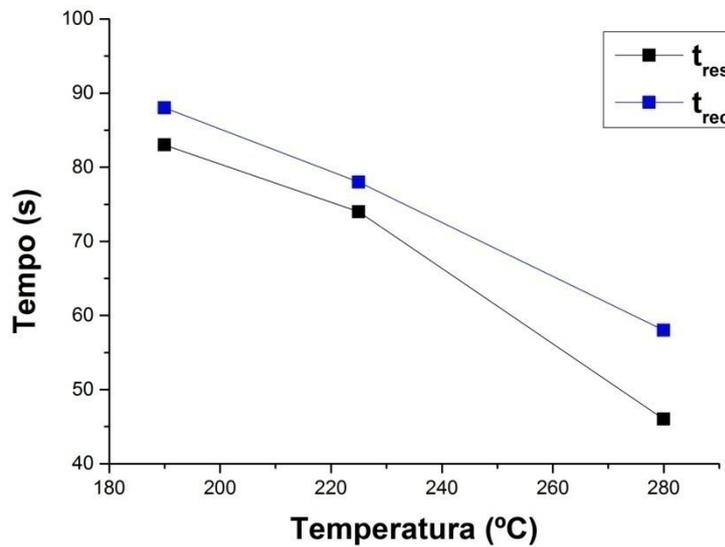


Figura 4.19: Variação dos t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para o gás acetileno do sensor B.

4.3. Sensor C (Amostra C)

O lote de amostras denominado “C” foi crescido buscando filmes mais espessos e com estrutura morfológica com alta rugosidade. Para isto, o tratamento deste grupo de amostras foi realizado com temperatura de vaporização do zinco de 375 °C . Após o depósito dos filmes, cada amostra deste lote, foi submetida a recozimento utilizando diferentes temperaturas e, com exceção da amostra C4, fluxo de oxigênio constante de 15 litros por minuto. As condições de recozimento estão detalhadas na tabela C4.

Tabela 4.4: Condições do recozimento do lote C.

Sensor / Amostra	Temperatura de Recozimento (°C)	Tempo de Recozimento (h)
C1	500	8
C2	550	8
C3	600	8
C4	500	10

Análises de EDS revelaram relações estequiométricas com excesso de oxigênio em nível atômico para todas as amostras do lote C, como é mostrado na tabela 4.5. Tais resultados mostram que o processo de recozimento foi eficiente para a oxidação dos filmes.

Tabela 4.5: Relação estequiométrica em porcentagem atômica das amostras do lote C.

Sensor / Amostra	Relação O/Zn
C1	1/0,9
C2	1/0,34
C3	1/0,85
C4	1/1

Análises de difratometria de raios X revelaram apenas picos de ZnO, indicando total oxidação e cristalinidade na superfície dos filmes. Os gráficos obtidos, figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, respectivamente para as amostras C1, C2, C3 e C4, indicam a formação de ZnO com estrutura cristalina do tipo wurtzite. A amostra C4 apresenta a exata proporção de intensidades de picos característicos desta estrutura cristalina [32,33,34].

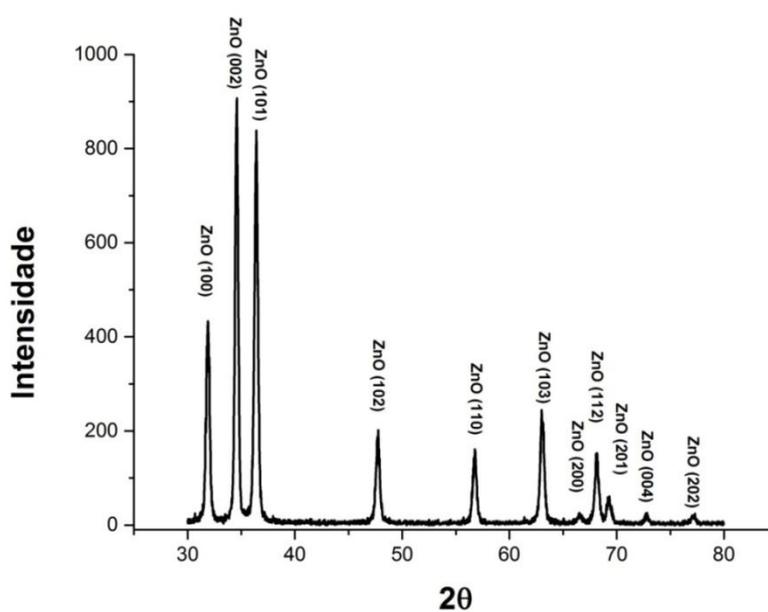


Figura 4.20: Difratoograma de Raio X da amostra C1.

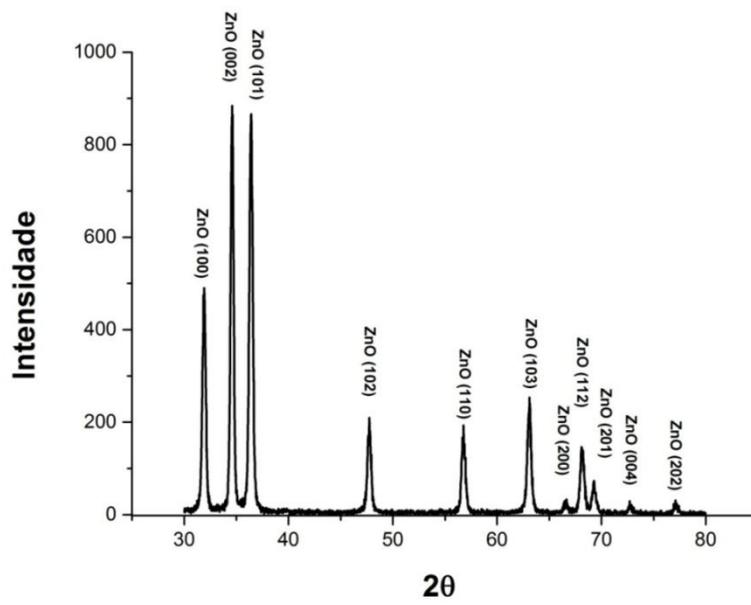


Figura 4.21: Difratoograma de Raio X da amostra C2.

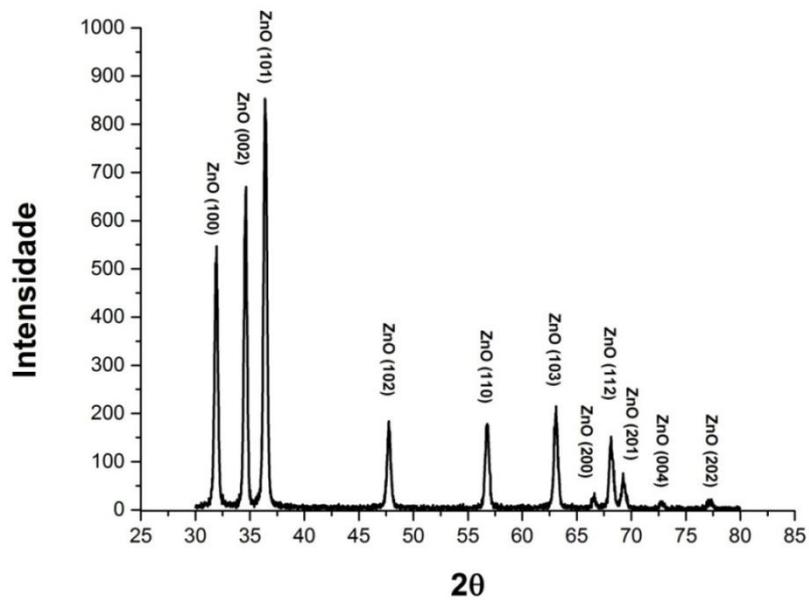


Figura 4.22: Difratoograma de Raio X da amostra C3.

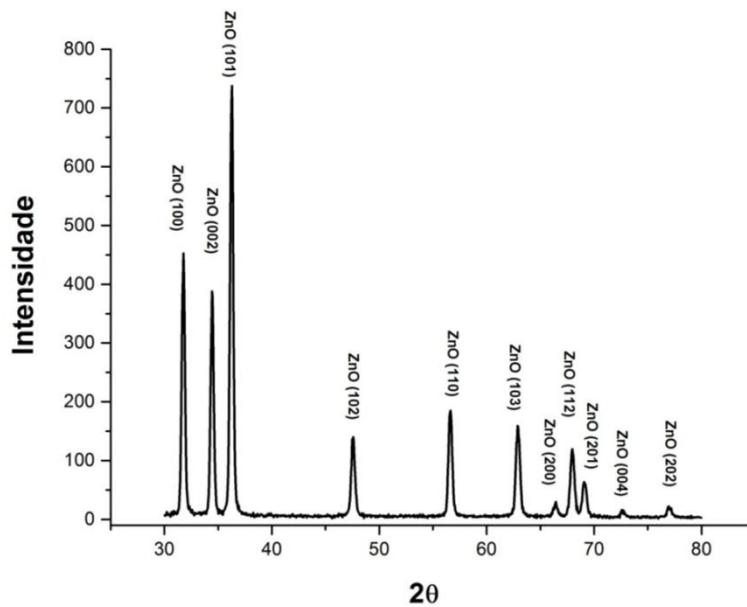


Figura 4.23: Difratoograma de Raio X da amostra C4.

As imagens obtidas pelo MEV, mostram superfícies homogêneas e com a formação de micro e nanoestruturas em toda a extensão dos filmes. Imagens da superfície das amostras C1 e C2, figuras 4.24 e 4.25, revelaram estruturas semelhante a espinhos. Tais estruturas são compostas por cristais de ZnO e são formadas a partir de filmes de ZnO com espessura a partir de 1 μm durante o processo de recozimento ^[48,49]. Imagens de MEV do perfil da amostra C2, figura 4.26, mostram que todo o lote C possui filme depositado com espessura em torno de 1,2 μm .

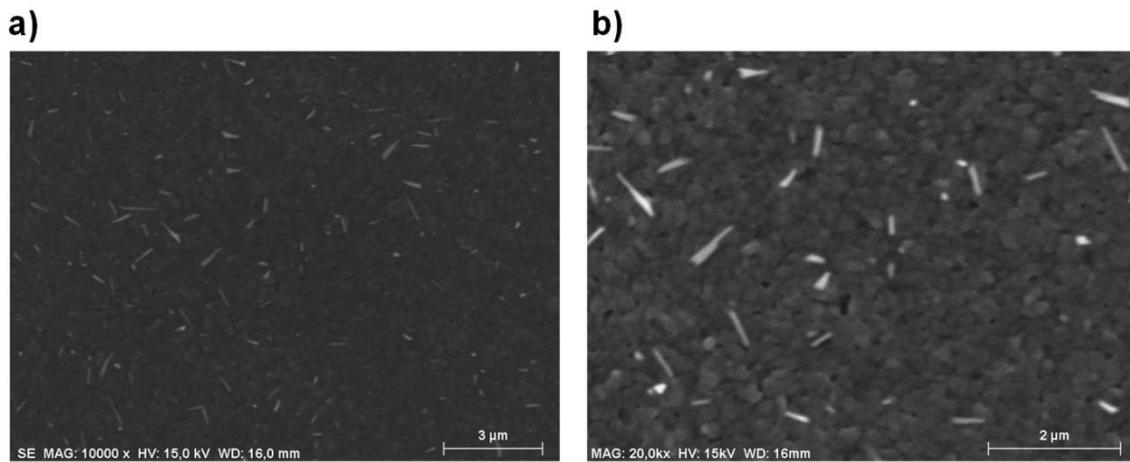


Figura 4.24: Imagens MEV da amostra C1 com ampliações de a) 10000x, b) 20000x.

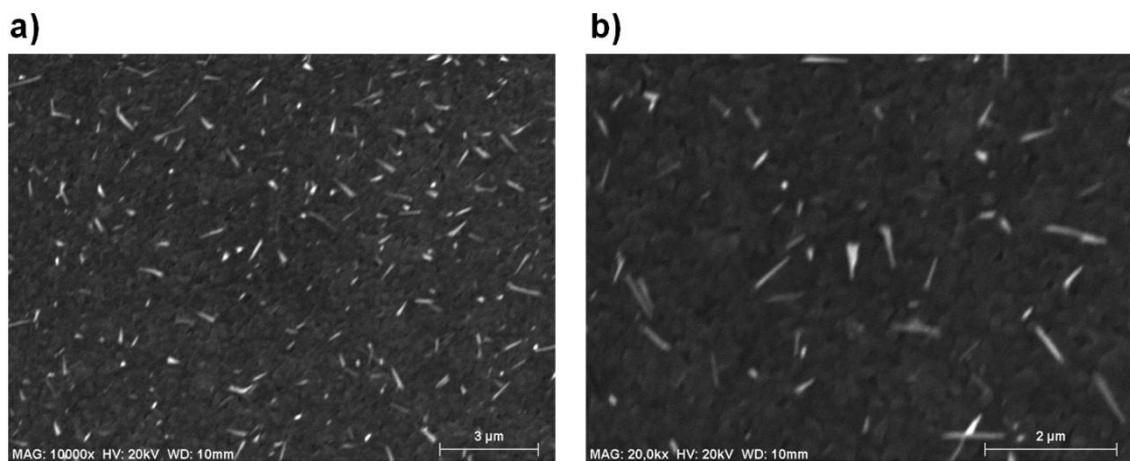


Figura 4.25: Imagens MEV da amostra C2 com ampliações de a) 10000x, b) 20000x.

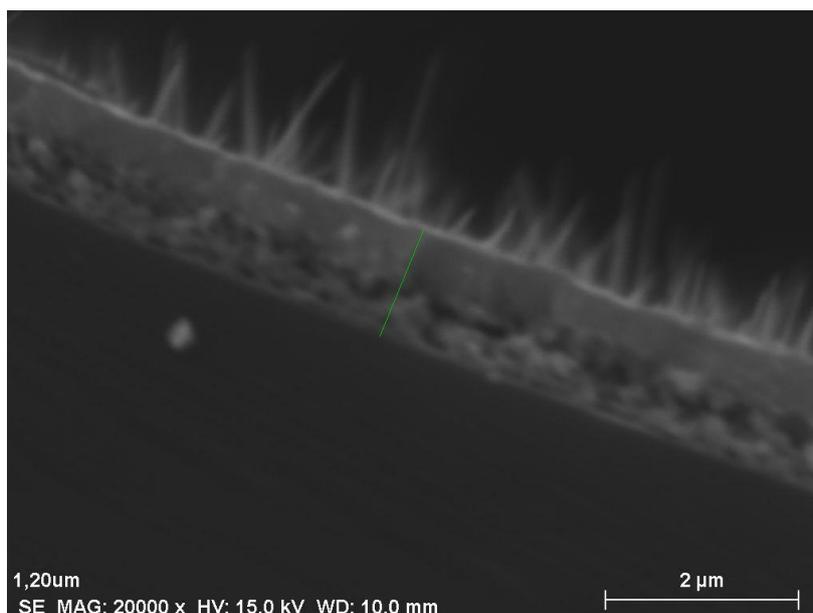


Figura 4.26: Imagem MEV do perfil da amostra C2.

As análises MEV das amostras C3 e C4, mostradas respectivamente nas figuras 4.27 e 4.28, revelam um caráter rugoso da morfologia. Estruturas sem forma definida são observadas distribuídas de forma não homogênea sobre o filme.

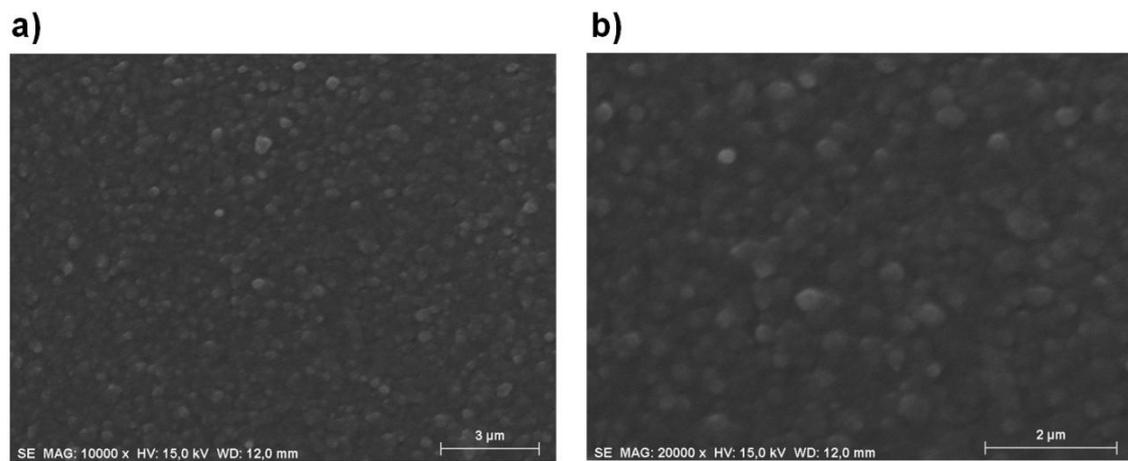


Figura 4.27: Imagem MEV da amostra C3 com aumentos de a) 10000x e b) 20000x.

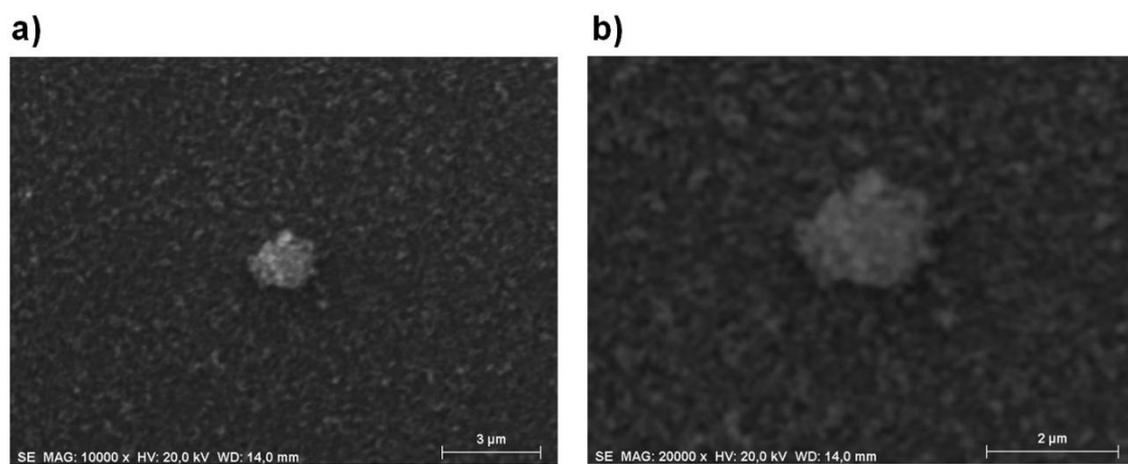


Figura 4.28: Imagens MEV da amostra C4 com aumentos de a) 10000x e b) 20000x.

Dados obtidos pelo perfilômetro óptico, exibidos na tabela 4.6, mostram a rugosidade e o índice superficial para as amostras do lote C. Analisando os dados, percebe-se o aumento da rugosidade, e conseqüentemente do índice superficial, com o aumento da temperatura de recozimento dos filmes. A amostra C1 foi recozida utilizando temperatura de 500 °C, enquanto que para a amostra C3 foi utilizado temperatura de 600 °C. Como já mencionado anteriormente, altos valores de rugosidade são interessantes para os sensores de gases, pois aumentam a área do filme exposta ao gás.

Tabela 4.6: Rugosidade aritmética e índice superficial obtidos pela perfilometria óptica para as amostras do lote C.

Sensor / Amostra	Rugosidade Aritmética (nm)	Índice Superficial
C1	140	1,046
C2	180	1,058
C3	197	1,103
C4	166	1,092

Ao fim das análises morfológicas e estruturais, as amostras do lote C foram submetidas à caracterização quanto a sensibilidade para os gases C₂H₂ e CO₂.

Os testes do sensor C1 para a variação da resistência elétrica em presença do acetileno apresentaram bons resultados, figura 4.29. A amostra C1 revelou sensibilidade mesmo à baixa temperatura de trabalho (140 °C), tendo sensibilidade máxima de 58,9 % à temperatura de 190 °C. Para melhor visualização do gráfico, a figura 4.30 mostra em detalhe a variação da sensibilidade para esta amostra até o tempo de 500 s. A figura 4.31 mostra que os T_{res} e T_{rec} caem com a temperatura até chegar ao mínimo de 65 s e 77s sob temperatura de 225 °C, e após esta, tendem a voltar a subir.

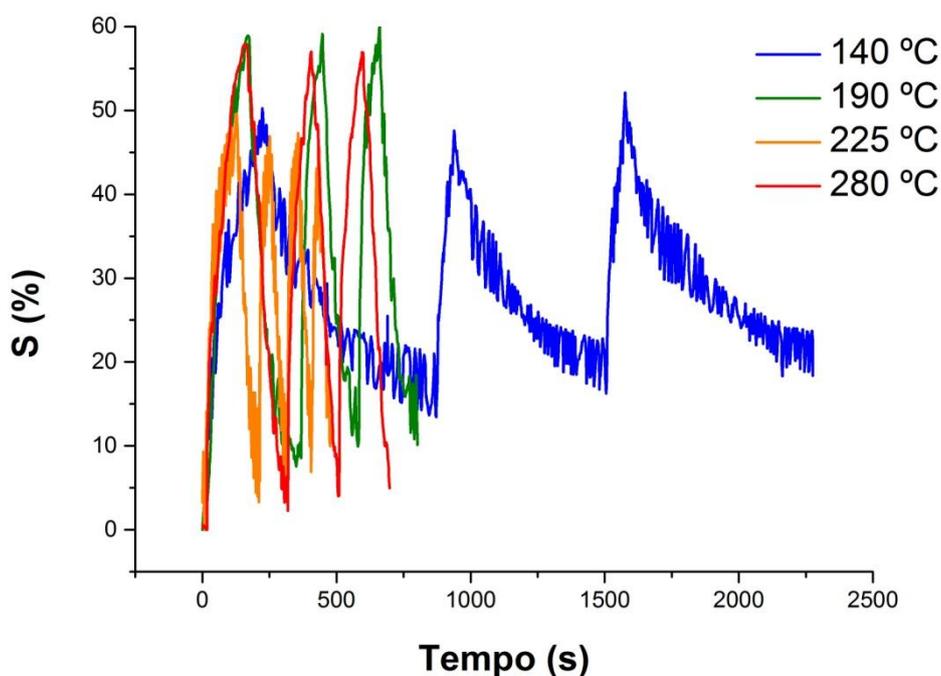


Figura 4.29: Variação da sensibilidade em função do tempo do sensor C1 para o gás acetileno para quatro temperaturas.

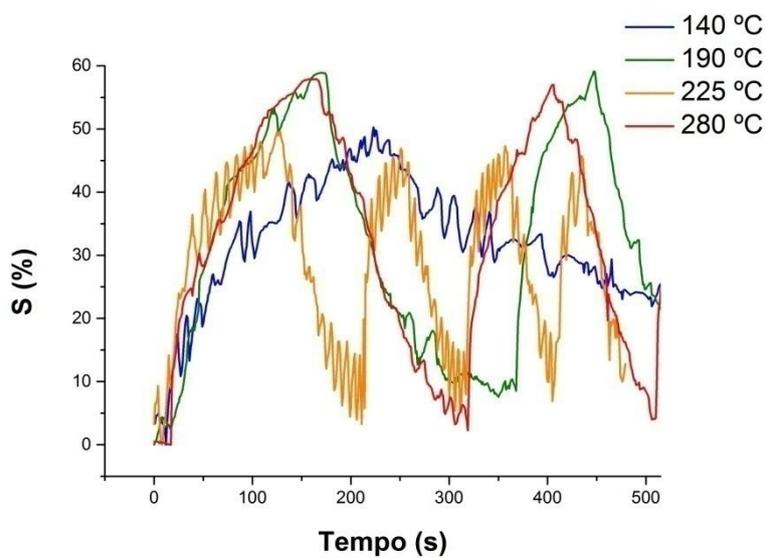


Figura 4.30: Detalhamento das curvas de sensibilidade versus o tempo à 500s do sensor C1 para o acetileno.

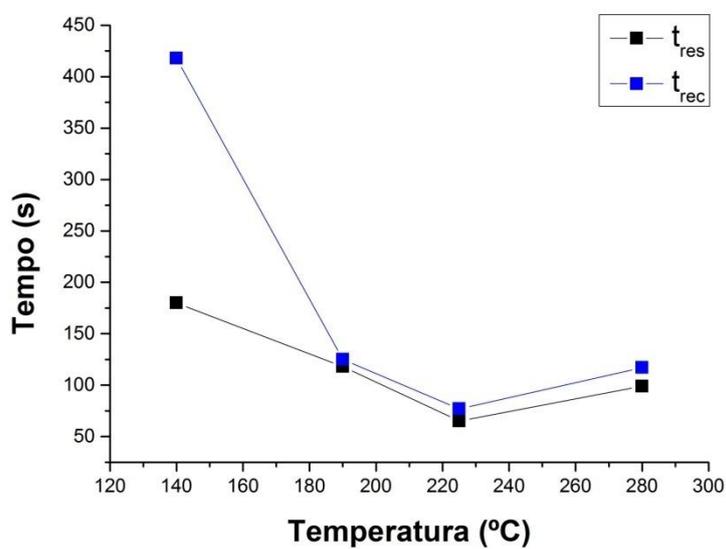


Figura 4.31: Variação dos t_{res} e t_{rec} da amostra C1 em função do tempo para as temperaturas de trabalho estudadas.

A amostra C2, se mostrou sensível ao C_2H_2 para toda a faixa de temperaturas de trabalho testada, conforme mostrado na figura 4.32 . Na temperatura de 140 °C a amostra apresentou sensibilidade máxima em torno de 43 % e sensibilidade máxima de 80% à temperatura de 280 °C.

A amostra C2 também apresentou variação da resistência elétrica para o gás CO_2 , figura 4.33, mas somente para as temperaturas de 190 °C e 225 °C. Para as outras temperaturas testadas, a variação da resistência ficou na ordem de grandeza do ruído do sinal.

A figura 4.34 mostra, para comparação, a variação da sensibilidade para o sensor C2 para o caso do C_2H_2 e para o CO_2 . O C_2H_2 , é um hidrocarboneto da classe dos alcinos, sendo o mais simples deste grupo e se decompõe com muita facilidade ^[65,66]. Senso assim, reage mais facilmente com a superfície do semiconductor que o CO_2 nas temperaturas de trabalho utilizadas. Como era de se esperar, também para este lote a sensibilidade foi maior para o C_2H_2 , atingindo pico de cerca de 80 %, contra cerca de 40 % para o CO_2 .

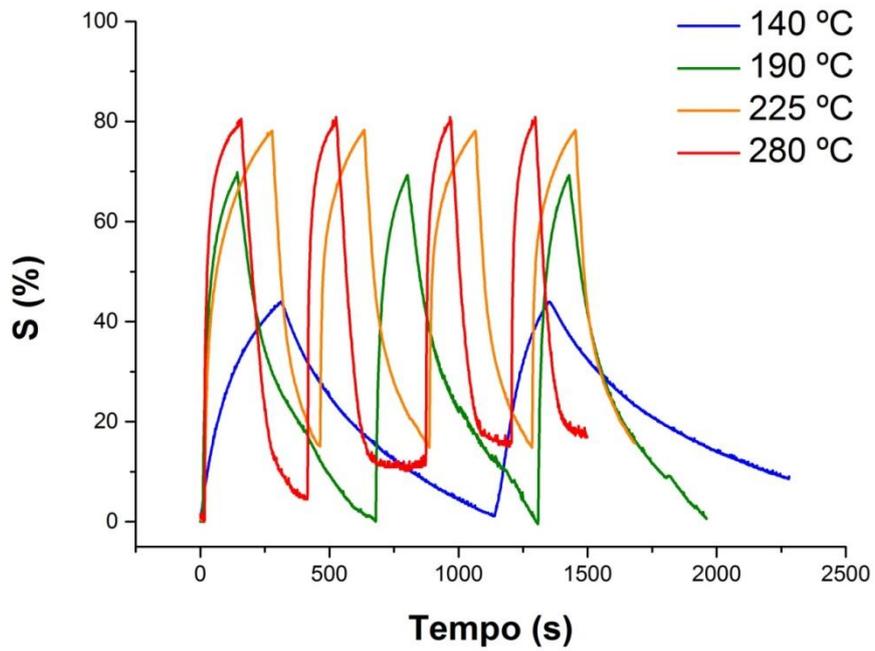


Figura 4.32: Variação da sensibilidade em função do tempo do Sensor C2 para o gás C_2H_2 .

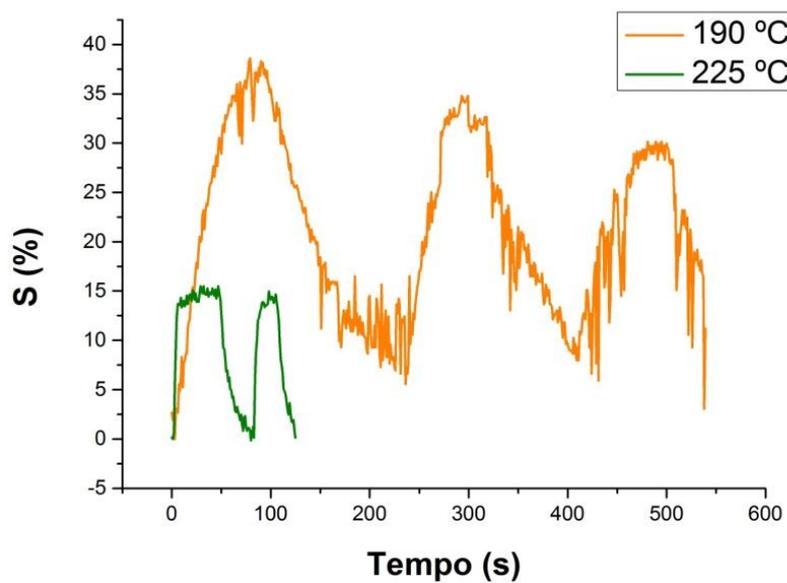


Figura 4.33: Variação da sensibilidade em função do tempo do sensor C2 para o gás CO_2 .

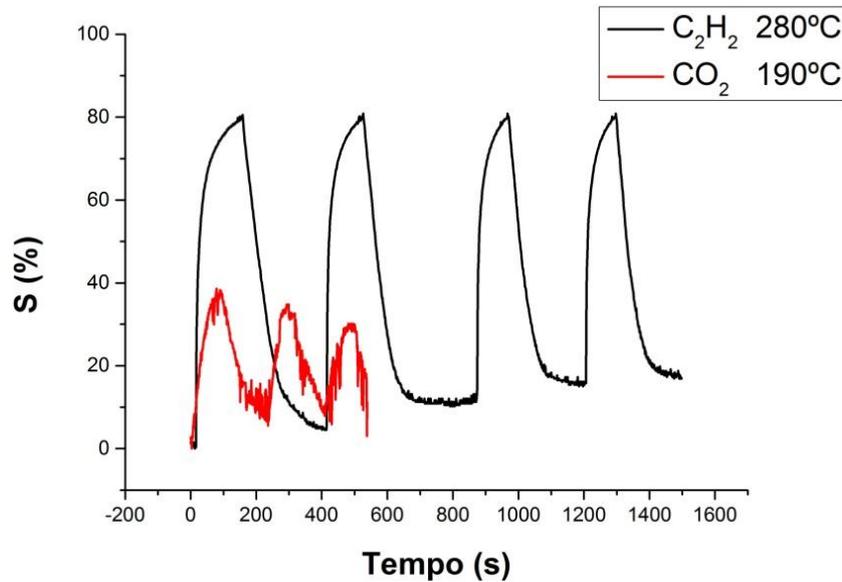


Figura 4.34: Variação da sensibilidade do sensor C2 para os gases C_2H_2 e CO_2 .

Observa-se relação direta entre o aumento de T_t e o aumento da sensibilidade máxima para o C_2H_2 das amostras deste lote, como é possível ver na figura 4.35. Em relação aos t_{res} e t_{rec} , menores valores foram atingidos para o gás CO_2 , sendo este de 6 segundos à temperatura de $225^\circ C$, enquanto para o acetileno, foi de 60s à temperatura de $280^\circ C$. O t_{rec} também foi melhor para o CO_2 , de 22 s à $225^\circ C$ e de 132s à $280^\circ C$ para o C_2H_2 . A figura 4.36 mostra as variações dos t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para os dois gases. Notou-se que, no geral, estes valores caem com o aumento da temperatura.

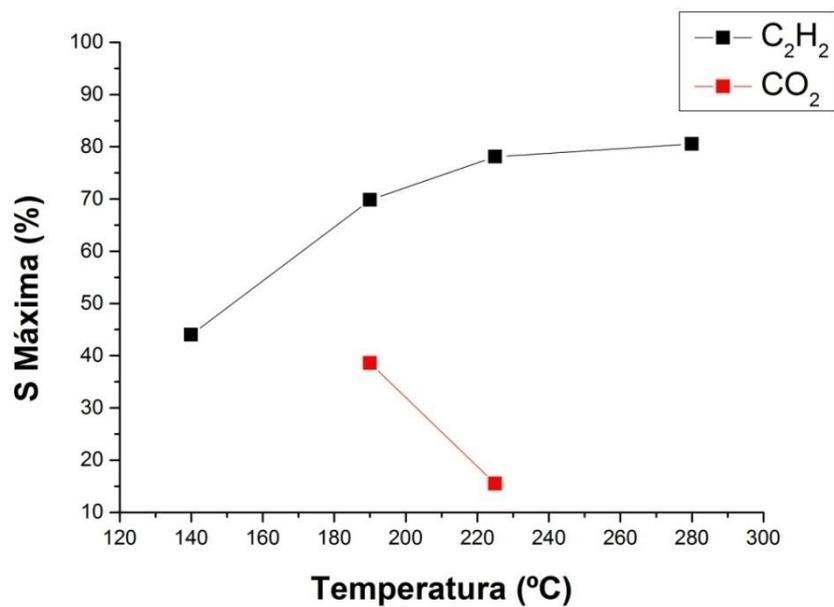


Figura 4.35: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura para os gases C₂H₂ e CO₂.

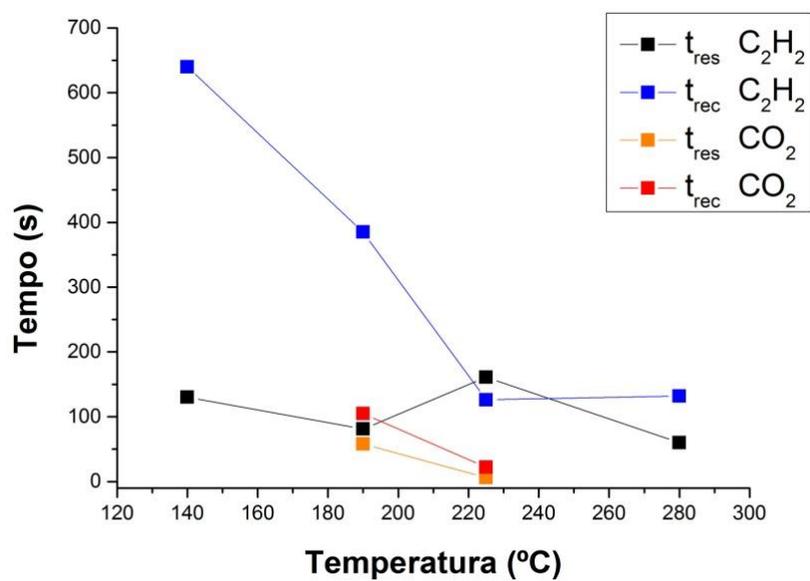


Figura 4.36: Variação dos t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para os gases C₂H₂ e CO₂.

A amostra C3 apresentou bastante ruído nos sinais para os testes de sensibilidade ao C_2H_2 , como é possível ver na figura 4.37, sendo que para a temperatura de trabalho de 140 °C os resultados obtidos ficaram dentro da escala do ruído.

Apesar das sensibilidades máximas serem bastante próximas, elas apresentam uma variação em função das temperaturas de trabalho, tendo um máximo de 43 % a 225 °C, figura 4.38 . Os t_{res} e t_{rec} diminuíram com o aumento da temperatura de trabalho, figura 4.49, sendo 25s e 41s respectivamente.

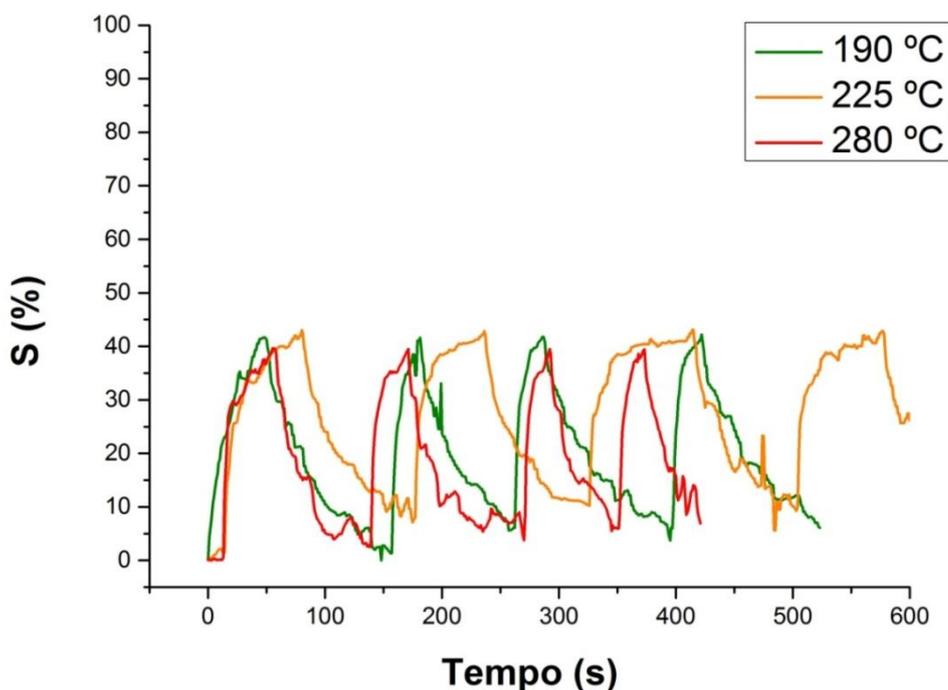


Figura 4.37: Variação da sensibilidade em função do tempo para o gás acetileno, em diferentes temperaturas de trabalho do sensor C3.

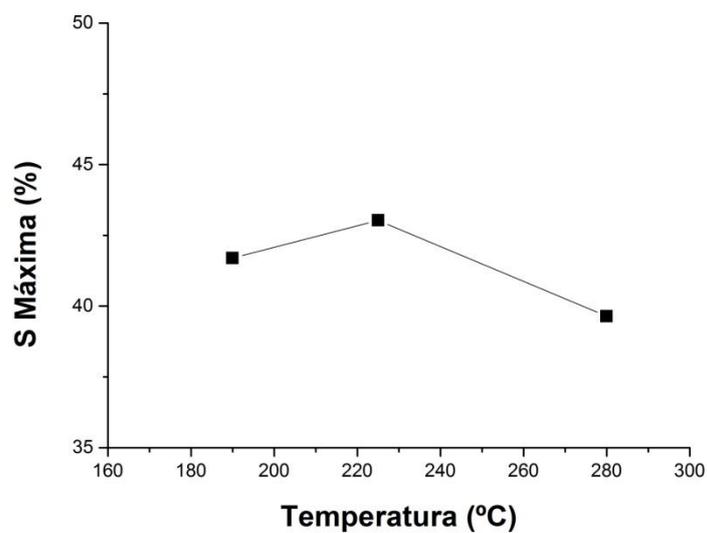


Figura 4.38: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura de trabalho do sensor C3 para o acetileno.

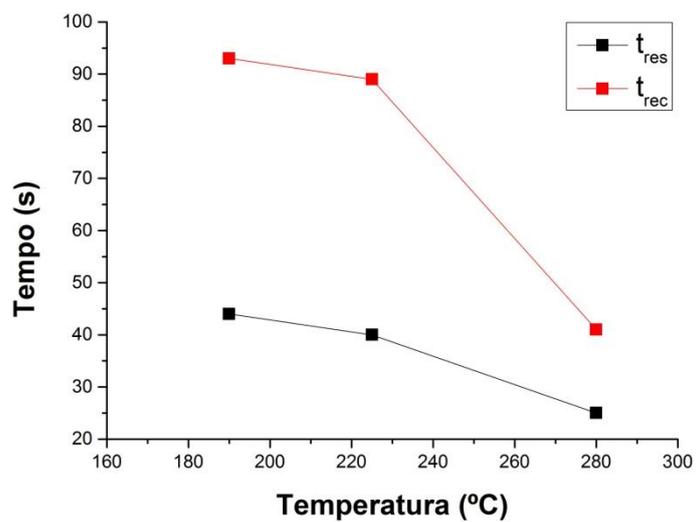


Figura 4.39: Variação dos t_{res} e t_{rec} em função da temperatura de trabalho do sensor C3 para o acetileno.

A variação da sensibilidade do sensor C4 na presença do C_2H_2 , em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho é mostrada na figura 4.40. O sensor C4 apresentou grande sensibilidade ao C_2H_2 , atingindo cerca de 90 % na temperatura de trabalho de 280 °C. Vale destacar que a sensibilidade manteve-se alta mesmo para temperaturas mais baixas. No extremo inferior, quanto $T_t = 140$ °C, a sensibilidade máxima manteve-se em 60%. Tal resultado é expressivo em comparação a outros trabalhos descritos na literatura, nos quais altos percentuais de sensibilidades são encontrados somente em temperaturas de trabalho a partir de 200 °C [67,68,69,70,71,72]. Na figura 4.41 nota-se que a sensibilidade máxima aumenta em função da temperatura.

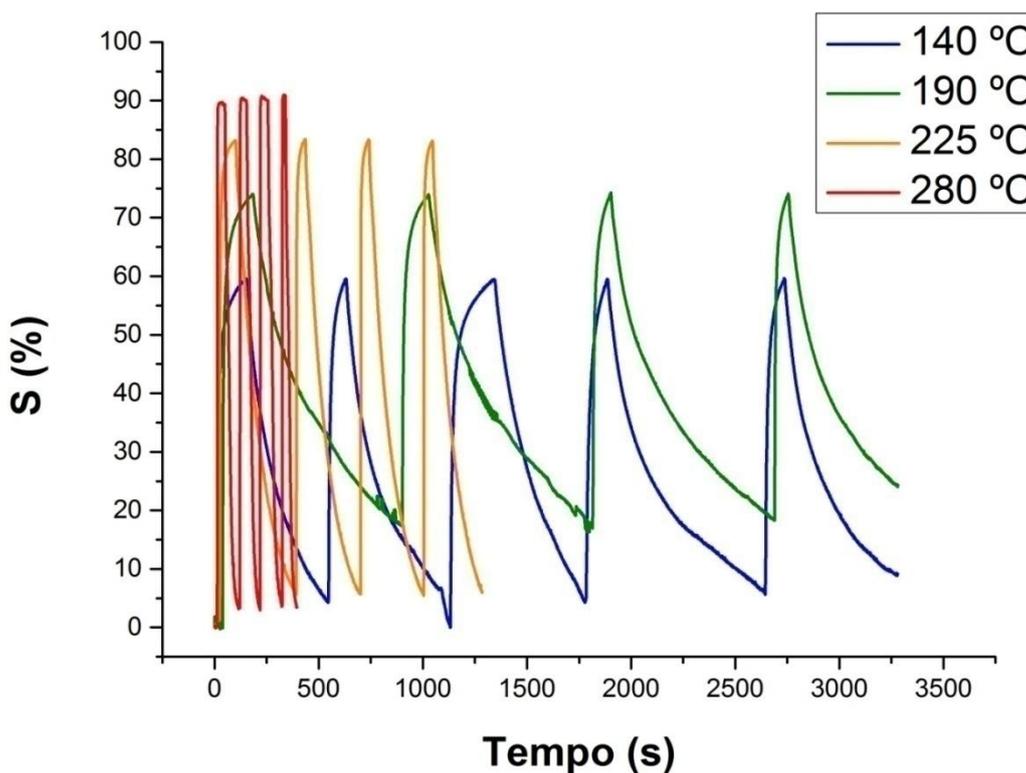


Figura 4.40: Variação da sensibilidade ao C_2H_2 em função do tempo, em diferentes temperaturas de trabalho, do sensor C4.

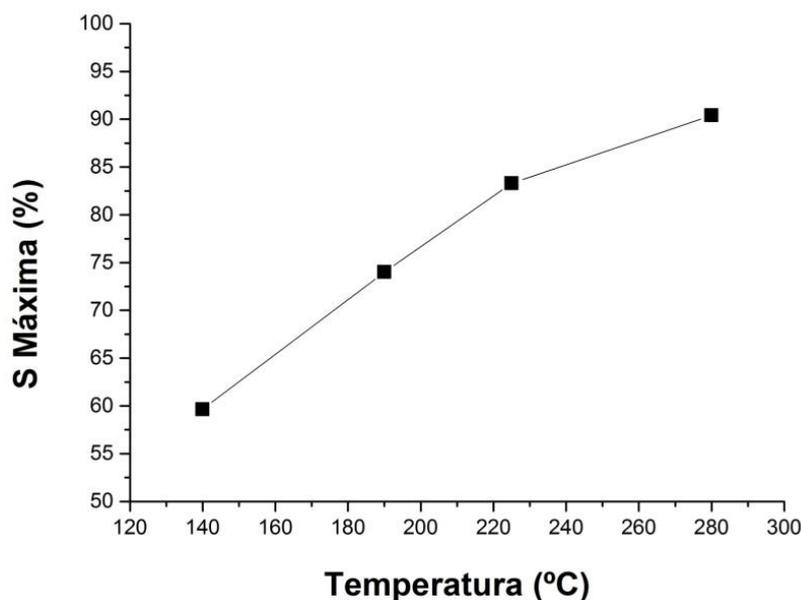


Figura 4.41: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura do sensor C4 para o gás C_2H_2 .

Resultado de grande relevância alcançado para o sensor C4 foi o baixo t_{res} , de 2 segundos para $T_t = 280$ °C. A figura 4.42 mostra a variação da sensibilidade com o tempo para esta amostra na presença do acetileno. O que chama a atenção é que possivelmente este tempo seja ainda menor, uma vez que há um tempo de atraso entre o acionamento da injeção do gás feito via fluxímetro (considerado como instante zero) e a efetiva entrada do gás no sistema. Reporta a literatura valores de t_{res} variando entre 5 s e 25 s, mas para temperaturas a partir de 300 °C [67,69,70,71,72,73,74] e frequentemente utilizando dopantes como alumínio, índio, platina e níquel, com função de catalizadores aceleradores do processo de detecção [18,19,20,21,22,23,57,78]. Tanto quanto a alta sensibilidade, o baixo t_{res} é fator primordial que caracteriza um sensor eficaz para detecção de gases tóxicos. O t_{rec} do sensor C4 foi de 40 segundos. A figura 4.43 mostra a variação dos t_{res} e t_{rec} em função da temperatura de trabalho.

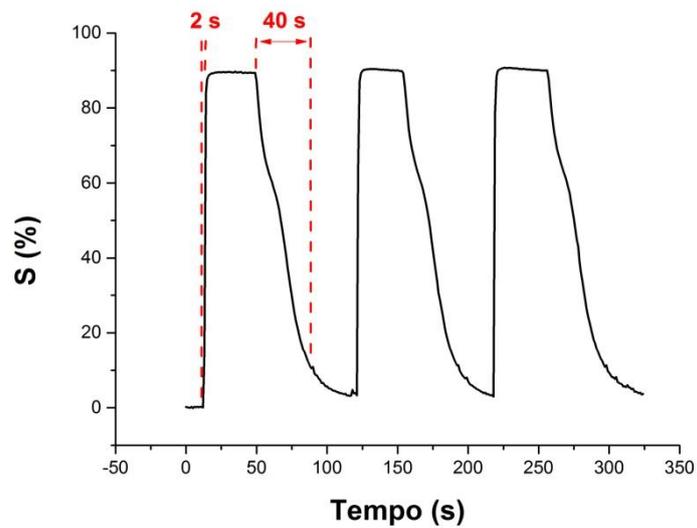


Figura 4.42: Medidas do t_{res} e t_{rec} para o gás C_2H_2 do sensor C4.

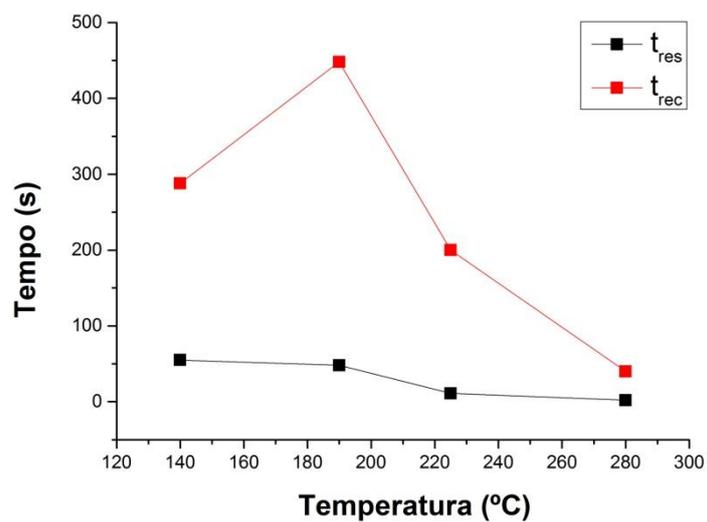


Figura 4.43: Medidas do t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para o gás C_2H_2 do sensor C4.

As análises de variação da resistência elétrica ao gás CO₂ estão mostradas na figura 4.44. A amostra se mostrou sensível ao dióxido de carbono a partir da temperatura de trabalho de 190 °C, apesar do alto nível de ruído e instabilidade. Isto pode ser explicado pelo fato das moléculas de CO₂ reagirem com espécies de oxigênio do tipo O²⁻, que, como mostrado anteriormente, estão presentes na superfície do ZnO preferencialmente em temperaturas por volta de 300 °C. Na literatura, resultados de sensibilidade para o CO₂, de sensores baseados em ZnO são descritos para temperaturas de trabalho entre 300 °C e 400 °C [75,76,77].

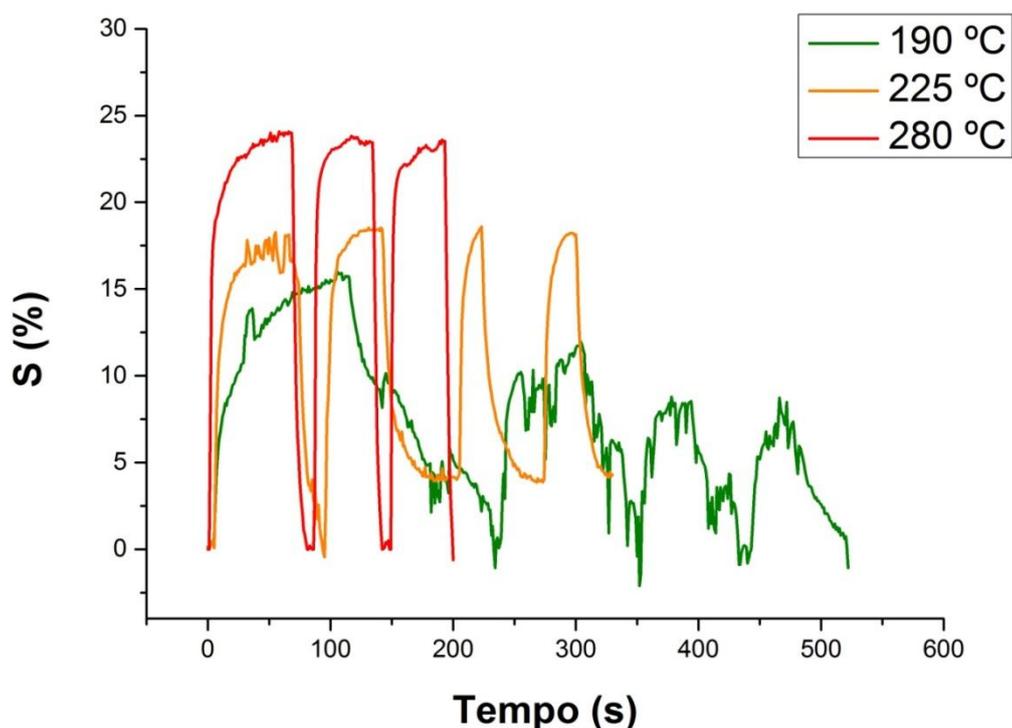


Figura 4.44: Variação da sensibilidade em função do tempo para o gás CO₂ em diferentes temperaturas de trabalho do sensor C4.

A sensibilidade máxima do sensor C4 para o CO₂ varia em função da temperatura, figura 4.45, chegando a um máximo de 24 % à temperatura de 280 °C. Os t_{res} e t_{rec} também variam em função da temperatura, como mostrado na figura 4.46, tendo valores mínimos de 18 s e 10 s respectivamente. Para o CO₂, a amostra apresenta o t_{rec} menor que o t_{res}. Isso pode acontecer quando além das reações descritas anteriormente, o dióxido de carbono também pode agir capturando elétrons da superfície do ZnO. Tal fenômeno ocorre de acordo com a equação [75,78] :

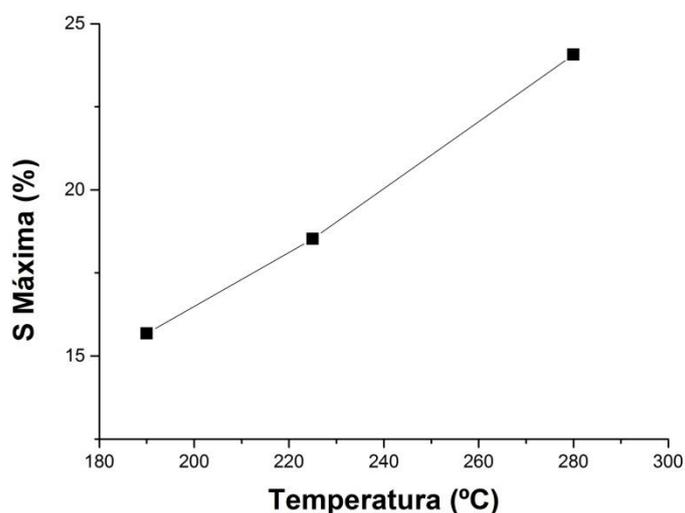
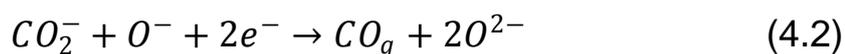


Figura 4.45: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura para o CO₂ do sensor C4.

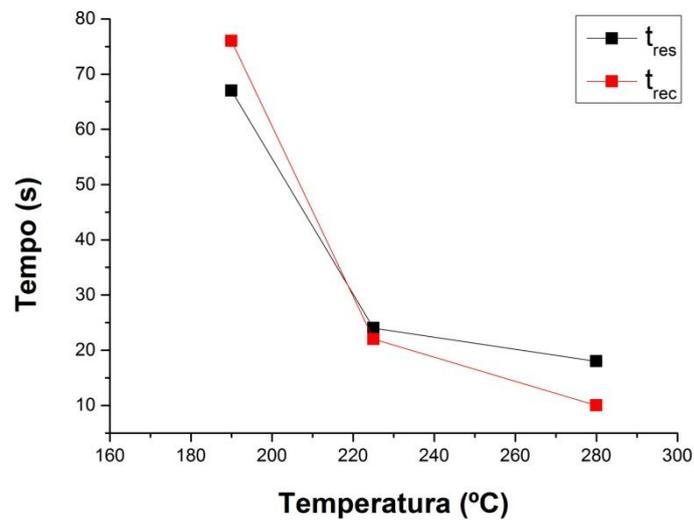


Figura 4.46: Variação do t_{res} e t_{rec} em função da temperatura para o gás CO_2 do sensor C4.

A figura 4.47 mostra a comparação entre t_{res} em função da temperatura para os dois gases testados. Do gráfico, podemos ver que o t_{res} foi menor para o caso do acetileno, e que a melhor temperatura de trabalho para ambos os gases foi de 280 °C. Já para o t_{rec} , este foi mais baixo para o caso do CO_2 , figura 4.48, também na temperatura de 280 °C.

A resposta efetiva do sensor C4 à presença dos dois gases testados possibilita o prosseguimento de testes com outros tipos de gases, distintos dos hidrocarbonetos e revela a versatilidade do sensor.

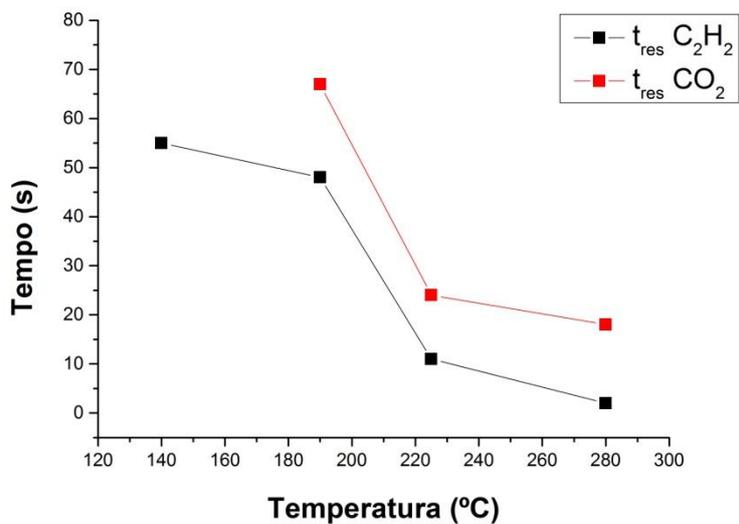


Figura 4.47: Comparação entre os t_{res} em função da temperatura para os gases C_2H_2 e o CO_2 do sensor C4.

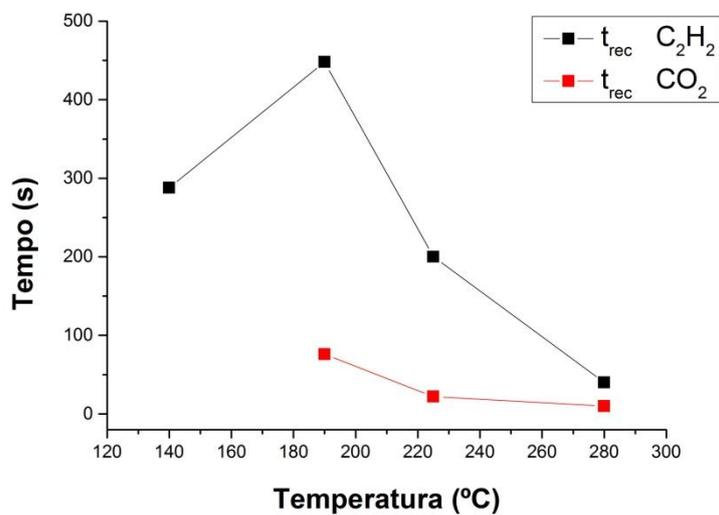


Figura 4.48: Comparação entre os t_{rec} em função da temperatura para os gases C_2H_2 e CO_2 do sensor C4.

O sensor preparado de acordo com as condições da amostra C4 apresentou resultados expressivos, como a alta sensibilidade (até 90%), o baixo t_{res} (mínimo de 2s), detecção para ambos os gases testados (C_2H_2 e CO_2) e a operação satisfatória em ampla faixa de T_t . Decidiu-se assim caracterizar tal sensor quanto à sensibilidade em função da concentração em volume de acetileno e do dióxido de carbono.

Tal caracterização foi feita mantendo-se o fluxo de injeção do gás em 20 sccm ($20\text{ cm}^3/\text{minuto}$) e variando o tempo de admissão em 20s, 40s e 60s. Considerando o volume da câmara de aproximadamente 700 cm^3 , estima-se que a porcentagem em volume do gás na câmara atingiu: 1% vol., 2% vol. e 2,85% vol., respectivamente. Vale salientar que não se observou variação da pressão aferida pelo medidor, que permaneceu estável durante todos os testes, com indicação de 3 mbar. Ou seja, o medidor não se mostrou sensível o suficiente para indicar a pequena variação da pressão, neste caso, provavelmente, inferior a 0,1 mbar.

A figura 4.49 mostra as curvas de sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para a concentração de 1 % de acetileno. O sensor apresentou sensibilidade de 40 % para um pequeno volume de gás mesmo à baixa temperatura e sensibilidade máxima em torno de 90 % na temperatura de trabalho de $280\text{ }^\circ\text{C}$. Ainda é possível ver a relação direta do aumento da sensibilidade com o aumento da T_t . Tal relação se mantém para os volumes de 2 % e 2,85 %, mostrados respectivamente nas figuras 4.50 e 4.51 respectivamente. Uma comparação entre as sensibilidades máximas em função do tempo para cada concentração de gás é mostrado na figura 4.52, onde é possível verificar que a maior sensibilidade é alcançada para a temperatura de $280\text{ }^\circ\text{C}$ para todos os casos.

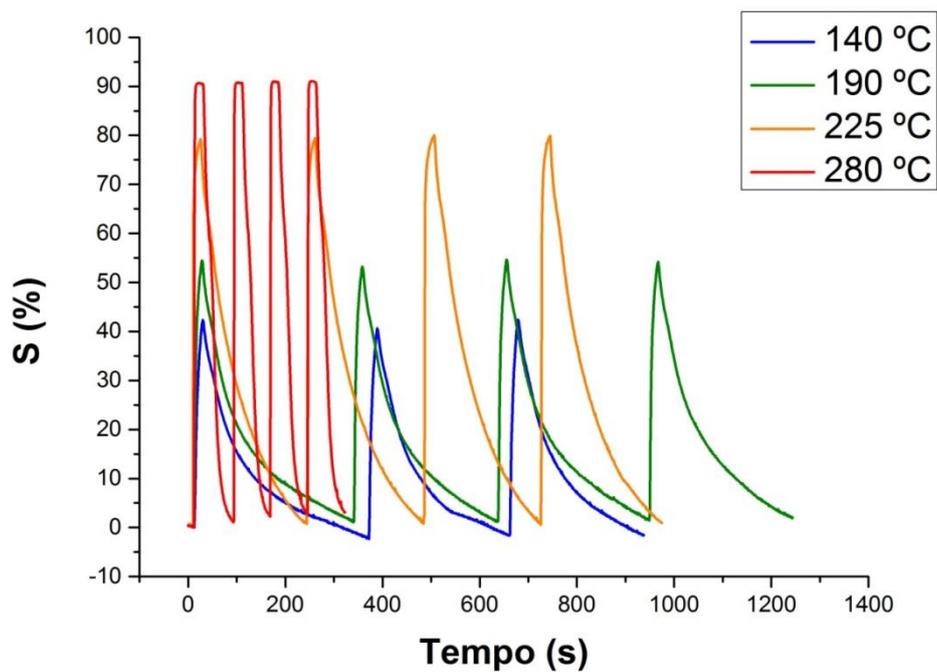


Figura 4.49: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para volume de 1% de C₂H₂ do sensor C4.

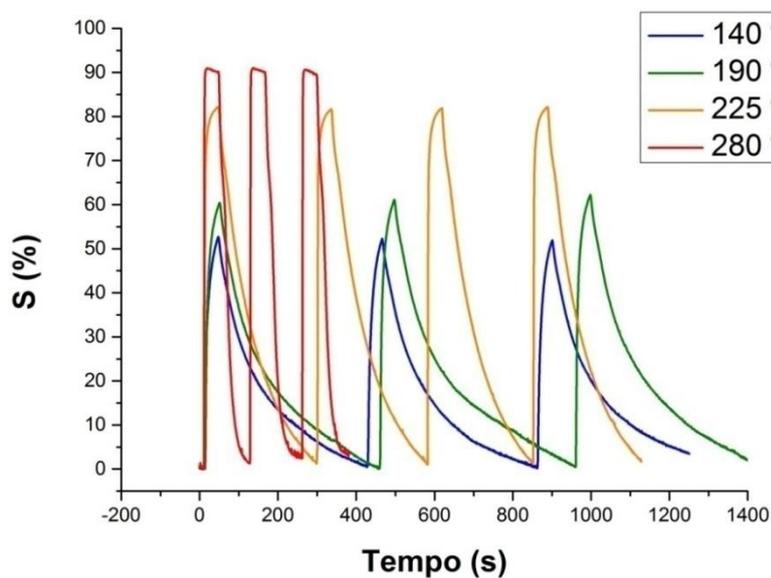


Figura 4.50: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para volume de 2 % de C₂H₂ do sensor C4.

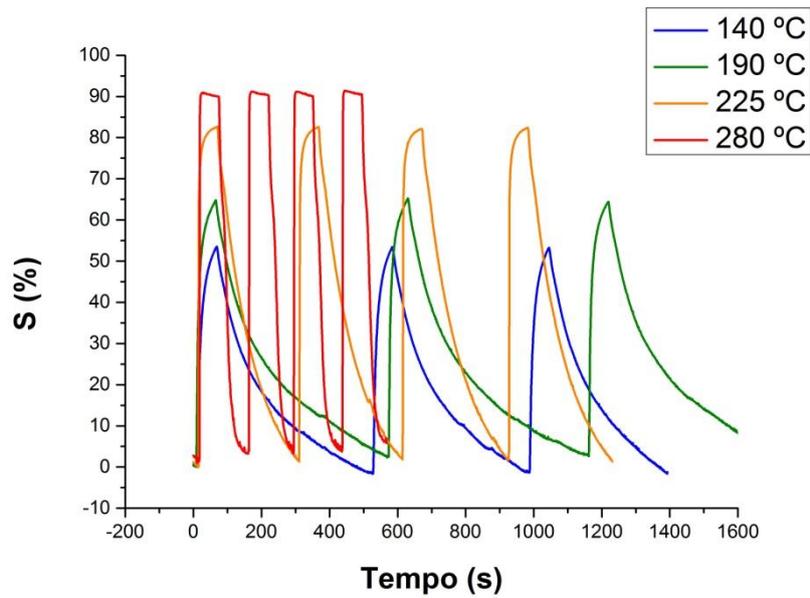


Figura 4.51: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para volume de 2,85 % de C_2H_2 do sensor C4.

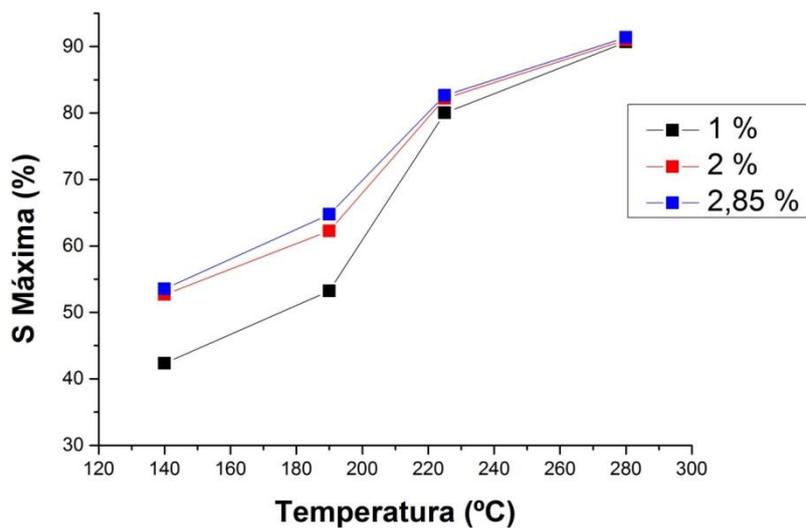


Figura 4.52: Comparação da sensibilidade máxima em função da temperatura para diferentes concentrações de acetileno do sensor C4.

Como era de se esperar, a sensibilidade do sensor cresce em proporção direta com o volume do gás injetado. Todavia, a diferença dos percentuais de sensibilidade diminui conforme se atinge maiores valores de T_t . De fato, o sensor se mostra bastante sensível para $T_T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ e, praticamente, não há diferença na sensibilidade máxima para os diferentes volumes de gás injetados na câmara.

As medidas da variação da sensibilidade para diferentes volumes de CO_2 também foram feitas para o detetor C4. O sensor apresentou sensibilidade a baixas concentrações de CO_2 em temperaturas a partir de $225 \text{ }^\circ\text{C}$. A figura 4.53 mostra a variação da sensibilidade em função do tempo para o volume de 1 %. As figuras 4.54 e 4.55 mostram respectivamente as análises para as concentrações de 2 % e 2,85 %, respectivamente. É possível perceber que para estes volumes de gás, apesar do ruído, o sensor apresenta variação da sensibilidade a partir de $T_t = 190 \text{ }^\circ\text{C}$.

O que se nota para as diferentes porcentagens em volume testadas, é que o t_{res} é rápido e a sensibilidade chega a um patamar bem antes do fechamento da saída do fluxímetro. As sensibilidades máximas atingidas também parecem ser, para estes casos, independentes do volume do gás presente na câmara. Isso fica evidente na figura 4.56, que mostra uma comparação da sensibilidade máxima em função da temperatura para as diferentes concentrações de CO_2 .

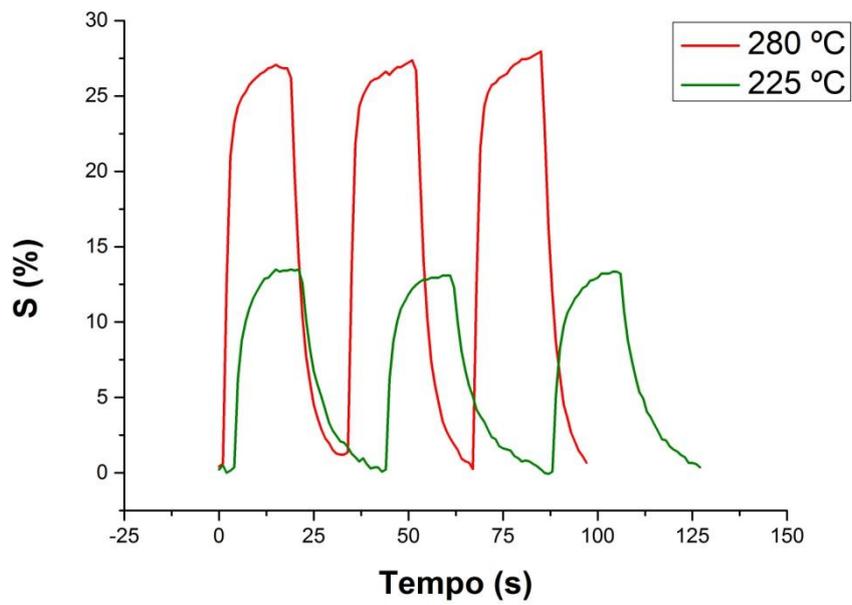


Figura 4.53: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para concentração de 1 % de CO₂ do sensor C4.

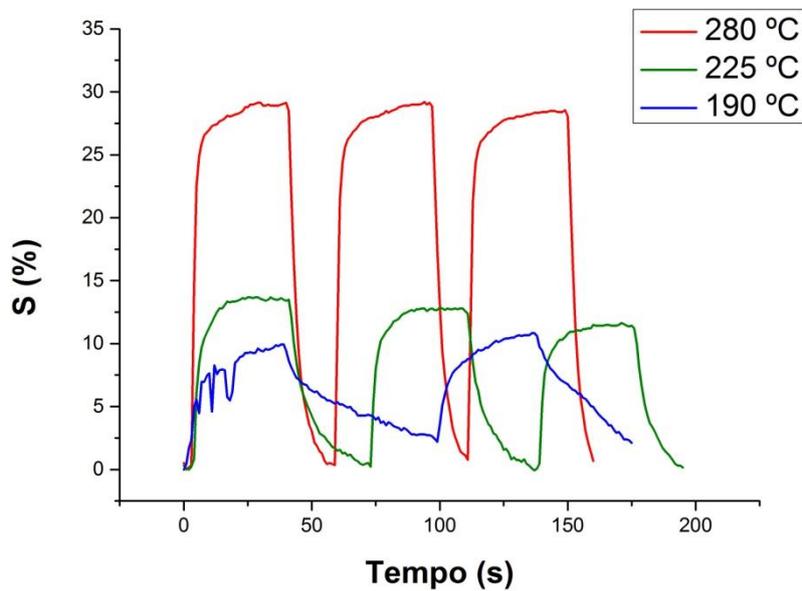


Figura 4.54: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para concentração de 2 % de CO₂ do sensor C4.

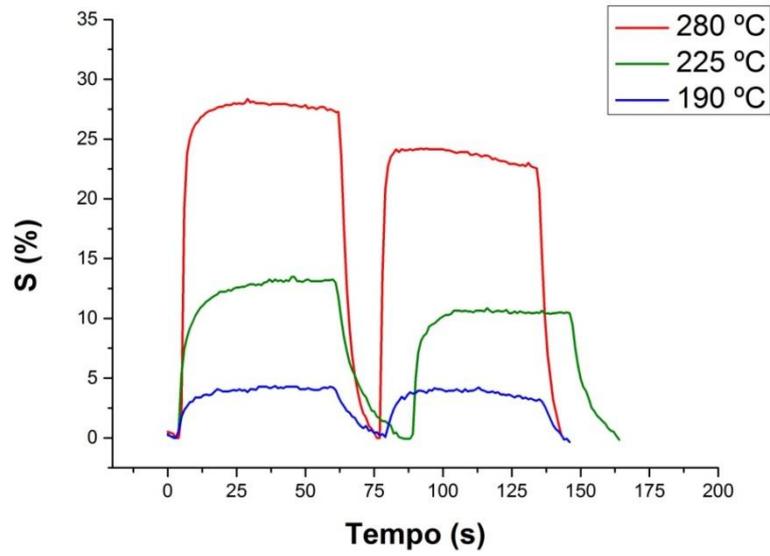


Figura 4.55: Variação da sensibilidade em função do tempo para diferentes temperaturas de trabalho para concentração de 2,85 % de CO₂ do sensor C4.

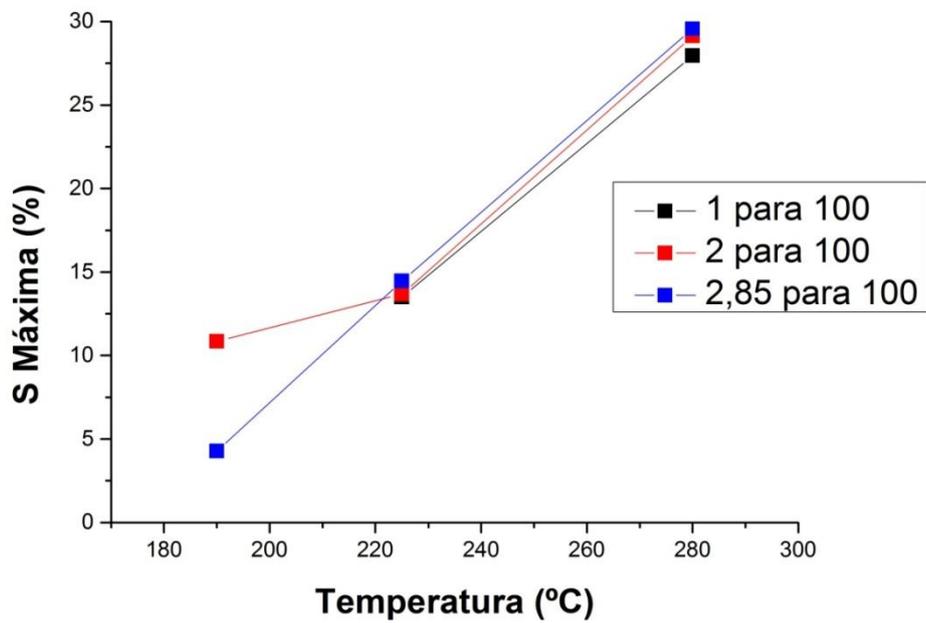


Figura 4.56: Variação da sensibilidade máxima em função da temperatura para diferentes concentrações de CO₂ do sensor C4.

4.4. Comparação entre sensores usando amostras do lote C

A figura 4.57 mostra uma comparação entre os sensores feitos com as amostras do lote C para os testes com o acetileno. Percebe-se claramente que o sensor C4 mostrou ser a mais sensível para todas as faixas de temperatura testadas.

A figura 4.58 mostra a relação entre o índice superficial das amostras e o t_{res} de cada uma delas ao acetileno, para a temperatura de trabalho de 280 °C. Percebe-se que com exceção da sensor C4, quanto menor o índice superficial da amostra, maior o seu t_{res} . Esse resultado já era esperado, pois quanto maior a área superficial maior o contato do gás com o filme. O caso do sensor C4 pode estar relacionado com a temperatura e o tempo de recozimento, que agem diretamente com a qualidade cristalográfica do filme.

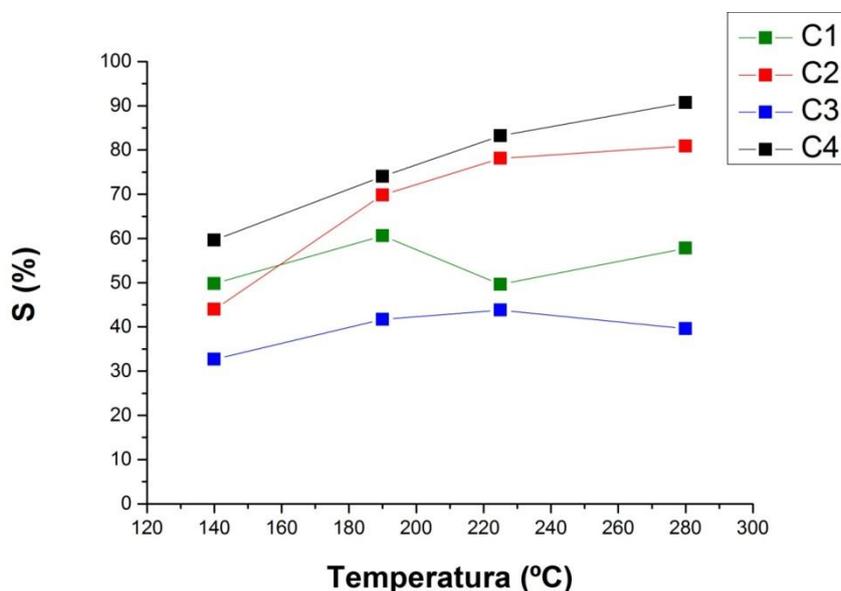


Figura 4.57: Sensibilidade em função da temperatura para os sensores feitos com as amostras do lote C.

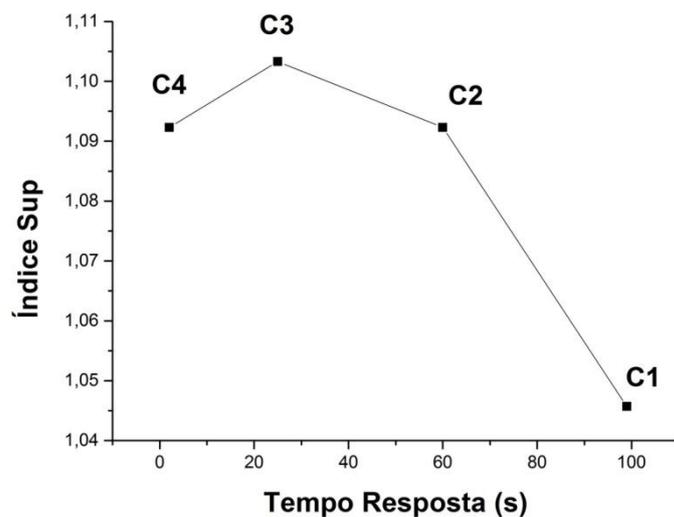


Figura 4.58: Índice superficial versus t_{res} no C_2H_2 para os sensores feitos com as amostra do lote C.

O processo 3IP&D se mostrou importante para a aderência mecânica do filme. No processo, foi possível implantar e depositar Zn em temperatura controlada, variando entre 330 e 375 °C. Vale ressaltar que a vaporização do ZnO ocorre em temperaturas da ordem de 1900 °C. Outra vantagem do processo é a versatilidade em formar superfícies com distintas morfologias, variando a espessura, rugosidade e permitindo a formação de micro e nanoestruturas. Percebe-se claramente a relação direta da rugosidade e área superficial na variação da sensibilidade dos sensores para os gases testados. Percebe-se, pelos gráficos 4.57 e 4.58, que o melhor método de recozimento da amostra é a utilização da temperatura de 500 °C por 10 h.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma & Deposição (3IP&D) foi utilizada pela primeira vez no mundo para depositar filmes finos de ZnO micro e nanoestruturados, com objetivo de desenvolver um sensor de gases tóxicos. Mediante os resultados das caracterizações realizadas, é possível elaborar as seguintes conclusões:

1. O método 3IP&D mostrou-se eficiente no processo de obtenção de filmes de ZnO para desenvolvimento de sensores de gás baseados em semicondutor. Neste sistema, o processo de depósito do filme foi realizado em temperaturas em torno de 330 a 370 °C, consideradas baixas quando comparadas com métodos tradicionais que necessitam vaporizar o ZnO a 1975 °C. O método também proporcionou boa estabilidade e aderência dos filmes devido ao ancoramento mecânico ao substrato.
2. As caracterizações morfológicas mostraram que os filmes de ZnO depositados por 3IP&D apresentaram estruturas micro e nanoestruturas em sua superfície, resultando em valores de rugosidades de até 197 nm. Tais estruturas proporcionaram um aumento na área superficial do sensor, aumentando-se assim a área de contato com o gás e afetando positivamente a eficiência do sensor. De fato, as amostras com maior rugosidade apresentaram maior sensibilidade aos gases testados.
3. Os testes de variação da resistência elétrica na presença do acetileno (C_2H_2) revelaram que os filmes são sensíveis a uma ampla faixa de volume do gás. Os filmes apresentaram sensibilidade ao acetileno a partir de baixas temperaturas, 140 °C, e chegando à sensibilidade máxima, em torno de 90 % à temperatura de 280 °C. Estes são resultados expressivos, pois para alcançar altas sensibilidades, os filmes

de ZnO geralmente necessitam de dopantes como o alumínio ou índio, exigindo passos e dificuldades adicionais para as suas confecções. Entretanto, neste trabalho de doutorado foram utilizados filmes de ZnO não dopados.

4. Uma importante característica dos sensores de gás é o tempo de recuperação, para que a resistência elétrica do sensor retorne ao seu valor inicial, sendo que o t_{res} mínimo medido neste trabalho foi de 40 s. Este resultado se encontra na média de sensores descritos na literatura, cujos tempos de recuperação mínimos variam de 20 a 120 segundos.
5. O tempo de resposta é de extrema relevância para os sensores de gás, indicando a rapidez do elemento na detecção do gás tóxico. O tempo de resposta de 2 segundos obtido para o acetileno é bastante reduzido, quando se compara com outros sensores, cujos tempos mínimos variam entre 5 e 25 segundos.
6. Os sensores aqui testados apresentaram também sensibilidade ao dióxido de carbono (CO_2) para temperaturas acima de 180 °C. Este resultado revela a versatilidade do sensor e estimula testes com outros gases.
7. Dentre todos os sensores produzidos e testados, o sensor C4 foi o que apresentou maior sensibilidade, menor tempo de resposta e recuperação aos gases C_2H_2 e CO_2 . Este sensor foi produzido a partir da amostra C4, cujo filme foi depositado por 10 minutos a pulsos de 7 kV de intensidade, com frequência de 250 Hz e duração de 20 μs a temperatura de vaporização de 375 °C e oxidado com recozimento de 500 °C por 10 horas.

Em suma, foram obtidos pela primeira vez no mundo, sensores de gás de ZnO pelo método de 3IP&D que demonstraram ser versáteis na detecção de gases tóxicos, respondendo à presença dos gases acetileno (com baixo tempo de resposta e alta sensibilidade) e ao dióxido de carbono.

Muito embora se tenha explorado várias condições experimentais para a fabricação dos sensores, não houve a pretensão de esgotar todas as possibilidades. Algumas sugestões para trabalhos futuros e perspectivas são apresentadas a seguir.

6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões para prosseguimento do trabalho, em vista dos resultados já obtidos.

- Testes de sensibilidade para outros gases como metano, butano, NO₂;
- Testes com filmes com maior espessura;
- Estudo do efeito da cristalinidade dos filmes ZnO sobre a sensibilidade do sensor;
- Depósito e estudo de sensores baseados em filmes de ZnO dopados com alumínio, depositados por 3IP&D;
- Estudo e elaboração de circuito eletrônico para automação do sensor;
- Estudos para miniaturização do sensor;
- Estudos para encapsulamento do sensor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ TANS, P. **Monthly average carbon dioxide concentration**. Mauna Loa Observatory. In NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/).

² LUTHI, D. et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. **Nature**, v 453, 15 May. p. 379-382, -2008. doi:10.1038/nature06949.

³ GALHOTRA, P. **Carbon dioxide adsorption on nanomaterials**. 2010. 140f. PhD (Doctor of Philosophy) - The university of Iowa, Iowa, 2010. Available at: <http://ir.uiowa.edu/etd/670>. Access: 29/06/15.

⁴ LE QUEÉÉRÉ, C. et. al. Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. **Natural Geoscience**, vol. 2, p. 831 – 83, 2009. doi:10.1038/ngeo689.

⁵ IPCC Quarto Relatório, Grupo de Trabalho III. Maio de 2007.

⁶ MINTANG, I. **Synthesis of ZnO nanowires and applications as gas sensors**. 2010. 130f. M.Sc. (Master of Science) - University of Saskatchewan, Department: Chemistry,, Canada, 2010.

⁷ CHOI, K. J.; JANG, H. W. One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: review and issues. **Sensors**, v. 10, n. 4, p. 4083-4099, doi:[10.3390/s100404083](https://doi.org/10.3390/s100404083).

⁸ LI, Z. W.; GAO, W. Growth of zinc oxide thin films and nanostructures by wet oxidation. **Thin Solid Films**. v. 515, p. 3323–3329, 2007.

-
- ⁹ FOX, M. **Optical properties of solids**. 1 ed. Londres: Oxford University Press. 2001. 317p.
- ¹⁰ FONOBEROV, V. A.; BALANDIN, A. A. Origin of ultraviolet photoluminescence in ZnO quantum dots: confined excitons versus surface-bound impurity exciton complexes. **Applied Physics Letters**. v. 85, n. 24, p. 5971-5973, 2004.
- ¹¹ TENG, X. M.; FAN, H. T.; PAN, S. S.; YE, C. LI.; G. H. Photoluminescence of ZnO thin films on Si substrate with and without ITO buffer layer. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 30, p. 471-476, 2006.
- ¹² JAGADISH, C.; PEARTON, S. J. **Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures**. 1 ed. Hong Kong: Elsevier Science. p. 2006. 586.
- ¹³ WU, C.; QIAO, X.; CHEN, J.; WANG, H. Controllable ZnO morphology via simple template-free solution route. **Materials Chemistry and Physics**, v.102, p.7-12, 2007.
- ¹⁴ WANG, L. Z. Nanostructure of zinc oxide. **Materials Today**, [v.7, n. 6](#), p. 26–33, June, 2004. [doi:10.1016/S1369-7021\(04\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00286-X).
- ¹⁵ WILLANDER, M. et al. Zinc oxide nanowires: controlled low temperature growth and some electrochemical and optical nano-devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 1006–1018, 2009.
- ¹⁶ LEE, S. et al. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. **Superlattices and Microstructures**, v, 43, p. 330–339, 2008.

¹⁷ PENG, W.; QU, S.; CONG, G.; WANG, Z. Synthesis and structures of morphology-controlled zno nano and microcrystals. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 6, p. 1518–1522, 2006.

¹⁸ TAMA EKONG, N.; LIEWHIRAN, C.; WISITSORAAT, A.; PHANICHPHANT, S. Acetylene sensor based on Pt/ZnO thick films as prepared by flame spray pyrolysis. **Sensors and Actuators B**, v. 152, p. 155–161, 2011.

¹⁹ PATIL, A.; DIGHAVKAR, C.; BORSE, R. Al doped ZnO thick films as CO₂ gas sensors. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 13, n. 10, Oct., p. 1331 – 1337, 2011.

²⁰ HIEU, N. V. et al. Comparative study on CO₂ and CO sensing performance of LaOCl-coated ZnO Nanowires. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 209–216, 2013. [doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.023](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.023).

²¹ HASSAN, H. S.; KASHYOUT, A. B.; MORSI, I.; NASSER, A.A.A.; ALI, I. Synthesis, haracterization and fabrication of gas sensor devices using ZnO and ZnO: in nanomaterials. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, n. 3, Sept., p. 216–221, 2014. [doi:10.1016/j.bjbas.2014.10.007](https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2014.10.007).

²² UDDIN IFTEKHAR, A.S.M.; PHAN, D.T.; CHUNG, G.S. Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid. **Sensors and Actuators B**, v. 207, p. 362–369, 2015.

²³ BATROS, S. S.; KARAM, G. S. Detecting of NH₃, CO₂ polluted gases by using ZnO- In₂O₃ thin films. **International Journal of Computational**, v. 04, Dec., p. 2250-3005, 2014.

-
- ²⁴ CONRAD, J. A. Plasma source ion implantation: A new approach to ion beam modification of materials. **Materials Science Engineering A**, v. 116, p. 197-203, 1989.
- ²⁵ AZEVEDO RAMOS, C.; CARVALHO JR, O.; NASI, R. **Animal indicators: a tool to assess biotic integrity after logging tropical forest**. Brasilia: IPAM, 2003. 69 p.
- ²⁶ CHOU, J. **Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications**. New York: McGraw-Hill Book Company, 2000, 258 p.
- ²⁷ MACIEL, A. P.; FARO, F.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Dióxido de estanho nanoestrutura do como sensor de NOx. **Cerâmica**, v. 49, p. 163-167, 2003.
- ²⁸ PONZONI, A. L. L. **Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gases**. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- ²⁹ IFTEKHAR UDDIN, A.S.M.; PHAN, D. T.; CHUNG, G. S. Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid. **Sensors and Actuators B**, v. 207, p. 362–369, 2015.
- ³⁰ ZHANGA, L.; ZHAOA, J.; ZHENG, J.; ZHUA, Z. Z. Hydrothermal synthesis of hierarchical nanoparticle-decorated ZnO microdisks and the structure-enhanced acetylene sensing properties at high temperatures. **Sensors and Actuators B**, v.158, p. 144–150, 2011.
- ³¹ AZAD, A. M. et al. Solid-state gas sensors: a review. **J. Electrochem. Soc.**, v. 139, n. 12, Dec., 1992.

³² WANG, L. Z. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 16, p. 829-858, 2004.

³³ MORKOÇ, H.; OZGUR, U. **Zinc Oxide**: fundamentals, materials and device technology. 1 ed. Alemanha: Wiley-VCH. 2009. 490p.

³⁴ LEE, C. Y.; TSENG, T. Y.; LI, S. Y.; LIN, P. Growth of zinc oxide nanowires on silicon (100). **Tamkang Journal of Science and Engineering**. v. 6, n. 2, p. 127-132, 2003.

³⁵ LEE, A.; JEONG, S.; KIM, D.; HWANG, S.; JEON, M.; MOON, J. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. **Superlattices and Microstructures**. v. 43, p. 330-339, 2008.

³⁶ HUANG, M. H.; WU, Y.; FEICK, H.; TRAN, N.; WEBER, E.; YANG, P. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. **Adv. Mater.**, v. 13, n. 2, p. 113-116, 2001.

³⁷ MAKABE, T.; PETROVIC, Z. **Plasma electronics**: applications in microelectronic device fabrication. 1 ed. New York: Taylor and Francis. 2006. 330 p.

³⁸ ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. 1 ed. Canadá: John Wiley & Sons. 2000. 736 p.

³⁹ ANDERS, A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. **Surface and Coatings Technology**. v. 156, p. 3-12, 2002.

⁴⁰ ANDERS, A. et al. Plasma sources. In ANDERS, A. (ed.). **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. 1 ed. Canadá: John Wiley & Sons. 2000. 736 p.

⁴¹ OLIVEIRA, R. M.; UEDA, M.; MORENO, B.; OSWALD, S.; ABRAMOF, E. A novel process for plasma immersion ion implantation and deposition with ions from vaporization of solid targets. **Phys. Stat. Sol.** (c) 5, v. 4, p. 893–896, 2008.

⁴² OLIVEIRA, R. M.; UEDA, M.; ROSSI, J. O.; DIAZ, B.; BABA, K. Plasma immersion ion implantation with lithium atoms. **IEEE Transactions on Plasma Science**. v. 36, p. 2572-2576, 2008.

⁴³ OLIVEIRA, R. M.; GONÇALVES, J. A. N.; UEDA, M.; BABA, K.; SILVA, L. L. G.; SILVA, G. Surface treatment of metals by plasma immersion ion implantation and deposition with solid targets. In: EUROPEAN VACUUM CONFERENCE, 10., 2008, Balatonalmadi. **Proceedings...** Balatonalmadi, Hungary: IUVSTA 2008.

⁴⁴ RANGEL, R.C.C.; RANGEL, E. C.; OLIVEIRA, R. M.; UEDA, M.; SCHREINER, W. H.; CRUZ, N. C. Study of superficial properties of titanium treated by PIIID. **The European physical journal. Applied physics** (Online), v. 56, p. 1-4, 2011.

⁴⁵ FORRESTER, T. T. **Large ion beams**: fundamentals of generation and propagation. 1ed. New York: John Wiley, 1988.

⁴⁶ GONÇALVES, J. A. N. SANDONATO, G. M. NETO, C. M. Characterization of a carbonate coating for oxide cathodes. **Vacuum**, v. 49, n 1, p. 9-15, 1998.

⁴⁷ GONÇALVES, J. A. N. Estudo e desenvolvimento de catodos óxidos (Ba, Sr, Ca)O em configuração cilíndrica. Dissertação (mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - ITA, São José dos Campos, 1996.

⁴⁸ VIEIRA, M. S. **Deposição de filmes de ZnO sobre substrato de Si via implantação iônica por imersão em plasma e deposição**. 2010. 120 p. (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.28.13.10-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37DCRMH>>. Acesso em: 29 jun. 2015.

⁴⁹ OLIVEIRA, R.M.; UEDA, M.; TÓTH, A. ; VIEIRA, M.S. Growth of ZnO nanostructures on Si by means of plasma immersion ion implantation and deposition. **Vacuum** (Oxford), v. 2012, p. 1-5, 2012.

⁵⁰ UEDA, M.; Oliveira, R.M.; Rossi, J.O.; Mello, C.B.; RANGEL, RITA C.C.; VIEIRA, M.S. Improvements of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) processing for materials surface modification. **Surface & Coatings Technology**, v. 229, p. 97-104r, 2012.

⁵¹ ARAFAT M. M.; DINAN, B.; Sheikh A.; HASEEB, A. S. M. A. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. **Sensors** v. 12, p. 7207-7258, 2012.

⁵² JIMENEZ-CADENA, G.; RIU, J.; RIUS F. X. Gas sensors based on nanostructured materials. **Analyst**, v. 132, p. 1083–1099, 2007.

⁵³ MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais, uma introdução**. 1ed. Rio de Janeiro: E-papers. 2002. 213p.

-
- ⁵⁴ BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A.; WILSON S. **Encyclopedia of materials characterization**. 1ed. Boston: Manning Publications Co. 1992. 782p.
- ⁵⁵ TENG, X. M.; FAN, H. T.; PAN, S. S.; YE, C.; LI, G. H. Photoluminescence of ZnO thin films on si substrate with and without ITO buffer layer. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 30, p. 471-476, 2006.
- ⁵⁶ KARPINA, V. A.; KHRANOVSKYY, V. D.; LAZORENKO, V. I.; LASHKAREV, G. V.; BLONSKY, I. V.; BATURIN, V. A. Structure, morphology, and photoluminescence of ZnO Films. In: NICKEL, N. H. TERUKOV, E. (eds.). **Zinc Oxide: a material for micro and optoelectronic applications**. St. Petersburg: Springer, 2004. 245p.
- ⁵⁷ ZHANG, Y. et al. Effect of annealing on ZnO thin films grown on (001) Silicon substrate by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition. **Semiconductor Sci and Technologic**. v. 6, p. 755-758, 2004.
- ⁵⁸ WANG, X.; ZHAO, M.; LIU, F.; JIA, J.; LI, X.; CAO, L. C₂H₂ gas sensor based on Ni-Doped ZnO dlectrospun nanofibers. **Ceramics International**, v. 39, p. 2883–2887, 2013.
- ⁵⁹ JAANISO, R.; TAN, O. K. **Semiconductor gas sensor**. Oxford: Woodhead Publishing, 2013.
- ⁶⁰ LEE, A. P.; REEDY, B. J. Temperature modulation in semiconductor gas sensing. **Sensors and Actuators B**, v. 60, 35–42, 1999.

⁶¹ VISWANATHAMURTHI, P.; BHATTARAI, N.; KIM, H. Y.; LEE, D. R. The photoluminescence properties of zinc oxide nanofibres prepared by electrospinning. **Nanotechnology**. v. 15, p. 320-323, 2004.

⁶² CHEN, T.; XING, G. Z.; ZHANG, Z.; CHEN, H. Y.; WU, T. Tailoring the photoluminescence of ZnO nanowires using Au nanoparticles.

Nanotechnology. v. 19, n. 43, 2008. 5711(5pp). [doi:10.1088/0957-4484/19/43/435711](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/43/435711).

⁶³ WEI, X. Q. et al. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂. **Physica B**. v. 388, p. 145-152, 2007.

⁶⁴ WANG, Y. G.; LAU, S. P.; LEE, H. W.; YU, S. F.; TAY, B. K. Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air. **Journal of Applied Physics**. v. 94, n. 1, p. 354-358, 2003.

⁶⁵ RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Editora Makron Books, 2008, 662p.

⁶⁶ MAHAN, B. N. **Química, um curso universitário**. 4. ed. Editora Edgard Bluncher, 6040.

⁶⁷ CHEN, W.; GAO, T.; LI, Q.; GAN, H. Enhanced gas sensing properties of flower-like ZnO nanostructure to acetylene. **Materials Technology**, v. 30, n. 2, p. 96-100, 2014.

⁶⁸ HO, G. W. Gas sensor with nanostructured oxide semiconductor materials. **Science of Advanced Materials**, v. 3, p. 150–168, 2011.

-
- ⁶⁹ FINE, G. F.; CAVANAGH, L. M.; AFONJA, A; BINIONS, R. Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. **Sensors**, v. 10, p. 5469-5502, 2010.
- ⁷⁰ ZHANGA, L.; ZHAO, J.; ZHENG, J.; LI, L.; ZHU Z. Hydrothermal synthesis of hierarchical nanoparticle-decorated ZnO microdisks and the structure-enhanced acetylene sensing properties at high temperatures. **Sensors and Actuators B**, v.158,p. 144–150, 2011.
- ⁷¹ IFTEKHAR UDDIN, A.S.M.; PHAN D.T.; CHUNG G. S. Low temperature acetylene gas sensor based on ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid. **Sensors and Actuators B**, v. 207, p. 362–369, 2015.
- ⁷² NGQONDO, S. T. **Hydrothermally grown Pb²⁺ doped ZnO nanorods for hydrogen and acetylene gas sensing**. Dissertação de Mestrado. Department of Physics, University of Zululand, April 2008.
- ⁷³ TAMA EKONGA, N.; LIEWHIRANB, C.; PHANICHPHANTA, A. S. Acetylene sensor based on Pt/ZnO thick films as prepared by flame spray pyrolysis. **Sensors and Actuators B**, v.152, p. 155–161, 2011.
- ⁷⁴ WANG, X. et al. C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers. **Ceramics International**, v. 39, p. 2883–2887, 2013.
- ⁷⁵ KANNAN, P.K. et al. CO₂ gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film. **Ceramics International**, [v. 40, n. 8, Part B](#), Sept., p. 13115–13122, 2014.
- ⁷⁶ YAMAZOE, N.; SAKAI G.; SHIMANOE K. Oxide semiconductor gas sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, n. 1, Apr., 2003.

⁷⁷ GHOBADIFARD, M et al. Zinc oxide nano-crystals assisted for carbon dioxide gas sensing prepared by solvothermal and sonochemical methods. **Iranian Chemical Communication**, v.3, p. 32-49, 2015.

⁷⁸ HASSAN, H. S.; KASHYOUT, A. B.; MORSI, I.; NASSER, A.A.A.; RAAFAT, A. Fabrication and characterization of gas sensor micro-arrays. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v.1, p. 34–40, 2014.

APÊNCIDE A - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante o período do doutorado, de Junho de 2010 a Maio de 2015, foram publicados 4 artigos completos e 6 trabalhos publicados em anais de congressos.

Artigos Completos

DOMINGUEZ, C. T. ; **VIEIRA, M. S.** ; R. M. OLIVEIRA ; M UEDA ; ARAUJO, C. B. ; GOMES, A. S. L. . *Three-photon excitation of an upconversion random laser in ZnO-on-Si nanostructured films*. **Journal of the Optical Society of America. B, Optical Physics**, v. 31, p. 1975-1980, 2014.

FERNANDES, B. B. ; OLIVEIRA, R. M. ; UEDA, M. ; MARIANO, S. F. M. ; RAMOS, A. S. ; **VIEIRA, M. S.** ; DE MELO, F. C. L. ; OLIVEIRA, G. *Effects of high temperature plasma immersion ion implantation on wear resistance of Ti-Si-B sintered alloys*. **Surface & Coatings Technology**, v. 228, p. 195-200, 2013.

OLIVEIRA, R.M. ; UEDA, M. ; TÓTH, A. ; UEDA, M. ; **VIEIRA, M. S.** *Growth of ZnO nanostructures on Si by means of plasma immersion ion implantation and deposition*. **Vacuum (Oxford)**, v. 2012, p. 1-5, 2012.

UEDA, M. ; Oliveira, R.M. ; Rossi, J.O. ; Mello, C.B. ; RANGEL, RITA C.C. ; **VIEIRA, M. S.** *Improvements of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) processing for materials surface modification*. **Surface & Coatings Technology**, v. 229, p. 97-104, 2012.

Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos

OLIVEIRA, R. M. ; **VIEIRA, M. S.** ; M Ueda ; A. Tóth . *Growth of ZnO Nanostructures on Si by means of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. In: **5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials**, 2010, Reims. NANOSMAT-5, 2010.

VIEIRA, M. S. ; Oliveira, R.M. ; Ueda, M. *ZnO Gas Sensor Prepared by Plasma Based Ion Implantation*. In: **12th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition**, 2013, Poitiers. PBII&D 2013, 2013. p. 108.

VIEIRA, M. S. ; Oliveira, R.M. ; UEDA, M. *Zinc Oxide Film on Glass Substrates by Means of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. In: **7th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials**, 2012, Foz do Iguaçu. Abstracts of 7th IPMM, 2012.

OLIVEIRA, R. M. ; **VIEIRA, M. S.** ; M Ueda ; A. Tóth . *Growth of Crystalline ZnO Nanostructures on Si by Means of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. In: **17th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams**, 2011, Harbin. 17th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams. Harbin, 2011. p. 102.

Oliveira, R.M. ; Ueda, Mario ; Gonçalves, J.A.N. ; **VIEIRA, M. S.** ; Mello, C.B. ; RANGEL, RITA C.C. *Plasma based ion implantation and deposition of semiconductor, polymeric and metal substrates*. In: **Encontro de Física 2011**, 2011, Foz do Iguaçu. Resumos do Encontro de Física 2011, 2011.

VIEIRA, M. S. ; Oliveira, R.M. ; Ueda, Mario. *Micro and nanostructures of ZnO obtained by plasma immersion ion implantation and deposition*. In: **Encontro de Física 2011**, 2011, Foz do Iguaçu. Resumos do Encontro de Física 2011, 2011.
