

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**

**MARCELO ROSSINI**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA DETECÇÃO DE GÁS  
CO<sub>2</sub> UTILIZANDO FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO  
COM FLÚOR**

**SÃO PAULO - 2020**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA DETECÇÃO DE GÁS  
CO<sub>2</sub> UTILIZANDO FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO  
COM FLÚOR**

**Marcelo Rossini**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à  
Faculdade de Tecnologia de São Paulo para  
obtenção do grau de Tecnólogo em  
Microeletrônica

Orientadores: Prof. Luis da Silva Zambom  
Prof. Francisco Tadeu Degaspari

**São Paulo – 2020**

Marcelo Rossini

Desenvolvimento de um sistema para detecção de gás CO<sub>2</sub> utilizando filmes finos de óxido de estanho dopado com flúor.

92 p

Trabalho de Conclusão de Curso.

Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2º Sem. 2020

Departamento de Sistemas Eletrônicos.

Orientador: Dr. Luis da Silva Zambom

Referencial Bibliográfico p. 79

Palavras-chave: *Sputtering*, sensor, filme fino

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA DETECÇÃO DE GÁS  
CO<sub>2</sub> UTILIZANDO FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO  
COM FLÚOR**

**Marcelo Rossini**

Monografia defendida e aprovada, em \_\_/\_\_/\_\_, pela banca examinadora:

---

Professor Doutor Luís da Silva Zambom

Orientador

---

Professor Doutor Francisco Tadeu Degasperi

Co-Orientador

---

Professor Doutor Leonardo Fróis Hernandez

---

Professor Mestre Ricardo Cardoso Rangel

Agradeço a meus orientadores Luís da Silva Zambom e Francisco Tadeu Degasperi pelos conhecimentos, conselhos, materiais e laboratórios compartilhados;

Aos meus pais e irmã que sempre estão do meu lado;

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia do Vácuo e do curso de Microeletrônica, por estarem sempre dispostos a ajudar.

*"Experience is a good teacher, not a kind one."*

*Battlewise Aven.*

## RESUMO

O gás  $\text{CO}_2$  mesmo não sendo venenoso pode trazer diversos malefícios aos seres vivos, e até matar. O sensor de filme fino de óxido de estanho dopado com flúor foi usado, neste trabalho, para a detecção ao gás  $\text{CO}_2$  e o seu principal mecanismo de detecção se dá pela adsorção das partículas de  $\text{O}_2^-$ , na superfície do sensor, que ao aprisionar elétrons diminui a condutividade elétrica. Assim utilizando um multímetro pode-se verificar a variação da resistência elétrica. A dopagem com flúor ajuda na redução da resistividade elétrica e seletividade ao gás  $\text{CO}_2$ . As amostras foram fabricadas nos laboratórios da FATEC-SP, as lâminas passaram pelos processos de limpeza; algumas pela oxidação térmica para a criação do óxido de silício sobre o substrato de silício; evaporação térmica, usando interdigitais, para a deposição do alumínio e *Sputtering* DC (em ambiente de  $\text{O}_2$ ) para a deposição do filme fino de óxido de estanho dopado com flúor. Apenas para testar foi criado um sistema mais simples usando bicarbonato de sódio e vinagre, para liberação de  $\text{CO}_2$ . Depois foi montado um sistema de vácuo para realizar as medições. O sistema é composto de uma bomba mecânica de palhetas, para reduzir a pressão interna da câmara; válvulas para controlar a entrada ( $\text{CO}_2$ ) e saída de gases; um sensor de membrana capacitiva (para monitorar a pressão interna); contatos elétricos que se ligam ao multímetro para fazer a leitura da resistência elétrica do sensor ao entrar em contato com o gás e um prato quente, para realizar experimentos com aquecimento de até  $90^\circ\text{C}$ . Em relação à resposta ao  $\text{CO}_2$  os resultados não foram satisfatórios a temperatura ambiente, mas obtiveram certa melhora para as amostras que passaram por tratamento térmico ou ao serem aquecidas durante a medição.

Palavras-Chave: Sensor, óxido de estanho dopado com flúor, filme fino, resistência elétrica.

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Exemplos de sensores.....   | 14 |
| Figura 2 - Mineiro com um canário na gaiola. ....  | 15 |
| Figura 3 - Aurora Boreal e corte a base de plasma.....   | 17 |
| Figura 4 - Exemplo de ionização por avalanche.....   | 19 |
| Figura 5 - Seção de choque total para elétrons em gases nobres. ....   | 20 |
| Figura 6 - Desenho esquemático deposição por <i>sputtering</i> . ....  | 21 |
| Figura 7 - Desenho esquemático do processo de <i>Sputtering</i> DC.....  | 23 |
| Figura 8 - Desenho esquemático do <i>Sputtering</i> RF. ....   | 24 |
| Figura 9 - Representação esquemática <i>Sputtering</i> reativo. ....   | 25 |
| Figura 10 - Representação esquemática de um reator de <i>magnetron sputtering</i> .....  | 26 |
| Figura 11 - Estrutura cristalina do SnO <sub>2</sub> com os átomos de estanho e oxigênio.....  | 32 |
| Figura 12 - Desenho esquemático encurvamento da banda (band bending) em um semicondutor com ampla banda de gap após a adsorção. Bandas de valência (EV), condução (EC), nível de Fermi (EF), elétrons condutores (e-) e cargas fixas (+). .... | 34 |
| Figura 13 - Desenho esquemático do modelo estrutural e de bandas de um semicondutor tipo N. ....   | 35 |
| Figura 14 - variação da resistência de folha ( $\Omega$ ), conforme o aumento da temperatura, para diferentes concentrações de CO <sub>2</sub> medidas em ppm (partes por milhão) Ra – concentração ambiente.....                              | 36 |
| Figura 15 - Sensor na parte de baixo, bicarbonato de sódio e vinagre em cima.....  | 37 |
| Figura 16 - Vista de cima do sistema de teste.....   | 38 |
| Figura 17 - Câmara de vácuo durante a limpeza. ....  | 39 |
| Figura 18 - Desenho esquemático do sistema de medição.....   | 40 |
| Figura 19 - Válvula gaveta e agulha.....   | 41 |
| Figura 20 - Sensor de membrana capacitiva ao centro, em azul. ....   | 42 |
| Figura 21 - Passador de tensão de teflon e <i>O-ring</i> .....   | 43 |
| Figura 22 - Sensor e prato quente dentro da câmara.....  | 44 |
| Figura 23 - Desenho esquemático da amostra presa com imã, em cima do prato quente. ....  | 45 |
| Figura 24 - Medição da resistência elétrica e da pressão via gravação de vídeo. ....   | 47 |
| Figura 25 - Sensor em recozimento térmico e multímetro usado para medir a temperatura. ....  | 48 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 26 - (a) Modelo de máscara para sensor interdigital. (b) lâmina de vidro com interdigital feito em alumínio sem o filme de SnOxF. ....                                | 50 |
| Figura 27 - Espessura do óxido em função do tempo e regimes de na oxidação. ....   | 51 |
| Figura 28 - Sistema para deposição do filme fino. ....   | 53 |
| Figura 29 – Plasma de N <sub>2</sub> para ilustrar o processo de deposição.....  | 54 |
| Figura 30 - Desenho esquemático do sensor. (a) desenho em perfil. (b) desenho da planta. ....  | 54 |
| Figura 31 - Sensor MQ 135 <i>gas sensor</i> . ....   | 55 |
| Figura 32 - Teste realizado para medir vazamento, após inserção da válvula agulha. (a) câmara em vácuo; (b) câmara em vácuo após 1 dia; (c) câmara em vácuo após 2 dias..... | 56 |
| Figura 33 - Teste realizado após colocação do passador de tensão. (a) câmara em vácuo; (b) câmara em vácuo após 3 dias.....  | 57 |
| Figura 34 - Análise de <i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i> , da amostra.....   | 58 |
| Figura 35 - Amostra de teste. ....   | 60 |
| Figura 36 - Gráfico coletando dados a cada 10 segundos durante 2 horas. ....   | 61 |
| Figura 37 - Gráfico da mistura de CO <sub>2</sub> e ar, com pontos coletados a cada 10 segundos.....   | 62 |
| Figura 38 - Amostra 1, temperatura ambiente.....   | 64 |
| Figura 39 - Amostra 1, aquecida a 90°C. ....   | 64 |
| Figura 40 - Amostra 1, pós recozimento térmico.....  | 65 |
| Figura 41 - Variação da resistência elétrica (em porcentagem) para os diferentes tipos de experimento. ....  | 65 |
| Figura 42 - Amostra 2, temperatura ambiente.....   | 66 |
| Figura 43 - Amostra 2, aquecida a 90°C. ....   | 67 |
| Figura 44 - Variação da resistência elétrica (em porcentagem) para os diferentes tipos de experimento. ....  | 67 |
| Figura 45 – Amostra 3, temperatura ambiente. ....  | 68 |
| Figura 46 – Amostra 3, aquecida a 90°C. ....   | 69 |
| Figura 47 - Amostra 3 pós-recozimento térmico.....   | 69 |
| Figura 48 - Variação da resistência elétrica (em porcentagem) para os diferentes tipos de experimento. ....  | 70 |
| Figura 49 – Amostra 4, temperatura ambiente. ....  | 71 |
| Figura 50 - Amostra 4, pós-recozimento térmico.....  | 71 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 51 - Variação da resistência elétrica (em porcentagem) para os diferentes tipos de experimento. ....   | 72 |
| Figura 52 – Amostra 5, temperatura ambiente. ....   | 73 |
| Figura 53 – Amostra 5, aquecida a 90°C. ....  | 73 |
| Figura 54 - Resultado das amostras (em porcentagem), com o experimento realizado a temperatura ambiente. ....   | 75 |
| Figura 55 - Resultado das amostras (em porcentagem), com o experimento realizado a temperatura de 90°C. ....  | 75 |
| Figura 56 - Resultado das amostras (em porcentagem). Após o recozimento térmico, em temperatura ambiente. ....  | 76 |
| Figura 57 - Ciclo de trabalho de uma bomba rotatória de duas palhetas. B - balastro. ....   | 85 |
| Figura 58 - (a) Bomba de pistão rotatório (b) Bomba rotatória de palheta simples. ..  | 86 |
| Figura 59 - Curva característica de uma bomba rotatória. a) um estágio; b) dois estágios; Linha contínua, sem balastro; Linha pontilhada com balastro. .... | 87 |
| Figura 60 - Manômetro de membrana capacitiva. C - placa, M - diafragma, T - termostato. ....  | 88 |
| Figura 61 - Desenhos esquemáticos (a) fole metálico (b) <i>O-ring</i> . ....  | 89 |
| Figura 62 - Exemplo de Vedação. ....  | 90 |
| Figura 63 - (a) válvula gaveta (b) válvula agulha.....  | 91 |

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 14 |
| 1.1 SENSORES.....  | 14 |
| 1.2 JUSTIFICATIVA AO CO <sub>2</sub> .....                 | 16 |
| 1.2.1 EFEITOS DO GÁS CO <sub>2</sub> NO CORPO HUMANO ..... | 16 |
| 1.2.2 EFEITOS DO CO <sub>2</sub> NA NATUREZA.....          | 16 |
| 1.3 PLASMA .....   | 17 |
| 1.3.1 IONIZAÇÃO E RECOMBINAÇÃO.....                        | 18 |
| 1.3.2 SEÇÃO DE CHOQUE .....                                | 19 |
| 1.4 OBJETIVO .....   | 20 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO .....                               | 20 |
| 2.1 <i>SPUTTERING</i> .....                                | 20 |
| 2.1.1 <i>SPUTTERING</i> DC.....                            | 22 |
| 2.1.2 <i>SPUTTERING</i> RF .....                           | 23 |
| 2.1.3 <i>SPUTTERING</i> REATIVO .....                      | 24 |
| 2.1.4 MAGNETRON <i>SPUTTERING</i> .....                    | 25 |
| 2.2 INTRODUÇÃO DE GASES .....                              | 26 |
| 2.2.1 ESTADOS DA MATÉRIA .....                             | 26 |
| 2.2.2 TEMPERATURA .....                                    | 27 |
| 2.2.3 LEIS DOS GASES .....                                 | 28 |
| 2.2.4 LIVRE CAMINHO MÉDIO .....                            | 29 |
| 2.2.5 VÁCUO .....  | 29 |
| 2.2.6 APLICAÇÕES .....                                     | 31 |
| 2.3 O FUNCIONAMENTO DO SENSOR.....                         | 31 |
| 3. MÉTODOS E MATERIAIS.....                                | 36 |
| 3.1 EXPERIMENTO TESTE COM BICARBONATO.....                 | 36 |
| 3.2 MONTAGEM DO SISTEMA DE MEDIÇÃO.....                    | 38 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3 ETAPAS DE FABRICAÇÃO DO SENSOR .....                                    | 48 |
| 3.3.1 LIMPEZA .....   | 48 |
| 3.3.2 MÁSCARA MECÂNICA E EVAPORAÇÃO TÉRMICA .....                           | 49 |
| 3.3.4 OXIDAÇÃO TÉRMICA DO SILÍCIO .....                                     | 50 |
| 3.3.4 DEPOSIÇÃO DO FILME FINO DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM<br>FLUÓR ..... | 52 |
| 3.4 EXPERIMENTO EM CONJUNTO .....   | 55 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 56 |
| 4.1 TESTES DE VAZAMENTO.....  | 56 |
| 4.2 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO POR RBS .....                                     | 57 |
| 4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA – EDS .              | 58 |
| 4.4 RESULTADOS DO SISTEMA DE TESTE COM BICARBONATO DE SÓDIO                 | 59 |
| 4.4.1 RESULTADOS DO MQ-135 GAS SENSOR .....                                 | 60 |
| 4.5 RESULTADOS DAS AMOSTRAS NO SISTEMA DE VÁCUO .....                       | 62 |
| 4.5.1 AMOSTRA 1 .....   | 63 |
| 4.5.2 AMOSTRA 2 .....   | 66 |
| 4.5.3 AMOSTRA 3 .....   | 68 |
| 4.5.4 AMOSTRA 4 .....   | 70 |
| 4.5.5 AMOSTRA 5 .....   | 72 |
| 4.6 RESULTADOS POR PROCEDIMENTO.....  | 74 |
| 5. CONCLUSÃO.....   | 76 |
| 5.2 TRABALHOS FUTUROS.....  | 77 |
| 6. REFERÊNCIAS.....   | 77 |
| 7. ANEXOS .....   | 81 |
| 7.1 QUALIDADES DE UM BOM SISTEMA DE VÁCUO.....                              | 81 |
| 7.2 PRINCIPAIS TIPOS DE MATERIAIS USADOS EM VÁCUO .....                     | 82 |
| 7.3 BOMBA DE VÁCUO .....  | 84 |

|  |    |
|--|----|
| 7.4 SENSOR DE MEMBRANA CAPACITIVA..... | 88 |
| 7.5 ACESSÓRIOS .....                   | 89 |

# 1. INTRODUÇÃO

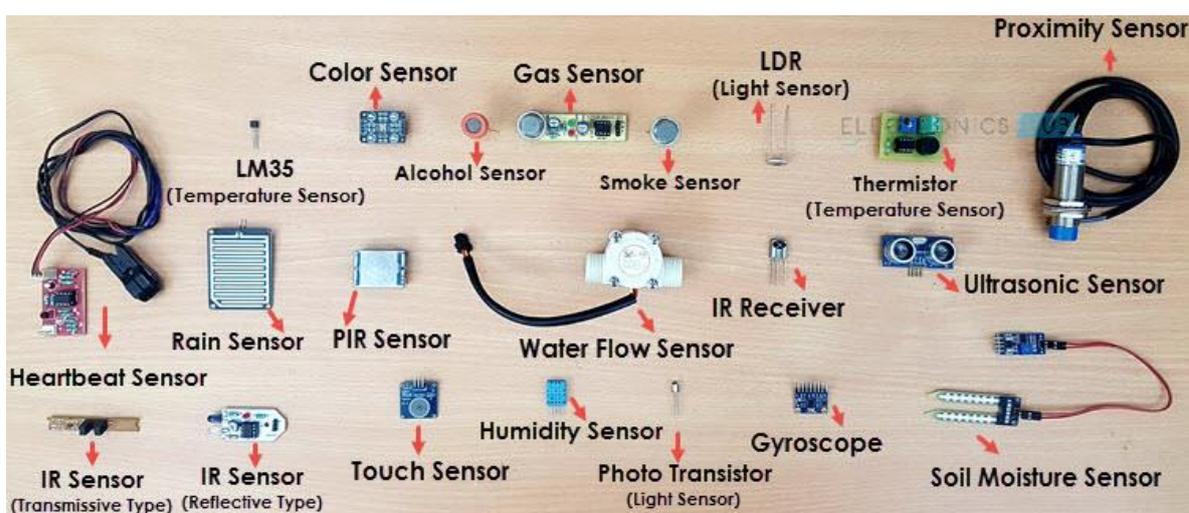
## 1.1 SENSORES

Sensor é um elemento de um sistema de medição que é diretamente afetado por um fenômeno, corpo ou substância que contém a grandeza a ser medida. São exemplos de sensores a boia de um instrumento de medição de nível, a fotocélula de um espectrômetro e a bobina sensível de um termômetro de resistência de platina. [1]

Um sensor fornece informações que, nem o ser humano consegue obter, por precisão, velocidade, segurança e etc.

Como mostra a Figura 1, há os mais variados tipos de sensores para as mais diversas situações, acústicos, magnéticos, mecânicos e etc.[2][3] Devido a grande variedade de sensores a escolha certa pode ser difícil já que tem-se diversos fatores a serem considerados como: a variável que se quer medir e o ambiente de operação. A fim de garantir que a resposta não seja comprometida, seja por mau funcionamento ou algum dispositivo danificado.

Figura 1 - Exemplos de sensores.



Fonte: [6]

Durante a história o ser humano usa animais como sensores. Atualmente temos cães farejadores, que atuam em resgates ou para encontrar drogas, a Figura 2, ilustra um canário, que foram usados durante anos nas minas de carvão [4] e submarinos.

Em 1986 os canários começaram a serem substituídos pelos sensores elétricos, já que foram considerados mais baratos (a longo prazo), e mais eficientes. Foi em 1911 que se deu início no uso dos canários nas minas, já que eles são particularmente sensíveis a gases tóxicos como CO ou, nocivo como o CO<sub>2</sub>. [4]

A ideia do uso de canários veio de *John Scott Haldane*, já que eles são bastante vulneráveis a venenos que se propagam pelo ar e precisam de grandes quantidades de oxigênio para conseguir voar a certas altitudes, a imediata saída da mina se dava quando o canário apresentava algum mal estar. [4][5]

Figura 2 - Mineiro com um canário na gaiola.



Fonte: [5]

## 1.2 JUSTIFICATIVA AO CO<sub>2</sub>

### 1.2.1 EFEITOS DO GÁS CO<sub>2</sub> NO CORPO HUMANO

O CO<sub>2</sub> causa uma grande variedade de substâncias neuroquímicas, representadas por respostas respiratórias e vasculares. [7]

De 7 a 10% de concentração de CO<sub>2</sub> a um aumento da pulsação, respiração e aumento da pressão arterial, dor de cabeça, tontura, falta de ar, irritação no nariz, palpitação, desmaios, certo desconforto e dores musculares. [7]

Em taxas baixas a moderadas (5 a 35%) de concentração de CO<sub>2</sub> se altera o ritmo da respiração e frequência cardíaca, além da pressão sanguínea.

Em concentrações mais elevadas se encontram os mesmos sintomas e há chance de ocorrer a hiperventilação antes de uma depressão cardíaca. O acúmulo de CO<sub>2</sub> causa acidificação da mucosa nasal. [7]

Há diversas evidências que a inalação de CO<sub>2</sub> pode causar dor ou aflição. Em um estudo feito por *Danneman* em 1997 foi pedido que 20 pessoas inalassem uma boa quantidade de CO<sub>2</sub>, a diferentes concentrações [50 a 100%]. O estudo mostrou que quanto mais alta era a concentração do gás, mais nocivo ele se tornava. Em todas as concentrações a sensação foi descrita como “um formigamento, uma queimação e desagradável”, a intensidade ia aumentando conforme a concentração também subia. A 100% de concentração a descrição foi de “dolorosa, perfurante, que fazia os olhos arderem ou lacrimejarem” e 18 das 20 pessoas disseram que não conseguiram inalar o gás em uma “respiração completa” [7]

### 1.2.2 EFEITOS DO CO<sub>2</sub> NA NATUREZA

O dióxido de carbono é emitido principalmente pelo uso de combustíveis fósseis como o petróleo e segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças do Clima, o CO<sub>2</sub> é o principal gás causador do aquecimento global. [9]

O CO<sub>2</sub> pode causar a morte, como pode ser visto em [10]. Afeta ainda a qualidade dos produtos agrícolas, plantas que cresceram em

ambientes saturados de CO<sub>2</sub> apresentam baixos níveis de ferro, zinco e selênio. Em um estudo feito com arroz, demonstrou decréscimo de nitrogênio (14%), ferro (17%) e zinco (17%). [11]

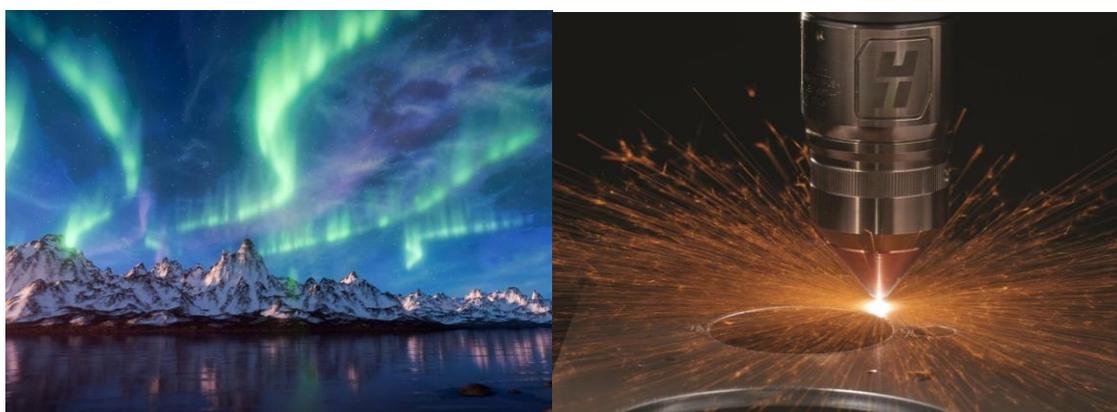
De acordo com Peter Curtis, da Universidade do Estado de Ohio (EUA), os nutrientes têm diminuído devido a “diluição de biomassa”, que é quando o excesso de dióxido de carbono aumenta a fotossíntese, produzindo mais carboidratos do que o necessário, diminuindo o nível dos outros componentes. [11]

### 1.3 PLASMA

Plasma é um gás totalmente ou parcialmente ionizado, isso quer dizer que contém íons positivos e negativos, elétrons, átomos e moléculas, que garantem a neutralidade das cargas. A densidade de partículas com carga positiva (íons positivos) é igual à densidade de partículas com carga negativa (elétrons e íons negativos).

O plasma é encontrado na natureza (cerca de 99% da matéria visível do universo se encontra na forma plasma) e pode ser fabricado pelo homem como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Aurora Boreal e corte a base de plasma.



Fonte: [13] [14]

Quando o plasma apresenta equilíbrio termodinâmico entre os elétrons e os íons ele é chamado de plasma térmico, apresenta temperatura bastante elevada na ordem de 10.000 K. São plasmas usados para fusão nuclear e corte de chapas de aço, como mostra a Figura 3, por exemplo. [12]

Já nos plasmas frios não há o equilíbrio termodinâmico, a temperatura dos elétrons é muito maior do que a dos íons, portanto, a temperatura do plasma é baixa, praticamente a temperatura ambiente. Encontram-se nessa categoria os plasmas usados em processos de corrosão e deposição de filmes finos. [12]

Colisão elástica entre duas partículas é quando não ocorre variação de energia interna (praticamente desprezível), ocorre apenas a mudança de direção do elétron, sem modificar a sua velocidade, já na colisão inelástica há uma grande perda da energia do elétron, alterando de energia interna das partículas. [12]

### **1.3.1 IONIZAÇÃO E RECOMBINAÇÃO**

Geralmente, as reações são iniciadas pelas colisões de elétrons energéticos com as moléculas de um gás, formando várias espécies reativas, que melhoram o desempenho de processos como corrosão e deposição.

Uma maneira simples de ionizar um gás é aquecendo-o, para que ele se torne ionizado devido à ionização por impacto eletrônico.

Quanto maior for a temperatura do gás, maior será a energia dos elétrons livres e maior será a probabilidade de ionização dos átomos pelas colisões com elétrons. Porém pode acontecer o processo inverso, que ao colidir com um íon positivo o elétron se recombinaria (voltando a ser um átomo neutro) e emitindo um fóton.

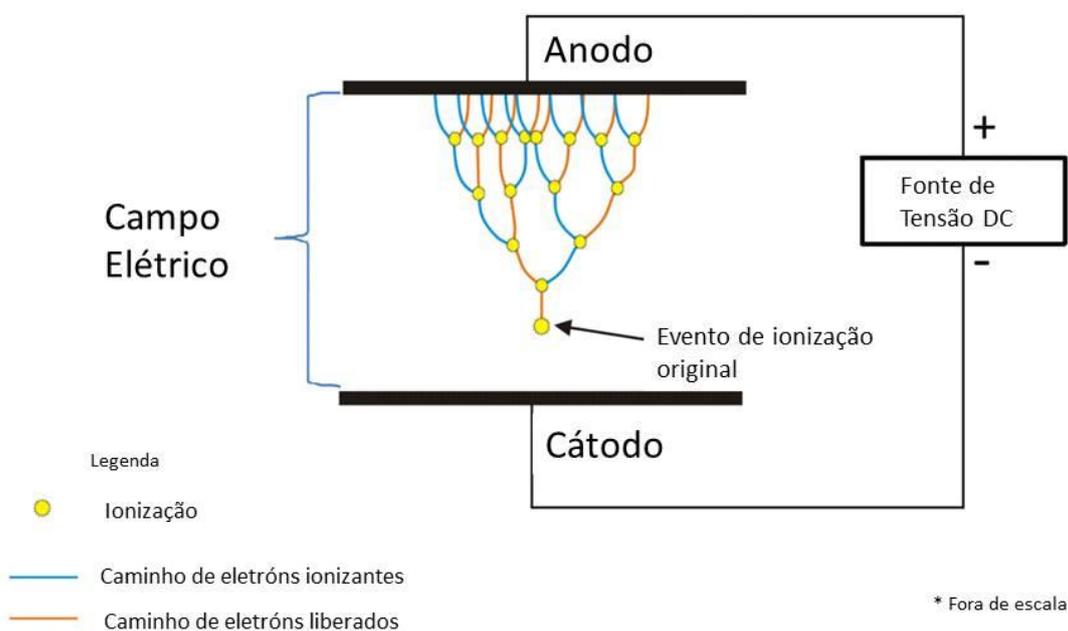
Como os dois processos acontecem ao mesmo tempo é preciso determinar o grau de ionização de um gás em equilíbrio térmico para uma certa temperatura.

Para manter a densidade de íons e elétrons constante no tempo é preciso manter a ionização, caso contrário o plasma é extinto pela recombinação. Pode-se criar o plasma entre dois eletrodos e aplicar uma diferença de potencial entre eles, que cria um campo elétrico forte o suficiente para ocasionar a ruptura do gás por avalanche. O campo elétrico acelera os elétrons livres do gás e ao colidirem com as

moléculas podem acabar por ionizá-las, criando um elétron livre, que pode ionizar outra molécula e assim por diante, Figura 4.

Figura 4 - Exemplo de ionização por avalanche.

### Visualização de uma Avalanche de Townsend

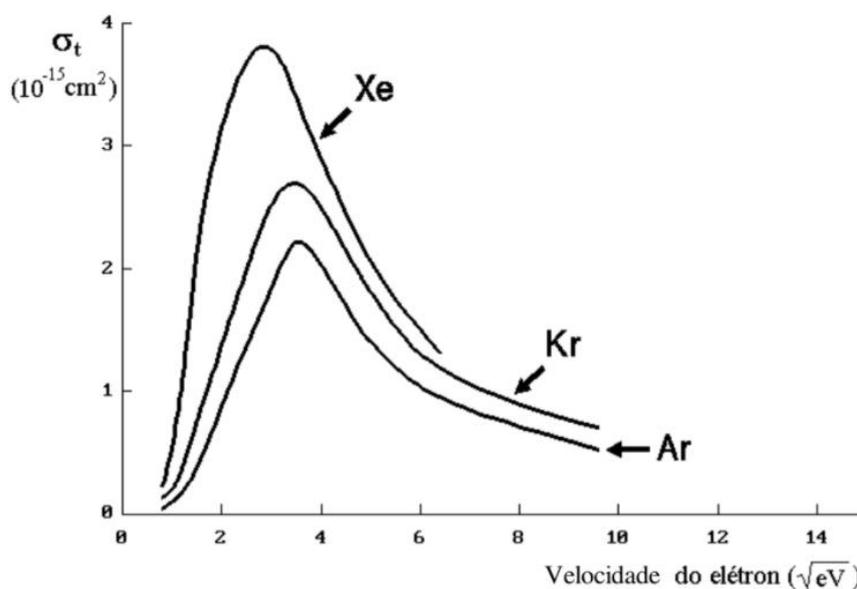


Fonte: [15]

### 1.3.2 SEÇÃO DE CHOQUE

É a seção transversal efetiva em que ocorre a colisão entre as partículas, em um gás há influências físicas e eletromagnéticas. A seção de choque é função da energia das partículas, a Figura 5 mostra o caso da colisão entre elétrons e moléculas em gases nobres.

Figura 5 - Seção de choque total para elétrons em gases nobres.



Fonte: [12]

## 1.4 OBJETIVO

Construção de um sensor de gás CO<sub>2</sub>, com filme fino de óxido de estanho dopado com flúor e montagem de um sistema de vácuo para realizar a caracterização desse sensor.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 SPUTTERING

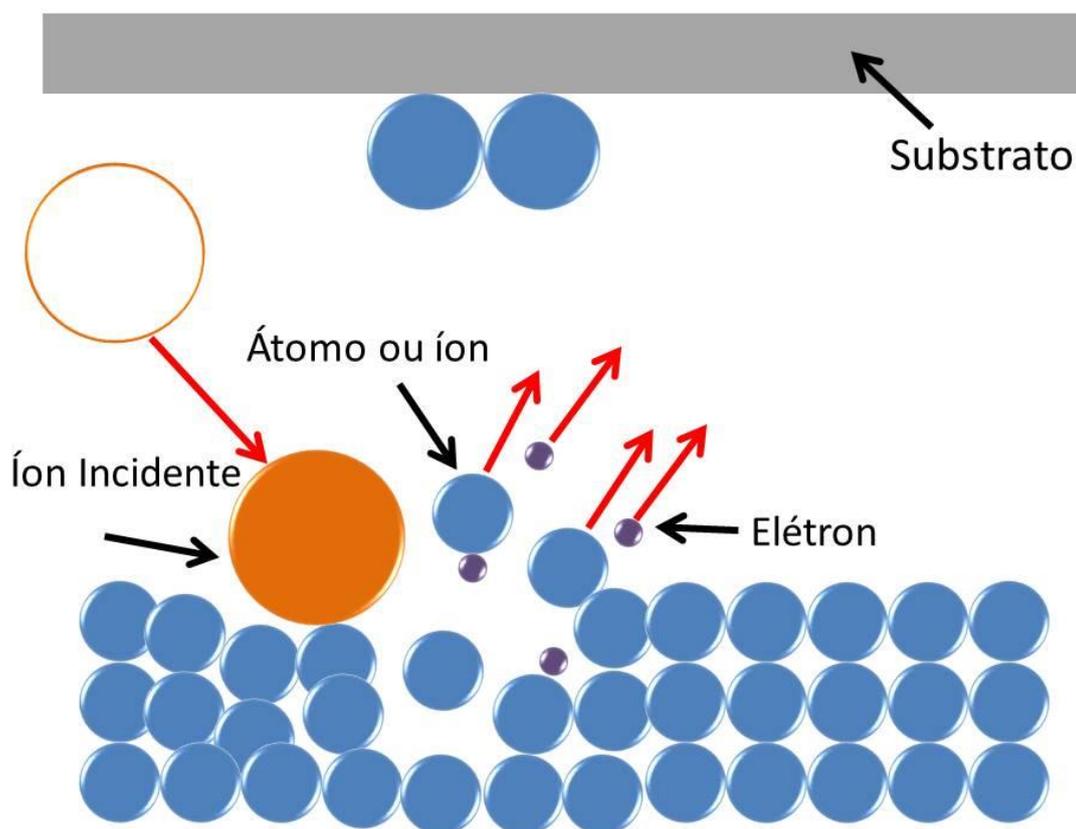
É uma técnica de deposição física e para isso utiliza um gás ionizado. Sua principal característica é a deposição uniforme de diversos materiais, como metais (W, Ti, Al), dielétricos (Si, C, SiO<sub>2</sub>), ligas metálicas (NiCr) e ligas compostas (CoSi, TiSi, SiC).

Outras áreas além da microeletrônica se utilizam dessa técnica, como a

indústria ótica com camadas antirefletoras e anti-risco, por exemplo, há também o uso para camadas de passivação e isolantes.

A câmara de vácuo tem sua pressão diminuída, para baixar os níveis de ar atmosférico, água, vapores e outras impurezas. Depois é inserido um gás inerte, geralmente argônio (Ar), devido a sua massa, assim o material do alvo (material que será depositado) é ejetado da superfície pelo bombardeamento de íons de alta energia, que são acelerados pela bainha. O material ejetado se deposita no substrato que está colocado no lado oposto, esquematizado na Figura 6.

Figura 6 - Desenho esquemático deposição por *sputtering*.



Fonte: O próprio autor.

O *Sputtering* apresenta diversas vantagens: independe do substrato e do material a ser depositado; possibilita a deposição uniforme de metais, ligas e dielétricos, mantendo a composição das ligas; apresenta um controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo e controle das propriedades

dos filmes como cobertura de degrau e estrutura de grão; tem um baixo consumo de gases, que são pouco tóxicos e pouco agredem o meio ambiente; não produz raios-x; apresenta altas taxas de produtividade, rendimento e reprodutibilidade dos processos.

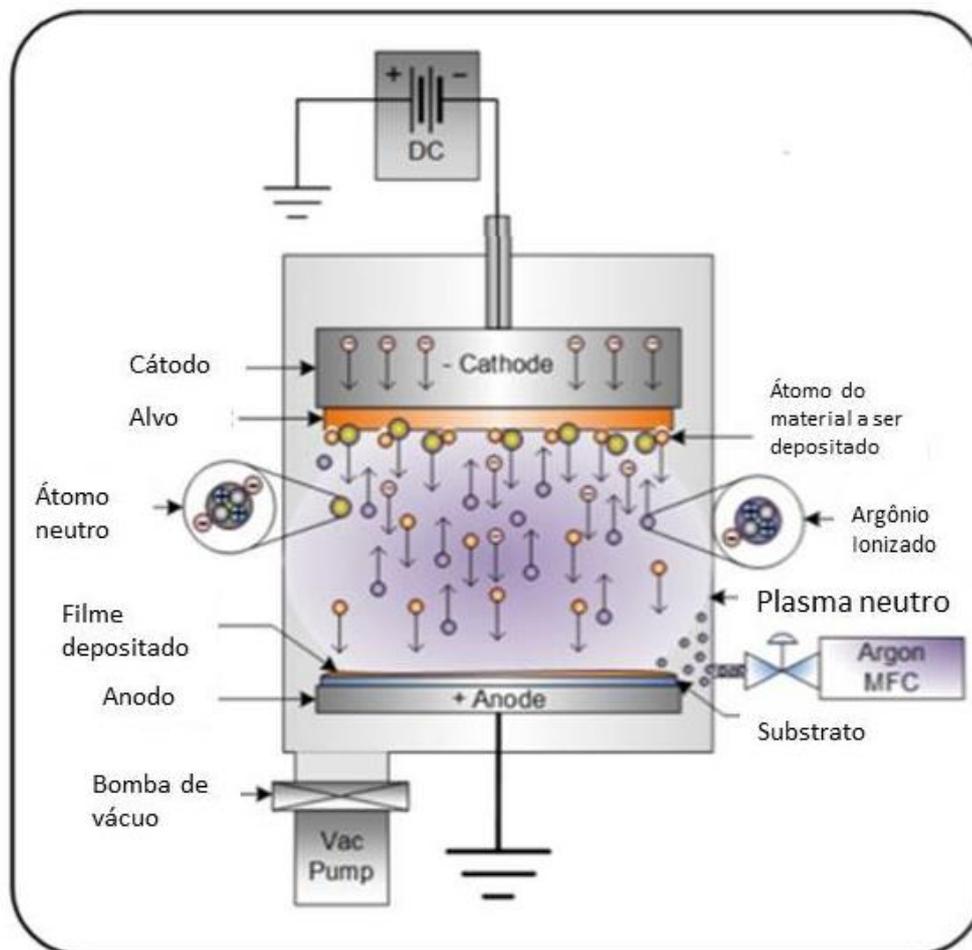
Há desvantagens também como: altos custos dos equipamentos, dos materiais ou ainda da manutenção e ainda requer que os operadores do sistema sejam especializados; dependendo do material a taxa de deposição pode ser baixa e devido ao bombardeamento de alta energia alguns materiais podem degradar.

Pode-se destacar os principais usos da técnica de deposição por *sputtering* (espirramento catódico) com os tipos abaixo: [16]

### **2.1.1 SPUTTERING DC**

É o sistema mais simples, ilustrado na Figura 7, consiste de um reator de placas paralelas em que é aplicada uma tensão DC. O campo elétrico formado pelos eletrodos é estático, os elétrons caminham em trajetória retilínea do catodo para o anodo, durante a qual podem ionizar os átomos do gás, se houver colisão.

Figura 7 - Desenho esquemático do processo de *Sputtering* DC.

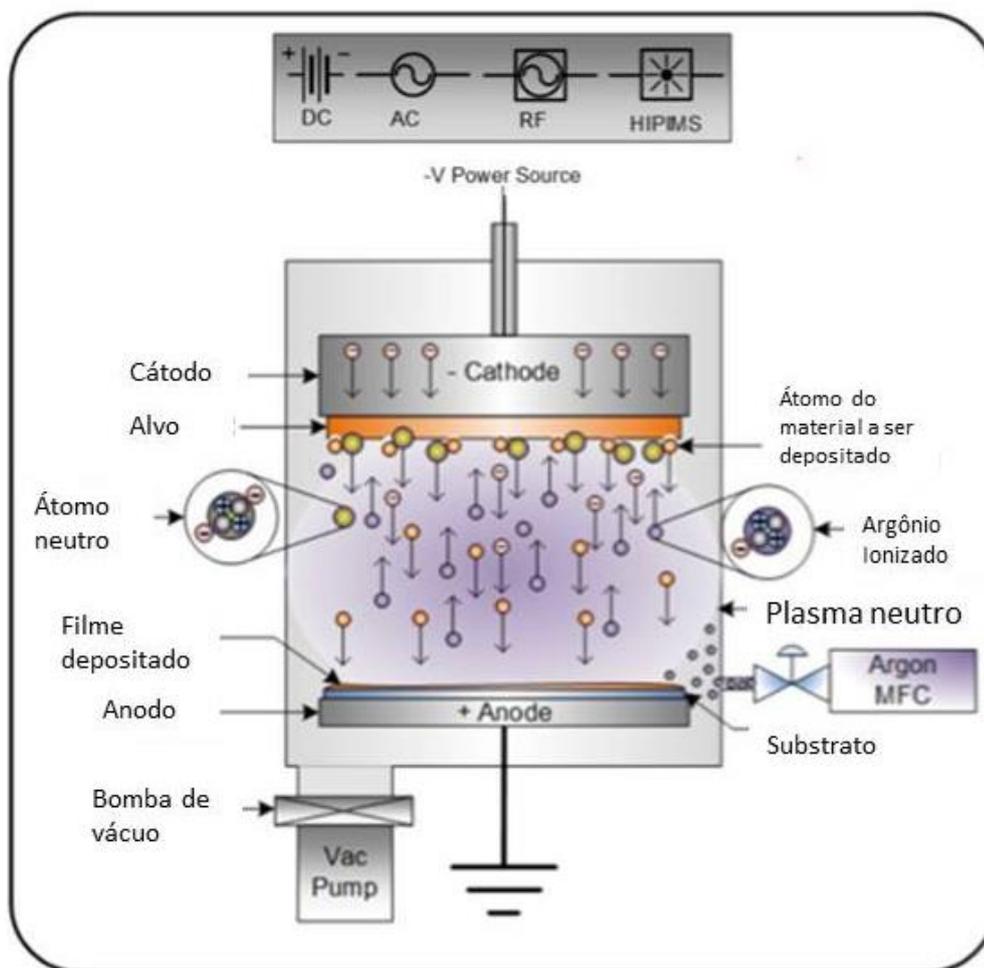


Fonte: adaptado de [20]

É melhor empregado na deposição de metais, já que materiais com alta resistência elétrica não permitem que a corrente DC flua através do plasma, extinguindo-o. Apresenta um plasma com densidade inferior a  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ . [17]

### 2.1.2 SPUTTERING RF

É mais utilizado já que permite a deposição de qualquer tipo de material, mantendo, aproximadamente, a estequiometria do alvo, Figura 8.

Figura 8 - Desenho esquemático do *Sputtering* RF.

Fonte: adaptado de [21]

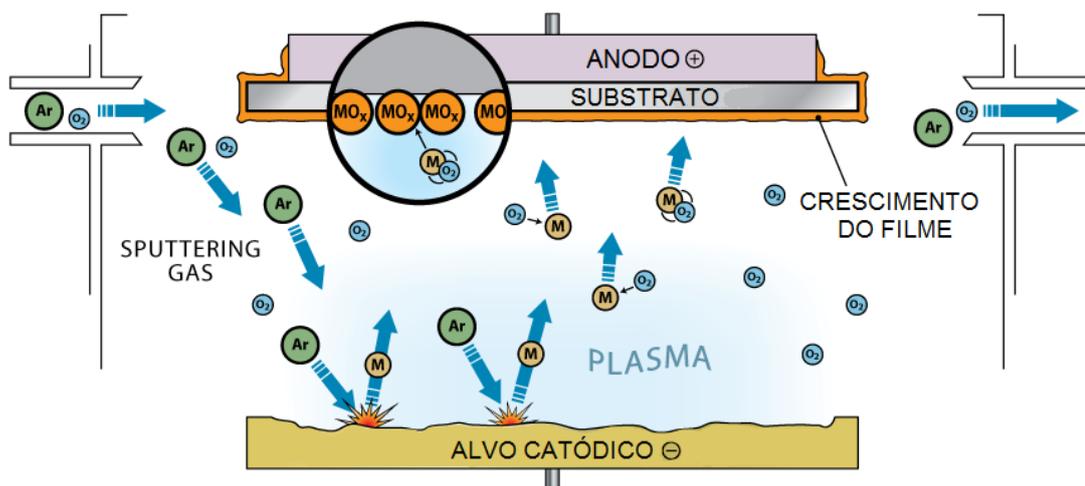
Uma potência de RF de 13,56 MHz é aplicada no catodo por meio da malha de acoplamento. Essa frequência garante o movimento dos elétrons na forma de “vai-e-vem”, acompanhando a variação do campo elétrico, aumentando a eficiência da ionização. A densidade do plasma é de  $10^9$  a  $10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$ . [17]

### 2.1.3 SPUTTERING REATIVO

Uma variação do *Sputtering* RF, porém usa uma mistura gasosa que reage com o material do alvo (como demonstrado na Figura 9), permitindo depositar outros

tipos de materiais. Os átomos colidem com o alvo, e se tiverem força suficiente retiram um íon, que reage com o plasma e se deposita no substrato. [18]

Figura 9 - Representação esquemática *Sputtering* reativo.

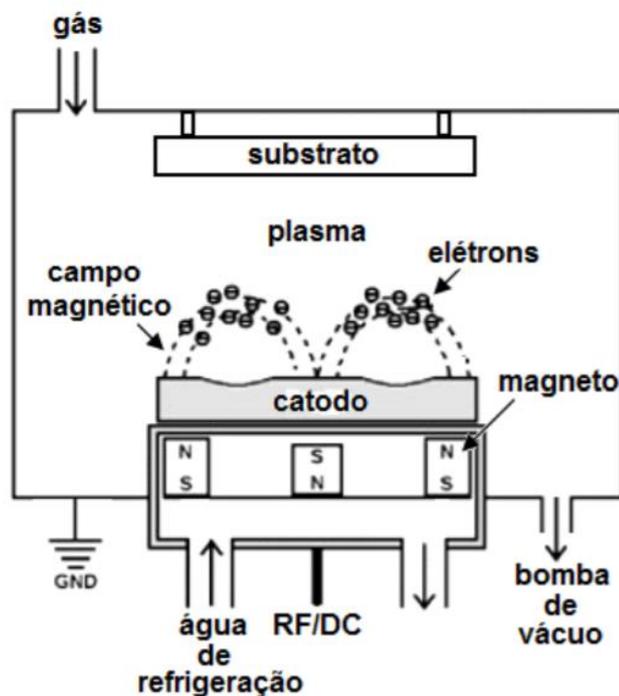


Fonte: [19]

#### 2.1.4 MAGNETRON SPUTTERING

Nos três métodos citados acima, pode-se aumentar a taxa de deposição ao adicionar na parte de baixo do alvo (catodo), um ímã permanente que tem como função confinar os elétrons secundários emitidos pelo catodo, aumentando a eficiência da ionização, ilustrado na Figura 10, já que impede os elétrons de se recombinarem nas paredes do reator. [18]

Figura 10 - Representação esquemática de um reator de *magnetron sputtering*.



Fonte: [18]

## 2.2 INTRODUÇÃO DE GASES

### 2.2.1 ESTADOS DA MATÉRIA

Toda matéria é formada por átomos, pequenas partículas que estão sempre em movimento que se atraem a curta distância, mas se repelem quando estão próximas demais.

Um elemento é formado por uma espécie de átomos e cada substância, ou composto, é formado pelo arranjo de átomos iguais ou diferentes. O nome molécula é dado para o menor conjunto de átomos com as mesmas propriedades.

Os átomos e as moléculas são eletricamente neutros, mas podem perder ou ganhar carga elétrica, se tornando íons.

Os diferentes estados de agregação da matéria correspondem a diferentes graus de liberdade das partículas. No estado sólido as partículas se encontram bastantes próximas umas das outras, as forças entre as partículas são tão grandes

que elas pouco se afastam da sua posição de equilíbrio. As oscilações à volta dessa posição de equilíbrio estão diretamente ligadas a temperatura e serão maiores conforme ela aumenta.

Se a temperatura for alta o suficiente, as partículas podem se afastar completamente da sua posição fixa, destruindo essa estrutura sólida, mas se mantiverem forças de coesão entre elas, a substância se encontrará no estado líquido.

Elevando ainda mais a temperatura as partículas podem adquirir mais energia cinética e abandonar a superfície do líquido, chegando ao estado gasoso.

Mesmo nos estados sólido e líquido, há sempre alguns átomos com energia suficiente para se libertarem para o estado gasoso, mas como estão em movimento desordenado alguns átomos podem se chocar com a massa sólida ou líquida, sendo recapturados.

Uma substância que à temperatura ambiente e pressão normal se encontra no estado gasoso recebe o nome de gás. Quando há átomos ou moléculas no estado gasoso o nome atribuído a elas é vapor da substância, exemplo vapor d'água.

Como no estado gasoso as forças entre as partículas são mais fracas, as interações pelas colisões acabam sendo mais importantes. Essas colisões são influenciadas pelo número médio de partículas presentes por unidade de volume, a densidade numérica e da energia das partículas, que está relacionada com a temperatura do gás. Tem-se também a pressão, como um fator relevante. [22]

### 2.2.2 TEMPERATURA

As moléculas que formam um gás possuem velocidades diferentes e movimento aleatório. Mesmo a velocidade sendo desconhecida, é possível estabelecer a relação entre uma velocidade média do conjunto e a temperatura absoluta  $T$ , em graus kelvin, que é definida pela escala proporcional à energia cinética média do centro de massa da molécula, equação 2.1.

$$\frac{1}{2} m v_r^2 = \frac{3}{2} kT \quad (2.1)$$

Onde  $m$  é a massa da partícula,  $v_r = (\overline{v^2})^{1/2}$  é a sua velocidade média quadrática e  $k$  a constante de Boltzmann.

Para gases monoatômicos, a energia cinética é igual à energia total das moléculas. Já para os gases poliatômicos para se obter a energia total deve-se adicionar à energia cinética os termos correspondentes aos movimentos internos, as vibrações e rotações dos átomos. [22]

### 2.2.3 LEIS DOS GASES

Como o número total de moléculas em um volume  $V$  é dado por

$$N = nV$$

O produto da pressão pelo volume será

$$pV = N \left(\frac{2}{3}\right) \times \left(\frac{mv_r^2}{2}\right) \quad (2.2)$$

Considerando a definição de temperatura absoluta  $T$ , obtida pela equação 2.1, tem-se a expressão 2.3:

$$pV = NkT \quad (2.3)$$

tem-se a equação de estados dos gases ideais, em que  $k$  (constante de Boltzmann) é uma constante universal, que vale  $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . As grandezas estão expressas em unidades do Sistema Internacional (S.I.).

Para uma mistura, o número total de moléculas  $N$  é composto de  $N_1$  moléculas de uma espécie,  $N_2$  de uma segunda espécie e etc.,

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots;$$

no volume  $V$ ,

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

A pressão total  $p$  da mistura é igual a soma das pressões parciais exercida por cada um dos componentes, conhecida como lei de Dalton

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Para um gás ideal a temperatura constante o produto  $pV$  é constante, o que é conhecido com a lei de Boyle-Mariotte

$$p_1V_1 = p_2V_2 = \text{constante}$$

onde os índices 1 e 2 representam dois estados diferentes do gás. Mantendo constante a pressão, o volume do gás varia proporcionalmente à temperatura, então temos a lei de Gay-Lussac (também conhecida como lei de Charles) [22]

$$V = \text{constante} \times T$$

#### 2.2.4 LIVRE CAMINHO MÉDIO

Em um gás, uma molécula se choca muitas vezes com outras moléculas ao movimentar-se no seu movimento perpétuo. A distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas recebe o nome de “livre caminho médio”. [22]

#### 2.2.5 VÁCUO

Um determinado volume diz-se em vácuo quando a densidade de partículas nele é inferior à que se encontra na atmosfera a pressões e temperaturas normais.

A pressão é a grandeza usada para se medir o grau de vácuo e não a densidade de partículas. No S.I a unidade de pressão é o Pascal (Pa), Newton por metro quadrado, dentre os seus múltiplos, o milibar ( $10^2$  Pa) é amplamente utilizado, já que tem ordem de grandeza próxima ao Torr (Torricelli) que é a unidade usada neste trabalho. [22]

Segue a relação de conversão:

$$1 \text{ Torr} = 1,33 \text{ mbar} \text{ e } 1 \text{ mbar} = 0,75 \text{ Torr.}$$

A Tabela 1, a seguir mostra as denominações de vácuo conforme a pressão diminui.

Tabela 1 - Comparação das pressões com várias grandezas físicas (valores aproximados).

| Pressões (mbar)       | Zonas de Pressão    | Livre caminho médio (Temperatura ambiente) (cm) | Altitudes em relação à Terra (Km)               |
|-----------------------|---------------------|---|---|
| $10^3$                | Pressão atmosférica | $7 \times 10^{-6}$                              | Nível do mar                                    |
| $10^2$                |                     |   |   |
| $10^1$                | Vácuo               | $7 \times 10^{-3}$                              | 45 km   |
| $10^{-1}$             | Vácuo primário      | $7 \times 10^{-2}$                              |   |
| $10^{-2}$             |                     |   |   |
| $10^{-3}$             |                     |   | 90 km   |
| $10^{-4}$             | Médio Vácuo         | $7 \times 10^1$                                 |   |
| $10^{-5}$             |                     |   |   |
| $10^{-6}$             |                     |   | 160   |
| $10^{-7}$             | Alto Vácuo          | $7 \times 10^4$                                 |   |
| $10^{-8}$             |                     |   |   |
| $10^{-9}$             |                     |   | 450   |
| $10^{-10}$            | Ultra Alto Vácuo    | $7 \times 10^7$                                 |   |
| $10^{-11}$            |                     |   |   |
| $10^{-12}$            |                     |   | 1000  |
| $10^{-13} - 10^{-15}$ |                     |   | $7 \times 10^{12}$<br>(equivale a 200 anos luz) |

Fonte: [22]

## 2.2.6 APLICAÇÕES

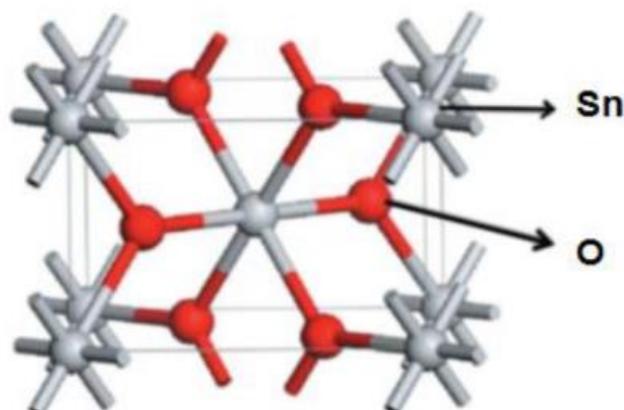
O vácuo tem diversas aplicações. No vácuo primário pode-se citar a destilação, desidratação de alimentos, lâmpadas de luz. No alto vácuo as suas aplicações são bastante voltadas à indústria, como em fornos de fusão, tempera de aços, tratamento térmico de ligas de níquel, titânio e zircônio e deposição de filmes finos. Já em ultra alto vácuo ocorre a simulação de condições do espaço interplanetário, fabricação de produtos de extrema pureza. [22]

## 2.3 O FUNCIONAMENTO DO SENSOR

Óxidos metálicos como ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> (sendo este o alvo desse estudo) e etc... têm sido extensivamente usados como sensores de gases oxidantes e redutores. [23]

O óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), puro, apresenta boas características como: uma das estruturas mais simples entre os óxidos condutores, é um semicondutor do tipo N com estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, onde cada átomo de estanho está rodeado por seis átomos de oxigênio em um arranjo octaédrico e cada átomo de oxigênio está cercado por outros três átomos de estanho em uma configuração planar [25], como mostra a Figura 11. Apresenta uma superfície com boas propriedades de adsorção, alta estabilidade química e mecânica, transparência óptica na região visível, boa adesão ao vidro e outras superfícies e excelentes características elétricas [24] (resistividade elétrica entre 10<sup>-2</sup> a 10<sup>-3</sup> Ω.cm). Não apresenta características tóxicas, custo não elevado e é encontrado de forma abundante. Concentração de portadores em torno de 10<sup>19</sup> a 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> e mobilidade de 5 a 30 cm<sup>2</sup>/v.s. [25]

Figura 11 - Estrutura cristalina do SnO<sub>2</sub> com os átomos de estanho e oxigênio.



Fonte: [25]

A transmitância e a condutividade elétrica ocorrem devido à existência de níveis doadores rasos próximos a banda de condução, formados por uma grande concentração de vacâncias de oxigênio. [25] Desde o início é reconhecido que o óxido de estanho é sensível a gases inflamáveis e a umidade.

Para um sensor de gás, a adsorção molecular ou reação de moléculas com espécies químicas pré-adsorvidas, resultam na mudança da condutividade elétrica. Como essa mudança é facilmente detectada é ela que é quase sempre usada como um sinal de resposta ao gás. [23]

Esses óxidos têm características condutivas e uma alta reatividade de superfície, são usados para detectar gases que são nocivos ou perigosos ao ser humano (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e etc.) [24]

A condutividade elétrica do óxido de estanho está relacionada com a não-estequiometria natural e aos defeitos intrínsecos relacionados a ausência de oxigênio, já que a condutividade do óxido muda com a variação de oxigênio. A resistividade elétrica é bastante elevada devido a baixa concentração e mobilidade dos portadores. Para baixar a resistividade elétrica de filmes de SnO<sub>2</sub> pode-se controlar a concentração das vacâncias de oxigênio dopando com elementos dos grupos IIB, IIIB, VB, VIIB da Tabela Periódica, citando alguns exemplos mais comuns: zinco, gálio, alumínio, antimônio ou flúor. [25]

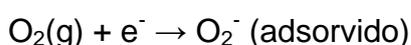
O mecanismo, mais aceito, para esse tipo de sensor se dá pela variação da condutividade elétrica ou resistividade dos materiais do óxido metálico semicondutor.

Gases oxidantes como (NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e etc.) diminuem a condutividade

elétrica em semicondutores do tipo N e aumentam em semicondutores do tipo P. [39]

Em temperatura ambiente, as moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície de materiais semicondutores tipo N e podem capturar os elétrons. Essa carga negativa dos óxidos cria uma camada de depleção, reduzindo a camada de condução.

Quando o sensor é exposto a gases redutores ou oxidantes, ocorre a variação da densidade de portadores (elétrons para tipo N e lacunas para tipo P) nas regiões de contorno de grão. [39]

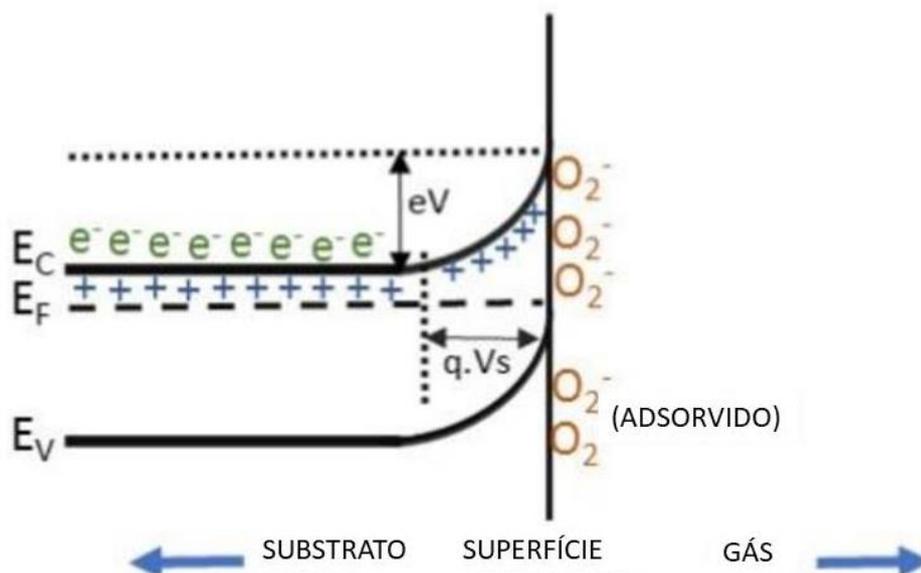


Gases redutores removem os átomos de oxigênio ligados à superfície, liberando os elétrons, enquanto os gases oxidantes prendem os elétrons da banda de condução próximos à superfície.

Em geral, da interação com gases oxidantes, o gás age como aceitador, o que aumenta a resistência elétrica para óxidos metálicos semicondutores tipo N. Quando é adsorvido na superfície, ganhará elétrons do oxigênio, aumentando a região de depleção o que acaba diminuindo a sua condutividade elétrica. [39]

A Figura 12 mostra a carga negativa de uma superfície elevando a curva das bandas de condução (EC) e valência (EV), a região de depleção de elétrons, a espessura do encurvamento da banda (*band bending*) (q.Vs) e a barreira de potencial (eV).

Figura 12 - Desenho esquemático encurvamento da banda (band bending) em um semiconductor com ampla banda de gap após a adsorção. Bandas de valência ( $E_V$ ), condução ( $E_C$ ), nível de Fermi ( $E_F$ ), elétrons condutores ( $e^-$ ) e cargas fixas (+).



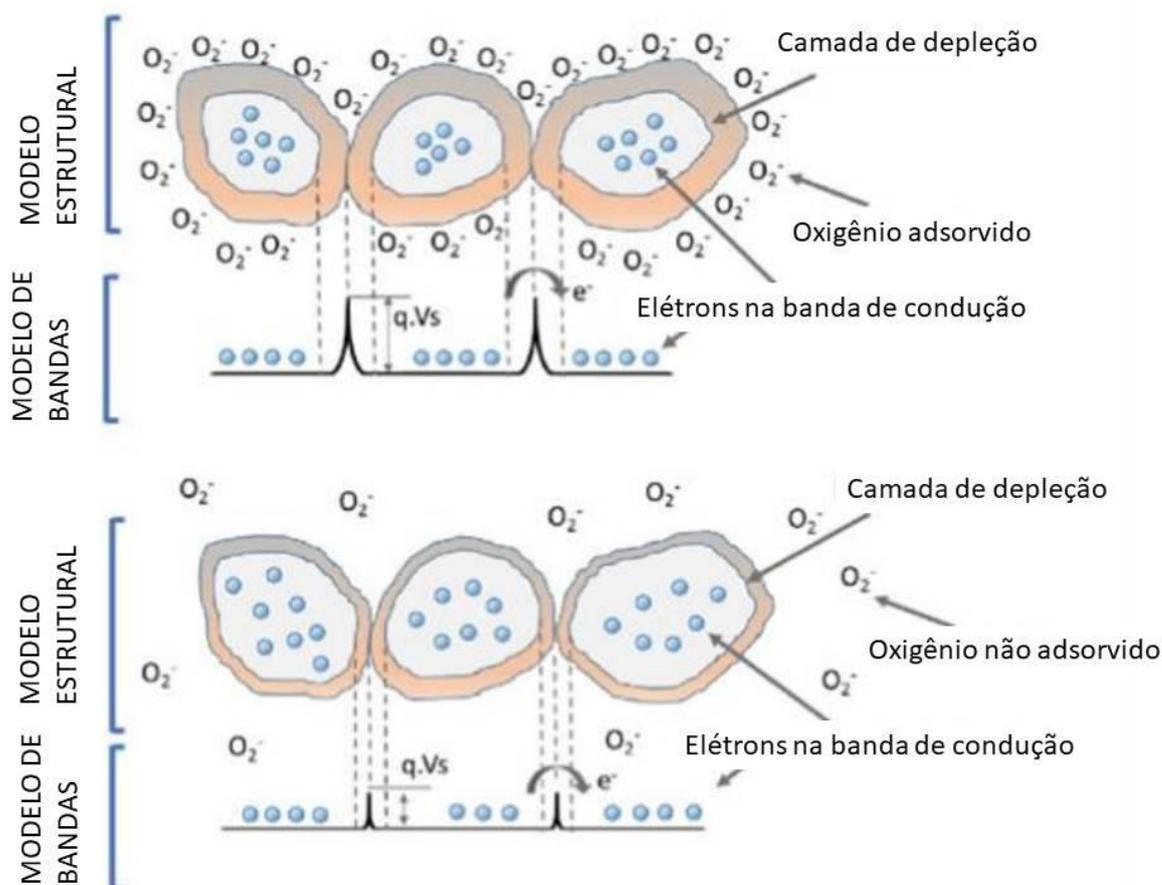
Fonte: adaptado de [39]

A Figura 13 representa a estrutura dos contornos de grão e um diagrama de bandas correspondente para a condução do elétron. Nos materiais policristalinos a condutividade elétrica se dá pela infiltração de gás entre os grãos, que depende da barreira de potencial ( $eV$ ) ou o nível *Schottky* dos grãos.

Quando o gás  $CO_2$  é adsorvido o nível Schottky entre dois grãos aumenta, diminuindo condução elétrica, pois os elétrons livres do material são aprisionados, aumentando a região de depleção. Ao não ter mais contato com o  $CO_2$ , a região de depleção diminui, pois aumenta o número de elétrons livres, criando um “caminho” de infiltração.

O diagrama de bandas da Figura 13, mostra que com a região de depleção maior, os elétrons precisam de uma maior energia para fluir entre os grãos, já quando a região está menor, a corrente pode fluir com mais facilidade.

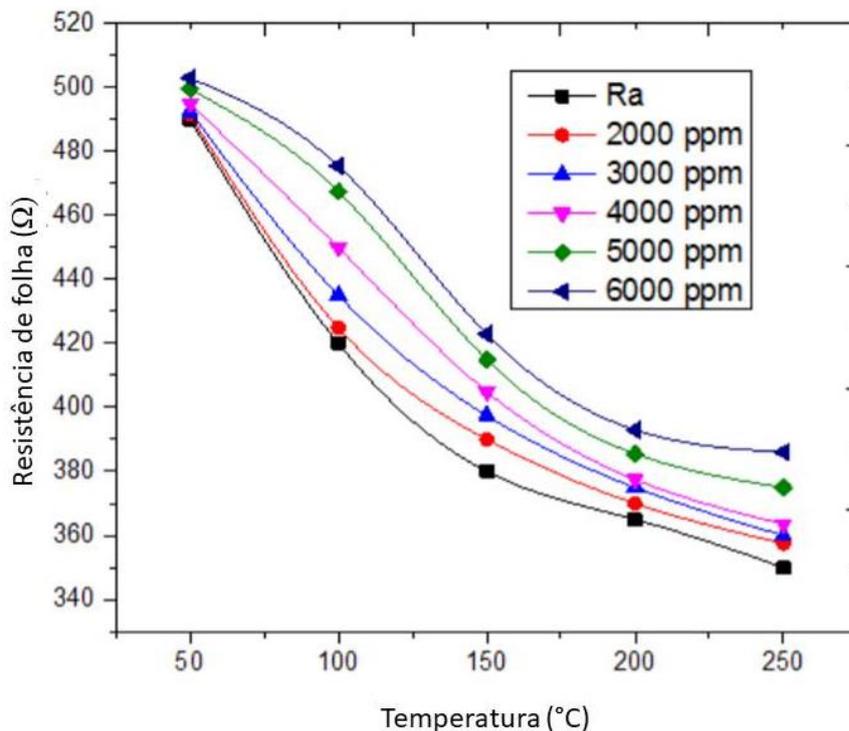
Figura 13 - Desenho esquemático do modelo estrutural e de bandas de um semiconductor tipo N.



Fonte: adaptado de [39]

O  $CO_2$  é um gás oxidante e o mecanismo de detecção de gás envolve sua desintegração em espécies de  $CO^-$  e  $O$  que são adsorvidas na superfície do filme fino. Este processo retira elétrons da banda de condução do filme fino, levando a um aumento na resistividade do filme fino. A redução na taxa de adsorção e os efeitos de saturação são mais dominantes em temperaturas altas, maiores que  $150^\circ C$ , assim demonstrado na Figura 14. Isso é atribuído à mudança no tamanho do grão dos filmes finos. [40]

Figura 14 - variação da resistência de folha ( $\Omega$ ), conforme o aumento da temperatura, para diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$  medidas em ppm (partes por milhão) Ra – concentração ambiente.



Fonte: adaptado de [40]

### 3. MÉTODOS E MATERIAIS

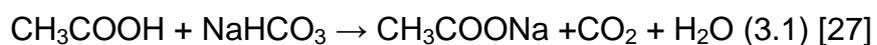
#### 3.1 EXPERIMENTO TESTE COM BICARBONATO

Enquanto o sistema ainda estava na fase de montagem foi feito um modelo simplificado do experimento, Figura 15 e Figura 16. Nele consistia em medir a resistência elétrica do sensor em uma caixa de bombons, usando bicarbonato de sódio e vinagre para a síntese de  $\text{CO}_2$ .

Como a caixa já tinha quatro furos de um experimento prévio, 3 deles foram fechados com cola quente e o último serviu para passar as pontas de prova do multímetro, o cabo foi revestido com folhas de papel para não danificá-lo e garantir uma fácil remoção. Depois foi colado com cola quente.

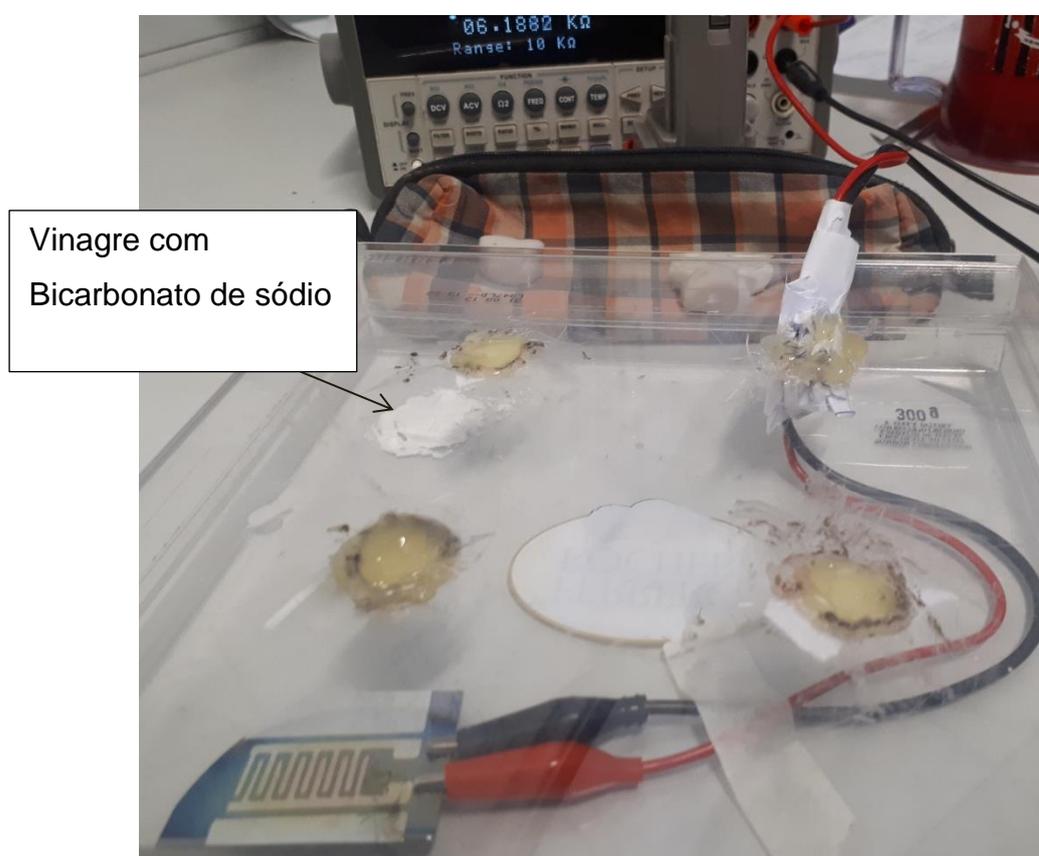
O sensor foi colocado dentro da caixa em uma das extremidades e na outra

foi colocado um pouco de bicarbonato de sódio com vinagre, e da seguinte reação a síntese de CO<sub>2</sub> representado na equação 3.1.



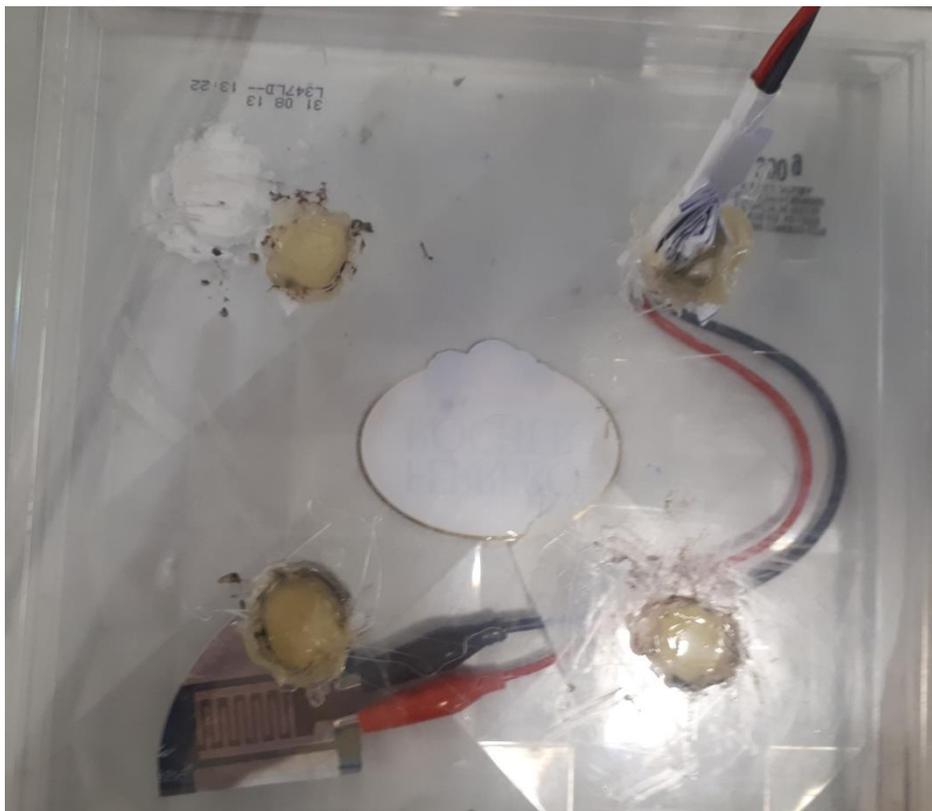
A caixa foi fechada para garantir uma menor interferência do meio externo. Com a liberação de CO<sub>2</sub> houve o aumento da resistência elétrica do sensor.

Figura 15 - Sensor na parte de baixo, bicarbonato de sódio e vinagre em cima.



Fonte: O próprio autor.

Figura 16 - Vista de cima do sistema de teste.



Fonte: O Próprio autor.

### 3.2 MONTAGEM DO SISTEMA DE MEDIÇÃO

O primeiro passo foi desmontar a câmara e limpá-la com álcool isopropílico, Figura 17.

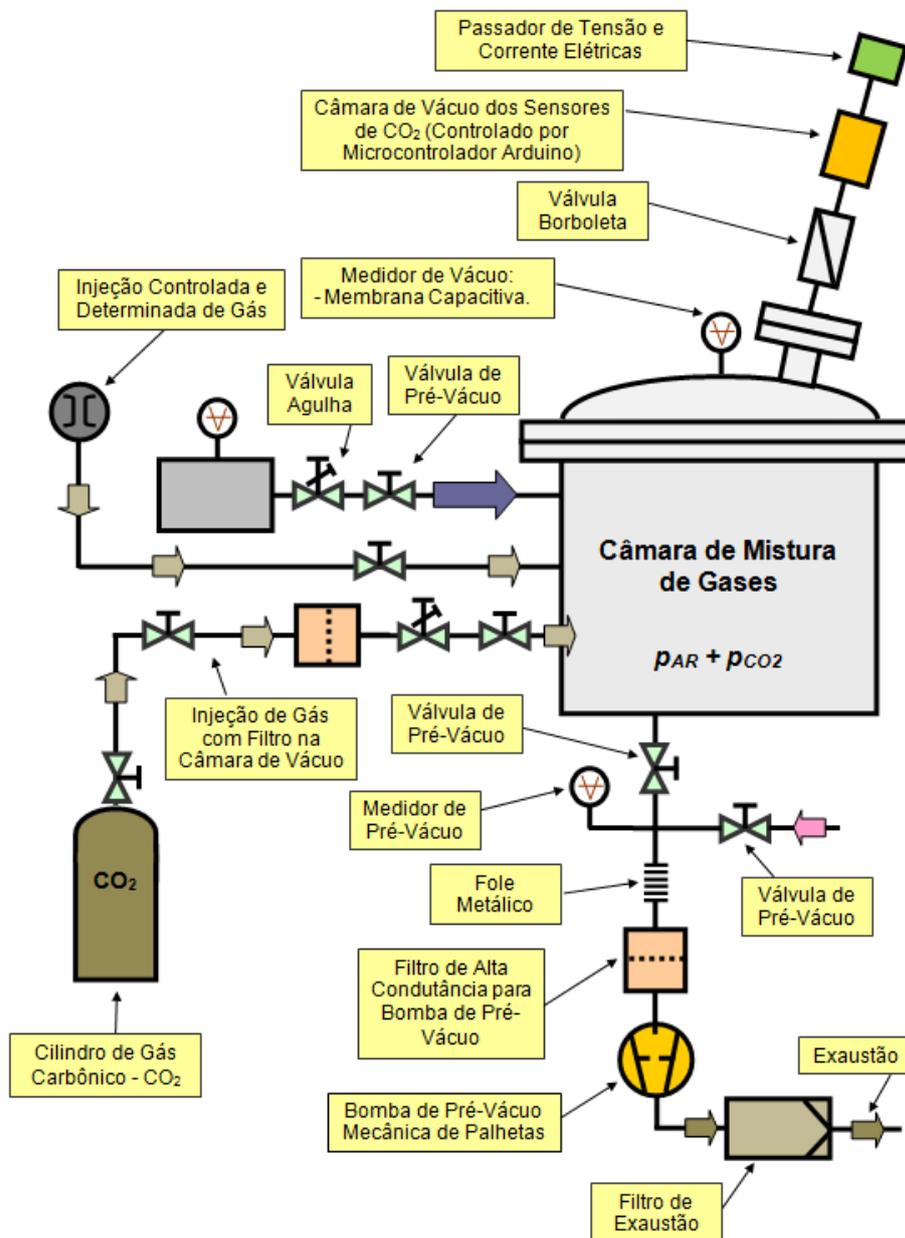
Figura 17 - Câmara de vácuo durante a limpeza.



Fonte: O próprio autor.

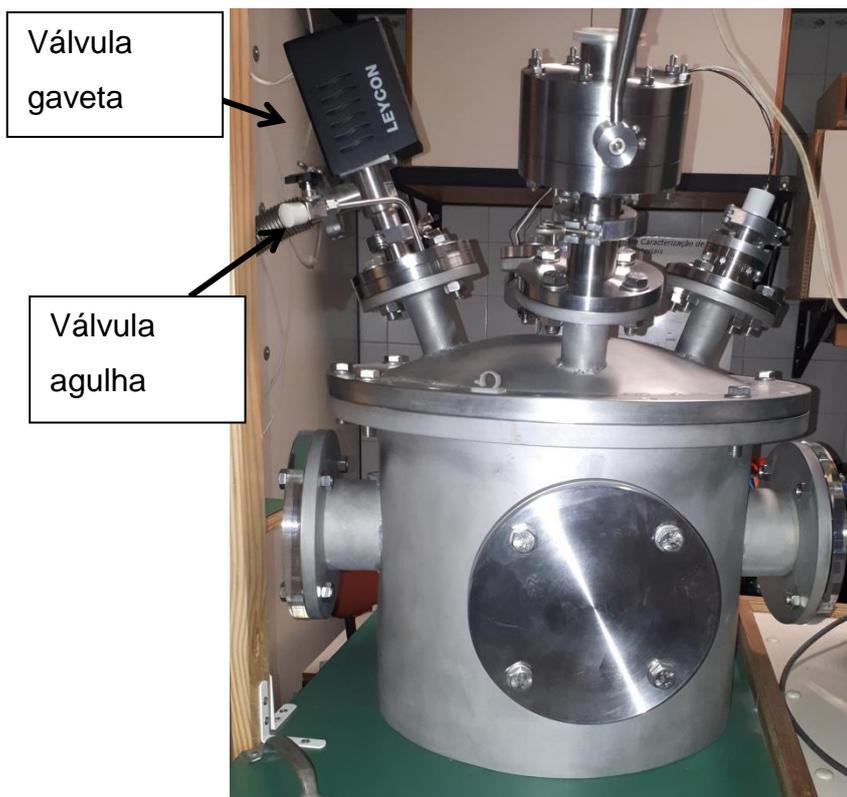
Depois ela foi remontada, já adicionando a bomba mecânica de palhetas, para baixar a pressão, e uma válvula gaveta (controlada eletronicamente), para isolar a bomba de vácuo do restante do sistema. Em seguida foram feitos testes para verificar se havia vazamentos, para esses testes foi usado um medidor analógico Pirani. Após o resultado positivo mais peças foram adicionadas, Figura 19.A Figura 18 representa o sistema completo, incluindo as peças que foram utilizadas nas medições pela Conceição da Silva Ramos, que estava realizando um trabalho em conjunto, mais detalhes podem ser encontrados na seção 4.4.1.

Figura 18 - Desenho esquemático do sistema de medição.



Fonte: O próprio autor.

Figura 19 - Válvula gaveta e agulha.

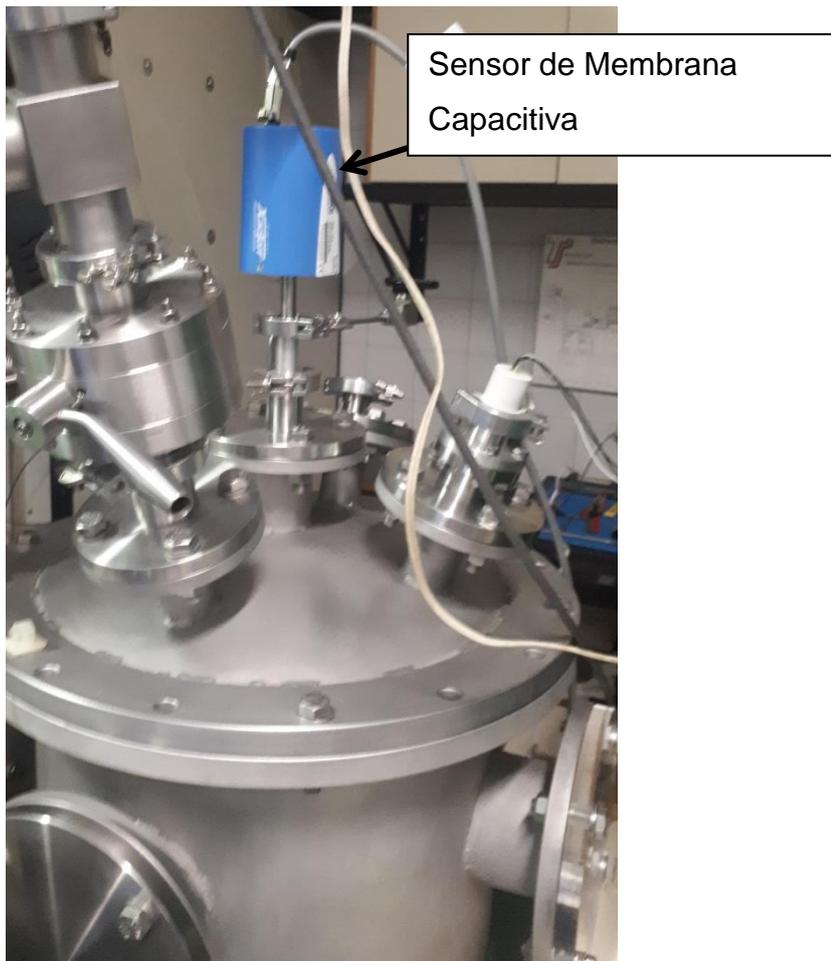


Fonte: O próprio autor.

Para fazer a comunicação do sensor com o multímetro, foi adicionado um passador de tensão de teflon. Foi realizado um furo (com uma furadeira elétrica) para passagem dos fios e para fechar o buraco foi usado cola epóxi, a cola revestiu parte do fio e tampou o buraco. Depois novamente foram realizados testes para verificar se havia vazamento.

O sensor usado para medir a pressão interna da câmara foi um de membrana capacitiva, ele foi instalado na parte de cima da câmara bem ao centro, Figura 20.

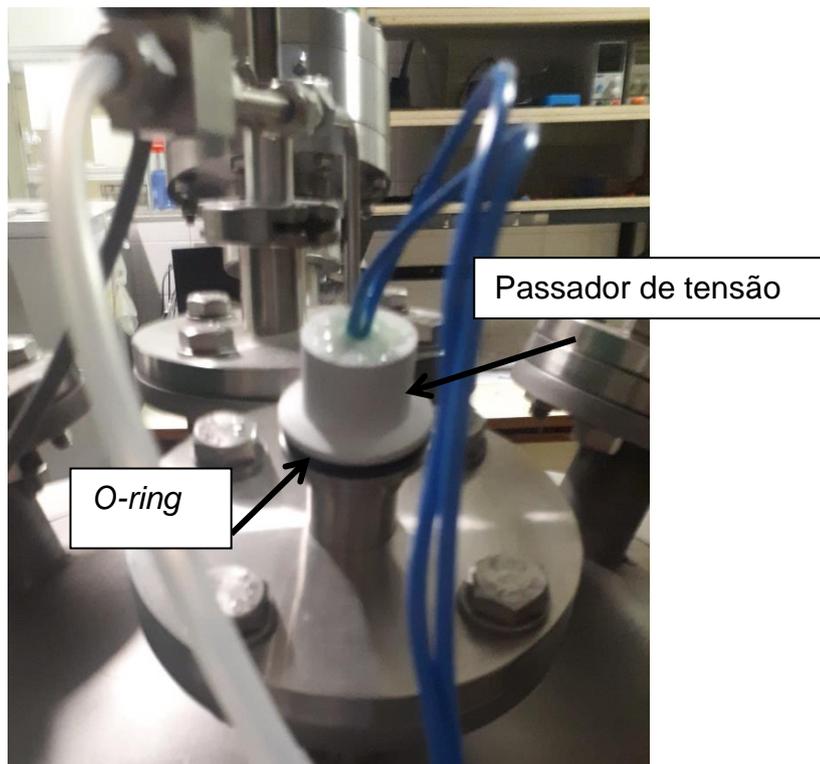
Figura 20 - Sensor de membrana capacitiva ao centro, em azul.



**Fonte: O próprio autor.**

Usando outro passador de tensão, também de teflon (Figura 21), dessa vez para a resistência aquecedora, que ficará dentro da câmara. Como os fios eram mais grossos, o furo feito foi maior que o antecessor, sendo necessário mais cola epóxi, demorando mais tempo para secar.

Figura 21 - Passador de tensão de teflon e *O-ring*.



Fonte: O próprio autor.

Para ajudar na vedação entre as peças e/ou na câmara de vácuo há *O-rings* de elastômero (Figura 21), o que evita que o ar entre na câmara enquanto há vácuo.

Dentro da câmara se encontra um prato quente, Figura 22, que esquenta a lâmina até 90°C.

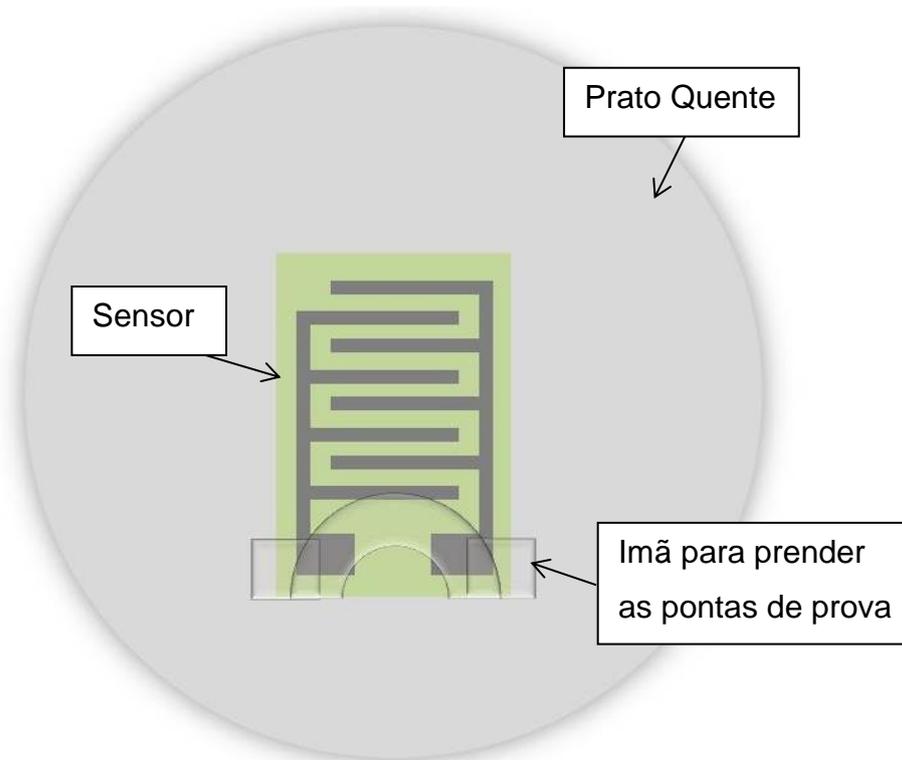
Figura 22 - Sensor e prato quente dentro da câmara.



Fonte: O próprio autor.

Para manter as pontas de prova presas ao sensor e o sensor em contato uniforme no prato quente foi usado um ímã de disco rígido por baixo da tampa, esquematizado na Figura 23. A primeira ideia foi de prender com um fio ou um cabo, porém ao ser aquecido ele fundiu, danificando a ponta de prova.

Figura 23 - Desenho esquemático da amostra presa com imã, em cima do prato quente.



Fonte: O Próprio autor.

Válvulas agulha foram usadas para a entrada de gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , sendo o  $\text{CO}_2$  o gás que reagirá com o sensor e o  $\text{N}_2$  um gás usado para limpeza interna da câmara, já que é inerte.

Foram criados, para a inserção do gás  $\text{CO}_2$ , faixas de operação, para isso foi estabelecido um limite da pressão máxima em 700 Torr, e foram criadas quatro etapas como mostra a Tabela 2. Para a realização dos testes apenas o gás  $\text{CO}_2$  era inserido na câmara, portanto o primeiro patamar, chamado de “25%” corresponde a 25% de  $\text{CO}_2$  e 75% de vácuo. Quando o nível chega a 50% é devido a ter 50% do volume interno com  $\text{CO}_2$  e o restante vácuo.

Ao chegar aos limites estabelecidos, parava de inserir o gás e esperava-se 5 minutos para verificar se havia alguma alteração ou saturação dos valores medidos.

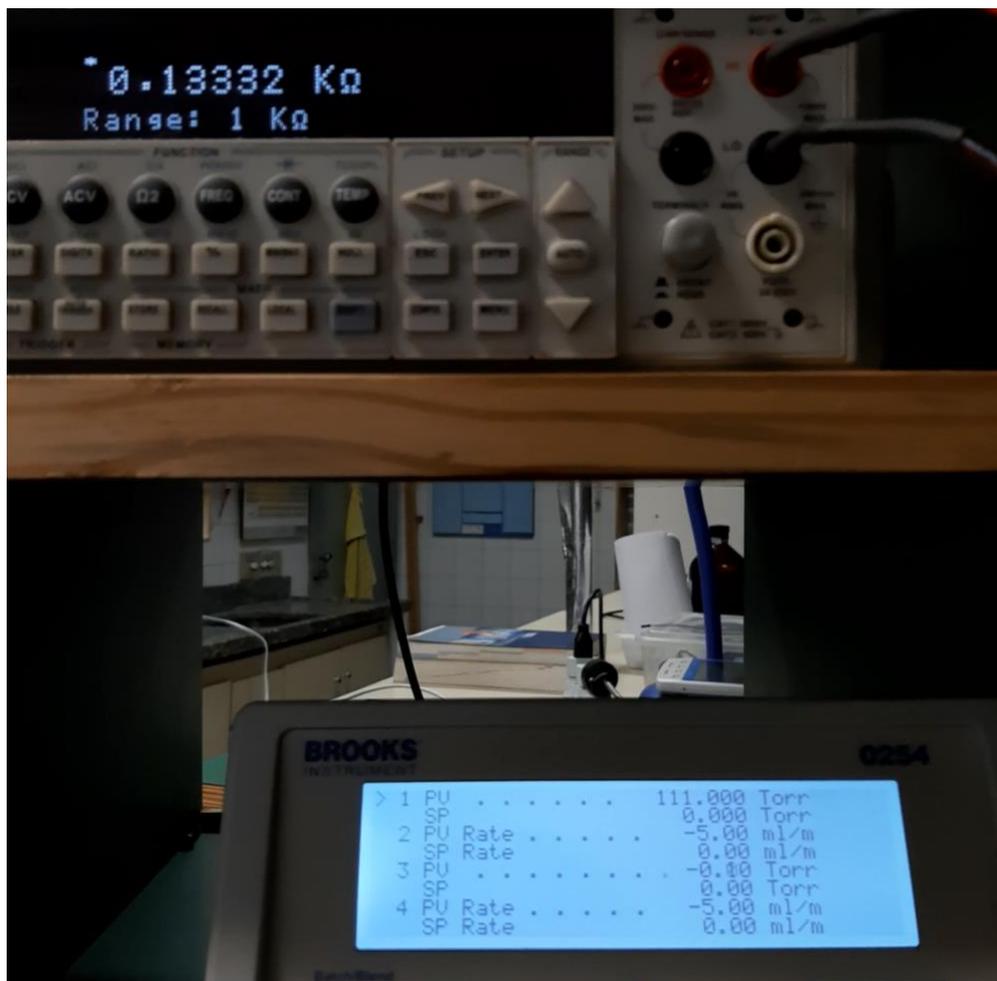
Tabela 2 - Níveis de CO<sub>2</sub>.

| CO <sub>2</sub> |     |
|-----------------|-----|
| Pressão (Torr)  | %   |
| 175             | 25  |
| 350             | 50  |
| 525             | 75  |
| 700             | 100 |

Fonte: O próprio autor.

Não foi possível a utilização de um *software* de controle de dados para o sensor de membrana capacitiva, embora houve a tentativa de contato com a empresa fabricante do sensor, busca na internet e até a compra de um adaptador para fazer a comunicação do sensor com o computador. Então a obtenção de dados foi feita por vídeo (Figura 24), enquanto o gás CO<sub>2</sub> era inserido, eram filmadas a resistência elétrica no multímetro e a pressão interna câmara na central de controle do sensor de membrana capacitiva. Depois os dados foram passados a uma planilha e criados os gráficos para análise.

Figura 24 - Medição da resistência elétrica e da pressão via gravação de vídeo.



Fonte: O próprio autor.

Houve também uma etapa recozimento térmico das lâminas, mostrado na Figura 25, durante duas horas, por 290°C. A temperatura foi medida usando um multímetro com termopar.

Figura 25 - Sensor em recozimento térmico e multímetro usado para medir a temperatura.



Fonte: O próprio autor.

Após o recozimento térmico ocorreu uma nova etapa de obtenção de dados, com as lâminas a temperatura ambiente.

### 3.3 ETAPAS DE FABRICAÇÃO DO SENSOR

#### 3.3.1 LIMPEZA

A limpeza da lâmina de silício é uma etapa necessária para a remoção de impurezas e contaminantes por meio de soluções químicas de ácidos e bases altamente concentrados e com pureza elevada (grau eletrônico).

O primeiro passo consiste em um banho de água deionizada (água DI), com fluxo contínuo da água DI, por 5 minutos.

A segunda limpeza é chamada de RCA-1 ou SC-1, que serve para remover resíduos orgânicos. [28]

Sua composição é:

5 partes de H<sub>2</sub>O deionizada; 1 parte de NH<sub>4</sub>OH; 1 parte de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A solução deve ser aquecida a 70°C durante 15 minutos.

A terceira limpeza é chamada de RCA-2 ou SC-2, ela serve para remover íons metálicos. [29]

Sua composição é:

6 partes de H<sub>2</sub>O deionizada; 1 parte de HCl; 1 parte de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A solução deve ser aquecida a 70°C durante 10 minutos.

As duas limpezas RCA, criam uma fina camada de óxido, que pode ou não ser removida.

Caso queira remover o óxido formado pelas limpezas RCA-1 ou RCA-2, pode usar a solução:

1 parte de HF; 100 partes de H<sub>2</sub>O deionizada

Para garantir que todo o óxido foi removido a lâmina deve sair seca, já que o silício é hidrofóbico. [30]

A cada etapa de limpeza a lâmina deve ser deixada em banho, com fluxo constante de água deionizada por 5 minutos.

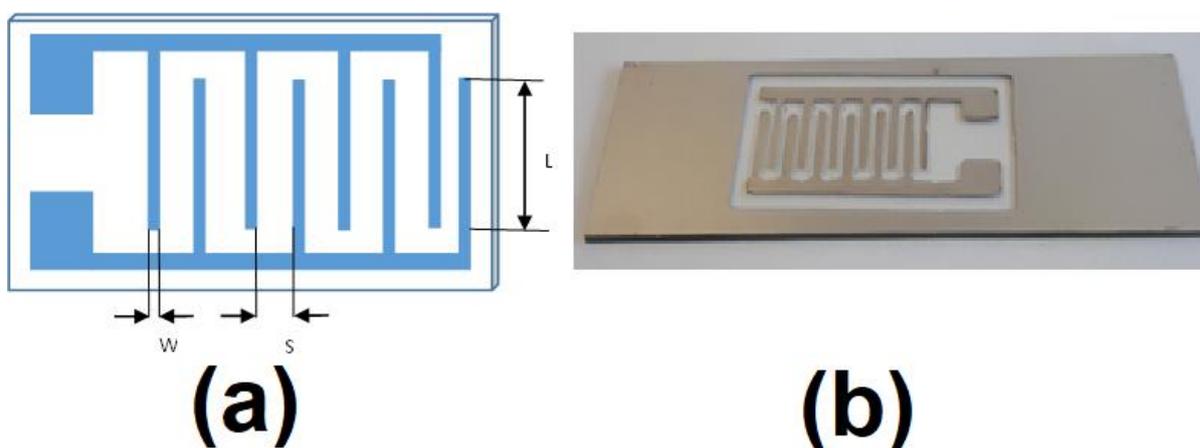
Após a limpeza é necessário realizar a secagem da lâmina. Esse processo pode ser realizado de 3 maneiras diferentes, com jato de nitrogênio, que vai mover as gotas que estiverem na lâmina; usando álcool isopropílico, a lâmina é mergulhada no álcool, cobrindo toda a superfície e como o álcool evapora facilmente, a lâmina fica seca em pouco tempo. E o terceiro método é utilizando o ácido fluorídrico (HF) que é responsável por remover o óxido da lâmina. Como o silício é hidrofóbico, a lâmina sai seca após ser mergulhada. [30]

### **3.3.2 MÁSCARA MECÂNICA E EVAPORAÇÃO TÉRMICA**

Para esse trabalho, foi criada uma máscara mecânica interdigital, utilizando impressora 3D, para a deposição de contato elétrico em alumínio, Figura 26. Os filmes de SnO<sub>x</sub> foram depositados sobre o alumínio, protegendo-se as regiões de contatos elétricos. Por tratar-se de dimensões milimétricas, a opção por máscara mecânica evitou a utilização do processo de litografia.

As dimensões usadas na máscara são as seguintes:  $W = 1,0$  mm,  $S = 1,0$  mm e  $L = 10,0$  mm.

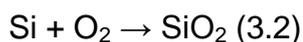
Figura 26 - (a) Modelo de máscara para sensor interdigital. (b) lâmina de vidro com interdigital feito em alumínio sem o filme de SnOx F.



Fonte: O próprio autor.

### 3.3.4 OXIDAÇÃO TÉRMICA DO SILÍCIO

A oxidação é o processo onde o oxigênio combina-se com o substrato ou outros materiais para formar um óxido, mostrado na equação 3.2. Possui diversas aplicações: Máscara para difusão e implantação iônica de dopantes, camada de passivação da superfície, isolamento de dispositivos (que foi empregada em algumas das amostras desse estudo), óxido de porta em transistores MOS, isolamento elétrica em metalização multinível. A espessura de silício consumido corresponde a 44% da espessura total do óxido crescido [31].



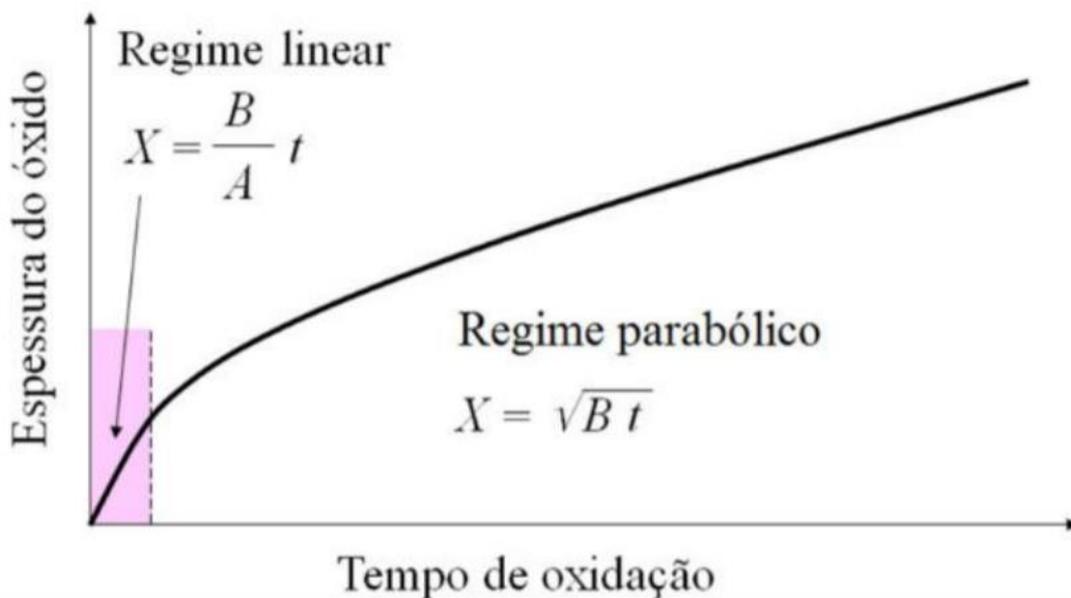
A oxidação seca utiliza oxigênio ( $\text{O}_2$ ), algumas características do processo da oxidação seca: a taxa de oxidação é baixa, a qualidade do óxido é melhor (se comparada a oxidação úmida) e é mais recomendado para camadas finas, como por exemplo óxido de porta.

Já a oxidação úmida utiliza vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Em altas temperaturas o  $\text{H}_2\text{O}$  se dissocia em H e H-O, e se comparado ao  $\text{O}_2$ , o H-O se difunde mais rápido na camada de óxido, sendo assim a taxa de oxidação é muito maior do que na oxidação seca, porém a sua qualidade é inferior. Essa técnica é mais usada para óxidos espessos como: óxido de campo e óxido para máscaras de difusão e implantação.

Quanto maior a espessura do óxido, menor é a taxa de oxidação. [32]

O modelo *Deal e Grove* é um modelo de oxidação válido para as seguintes condições: temperatura entre 700 a 1200°C, pressão parcial entre 0,2 a 1,0 atm e espessura de óxido entre 30 a 2.000 nm. Nesse modelo temos que: Para tempos curtos de oxidação, o processo é limitado pela reação química e segue o regime linear. Para tempos longos de oxidação, o processo é limitado por difusão seguindo o regime parabólico. Como mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Espessura do óxido em função do tempo e regimes de na oxidação.



Fonte: [32].

### 3.3.4 DEPOSIÇÃO DO FILME FINO DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLUÓR

O filme de óxido de estanho dopado com flúor foi depositado no Laboratório de Processos e Dispositivos - LPD, da própria FATEC-SP. A Figura 28 apresenta o sistema de deposição, no lado esquerdo tem-se o rack de controle dos parâmetros e no lado direito os equipamentos que realizarão a deposição (a Figura 29, mostra uma simulação com gás N<sub>2</sub>), destacam-se as bombas de vácuo (uma mecânica de palhetas e uma difusora, e a região onde ocorrerá o *sputtering*).

A Tabela 3 mostra as condições de processo utilizadas na deposição dos filmes de SnO<sub>2</sub>, por *Sputtering* DC utilizando uma atmosfera de gás oxigênio.

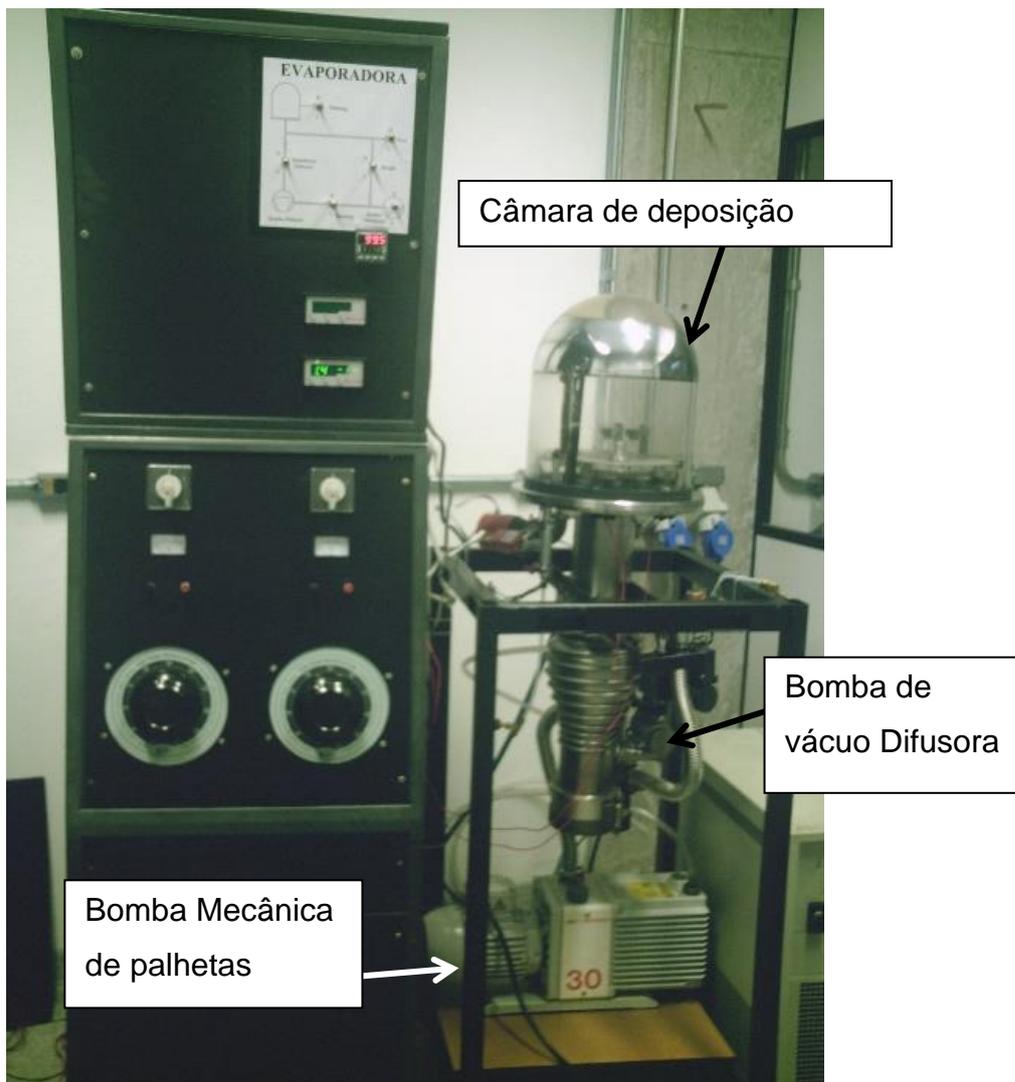
Os valores de espessura e de índice de refração foram obtidos do Analisador de Espessura de Filme Fino (Espectroscópio de Refletância) – Modelo F20 - *Filmetrics* Inc., do Laboratório de Sistemas Integráveis – DEE – EPUSP.

Tabela 3 - Parâmetros de processo para deposição dos filmes finos.

| Amostra | Substrato           | O <sub>2</sub><br>sccm | Pressão<br>(Torr)    | Corrente<br>(mA) | Tempo<br>(hora) | Distância<br>(cm) | Espessura<br>(nm) |
|---------|---------------------|------------------------|----------------------|------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 1       | Si                  | 20                     | 1,7.10 <sup>-1</sup> | 11,0             | 1h36            | 2,5               | 91,7              |
| 2       | Si+SiO <sub>2</sub> | 20                     | 1,7.10 <sup>-1</sup> | 11,0             | 2h00            | 2,5               | 139,4             |
| 3       | Si                  | 20                     | 1,7.10 <sup>-1</sup> | 11,0             | 5h00            | 2,5               | 469,5             |
| 4       | Si+SiO <sub>2</sub> | 20                     | 1,7.10 <sup>-1</sup> | 11,0             | 5h00            | 2,5               | 564,9             |
| 5*      | Vidro               | 20                     | 1,7.10 <sup>-1</sup> | 11,0             | 6h20            | 2,5               | -                 |

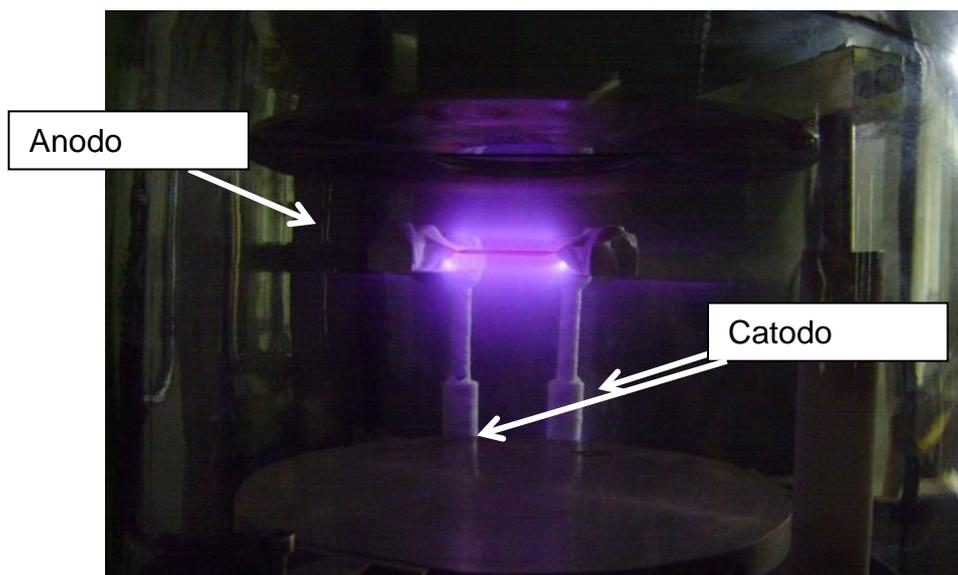
Fonte: O próprio autor.

Figura 28 - Sistema para deposição do filme fino.



Fonte: O próprio autor.

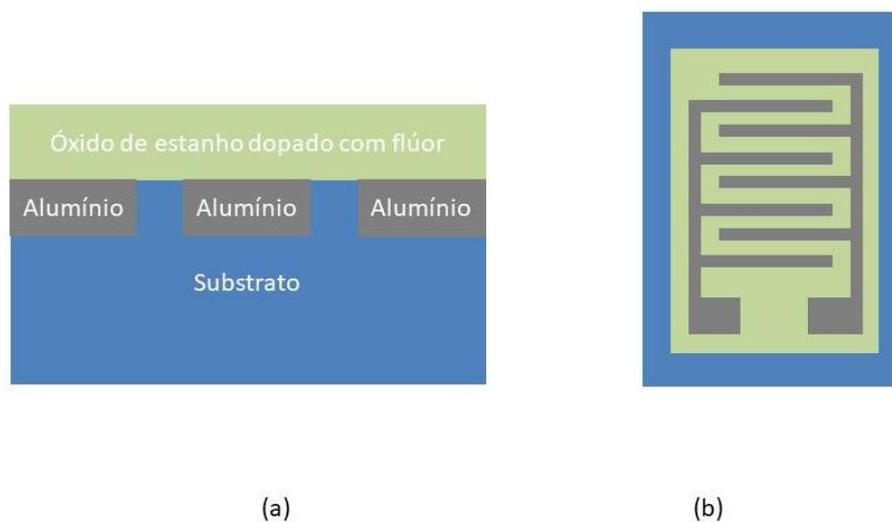
Figura 29 – Plasma de  $N_2$  para ilustrar o processo de deposição.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 30 representa o desenho esquemático do sensor com as suas camadas, vistas de dois ângulos diferentes. Em (a) tem-se a visão de perfil, mostrando a ordem das camadas para os diferentes materiais usados, enquanto em (b) tem-se a visão de cima.

Figura 30 - Desenho esquemático do sensor. (a) desenho em perfil. (b) desenho da planta.



\*fora de escala

Fonte: O próprio autor.

### 3.4 EXPERIMENTO EM CONJUNTO

A montagem, descrita no item 3.2, também foi utilizada pela aluna Conceição da Silva Ramos. [45] Um dos diferenciais do seu trabalho era o sensor comercial de gás, o “MQ-135 GAS SENSOR” (Figura 31) conectado à plataforma Arduino. Esse sensor é recomendado para a detecção dos seguintes gases  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ , álcool, benzeno, fumaça,  $\text{CO}_2$  e etc.. [43]

Algumas faixas de detecção (em ppm, partes por milhão):

10 – 300 ppm  $\text{NH}_3$ ; 10 – 1000 ppm benzeno; 10 – 300 ppm álcool [44]

O sensor tem uma camada detectora de  $\text{SnO}_2$ , os eletrodos são de ouro e possui uma resistência aquecedora. [44]

Apesar do filme do sensor comercial ser diferente do sensor fabricado pela FATEC, os seus resultados serão utilizados como referência.

Figura 31 - Sensor MQ 135 gas sensor.



Fonte: [42]

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

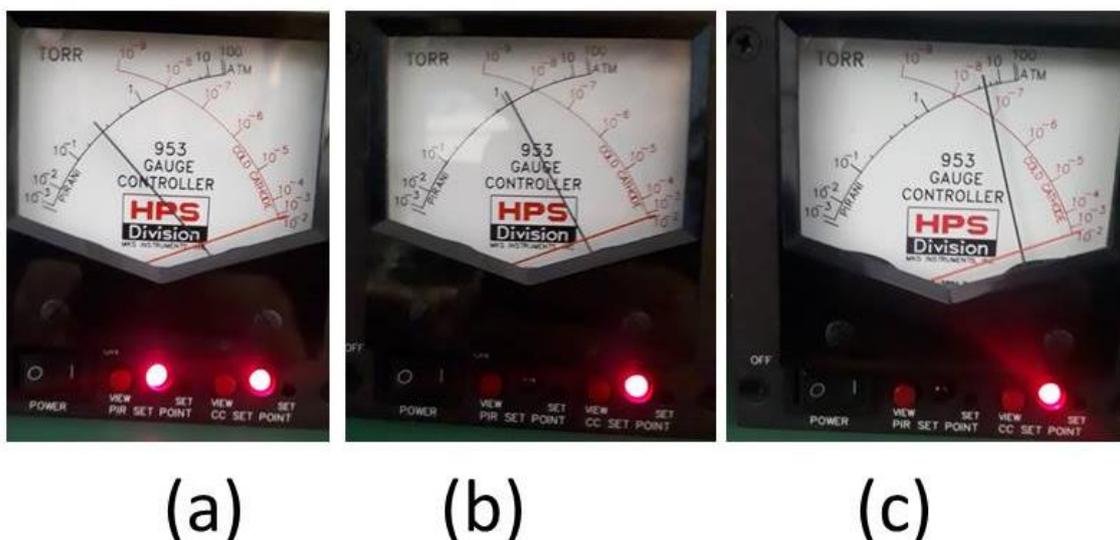
### 4.1 TESTES DE VAZAMENTO

Enquanto o sistema era montado ou modificado, foi necessário realizar alguns testes para verificar se havia algum vazamento. A Figura 32 e Figura 33 demonstram alguns dos testes realizados.

Os testes consistiam em realizar vácuo no sistema, isolá-lo da bomba de vácuo, utilizando a válvula eletrônica, e verificar o aumento da pressão conforme a variação do tempo.

Considerando que sempre há um aumento da pressão da câmara de vácuo, e esse aumento é gerado pelo gás que se origina das paredes por dessorção ou por permeação, ou então de vazamentos propriamente ditos [41], pode-se dizer que não houve vazamentos no sistema. Outro ponto a se considerar é que a câmara não se manteria a vácuo, rapidamente começaria a inserção dos gases para estudo.

Figura 32 - Teste realizado para medir vazamento, após inserção da válvula agulha. (a) câmara em vácuo; (b) câmara em vácuo após 1 dia; (c) câmara em vácuo após 2 dias.



Fonte: O próprio autor.

Figura 33 - Teste realizado após colocação do passador de tensão. (a) câmara em vácuo; (b) câmara em vácuo após 3 dias.



(a)

(b)

Fonte: O próprio autor.

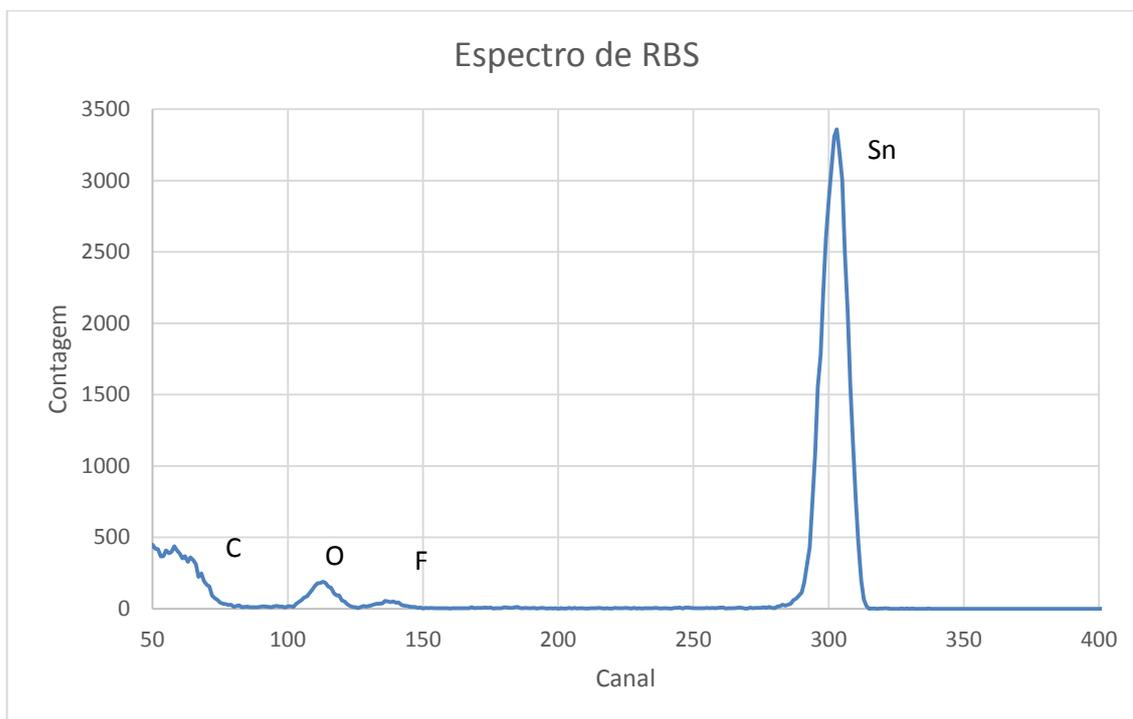
## 4.2 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO POR RBS

A análise de Retroespalhamento *Rutherford* foi realizada no LAMFI – Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos – IFUSP, com energia de 2,2 MeV, ângulo de incidência de  $7^\circ$  e detector posicionado a  $170^\circ$ .

O espectro de RBS, a Figura 34, mostra o resultado de uma amostra do filme de  $\text{SnO}_x\text{F}$ , no qual observa-se a presença do elemento químico F.

O elemento químico C não faz parte da composição do filme, trata-se de uma camada em que o filme foi depositado para eliminar a interferência do substrato de silício, já que o sinal no espectro começa a se desenvolver em 170 até 50, com sinal intenso, assim o sinal do flúor e oxigênio ficariam sobrepostos.

O espectro da Figura 34 e as informações da Tabela 4 mostram um resultado típico para amostras  $\text{SnO}_x\text{F}$ , assim, outros gráficos teriam informações semelhantes, então para evitar a repetição de gráficos e tabelas, foi mostrado o resultado de apenas uma amostra, como caráter demonstrativo.

Figura 34 - Análise de *Rutherford Backscattering Spectroscopy*, da amostra.

Fonte: O próprio autor.

### 4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA – EDS

Complementar ao MEV, análises de composição química foram realizadas nas amostras pela técnica de espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS), utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica - DEMM – EPUSP.

Esta técnica capta os raios X emitidos pela interação entre a amostra e o feixe de elétrons e relaciona com a energia do fóton ao tipo de material empregado na amostra.

A Tabela 4 mostra o resultado de EDS para o filme de  $\text{SnO}_x\text{F}$ .

Tabela 4 - Resultados obtidos pela técnica de EDS para as amostras de SnO<sub>x</sub>F.

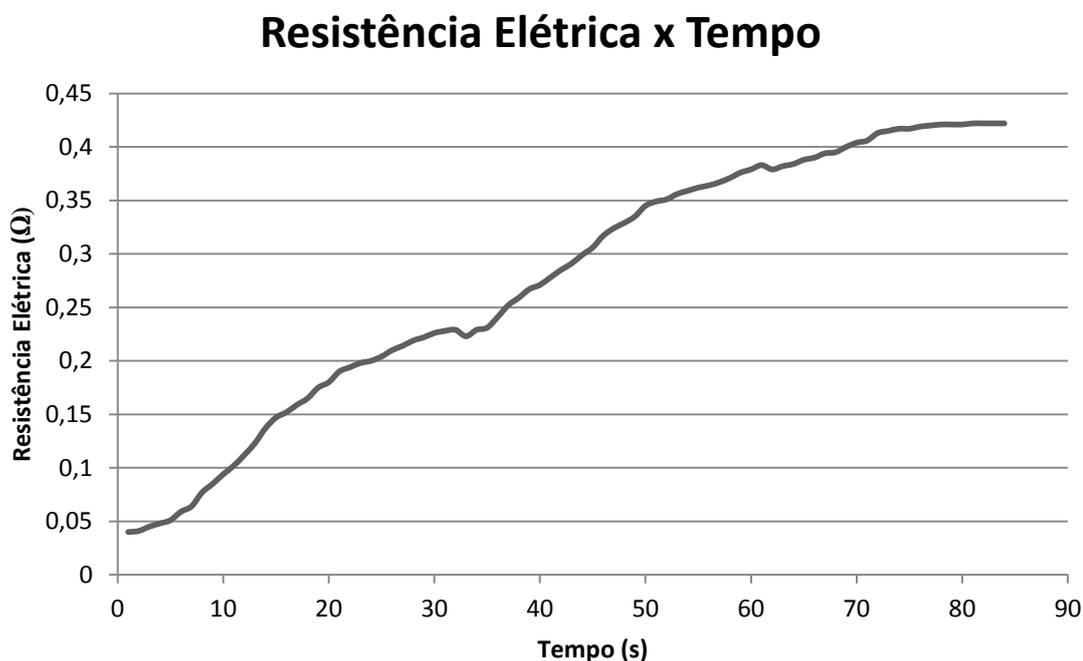
| <b>Elemento</b> | <b>Massa (%)</b> | <b>Atômica (%)</b> |
|-----------------|------------------|--------------------|
| Oxigênio        | 18,54            | 44,67              |
| Flúor           | 16,95            | 34,39              |
| Estanho         | 64,50            | 20,94              |

Fonte: O próprio autor.

#### **4.4 RESULTADOS DO SISTEMA DE TESTE COM BICARBONATO DE SÓDIO**

Enquanto a montagem do sistema de vácuo e a fabricação das lâminas estavam sendo finalizadas, foi criado um sistema de teste, já explicado na seção 3.1 deste trabalho. Nessa etapa foi usada uma amostra de teste, mesmo sendo apenas um teste pode-se verificar o aumento da resistência elétrica, enquanto a reação do vinagre com bicarbonato de sódio ocorria (Figura 35).

Figura 35 - Amostra de teste.



Fonte: O próprio autor.

#### 4.4.1 RESULTADOS DO MQ-135 GAS SENSOR

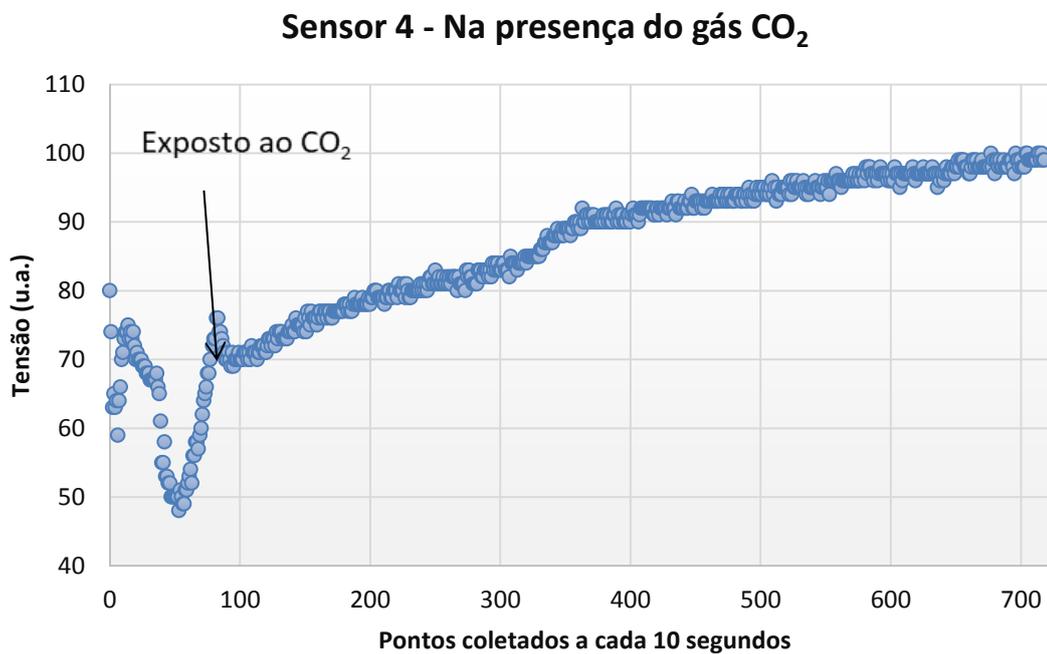
Aqui estão alguns dos resultados obtidos no trabalho que foi realizado em conjunto com a aluna Conceição da Silva Ramos. [45]

O resultado apresentado na Figura 36 foi realizado da seguinte forma: a coleta de dados foi iniciada com valores partindo da pressão atmosférica, em seguida inicia-se o bombeamento do volume na câmara de vácuo até atingir 0,9 Torr. É fechada a válvula elétrica e desligada a bomba, em seguida injeta-se CO<sub>2</sub> até atingir 704 Torr. O sensor coleta os dados com a câmara cheia de CO<sub>2</sub>. [45]

A Figura 37 apresenta duas medições da mistura de CO<sub>2</sub> com ar atmosférico, em valores intermediários com 40% e 60% dos gases. [45]

É observado na Figura 37 uma resposta indesejada, pois a maior concentração de CO<sub>2</sub> não foi devidamente reconhecida pelo sensor. [45]

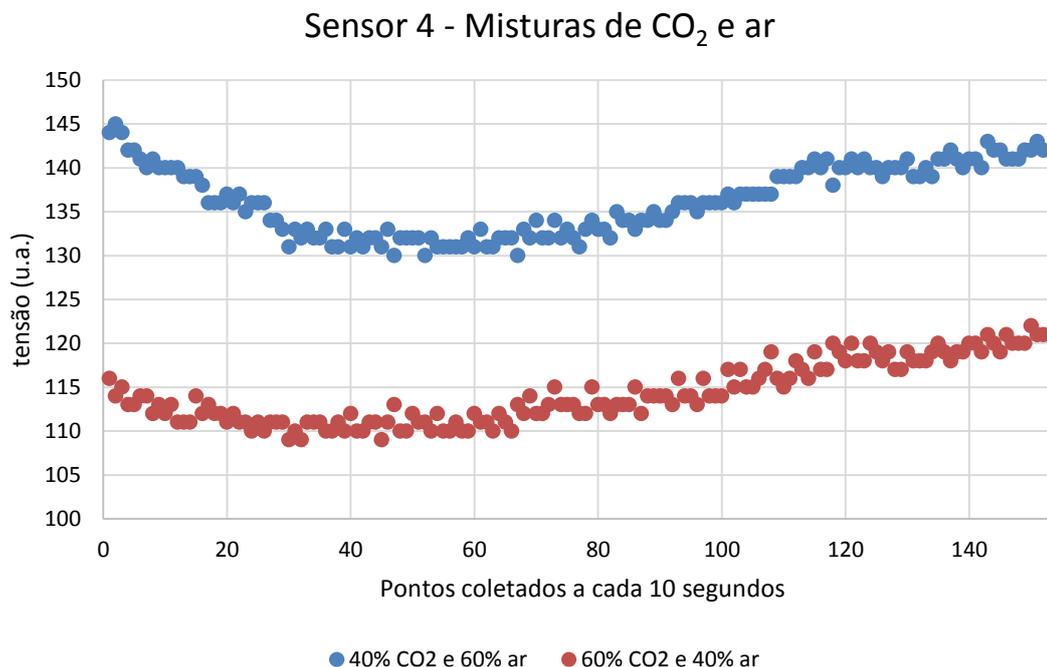
Figura 36 - Gráfico coletando dados a cada 10 segundos durante 2 horas.



Fonte: [45]

Observa-se uma acentuada variação de tensão no sensor decorrente a adsorção do gás CO<sub>2</sub> no filme de SnO<sub>2</sub>.

Figura 37 - Gráfico da mistura de CO<sub>2</sub> e ar, com pontos coletados a cada 10 segundos.



**Fonte: [45]**

Pelos resultados da Figura 36 e Figura 37, esse sensor funciona adequadamente para baixas concentrações de CO<sub>2</sub>.

#### **4.5 RESULTADOS DAS AMOSTRAS NO SISTEMA DE VÁCUO**

As etapas de fabricação de todas as amostras estão descritas na seção 3.3. deste trabalho.

Para a criação dos gráficos representados na Figura 41, Figura 44, Figura 48, Figura 51 e na seção 4.6 os valores de resistência elétrica das amostras foram transformado em porcentagem (facilitando a visualização das oscilações para diferentes amostras ou experimentos), o primeiro ponto foi atribuído 100% e definido como referência. Os valores a seguir foram comparados com a referência, para se observar a variação em relação à mesma.

### 4.5.1 AMOSTRA 1

A seguir encontram-se os resultados do experimento descrito na seção 3.2 para a amostra 1.

Em temperatura ambiente, Figura 38, praticamente não se nota a detecção ao gás CO<sub>2</sub>, embora nota-se uma leve elevação na resistência elétrica, não muito estável.

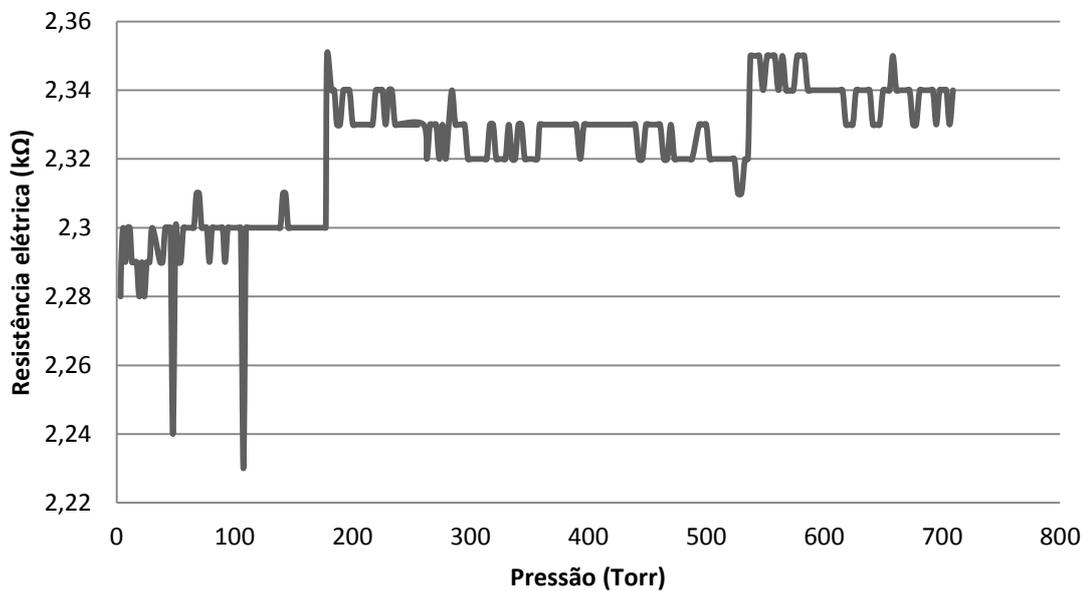
A análise enquanto a amostra estava aquecida Figura 39 demonstrou que a resistência elétrica foi reduzida, o que era de se esperar de acordo com os experimentos realizados em [40] que estão descritos na seção 2.3 deste trabalho, e demonstrou um pequeno grau de detecção ao gás.

Após o processo de recozimento térmico, Figura 40 a resistência elétrica voltou a aumentar, mas ficou abaixo de antes da realização do recozimento. O nível de detecção ao CO<sub>2</sub> foi melhorado, a variação foi pequena, porém de acordo com a inserção do gás.

O gráfico da Figura 41 evidencia que a análise em temperatura mais elevada e após o recozimento térmico obteve um resultado mais esperado com a literatura. Outra observação foi que houve aumento na resistência elétrica em pontos similares.

Figura 38 - Amostra 1, temperatura ambiente.

### Resistência elétrica x Pressão



Fonte: O próprio autor.

Figura 39 - Amostra 1, aquecida a 90°C.

### Resistência Elétrica x Pressão

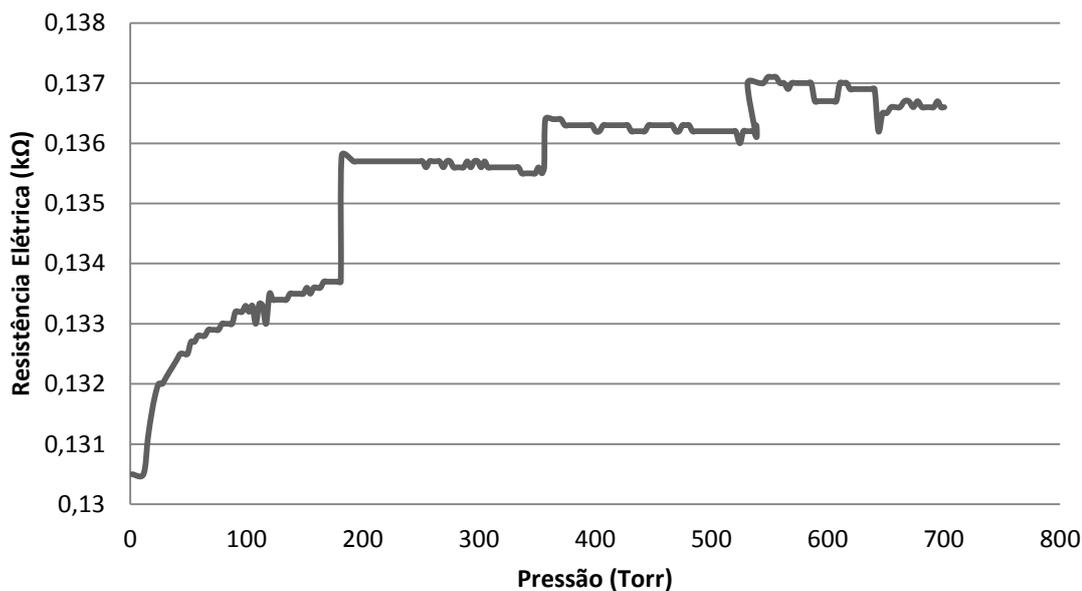
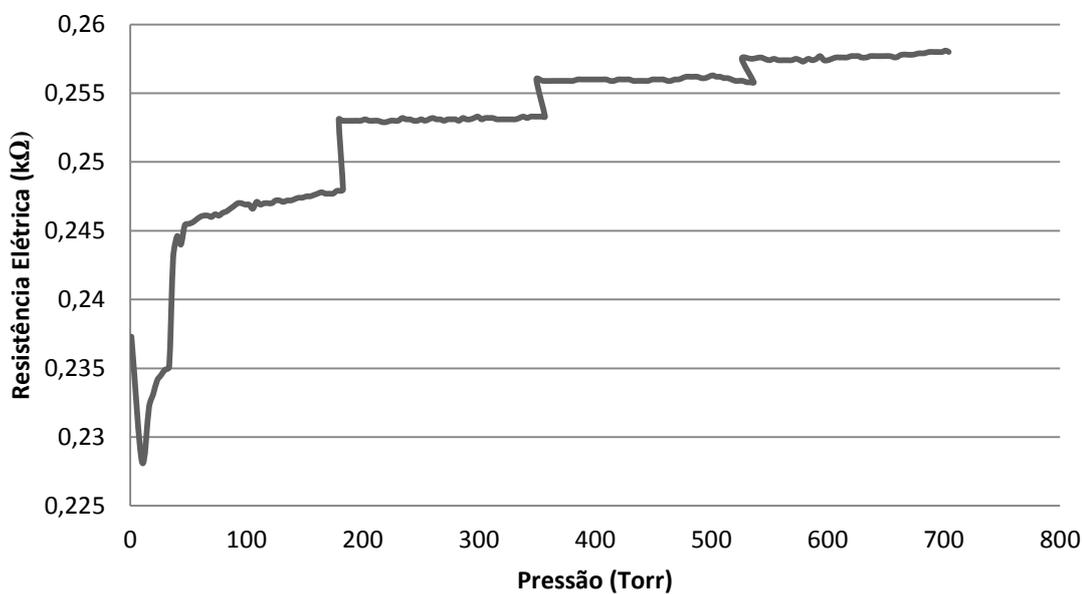


Figura 40 - Amostra 1, pós recozimento térmico.

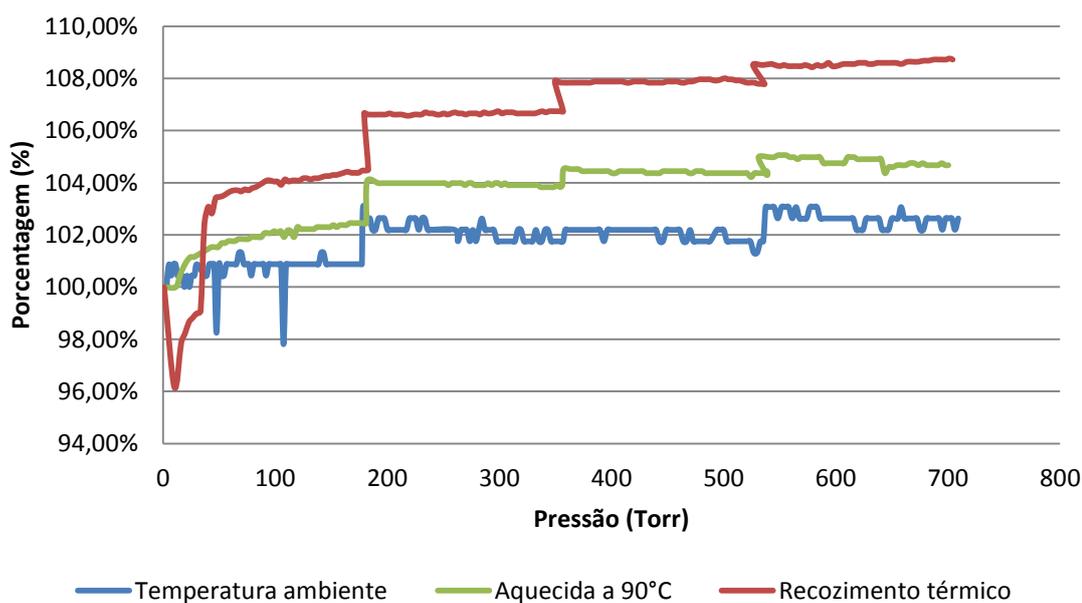
### Resistência Elétrica X Pressão



Fonte: O próprio autor.

Figura 41 - Variação da resistência elétrica (em porcentagem) para os diferentes tipos de experimento.

### Amostra 1



Fonte: O próprio autor.

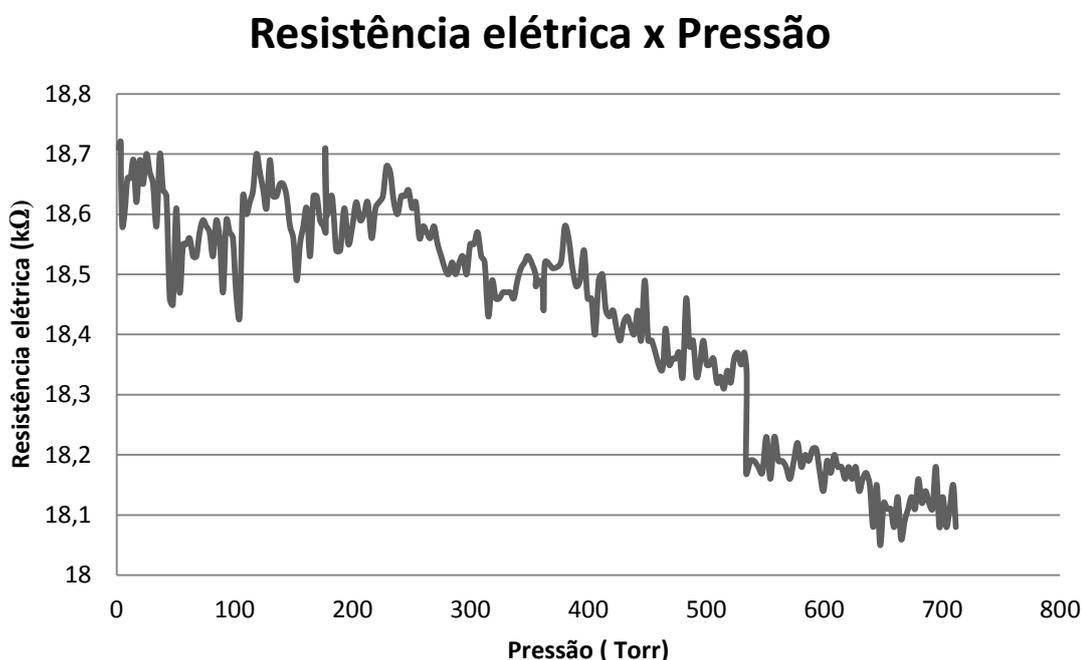
## 4.5.2 AMOSTRA 2

À temperatura ambiente a amostra 2, Figura 42, não mostrou nenhum sinal à detecção de gás  $\text{CO}_2$ , que de acordo o abordado na seção 2.3, deveria ter a resistência elétrica aumentada quando em contato com o gás  $\text{CO}_2$ . Na Figura 43, se pode perceber que a resistência elétrica diminuiu enquanto estava aquecida, mas continuou não reagindo conforme o esperado pela literatura, que seria uma elevação na resistência elétrica ao entrar em contato com o gás.

Houve uma pequena resposta, positiva, ao gás  $\text{CO}_2$  pouco depois da metade do experimento na temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , como mostra a Figura 44.

Pode-se considerar que essa amostra tem uma faixa estreita de detecção para o gás  $\text{CO}_2$  entre 300 Torr e 500 Torr.

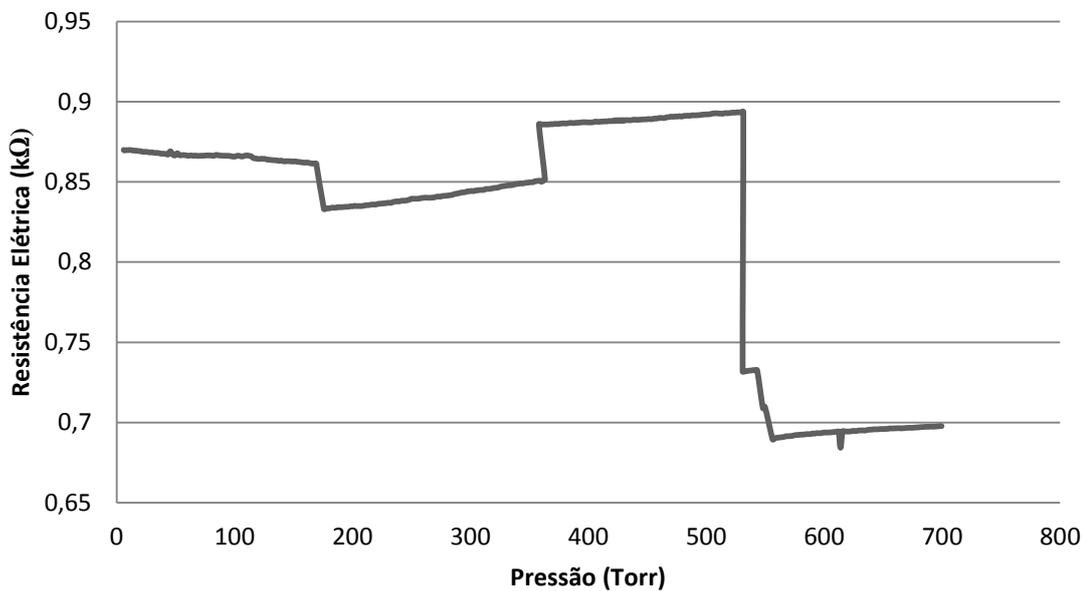
Figura 42 - Amostra 2, temperatura ambiente.



Fonte: O próprio autor.

Figura 43 - Amostra 2, aquecida a 90°C.

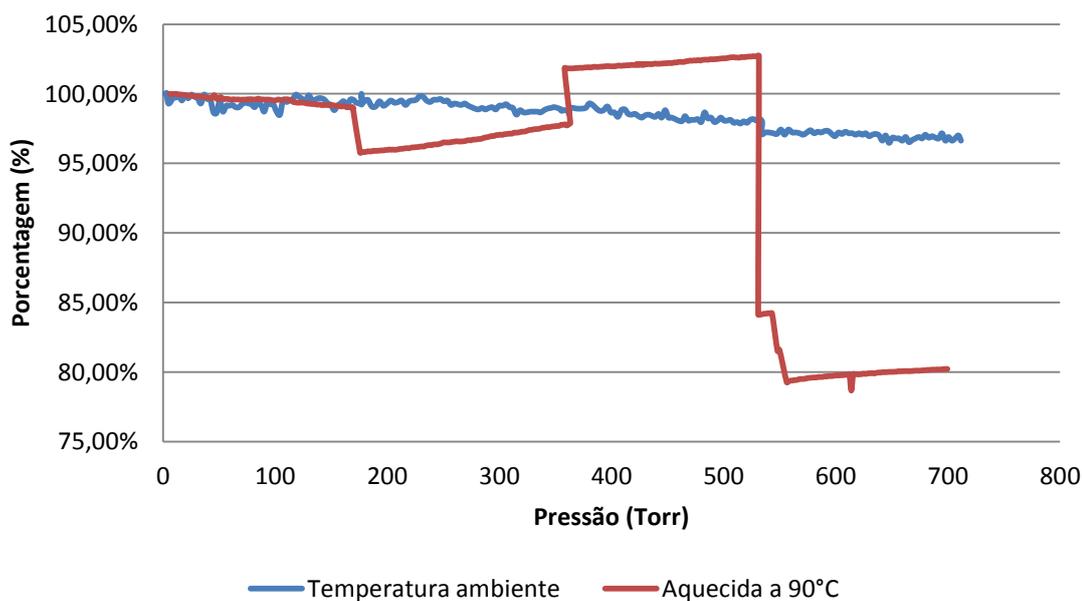
### Resistência Elétrica x Pressão



Fonte: O próprio autor.

Figura 44 - Variação da resistência elétrica (em porcentagem) para os diferentes tipos de experimento.

### Amostra 2



Fonte: O próprio autor.

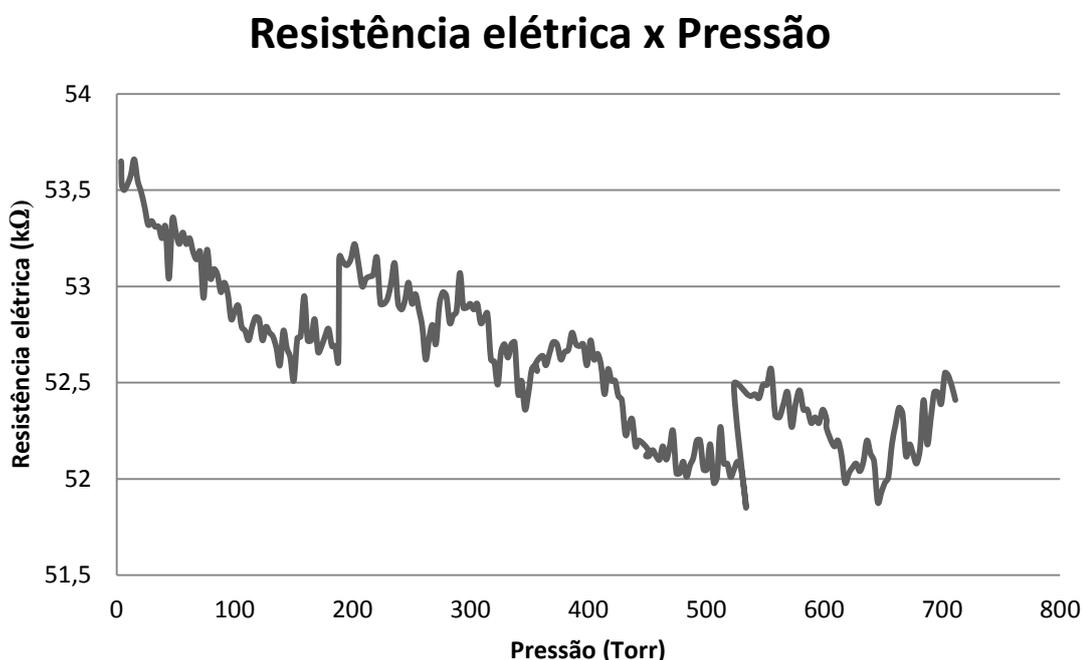
### 4.5.3 AMOSTRA 3

A Figura 45 demonstra o comportamento da amostra 3 em temperatura ambiente, a qual também não foi capaz de detectar o gás CO<sub>2</sub>.

Assim como as amostras 1 e 2 ao ser aquecida, Figura 46, a amostra 3 teve uma redução no valor da resistência elétrica.

A Figura 47 mostra o resultado depois do recozimento térmico, a resistência elétrica se manteve mais baixa, se comparada a antes do recozimento, com um comportamento bastante instável e praticamente não houve sinais de detecção ao CO<sub>2</sub>, mas ao comparar com os demais experimentos (Figura 48) foi a análise que apresentou um resultado mais condizente com a literatura, embora modesto e instável.

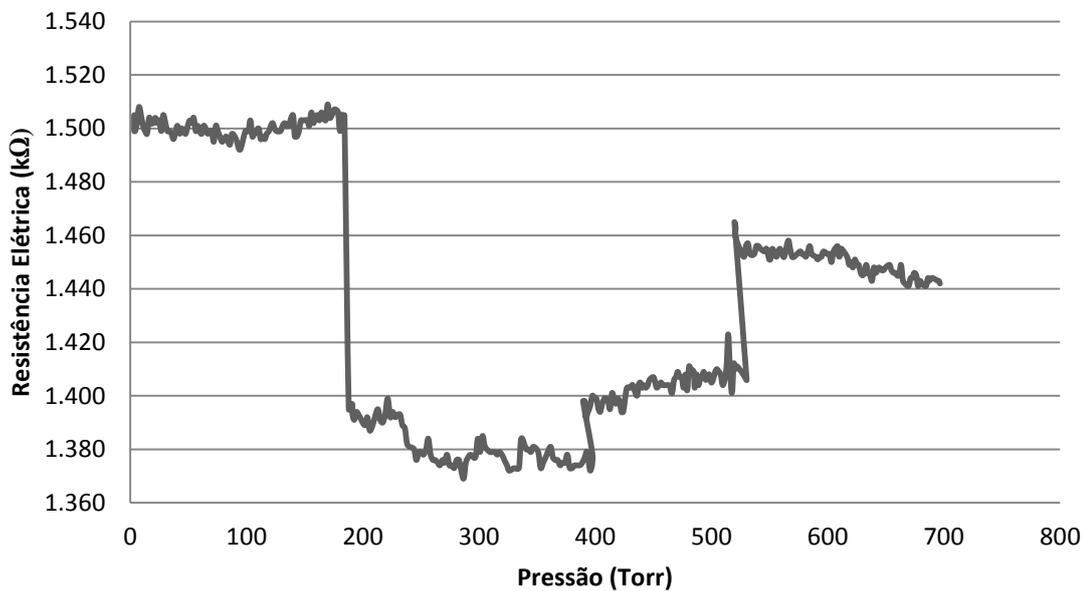
Figura 45 – Amostra 3, temperatura ambiente.



Fonte: O próprio autor.

Figura 46 – Amostra 3, aquecida a 90°C.

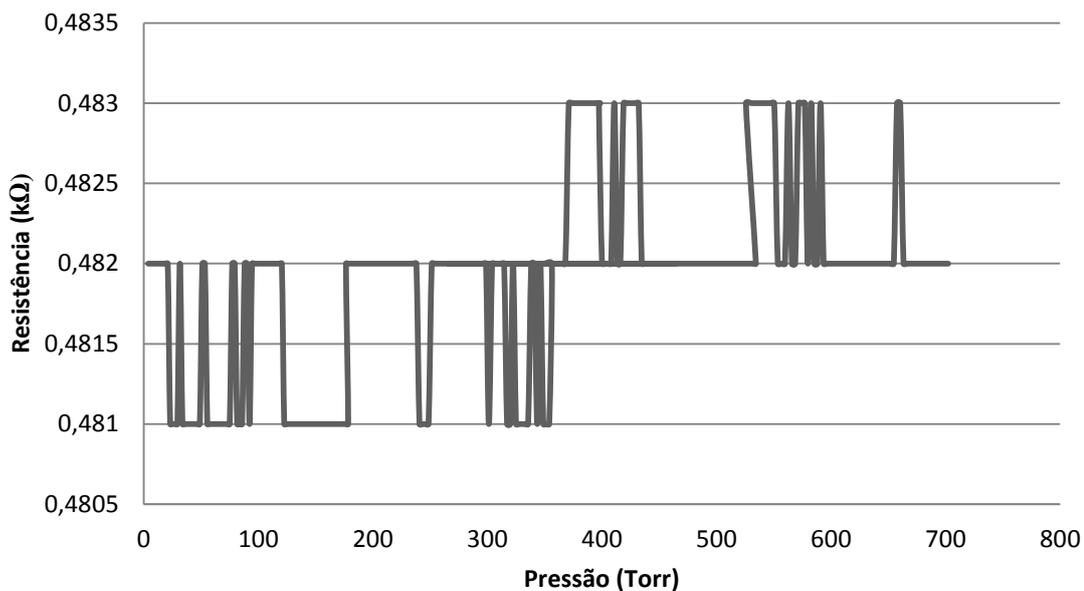
### Resistência Elétrica x Pressão



Fonte: O próprio autor.

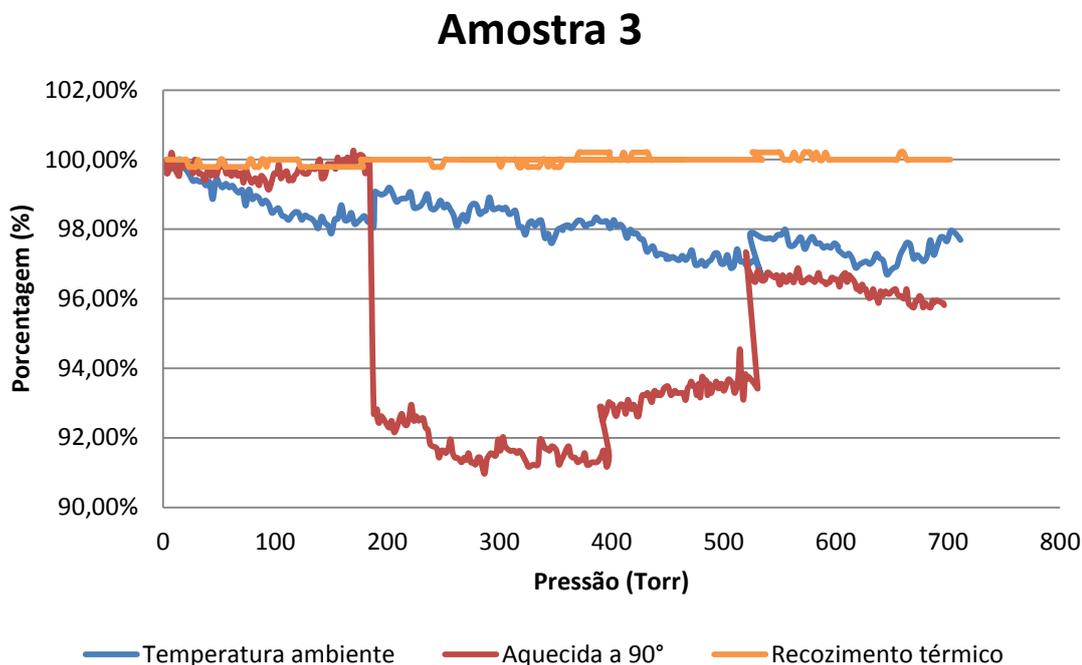
Figura 47 - Amostra 3 pós-recozimento térmico.

### Resistência Elétrica X Pressão



Fonte: O próprio autor.

Figura 48 - Variação da resistência elétrica (em porcentagem) para os diferentes tipos de experimento.



Fonte: O próprio autor.

#### 4.5.4 AMOSTRA 4

Não houve um comportamento esperado da amostra 4, em temperatura ambiente (Figura 49), a variação da resistência elétrica não foi significativa para se considerar como detecção de gás.

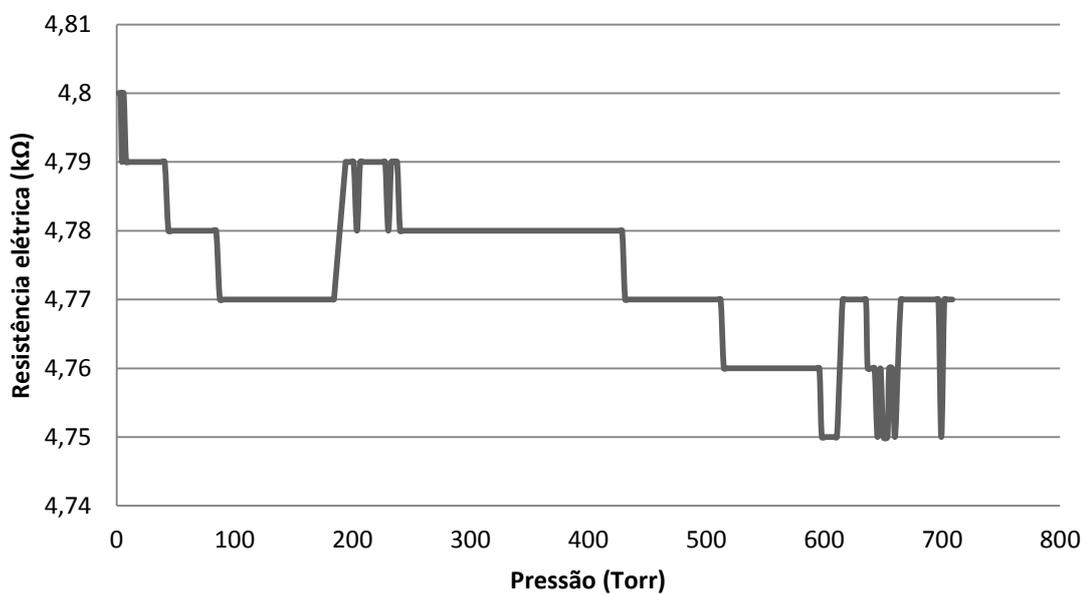
Após o recozimento térmico, Figura 50, a resistência elétrica aumentou, houve uma resposta abrupta, ao gás CO<sub>2</sub>, apenas no começo da detecção, se mantendo praticamente constante no resto do experimento, com um leve aumento na resistência elétrica na parte final.

De qualquer forma, a variação da resistência elétrica no início e no final não implica em detecção do gás.

Ao realizar a comparação da Figura 51, apenas a variação do recozimento térmico fica evidente, à temperatura ambiente não houve alteração.

Figura 49 – Amostra 4, temperatura ambiente.

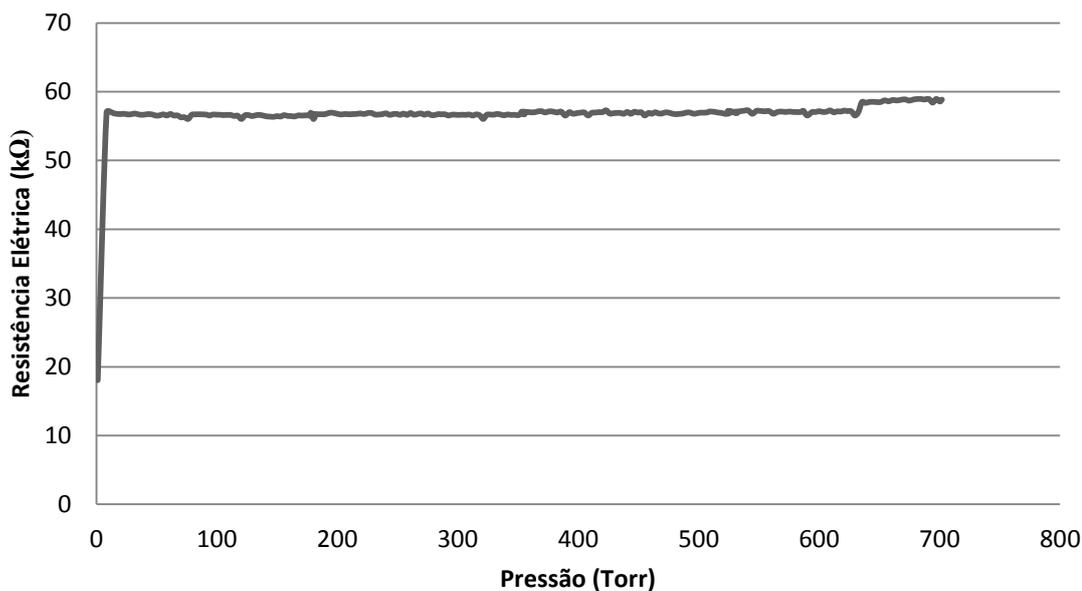
### Resistência elétrica x Pressão



Fonte: O próprio autor.

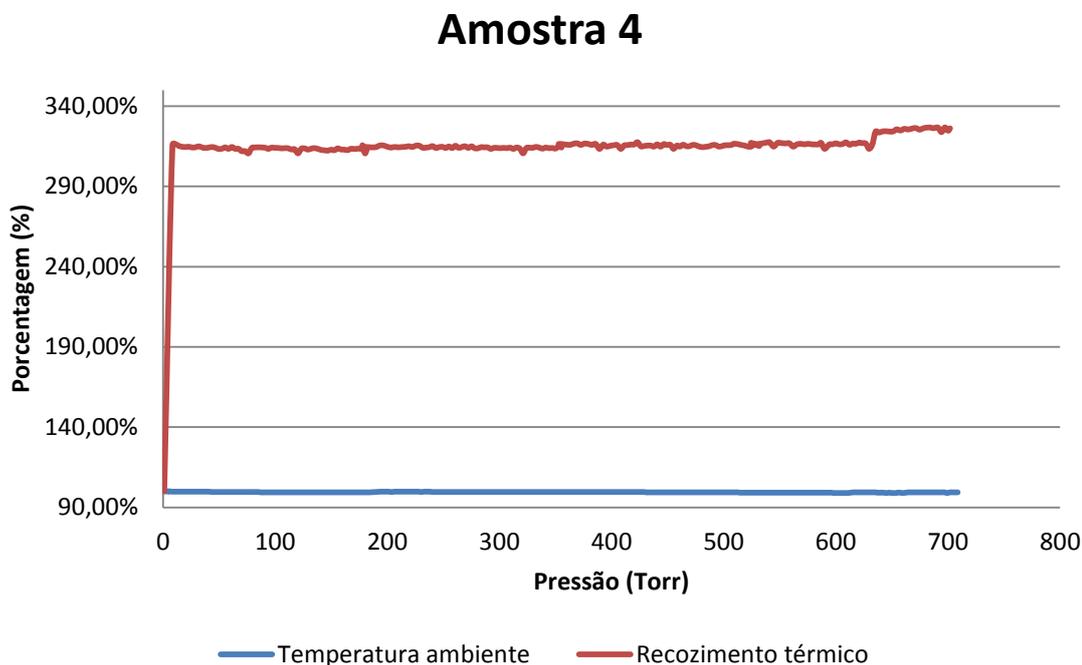
Figura 50 - Amostra 4, pós-recozimento térmico.

### Resistência Elétrica X Pressão



Fonte: O próprio autor.

Figura 51 - Variação da resistência elétrica (em porcentagem) para os diferentes tipos de experimento.



Fonte: O próprio autor.

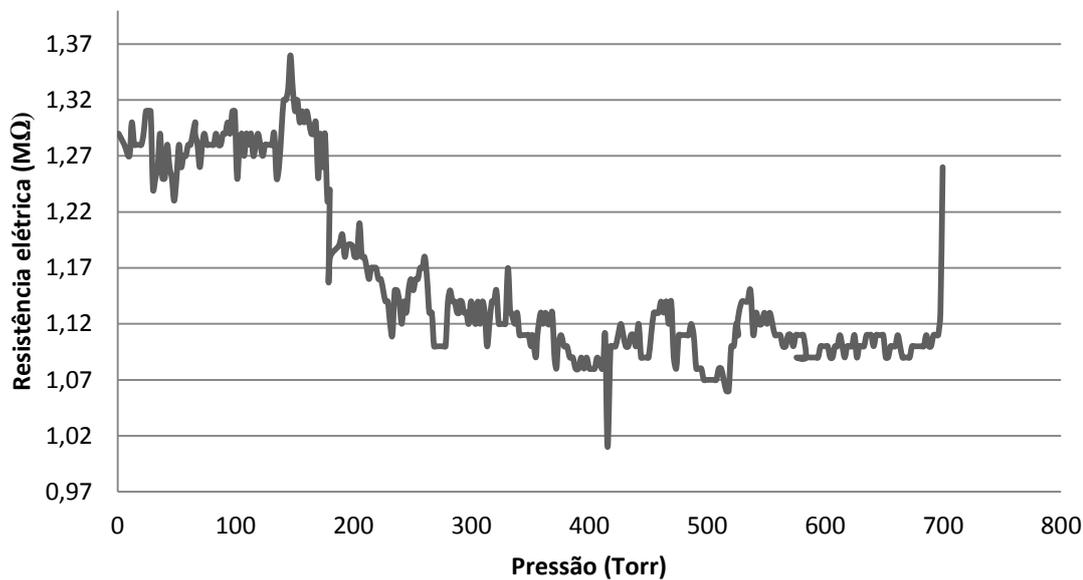
#### 4.5.5 AMOSTRA 5

A amostra 5 à temperatura ambiente, Figura 52, também não demonstrou sensibilidade ao gás  $\text{CO}_2$ , teve um comportamento bastante instável, mas ao ser aquecida, Figura 53, a resistência elétrica baixou, o que era esperado e apresentou uma boa resposta de detecção ao  $\text{CO}_2$ .

Os valores de resistência da Figura 53 não são consistentes, pois nessa ordem de grandeza (ohms), está apenas sendo considerada a resistência dos cabos e contatos. Portanto, esses resultados não representam adsorção de gás no sensor.

Figura 52 – Amostra 5, temperatura ambiente.

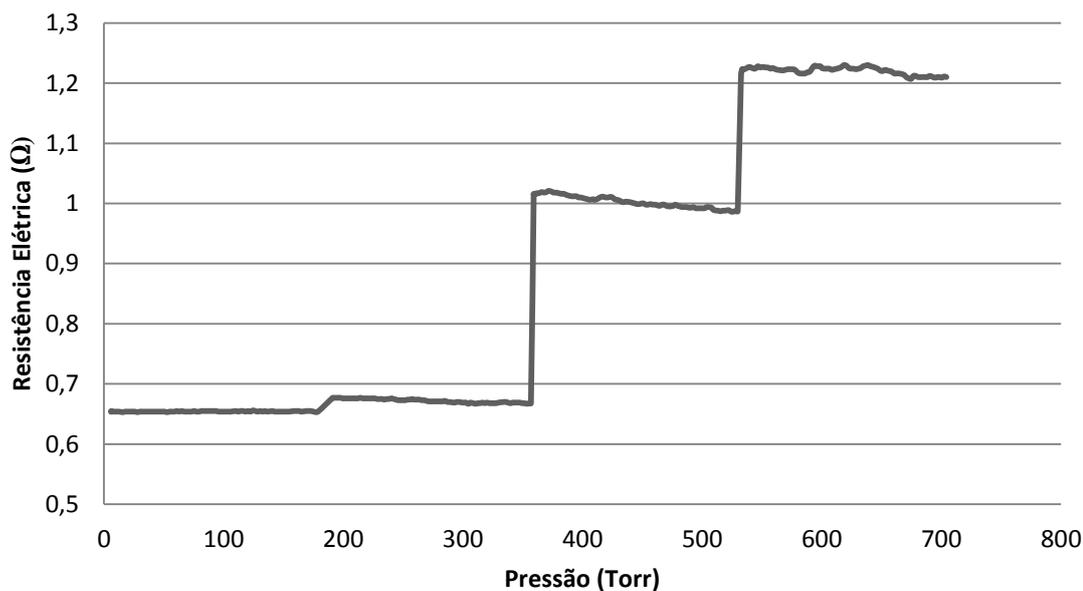
### Resistência elétrica x Pressão



Fonte: O próprio autor.

Figura 53 – Amostra 5, aquecida a 90°C.

### Resistência Elétrica x Pressão



Fonte: O próprio autor.

Semelhante ao sensor comercial ocorreu variação no valor da resistência elétrica associada ao aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  no ambiente.

Outro fator relevante, dos resultados iniciais, (das amostras fabricadas na FATEC-SP) é o fato de elas serem de filmes finos e funcionarem em faixa extensa de concentração de  $\text{CO}_2$  (pressão de  $\text{CO}_2$ ).

De maneira geral, os resultados obtidos indicam que tanto o sistema desenvolvido no LTV quanto o filme fino de  $\text{SnO}_2\text{F}$  podem ser utilizados na análise de  $\text{CO}_2$ .

#### 4.6 RESULTADOS POR PROCEDIMENTO

Os resultados a seguir foram obtidos com as informações de pressão e porcentagem da resistência elétrica dos experimentos realizados, para diferentes amostras e cenários (temperatura ambiente, aquecido a  $90^\circ\text{C}$  e após o recozimento térmico).

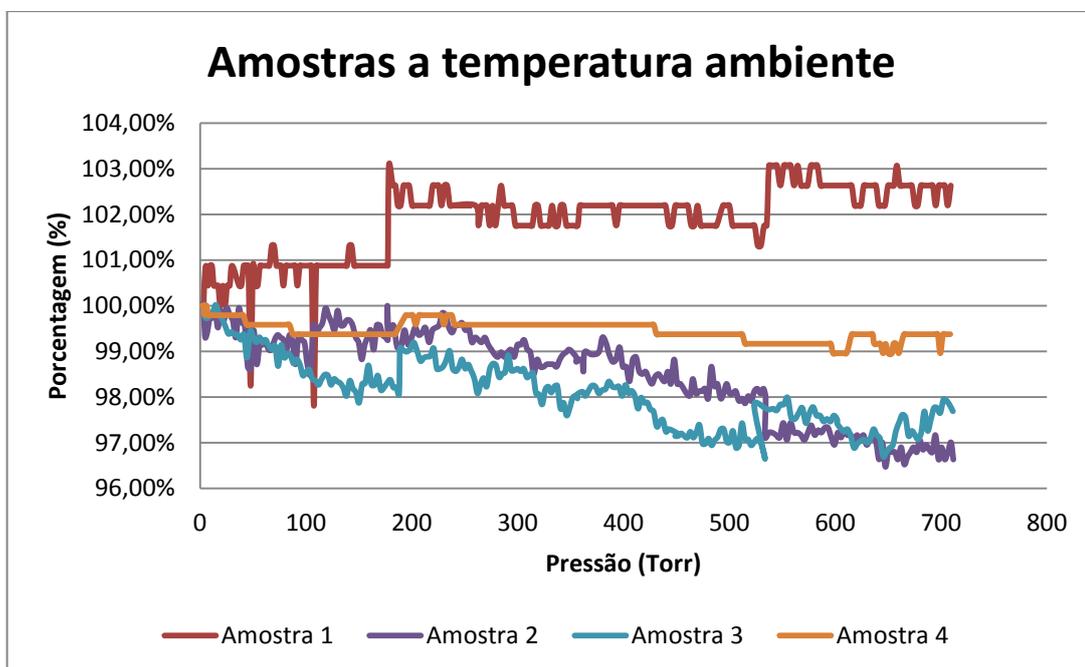
Nesse conjunto de gráficos, os resultados foram separados pelo tipo de experimento, a Figura 54 representa a variação da resistência elétrica em temperatura ambiente, enquanto a Figura 55 representa o experimento que foi realizado a temperatura de  $90^\circ\text{C}$  e a Figura 56 após o recozimento térmico.

A Figura 54 mostra que apenas a amostra 1, obteve um acréscimo na resistência elétrica, enquanto a amostra 2, se mostrou levemente sensível ao gás  $\text{CO}_2$  apenas no começo do experimento, depois a resistência elétrica diminuiu igual a amostra 3. A amostra 4 se manteve praticamente constante.

Para o experimento feito enquanto aquecido (Figura 55), a amostra 1 continuou com uma boa resposta ao gás, enquanto a amostra 2 reagiu positivamente com uma concentração média de  $\text{CO}_2$  (acima do valor de referência) e a amostra 3 apresentou um pico com a câmara já quase cheia de gás, porém não foi maior que o valor inicial. Pode-se ressaltar que a amostra 1 e 3 tiveram um aumento na resistência elétrica na parte final do experimento.

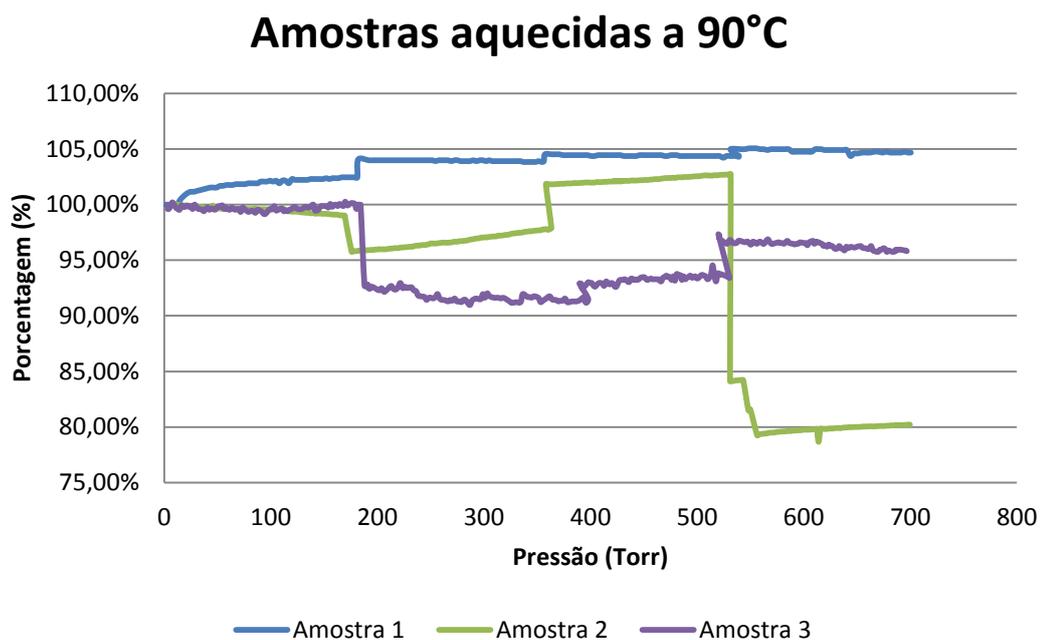
A análise do processo de recozimento térmico, ilustrada pela Figura 56, apresentou os melhores resultados, as amostras 1 e 4 mostraram uma boa resposta ao gás  $\text{CO}_2$ , enquanto a amostra 3 se manteve constante.

Figura 54 - Resultado das amostras (em porcentagem), com o experimento realizado a temperatura ambiente.



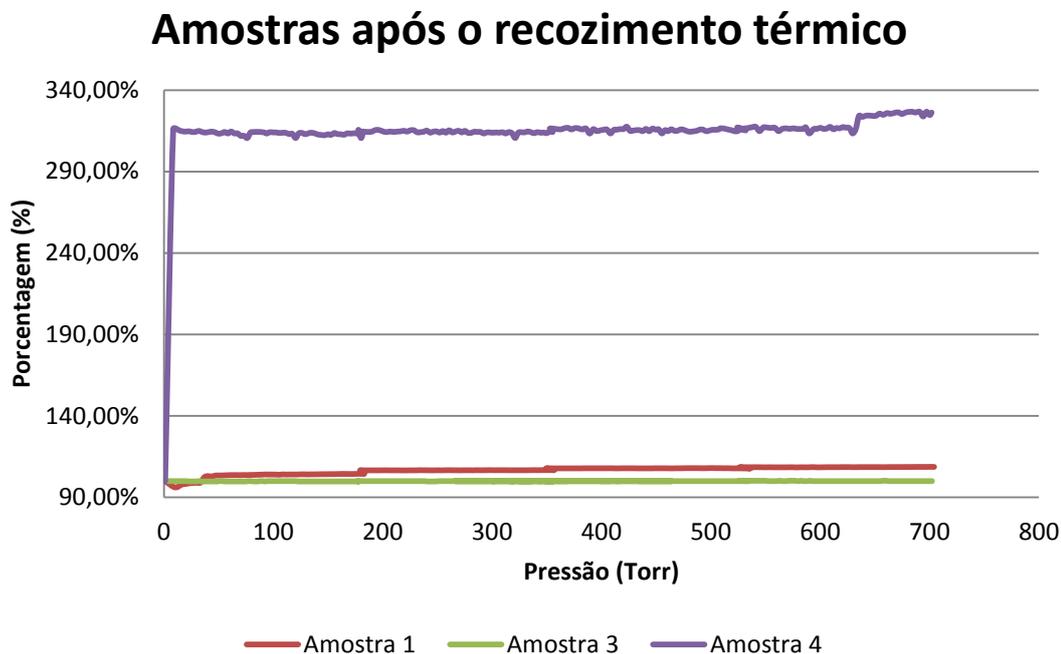
Fonte: O próprio autor.

Figura 55 - Resultado das amostras (em porcentagem), com o experimento realizado a temperatura de 90°C.



Fonte: O próprio autor.

Figura 56 - Resultado das amostras (em porcentagem). Após o recozimento térmico, em temperatura ambiente.



Fonte: O próprio autor.

## 5. CONCLUSÃO

Este trabalho tinha duas frentes, a primeira era a montagem de um sistema de vácuo para realizar as medições do sensor de filme fino de óxido de estanho dopado com flúor e a segunda era realizar essas medições.

Durante a montagem ou modificação das peças do sistema de vácuo, foram realizados testes de vazamento. Como a intenção não era de manter o sistema em vácuo, apenas de diminuir a pressão interna para reduzir a quantidade das partículas do ar e suas impurezas, ficou estabelecido que o sistema não tinha vazamentos.

As amostras em temperatura ambiente, praticamente, não apresentaram resposta positiva a detecção ao gás  $\text{CO}_2$ , uma exceção foi a Amostra 1, que apresentou um leve aumento na resistência elétrica.

Os resultados referentes as amostras enquanto aquecidas, mostrou que o valor da resistência elétrica foi diminuído, mas apenas a Amostra 5 teve o comportamento esperado de detecção ao  $\text{CO}_2$ .

Após o recozimento térmico, a detecção foi melhorada nas amostras, pode-se citar uma resposta não positiva na Amostra 3 por apresentar bastante instabilidade.

O sensor comercial obteve uma boa resposta primária ao gás CO<sub>2</sub>, porém não responde bem a uma grande quantidade de gás, já que durante muito tempo a concentração permanece a mesma, mas a resposta continua aumentando e nas misturas de gases a resposta fica bastante comprometida, pois o N<sub>2</sub> (que não deveria ser detectado) obteve uma resposta maior do que ao CO<sub>2</sub>.

Como esse foi o primeiro experimento com as amostras de filme fino com óxido de estanho dopado com flúor, pode-se dizer que o resultado final foi positivo, já que o sistema de medição utilizando vácuo foi bem montado (e adaptado quando necessário), sem apresentar vazamentos, podendo realizar as medições a temperatura ambiente ou aquecidas.

As amostras não apresentaram uma boa detecção ao gás CO<sub>2</sub>, mas ao serem aquecidas ou após passarem pelo tratamento térmico, houve uma melhora na sensibilidade.

## 5.2 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, seria uma boa alternativa conseguir utilizar o medidor de pressão de membrana capacitiva conectado a um computador, para obtenção dos dados de forma mais rápida e fácil, aumentando assim a quantidade, velocidade e qualidade nos resultados dos experimentos.

A realização de testes relacionados com as velocidades que o sensor consegue detectar que entrou em contato com o gás e quando não está mais em contato.

## 6. REFERÊNCIAS

1. Balbinot, A.; Brusamarello, V.J. Instrumentação e Fundamentos de Medidas 2 ed. São Paulo: LTC, 2011
2. <https://www.citisystems.com.br/sensor-voce-sabe-que-quais-tipos/> Acesso em

09/09/2020

3. <https://www.mundodaeletrica.com.br/o-que-sao-sensores-e-quais-as-suas-aplicacoes/> Acesso em 09/09/2020

4. [http://news.bbc.co.uk/onthisday/hi/dates/stories/december/30/newsid\\_2547000/2547587.stm](http://news.bbc.co.uk/onthisday/hi/dates/stories/december/30/newsid_2547000/2547587.stm) Acesso em 09/09/2020

5. <https://www.smithsonianmag.com/smart-news/story-real-canary-coal-mine-180961570/> Acesso em 09/09/2020

6. [https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/index.php/AULA\\_5\\_-\\_Microcontroladores\\_-\\_Engenharia](https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/index.php/AULA_5_-_Microcontroladores_-_Engenharia) Acesso em 09/09/2020

7. K M Conlee, M L Stephens, A. N. Rowan e L. A. King. *Carbon dioxide for euthanasia: concerns regarding pain and distress, with special reference to mice and rats*, 2005.

8. Helito, A.S., Kauffman, P. História, cultura, e praticas correntes da medicina, Editora Nobel. páginas 378, 379.

9. [https://www.oeco.org.br/dicionario-ambiental/28261-gases-do-efeito-estufa-dioxido-de-carbono-co2-e-metano-ch4/#:~:text=Quem%20apoia-,Gases%20do%20efeito%20estufa%3A%20Di%3%B3xido%20de%20Carbono,CO2%20e%20Metano%20\(CH4\)&text=Os%20gases%20do%20efeito%20estufa,os%20gases%20carb%C3%B4nico%20e%20metano.](https://www.oeco.org.br/dicionario-ambiental/28261-gases-do-efeito-estufa-dioxido-de-carbono-co2-e-metano-ch4/#:~:text=Quem%20apoia-,Gases%20do%20efeito%20estufa%3A%20Di%3%B3xido%20de%20Carbono,CO2%20e%20Metano%20(CH4)&text=Os%20gases%20do%20efeito%20estufa,os%20gases%20carb%C3%B4nico%20e%20metano.) Acesso em 13/09/2020

10. <https://noticias.uol.com.br/saude/ultimas-noticias/redacao/2019/05/24/sem-cheiro-gas-que-matou-brasileiros-no-chile-leva-a-morte-sem-dar-sinais.htm> Acesso em 13/09/2020

11. <https://www.ecycle.com.br/6177-aumento-co2-queda-nutrientes-plantas.html> Acesso em 13/09/2020

12. Yamamoto, R. K. Material da disciplina de Aplicações Técnicas de plasma, Introdução a Plasmas Frios. FATEC-SP, 2019

13. <http://agenciamarcospontes.com.br/destino/assista-uma-magnifica-aurora-boreal/> Acesso em 25/10/2020 as 15:00

14. <https://avozdaindustria.com.br/inova-o/mais-produtividade-menos-custo-motivos-para-usar-corte-plasma> Acesso em 25/10/2020 as 15:00

15. <https://edisciplinas.usp.br/mod/book/tool/print/index.php?id=2875364&chapterid=23207> Acesso em 25/10/2020 às 22:07

16. [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4566709/mod\\_resource/content/1/Sputteri ng1.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4566709/mod_resource/content/1/Sputteri ng1.pdf) Acesso em 18/10/2020 às 17:39

17. Yamamoto, R. K. Material da disciplina de Etapas de processos Teoria, Deposição de Filmes Finos PVD. FATEC-SP, 2019
18. Yamamoto, R. K. Material da disciplina de Aplicações Técnicas de plasma, Sputtering. FATEC-SP, 2019
19. [https://pt.wikipedia.org/wiki/Pulveriza%C3%A7%C3%A3o\\_cat%C3%B3dica](https://pt.wikipedia.org/wiki/Pulveriza%C3%A7%C3%A3o_cat%C3%B3dica). Acesso em 23/11/2020
20. <http://www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering> Acesso em 23/11/2020
21. <http://www.semicore.com/news/92-what-is-rf-sputtering> Acesso em 23/11/2020
22. MOUTINHO, Augusto M. C., SILVA, Maria E. S. F., CUNHA, Maria A. C. M. I. Tecnologia do Vácuo, Universidade Nova de Lisboa. Páginas 21 a 32.
23. Batzill M (2006) Surface science studies of gas sensing materials: SnO<sub>2</sub>. Sensors 6: 1345-1366.
24. S. Nagirnyak, T. Dontsova, Effect of Modification /Doping on Gas Sensing Properties of SnO<sub>2</sub>. Disponível em <DOI: 10.21767/2471-9838.100025>.
25. PIROVANI, Layara L., Preparação e caracterização de filmes de óxido de estanho dopados com flúor para aplicação como óxido condutor transparente. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF, Rio de Janeiro, 2017.
26. Castañeda-Aviña, L., Sensores de gases basados en semiconductores, Laboratorio de Modelado Molecular, Bioinformática y Diseño de Fármacos de la Escuela Superior de Medicina, Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Díaz Mirón. Cidade do México, Junho de 2018.
27. Uma abordagem didática para a pressão interna de foguetes de garrafa PET propulsionados pela reação química entre vinagre e bicarbonato de sódio. FONSECA, M. V. S, RODRIGUES, I. M. L., FONSECA, M. B. S., Revista Brasileira de Ensino de Física, Volume 40. 2018.
28. <https://www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sop-wet-silicon-rca-1.pdf>
29. <https://www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sop-wet-silicon-rca-2.pdf>
30. Yamamoto, R. K. Material da disciplina de Etapas de processos Teoria, Contaminação, Sala Limpa, Limpeza e Gases. FATEC-SP, 2019
31. Carreño, M. N. P. Tópicos de fabricação de Microestruturas, Revisão: Processos em Microeletrônica (I). LME - PSI – EPUSP, 2013. Disponível em: [http://gnmd.webgrupos.com.br/arquivo\\_disciplinas\\_download/1-1-Revisao-Microeletronica-2a-Aula-1.pdf](http://gnmd.webgrupos.com.br/arquivo_disciplinas_download/1-1-Revisao-Microeletronica-2a-Aula-1.pdf)

32. Yamamoto, R. K. Material da disciplina de Etapas de processos Teoria, Oxidação de Silício. FATEC-SP, 2019.
33. 3- Curso de Tecnologia do Vácuo – Materiais em Vácuo –LTV, material de aula. São Paulo, 2009. Francisco Tadeu Defasperi
34. MOUTINHO, Augusto M. C., SILVA, Maria E. S. F., CUNHA, Maria A. C. M. I. Tecnologia do Vácuo, Universidade Nova de Lisboa. Páginas 53-60.
35. MOUTINHO, Augusto M. C., SILVA, Maria E. S. F., CUNHA, Maria A. C. M. I. Tecnologia do Vácuo, Universidade Nova de Lisboa. Páginas 110 e 111.
36. MOUTINHO, Augusto M. C., SILVA, Maria E. S. F., CUNHA, Maria A. C. M. I. Tecnologia do Vácuo, Universidade Nova de Lisboa. Páginas 182 e 189.
37. Manual de O'Ring, Catálogo 5700 BR, maio de 1997, Parker Seals
38. <http://balalata.com.br/wp/o-que-e-um-anel-oring/> acesso em 24/03/2020
39. D. Nunes, A. Pimentel, A. Gonçalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, E. Fortunato, and R. Martins. Metal Oxide Nanostructures for Sensor Applications. Department of Materials Science, Faculty of Sciences and Technology, Universidade NOVA de Lisboa, Campus de Caparica
40. Patrick Mwinzi Mwathe, Robinson Musembi, Mathew Munji, Benjamin Odari, Lawrence Munguti, Alex Alfred Ntilakigwa, Julius Mwabora, Walter Njoroge, Bernard Aduda, Boniface Muthoka. Surface Passivation Effect on CO<sub>2</sub> Sensitivity of Spray Pyrolysis Deposited Pd-F: SnO<sub>2</sub> Thin Film Gas Sensor. Advances in Materials. Vol. 3, No. 5, 2014, pp. 38-44. doi: 10.11648/j.am.20140305.12
41. <https://sites.ifi.unicamp.br/labvacrio/files/2015/07/Cap-5.pdf> Acesso em 22/11/2020 às 21:50
42. [https://www.filipeflop.com/produto/sensor-de-gas-mq-135-para-gases-toxicos/?gclid=CjwKCAiA2O39BRBjEiwApB2IkIvpXbmSgxTQhL0DwA5oFfX27Xc4-81HaRG9KgaAWyQpmlly\\_tTbVFBoCMIYQAvD\\_BwE](https://www.filipeflop.com/produto/sensor-de-gas-mq-135-para-gases-toxicos/?gclid=CjwKCAiA2O39BRBjEiwApB2IkIvpXbmSgxTQhL0DwA5oFfX27Xc4-81HaRG9KgaAWyQpmlly_tTbVFBoCMIYQAvD_BwE) Acesso em 23/11/2020 às 10:12.
43. <https://datasheetspdf.com/pdf/605076/Hanwei/MQ-135/1> Acesso em 23/11/2020 às 10:00.
44. <https://www.olimex.com/Products/Components/Sensors/Gas/SNS-MQ135/resources/SNS-MQ135.pdf> Acesso em 23/11/2020 às 10:15.
45. RAMOS, Conceição da Silva. Sistema para Detectar Gases. São Paulo, 2020.

## 7. ANEXOS

### 7.1 QUALIDADES DE UM BOM SISTEMA DE VÁCUO

As principais condições e requisitos para a escolha, geralmente, dos materiais usados em vácuo são:

#### **Elevada resistência mecânica**

Como sistemas de vácuo estão submetidos a uma grande diferença de pressão, é fundamental que se garanta a integridade estrutural.

#### **Resistência à oxidação**

Os sistemas devem ser bastante resistentes à oxidação, para não haver problemas nos processos de bombeamento. Visto que o aço comum oxidado tem uma taxa de desgaseificação 4 vezes superior se comparado com um aço inoxidado.

#### **Baixa pressão de vapor**

A pressão de vapor é a pressão de equilíbrio entre a parte gasosa, sólida ou líquida do material em questão. Assim não se deve escolher materiais que apresentem uma pressão de vapor superior a pressão que se deseja alcançar.

#### **Baixa capacidade de desgaseificação**

Como todos os materiais tem a capacidade de adsorver e absorver gases e vapores deve-se sempre estar preocupado com tratamentos químicos, limpeza que podem alterar a taxa de adsorção e absorção.

Até pressões de  $10^{-2}$  mbar, a maior fonte de gás presente é o gás contido no volume, abaixo desta pressão a maior fonte gasosa é aquela da desgaseificação.

#### **Baixa permeabilidade aos gases e vapores**

Refere-se à capacidade dos gases e vapores passarem por entre os materiais. Ela é mais considerada em sistemas de ultra alto vácuo.

#### **Boa usinabilidade**

Como os sistemas de vácuo apresentam diversas válvulas, tubulações e outros acessórios, deve-se sempre pensar no desempenho mecânico dos materiais utilizados, já que eles poderão ser cortados, furados, torneado e etc...

### **Boa soldabilidade**

As peças que foram usinadas precisarão ser soldadas. Os flanges ligados aos tubos e ainda ligados à câmara de vácuo representam as situações mais comuns das soldas na tecnologia do vácuo.

Deve-se cuidar da estanqueidade para evitar os vazamentos reais. As soldas devem ser do tipo que não utilizam compostos auxiliares que deixem resíduos, pois a pressão de vapor desses materiais é elevada. Caso não seja possível, uma limpeza após a solda.

Os processos de fixação dependem, em última análise, das ligações que se estabelecem entre as moléculas da parede e do gás a bombear, o que faz com que o bombeamento seja seletivo. A fixação pode ser feita pelos seguintes processos:

1. Absorção - quando as moléculas penetram no interior da parede e ficam inclusas no material (exemplo: zeolite, alumina ou carvão ativado), este processo é em geral reversível.

2. Adsorção - se uma camada de gás se deposita numa superfície estabelecendo-se ligações entre as suas moléculas e a superfície; as ligações podem ser químicas (fortes) ou físicas (fracas) sendo as últimas susceptíveis de se quebrarem enquanto as primeiras nem sempre o são.

3. Ionização das moléculas seguida de penetração dos íons com grande energia nos materiais da parede.

4. Condensação das moléculas gasosas numa superfície arrefecida. As bombas de fixação mais utilizadas são: bombas de absorção, bombas de adsorção, bombas iônicas e de adsorção, e bombas criogênicas.

## **7.2 PRINCIPAIS TIPOS DE MATERIAIS USADOS EM VÁCUO**

Os principais tipos de materiais utilizados nas construções de sistemas de vácuo são:

## **Metais**

Podem ser usinados e soldados, bons condutores elétricos e térmicos, mecanicamente resistentes, impermeáveis aos gases, podem ser polidos mecanicamente e eletricamente, podem trabalhar em altas temperaturas e baixa pressão de vapor. Os mais utilizados são: aço inoxidável (linha 300), alumínio, aço, cobre e outras ligas.

## **Plásticos**

Incluem uma gama extensa de variedade. Comumente usados para sistemas onde a pressão final não precisa ser inferior a  $10^{-6}$ mbar.

Não trabalham em altas temperaturas, tem alta taxa de desgaseificação e são em grande parte usináveis. Os mais usados são: polietileno, teflon, nylon, pvc, lucite e araldite.

## **Borrachas**

São utilizadas praticamente só em juntas flexíveis, mas podem também ser usadas para vedação e diafragmas para estanqueidade de algumas partes de sistemas de baixa pressão.

São pouco resistentes mecanicamente, não podem trabalhar em altas temperaturas, são permeáveis, alta taxa de desgaseificação e podem ser atacadas por solventes orgânicos. Os mais comuns são: neoprene, borracha natural, buna-n, viton e borracha de silicone.

## **Cerâmicas**

São comumente empregadas em sistemas de altas temperaturas e se fazem necessários isolar tensão elétrica.

Possuem ótimo desempenho em vácuo, mesmo a baixas pressões. Podem ser ligadas a metais, mecanicamente resistentes, baixa taxa de desgaseificação e permeação.

A alumina, porcelana e nitreto de boro são os mais utilizados.

## **Vidros**

Comumente utilizados em isoladores elétricos e medidores de vácuo.

Pouca resistência mecânica, e só podem ser utilizados em baixas temperaturas, alguns tipos apresentam um bom desempenho, em baixas pressões. Podem ser ligados à liga metálica kovar (Fe, Ni, Co).

O pyrex é o tipo mais utilizado.

### **Graxas e óleos**

São comumente usados como lubrificação, fluidos (em alguns tipos de bomba) e vedações.

Apresentam altas taxas de desgaseificação e pressão de vapor, além de não poderem trabalhar em altas temperaturas.

*Apiezones*, silicones, santovac e fomblin são os mais comuns nos sistemas de vácuo. [33]

## **7.3 BOMBA DE VÁCUO**

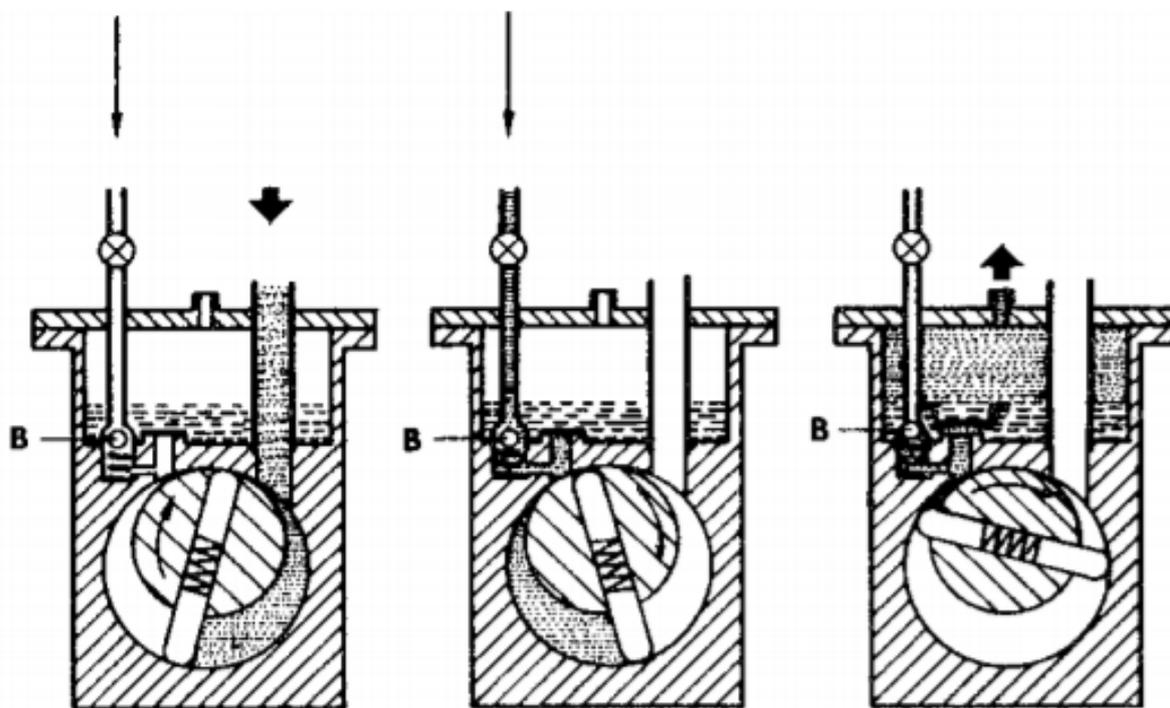
As bombas de vácuo se classificam em: bombas com deslocamento de gás, que retiram os gases do sistema e os envia à atmosfera, e bombas de fixação, que retém os gases dentro da própria bomba. Dentro das bombas com deslocamento de gases, temos ainda outra divisão, que são as que conseguem trabalhar à pressão atmosférica e as que precisam estar ligadas a uma bomba de vácuo primária (bombas rotatórias) para conseguirem funcionar adequadamente como as bombas *roots* ou de vapor.

Nas bombas mecânicas há a passagem do gás da entrada para a saída, esse movimento é provocado pela transferência de momento linear entre um meio motor e o gás. Para exemplificar modelos de bombas mecânicas temos a mecânica de palhetas, bomba *roots* e a turbomolecular.

Nas bombas mecânicas e de vapor, é possível medir a razão de compressão pelo quociente entre a pressão de saída da bomba e a pressão de entrada.

As bombas que asseguram o vácuo primário, são as bombas rotatórias, basicamente são compressores que extraem os gases do sistema e os lança na atmosfera, conforme a Figura 57. A vedação é feita por um óleo (que devem ter uma tensão de vapor baixa), que também serve de lubrificante.

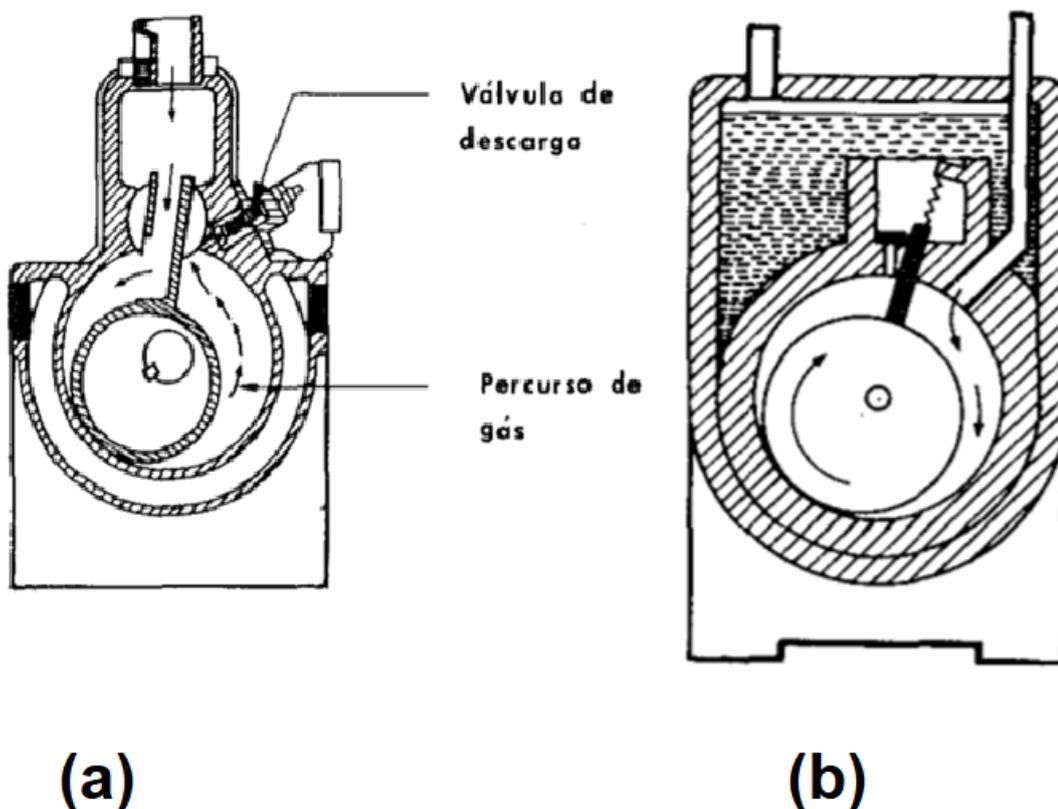
Figura 57 - Ciclo de trabalho de uma bomba rotatória de duas palhetas. B - balastro.



Fonte: [34]

Devido a sua construção as bombas rotatórias são divididas em bombas de pistão rotatório e com uma ou duas palhetas (Figura 58).

Figura 58 - (a) Bomba de pistão rotatório (b) Bomba rotatória de palheta simples.



Fonte: [34]

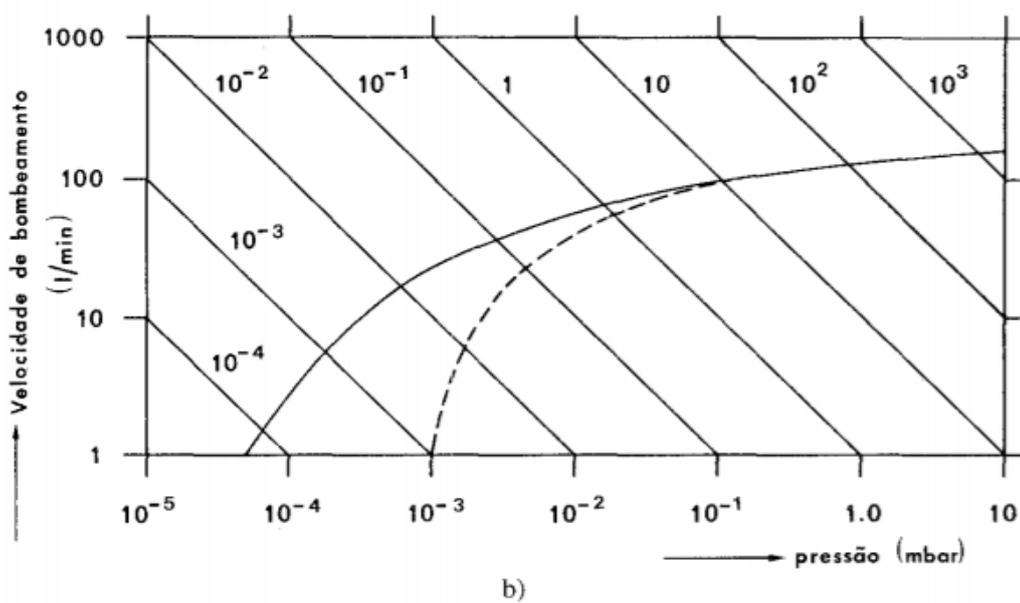
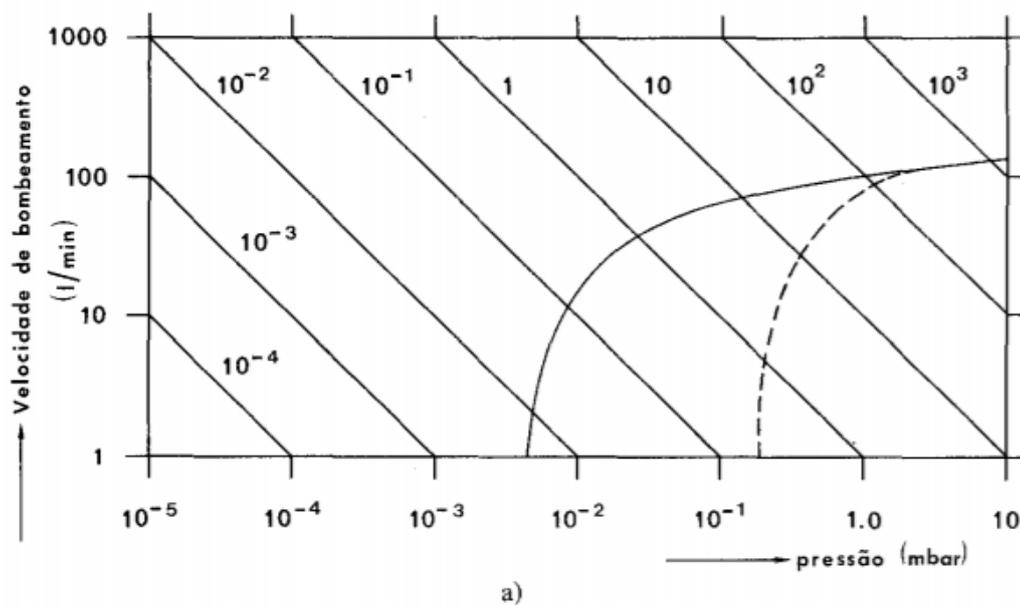
As bombas rotatórias podem ter um ou dois estágios, onde esses estão em serie, então o primeiro rotor trabalha à uma pressão baixa, enquanto o segundo está à pressão atmosférica. As bombas de um estágio costumam atingir uma pressão de  $10^{-2}$  mbar, enquanto a de dois estágios podem atingir  $10^{-4}$  mbar.

Durante a primeira fase do bombeamento se encontram no sistema: gases, vapores de líquidos com uma alta tensão de vapor, em relação à pressão que se pretende atingir, para isso as bombas, geralmente, tem um balastro (pequena válvula de entrada de ar, regulável), encontrado quase no fim do ciclo da bomba, na fase de compressão. O balastro pode ser usado para descontaminar o óleo da bomba e evitar que o vapor de água condense. Uma desvantagem é que ao usa-lo, a pressão final é reduzida, já que há um aumento da fuga de gás para a zona de baixa pressão da bomba, como mostrado na Figura 59.

Ao se usar bombas com vedação à óleo deve-se cuidar com os gases

expelidos, pois este terá o vapor de óleo, que não deve ser respirado, se pode usar um filtro caso haja excesso de óleo. [34]

Figura 59 - Curva característica de uma bomba rotatória. a) um estágio; b) dois estágios; Linha contínua, sem balastro; Linha pontilhada com balastro.

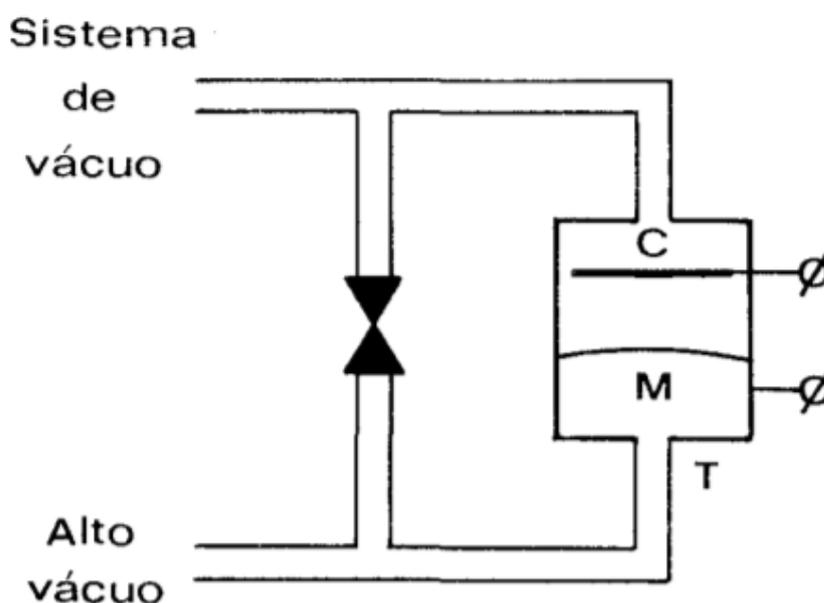


Fonte: [34]

## 7.4 SENSOR DE MEMBRANA CAPACITIVA

O sensor de membrana capacitiva é formado por duas câmaras que são separadas por um diafragma (geralmente uma membrana metálica, que pode ser enrugada) bastante sensível à variação da pressão. A deformação na membrana pode ser medida por métodos mecânicos, a membrana é ligada a um ponteiro e a pressão mínima que se pode medir é da ordem de  $10^{-1}$  mbar, ou elétricos que se mede a capacitância de um capacitor, formado pelo diafragma M e por uma placa C, como demonstra esquematicamente a Figura 60. O zero é definido quando as duas câmaras estão com pressões iguais, em geral em alto vácuo. A introdução de um gás à pressão  $p$  ocasiona em um desequilíbrio da membrana, que pode ser compensada aplicando uma tensão elétrica  $V$ , nas placas do capacitor.

Figura 60 - Manômetro de membrana capacitiva. C - placa, M - diafragma, T - termostato.



Fonte: [35]

A pressão está relacionada com a tensão pela seguinte equação:

$$p = \text{const} \times V^2$$

É possível medir pressões na ordem de  $10^{-5}$  mbar. Porém para valores baixos não é recomendado o seu uso, pois a variação de potencial é tão pequena, que pode se confundir com flutuações ou ruído do aparelho.

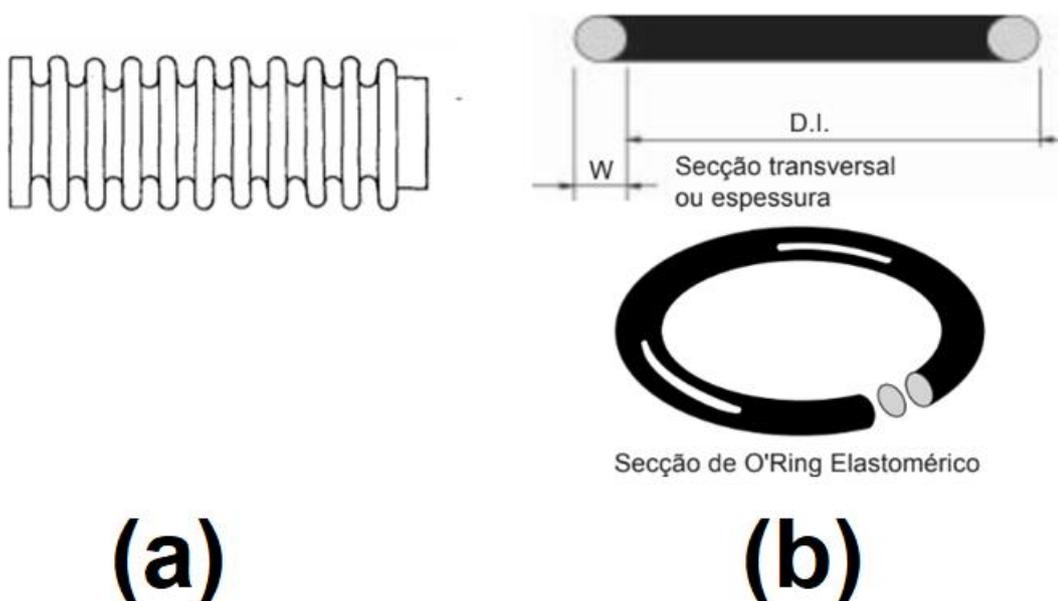
É um medidor independentemente do tipo de gás e pode-se usar com gases corrosivos. [35]

## 7.5 ACESSÓRIOS

Os sistemas de vácuo precisam ser flexíveis, isto é poderem ser facilmente modificados ou parcialmente substituídos.

O fole metálico, Figura 61, serve como ligação e amortecedor de modo a que a vibração da bomba mecânica de palhetas não seja transmitida ao sistema, além da possibilidade de se criar uma curva suave, pela sua extensão.

Figura 61 - Desenhos esquemáticos (a) fole metálico (b) O-ring.



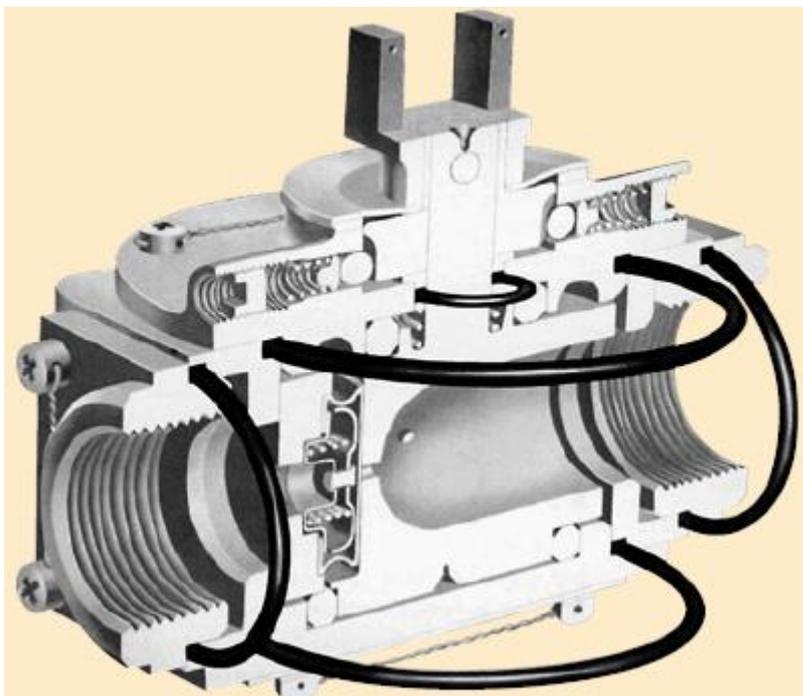
Nos sistemas metálicos há variados tipos de ligações desmontáveis, elas tem em comum a existência de duas superfícies polidas que entre elas é posto um anel de vedação (*o-ring*), como pode ser visualizado na Figura 62.

O *O-Ring* é um objeto toroidal, geralmente feito de elastômero (pode ser de plástico ou metal).

A vedação com *O-ring* é um meio para fechar a passagem e prevenir uma indesejável perda ou transferência de fluidos. [36]

Os anéis podem ser reutilizados, desde que a deformação não seja grande. E para sua limpeza usa-se um pano embebido levemente com um solvente orgânico.

Figura 62 - Exemplo de Vedação.



Fonte: [38]

## Válvulas

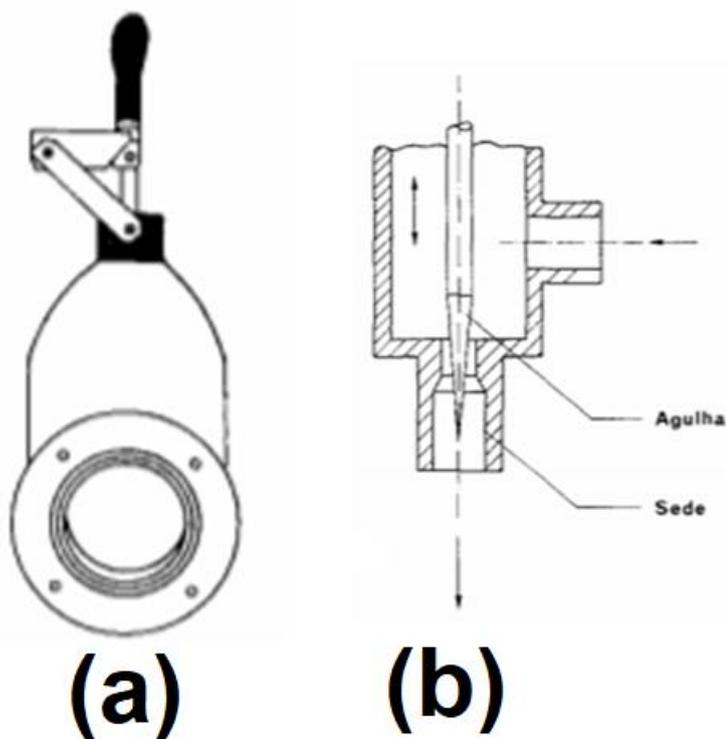
Há uma grande variedade de válvulas metálicas, servindo a diversas zonas de vácuo em que se operará.

Para alto vácuo existe a válvula gaveta, Figura 63, tem uma grande condutância e pequena distância entre os flanges.

Para introduzir os gases no sistema foram usadas válvulas agulhas. A válvula do tipo agulha tem uma haste de ponta cônica afilada que entra numa sede também cônica até tapar completamente o orifício, controlando o fluxo de gás a ser inserido ou removido do sistema.

As válvulas podem ser de controle manual ou elétrico.

Figura 63 - (a) válvula gaveta (b) válvula agulha.



Fonte: [36]