

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
CAMPUS DO VALE - CAMPUS CENTRO**

Gabriela Pereira Henrique

**SENSOR DE GASES BASEADO EM NANOESPUMAS
SEMICONDUCTORAS CONTENDO ÓXIDO DE ÍNDIO**

PORTO ALEGRE

2022

GABRIELA PEREIRA HENRIQUE

SENSOR DE GASES BASEADO EM NANOESPUMAS
SEMICONDUCTORAS CONTENDO ÓXIDO DE ÍNDIO

**Projeto Final de Curso submetido à
Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, como requisito necessário para
obtenção do grau de Bacharel em En-
genharia Física**

Porto Alegre, outubro de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

GABRIELA PEREIRA HENRIQUE

Esta Monografia foi julgada adequada para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física, sendo aprovada em sua forma final pela banca examinadora:

Orientador(a): Prof. Dr. Raquel Giulian
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
-UFRGS

Prof. Dr. Milton Andre Tumelero
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
-UFRGS

Prof. Dr. Anderson Thesing
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
-UFRGS

Porto Alegre, 25 de outubro de 2022

Agradecimentos

Agradeço imensamente a todos que me auxiliaram e me suportaram no período de produção desse trabalho.

Agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional e por entenderem e suportarem a distância.

Agradeço ao meu parceiro por sempre ser o meu maior incentivador e a minha primeira plateia para qualquer apresentação. Agradeço também pela compreensão e auxílio nesse período tão conturbado de produção desse trabalho.

Agradeço aos meus amigos por sempre estarem comigo e por me ajudarem a passar com mais leveza por esse momento.

Agradeço à minha orientadora por todo o suporte e instrução e, principalmente, por toda empatia.

Resumo

O objetivo do presente projeto consiste em estudar a viabilidade da aplicação do óxido de índio (In_2O_3) presente na superfície de nanoespumas semicondutoras de antimoneto de índio (InSb) como dispositivo detector de gás. Através de uma maior área de detecção e uma maior razão área superficial volume, busca-se produzir um sensor de gás de In_2O_3 mais eficiente. Filmes finos de In_2O_3 e InSb foram depositados sobre um substrato de Si, através da técnica de *magnetron sputtering* disponível no Laboratório de Conformação Nanométrica - UFRGS. Com o intuito de produzir o material poroso propício à detecção de gases, os filmes de InSb foram expostos à irradiação iônica. As propriedades estruturais de ambos os filmes foram caracterizadas, assim como os seus comportamentos frente à formação de defeitos. Por fim, diferentes testes elétricos, térmicos e de sensibilidade à exposição a gases foram realizados, a fim de caracterizar a resposta elétrica dos materiais e determinar a viabilidade do sistema In_2O_3 -InSb como detector de gás.

Palavras-chave: In_2O_3 , InSb, Sensor de Gás, Medidas Elétricas.

Abstract

The aim of this project is to study the feasibility of using indium oxide coming from ion irradiation-induced InSb foams as a gas sensor. Using an enhanced detection area and thus a higher surface area to volume ratio the aim is to produce a more efficient In_2O_3 gas sensor. Thin films were fabricated by magnetron sputtering technique, which is available at the Laboratório de Conformação Nanométrica - UFRGS. The porous material suited for gas detection was produced through ion irradiation of InSb films. Subsequently, structural properties of both films were characterized, as well as their behaviors with respect to defect formation. At last, different electrical, thermal and sensitivity to gas exposure tests were performed in order to characterize the electrical response of the materials and determine the feasibility of the use of a In_2O_3 -InSb system as a gas detector.

Keywords: In_2O_3 , InSb, Gas Sensor, Electrical Measurements.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Mecanismos de detecção	21
Figura 2 – Representação das funções de recepção e transdução	22
Figura 3 – Mecanismos de transferência eletrônica. a) barreira schottky b) tunelamento c) canal condutivo	23
Figura 4 – Esquemático da interação de O na superfície de SnO ₂	24
Figura 5 – Resposta de um sensor quando um gás redutor é inserido e, após, retirado	25
Figura 6 – Correlação entre a resposta e a pressão parcial de gás	26
Figura 7 – Efeito, na condutividade, do tamanho do grão com relação a espessura da região de carga espacial. a) grãos largos, com diâmetro maior que duas vezes o tamanho da região de carga espacial. b) região intermediária, com o diâmetro coincidindo exatamente com duas vezes o tamanho da região de carga espacial. c) grãos pequenos, com diâmetro menor que duas vezes o tamanho da região de carga espacial.	28
Figura 8 – Efeito do tamanho do grão na resposta do SnO ₂ quando exposto a CO e a H ₂	29
Figura 9 – Representação da diferença entre uma camada (a) porosa e (b) compacta	29
Figura 10 – Design de um dispositivo detector baseado em material semiconductor .	31
Figura 11 – Diagrama esquemático do equipamento e foto com as partes indicativas. (I) eletrônica, (II) base de medição, (III) câmara selada, (1) seletor de tensão AC, (2) porta USB, (3) chave liga/desliga, (4) fusível de proteção, (5) entrada de sinal e alimentação auxiliar, (6) botões de comando, (7) visor LCD, (8) ventilador de refrigeração, (9) ajuste de corrente injetada, (10) feed-throughs, (11) tampa de fixação/vedação, (12) válvula para medidor e (13) válvula entrada de gás	33
Figura 12 – (1,3) Massas de aquecimento e resfriamento superiores, (2) sondas de medição elétrica, (4) amostra, (5, 6) sensores de temperatura Pt-100, (7) massa de aquecimento de base, (8) molas, (9) parafuso de fixação. .	34
Figura 13 – Cronograma do projeto	36
Figura 14 – Comparação das curvas de aquecimento e resfriamento para as medidas de InSb realizadas com inserção de gás	41
Figura 15 – Comparação da curva obtida no segundo aquecimento realizado no terceiro protocolo com o resultado obtido no aquecimento em vácuo do InSb.	43
Figura 16 – Comparação das curvas de aquecimento e resfriamento da segunda medida (terceiro protocolo) em atmosfera de O ₂ realizada com o InSb .	43

Figura 17 – Comparação das curvas de aquecimento e resfriamento do InSb poroso para as medidas realizadas no quarto protocolo.	45
Figura 18 – Comparação das curvas de aquecimento, resfriamento e reaquecimento do InSb poroso para as medidas realizadas no quarto protocolo.	46
Figura 19 – Comparação da evolução da resposta elétrica do InSb como função da temperatura, durante o aquecimento, para medidas realizadas em vácuo e com inserção de gás.	51
Figura 20 – Comparação da evolução da resposta elétrica do InSb como função da temperatura, durante o resfriamento, para medidas realizadas em vácuo e com inserção de gás.	52
Figura 21 – Curvas da amostra medida em vácuo e das duas medidas realizadas em atmosfera de O ₂ . Período de aquecimento, indo de 20°C até 100°C.	53
Figura 22 – Curvas da amostra medida em vácuo e das duas medidas realizadas em atmosfera de O ₂ . Período de resfriamento, indo de 100°C até 45°C.	54
Figura 23 – Curvas da amostra medida em vácuo e das três medidas realizadas em atmosfera de O ₂ para o InSb irradiado. Período de aquecimento.	55
Figura 24 – Comparação da resposta elétrica do InSb poroso e como depositado. Curvas da amostra medida em vácuo e das 5 medidas realizadas em atmosfera de O ₂	56
Figura 25 – Comparação entre as respostas elétricas obtidas para o InSb poroso e para o In ₂ O ₃	57
Figura 26 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm ² à atmosfera de O ₂ . Segundo Protocolo - Aquecimento, indo da temperatura ambiente até 100°C	58
Figura 27 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm ² à atmosfera de O ₂ . Segundo protocolo - Resfriamento	59
Figura 28 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm ² à atmosfera de O ₂ . Aquecimento - Terceiro Protocolo.	60
Figura 29 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm ² à atmosfera de O ₂ . Terceiro Protocolo - Resfriamento	60
Figura 30 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm ² à atmosfera de O ₂ . Quarto Protocolo - Aquecimento.	61
Figura 31 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm ² à atmosfera de O ₂ . Quarto Protocolo - Resfriamento.	62
Figura 32 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm ² à atmosfera de O ₂ . Quarto Protocolo - Reaquecimento.	63
Figura 33 – Resposta do InSb NI à atmosfera de O ₂	64
Figura 34 – Resposta do In ₂ O ₃ como depositado à atmosfera de O ₂	64
Figura 35 – Esquemático sputtering	68

Figura 36 – Esquema do acelerador de íons TANDETRON.	69
Figura 37 – Diagrama esquemático do difratômetro de raios-x	72
Figura 38 – Espectro de RBS de um sistema de InSb/SiO ₂ /Si com o esquemático do processo de retroespalhamento	74
Figura 39 – Comparação dos espectros obtidos através da técnica RBS para o InSb, experimental e simulado no programa SIMNRA. As curvas foram deslocadas no eixo y para uma possibilitar a visualização em uma mesma imagem.	76
Figura 40 – Espectro de XPS para o InSb, In ₂ O ₃ e In metálico	78
Figura 41 – GIXRD de amostras de InSb irradiadas e não irradiadas de diferentes espessuras	79
Figura 42 – Comparação dos espectros obtidos através da técnica RBS para o In ₂ O ₃ , experimental e simulado no programa SIMNRA. As curvas foram deslocadas no eixo y para uma possibilitar uma melhor visualização em uma mesma imagem.	80
Figura 43 – GIXRD para a amostra de In ₂ O ₃ não irradiada	81
Figura 44 – Difusão de Knudsen em meio poroso	82

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tipos de Sensores de Gás	15
Tabela 2 – Lista de sensores comerciais	31
Tabela 3 – Sensores da Família MQ-X	32
Tabela 4 – Resultado Medidas Preliminares	38
Tabela 5 – InSb 2×10^{14} íon/cm ² em vácuo - Primeira Amostra	39
Tabela 6 – InSb 2×10^{14} íons/cm ² em vácuo - Segunda Amostra	39
Tabela 7 – InSb 2×10^{14} íons/cm ² com inserção de O ₂ - Primeira Medida	40
Tabela 8 – InSb 2×10^{14} ions/cm ² com inserção de O ₂ - Segunda Medida	42
Tabela 9 – InSb 2×10^{14} ions/cm ² com inserção de O ₂ - Segunda Amostra	44
Tabela 10 – InSb NI com inserção de O ₂	47
Tabela 11 – In ₂ O ₃ NI com inserção de O ₂	48
Tabela 12 – Resposta elétrica do InSb 2×10^{14} ions/cm ² quando na presença de O ₂	50
Tabela 13 – Composição dos filmes de InSb	77
Tabela 14 – Composição dos filmes de In ₂ O ₃	81

Lista de abreviaturas e siglas

In_2O_3	Óxido de índio
InSb	Antimoneto de Índio
SnO_2	Óxido de Estanho
CO	Monóxido de Carbono
O	Oxigênio
H_2	Hidrogênio
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X
RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutheford
XRD	Difração de Raios-X
GIXRD	Difração de Raios-X com Incidência Rasante
SOM	Óxido Metálico Semicondutor
TCO	Óxidos Condutores Transparentes
NO_2	Dióxido de Nitrogênio
WO_3	Trióxido de Tungstênio
O_3	Ozônio
U	Fator de utilidade (<i>Utility Factor</i>)
Pt	Platina
Au^{+7}	Íon de Ouro com carga positiva igual a 7
He^+	Íon de Hélio com carga positiva igual a 1

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	16
1.1.1	Objetivo Geral	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
1.2	Organização	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Caracterização estrutural dos materiais	18
2.2	Funcionamento de um sensor de estado sólido baseado em óxidos metálicos	19
2.2.1	Modelo de Ionossorção	22
2.2.2	Resposta elétrica do dispositivo	25
2.2.3	Fatores que influenciam na resposta do detector	27
2.2.4	Design e dispositivos existentes	31
3	METODOLOGIA	33
3.1	Equipamento analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (ERAD-STF)	33
3.2	Medidas elétricas utilizando o ERAD-STF	35
3.3	Planejamento	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Protocolos - Resultados Preliminares	38
4.1.1	Medidas Preliminares	38
4.1.2	Primeiro Protocolo	38
4.1.3	Segundo Protocolo	40
4.1.4	Terceiro Protocolo	42
4.1.5	Quarto Protocolo	44
4.1.6	Quinto Protocolo	47
4.1.7	Sexto Protocolo	48
4.2	Comportamento Geral	50
4.3	Resposta à inserção de Oxigênio	58
5	CONCLUSÃO	65

	APÊNDICES	67
	APÊNDICE A – ANÁLISE DOS MATERIAIS	68
A.1	Magnetron Sputtering	68
A.2	Irradiação Iônica	69
A.3	X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS	71
A.4	X-Ray Diffraction - XRD	71
A.5	Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS	73
A.6	Caracterização estrutural InSb	76
A.7	Caracterização Estrutural In₂O₃	80
	APÊNDICE B – DIFUSÃO DE KNUDSEN	82
	APÊNDICE C – SCRIPT	83
	REFERÊNCIAS	84

1 Introdução

Sensores de gás são dispositivos amplamente utilizados, sendo encontrados em instalações domésticas, comerciais e de pesquisa. Uma das aplicações que pode ser citada para esse tipo de dispositivo é na área de segurança, uma vez que sensores de fumaça são frequentemente encontrados em empresas e indústrias [Tricoli e Teleki 2010, Nikolic et al. 2020, Dey 2018]. Além disso, operações no ramo aeroespacial também podem ser um exemplo de aplicação de sensores de gás, uma vez que Hidrogênio (H_2) muitas vezes é utilizado como combustível e propulsor [Nikolic et al. 2020]. Como H_2 é um gás altamente inflamável que forma uma mistura explosiva quando misturado ao ar e, além disso, nas condições normais de temperatura e pressão é incolor, inodoro e insípido, é muito importante o monitoramento contínuo dessa espécie quando há a necessidade de utilização [Hübert et al. 2011]. Além da aplicação em segurança, na detecção de baixas concentrações de gases inflamáveis, explosivos ou tóxicos e no monitoramento dos níveis de poluição ambiental, dispositivos detectores de gás também são utilizados em laboratórios, processos industriais, na agricultura e na medicina [Vieira 2015, Nikolic et al. 2020].

Existem diversas maneiras de se fabricar um dispositivo que possa servir como detector de gás, assim como existem meios diferentes de detecção. Geralmente os sensores são classificados de acordo com o mecanismo responsável pela detecção, onde a variação de propriedades elétrica, ótica, acústica, cromatográfica e calorimétrica podem ser citadas [Dey 2018]. Atualmente, sensores do tipo catalítico, eletroquímico, semicondutor e infravermelho são os mais utilizados [Vieira 2015].

De acordo com [Vieira 2015], os sensores catalíticos são utilizados desde o século XX e seu funcionamento é relativamente simples. Esses são compostos por dois filamentos, geralmente de platina (Pt), sendo um ativo e um de referência. Quando o gás entra em contato com o filamento ativo, ocorre uma mudança na resistência elétrica e a presença do gás é detectada.

Sensores eletroquímicos utilizam eletrodos para detectar e mensurar a concentração de gás presente. Quando o gás entra em contato com os eletrodos, uma reação de oxirredução acontece e uma corrente proporcional à concentração do gás é gerada [Vieira 2015].

Sensores infravermelhos tem o funcionamento baseado na faixa de absorção do espectro eletromagnético de cada material. A resposta de um volume conhecido de gás ao infravermelho é utilizada para determinar e detectar a presença de um certo tipo de gás [Vieira 2015].

Por último, sensores semicondutores funcionam com base na mudança da condutividade de materiais semicondutores quando expostos à atmosfera com gás. Cada tipo de sensor tem suas vantagens e desvantagens, como pode ser visto na tabela 1.

Tabela 1 – Tipos de Sensores de Gás

Parâmetro	Semicondutor	Catalítico	Eletroquímico	Térmico	Infravermelho
Sensibilidade	E	B	B	R	E
Precisão	B	B	B	B	E
Seletividade	P	R	B	R	E
Tempo de Resposta	E	B	P	B	P
Estabilidade	B	B	R	B	B
Durabilidade	B	B	P	B	E
Manutenção	E	E	B	B	P
Custo	E	E	B	B	P
Adequação a instrumentos portáteis	E	B	P	B	R

Legenda: E: excelente, B: Bom, P: pobre, R: ruim

Fonte: Adaptado de: Korotcenkov 2007

Dentre esses, o sensor baseado em filmes semicondutores pode apresentar excelente resposta à concentrações baixas e alta robustez [Vaz 2021], então, ele será o alvo do estudo e melhor descrito nos capítulos seguintes. Atualmente já existe uma ampla gama de pesquisas em materiais semicondutores, já que esses são usados em larga escala no mercado tecnológico. Para a aplicação em sensores, os estudos podem ser focados em controlar a seletividade e a resposta do sensor de acordo com o material, técnicas de deposição e tratamento escolhidos. Para o presente trabalho, a linha de estudo será acerca de materiais cujo comportamento semicondutor advém de uma não estequiometria estrutural [Korotcenkov et al. 2007] (defeitos por sítios desocupados).

Visando gerar um sensor mais eficiente, será feito o estudo da viabilidade da aplicação óxido de índio (In_2O_3) presente na superfície do antimoneto de índio (InSb) poroso. O InSb, que também é um material semicondutor, apresenta a formação de óxido de índio em sua superfície quando em contato com a atmosfera e, ao ser irradiado com um feixe de partículas com determinadas energias e fluências, torna-se poroso [Giulian et al. 2017]. Essa mudança estrutural aumenta significativamente a área superficial do InSb, o que também aumenta a área disponível para contato com o In_2O_3 .

Segundo [Yamaura et al. 1996], o In_2O_3 apresenta alta sensibilidade e seletividade

ao monóxido de carbono (CO) sobre H_2 , quando operando em temperaturas acima de $300^\circ C$. Além disso, ainda segundo [Yamaura et al. 1996], a resposta do material ao CO é ainda mais acentuada ao dopar o mesmo com Rb_2CO_3 . Um sensor com boa resposta ao CO e alta seletividade a esse frente a outros gases coexistentes, como H_2 , hidrocarbonetos e vapor de água, operando em uma temperatura razoável, poderia ser aplicado para o monitoramento contínuo de CO em escapamentos de combustão, podendo prevenir acidentes por envenenamento de CO [Yamaura et al. 1996].

Outra aplicação possível de ser citada é a detecção de Ozônio (O_3) e NO_2 , em um intervalo de concentração de ppb a ppm [Suchea et al. 2006]. Segundo estudos [Suchea et al. 2006], a variação de tamanho de grão do filme de In_2O_3 depositado é o fator determinante da sensibilidade dos filmes de InO_x ao ozônio.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a viabilidade da utilização para a detecção de gás o óxido de índio presente em nanoespumas semicondutoras de antimoneto de índio.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos é possível mencionar o seguinte:

- Realizar a caracterização elétrica dos materiais
- Testar o comportamento do sistema $InSb-In_2O_3$ quando exposto à gases

De modo que, com esses passos, seja possível entender o comportamento do sistema de $InSb-In_2O_3$ e testar a viabilidade da sua utilização como dispositivo detector.

1.2 Organização

O presente trabalho está organizado nos seguintes capítulos:

Capítulo 2: Base e fundamentação teórica, onde os conceitos básicos de detecção baseada em dispositivos semicondutores são apresentados e as características gerais dos materiais são abordadas. Além disso, há também uma breve discussão sobre os dispositivos detectores atuais presentes no mercado.

Capítulo 3: Descrição da metodologia utilizada para a caracterização elétrica dos materiais e realização dos testes para detecção de gases. Nesse capítulo há uma breve descrição do equipamento utilizado para realizar as medidas elétricas e, também, dos protocolos de medidas realizados

Capítulo 4: Descrição dos resultados obtidos acerca das medidas elétricas realizadas e discussão sobre a interpretação desses.

Capítulo 5: Conclusão sobre a viabilidade da aplicação do sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-InSb}$ como dispositivo sensor de gás

Apêndices: Neste capítulo há toda a descrição das técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais, assim como os resultados obtidos através dessas.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Caracterização estrutural dos materiais

Os filmes de InSb e In_2O_3 foram depositados por desbastamento iônico magnético (do inglês *sputtering*) sobre substrato de SiO_2/Si . O sistema utilizado foi o AJA Orion-8 Magnetron Sputtering do Laboratório de Conformação Nanométrica na UFRGS. A deposição foi realizada em um período anterior ao desse trabalho.

Antes da realização das medidas elétricas para testar a viabilidade da utilização do conjunto InSb/ In_2O_3 como detector de gás, a caracterização estrutural de ambos os materiais foi realizada. Para tal, os materiais foram irradiados com um feixe de elétrons e analisados utilizando técnicas como espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (do inglês *Rutherford backscattering spectrometry* - RBS), difração de raios-x a ângulos rasantes (do inglês *x-ray diffraction*) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (do inglês *x-ray photoelectron spectroscopy*). Mais detalhes sobre as técnicas e análises podem ser encontrados no Apêndice A.

O InSb é um semicondutor com um *bandgap* estreito (0.17eV em temperatura ambiente) e alta mobilidade ($78000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [Ashley et al. 1997], o qual possui aplicações em dispositivos de alta velocidade e baixo consumo de energia. Em contraponto, o In_2O_3 é um semicondutor de *bandgap* largo, sendo possível encontrar na literatura valores que variam de 2.6 eV até 3.7 eV [Bourlange et al. 2008, Bierwagen 2015].

O In_2O_3 faz parte do grupo denominado como óxidos condutores transparentes (do inglês Transparent Conducting Oxide - TCO), que é um grupo de materiais com alta transmitância ótica na região do visível e baixa resistividade elétrica [Clatot et al. 2010]. Dentre esses materiais, o óxido de índio dopado com estanho é o mais utilizado [Clatot et al. 2010]. Os filmes finos de In_2O_3 utilizados para o presente trabalho não são transparentes.

Segundo [Suchea et al. 2006], o In_2O_3 apresenta alta refletância no IV, alta transmitância luminosa e boas propriedades elétricas. Em razão disso, é amplamente estudado para aplicações como eletrodos transparentes para células solares, *flat panel displays*, e revestimento para vidros arquitetônicos. Também são largamente utilizados para aplicação em sensores de gás, uma vez que as propriedades elétricas dos filmes finos desse material são fortemente correlacionadas com a presença de gases oxidantes [Suchea et al. 2006]. No entanto, sensores baseados em In são consideravelmente caros [Clatot et al. 2010].

Através do RBS foi possível confirmar que o InSb fica poroso ao ser irradiado, sendo a maior porosidade encontrada com a corrente de 1000nA, enquanto que o In_2O_3 não sofre mudanças consideráveis na sua estrutura. Além disso, como pode ser visto no

Apêndice A, é possível confirmar a presença de In_2O_3 na superfície do InSb poroso através da técnica de XPS.

2.2 Funcionamento de um sensor de estado sólido baseado em óxidos metálicos

Sensores de gás são dispositivos que emitem um sinal, geralmente elétrico, quando na presença de um certo tipo de gás. Sua necessidade está geralmente atrelada a gases tóxicos e materiais inflamáveis e sua utilização mais rudimentar remonta à época de exploração de minas de carvão [Vieira 2015], onde pássaros eram utilizados para detectar a presença de gases tóxicos inodoros, sendo a sua morte o sinal da presença desses. Com a industrialização e a evolução tecnológica, foram desenvolvidos meios mais confiáveis e menos nocivos à seres vivos para a detecção da presença de gás.

Atualmente, o desenvolvimento de um sensor de gás confiável, com alta resolução, resposta rápida e boa seletividade, principalmente à temperatura ambiente, ainda é um desafio. Para a construção de um dispositivo sensor de gás baseado em material semicondutor, existem opções como óxidos metálicos, polímeros condutores, nanotubos de carbono e materiais 2D [Nikolic et al. 2020]. Dentre esses, os óxidos metálicos são os mais usuais, uma vez que os mesmos podem ser fabricados de maneira relativamente simples e possuem alta resolução e repetibilidade. No entanto, geralmente também possuem baixa seletividade e altas temperaturas de operação [Nikolic et al. 2020].

O germânio (Ge) foi o primeiro material semicondutor utilizado como um material sensível a gás, sendo essa utilização realizada por Walter H. Brattain e John Bardeen [Brattain W.H.; Bardeen 1953]. Após, em 1954, Heiland notou que a pressão parcial dos gases da atmosfera possuía efeito na condutividade do óxido de zinco [Heiland 1954], o que posteriormente foi associado ao fenômeno de adsorção e dessorção na superfície das moléculas de gás na superfície do óxido de zinco [Seiyama T.; Kato 1962]. Por fim, em 1971, Taguchi aplicou óxido de estanho no primeiro sensor comercial [Taguchi 1971].

Em meados da década de 60, estudos envolvendo a utilização materiais como In_2O_3 , TiO_2 e ZnO para detecção ganharam atenção [Asri et al. 2021, Vieira 2015]. Segundo Iwamoto [Shimano e Yamazoe 2009], os óxidos metálicos podem ser separados em 3 grupos, sendo o critério de classificação a quantidade de oxigênio (O) adsorvida e dessorvida reversivelmente na faixa de temperatura ambiente até 500°C . Materiais como o In_2O_3 , que são semicondutores do tipo n, podem ser classificados no segundo grupo, Grupo B, onde a adsorção e dessorção de O na faixa de temperatura mencionado acima é considerada baixa.

De acordo com [Dey 2018], os óxidos metálicos semicondutores também podem ser

classificados quanto a sua temperatura de operação, sendo o primeiro grupo o de materiais que seguem efeitos de condutância de superfície, operando a baixas temperaturas (400°C - 700°C), e o segundo o de materiais que seguem efeitos de condutância de volume e operam a altas temperaturas. Materiais como o SnO₂, In₂O₃ e ZnO, que são óxidos que operam a baixas temperaturas, são chamados de materiais de condutância de superfície [Dey 2018].

De maneira geral, a performance de um dispositivo detector pode ser avaliada por diferentes parâmetros [Dey 2018, Keithley 1972], tais como:

- resolução: representa a menor quantidade de gás analito que consegue ser detectada dentro do tempo de detecção
- seletividade: representa a capacidade do dispositivo de detectar um gás específico quando esse está em uma mistura de outros gases
- tempo de resposta: é o período de tempo para a concentração de gás alcançar uma concentração para o qual o sensor gere um sinal correspondente. Corresponde ao tempo necessário para que a resistência do sensor atinja 90% da variação total quando na presença de gás.
- tempo de recuperação: é o tempo necessário para o sensor voltar para 90% do seu valor inicial de resistência.
- repetibilidade: representa a capacidade do sensor de reproduzir resultados por um certo período de tempo

Um sensor ideal deve apresentar alta resolução e seletividade, baixo tempo de resposta e recuperação, alta repetibilidade e baixo custo de fabricação [Dey 2018, Vaz 2021].

Em vias gerais, o funcionamento de sensores semicondutores é baseado na interação das moléculas de gás com a superfície do material e a alteração que essa interação causa. Dito isso, quanto maior a área superficial disponível, maior poderá ser a interação do gás com o sensor e maior será a sensibilidade do material [Nikolic et al. 2020, Dey 2018].

De acordo com [Dey 2018], óxidos metálicos utilizados como sensores são formados por grãos interconectados. Quando em contato com a atmosfera, moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície de cada grão e extraem elétrons da banda de condução do óxido, prendendo esses na superfície como íons (as moléculas são adsorvidas como íons). A presença de carga negativa superficial produz uma curvatura na banda de condução e uma barreira de potencial na superfície, cuja altura e profundidade dependem da quantidade de oxigênios ionossorvidos. Como resultado, há a formação de uma camada de depleção, a qual é chamada de camada de carga espacial.

A detecção em si de um gás por um óxido metálico semiconductor (do inglês *semiconductor metal oxide* - SMO) acontece através da mudança das propriedades elétricas causadas pela interação do gás com a superfície do SMO. De maneira geral, pode-se dizer que existem 3 mecanismos principais responsáveis pela alteração dessas propriedades durante a interação óxido metálico com gases ao redor [Korotcenkov et al. 2007]. O primeiro é a mudança da concentração dos portadores de carga quando uma molécula/átomo de gás é adsorvida e quando reações químicas de redução/oxidação acontecem. O segundo é a mudança na altura da barreira de potencial no limite dos cristalitos através da difusão de oxigênio e gás entre grãos. O terceiro é a alteração de parâmetros como mobilidade e concentração de centros ionizantes em decorrência da difusão de vacâncias de oxigênio no volume do material. Todos os mecanismos podem ser vistos na Figura 1.

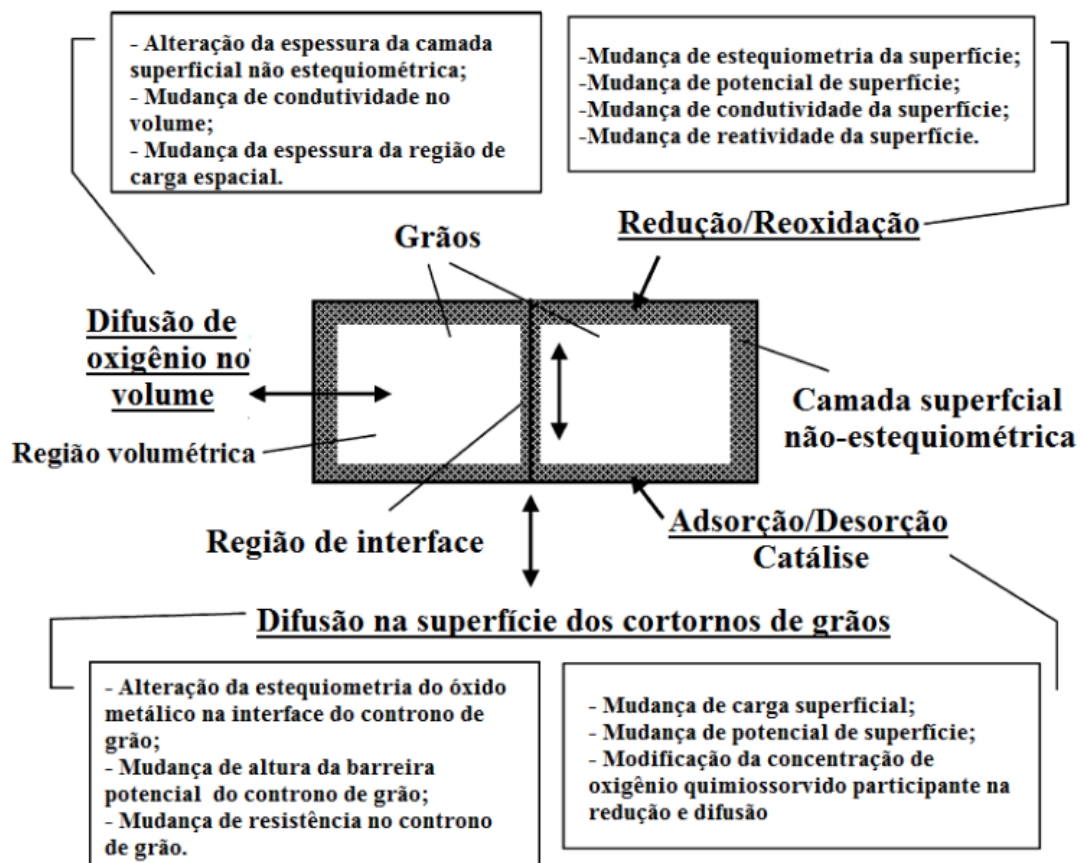


Figura 1 – Mecanismos de detecção

Fonte: Adaptado de [Korotcenkov et al. 2007]

Portanto, de modo geral, é possível dizer que o mecanismo de detecção de um gás analito por um óxido metálico inclui o processo de redução/oxidação, adsorção de espécies químicas diretamente no semiconductor, transferência de elétrons deslocalizados da banda de condução para estados localizados da superfície (e vice-versa), efeitos catalíticos e complexas reações químicas entre as diferentes espécies químicas adsorvidas [Dey 2018].

Além disso, a resposta em condutividade do material está diretamente correlacionada com o mecanismo de transferência de carga entre o óxido metálico e o gás analito [Dey 2018].

É possível descrever os mecanismos citados acima e, conseqüentemente, o comportamento da resposta de um dispositivo detector baseado em óxido metálico, através do modelo de ionossorção (do inglês *ionosorption model*) [Tricoli e Teleki 2010], que será descrito em sequência.

2.2.1 Modelo de Ionossorção

No modelo de ionossorção é possível dizer, de maneira geral, que a resposta do sensor é baseada nas funções de recepção e transdução [Dey 2018, Tricoli e Teleki 2010, Shimanoe e Yamazoe 2009]. Para sensores do tipo resistivo, é possível dizer que o grão atua como receptor enquanto que o contato intergrão é o responsável pela tradução da recepção em resposta elétrica.

A função do receptor está relacionada à interação intrapartícula, dizendo respeito à resposta do cristalito (*constituent crystal*) à atmosfera ao redor e ao reconhecimento do gás alvo na interface sólido-gás [Dey 2018]. Já a função do transdutor é responsável por converter essas alterações de parâmetros físicos em parâmetros elétricos, como resistência, capacitância e indutância, estando relacionada às características de transporte do material [Tricoli e Teleki 2010]. A representação de ambas as funções pode ser vista na Figura 2

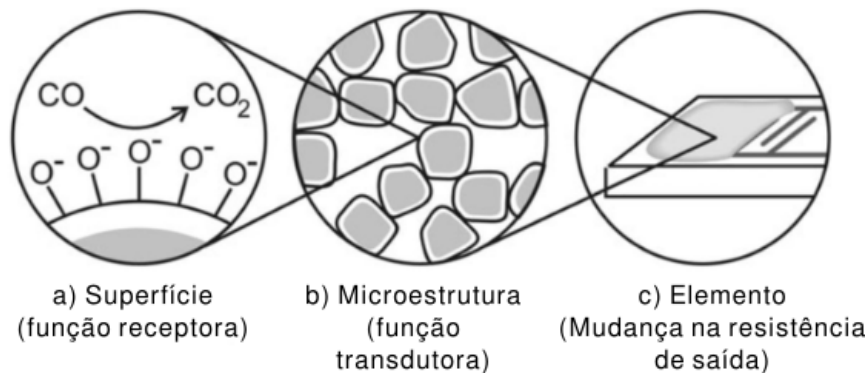


Figura 2 – Representação das funções de recepção e transdução

Fonte Adaptado de: [Dey 2018]

Para interagir com os gases ao redor, o semiconductor fornece elétrons ao gás para que esse seja adsorvido como espécies aniônicas ou recebe elétrons do gás para que esse seja adsorvido como espécie catiônica. Essa transferência/recepção de elétrons no semiconductor acontece com elétrons do volume do material e muda a energia da estrutura de bandas como um todo. Então, quando o óxido semiconductor está exposto à atmosfera, há a adsorção de oxigênio como ânion (O^- ou O_2^-), extraíndo elétrons da banda de condução e criando uma flexão nessa [Suman 2016, Jaaniso et al. 2020]. Esses íons adsorvidos espalham

elétrons do interior do material, aumentando a barreira de potencial nos limites dos grãos, o que forma uma região perto da superfície do óxido onde a mobilidade dos elétrons é reduzida e a resistência é mais alta, sendo essa a chamada região de depleção [Dey 2018].

Quando se coloca o SMO sob uma diferença de potencial para mensurar suas propriedades elétricas, os elétrons vão migrar através dos grãos, atravessando a região depletada. Para modelar essa transferência eletrônica, pode-se tratar cada grão como uma esfera contendo um núcleo (do inglês *core*) com carga e uma superfície, com certa espessura, depletada. De acordo com [Shimano e Yamazoe 2009], existem 3 mecanismos diferentes que podem ser citados para a transferência eletrônica entre as esferas. O primeiro é o de barreira dupla de Schottky, onde os elétrons migram do *core* de uma esfera para o *core* da outra através da região em contato entre elas ao passar pela barreira de potencial. O segundo modelo considera que os elétrons na periferia do *core* podem tunelar entre os *gaps* de regiões sem contato entre as esferas. Nesse mecanismo, a condutância é proporcional à quantidade de elétrons periféricos, que depende da altura da barreira de superfície. O último considera que os elétrons migram através de um canal de condução formado entre o *core* das esferas. Os 3 mecanismos estão ilustrados na Figura 3.

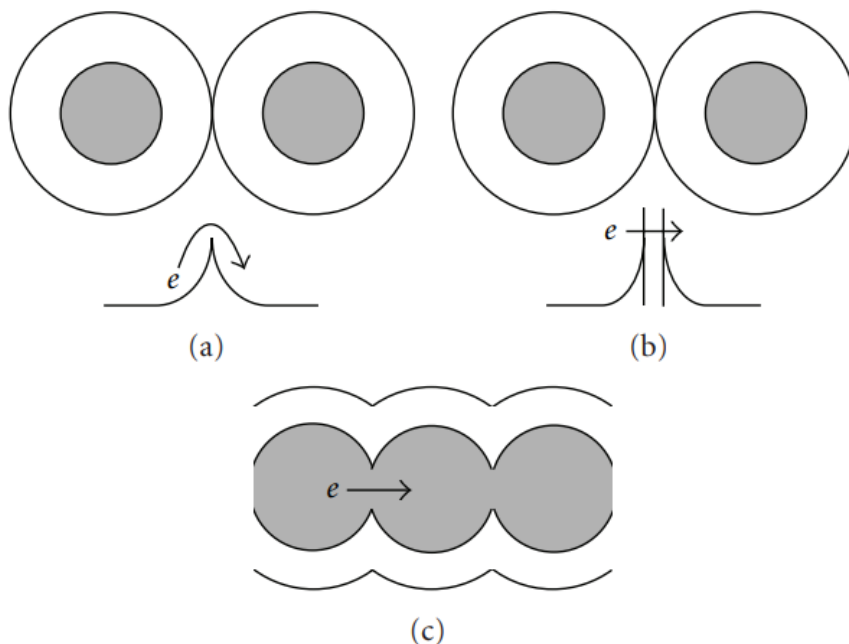


Figura 3 – Mecanismos de transferência eletrônica. a) barreira schottky b) tunelamento c) canal condutivo

Fonte: Adaptado de [Shimano e Yamazoe 2009]

As propriedades químicas dos oxigênios de superfície são as responsáveis pela função de recepção, uma vez que essa função representa a habilidade da superfície do óxido de interagir com o gás alvo [Tricoli e Teleki 2010]. Mudanças que modifiquem a superfície do

óxido, como a adição de algum material, alteram a função recepção do SMO e a resolução do dispositivo. A presença de um gás analito desloca o estado de equilíbrio das reações de oxigênio de superfície, e é a função transdução que representa isso, convertendo a alteração da função de trabalho em sinal elétrico [Tricoli e Teleki 2010].

Quando um gás redutor é inserido a quantidade de oxigênios adsorvidos decresce, liberando elétrons e diminuindo os centros espalhadores, de modo que há o aumento da condutividade eletrônica do material [Tricoli e Teleki 2010]. Na Figura 4 há o modelo esquemático da ionossorção de oxigênio na superfície de SnO_2 quando exposto ao ar a 300°C [Tricoli e Teleki 2010].

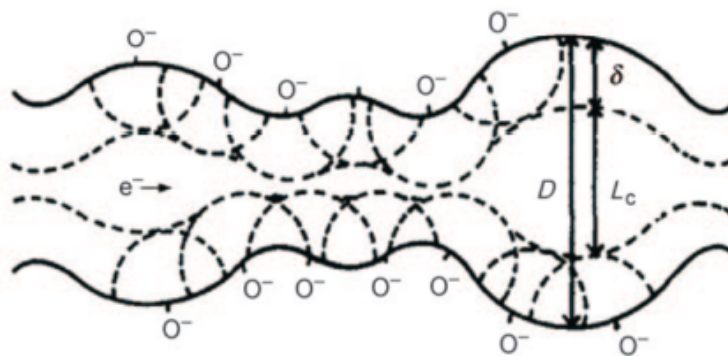


Figura 4 – Esquemático da interação de O na superfície de SnO_2

Fonte: Adaptado de: [Tricoli e Teleki 2010]

2.2.2 Resposta elétrica do dispositivo

A resposta elétrica a um gás de um material detector pode ser definida, empiricamente, pela razão entre a resistência do material quando em contato com o ar (R_a) e quando em contato com o gás (R_g) [Jaaniso et al. 2020]. Essa resposta, definida como sensibilidade do sensor, pode ser vista na expressão 2.1.

$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \quad (2.1)$$

Da equação 2.1, é possível ver que quanto maior a diferença entre a resistência do SMO quando em atmosfera e quando em contanto com o gás, maior será a sensibilidade do dispositivo.

De acordo com [Jaaniso et al. 2020], outras propriedades importantes também podem ser definidas, como os tempos de resposta τ_{res} e recuperação τ_{rec} , os quais definem a taxa de resposta do dispositivo. O tempo de resposta τ_{res} é correspondente ao tempo necessário para atingir 90% do valor de resistência estável após a injeção do gás, enquanto que o tempo de recuperação τ_{rec} é o tempo necessário para voltar a 90% do valor de resistência original ao se retirar o gás. A representação da variação da resposta de um sensor quando exposto temporariamente à presença de gás pode ser vista na Figura 5.

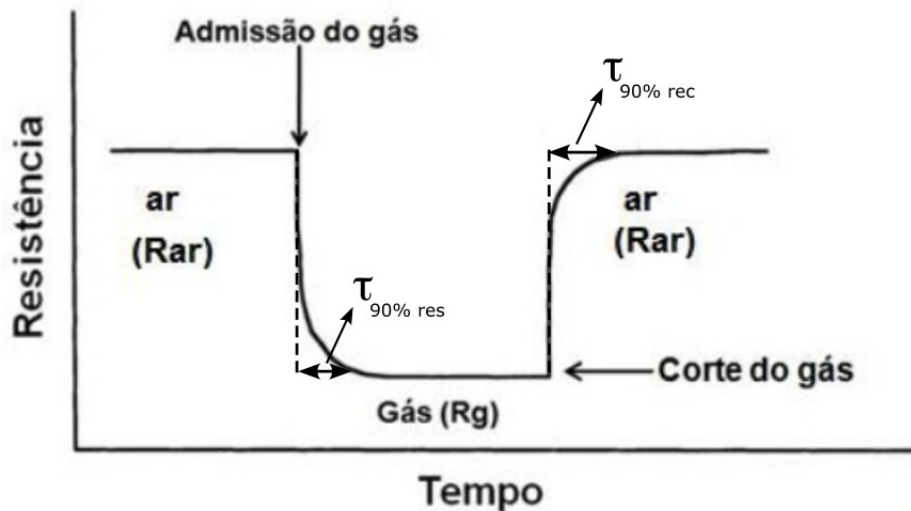


Figura 5 – Resposta de um sensor quando um gás redutor é inserido e, após, retirado

Fonte: Adaptado de [Jaaniso et al. 2020]

Além disso, de acordo com [Jaaniso et al. 2020] a sensibilidade também pode ser definida como a curvatura da curva que representa a relação entre a resposta do gás e a pressão parcial de gás disponível (P_g).

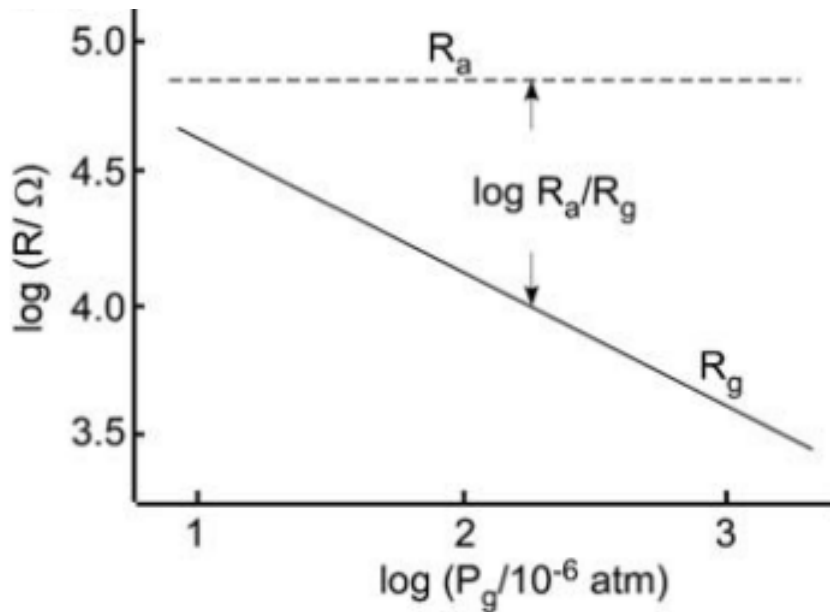


Figura 6 – Correlação entre a resposta e a pressão parcial de gás

Fonte: Adaptado de: [Jaaniso et al. 2020]

Empiricamente, sabe-se que a relação entre a resposta e a pressão parcial de gás segue uma correlação linear em escala logarítmica (Figura 6), o que leva a uma expressão que segue a lei de potências [Jaaniso et al. 2020], podendo ser descrita como:

$$\frac{R_a}{R_g} = cP_g^\alpha \quad (2.2)$$

onde α é o indexador de potência e pode ser aproximado como um valor constante para uma grande variedade de gases.

Entende-se que com a reação com o gás analito a condutividade do óxido metálico varia de acordo com a sua função transdução. No caso de semicondutores tipo n com vacâncias de oxigênio agindo como doadores de elétrons, uma reação de redução na superfície do óxido leva à injeção de elétrons livres na banda de condução do material semiconductor, por gerar mais vacâncias de oxigênio [Dey 2018]. Uma vez que o gás é removido e o filme é exposto à atmosfera, a superfície reoxida e a condutividade diminui, já que algumas vacâncias de oxigênio são preenchidas. O contrário acontece quando o óxido é exposto a um gás oxidante, sendo a condutividade primeiramente diminuída para depois retornar ao seu valor original (removendo o gás) [Dey 2018]. No entanto, a variação da condutividade depende não só da quantidade de portadores de cargas disponíveis, mas também da morfologia do material, da quantidade de dopantes/impurezas e da temperatura de operação. Esses fatores serão abordados mais profundamente em sequência.

2.2.3 Fatores que influenciam na resposta do detector

De acordo com [Jaaniso et al. 2020], tanto a resposta do sensor quanto a taxa de resposta e recuperação (τ_{res} e τ_{rec} , respectivamente) possuem relação com a temperatura. Com o aumento da temperatura, a taxa de resposta aumenta. Já a resposta depende também do tipo de gás ao qual o óxido está exposto. Quando exposto à um gás inflamável a resposta aumenta até um máximo ao se aumentar a temperatura, e então começa a reduzir. Isso acontece porque, no regime de baixas temperaturas, apenas as reações de superfície são relevantes, e a taxa de reações de superfície entre o gás adsorvido e os oxigênios aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. No entanto, no regime de altas temperaturas o mecanismo de difusão de Knudsen [Apêndice B] começa a ser relevante [Jaaniso et al. 2020]. Depois de uma certa temperatura, a pressão parcial na área sensível do material é consideravelmente menor que a pressão parcial nominal de gás, uma vez que parcela significativa das moléculas do gás são absorvidas pelo material pelo movimento difusivo.

A razão entre a resposta real do gás e a resposta ideal, sem atenuação, é conhecida como fator de utilidade (do inglês *utility factor* - U). O *utility factor* permanece constante no regime de baixas temperaturas, diminuindo rapidamente com o aumento da temperatura, aumento do caminho de difusão (espessura de camada sensível) e diminuição do tamanho de poro [Jaaniso et al. 2020].

Existe uma ampla gama de tecnologias que podem ser utilizadas para otimizar a performance de um sensor. A resolução de um sensor pode ser aumentada significativamente ao se alterar a microestrutura do material, como, por exemplo, o tamanho de grão [Dey 2018].

Para grãos largos, com o diâmetro (D) maior que 2 vezes a camada de carga espacial (L), pode-se dizer que a condutância é limitada pela barreira schottky nos limites do grão [Tricoli e Teleki 2010, Dey 2018]. Para grãos largos, mas com o diâmetro coincidindo exatamente com duas vezes a espessura da camada de carga espacial, a condutância é limitada pela formação de pescoços entre os grãos [Tricoli e Teleki 2010, Dey 2018]. Já para grãos pequenos ($D < 2L$), a condutividade é influenciada por cada grão individualmente. Quanto menor o grão, melhor a resolução, no entanto, menor a estabilidade estrutural [Dey 2018] e, conseqüentemente, menor a repetibilidade do sensor. Na Figura 7 é possível ver a representação dos 3 regimes de tamanhos de grão com relação ao comprimento da camada de carga espacial

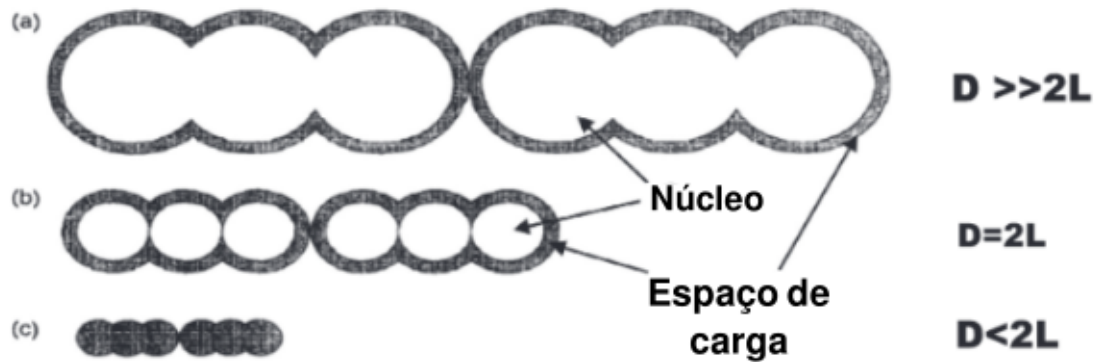


Figura 7 – Efeito, na condutividade, do tamanho do grão com relação a espessura da região de carga espacial. a) grãos longos, com diâmetro maior que duas vezes o tamanho da região de carga espacial. b) região intermediária, com o diâmetro coincidindo exatamente com duas vezes o tamanho da região de carga espacial. c) grãos pequenos, com diâmetro menor que duas vezes o tamanho da região de carga espacial.

Fonte: Adaptado de: [Dey 2018]

O SnO_2 pode ser tomado como exemplo para representar esses 3 regimes. Para o SnO_2 , sabe-se que quando os grãos são muito maiores que o comprimento a camada de carga espacial, o mecanismo de sensibilidade é controlado, basicamente, pelos limites/contornos de grão [Tricoli e Teleki 2010]. Para grãos pequenos, mas ainda maiores que duas vezes o comprimento da camada de carga espacial, pode-se dizer que existe um canal condutivo e a alteração na concentração de oxigênios adsorvidos vai apenas alterar a espessura desse canal [Tricoli e Teleki 2010]. No entanto, quando o grão é menor ou igual a duas vezes o comprimento da camada de carga espacial, pode-se dizer que o grão inteiro é depletado. Com isso, quando há a redução dos oxigênios adsorvidos um canal condutivo é aberto através do óxido [Tricoli e Teleki 2010]. Isso aumenta consideravelmente a resposta do sensor quando na presença de um gás.

Nos estudos conduzidos por [Tricoli e Teleki 2010], foi demonstrado que a diferença na resistência apresentada pelo SnO_2 quando exposto ao ar atmosférico e quando exposto ao H_2 ou CO aumenta conforme o tamanho de grão diminui. Nesse estudo, como pode ser visto na Figura 8, o aumento da resposta aconteceu de maneira gradativa até um certo limiar e após esse, a curva apresentou um crescimento abrupto. Esse efeito foi atribuído ao regime de depleção completa dos grãos constituintes ($D < 2L$). Um efeito similar também foi encontrado para a resposta de um dispositivo sensível a NO_2 baseado em WO_3 granular [Shimano e Yamazoe 2009].

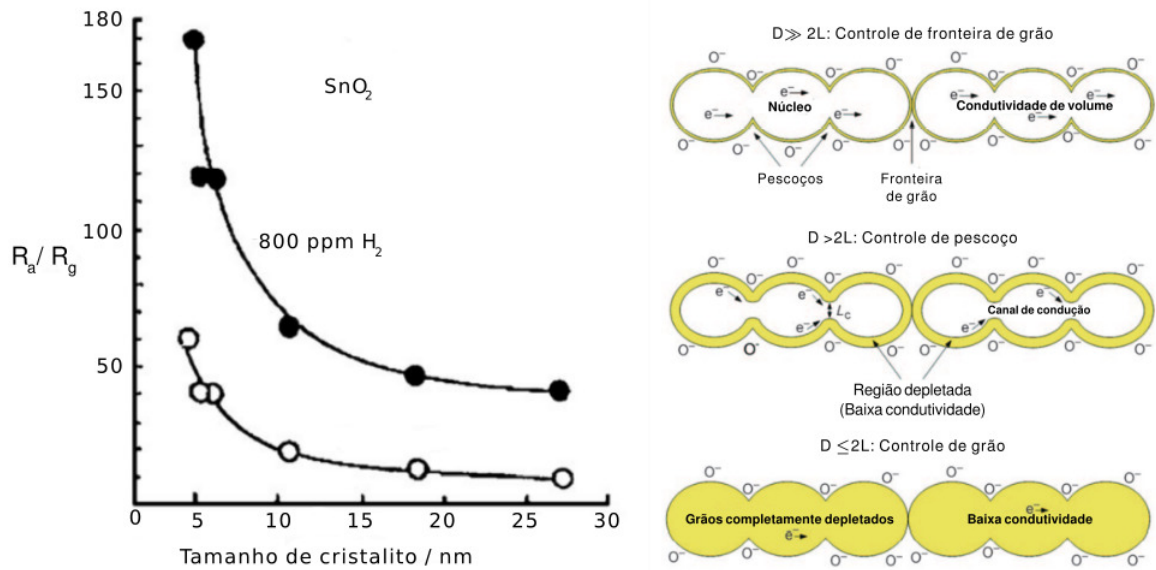


Figura 8 – Efeito do tamanho do grão na resposta do SnO_2 quando exposto a CO e a H_2

Fonte: Adaptado de [Tricoli e Teleki 2010]

De acordo com [Vaz 2021, Dey 2018], outra maneira de melhorar a resolução de um dispositivo via alteração estrutural é deixando esse poroso. Isso acontece porque em um material compacto a interação ocorre somente na superfície do material, enquanto que em um material poroso o gás pode penetrar no volume e interagir quase que individualmente com cada grão, o que faz com que a corrente em um material poroso seja determinada pelas barreiras entre cada grão, e não só pela espessura da camada de depleção da superfície do material.

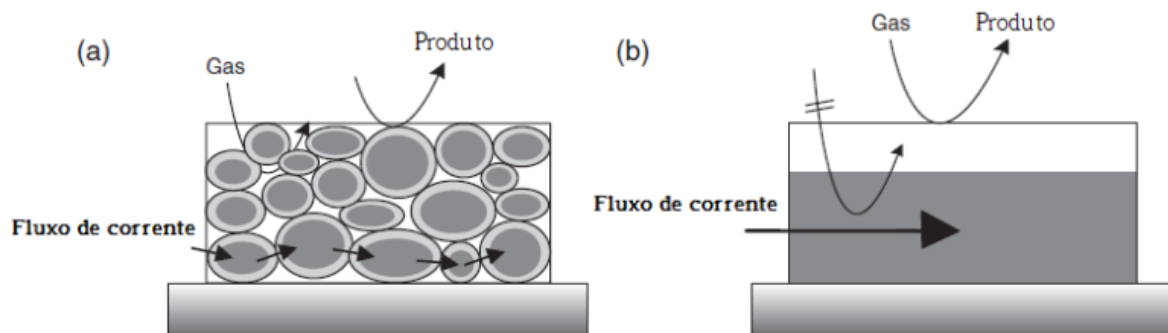


Figura 9 – Representação da diferença entre uma camada (a) porosa e (b) compacta

Fonte: Adaptado de: [Vaz 2021]

Além disso, a umidade também pode ser considerada um fator importante, uma vez que aumentar a umidade do ambiente reduz a resolução do detector [Jaaniso et al. 2020, Dey 2018].

De acordo com [Dey 2018], quando se fala em seletividade, geralmente se fala também em dopantes e impurezas. Geralmente a adição desses melhora tanto a resolução

quanto a seletividade do dispositivo. Por fim, a repetibilidade é um fator importante e um desafio quando se fala em SMOs.

A repetibilidade de um sensor diz respeito tanto à concordância em medições sucessivas realizadas em um certo período de tempo, em condições como alta temperatura e presença de gás, quanto a reter as características de resolução e seletividade quando armazenado (antes de entrar em uso) em condições normais de temperatura e pressão [Dey 2018]. A perda de repetibilidade pode se dar por transformação estrutural, transformação de fase, envenenamento, degradação de contatos e aquecedores, difusão de gás no volume, erro no design, mudanças de umidade, flutuação de temperatura na atmosfera ao redor e efeitos de interferência. Segundo [Dey 2018], alguns tratamentos como *annealing* e calcinação podem melhorar a repetibilidade, além alterações como reduzir a temperatura de trabalho do sensor.

2.2.4 Design e dispositivos existentes

A resposta de um dispositivo detector está fortemente relacionada com o design do dispositivo. De acordo com [Asri et al. 2021], para a fabricação desse tipo de dispositivo, geralmente utiliza-se alguma técnica de *printing* [Nikolic et al. 2020]. Nos designs mais convencionais, o eletrodo é impresso no topo do substrato, enquanto o aquecedor é impresso na base do substrato. Geralmente esse processo é feito utilizando ouro, platina ou pasta de prata-paládio. O substrato é geralmente de silício, dióxido de silício ou alumina. Na Figura 10 é possível ver um exemplo de arranjo para um dispositivo detector.

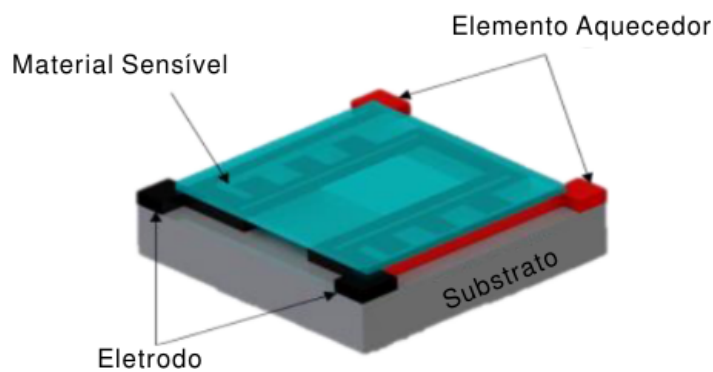


Figura 10 – Design de um dispositivo detector baseado em material semiconductor

Fonte: Adaptado de: [Asri et al. 2021]

Existe uma série de dispositivos detectores disponíveis no mercado. O preço pode variar de 20 a 400 reais e eles possuem as mais diversas aplicações, como detecção de gás de cozinha (GLP), metano, butano, monóxido de carbono e etc. Um compilado pode ser vista na Tabela 2

Tabela 2 – Lista de sensores comerciais

Nome/Modelo	Gás Alvo	Empresa	Preço
IDM 620	Monóxido de Carbono	Intelbras	360,81
HISSGL	Gás Natural e GLP	Geonav	239,00
IDF 620	Fumaça	Intelbras	207,81
Moniss	Gás Natural (CH ₄) e GLP	Moniss	155,49
MQ-2	Propano e Hidrogênio	Hanwei Eletronics	21,90

Fonte: [Sensors, Geonav, Intelbras, Intelbras, Moniss]

Dos que são baseados em materiais semicondutores, destaca-se a presença do SnO₂ como material sensível. Na Tabela 3, alguns módulos detectores baseados em óxidos

metálicos da família MQ-x, da empresa Hanwei Eletronics, estão listados. Esses dispositivos são sensores de baixo custo e longa vida útil, sendo constituídos, basicamente, por uma camada sensível de SnO₂, uma bobina de níquel-cromo para aquecimento e um eletrodo de ouro para medida [Sensors].

Tabela 3 – Sensores da Família MQ-X

Nome/Modelo	Gás Alvo	Resistência Sensitiva	Faixa de detecção
MQ-135	Amônia Dióxido de Carbono Benzeno Óxido Nítrico	30k-200k(ohm)	10-300ppm
MQ-2	Propano Hidrogênio	2k-20k(ohm)	300-10000ppm
MQ-7	Monóxido de carbono	2k-20k(ohm)	10-10000ppm
MQ-6	Isobutano, Propano Gás de cozinha	10k-60k(ohm)	200-10000ppm

Fonte: [Sensors, Sensors, Sensors, Sensors]

3 Metodologia

3.1 Equipamento analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (ERAD-STF)

O equipamento utilizado para mensurar a resposta elétrica do material foi o ERAD-STF [Rossetto 2021]. O equipamento realiza a medida de 4 pontas no filme para determinar a resistência, utilizando ponteiros de prova arredondadas, para não danificar o filme durante a medida. O filme é medido em cima de uma base de material isolante elétrico, mas condutivo térmico, e o equipamento também conta com resistores de aquecimento, assim como medidores de temperatura. Na Figura 11 segue o esquemático do ERAD-STF.

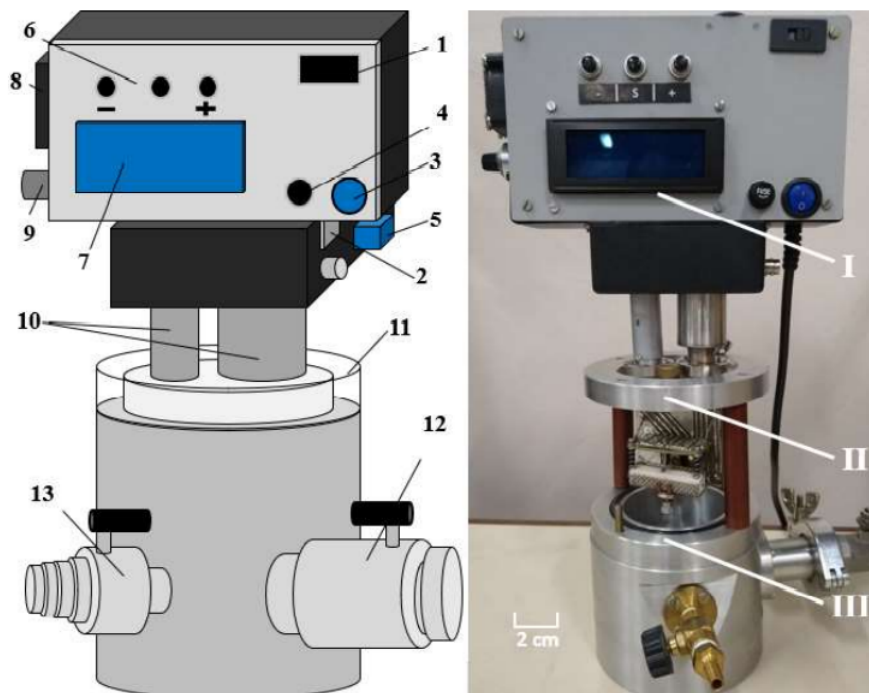


Figura 11 – Diagrama esquemático do equipamento e foto com as partes indicativas. (I) eletrônica, (II) base de medição, (III) câmara selada, (1) seletor de tensão AC, (2) porta USB, (3) chave liga/desliga, (4) fusível de proteção, (5) entrada de sinal e alimentação auxiliar, (6) botões de comando, (7) visor LCD, (8) ventilador de refrigeração, (9) ajuste de corrente injetada, (10) feed-throughs, (11) tampa de fixação/vedação, (12) válvula para medidor e (13) válvula entrada de gás

Fonte: Adaptado de: Rossetto 2021

De maneira mais geral, é possível ver que o equipamento conta com uma parte dedicada para eletrônica, a base para a realização de medidas e uma câmara selada, onde é possível realizar medidas em vácuo e com a injeção de gás.

Falando mais detalhadamente do porta amostra, como pode ser visto na Figura 12 ele conta com duas massas, uma de esfriamento e outra de aquecimento superficial, além de um bloco para aquecimento global. Essas massas geram um gradiente de temperatura na superfície da amostra quando a chave de seleção de aquecimento é acionada, enquanto que o bloco aquece integralmente a amostra, incluindo o seu substrato. Além disso, o dispositivo também conta com dois sensores de temperatura de superfície de Pt-100.

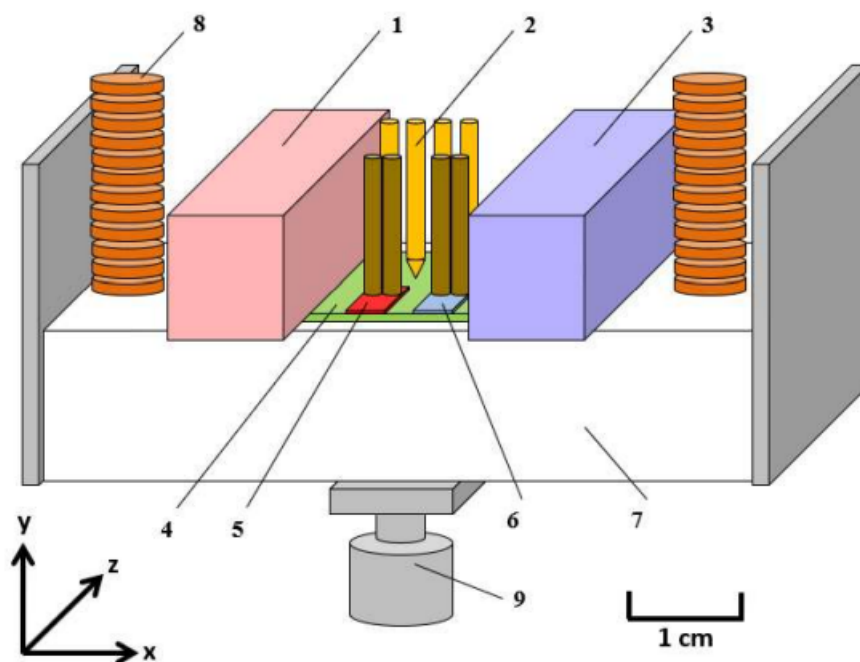


Figura 12 – (1,3) Massas de aquecimento e resfriamento superiores, (2) sondas de medição elétrica, (4) amostra, (5, 6) sensores de temperatura Pt-100, (7) massa de aquecimento de base, (8) molas, (9) parafuso de fixação.

Fonte: Adaptado de: Rossetto 2021

Segundo [Rossetto 2021], é através do bloco de aquecimento global que pode-se estimar o comportamento da resistividade elétrica do semicondutor como função da temperatura, já que esse permite a realização de medidas de tensão e corrente quando o material é submetido a diferentes temperaturas. As 4 pontas de prova são autoajustáveis, com corpo banhado em ouro e êmbolo interno da sonda com tratamento térmico de berílio. Essas apresentam resistência máxima de $50 \text{ m}\Omega$. A câmara selada é uma estrutura preparada para vácuo de até $5 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, ou para pressões positivas de $5 \times 10^3 \text{ mbar}$. Ela é conectada a uma bomba de vácuo mecânica de membrana e conta com um sensor de pressão que fica continuamente monitorando a pressão na câmara.

A aquisição do valor da resistência na amostra é feita através do uso de dois módulos

conversores analógico-digital ADC. O primeiro módulo possui um resistor shunt de 330 ohm de alta precisão, que fica conectado em série com as sondas mais externas da base de medição, sendo utilizado para determinar a corrente instantânea aplicada nas amostras. O segundo módulo fica conectado diretamente às sondas internas da base. É essa medida diferencial que define a queda de tensão sobre a amostra (valores usuais de 0 a 39062,5 μV).

Os conversores usados são do modelo HX711 da AVIA Semiconductor, possuem entrada com alta impedância ($\text{M}\Omega$) e multiplexada, com ganho ajustável em duas faixas (64 ou 128 vezes) e são de alta precisão (24 bits). Considerando as características dos conversores e a faixa estipulada para a medição, a sensibilidade dos conversores é de $0.6\mu\text{V}$ para tensão e de 1.8nA para corrente, o que fornece uma acurácia melhor que 1.8% para medidas de resistência elétrica de folha. Já quando se trata de medidas de resistência em função de temperatura, a acurácia global das medidas vai para 5%.

3.2 Medidas elétricas utilizando o ERAD-STF

O primeiro conjunto de medidas tem como objetivo garantir que todos os filmes possuem valores de resistência adequados ao equipamento ERAD-STF, de modo que seja possível mensurar a resposta dos materiais em diferentes parâmetros. Para tal, foram realizadas medidas elétricas em temperatura ambiente e em atmosfera das amostras de filmes fino de InSb como depositado (filmes compactos, policristalinos), irradiado com fluência de $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$, assim como os filmes finos de In_2O_3 como depositados e irradiado com fluência de $2 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$.

Uma vez confirmado que todos os filmes poderiam ser mensurados no ERAD-STF, o primeiro protocolo de medidas foi realizado, esse com temperatura variando de 25°C até 180°C e em vácuo. Além disso, como a temperatura é um parâmetro relacionado à sensibilidade de um dispositivo detector, esse protocolo de medidas servirá para estimar a relação da resposta elétrica do material com o aumento de temperatura.

Com a relação entre temperatura e resistência inferida, outros três protocolos de medida foram realizados para o InSb poroso, onde o gás O_2 foi inserido. A pressão de O_2 estabelecida na câmara, para cada ponto de inserção de gás, variou de 96kPa a 100kPa. As medidas foram realizadas também com o aumento de temperatura, com o intuito de determinar o efeito dessa na sensibilidade do óxido metálico ao O_2 . É sabido que o aumento de temperatura pode causar modificações estruturais no material [Giulian et al. 2022]. Então, as medidas em temperatura foram realizadas mais de uma vez em uma mesma amostra, para estimar se o aquecimento causou alteração nas propriedades elétricas. O aquecimento das amostras foi realizado em vácuo, ou seja, o gás foi retirado da câmara antes de aquecer a amostra e foi reinserto quando o filme alcançou a temperatura desejada.

Para possibilitar a análise e comparação dos resultados obtidos para o InSb poroso, protocolos de medida com inserção de gás e aumento de temperatura também foram realizados para o InSb e In_2O_3 como depositados. Os resultados desses dois protocolos foram utilizados para estimar se o comportamento elétrico do InSb estava associado a presença de poros e, conseqüentemente, de uma maior quantidade In_2O_3 superficial.

3.3 Planejamento

O presente trabalho foi dividido nas seguintes fases:

- Revisão bibliográfica e análise dos materiais: Nessa etapa foi feita a fundamentação teórica que possibilitou o entendimento dos resultados obtidos
- Realização das medidas elétricas: Nessa fase os filmes de InSb e In_2O_3 tiveram suas propriedades elétricas estudadas através dos protocolos de medidas descritos no capítulo anterior
- Análise dos resultados: Após a realização de todas as medidas e com base na revisão bibliográfica e caracterização dos materiais, os resultados obtidos sobre o comportamento elétrico dos filmes através das medidas elétricas foram analisados
- Conclusões: Após a análise dos resultados foi possível discutir acerca da viabilidade da utilização do sistema InSb- In_2O_3 como sensor de gás.

O cronograma do presente trabalho pode ser visto na tabela abaixo:

Cronograma	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro
Revisão bibliográfica e análise dos materiais	■				
Medidas elétricas		■			
Análise dos resultados				■	
Conclusões					■

Figura 13 – Cronograma do projeto

4 Resultados e Discussão

Os resultados preliminares para cada protocolo realizado foram descritos na seção 4.1 Protocolos - Resultados Preliminares. Após, para melhor entendimento, foi realizada uma discussão acerca dos resultados do comportamento geral do filme, a qual foi descrita na seção 4.2, onde uma análise da evolução da resistividade pela temperatura de todos os protocolos de medidas foi realizada. Em sequência, fez-se uma discussão mais detalhada acerca da resposta do filme ao regime de inserção de gás, a qual foi registrada na seção 4.3.

A resposta dos filmes será quantificada utilizando a expressão 2.1, apresentação no capítulo 2 - Fundamentação Teórica, onde R_a será a resistividade em vácuo e R_g a resistividade quando na presença de O_2 .

Nos gráficos apresentados na seção 4.2 - Comportamento Geral, os dados obtidos através do ERAD foram agrupados em intervalos de 5°C . Isso se fez necessário para possibilitar uma visualização gráfica da evolução da resposta elétrica com a temperatura, uma vez que o equipamento não mantém a temperatura selecionada em um valor estável, oscilando no entorno dessa, o que estava impossibilitando a execução de gráficos de resistividade por temperatura. O *script* escrito em linguagem Python utilizado para agrupar e plotar os gráficos se encontra no Apêndice C.

4.1 Protocolos - Resultados Preliminares

4.1.1 Medidas Preliminares

Como descrito na seção 3 - Metodologia, foram analisadas amostras de InSb irradiado e como depositado (NI), assim como amostras de In₂O₃ irradiado e como depositado (NI). Os resultados preliminares das medidas elétricas estão sumarizados na Tabela 4, onde todas as medidas foram realizadas em atmosfera (sem vácuo).

Tabela 4 – Resultado Medidas Preliminares

Material	Corrente (nA)	Tensão (μV)	Resistência de folha (Ω/\square)	Resistividade (m Ω .cm)
InSb NI	49	106	9899	0,30
InSb 2×10^{14} ions/cm ²	64	1181	84503	2,53
In ₂ O ₃ NI	946	64	308	0,01
In ₂ O ₃ 2×10^{14} ions/cm ²	8933	157	80	0,0024

Com os valores de resistividade de referência obtidos foi possível dar início aos protocolos de medida específicos de cada filme, como discutido na seção 3. Os valores de resistividade para cada ponto de temperatura de interesse foram anotados e sumarizados em tabelas, assim como as informações acerca da corrente e tensão em cada medida. De acordo com [Moysés 2022], há um tempo necessário para a estabilização da resposta. Considerando esse fator, os valores anotados para cada ponto de temperatura de interesse correspondem ao final do período de medidas obtidas para o intervalo em que a amostra ficou nesses valores de temperatura.

4.1.2 Primeiro Protocolo

Medidas com variação de temperatura em vácuo

Dois filmes diferentes de InSb irradiados com fluência de 2×10^{14} ions/cm² foram utilizados no primeiro protocolo, o qual consistiu em realizar as medidas elétricas em vácuo conforme a amostra era aquecida. A utilização de duas amostras se fez necessária porque, no primeiro conjunto de medidas realizado, o valor de corrente foi manualmente alterado durante o protocolo. Essa variação de corrente foi feita com o intuito de poder comparar os valores de resistividade com os mesmos parâmetros utilizados nas medidas preliminares. Posteriormente, entendeu-se que seria mais coerente alterar somente a temperatura, para ser possível correlacionar os resultados obtidos com a variação desse parâmetro.

Os resultados obtidos nesse primeiro conjunto de medidas se encontram nas Tabelas 5 e 6, sendo que a primeira tabela corresponde aos resultados obtidos nas medidas com

alteração da corrente. Para esses protocolos, as medidas foram todas realizadas em vácuo, com pressão entre 1.5 - 3.5 mBar.

Tabela 5 – InSb 2×10^{14} íon/cm² em vácuo - Primeira Amostra

Temperatura (°C)	Corrente (nA)	Tensão (μV)	Resistência de folha (Ω/\square)	Resistividade (m Ω .cm)
20	91	2291	113629	3,41
50	95	1023	48515	1,45
75	90	968	48164	1,44
100	88	848	43459	1,30
150	94	870	41775	1,25
180	95	444	21139	0,63

Na segunda medida do InSb, a resistividade do filme caiu a 0 Ω .cm em 150°C, ao mesmo tempo que a potência do aquecedor do ERAD também zerou. Depois disso, não foi possível aquecer o filme até 180°C. Considerando que a queda da resistividade se deu juntamente com um desempenho inesperado do equipamento, esse comportamento condutor do InSb poroso, em 150°C, precisaria ser confirmado por mais protocolos de medidas.

Comparando os resultados obtidos nas Tabelas 5 e 6, é possível ver que a resistividade em vácuo da primeira amostra se mostrou maior que a segunda em todos os pontos. Ambas amostras foram cortadas do mesmo material, então mais medidas precisariam ser realizadas para consolidar um resultado padrão para amostras de InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} íons/cm², uma vez que fatores como defeitos no filme, posição da amostra no equipamento ou pressão das ponteiros poderiam estar alterando os resultados obtidos.

Tabela 6 – InSb 2×10^{14} íons/cm² em vácuo - Segunda Amostra

Temperatura (°C)	Corrente (nA)	Tensão (μV)	Resistência de folha (Ω/\square)	Resistividade (m Ω .cm)
20	102	1569	71224	2,14
50	126	981	35455	1,06
75	97	407	18521	0,55
100	82	193	10572	0,32
150	62	62	4306	0,13

4.1.3 Segundo Protocolo

Medidas com variação de temperatura e inserção de O₂

Os resultados do primeiro teste com O₂ para o InSb irradiado se encontram na Tabela 7. O filme utilizado para a realização das primeiras duas medidas com inserção de gás foi o mesmo filme utilizado no primeiro conjunto de medidas do primeiro protocolo em temperatura. Ou seja, o primeiro protocolo de medidas com O₂ foi realizado com um filme já tratado termicamente, uma vez que esse já havia sido aquecido até 180°C para a caracterização da resposta elétrica com a temperatura. Como descrito na seção 3 - Metodologia, todas as medidas com O₂ serão realizadas com a inserção do mesmo em pontos específicos de temperatura, até estabelecer um ambiente com pressão de O₂ entre 96kPa e 100kPa. Após realizar a aquisição dos dados para aquele ponto de temperatura, o gás será removido, o vácuo será reestabelecido, até retornar para valores entre 1.5mBar e 2.5mBar, e a temperatura será aumentada até o próximo ponto de interesse.

Tabela 7 – InSb 2×10^{14} íons/cm² com inserção de O₂ - Primeira Medida

T (°C)	Vácuo				O ₂			
	I (nA)	V (μV)	R (mΩ/□)	ρ(mΩ.cm)	I (nA)	V (μV)	R (mΩ/□)	ρ(mΩ.cm)
20	93	1778	86724	2,60	93	1758	84808	2,54
50	90	845	42141	1,26	90	871	44070	1,32
75	90	343	16173	0,48	90	497	26156	0,78
100		0	0	0	-	-	-	-
Resfriamento								
75	91	367	17940	0,54	91	600	29618	0,89
50	92	569	27966	0,84	91	914	45033	1,35

Quando aquecido e exposto ao O₂, a amostra de InSb apresentou um comportamento não esperado, com sua resistividade chegando a 0Ω.cm quando a temperatura alcançou 100°C. Quando isso aconteceu, o material foi exposto novamente à atmosfera, onde voltou a apresentar valores mensuráveis de resistividade. Após voltar para a câmara à vácuo, a resistividade voltou a 0Ω.cm. Então, a temperatura foi reduzida para 75°C, com o intuito de verificar se o filme apresentaria resultados semelhantes aos apresentados antes de alcançar 100°C, ou se alguma alteração permanente havia ocorrido. Ao reduzir a temperatura do filme, primeiramente para 75°C e, então para 50°C, a resposta elétrica apresentada foi semelhante àquela apresentada antes da queda de resistividade em 100°C.

Nesse ponto, é válido ressaltar novamente que a amostra de InSb que apresentou a queda de resistividade em 150°C em vácuo não é a mesma que foi utilizada para esse primeiro conjunto de medidas de O₂. Com isso, estima-se que a queda de resistividade com o aumento de temperatura seja um resultado associado às medidas de InSb irradiado,

mas essa hipótese precisaria ser confirmado através da realização de mais protocolos de medidas.

Quando houve a inserção de gás, a resistividade do material apresentou alterações, indicando que o sistema InSb-In₂O₃ pode ser responsivo à presença de O₂. As alterações apresentadas variam de 2.21% (20°C) a 61.73% (75°C) no aquecimento e de 65.09% (75°C) a 61.02% (50°C) no resfriamento.

Na Figura 14 estão as curvas de aquecimento e resfriamento da primeira medida em atmosfera de O₂ do InSb. Quando o material foi resfriado, a resistividade em vácuo em 75°C apresentou um pequeno aumento com relação ao aquecimento. No entanto, como comportamento geral é possível observar que a resistividade no resfriamento se manteve menor do que a apresentada no aquecimento, com a resistividade em vácuo no resfriamento para as medidas em 50°C apresentando valores consideravelmente menores do que no mesmo ponto no aquecimento.

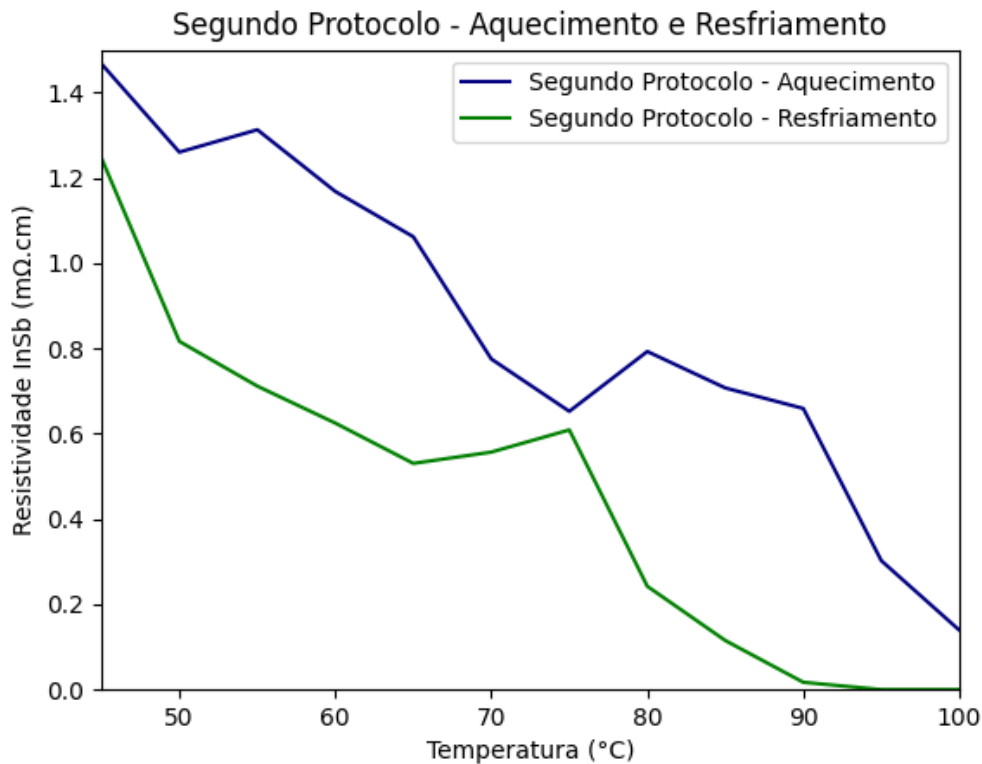


Figura 14 – Comparação das curvas de aquecimento e resfriamento para as medidas de InSb realizadas com inserção de gás

4.1.4 Terceiro Protocolo

Medidas com variação de temperatura e inserção de gás - Reaquecimento da amostra

O terceiro protocolo de medidas consiste no reaquecimento e subsequentemente resfriamento da amostra de InSb poroso utilizada no segundo protocolo. Esse conjunto de medidas foi realizado com um intervalo de alguns dias do segundo protocolo. Os resultados das medidas realizadas com inserção de gás estão sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8 – InSb 2×10^{14} ions/cm² com inserção de O₂ - Segunda Medida

T (°C)	Vácuo				O ₂			
	I (nA)	V (μV)	R (mΩ/□)	ρ(mΩ.cm)	I (nA)	V (μV)	R (mΩ/□)	ρ(mΩ.cm)
20	87	1275	64554	1,94	86.7	1270	66965	2,01
50	98	426	19399	0,58	98	764	35370	1,06
75	96	0	0		-	-	-	-
100								
	Resfriamento							
75								
50	93	577	28278	0,85	91.9	979	48020	1,44

Como no primeiro conjunto de medidas realizado com O₂ para o InSb (segundo protocolo - 4.1.3), a resistividade caiu a 0Ω.cm. Também de maneira análoga ao segundo protocolo, ao reduzir a temperatura da medida o filme voltou a apresentar resposta elétrica, com resultados semelhantes ao período anterior à queda de resistividade em 75°C. O filme foi resfriado até 60°C e, após voltar a apresentar valores mensuráveis de resistividade, foi novamente reaquecido, com a temperatura indo até 100°C. Com o segundo reaquecimento, a amostra apresentou o mesmo comportamento condutivo, mas não exatamente na mesma temperatura, com a resistividade caindo a 0 em, aproximadamente, 80°C.

Na Figura 15 está a curva do segundo reaquecimento realizado nesse terceiro protocolo de medidas. É possível observar a resistividade caindo a 0Ω.cm em 80°C. Para fins de comparação, a curva foi plotada juntamente com o mesmo período de aquecimento para o InSb em vácuo. Comparando as duas, é possível notar como a resistividade nesse segundo reaquecimento, para uma amostra que já havia sido aquecida outras duas vezes, decresce mais abruptamente do que quando no primeiro aquecimento.

Ao reduzir novamente a temperatura, após esse reaquecimento, pode-se observar que a resistividade medida em vácuo em 50°C se mostrou consideravelmente maior que a resistividade em vácuo obtida no primeiro aquecimento, com 0.84 mΩ.cm no resfriamento contra 0.58 mΩ.cm no aquecimento, como pode ser visto na Tabela 8.

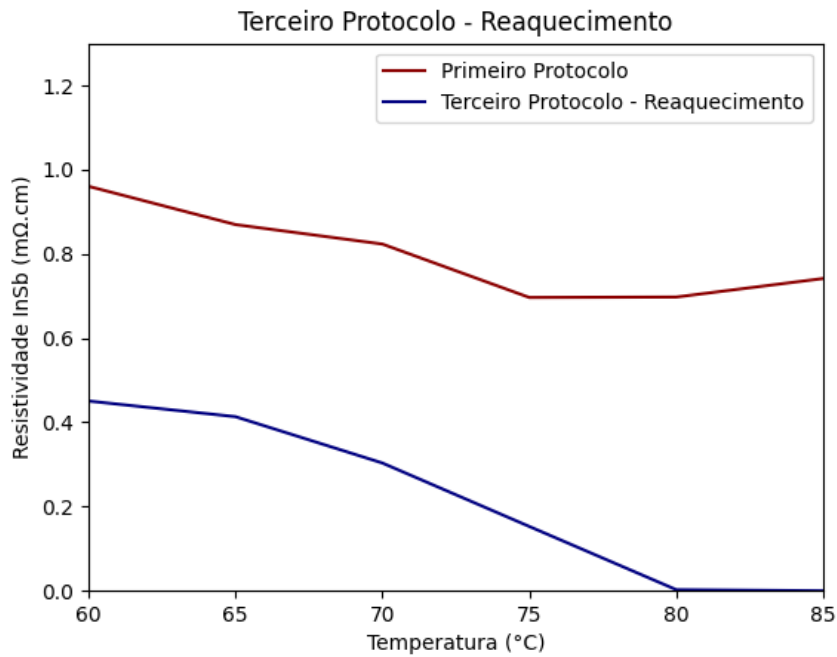


Figura 15 – Comparação da curva obtida no segundo aquecimento realizado no terceiro protocolo com o resultado obtido no aquecimento em vácuo do InSb.

As curvas do primeiro aquecimento e resfriamento final do terceiro protocolo, as quais compreendem os períodos onde foi feita a inserção de O_2 , se encontram na Figura 16.

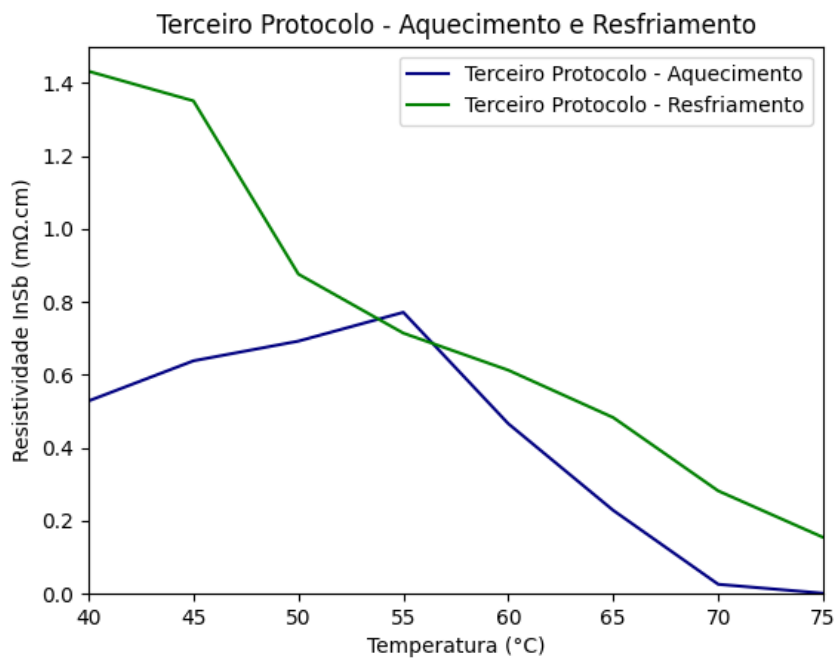


Figura 16 – Comparação das curvas de aquecimento e resfriamento da segunda medida (terceiro protocolo) em atmosfera de O_2 realizada com o InSb

4.1.5 Quarto Protocolo

Medidas com variação de temperatura e inserção de gás - Nova amostra

A amostra nova de InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm² foi aquecida até 180°C, resfriada e depois reaquecida, com inserção de gás nos pontos de interesse para esses três diferentes regimes. Os resultados estão sumarizados na Tabela 9.

Tabela 9 – InSb 2×10^{14} ions/cm² com inserção de O₂ - Segunda Amostra

T (°C)	Vácuo				O ₂			
	I (nA)	V (μV)	R (mΩ/□)	ρ(mΩ.cm)	I (nA)	V (μV)	R (mΩ/□)	ρ(mΩ.cm)
20	91	3033	151357	4,54	92	2892	143838	4,31
50	98	1878	87021	2,61	97	1929	90455	2,71
75	87	1322	68347	2,05	86	1310	69406	2,08
100	70	891	57865	1,73	70	992	63917	1,92
150	40	0	0	0	52	376	32277	0,97
180	31	0	0	0	38	271	32292	0,97
Resfriamento								
150	40	263	29161	0,87	48	254	23888	0,72
100	82	984	54595	1,64	78	1141	65698	1,97
75	88	2654	135441	4,06	94	2357	113324	3,40
50	97	3190	148788	4,46	98	3223	153552	4,61
Reaquecimento								
50	128	3037	106930	3,21	123	3171	116290	3,50
75	119	1552	59110	1,77	119	1869	71111	2,13
100	87	1027	53421	1,60	98	1469	67602	2,03
150	59	0	0	0	62	698	50631	1,52
175	35	0	0	0	44	153	15485	0,46

Como pode ser visto na Tabela 9, no aquecimento, a nova amostra de InSb apresentou valores de resistividade mais altos do que os apresentados no aquecimento do segundo protocolo, onde a amostra já havia sido tratada termicamente. No entanto, assim como nos protocolos anteriores, realizados com a amostra de InSb previamente aquecida, a resistividade caiu a 0 para altas temperaturas. Para essa amostra, a queda aconteceu para 150°C e, mesmo com a queda de resistividade, a amostra foi aquecida até 180°C.

Após chegar em 180°C, a amostra foi resfriada até próximo a temperatura ambiente, com inserção de gás em 150°C, 100°C, 75°C e 50°C. Ao ser resfriada, a amostra apresentou valores mensuráveis de resistividade em 150°C, depois apresentou valores de resistividade próximos, mas mais baixos do que os apresentados previamente no aquecimento para 100°C. Ao descer para 75°C, apresentou resultados de resistividade consideravelmente mais altos do que os apresentados para esse mesmo ponto no aquecimento. Esse resultado difere do resultado apresentado pela amostra utilizada no segundo e terceiro protocolo, onde o comportamento geral de resistividade do filme durante o resfriamento após o primeiro

aquecimento (protocolo 2) apresentou valores mais baixo do que no período de aquecimento. Na Figura 17 é possível observar o comportamento da resistividade no aquecimento e resfriamento, onde fica evidenciado o aumento geral da resistividade durante o período desse último.

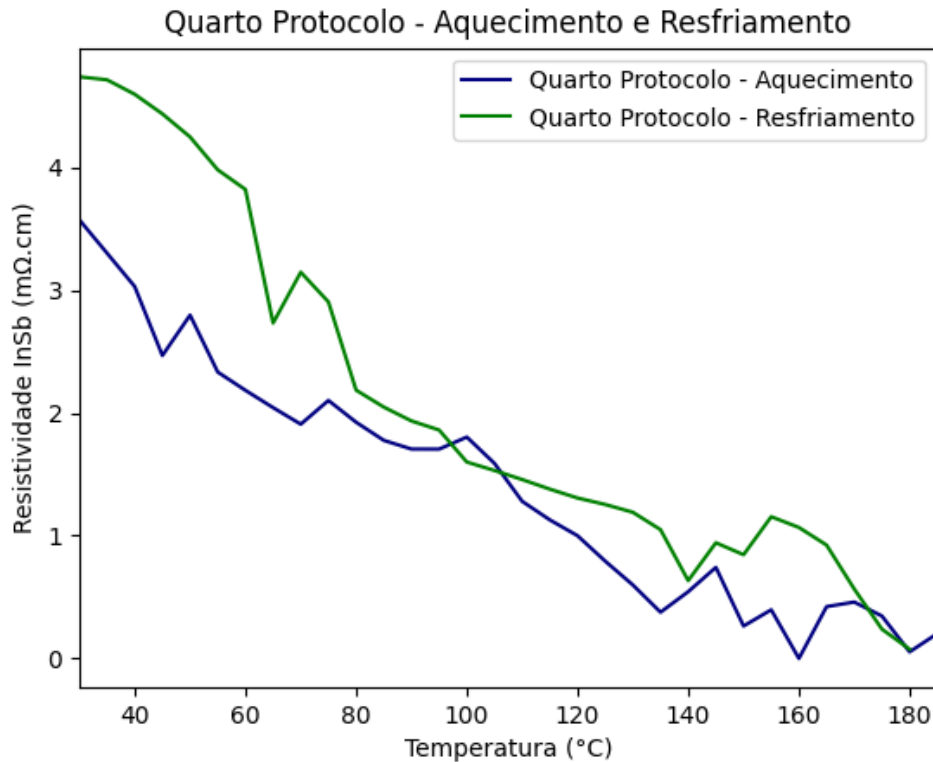


Figura 17 – Comparação das curvas de aquecimento e resfriamento do InSb poroso para as medidas realizadas no quarto protocolo.

Após voltar para valores próximos da temperatura ambiente, o filme foi exposto à atmosfera e, logo após, reaquecido. Durante o reaquecimento, o filme apresentou tendência a resultados mais altos quando comparados com o aquecimento. As curvas de aquecimento, resfriamento e reaquecimento do quarto protocolo se encontram na Figura 18, onde é possível observar que o resultado geral de resistividade para o resfriamento apresentou valores mais altos que os mensurados no aquecimento e reaquecimento, com algumas exceções por volta de 80°C e 100°C.

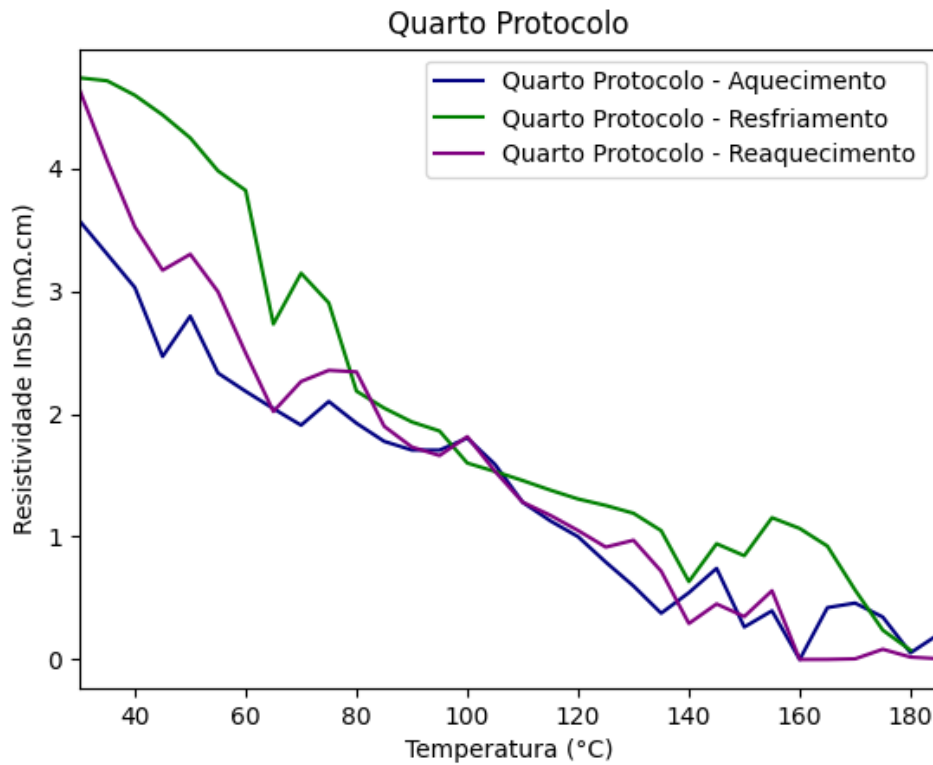


Figura 18 – Comparação das curvas de aquecimento, resfriamento e reaquecimento do InSb poroso para as medidas realizadas no quarto protocolo.

Novamente em 150°C, a resistividade foi para 0. Durante o reaquecimento houve uma diminuição inesperada do vácuo na câmara, por volta de 75°C.

4.1.6 Quinto Protocolo

Medidas com variação de temperatura e inserção de gás - InSb como depositado

Os resultados obtidos para as medidas realizadas com o InSb como depositado estão sumarizados na tabela 10. Através desses, é possível inferir que a resposta em resistividade do filme de InSb NI possui pouca variação com a temperatura. Também é possível notar que a amostra como depositada apresenta pouca variação elétrica quando exposta ao O₂, com a resposta apresentando valores de 1% (20 °C), 1% (50 °C), 1% (75 °C), 0,6% (100 °C), 5% (150 °C), 12% (180 °C). Pode-se observar que, apesar de não variar uniformemente com a temperatura, os valores mais altos de resposta frente à inserção de O₂ ocorrem nos maiores valores de temperatura. Entretanto, mesmo nesses pontos a resposta ainda é consideravelmente menor do que a apresentada pela amostra porosa.

Tabela 10 – InSb NI com inserção de O₂

T (°C)	Vácuo				O ₂			
	I (nA)	V (μV)	R (mΩ/□)	ρ(mΩ.cm)	I (nA)	V (μV)	R (mΩ/□)	ρ(mΩ.cm)
20	94	1382	66510	1,20	93	1375	67035	2,01
50	89	1146	58676	1,76	89	1127	57840	1,73
75	79	956	54702	1,64	81	995	55205	1,66
100	74	786	48084	1,44	75	802	48393	1,45
150	65	707	49311	1,48	65	677	47076	1,41
180	58	405	31424	0,94	62	455	35238	1,06

4.1.7 Sexto Protocolo

Medidas com variação de temperatura e inserção de gás - In_2O_3

Para a caracterização do comportamento elétrico do In_2O_3 , duas medidas diferentes foram realizadas. Isso se fez necessário pois, no primeiro protocolo de medidas houve um problema na aquisição de dados, impossibilitando a análise do comportamento geral do material.

No segundo conjunto de medidas com o In_2O_3 , as medidas foram realizadas com uma amostra nunca utilizada. Em função de problemas com o equipamento, não foi possível realizar as medidas acima de 100°C . Os dados de ambas medidas estão na Tabela 11.

Tabela 11 – In_2O_3 NI com inserção de O_2

T ($^\circ\text{C}$)	Vácuo				O_2			
	I (nA)	V (μV)	R ($\text{m}\Omega/\square$)	$\rho(\text{m}\Omega.\text{cm})$	I (nA)	V (μV)	R ($\text{m}\Omega/\square$)	$\rho(\text{m}\Omega.\text{cm})$
20	1797	379	954	-	1796	373	939	-
50	1791	83	209	-	1793	104	268	-
75	1788	52	133	-	1786	38	96	-
100	1784	39	97	-	1779	13	33	-
150	8188	134	74	-	8191	133	75	-
180	9075	63	32	-	9078	109	56	-
Segunda Amostra								
27	861	170	880	0,026	860	166	872	0,026
50	852	103	553	0,016	852	104	560	0,017
75	851	123	648	0,019	852	133	694	0,021
100	851	145	792	0,024	-	-	-	-

Para o primeiro conjunto de medidas realizada nesse sexto protocolo, o filme apresentou resposta elétrica de 2% (20°C), 28% (50°C), 28% (75°C), 66% (100°C), 1% (150°C) e 75% (180°C). Aqui é válido ressaltar que a corrente foi alterada quando o filme chegou em 150°C , em razão da resistividade ter se aproximado de valores muito baixos. Essa alteração na corrente pode ter afetado a resposta do filme, uma vez que essa caiu abruptamente em 150°C , com 1% contra uma resposta de mais de 60% nos pontos anterior (100°C) e posterior (180°C). Com exceção desse ponto em 150°C , a resposta ao O_2 se mostrou maior com o aumento da temperatura. No entanto, diferente dos resultados obtidos para o InSb irradiado, a resposta do In_2O_3 ficou oscilando, a depender da temperatura. Ainda para o primeiro conjunto de medidas do sexto protocolo, é possível notar que os valores de resistividade apresentados pelo In_2O_3 são todos muito menores que os apresentados pelo InSb, e esses valores de resistividade se tornam ainda menores com o aumento da temperatura.

Para o segundo conjunto de medidas realizado para o sexto protocolo, a resistividade

do In_2O_3 pareceu variar menos com a temperatura, assim como apresentou uma resposta consideravelmente menor, com valores de 1% (27°C), 1% (50°C) e 7% (75°C). Para confirmar a resposta do In_2O_3 tanto à temperatura quanto à inserção de gás, mais medidas precisam ser realizadas, tanto aquecendo e inserindo gás para diferentes amostras de In_2O_3 , como reauecendo uma mesma amostra.

4.2 Comportamento Geral

Através do conjunto de medidas preliminares realizado, foi possível confirmar que todos os filmes analisados possuem características elétricas dentro do intervalo de operação do ERAD-STF.

O InSb irradiado com uma fluência de 2×10^{14} ions/cm² foi o primeiro a ser caracterizado, sendo a primeira análise acerca do comportamento elétrico do filme frente ao aumento de temperatura. Através dos resultados descritos na seção 4.1.2 Primeiro Protocolo, é possível inferir que, mesmo com certa variação nas medidas entre as amostras, a resistividade do InSb diminuiu com a temperatura.

Após realizar a caracterização do InSb com relação ao aumento de temperatura, os protocolos com adição de O₂ foram realizados. A variação percentual da resistividade para todas as medidas realizadas com amostras de InSb poroso frente à inserção de O₂ se encontram na Tabela 12. Os resultados estão divididos entre os dois conjuntos de medidas realizados com a primeira amostra (segundo e terceiro protocolo - 4.1.3, 4.1.4, respectivamente), e o conjunto de medidas realizado com a segunda amostra (quarto protocolo - 4.1.5). Os pontos assinalados com * representam os períodos onde a inserção de gás foi feita quando a resistividade do filme estava em 0.

Tabela 12 – Resposta elétrica do InSb 2×10^{14} ions/cm² quando na presença de O₂.

Protocolo	Temperatura (°C)					
	20	50	75	100	150	180
	Primeira Amostra					
Aquecendo	2%	5%	62%	-	-	-
Resfriando	-	61%	65%			
Reaquecendo	4%	82%	-	-	-	
Resfriando (novamente)	-	70%	-	-	-	-
	Segunda Amostra					
Aquecendo	5%	4%	2%	10%	*	*
Resfriando	-	3%	16%	23%	18%	-
Reaquecendo	-	9%	20%	27%	*	*

Nas Figuras 19 e 20, estão apresentadas as curvas da resistividade em função da temperatura, para o primeiro e segundo protocolo. Essas curvas foram apresentadas no mesmo gráfico com o intuito de possibilitar a comparação do comportamento dos resultados obtidos para as medidas em vácuo do primeiro protocolo com as medidas com inserção de gás do segundo. O comportamento do InSb com inserção de gás foi separado em dois períodos, sendo o primeiro correspondente ao aquecimento (Figura 19), indo de temperatura ambiente até 100°C, e o segundo à fase de resfriamento da amostra (Figura

20).

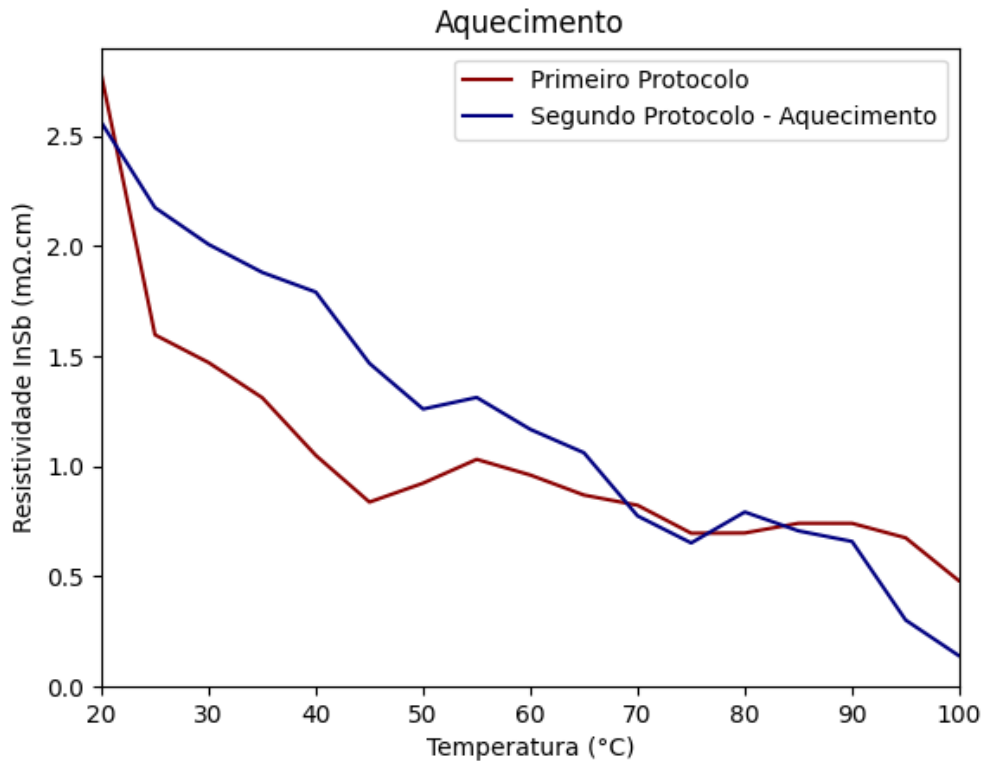


Figura 19 – Comparação da evolução da resposta elétrica do InSb como função da temperatura, durante o aquecimento, para medidas realizadas em vácuo e com inserção de gás.

Observando a Figura 19, é possível notar que os valores de resistividade obtidos no segundo protocolo para o InSb nas medidas com inserção de O_2 se mantiveram maiores que os valores de resistividade obtidos para InSb durante as medidas realizadas em vácuo. Esse comportamento permaneceu até, aproximadamente, $70^\circ C$, onde a resistividade do InSb nas medidas com inserção de O_2 se tornou menor.

Como pode ser visto na Tabela 12, como comportamento geral a resistividade do filme aumentou quando em atmosfera de O_2 , com exceção do primeiro ponto, em temperatura ambiente, onde a resistividade apresentou uma pequena diminuição.

Durante o aquecimento realizado no segundo protocolo, a amostra apresentou um salto de resposta em $75^\circ C$, com a variação de resistividade frente à inserção de O_2 indo de aproximadamente 4% para mais de 60%, como pode ser conferido na Tabela 12. Esse resultado indica que, para detecção de O_2 , uma temperatura de operação acima de $50^\circ C$ pode ser apropriada.

Ainda no segundo protocolo, quando o material foi resfriado, a resposta ao O_2 em $75^\circ C$ foi similar ao mesmo ponto no aquecimento, com 62% no aquecimento contra 65%

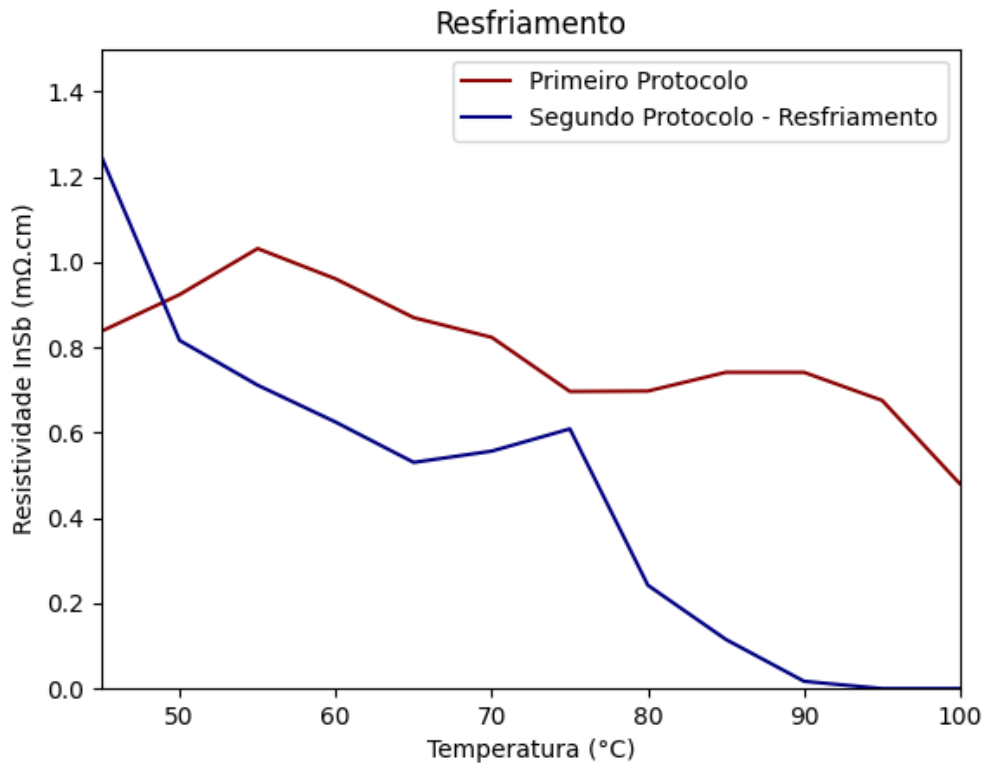


Figura 20 – Comparação da evolução da resposta elétrica do InSb como função da temperatura, durante o resfriamento, para medidas realizadas em vácuo e com inserção de gás.

no resfriamento. Já em 50°C, a resposta ao O₂ se mostrou muito maior no resfriamento, com uma variação de 61% contra 5% para o mesmo ponto no aquecimento. Esse resultado pode indicar que a temperatura está reorganizando a estrutura superficial da amostra, o que, nesse caso, otimizou a resposta elétrica do material frente à presença de O₂.

Com o intuito de verificar se a queda da resistividade a 0Ω.cm seria um fenômeno reprodutível, a mesma amostra foi novamente aquecida e exposta à atmosfera de O₂. Através dos resultados obtidos, evidenciados na seção 4.1.4, é possível observar que o filme apresentou novamente o mesmo comportamento, mas agora com a resistividade chegando a 0Ω.cm para uma temperatura menor do que na primeira medida com O₂ (segundo protocolo - 4.1.3), ocorrendo a queda em 75°C. As curvas com a medida realizada em vácuo e as duas medidas realizadas em atmosfera de O₂ para essa amostra de InSb poroso, aquecendo, se encontram na Figura 21.

Comparando as três curvas da Figura 21, é possível notar que a resistividade do InSb no terceiro protocolo (em verde) se manteve consideravelmente menor que a resistividade do filme em vácuo e na primeira medida realizada com inserção de O₂. Esse comportamento pode ser outro um indicativo de que os ciclos de aquecimento modificam as propriedades superficiais do InSb poroso. De acordo com a Figura 21 e com os dados

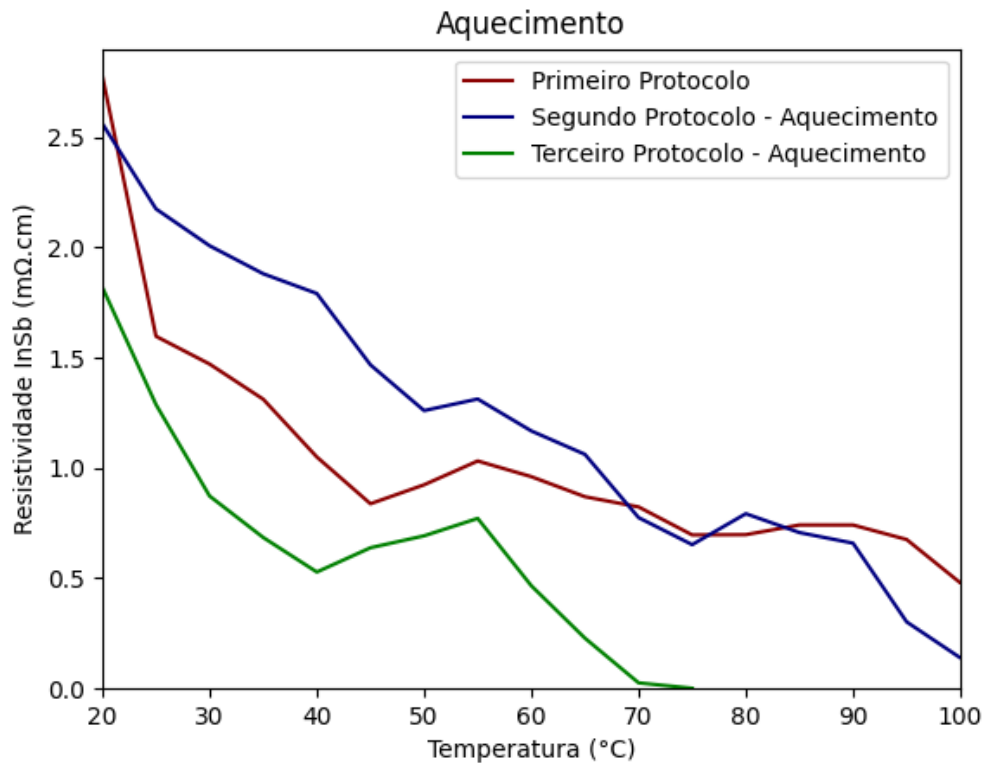


Figura 21 – Curvas da amostra medida em vácuo e das duas medidas realizadas em atmosfera de O_2 . Período de aquecimento, indo de $20^\circ C$ até $100^\circ C$.

presentes na Tabela 12, é possível observar que a resposta do InSb poroso ao O_2 em $50^\circ C$ no terceiro protocolo, onde a amostra estava sendo aquecida pela terceira vez, foi muito mais acentuada do que para o mesmo ponto no aquecimento do segundo protocolo, com uma variação de 82% contra uma variação 5%.

No terceiro protocolo, nas medidas realizadas com inserção de gás no resfriamento, pode-se observar que, em $50^\circ C$, a resposta proporcional ao O_2 diminuiu, com 70% no resfriamento contra 82% no aquecimento. A diminuição da resposta no resfriamento da amostra reauecida pode indicar que o *annealing* da amostra melhora a resposta ao O_2 , mas apenas até certo limite. Mais protocolos de medidas em temperatura, com inserção de O_2 , precisariam ser realizados para uma mesma amostra para confirmar os resultados.

Na Figura 22 se encontra a comparação do resfriamento no primeiro conjunto de medidas com O_2 (segundo protocolo - 4.1.3), com o resfriamento no segundo conjunto de medidas com O_2 (terceiro protocolo - 4.1.4) e com o mesmo período em temperatura para o protocolo de aquecimento em vácuo (primeiro protocolo - 4.1.2).

Comparando as duas curvas de resfriamento, é possível inferir que a resposta ao O_2 no resfriamento do segundo protocolo foi mais acentuada do que a apresentada no resfriamento do terceiro protocolo, sendo em $75^\circ C$ o ponto mais evidente dessa diferença.

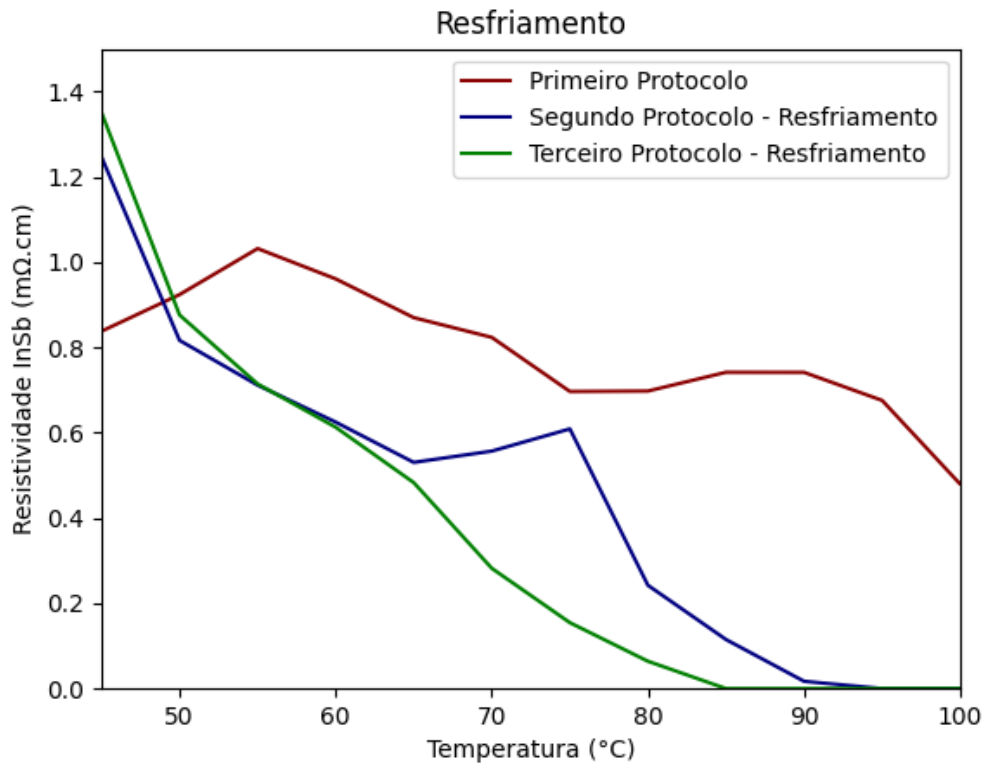


Figura 22 – Curvas da amostra medida em vácuo e das duas medidas realizadas em atmosfera de O_2 . Período de resfriamento, indo de $100^\circ C$ até $45^\circ C$.

Para validar os resultados obtidos para o InSb irradiado frente à presença de gás, um novo protocolo de medidas foi realizado, dessa vez utilizando uma amostra que não passou por nenhum tipo de tratamento térmico. Os valores de resistividade obtidos como resposta à inserção de O_2 apresentados por essa amostra foram muito mais baixos do que os valores obtidos nos dois protocolos anteriores, como pode ser visto na Tabela 12. No entanto, como comentado na descrição do quarto protocolo, assim como nos protocolos anteriores, a resistividade também caiu a $0\Omega.cm$, mas dessa vez para uma temperatura mais alta, em $150^\circ C$.

O fato da resistividade novamente cair a $0\Omega.cm$ durante o aquecimento, dessa vez para uma amostra que não fora previamente tratada, auxilia no embasamento da hipótese de que esse é um resultado associado a medidas de InSb poroso. Como a queda de resistividade aconteceu para uma temperatura mais alta quando comparada com o mesmo fenômeno dos protocolos anteriores, isso pode indicar que o aquecimento prévio da amostra em vácuo modifica de modo a antecipar esse comportamento condutivo. Além disso, como os valores de resistividade apresentados no aquecimento desse quarto protocolo foram consideravelmente mais altos (Tabela 9) e a resposta ao O_2 foi menor para temperaturas abaixo de $100^\circ C$, é possível estimar que o aquecimento prévio realizado nas amostras utilizadas no segundo e terceiro protocolo de medidas melhorou a resposta

dessas à presença de O_2 , assim como diminuiu os valores de resistividade em vácuo. Para consolidar essas hipóteses, mais medidas precisam ser realizadas, para ser possível comparar o comportamento de amostras de InSb previamente aquecidas com amostras sem tratamento térmico frente à presença de O_2 .

As curvas de aquecimento e reaquecimento dos protocolos 4 e 3, assim como as curvas de aquecimento dos protocolos 2 e 1 se encontram na Figura 23. Através dela, é possível confirmar que a resposta elétrica geral da segunda amostra de InSb poroso utilizada, sem aquecimento prévio, apresentou valores de resistividade consideravelmente maiores que os apresentados para as amostras já aquecidas.

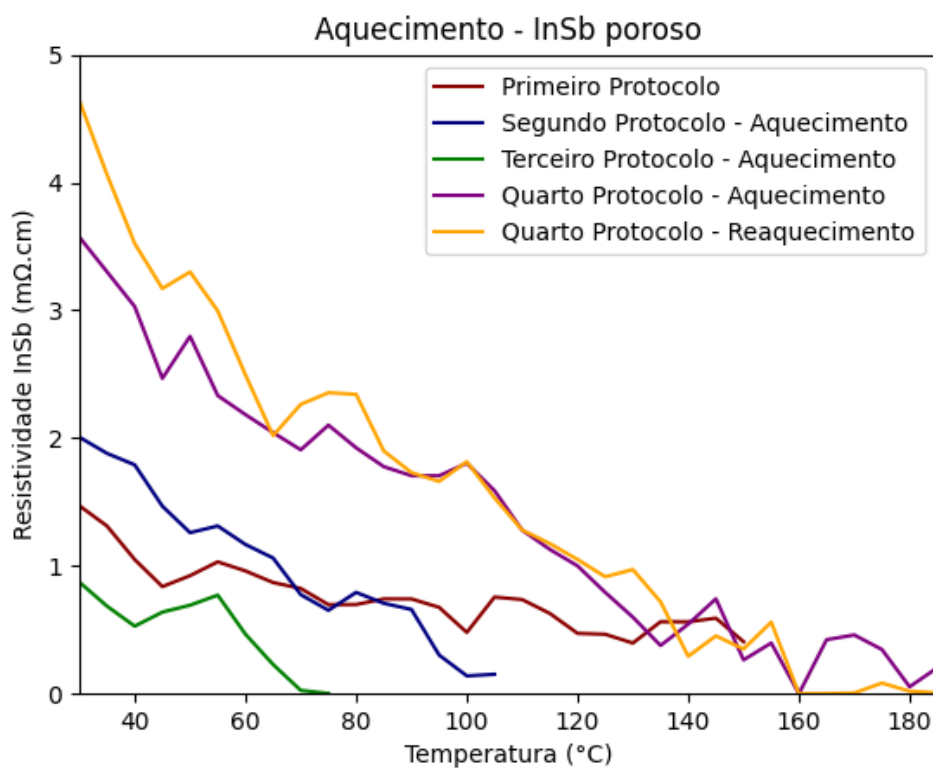


Figura 23 – Curvas da amostra medida em vácuo e das três medidas realizadas em atmosfera de O_2 para o InSb irradiado. Período de aquecimento.

Para essa amostra, mesmo com a resistividade em $0\Omega.cm$ foi feita a inserção de gás, e os resultados foram promissores quando comparados aos apresentados para temperaturas menores. Não somente o filme voltou a apresentar valores de resistividade mensuráveis, como esses valores apresentados são comparáveis aos resultados obtidos para medidas realizadas por volta de $100^\circ C$. A maior variação apresentada foi para a inserção de gás em $150^\circ C$ no reaquecimento, onde a resistividade saiu de $0\Omega.cm$ para $1.51m\Omega.cm$.

Analisando a Tabela 12, é possível notar que a maior resposta elétrica frente à inserção de O_2 para o quarto protocolo ocorreu no reaquecimento. De maneira similar, para a amostra utilizada para o segundo e terceiro protocolo, a maior resposta também ocorreu

em um segundo aquecimento. Esses resultados reforçam a hipótese de que o aquecimento da amostra de InSb poroso otimiza a sua resposta elétrica ao O_2 .

Para ser possível comparar o comportamento do material poroso com o material como depositado, fez-se também a caracterização elétrica do InSb como depositado (NI) em atmosfera de O_2 (quinto protocolo - 4.1.6). Na Figura 24 está a comparação de todas as curvas correspondentes ao aquecimento do InSb irradiado e como depositado.

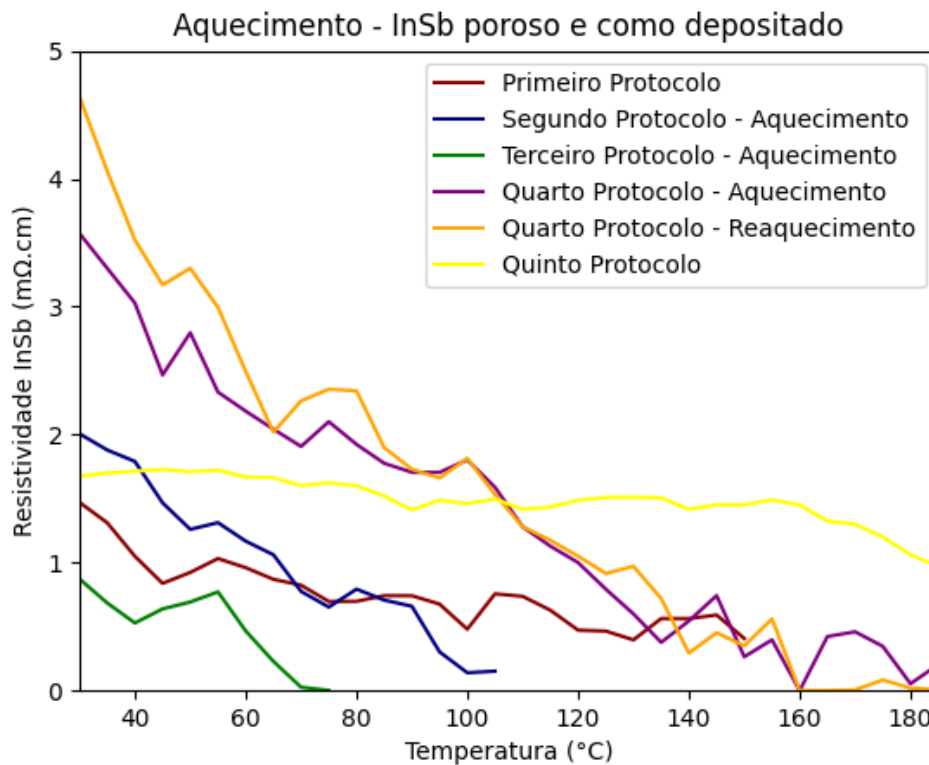


Figura 24 – Comparação da resposta elétrica do InSb poroso e como depositado. Curvas da amostra medida em vácuo e das 5 medidas realizadas em atmosfera de O_2

Olhando a Figura 24 fica evidente a pouca variação do InSb NI (em amarelo) tanto com a temperatura quanto com a inserção de O_2 , ainda mais quando comparado com o comportamento apresentado pelo InSb poroso. Por último, no sexto protocolo fez-se a caracterização da resposta elétrica de um filme de In_2O_3 como depositado. A comparação dos resultados obtidos para as medidas em atmosfera de O_2 realizadas com as duas amostras de InSb e com In_2O_3 está na Figura 25.

Com os dados obtidos para o In_2O_3 , é possível estimar que a resistividade desse material varia com o aumento da temperatura, mostrando uma diminuição pontual, mas um crescimento como comportamento geral. Além disso, também é possível inferir que o In_2O_3 possui resposta à inserção de O_2 .

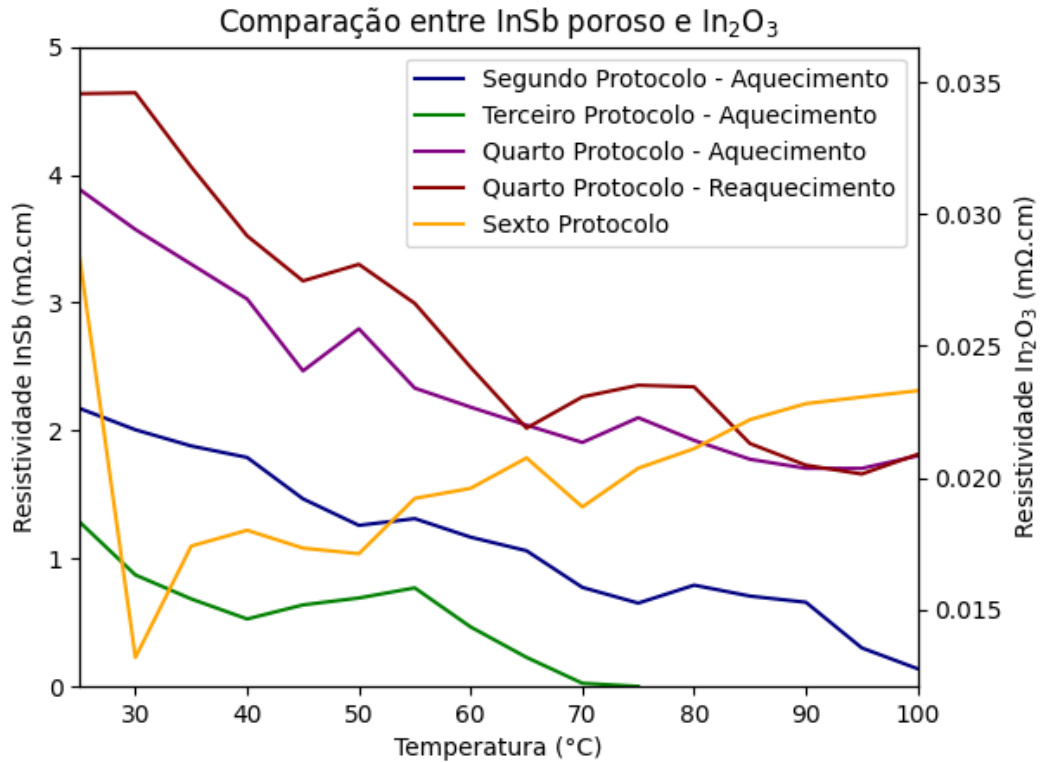


Figura 25 – Comparação entre a as respostas elétricas obtidas para o InSb poroso e para o In_2O_3 .

4.3 Resposta à inserção de Oxigênio

Para melhor ilustrar a variação da resistividade de cada filme com a inserção de O_2 , serão utilizados gráficos de resistividade e temperatura como função das contagens obtidas pelo equipamento. O ERAD-STF realiza uma contagem por segundo. Na Figura 26 as curvas correspondentes às medidas obtidas para o aquecimento no segundo protocolo estão apresentadas. Através dessa, é possível ver o comportamento da temperatura e da resistividade, com os pontos correspondentes ao início e final da injeção de O_2 demarcados em laranja.

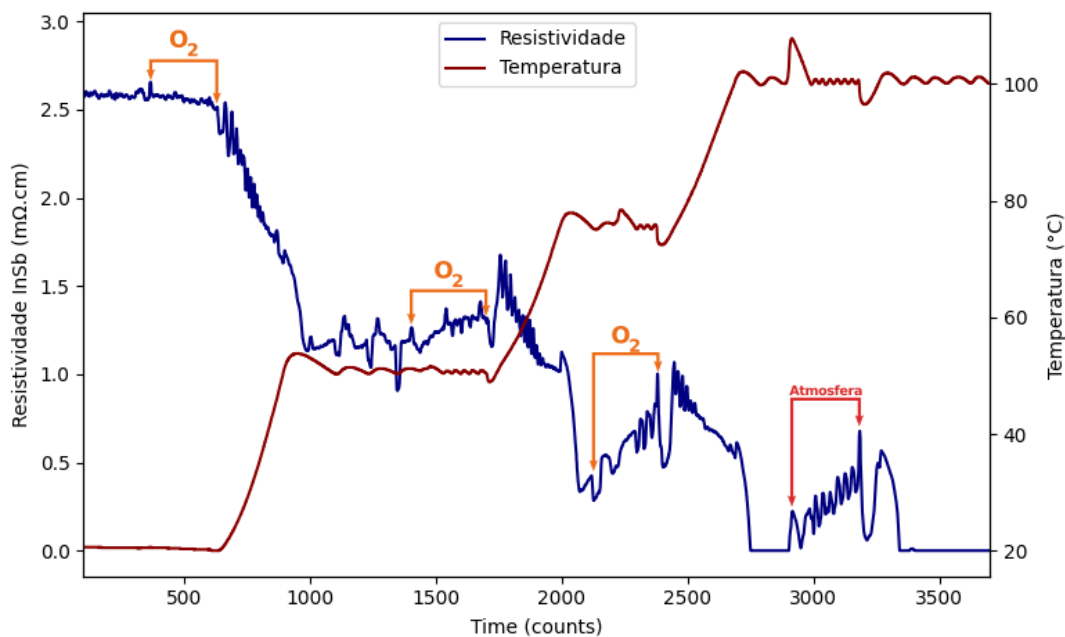


Figura 26 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm² à atmosfera de O_2 . Segundo Protocolo - Aquecimento, indo da temperatura ambiente até 100°C

Através da imagem, é possível observar que, para temperatura ambiente, o filme praticamente não apresentou variação na resistividade quando na presença do gás. Já para 50°C, houve um aumento considerável de resistividade, com uma queda abrupta dessa quando o gás foi retirado. Para 75°C a resposta foi ainda mais acentuada, apresentando novamente a queda abrupta com a remoção do gás.

O aumento da resistividade quando em presença de O_2 pode ser entendido como um resultado esperado, uma vez que o O_2 é um gás oxidante e tanto o InSb quanto o In_2O_3 são semicondutores cujos portadores majoritários são elétrons (semicondutores do tipo n). Como discutido na seção anterior, próximo a 100°C a resistividade do filme caiu a $0\Omega.cm$. Quando o mesmo foi retirado da câmara a vácuo, voltou a apresentar valores mensuráveis de resistividade, como evidenciado com a demarcação em vermelho. No entanto, ao ser inserido novamente em ambiente em vácuo, sua resistividade novamente chegou a $0\Omega.cm$.

Pode-se atribuir a volta da resposta da resistividade para valores mensuráveis pela interação e conseqüente captura de elétrons das moléculas presentes na atmosfera com a superfície do filme.

Ao resfriar a amostra e inserir O_2 , a resistividade novamente apresentou aumento, sendo esse mais abrupto e proeminente do que o apresentado no primeiro aquecimento. O comportamento da resistividade no resfriamento está na Figura 27, a qual evidencia os resultados apresentados na Tabela 12 para o resfriamento do segundo protocolo, além de concordar com a discussão realizada na seção de comportamento geral.

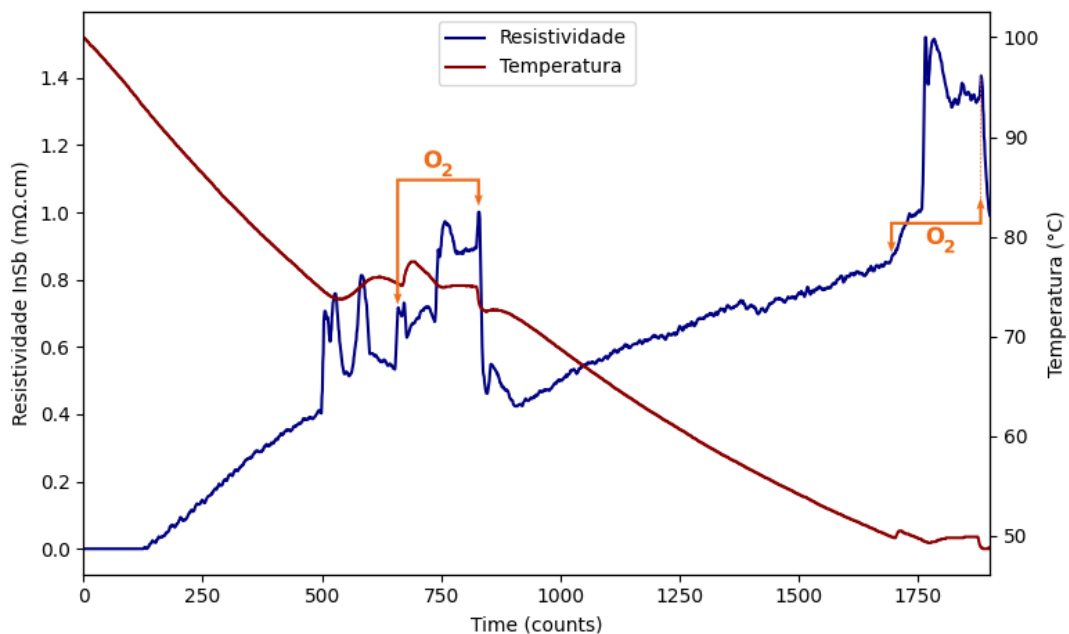


Figura 27 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm² à atmosfera de O_2 . Segundo protocolo - Resfriamento

Durante o resfriamento, a temperatura foi, primeiro mantida em 75°C e depois em 50°C. Estima-se que a oscilação da resistividade em 75°C antes do período de inserção de gás seja decorrente do aumento de temperatura necessário para manter a amostra em 75°C. A oscilação da resposta elétrica nessa temperatura também pode ser observada no gráfico de aquecimento, na Figura 26.

Ao reaquecer essa mesma amostra e realizar a inserção de O_2 (terceiro protocolo - 4.1.4), a variação da resistividade com a temperatura se mostrou menos suave, com oscilações de maior amplitude ao longo do aquecimento. O comportamento da resistividade no aquecimento do terceiro protocolo pode ser visto na Figura 28. Através dela, também é possível observar que a resposta elétrica frente a inserção de gás em 50°C é abrupta, similarmente ao apresentado nos resultados do segundo protocolo. Ao chegar em 75°C a resistividade caiu a 0Ω.cm.

Como comentado na seção anterior, quando a resistividade chegou a 0Ω.cm a

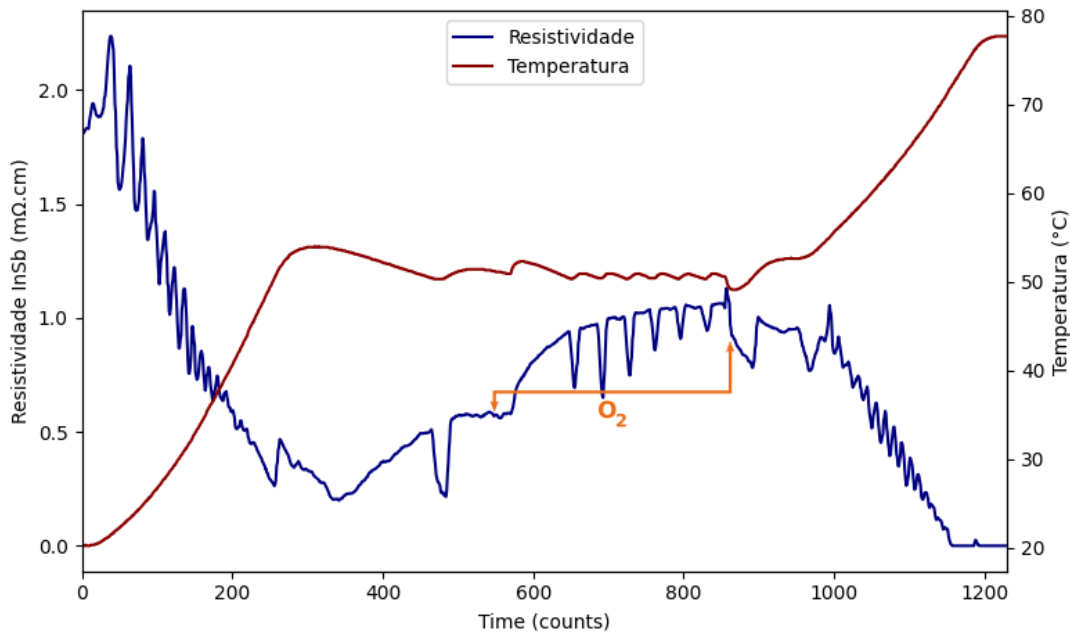


Figura 28 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm² à atmosfera de O₂. Aquecimento - Terceiro Protocolo.

amostra foi resfriada até 60°C e, logo após, reaquecida até 100°C. No reaquecimento, a resistividade caiu a 0Ω.cm por volta de 80°C. Ao chegar a 100°C, a amostra foi então resfriada, havendo a inserção de gás quando essa chegou em 50°C. O comportamento da resistividade no resfriamento final do terceiro protocolo pode ser visto na Figura 29.

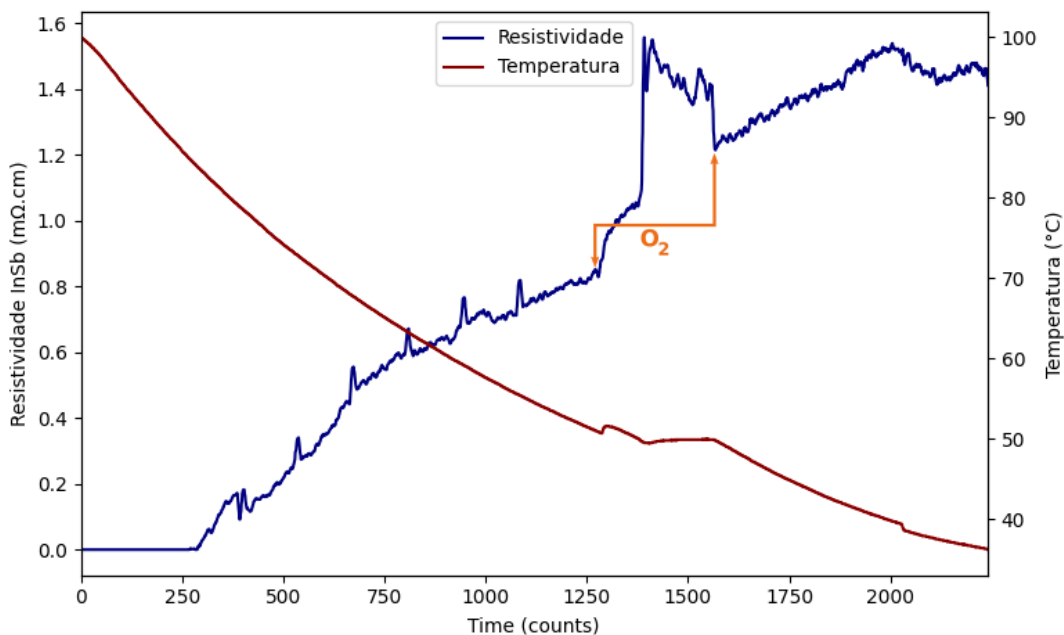


Figura 29 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm² à atmosfera de O₂. Terceiro Protocolo - Resfriamento

Analisado a Figura 29, é possível inferir que a resposta em resistividade com a inserção de O_2 no resfriamento do terceiro protocolo foi análoga à apresentada tanto no resfriamento do segundo protocolo quanto no aquecimento do segundo e terceiro protocolo. Também é interessante notar que, novamente, o resfriamento apresentou oscilações mais suaves que o aquecimento. Quando exposto ao O_2 , o filme apresentou uma primeira oscilação na resistividade, antes de subir definitivamente. Esse comportamento também pode ser notado nos dois aquecimentos e no resfriamento anteriormente discutidos. Estima-se que esse comportamento esteja atrelado à concentração de O_2 na câmara.

Discutindo agora os resultados obtidos para as medidas na amostra de InSb porosa que não foi previamente aquecida, chega-se às curvas de resistividade e temperatura para o aquecimento dessa amostra (quarto protocolo - 4.1.5), as quais se encontram na Figura 30. Analisando ela, é possível notar que, para a temperatura ambiente, quando o gás foi removido, a resistividade da amostra caiu para valores muito baixos, próximo a $0\Omega.cm$. Para confirmar se esse comportamento é mesmo um resultado associado a amostras de InSb porosas, mais protocolos de medida precisariam ser realizados.

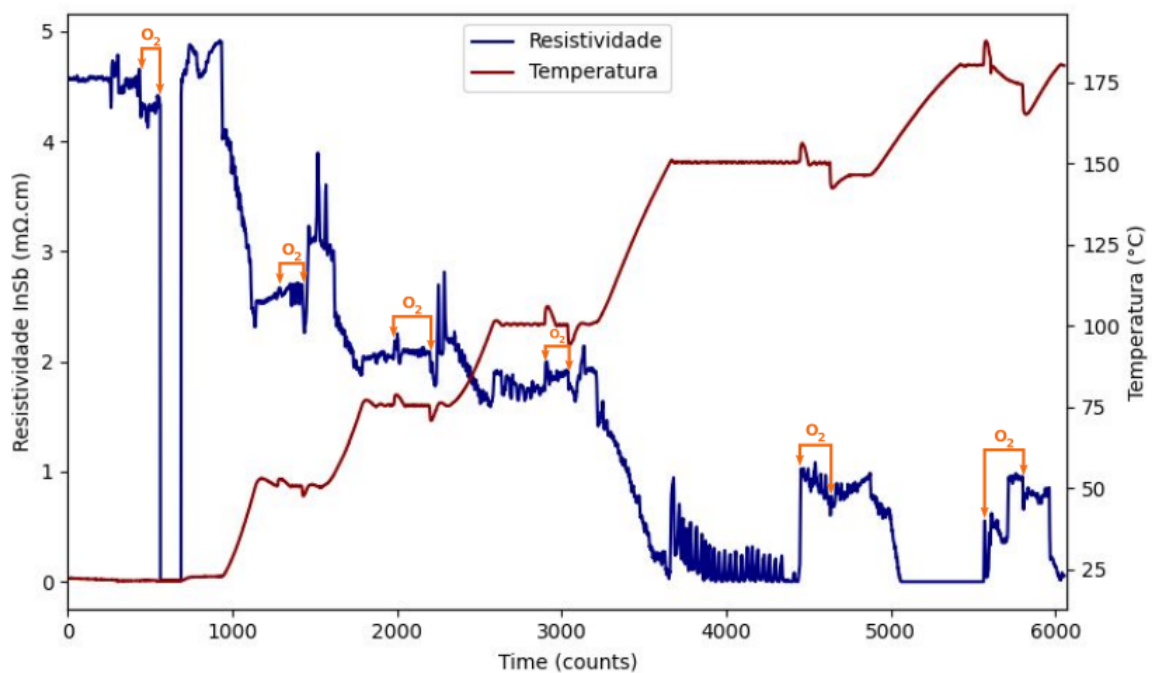


Figura 30 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm² à atmosfera de O_2 . Quarto Protocolo - Aquecimento.

Através da Figura 30 também é possível perceber como a resposta do InSb frente ao O_2 foi suave no quarto protocolo. Esse comportamento se manteve até próximo de $150^\circ C$, onde a resistividade saiu de $0m\Omega.cm$ para próximo de $1m\Omega.cm$. Além disso, é possível notar um comportamento diferente da amostra anterior de InSb previamente aquecida (protocolos 2 e 3), uma vez que, nas medidas realizadas em $50^\circ C$ e $100^\circ C$, a resistividade dessa nova amostra de InSb apresentou picos nos pontos de remoção de gás, enquanto que

nas medidas realizadas com a amostra previamente aquecida a resistividade apresenta uma queda abrupta nesses mesmos pontos. Ao chegar em 150°C , a resistividade oscilou próximo a $0\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, até estabilizar. Já para 180°C , a resistividade ficou estável em $0\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ até o início do regime de inserção de O_2 , voltando para $0\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ logo após o fim da injeção.

Na Figura 31 estão as curvas de resistividade e temperatura para o resfriamento do quarto protocolo. Analisando essa figura, fica perceptível que a amostra também apresentou resposta elétrica no resfriamento frente à inserção de O_2 , sendo esses marcados por picos no início de cada período de injeção. Para 75°C e 50°C , é possível perceber que a resistividade apresentou oscilações com grande amplitude mesmo em vácuo, sendo algumas dessas maiores do que as causadas pela inserção de gás. Esse resultado é consideravelmente diferente do apresentado pela amostra de InSb dos protocolos 2 e 3, o que pode indicar que o aquecimento inicial realizado na amostra desses protocolos ajudou a suavizar a resposta da resistividade à variação de temperatura.

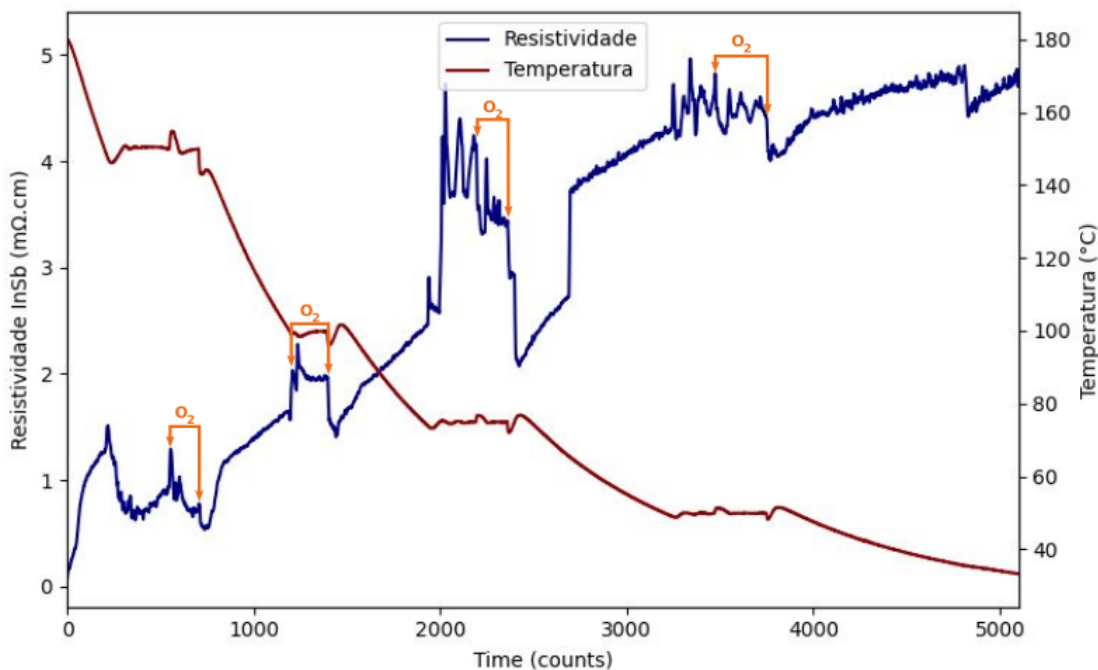


Figura 31 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm² à atmosfera de O_2 . Quarto Protocolo - Resfriamento.

As curvas do reaquecimento da amostra utilizada no quarto protocolo estão na Figura 32, através da qual é possível observar, novamente, um aumento da resistividade na remoção do gás. No reaquecimento, a resistividade também se manteve em valores mais altos do que os anteriores à inserção do gás, voltando a diminuir quando a temperatura começou a ser elevada. A resistividade caiu a $0\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ no mesmo ponto que no aquecimento (Figura 30), também apresentando oscilações antes de estabilizar. Ao inserir o gás, a resistividade não só voltou para valores mensuráveis como apresentou a maior variação dentre as três medidas do quarto protocolo.

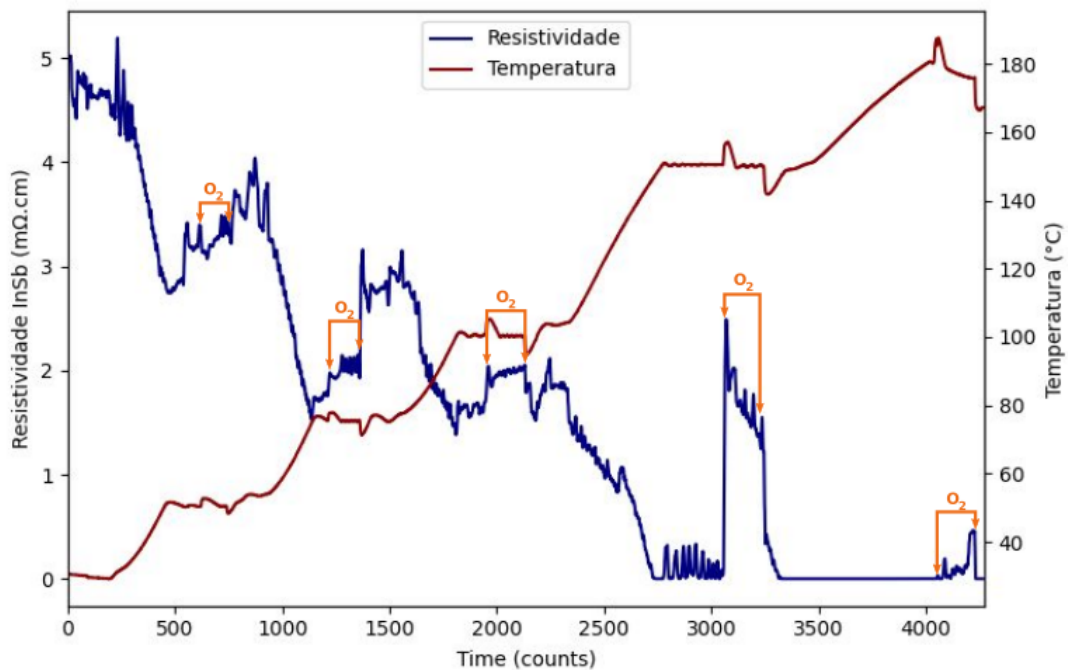


Figura 32 – Resposta do InSb irradiado com fluência de 2×10^{14} ions/cm² à atmosfera de O₂. Quarto Protocolo - Reaquecimento.

Na Figura 33 está o comportamento da resistividade da amostra de InSb como depositada (NI) frente à inserção de O₂. Através do gráfico, é possível notar que o InSb como depositado apresenta uma oscilação abrupta assim que o gás é inserido, mas depois volta a oscilar em valores próximos ao da resistividade antes da inserção do gás. Esse resultado é consideravelmente diferente do que acontece com as duas amostras porosas. Comparando com os dois primeiros conjuntos de medidas com inserção de gás (segundo e terceiro protocolo - 4.1.3, 4.1.4, respectivamente), é possível observar que a resistividade apresentada nesses dois protocolos possui uma oscilação mais suave com a inserção de gás. Diferente dos resultados apresentados pelo InSb NI, os resultados nos protocolos 2 e 3 mostram um aumento gradativo da resistividade, até o ponto onde essa se mantém relativamente estável por volta de um valor. Em algumas medidas, esse valor de resistividade após a inserção de gás se mostrou mais de 80% maior que o valor de resistividade em vácuo. Comparando agora os resultados do InSb NI com o comportamento observado no quarto protocolo, é possível ver uma relação mais próxima, uma vez que a resposta da amostra porosa não previamente aquecida também se mostrou maior na inserção de gás, oscilando para valores mais baixos depois, para as medidas realizadas até 100°C. No entanto, a variação percentual da resistividade quando em atmosfera de O₂ da amostra porosa do quarto protocolo ainda foi consideravelmente maior do que da amostra como depositada, além da resistividade se manter em valores mais altos enquanto ainda na presença de O₂, mesmo oscilando para valores um pouco mais baixos dos que os apresentados logo no início da inserção.

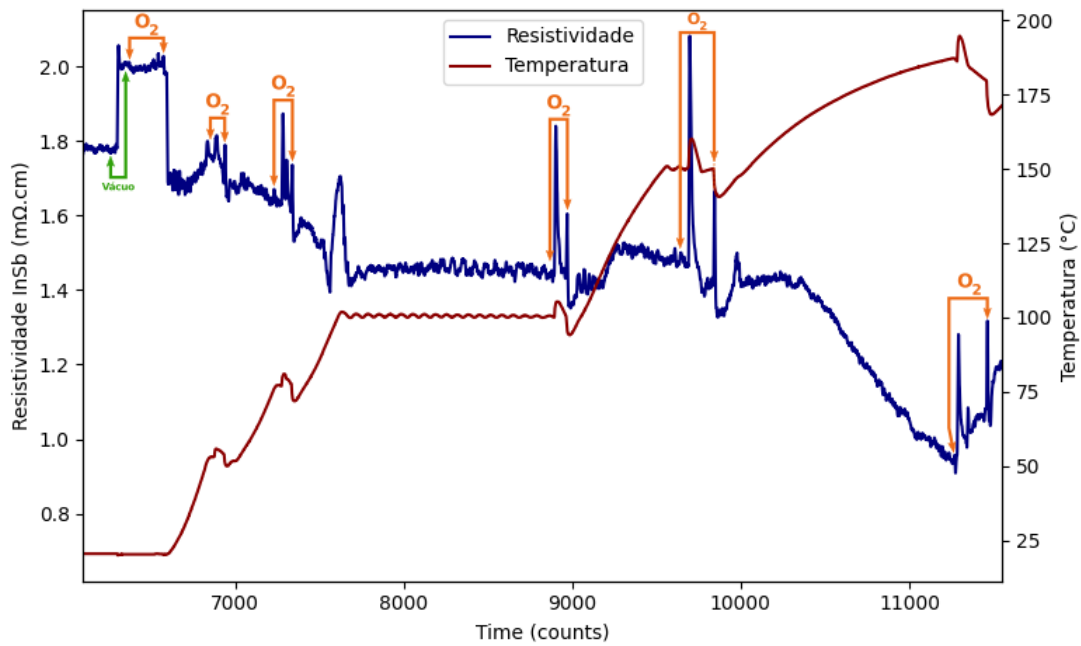


Figura 33 – Resposta do InSb NI à atmosfera de O_2 .

Por último, na Figura 34 se encontram as curvas de resistividade e temperatura frente à inserção de O_2 para o In_2O_3 . Analisando essa figura, é possível notar que o In_2O_3 apresentou resposta ao O_2 , mas essa se mostrou mais evidente no final da injeção do que no início. Além disso, é possível observar que a amostra não apresentou grande variação frente ao aumento da temperatura, inclusive, de 50 a 100°C a resistividade apresentou um leve aumento.

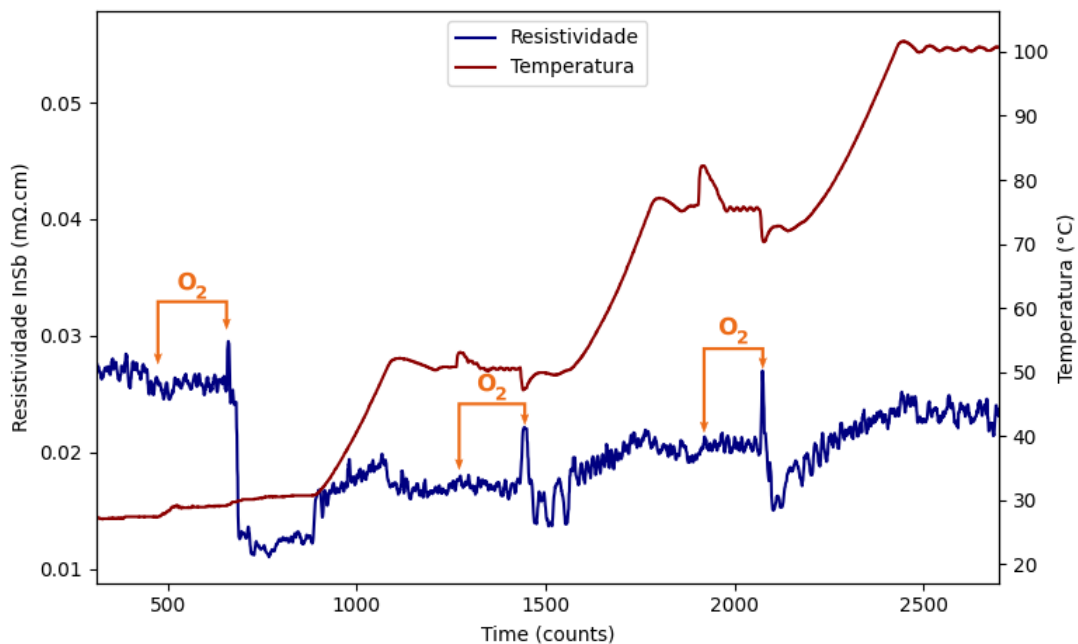


Figura 34 – Resposta do In_2O_3 como depositado à atmosfera de O_2 .

5 Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo a realização do estudo do sistema InSb-In₂O₃ como detector de gás. Para tal, protocolos de medida foram estabelecidos, com o intuito de investigar a evolução da resposta elétrica do filme com relação à temperatura e à inserção de gás.

Ao todo, seis protocolos de medida foram realizados, além das medidas preliminares, com mais de um conjunto de medidas por protocolo (aquecimento, resfriamento, reaquecimento). Os resultados obtidos foram promissores, tanto com relação ao comportamento geral do sistema InSb-In₂O₃, quanto com relação à resposta elétrica desse frente a presença de O₂. No entanto, para confirmar as hipóteses levantadas, mais protocolos de medidas precisam ser realizados.

O grupo de medidas da resposta elétrica do InSb poroso frente à inserção de O₂ (protocolos 2 e 3) foi tomado utilizando a amostra que fora previamente aquecida no primeiro protocolo de medidas. Já o segundo grupo de medidas realizado com o InSb poroso, em atmosfera de O₂ (protocolo 4), foi executado com uma amostra porosa não tratada termicamente. Essa diferença pode ser uma das causas das diferenças de resultados obtidos entre esses 2 grupos de medida.

Como resultado geral, o sistema InSb-In₂O₃ apresentou uma melhora nos valores de resistividade quando aquecido, adquirindo um comportamento condutor em um certo ponto do aquecimento, com sua resistividade indo para 0Ω.cm. Esse comportamento ocorreu tanto com a amostra de InSb previamente aquecida quanto com a amostra não termicamente tratada. No entanto, para a amostra já aquecida, a queda de resistividade se deu em temperaturas mais baixas. Além disso, no reaquecimento da amostra não termicamente tratada, a queda de resistividade ocorreu no mesmo ponto que no aquecimento. Já para a amostra termicamente tratada, a queda no reaquecimento aconteceu em uma temperatura menor do que no aquecimento. É necessário confirmar, mas essa diferença pode indicar que o aquecimento inicial melhora a resposta elétrica do material, enquanto afeta a sua estabilidade estrutural, diminuindo a repetibilidade das medidas.

A resposta elétrica frente à inserção de O₂ para o filme já aquecido, em temperaturas menores que 100°C foi maior do que o apresentado pelo filme não aquecido. Inclusive, para temperaturas abaixo de 100°C, o filme não aquecido apresentou oscilações com amplitudes consideravelmente maiores do que as apresentadas no regime de inserção de gás. Um comportamento similar ocorreu no aquecimento do segundo protocolo, mas com oscilações de menor amplitude. Esse resultado pode indicar que, para temperaturas menores que 100°C, o filme sofre algum grau de envenenamento pela inserção de O₂, alterando assim a

sua resposta elétrica. Para confirmar essa alteração, além de mais protocolos de medidas, a caracterização estrutural das amostras após o aquecimento e a exposição ao O_2 precisam ser realizadas para mensurar as alterações que cada parâmetro está causando nos filmes.

Para temperaturas acima de $100^\circ C$, a amostra porosa não previamente aquecida apresentou resultados claros frente a presença de O_2 , com a variação mais acentuada acontecendo no reaquecimento da amostra. Esse resultado pode indicar que a temperatura de operação para um sensor de O_2 baseado em InSb poroso deve ser por volta de $150^\circ C$, onde o comportamento do filme se mantém próximo ao de um condutor até que o gás seja inserido. Para confirmar essa hipótese, protocolos aquecendo diferentes amostras até $150^\circ C$, assim como reaquecendo uma mesma amostra até esse ponto, e depois inserindo gás precisam ser realizados.

Em comparação com os resultados obtidos para o InSb como depositado, é possível estimar que tornar o material poroso otimizou a resposta desse frente ao aquecimento e à inserção de O_2 . Para confirmar que essa melhora realmente é decorrente da presença de In_2O_3 , mais medidas elétricas precisam ser realizadas, tanto com o InSb poroso quanto com o In_2O_3 . Isso se faz necessário porque podem existir outros óxidos na superfície do InSb poroso [Kochenborger 2019] interferindo nas medidas, como o óxido de antimônio.

Os resultados obtidos para o In_2O_3 precisam ser confirmados, uma vez que houve problemas na aquisição do primeiro conjunto de medidas e o segundo só pôde ser realizado até 100° . No entanto, os resultados atuais mostram resposta tanto à temperatura quanto à inserção de gás, mas esses são mais discretos do que os apresentados pelo sistema InSb- In_2O_3 . Esse resultado pode indicar que o sistema InSb- In_2O_3 advindo do InSb poroso otimiza a resposta tanto do InSb quanto do In_2O_3 frente à temperatura e à presença de O_2 , uma vez que os resultados apresentados pela amostra porosa foram mais significativos do que os apresentados pelo InSb como depositado e pelo In_2O_3 isolado.

Com a realização de mais testes, estima-se que seja possível confirmar a possibilidade da utilização do sistema InSb- In_2O_3 como detector de O_2 , com resultados preliminares indicando resposta e certa repetibilidade nas medidas. Além do mais, outros gases também podem ser testados, principalmente aqueles que constam na literatura como passíveis de detecção por dispositivos baseados em In_2O_3 .

Apêndices

APÊNDICE A – Análise dos materiais

A.1 Magnetron Sputtering

Esta técnica de produção de filmes finos consiste no bombardeamento de um material alvo, utilizando íons advindos de um plasma, e a subsequente deposição dos átomos arrancados no bombardeamento em um substrato. O esquemático da técnica pode ser visto na Figura 35.

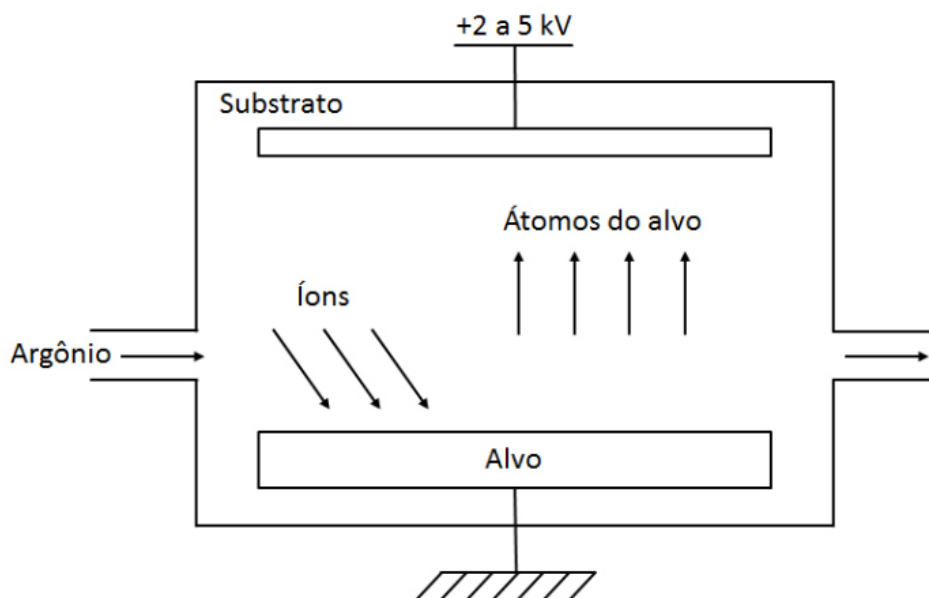


Figura 35 – Esquemático sputtering

Fonte: Adaptado de Salazar 2017

O material alvo e o substrato são colocados em uma câmara e faz-se vácuo. Após, preenche-se a câmara com um gás pesado, como Argônio, e aplica-se uma tensão entre o material alvo e o substrato. A tensão ioniza os átomos do gás e os mesmos são acelerados até o material alvo, de modo que esse seja bombardeado e os átomos sejam arrancados. Os átomos arrancados do material alvo são depositados no substrato, formando assim o filme desejado.

Para melhorar a eficiência da deposição é possível fazer a adição de ímãs nas proximidades do alvo, para delimitar a trajetória dos elétrons do plasma, fazendo com que mais átomos de gás sejam ionizados e, conseqüentemente, mais átomos do alvo sejam arrancados.

A.2 Irradiação Iônica

Para estudar não só o material mas também o seu comportamento conforme a sua estrutura sofre modificações, os filmes de InSb e In₂O₃ foram irradiados com um feixe de íons de Au⁺⁷, no acelerador linear TANDETRON (modelo TN-4130-HC), do Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física (IF) da UFRGS. A energia de feixe utilizada foi de 8 MeV e a fluência foi variada.

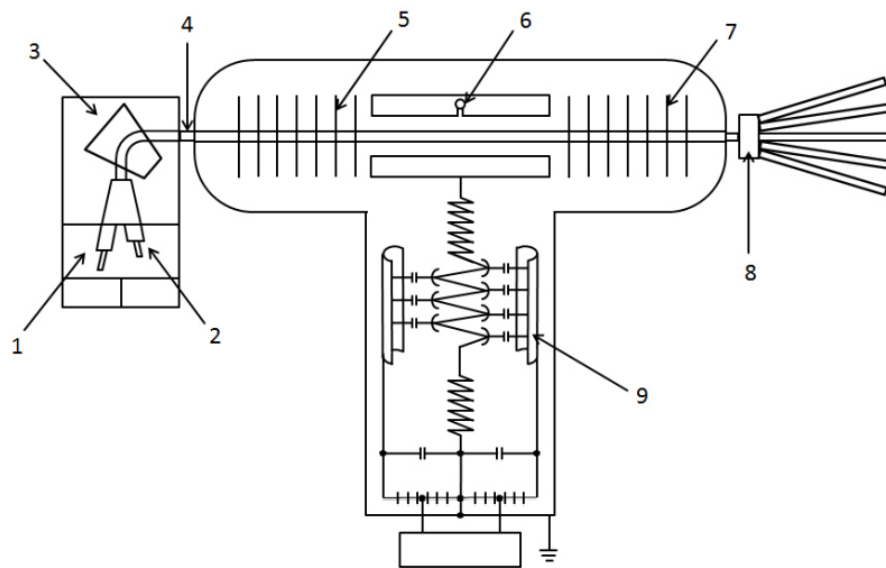


Figura 36 – Esquema do acelerador de íons TANDETRON.

Fonte: Adaptado de: Salazar 2017

Na Figura 36 está o esquemático do acelerador de partículas TANDETRON, onde as seguintes áreas estão destacadas:

- 1 = fonte de íons pesados
- 2 = fonte de íons leves
- 3 = campo magnético seletor
- 4 = lente Q-snout
- 5 = tubo acelerador de baixa energia
- 6 = terminal gas stripper
- 7 = tubo acelerador de alta energia
- 8 = quadruplo eletrostático

- 9 = fonte de alta voltagem

A técnica de irradiação iônica consiste em incidir um feixe de íons com energia suficiente para atravessar completamente o material. Com isso, as modificações subsequentes no material, também chamadas de *radiation damage*, são advindas da interação eletromagnética e transferência de energia cinética dos átomos do feixe com/para o filme. Como resultado dos danos de irradiação, pode-se ter o aparecimento de poros [Salazar 2017].

Quando íons que são acelerados contra o material, esses sofrem colisões tanto com a nuvem eletrônica (colisões inelásticas) quanto com os núcleos dos átomos do material, depositando energia durante o seu percurso. Se as colisões inelásticas são majoritárias, a energia depositada no material pode ser suficiente para ionizar e excitar os átomos da rede, causando um rápido aumento de temperatura local através do acoplamento elétron-fônon. De acordo com [Bolzan 2018], quando esse aumento de temperatura excede um valor crítico, a energia vibracional dos átomos é suficiente para causar uma fusão localizada, fazendo com que um ambiente altamente desordenado seja criado ao redor da trajetória do íon. Essa energia é rapidamente dissipada ao longo da matriz atômica e a região fundida ressolidifica, criando o que é chamado de *ion track*. Já quando as colisões elásticas são majoritárias, os núcleos são deslocados da sua posição de equilíbrio, originando vacâncias, fônons e defeitos intersticiais. Os átomos deslocados podem ter energia suficiente para interagir elasticamente com outros átomos da rede, desencadeando um efeito em cascata. Esses dois mecanismos de dissipação podem ser responsáveis pela presença de poros na amostra. O mecanismo majoritário de dissipação de energia depende tanto da energia e número atômico do íon acelerado quanto das características do filme.

Algumas propriedades desses semicondutores porosos diferem das dos seus respectivos em formato compacto. Dentre essas propriedades, podem ser listada as que dizem respeito ao transporte eletrônico dentro do material, uma vez que os poros influenciam nos coeficientes de transmissão e reflexão de pacotes de onda dentro do material, modificam o tamanho da banda proibida e a eficiência da recombinação elétron lacuna, assim como podem causar efeitos de confinamento quântico, dependendo da espessura do poro (*anti quantum dot*) [Bolzan 2018]. Além disso, a estrutura do filme também pode ser modificada, podendo apresentar diferença nas propriedades cristalográficas.

A.3 X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (do inglês *x-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) é uma técnica não destrutiva de análise de superfície, onde é possível obter informações acerca do ambiente químico do material (ligações, oxidação, etc.), concentrações dos compostos e sobre o estado do elétron emitido (spin up ou down). Nessa técnica, um feixe de raios-x é incidido na amostra, de modo a fornecer energia suficiente para possibilitar o efeito fotoelétrico.

O efeito fotoelétrico se baseia na transição eletrônica entre estados quantizados. Quando um elétron recebe uma energia correspondente à diferença de energia entre o estado em que ele se encontra e o nível de Fermi do semicondutor, o mesmo é ejetado do material. Os elétrons mais internos do filme são, no geral, absorvidos antes de saírem da amostra e os que conseguem chegar ao detector formam o background do espectro, uma vez que eles dissipam energia no caminho até conseguir sair do material. Então, a técnica se baseia na análise dos elétrons que são ejetados da superfície do material. A energia cinética dos elétrons que foram ejetados após absorverem os fótons do feixe e chegaram ao detector é, então, mensurada, sendo essa a informação que possibilita caracterizar a energia de ligação da camada de origem desse elétron. A energia de emissão do elétron pode ser definida pela seguinte expressão:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_a$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes, E_b é a energia da camada originária do elétron e ϕ_a é a função trabalho do detector, relacionada ao multiplicador pelo qual o elétron passa para poder ser mensurado.

A.4 X-Ray Diffraction - XRD

Difração de raios-x (do inglês *x-ray diffraction* - XRD) é uma técnica de análise estrutural, usada para determinar a estrutura cristalina de filmes. Para a realização dessa técnica, o filme é incidido com um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem das distâncias interplanares de materiais cristalinos [Salazar 2017]. Essa técnica se baseia no princípio de que, quando há a incidência de radiação em um material, isso faz com que os átomos desse vibrem reemitam essa radiação. A reemissão é não direcional, então há interferência e apenas as ondas que interferem construtivamente e não são absorvidas no interior do filme chegam ao detector, formando o espectro [Salazar 2017]. As relações de fase que ditam o caráter da interferência entre os átomos pode ser descrita pela lei de Bragg, vista na equação abaixo:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

onde d é a distância inter-planar, θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e n é a ordem de difração [Hinrichs 2014].

Para estruturas cristalinas, a lei de Bragg é necessária, porém não suficiente, uma vez que planos cristalinos não são como espelhos óticos, mas sim constituídos de entidades discretas [Kochenborger 2019]. Isso faz com que as regras de seleção, as quais ditam quando se terá interferência construtiva, sejam bem restritas. Uma maneira de contornar esse problema e caracterizar todas as famílias de planos de um cristal é utilizar a geometria Bragg-Brentano para realizar a difração. Nessa geometria, a amostra é colocada em um porta amostra que permite rotação no eixo perpendicular ao plano da página, e o detector é posicionado em um peça mecânica acoplada ao porta amostra, de modo que um ângulo de 2θ seja sempre mantido entre eles. Por fim, posicionado a uma distância angular de θ fica a fonte de raios-x. A geometria pode ser vista na Figura 37.

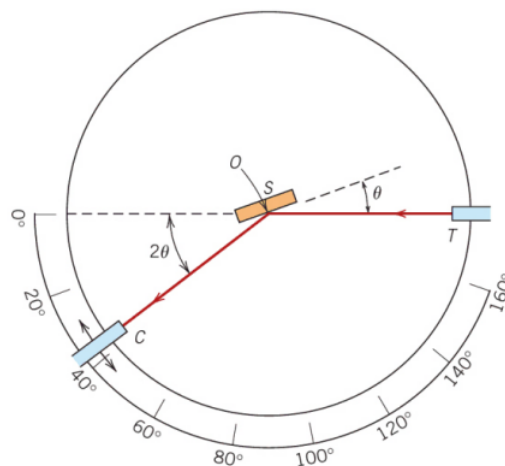


Figura 37 – Diagrama esquemático do difratômetro de raios-x

Fonte: Adaptado de: Salazar 2017

Onde:

- O = eixo de rotação
- C = detector
- S = amostra
- T = fonte de raios X

Uma segunda possibilidade de análise por difração de raios-x é a técnica chamada de difração de raios-x com incidência rasante (do inglês *grazing incidence x-ray diffraction* -

GIXRD). Nessa técnica o feixe incidente é fixo em um ângulo rasante α e o detector é movimentado pela faixa angular que se deseja analisar [Hinrichs 2014]. Como vantagem ao XRD tradicional tem-se que no GIXRD o feixe de raio-x percorre uma trajetória muito maior na amostra, uma vez que, para filmes finos, o alcance do raio-x muitas vezes é maior que a espessura do filme [Salazar 2017].

A.5 Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS

A técnica de RBS é uma técnica não destrutiva muito eficiente para a determinação da composição química, espessura e perfil de difusão dos átomos do material dentro do filme. Essa consiste em incidir o filme com um feixe colimado de íons, cuja energia seja maior que a energia de ligação dos átomos da amostra, e medir os que são retroespalhados. Usualmente usa-se He^+ , uma vez que é necessário o uso de íons leves para que o retroespalhamento aconteça em detrimento à ejeção dos átomos da amostra. A interação dos íons acelerados contra o material pode ser modelada por colisões elásticas, então, quanto maior a massa do átomo do material, maior será a conservação de energia durante a colisão do íon que foi acelerado, aumentando a chance de um retroespalhamento acontecer. Os íons retroespalhados a ângulos maiores que 90° são coletados por um detector. A probabilidade de colisão entre os átomos acelerados e do alvo é descrita pela seção de choque da interação. A seção de choque diferencial no referencial do laboratório, supondo um potencial Coulombiano $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$, pode ser vista na expressão A.1.

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right) \frac{4}{\sin_4 \theta} \frac{[\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2} + \cos \theta]^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2}} \quad (\text{A.1})$$

onde e é a carga do elétron, r é a distância entre duas partículas, E é a energia cinética da partícula incidente e Z_1 e Z_2 são as cargas da partícula projétil e do átomo alvo, respectivamente.

Para uma certa geometria e para espalhamentos na superfície, a relação entre a energia inicial e final da partícula incidente pode ser escrita pela fórmula abaixo:

$$E_1 = K E_0 \quad (\text{A.2})$$

onde K é o chamado fator cinemático e depende somente dos átomos envolvidos e do ângulo de retroespalhamento A.3.

$$K = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

Através da correlação entre a energia do íon incidente e a maior energia detectada dos átomos retroespalhados, é possível determinar experimentalmente o fator cinemático. Com isso e com as informações acerca da partícula utilizada como projétil, é possível identificar os materiais que compõem o filme.

Para partículas que adentram no filme, há dissipação de energia antes que elas sejam retroespalhadas. Essa perda de energia é chamada *stopping power*, sendo descrita como a perda média de energia (E) por unidade de comprimento $\frac{dE}{dx}$. A altura do espectro, que é proporcional ao número de contagens, depende do número de colisões na espessura Δx da amostra. Através da altura, da seção de choque diferencial e do número de partículas incidentes, é possível determinar o número de átomos por unidade de área.

Na Figura 38 há o esquemático do processo de retroespalhamento de um projétil com massa M e energia inicial E_0 em um átomo alvo com massa E_1 . A energia KE_0 corresponde às partículas incidentes retroespalhadas na superfície da amostra, enquanto que a energia E_2 representa aquelas que foram espalhadas no volume do material, perdendo energia antes da colisão.

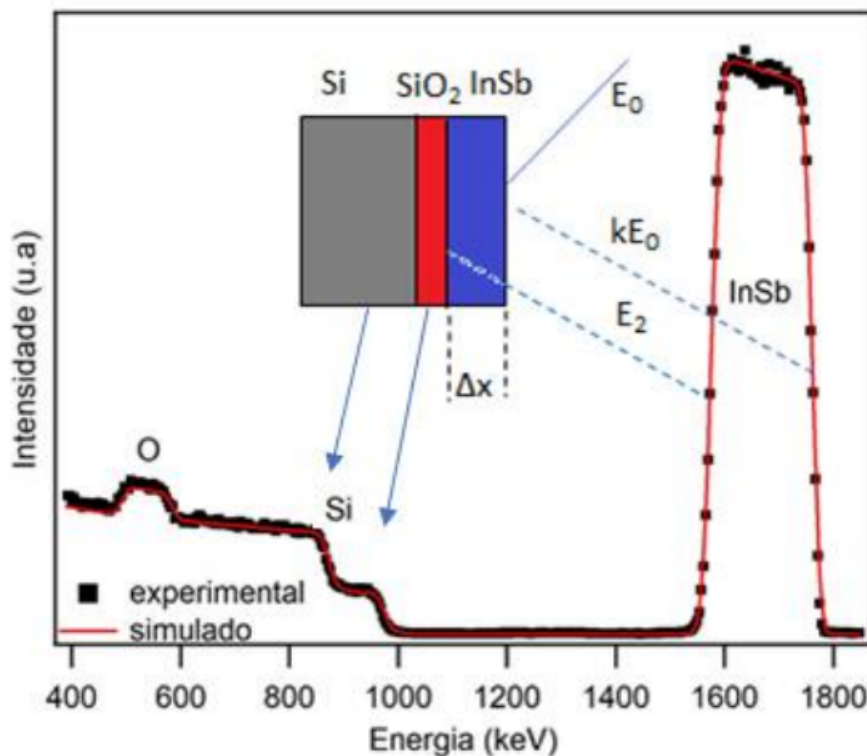


Figura 38 – Espectro de RBS de um sistema de InSb/SiO₂/Si com o esquemático do processo de retroespalhamento

Fonte: Adaptado de: Bolzan 2018

Então, em um espectro de RBS, os átomos retroespalhados com a maior energia formam a borda do espectro e são os átomos que interagiram com a superfície do filme. Já os

átomos detectados em um canal de energia menor que o limiar da borda, correspondem aos átomos que adentraram no volume do filme, perdendo energia por interação eletromagnética antes de serem espalhados. Através da diferença em energia dos átomos espalhados na superfície e no volume é possível determinar o poder de freamento do material. Com essas informações e o número de contagens é possível estimar a espessura do filme.

A.6 Caracterização estrutural InSb

O InSb foi irradiado com diferentes correntes, com o intuito de entender como a formação de defeitos evolui conforme se modifica a corrente utilizada. Através da análise por RBS das amostras de InSb quando correntes de 200nA, 500nA, 1uA e 6uA foram utilizadas, resultados acerca do perfil de difusão, composição e porosidade do filme foram obtidos. Para as 4 amostras de InSb, o ajuste foi feito utilizando um modelo de duas camadas, onde há uma menor, superficial, e uma mais interna e mais espessa. Sem esse modelo não foi possível chegar em um ajuste suficientemente bom, o que indica que a concentração do filme não se manteve uniforme após a irradiação. Os espectros de RBS para o InSb pode ser visto na Figura 39.

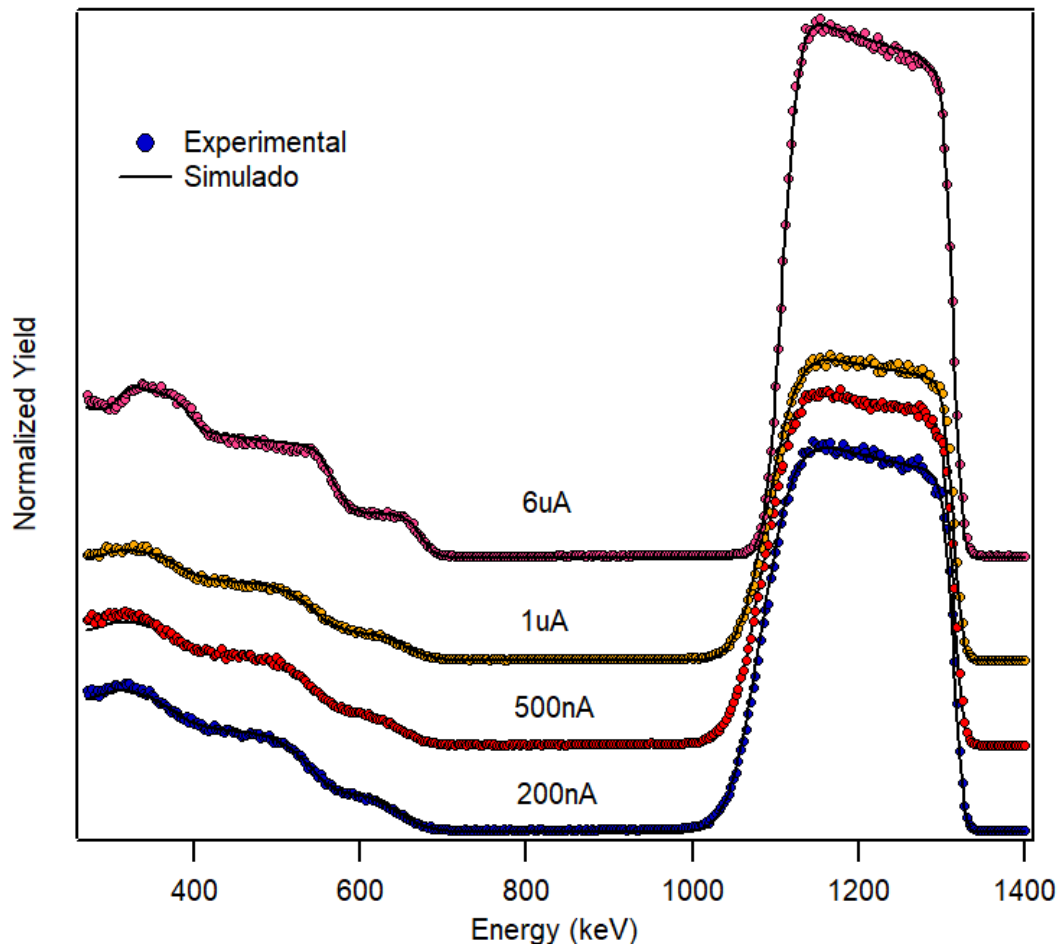


Figura 39 – Comparação dos espectros obtidos através da técnica RBS para o InSb, experimental e simulado no programa SIMNRA. As curvas foram deslocadas no eixo y para uma possibilitar a visualização em uma mesma imagem.

A técnica de RBS não possui resolução suficiente para discernir entre o In e o Sb, uma vez que a técnica consiste em incidir um feixe de íons leves, como partículas α , e medir a quantidade de energia dissipada pelas mesmas quando essas são retroespalhadas

no material. Como essa quantidade depende diretamente do número atômico dos elementos que compõem a amostra, materiais com número atômico muito próximos não são bem separados, como no caso do In (49) e Sb (51). Então, o pico principal do espectro, mais à direita, corresponde tanto ao In quanto ao Sb. Em sequência está o pico referente à camada de óxido de silício e, por último, o pico de oxigênio/carbono superficial.

De acordo com a literatura [Salazar 2017] é possível notar pelo próprio espectro que as amostras de InSb irradiadas se tornaram porosas, uma vez que a curva do pico de In/Sb apresenta uma inclinação, o que indica uma maior dissipação de energia das partículas α retroespalhados no filme. Essa dissipação acontece tanto pela ocorrência de porosidade quanto de rugosidade, sendo que o efeito que esses dois parâmetros causam é similar e correlacionado. Para realizar a análise através do software SIMNRA, a rugosidade foi mantida constante e a porosidade, definida como a fração volumétrica de poros na camada, utilizada para realizar o ajuste.

Através do ajuste da curva teórica com os dados obtidos experimentalmente, foi possível chegar na composição elementar dos filmes, a qual pode ser vista na tabela 13.

Tabela 13 – Composição dos filmes de InSb

Corrente nA	Camada L	Densidade Areal $\frac{10^{15} \text{ atm.}}{\text{cm}^2}$	Porosidade %	C at.%	O at.%	In at.%	Sb at.%
200	L1	80	40	20	20	26	34
	L2	1380	40	20	20	30	30
500	L1	70	40	24	23	23	30
	L2	1380	40	18	18	32	32
1000	L1	70	50	21	22	26	31
	L2	1340	50	20	20	30	30
6000	L1	120	25	12	10	35	43
	L2	1000	25	13	10	38	39

Através dos resultados obtidos por RBS, é possível notar que todos os filmes apresentaram uma fina camada superficial com uma maior quantidade de átomos leves e uma proporção maior de Sb para In. A presença mais abundante de átomos como C e O na superfície dos filmes pode ser entendida como um resultado esperado, uma vez que essa é a camada que fica exposta à atmosfera. Além disso, é possível observar que a porosidade se manteve relativamente constante com a alteração das correntes até 1uA, diminuindo consideravelmente em 6uA. Em concordância com esse resultado está a concentração de átomos leves contaminantes (C e O), que diminuiu consideravelmente para o filme com menor porosidade, o que é coerente, uma vez que com a diminuição da porosidade há a

diminuição da área superficial disponível para reações químicas de superfície.

Através da análise de XPS, é possível dizer que existe a formação de óxido de índio na superfície do InSb. De acordo com os trabalhos desenvolvidos por [Giulian et al. 2017, Kochenborger 2019], há a presença do pico correspondente à ligação In-O no espectro de XPS do InSb. Esses resultados indicando a presença do In_2O_3 são corroborados pela presença de O detectada nas amostras de InSb irradiadas através das análises realizadas por RBS. Os espectros obtidos para a energia de 1840 eV podem ser vistos na Figura 40. Segundo [Kochenborger 2019], os ajustes foram feitos no programa XPSPeak utilizando background do tipo Shirley [Végh 2006] e distribuição Gaussiana-Lorentziana com 30% de contribuição Lorentziana. Além dos espectros do InSb, os espectros do In_2O_3 e do In metálico também estão presentes. A amostra de InSb utilizada para a análise de XPS possuía 75 nm de espessura e foi irradiada com uma fluência de 3×10^{14} ions/cm².

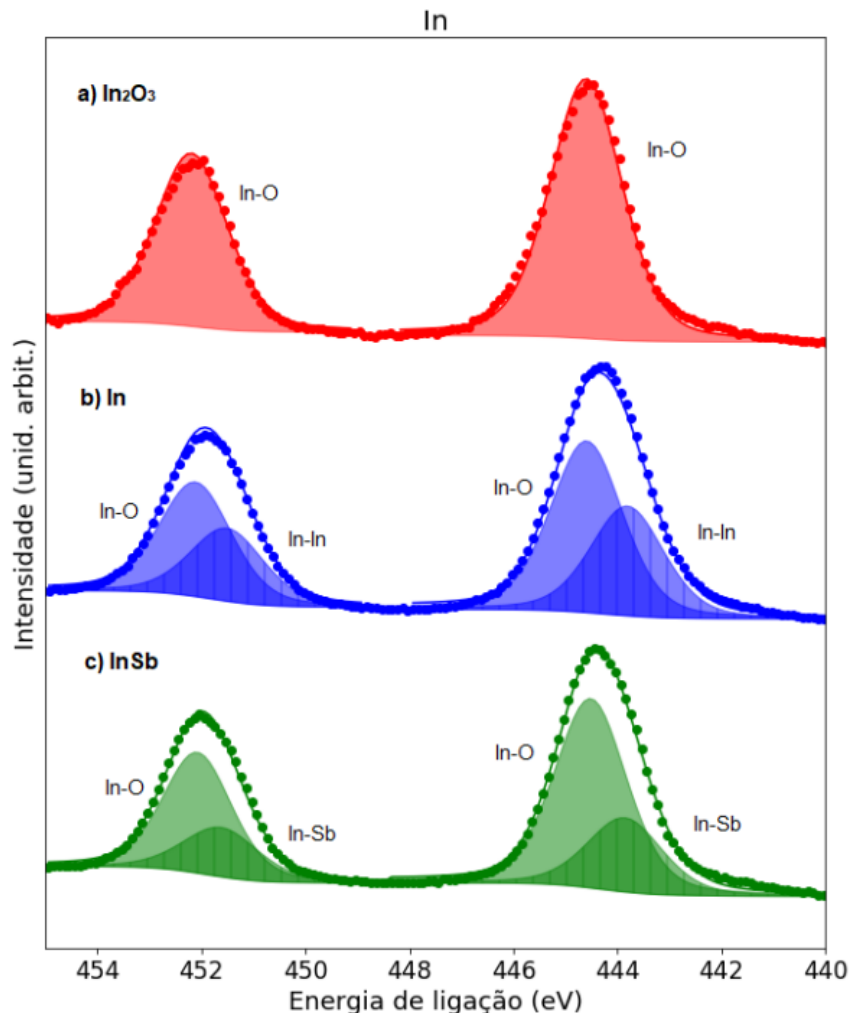


Figura 40 – Espectro de XPS para o InSb , In_2O_3 e In metálico

Fonte: Adaptado de: Kochenborger 2019

Na Figura 40 estão presentes os picos correspondentes aos orbitais $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ do In.

De acordo com o apresentado por [Giulian et al. 2017], através da análise de XRD e GIXRD, é possível ver que os filmes de InSb de 300nm já são naturalmente policristalinos, com um crescimento preferencial na direção (220) e continuam policristalinos ao serem irradiados, mas agora sem orientação preferencial.

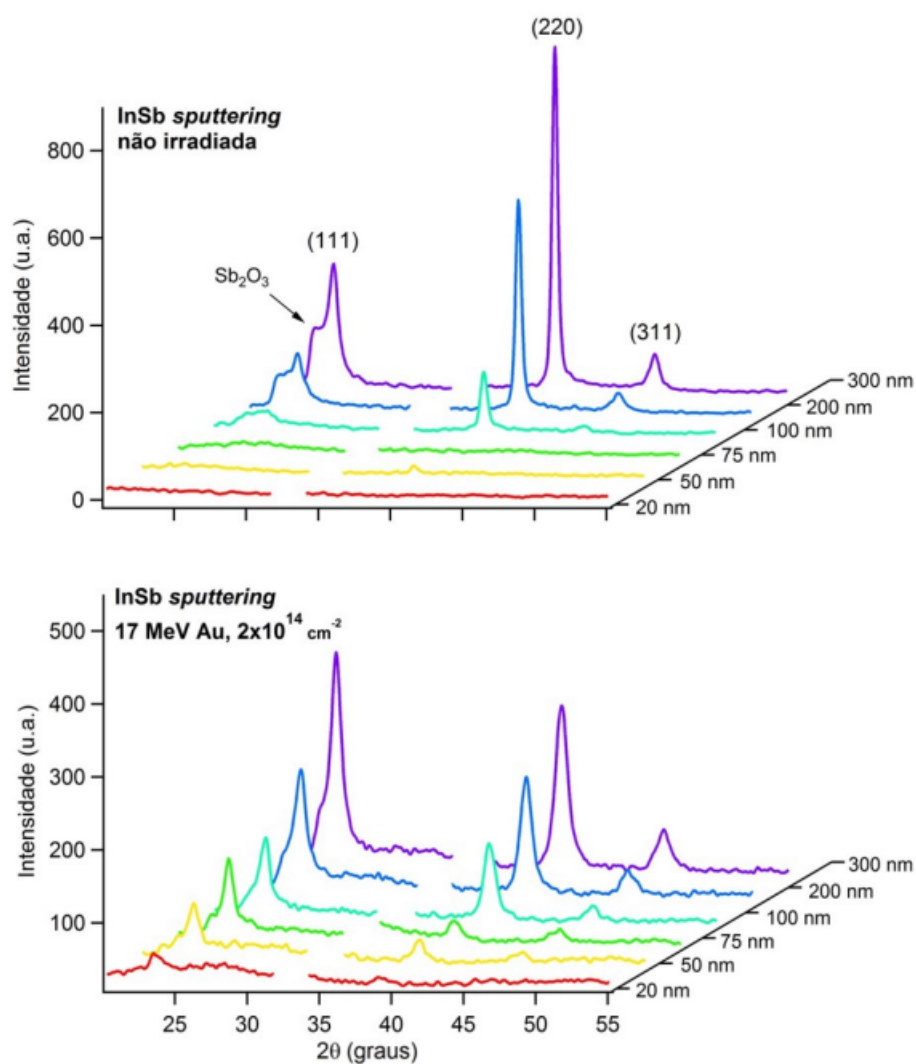


Figura 41 – GIXRD de amostras de InSb irradiadas e não irradiadas de diferentes espessuras

Fonte: Adaptado de Salazar 2017

Segundo [Salazar 2017], a fase preferencial de crescimento de filmes cristalinos de InSb é a *zincblende*, mas o mesmo pode aparecer em estrutura ortorrômbica, sendo essa uma fase menos estável. Através do ifratograma, é possível ver indicativos que os filmes de InSb de 300nm irradiados e como depositado são policristalinos e estão na estrutura *zincblende* [Salazar 2017].

A.7 Caracterização Estrutural In_2O_3

Para investigar o comportamento do In_2O_3 quando irradiado por íons pesados de alta energia, o mesmo também foi irradiado com um feixe de Au^{+3} , energia de 8 MeV e fluência total de $5 \times 10^{14} \frac{\text{ons}}{\text{cm}^2}$. A técnica RBS também foi utilizada para estudar o comportamento do filme frente à irradiação. Na Figura 42 tem-se os dados experimentais obtidos para as amostras, assim como os seus respectivos ajustes. Observando os espectros, é possível notar que o In_2O_3 não apresenta a presença de poros e que a sua composição química permanece praticamente inalterada frente à irradiação.

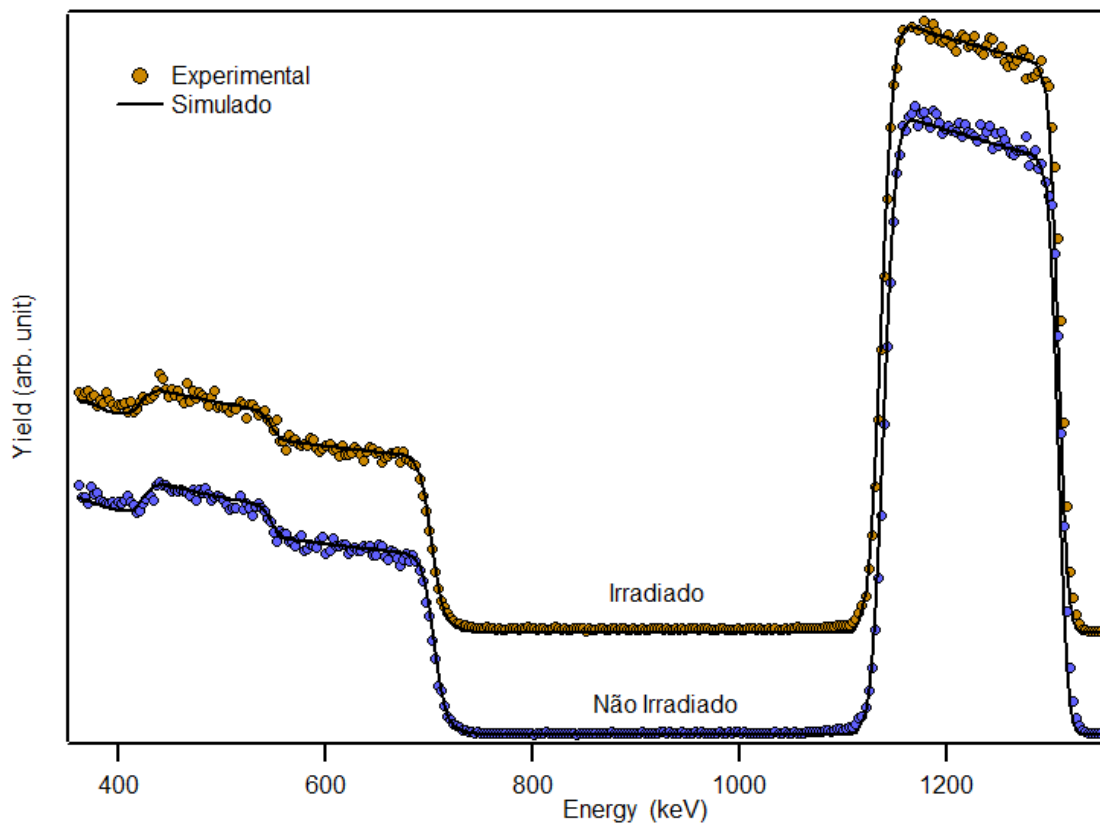


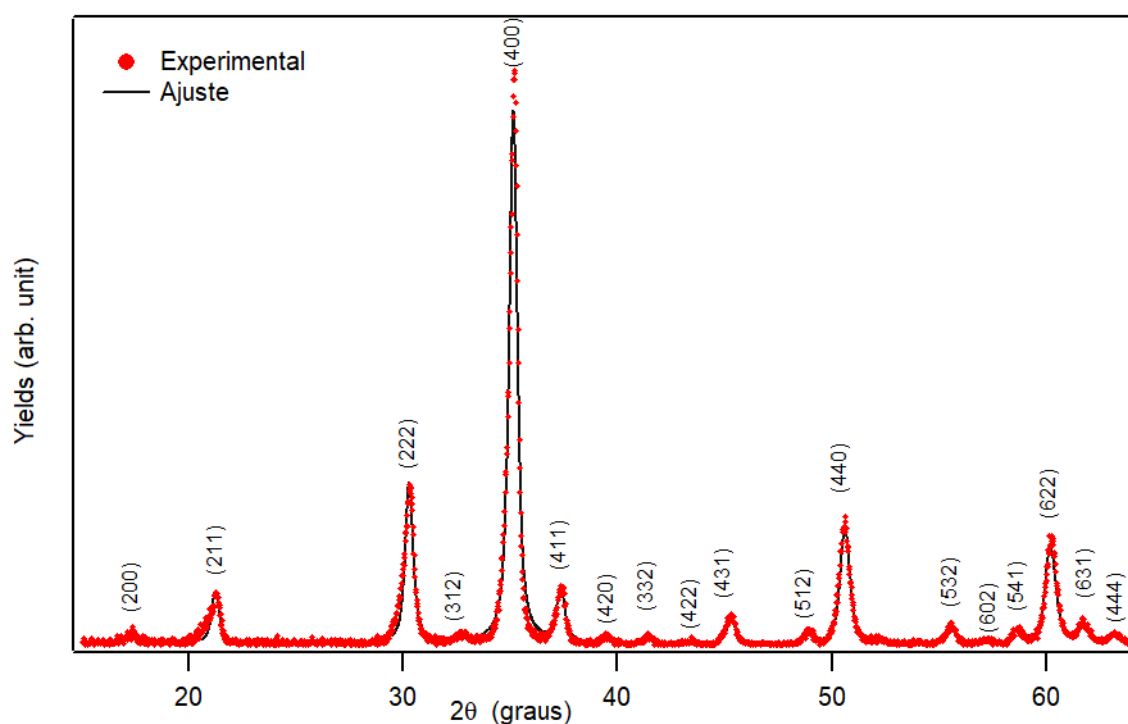
Figura 42 – Comparação dos espectros obtidos através da técnica RBS para o In_2O_3 , experimental e simulado no programa SIMNRA. As curvas foram deslocadas no eixo y para uma possibilitar uma melhor visualização em uma mesma imagem.

Na tabela 14 tem-se os resultados para obtidos através do ajuste para a amostra irradiada e não irradiada.

Tabela 14 – Composição dos filmes de In_2O_3

Fluência $\frac{\text{ons}}{\text{cm}^2}$	Densidade Areal $\frac{10^{15}\text{atm.}}{\text{cm}^2}$	Porosidade %	C at.%	O at.%	In at.%
NI	1395	-	8	58	34
5e14	1420	-	13	53	34

A análise por GIXRD também foi realizada para a amostra de In_2O_3 não irradiada. Na figura 43 é possível ver o difratograma obtido, com os respectivos planos cristalinos indicados nos picos.

Figura 43 – GIXRD para a amostra de In_2O_3 não irradiada

Através dos resultados obtidos por GIXRD, foi possível estimar a família da célula unitária do filme, com os respectivos parâmetros de rede, assim como o tamanho de cristalito do material.

Pode-se estimar que a célula unitária do In_2O_3 da amostra analisada é uma célula unitária cúbica, denominada Ia-3. Já o tamanho médio dos cristalitos, calculados a mão pelo ajuste gaussiano dos picos principais dos dados experimentais, é de 15.8 nm, enquanto que o cálculo feito pelo PowderCell - PCW, o qual utiliza o método Williamson-Hall plot e calcula sobre todos os picos teóricos, é de aproximadamente 27 nm. Ambos resultados estão dentro do esperado [Korotcenkov et al. 2007], e diferem pelo fato do PCW utilizar picos que o ajuste gaussiano não conseguiria distinguir.

APÊNDICE B – Difusão de Knudsen

A difusão de Knudsen é um mecanismo de difusão em materiais porosos, onde assume-se que a difusão acontece por meio da colisão das moléculas com as paredes dos poros. O regime de difusão de Knudsen acontece quando os poros do material são estreitos, da ordem do caminho livre médio das moléculas do gás ao qual o óxido metálico está exposto [Fonseca 2018].



Figura 44 – Difusão de Knudsen em meio poroso

Fonte: Adaptado de: [Fonseca 2018]

APÊNDICE C – Script

```
import matplotlib.pyplot as plt
import pandas as pd
import sys

df = pd.read_csv("InSbFMAGAIN.txt")

df['ResistênciaNorm'] = df.Resistência/1000
df['TheaterNorm'] = df.Theater/10
df['PressãoNorm'] = df.pressão/1000

def set_range(x, periodo):
    amount = x // periodo
    result = int(amount * periodo)
    return result

temp_df = df.copy()
temp_df['TheaterNorm'] = temp_df['TheaterNorm'].apply(lambda x: set_range(x,5))
temp_df = temp_df.groupby('TheaterNorm').mean()

fig, ax1 = plt.subplots()

color = 'darkred'

ax1.plot(temp_df['ResistênciaNorm'], color = color)

plt.show()
```

Referências

ASHLEY, T. et al. High-speed, low-power insb transistors. International Electron Devices Meeting. IEDM Technical Digest, 1997. Citado na página 18.

ASRI, M. I. A. et al. Mems gas sensors: A review. *IEEE Sensors Journal*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., v. 21, p. 1–8, 9 2021. ISSN 15581748. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 31.

BIERWAGEN, O. Indium oxide - a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, Institute of Physics Publishing, v. 30, p. 1 – 15, 2 2015. ISSN 13616641. Citado na página 18.

BOLZAN, C. A. *Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Filmes de $In_{(0.5-x)}Al_xSb_{0.5}$ Depositados por Magnetron Sputtering e Irrradiados por Feixes de Íons*: Dissertação (mestrado). Porto Alegre: [s.n.], 2018. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 74.

BOURLANGE, A. et al. Growth of in_2o_3 (100) on y-stabilized zro 2(100) by o-plasma assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, v. 92, p. 1–3, 2008. ISSN 00036951. Citado na página 18.

BRATTAIN W.H.; BARDEEN, J. Surface properties of germanium. *Bell System Technical Journal*, p. 1–41, 1953. Citado na página 19.

CLATOT, J. et al. Room temperature transparent conducting oxides based on zinc oxide thin films. *Applied Surface Science*, Elsevier Ltd, v. 257, p. 5181–5184, 4 2010. ISSN 01694332. Citado na página 18.

DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, Elsevier Ltd, v. 229, p. 206–217, 3 2018. ISSN 09215107. Citado 11 vezes nas páginas 14, 19, 20, 21, 22, 23, 26, 27, 28, 29 e 30.

FONSECA, M. S. D. *Soluções numéricas para um problema de difusão de Knudsen*: Dissertação (mestrado). Coimbra: [s.n.], 2018. Citado na página 82.

GEONAV. Disponível em: <shorturl.at/dltxY>. Citado na página 31.

GIULIAN, R. et al. $In_{1-x}ga_xsb$ nanofoams made by ion irradiation of sputtered films: atomic composition, structure, thermal stability and thermoelectric properties. *Thin Solid Films*, Elsevier Ltd., p. 1–8, 2022. Citado na página 35.

GIULIAN, R. et al. Ion irradiation-induced polycrystalline insb foam. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Institute of Physics Publishing, v. 50, p. 1–8, 11 2017. ISSN 13616463. Citado 3 vezes nas páginas 15, 78 e 79.

HEILAND, G. Zum einfluss von wasserstoff auf die elektrische leitfähigkeit von zno-kristallen. *Z. Phys*, 1954. Citado na página 19.

- HINRICHS, R. *Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD): Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do rs*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. 160-162 p. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 73.
- HÜBERT, T. et al. Hydrogen sensors - a review. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 157, p. 329–352, 10 2011. ISSN 09254005. Citado na página 14.
- INTELBRAS. Disponível em: <<https://loja.intelbras.com.br/detector-fumaca-smart-idf-620>>. Citado na página 31.
- INTELBRAS. Disponível em: <<https://loja.intelbras.com.br/detector-monoxido-carbono-idm620>>. Citado na página 31.
- JAANISO, R. et al. *Semiconductor gas sensors*. Elsevier Ltd, Cambridge, p. 4–22, 2020. Second Edition. Citado 5 vezes nas páginas 22, 25, 26, 27 e 29.
- KEITHLEY. *Low level measurements handbook: Precision dc current, voltage, and resistance measurements*. Keithley, A Tektronix Company, Cleveland, 1972. Seventh Edition. Citado na página 20.
- KOCHENBORGER, A. dos S. *Investigação das propriedades de adsorção de espumas nanométricas de InSb*: Trabalho de conclusão de curso (bacharelado em engenharia física). Porto Alegre: [s.n.], 2019. Citado 3 vezes nas páginas 66, 72 e 78.
- KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 139, p. 1–23, 4 2007. ISSN 09215107. Citado na página 15.
- KOROTCENKOV, G. et al. The nature of processes controlling the kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response. Elsevier Ltd, p. 51–53, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 15, 21 e 81.
- MONISS. Disponível em: <shorturl.at/eLMS4>. Citado na página 31.
- MOYSÉS, D. E. *O uso do Óxido de Gálio (Ga_2O_3) na fabricação de sensor de gás*: Trabalho de conclusão de curso (bacharelado em engenharia física). Porto Alegre: [s.n.], 2022. Citado na página 38.
- NIKOLIC, M. V. et al. *Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application*. *Sensors (Switzerland)*, MDPI AG, v. 20, p. 1–31, 11 2020. ISSN 14248220. Citado 4 vezes nas páginas 14, 19, 20 e 31.
- ROSSETTO, L. T. *Dispositivo para Análise e Caracterização de Materiais Semicondutores Utilizados Como Sensores de Gases*: Dissertação (mestrado). Porto Alegre: [s.n.], 2021. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- SALAZAR, J. B. *Efeitos da irradiação iônica em filmes de InSb*. Tese (Doutorado), Porto Alegre, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 68, 69, 70, 71, 72, 73, 77 e 79.
- SEIYAMA T.; KATO, A. A new detector for gaseous components using semiconductor thin film. *Analytical Chemistry*, p. 1502–1503, 1962. Citado na página 19.
- SENSORS, H. Disponível em: <<https://www.filipeflop.com/produto/sensor-de-gas-mq-2-inflamavel-e-fumaca/>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.

- SENSORS, H. Disponível em: <<https://www.filipeflop.com/produto/sensor-de-gas-mq-135-para-gases-toxicos/>>. Citado na página 32.
- SENSORS, H. Disponível em: <<https://www.filipeflop.com/produto/sensor-de-gas-mq-7-monoxido-de-carbono/>>. Citado na página 32.
- SENSORS, H. Disponível em: <<https://www.filipeflop.com/produto/sensor-de-gas-mq-6-glp-isobutano-propano/>>. Citado na página 32.
- SENSORS, H. Sensor de gas mq-135. Citado na página 32.
- SHIMANOE, K.; YAMAZOE, N. Receptor function and response of semiconductor gas sensor. *Journal of Sensors*, v. 2009, p. 1–6, 2009. ISSN 1687725X. Citado 4 vezes nas páginas 19, 22, 23 e 28.
- SUCHEA, M. et al. Low temperature indium oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B*, Elsevier Ltd, p. 135–138, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 18.
- SUMAN, P. H. *Sensores de Gás a Base de SnO₂-CuO*. Tese (Doutorado), Araraquara, 2016. Citado na página 22.
- TAGUCHI, N. Published patent application in japan. 1971. Citado na página 19.
- TRICOLI, M. R. A.; TELEKI, A. Semiconductor gas sensors dry synthesis and application. *Angewandte Chemie*, p. 7632 – 7639, 2010. Citado 7 vezes nas páginas 14, 22, 23, 24, 27, 28 e 29.
- VAZ, I. C. F. *Sensor de Gases à Base de Ceria modificado com Nd Preparado por Hidrotermal Assistido por Microondas Para Detecção de Monóxido de Carbono*. Tese (Doutorado), Itabira, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 15, 20 e 29.
- VIEIRA, M. S. *Desenvolvimento de Sensores de Gases Tóxicos com Filmes de ZnO Usando o Método de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição*. Tese (Doutorado), São José dos Campos, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 19.
- VÉGH, J. The shirley background revised. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 151, p. 159–164, 5 2006. ISSN 03682048. Citado na página 78.
- YAMAURA, H. et al. Indium oxide-based gas sensor for selective detection of co. *Sensors and Actuators B*, Elsevier Ltd, v. 35, p. 325–332, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.