

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DANIELLE PARENTE DA COSTA

**PRODUÇÃO DE FILMES FINOS À BASE DE ÓXIDO
DE ÍNDIO DOPADO COM ESTANHO COM
POTENCIAL PARA SEREM USADOS COMO
SENSORES DE GASES VOLÁTEIS**

BRASÍLIA

16 DE NOVEMBRO DE 2021

Danielle Parente da Costa

**Produção de filmes finos à base de óxido de índio dopado
com estanho com potencial para serem usados como
sensores de gases voláteis**

Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: José Antonio Huamaní Coaquira

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

16 de novembro de 2021

Danielle Parente da Costa

Produção de filmes finos à base de óxido de índio dopado com estanho com potencial para serem usados como sensores de gases voláteis/ Danielle Parente da Costa. – Brasília, 16 de novembro de 2021-
58 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: José Antonio Huamaní Coaquira

Monografia – Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Física, 16 de novembro de 2021.

1. ITO. 2. Sensor de gás. I. José Antonio Huamaní Coaquira. II. Universidade de Brasília. III. Instituto de Física. IV. Produção de filmes finos à base de óxido de índio dopado com estanho com potencial para serem usados como sensores de gases voláteis.

CDU 02:141:005.7

Danielle Parente da Costa

**Produção de filmes finos à base de óxido de índio dopado
com estanho com potencial para serem usados como
sensores de gases voláteis**

Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Trabalho aprovado. Brasília, 16 de novembro de 2021:

José Antonio Huamaní Coaquira
Orientador

Juan Carlos Romero Aquino
Convidado 1

José Francisco da Rocha Neto
Convidado 2

Brasília
16 de novembro de 2021

*Aos meus pais, por sempre me apoiarem e me darem todas as ferramentas para que eu
construísse o meu caminho, por me permitirem explorar e aprender.*

Agradecimentos

Aos meus pais, por todo suporte que sempre me deram em todas as minhas escolhas e pela possibilidade de dedicar-me integralmente à graduação.

Ao Jonathan, pelo incentivo e compreensão durante toda a graduação, por me ajudar nos momentos mais estressantes e por me mostrar a beleza da programação.

Às amizades feitas durante os últimos anos da graduação, Miguel e Patrick, por darem leveza ao ambiente acadêmico e pelas experiências compartilhadas.

Ao meu orientador, pelo suporte e compreensão durante toda a realização deste trabalho. E ao Carlos, pela disponibilidade em me ajudar nas atividades em laboratório e nas análises.

E, por fim, à todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica e aumentaram o meu encanto com a física e a matemática.

Resumo

Óxido de índio dopado com estanho (ITO) é um filme fino nanoestruturado que é classificado como óxido condutor transparente (TCO) e possui propriedades elétricas e ópticas interessantes. Devido à baixa resistência elétrica e a alta transmitância do espectro visível, esse material é muito estudado focando em aplicações como células solares e *touch screens*. Uma aplicação ainda um pouco explorada do ITO, mas comum entre outros óxidos semicondutores, é o sensor de gás. Nesse trabalho, a resposta sensorial do filme fino de ITO nanoestruturado é estudado na presença do gás metano com fluxo de $\sim 8\text{L}/\text{min}$. Os efeitos da espessura do filme e da atmosfera do tratamento térmico nas propriedades elétricas e ópticas do ITO também foram estudados. Os filmes finos de ITO foram depositados em substrato de vidro pelo método de *sputtering* com o alvo composto por In:Sn (90:10%), com tempos de 2h e 7h e, em seguida, alguns filmes foram tratados termicamente em ar e outros, em vácuo, ambos na temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h. Os testes sensoriais foram realizados nas temperaturas de $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$ com uma das amostras, para obter a temperatura com maior resposta sensorial, a qual foi usada nos testes sensoriais das demais amostras. As propriedades estruturais e ópticas e os testes sensoriais desses filmes de ITO foram analisados. Foi observado que a dopagem do óxido de índio com estanho, aumentou o parâmetro de rede em comparação com o óxido de índio e que a estrutura cristalina do filme é melhorada com o aumento da espessura. Esse trabalho confirmou a alta transmitância dos filmes finos de ITO, chegando em até 86% para o filme de menor espessura. A temperatura com maior resposta sensorial foi de $250\text{ }^\circ\text{C}$. O filme de ITO com a maior resposta sensorial foi o filme com maior espessura tratado em ar que foi de $1,10 \pm 0,04$.

Palavras-chaves: óxido de índio dopado com estanho. sensor de gás. metano. óxido transparente condutor.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação das bandas de energia e o gap de energia para material (a) isolante, (b) semicondutor e (c) condutor. Fonte: própria.	28
Figura 2 – Representação das bandas de energias um material semicondutor na temperatura de (a) 0 K e (b) 300 K. Fonte: própria.	28
Figura 3 – Representação dos níveis de energia para semicondutor dopado do (a) tipo n e (b) tipo p. Fonte: própria.	29
Figura 4 – Fornos usados no tratamento térmico. (a) tratamento em ar. (b) tratamento em vácuo. Fonte: própria.	36
Figura 5 – Ilustração do posicionamento da amostra em relação ao feixe de elétrons.	38
Figura 6 – Espectrofotômetro de UV-Vis. (a) visão frontal. (b) suportes com o substrato na esquerda e com a amostra na direita. Fonte: própria. . . .	39
Figura 7 – Sensor de gás. (a) compartimento fechado com entrada e saída do gás. (b) contatos feitos no filme na parte interna do compartimento. Fonte: própria.	40
Figura 8 – (a) alvo (aparato inferior, região com maior intensidade de luz púrpura) e substrato (aparato superior, região mais escura) durante a deposição do filme. (b) detalhe do substrato de vidro no suporte. Fonte: própria. .	44
Figura 9 – Filmes de ITO crescidos e tratados termicamente. (a) 7h tratado em ar. (b) 2h tratado em ar. (c) 7h tratado em vácuo. (d) 2h tratado em vácuo. Fonte: própria.	44
Figura 10 – Difractogramas de raios-X dos filmes finos à base de ITO para os tempos de deposição de (a) 7h e (b) 2h tratados termicamente em ar e vácuo por 1h à 600°C. Fonte: própria.	45
Figura 11 – Os picos do plano (222) das amostras em destaque.	46
Figura 12 – Ajuste das curvas dos dois picos de radiação K_{α} . Fonte: própria. . . .	47
Figura 13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra de 7h tratada em vácuo.	48
Figura 14 – Espectro da transmitância óptica dos filmes finos de ITO com espessuras e atmosferas do tratamento térmico diferentes. Fonte: própria. . . .	48
Figura 15 – Gráficos do método de Tauc para obter o gap de energia dos filmes finos de ITO. Fonte: própria.	50
Figura 16 – Mudança da resistência elétrica em função do tempo para temperaturas diferentes da amostra de 2h tratada em vácuo.	51
Figura 17 – Mudança da resposta sensorial ao metano em função da temperatura de trabalho dos filmes de ITO de 2h tratados e vácuo. Fonte: própria. .	52

Figura 18 – Ciclos da resposta sensorial em função do tempo à 250 °C dos filmes tratados em ar. Fonte: própria.	53
Figura 19 – Ciclos da resposta sensorial em função do tempo à 250 °C dos filmes tratado em vácuo. Fonte: própria.	53

Lista de tabelas

Tabela 1 – Concentração de índio tetragonal (C) e a largura na metade da altura dos picos (FWHM) do plano (222).	45
Tabela 2 – Parâmetros estruturais e ópticos dos filmes finos à base de ITO	46
Tabela 3 – Resposta sensorial (S), tempo de resposta (T_{res}) e tempo de recuperação (T_{rec}) dos testes sensoriais dos filmes de ITO na presença do gás metano em 250 °C.	52

Lista de abreviaturas e siglas

IF	Instituto de Física
UnB	Universidade de Brasília
TCO	Óxido Transparente Condutor
ITO	Óxido de Índio e Estanho
DC	Corrente contínua
RH	Umidade Relativa
LSNCM	Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética
XRD	Difração de Raios-X
UV-Vis	Ultravioleta-visível
LEO	Laboratório de Espectroscopia Óptica
RF	Radiofrequência
E_c	Menor energia da camada de condução
E_v	Maior energia da camada de valência
Cu- $K_{\alpha 1}$	Comprimento de onda emitido pela fonte de raios-X igual à 0,15406 nm
Cu- $K_{\alpha 2}$	Comprimento de onda emitido pela fonte de raios-X igual à 0,15444 nm

Lista de símbolos

λ	comprimento de onda
Ar	Argônio
a	parâmetro de rede
D	tamanho do cristalito
β	largura do pico na metade da altura
θ	ângulo
α	coeficiente de absorção
h	constante de Planck
E_{gap}	gap de energia
ν	frequência de onda
T	transmitância
TT	temperatura tratamento térmico
S	resposta sensorial
T_{res}	tempo de resposta
T_{rec}	tempo de recuperação
R_a	resistência elétrica no ar
R_g	resistência elétrica no gás
eV	elétron-volt
s	segundo
k	fator formato
u.a.	unidades arbitrárias
Pa	pascal
V	volt

L	litro
K	kelvin
d	espessura
mbar	mili-bar
°C	grau celsius
nm	nanômetro
Å	ångström

Sumário

I	INTRODUÇÃO	21
1	PROBLEMA	23
1.1	Objetivos	23
1.2	Justificativa	24
II	EMBASAMENTO TEÓRICO E EXPERIMENTAL	25
2	ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ESTANHO	27
2.1	Óxido metálico	27
2.2	Efeito da dopagem do óxido de índio com estanho	27
2.3	Fabricação de filmes de óxidos	29
3	SENSOR DE GÁS	31
3.1	Mecanismo sensorial	31
3.2	Atmosfera ambiente	31
3.2.1	Temperatura de trabalho	32
III	METODOLOGIA	33
4	FABRICAÇÃO DOS FILMES	35
4.1	Crescimento	35
4.2	Tratamento térmico	35
5	CARACTERIZAÇÃO	37
5.1	Estrutural	37
5.1.1	Difração de raios-X	37
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	38
5.2	Óptica	38
5.3	Testes sensoriais	39
IV	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS, RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6	FABRICAÇÃO DOS FILMES E CARACTERIZAÇÃO	43
6.1	Fabricação	43

6.2	Caracterização	43
6.2.1	Difração de raios-X	44
6.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	47
6.2.3	Espectrofotometria UV-vis	47
6.2.4	Testes sensoriais	49
	Conclusões	55
	REFERÊNCIAS	57

Parte I

Introdução

1 Problema

A partir de reações entre as moléculas de gás com a superfície do óxido semiconductor, ocorre uma mudança na densidade de portadores de carga, então uma mudança progressiva da resistência do material com a mudança da composição atmosférica é observada. Assim, usando a mudança da resistência elétrica sob a influência de um gás a uma determinada concentração, o óxido semiconductor pode ser usado para detecção de gases. Atualmente, o interesse maior no uso desses óxidos estruturados na escala nanométrica se deve a maior área superficial que o material possui, desse modo, mais moléculas interagem com a superfície do dispositivo, aumentando a sensibilidade. Portanto, os óxidos semicondutores nanoestruturados são de grande interesse de estudo para a fabricação de sensores de gás.

Algumas das características que os sensores devem ter são: resposta sensorial alta; e tempos de resposta e de recuperação baixos, pensando no uso prático como, por exemplo, na detecção de gás nocivo no ambiente, o ideal é que a resposta seja rápida para que medidas protetivas sejam implementadas. Então, nessa pesquisa será feito o estudo da potencialidade do filme fino nanoestruturado de óxido de índio dopado com estanho como um sensor na detecção do gás metano.

1.1 Objetivos

Estudo de filmes finos nanoestruturados à base de óxido de índio dopado com estanho com o intuito de avaliar a sua potencialidade como sensores do gás metano. Para isso, serão produzidos filmes finos de ITO e serão estudadas as suas propriedades estruturais e ópticas e a sua sensibilidade. Com esse objetivo geral, tem-se os seguintes objetivos específicos:

1. Crescimento

Crescer filmes finos nanoestruturados à base de óxido de índio dopado com estanho usando a técnica de pulverização catódica (*sputtering*) com dois tempos diferentes de deposição e tratar termicamente essas amostras a uma dada temperatura em vácuo e em ar.

2. Caracterização estrutural

Determinar as propriedades estruturais dos filmes através da técnica de Difração de raios X e obter a espessura de uma amostra usando a Microscopia eletrônica de varredura na seção transversal do filme.

3. Caracterização óptica

Obter a transmitância óptica pela espectrofotometria de ultravioleta-visível e determinar o gap de energia óptico.

4. Testes sensoriais

Realizar medidas da resistência elétrica dos filmes finos de ITO na presença do gás metano e avaliar como ela se altera para várias temperaturas.

1.2 Justificativa

A aplicação de óxidos nanoestruturados como bio-sensores têm ganhado grande interesse, já que o uso como uma ferramenta no diagnóstico originaria uma avaliação rápida, não invasiva e barata, a qual teria garantida a sua aplicação em saúde pública e ciências biológicas. Outra aplicação bastante comum desses sensores de gases é implementá-los em sistemas de alarme para o monitoramento de gases inflamáveis e nocivos em ambiente de trabalho ou domiciliar. Diante dessas necessidades e do potencial dos óxidos nanoestruturados para serem usados como sensores de gases, o estudo desses materiais é de grande relevância.

Parte II

Embasamento teórico e experimental

2 Óxido de índio dopado com estanho

Neste capítulo, é feita uma breve revisão sobre o óxido de índio dopado com estanho e o crescimento dos filmes finos pelo método de pulverização catódica, e é mostrado qual a influência da dopagem e os parâmetros de fabricação dos filmes nas propriedades do material.

2.1 Óxido metálico

Óxidos metálicos nanoestruturados são de grande importância em várias áreas da química, física e ciência dos materiais. Diversos metais (estanho, zinco, índio, dentre outros) são utilizados para a obtenção de uma variedade de óxidos que se formam em diversas estruturas cristalinas e morfologias que podem ter característica condutora, semicondutora ou isolante. Dado as propriedades elétricas interessantes que os óxidos possuem, eles são usados em várias aplicações tecnológicas, como: fabricação de circuitos microeletrônicos, painéis solares, revestimento de superfícies contra a corrosão e sensores de gás. (FERNÁNDEZ-GARCÍA et al., 2004)

Óxido de índio dopado com estanho é um óxido transparente condutor (TCO) muito estudado por conta de suas propriedades elétricas e ópticas interessantes. Além da possibilidade de padronização e facilidade na fabricação. TCO são materiais que possuem alta condutividade elétrica e alta transparência óptica no espectro de luz visível, esses materiais são muito usados como eletrodos transparentes em vários dispositivos optico-eletrônicos como células solares. Foram reportados valores de até 98% de transmitância óptica e de $500 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ de resistividade para o ITO. (AHMED et al., 2019)

2.2 Efeito da dopagem do óxido de índio com estanho

A banda de energia em que os elétrons movem-se livremente é chamada de camada de condução. Para condutores, a camada de condução é a maior camada ocupada por elétrons. Já em semicondutores e isolantes, a camada de condução é vazia e localiza-se acima da maior camada ocupada por elétrons, a qual é chamada de camada de valência. As bandas de energia desses materiais podem ser vistos na Figura 1.

Para material semicondutor, à medida que a temperatura aumenta, os elétrons são termicamente excitados da camada de valência para a camada de condução. No zero absoluto, a camada de condução é vazia e é separada da camada de valência, que possui todos os espaços ocupados, por um gap de energia E_{gap} . Essa energia corresponde à

diferença de energia entre o ponto de maior energia da banda de valência e o ponto de menor energia da banda de condução. A representação das bandas de energia estão na Figura 2. (HOLGATE, 2010)

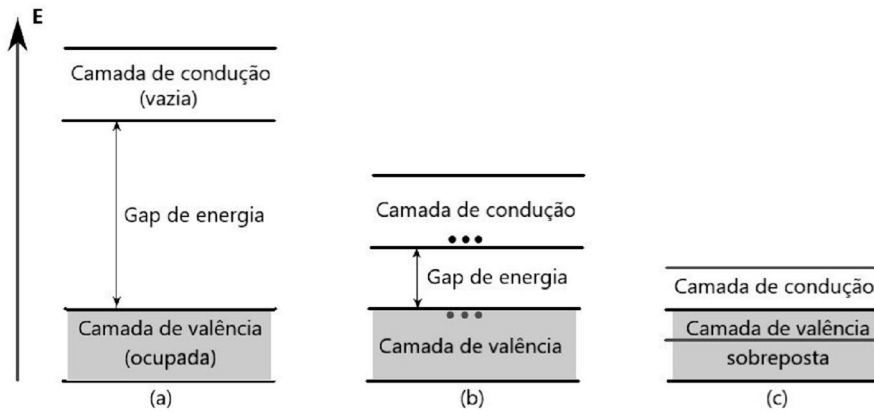


Figura 1 – Representação das bandas de energia e o gap de energia para material (a) isolante, (b) semicondutor e (c) condutor. Fonte: própria.

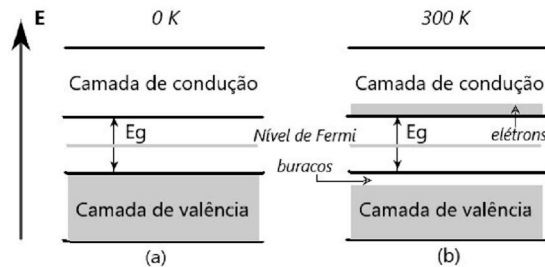


Figura 2 – Representação das bandas de energias um material semicondutor na temperatura de (a) 0 K e (b) 300 K. Fonte: própria.

Para aumentar a condutividade, átomos de outro material são adicionados ao semicondutor, esse processo é chamado de dopagem e consiste de introdução intencional de impurezas para alterar as propriedades elétricas, ópticas e estruturais do material. Se os átomos do material dopante têm mais elétrons de valência que o necessário para se ligarem aos átomos do semicondutor, então o dopante é doador. E o semicondutor se torna do tipo n, ou seja, elétrons carregados negativamente são os transportadores de carga. E quando o dopante tem menos elétrons, ele é receptor. O semicondutor é do tipo p, onde buracos carregados positivamente são os portadores de carga. (HOLGATE, 2010)

O que a dopagem faz é introduzir níveis de energia no gap proibido, energias que compõem o gap de energia. No caso do semiconductor do tipo n, o nível de energia é criado logo abaixo da camada de condução. Quando a temperatura for grande o suficiente, os átomos doadores vão introduzir elétrons livres na camada de condução a partir de E_d . Na maioria dos casos, a temperatura ambiente é o suficiente (Figura 3). (HOLGATE, 2010)

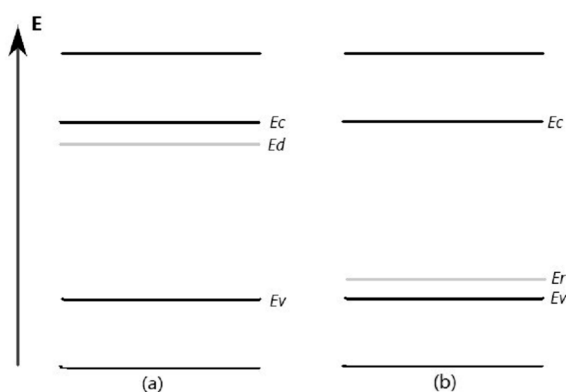


Figura 3 – Representação dos níveis de energia para semiconductor dopado do (a) tipo n e (b) tipo p. Fonte: própria.

O In_2O_3 é um isolante e dopando-o com estanho, o nível de maior energia fica próximo da camada de condução. Então, o ITO é um semiconductor do tipo n e altamente degenerado, o que significa que o material tem alto nível de dopagem e se comporta mais como metal do que como semiconductor. O gap de energia do ITO pode variar e possui valores acima de 3,7 eV.

A concentração de Sn nos filmes de ITO influencia na resistividade elétrica e no parâmetro de rede. A resistividade pode atingir o seu máximo na concentração de 10% e diminuir à medida que a concentração aumenta, até atingir o mínimo em 20% e aumentar até um equilíbrio para maiores concentrações. Para concentrações maiores do que 0,5% de Sn, o parâmetro de rede aumenta com o aumento da concentração, atingindo o maior valor e permanecendo constante para concentrações acima de 10%. E para concentrações menores do que 0,5%, o parâmetro de rede diminui. (GEORGE; MENON, 2000) (YAMADA et al., 1999)

2.3 Fabricação de filmes de óxidos

Os óxidos metálicos nanoestruturados podem ser sintetizados por diversas técnicas e pode-se, a partir destes, produzir filmes finos com várias morfologias como nanopartícu-

las, nanotubos e nanofios. Esses filmes mostram respostas diferentes para diferentes gases. Então, a resposta sensorial e as propriedades do óxido metálico dependem do método de síntese usado e dos parâmetros da síntese. (SHANKAR; RAYAPPAN, 2015)

O método de pulverização catódica (*DC Sputtering*) é uma técnica que possui a vantagem de que a espessura do filme é controlável e, uma vez que os parâmetros foram estabelecidos, o filme é facilmente reproduzido, característica importante para um sensor de gás. A grande desvantagem é a baixa taxa de deposição, podendo levar muitas horas. O princípio desse método é o seguinte: o alvo, o qual é feito do material que se quer depositar, é bombardeado por íons energéticos (gerados por uma descarga elétrica em um gás inerte numa câmara à baixa pressão) que removem átomos da superfície e esses átomos ejetados atingem o substrato crescendo gradualmente um filme. (SOUSA; SOARES, 1990) Nessa técnica *sputtering*, alguns dos parâmetros que podem ser otimizados são: distância fonte-substrato, temperatura do substrato, pressão de trabalho e tempo de deposição. (SHANKAR; RAYAPPAN, 2015)

As propriedades elétricas de filmes dependem das condições experimentais da fabricação desses filmes, a estrutura cristalina e os níveis de impureza podem ser afetados pelas condições de crescimento. Sabe-se que a qualidade de filmes finos de ITO crescidos por *sputtering* depende dos parâmetros das duas etapas: deposição e o tratamento pós deposição. (AHMED et al., 2019)

Naser M. Ahmed et. al. estudaram o efeito da temperatura do tratamento térmico na estrutura e nas propriedades elétricas de filmes de ITO que foram depositados em substrato de vidro pelo método de RF *sputtering* em temperatura ambiente com espessura de 200 nm. Foi observado que a estrutura cristalina dos filmes finos era melhorada e que o tamanho dos grãos aumentavam com o aumento da temperatura do tratamento térmico. A estrutura dos filmes era transformada de amorfa para cristalina à medida que a temperatura do tratamento térmico aumentava, mostrando estrutura cristalina a partir de 450 °C, porém observou-se que para temperaturas acima de 500 °C criava-se buracos entre os grãos. Foi obtido também que a resistência elétrica dos filmes diminuiu com o aumento da temperatura, pois os grãos aumentam de tamanho e influenciam na resistência elétrica do material. (AHMED et al., 2019)

A mobilidade eletrônica nos filmes é afetada pelo tamanho do grão, quanto maior o grão, maior a mobilidade e quanto menor o grão, menor a mobilidade. Isso ocorre devido ao aumento da quantidade de fronteiras entre os grãos à medida que o seu tamanho é diminuído. (GÜRAKAR; SERIN, 2019)

3 Sensor de gás

Algumas das características requeridas para um sensor de gás são: resposta sensorial com boa resolução e tempos de resposta e de recuperação baixos. A sensibilidade é comumente definida como a razão entre a resistência do material no ar e a resistência na presença do gás alvo para reações de redução. O tempo de resposta é definido pelo tempo que o sensor leva para atingir a saturação para uma certa concentração de gás. E o tempo de recuperação é definido pelo tempo que o sensor leva para chegar ao equilíbrio do seu estado inicial após o contato com o gás alvo.

3.1 Mecanismo sensorial

Moléculas de gás interagindo com a superfície do óxido metálico atuam como doadoras ou receptoras de carga e alteram a resistividade do óxido metálico, esse é o princípio do mecanismo sensorial. O aumento ou queda da resistência do óxido metálico depende do tipo de carga no semicondutor e da natureza do gás, se de oxidação ou redução, ou seja, se o gás doa ou recebe elétrons da superfície do material. ITO é um material do tipo n, então gases oxidantes aumentam a resistência do filme e gases de redução, a diminui. Para o sensor de gás com a resposta baseada na variação da resistência, os grãos do material cristalino funcionam como receptores dos gases e as fronteiras dos grãos agem como transdutor, convertendo a recepção dos gases em mudança na resistência. (SHANKAR; RAYAPPAN, 2015)

A capacidade sensorial do óxido semicondutor com gases específicos depende da interação entre as moléculas de gás e com a superfície do sensor. A reatividade da superfície depende da dopagem ou defeitos estruturais, então dopagem mais efetiva é uma das formas de melhorar as propriedades sensoriais pois modifica a geometria e estrutura eletrônica na superfície. (CHEN et al., 2018)

3.2 Atmosfera ambiente

A atmosfera é composta por vários gases (majoritariamente nitrogênio, oxigênio e água), alguns ajudam, atrapalham ou não têm efeito nenhum no mecanismo sensorial. A classificação do ambiente na superfície do filme é feita baseando-se na umidade, classifica-se como seco ou úmido. (SHANKAR; RAYAPPAN, 2015)

Na atmosfera úmida, a água tem grande influência no mecanismo sensorial do sensor e na atmosfera seca, o oxigênio que tem o papel mais decisivo. Na atmosfera consi-

derada seca, umidade relativa menor que 20%, o nitrogênio é o gás em maior quantidade, porém ele é inerte com os outros gases e a superfície do óxido, então ele não interfere no mecanismo sensorial. Já o oxigênio é o segundo gás mais abundante e ele sim tem um papel significativo no mecanismo sensorial, pois ocorre adsorção e dessorção de moléculas de oxigênio com o óxido e a resistência dele muda. (SHANKAR; RAYAPPAN, 2015)

O oxigênio é um gás oxidante, ou seja, ele tem tendência a receber elétrons da superfície do óxido metálico e é adsorvido rapidamente pelo filme. Essa adsorção pode ser aumentada pela temperatura, dopantes e reduzindo o tamanho do grão. Quando o oxigênio adsorvido na superfície interage com outros gases, ele é dessorvido rapidamente. Gases alvos de redução são aqueles que ao interagir com a superfície do óxido metálico, eles doam elétrons, durante essa interação esses gases retiram os íons de hidroxila e os íons de oxigênio, isso induz uma mudança na densidade de carga na camada da superfície das partículas do óxido que transduz mudança na resistência elétrica, então essa variação da resistência é usada para detectar a concentração do gás. (SHANKAR; RAYAPPAN, 2015) (YAMAZOE; MIURA, 1995)

3.2.1 Temperatura de trabalho

A temperatura de trabalho influencia nas reações que ocorrem na interface gás-sólido, então ela altera as propriedades sensoriais como a resposta e os tempo de resposta e de recuperação. Essa influência se dá tanto pela mudança na umidade, a diminuindo, tanto como por melhorar a reação das moléculas de gás. Também influencia na densidade de portadores de carga do semiconductor, aumentando-a ou acelerando-a. (SHANKAR; RAYAPPAN, 2015)

Parte III

Metodologia

4 Fabricação dos filmes

A fabricação dos filmes nanoestruturados à base de ITO foi realizada no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética (LSNCM) do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB. A obtenção dos filmes óxidos foi feita em duas etapas: crescimento e tratamento térmico.

4.1 Crescimento

A técnica usada para o crescimento dos filmes é a pulverização catódica com tensão contínua, também conhecida como *DC Sputtering*. Nessa técnica, o gás é ionizado por uma descarga elétrica e esses íons são acelerados em direção ao alvo, o qual é feito do material que se quer depositar. Esse bombardeamento por íons causa a ejeção de átomos do alvo que, então, se depositam no substrato. A espessura do filme é controlada pelo tempo de deposição então, para analisar a influência da espessura dos filmes nas propriedades estruturais e ópticas e nos testes sensoriais, quatro filmes foram crescidos para dois tempos diferentes. Os demais parâmetros foram mantidos constantes: pressão de trabalho e a tensão.

4.2 Tratamento térmico

Os filmes crescidos de ITO foram submetidos ao tratamento térmico em forno sob uma dada temperatura por um determinado tempo em atmosfera controlada. Esse procedimento é importante para garantir a formação da estrutura cristalina e melhorar as propriedades do material. (AHMED et al., 2019) Para analisar a influência da atmosfera do tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas e nos testes sensoriais, duas amostras de espessuras diferentes foram tratadas em ar ($\sim 10^3$ mbar) e as outras duas, em vácuo ($\sim 4 \times 10^{-4}$ Pa) com a mesma temperatura e mesmo tempo de tratamento.

Na Figura 4, têm-se os fornos usados no tratamento térmico, em (a) é mostrado o forno usado para o tratamento em ar e em (b), o forno usado para o tratamento em vácuo. Ambos, disponíveis no LSNCM.

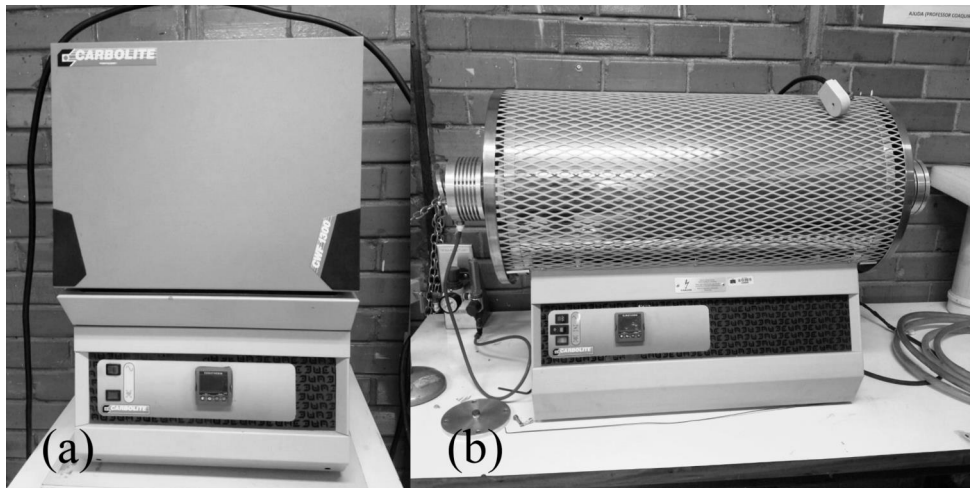


Figura 4 – Fornos usados no tratamento térmico. (a) tratamento em ar.
(b) tratamento em vácuo. Fonte: própria.

5 Caracterização

A caracterização dos filmes nanoestruturados à base de ITO foi realizada no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética (LSNCM) do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB. Os filmes foram caracterizados estruturalmente através das técnicas de Difração de raios-X (XRD) e da Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização óptica foi feita usando a espectrofotometria com espectro do ultravioleta-visível (UV-Vis).

5.1 Estrutural

Os filmes de ITO foram caracterizados estruturalmente através de duas técnicas que são detalhadas a seguir.

5.1.1 Difração de raios-X

Difração de raios-X é uma técnica usada para determinar a estrutura cristalográfica do material, o equipamento usado chama-se difratômetro e o funcionamento dele consiste em incidir um feixe de raios-X sobre a superfície da amostra e medir a intensidade e o ângulo de difração do feixe com um detector. Os difratogramas de XRD foram obtidos nos Laboratórios de Difração de raios X do Instituto de Geociências e, também, no Laboratório de Difração de raios X do Instituto de Física da UnB.

O equipamento usado para obter os difratogramas de raios-X é o Rigaku Ultima IV com fonte de radiação de Cu- K_{α} ($K_{\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$, intensidade de $K_{\alpha_2}/K_{\alpha_1} = 0,497$), as medidas foram feitas no intervalo de 15° - 90° com passo de $0,03^{\circ}$ na configuração Bragg Brentano.

Os difratogramas foram analisados usando o método de refinamento de Rietveld para obter as fases cristalográficas formadas e os parâmetros de rede dos filmes finos de ITO. Usando a equação de Scherrer (Equação 6.1), foi obtido o tamanho do cristalito, os quais foram comparados com valores encontrados em dados cristalográficos de artigos científicos publicados. Esta técnica é importante para identificar o material e estudar as mudanças produzidas nas propriedades pelos tempo de deposição e atmosfera do tratamento térmico.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de microscopia que usa elétrons, um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra e gera uma imagem com alta definição. Sendo assim, essa técnica foi usada para obter a espessura de uma das amostras dos filmes finos de ITO. Como vai ser visto mais à frente, a espessura de todas as amostras foram obtidas usando outro método, e a título de comparação, a espessura de uma das amostras foi obtida por 2 métodos diferentes. Sendo a MEV um método que entrega medidas mais acuradas. A imagem foi obtida da seção transversal da amostra, como é mostrado na Figura 5, dessa forma pode-se realizar a medida da espessura do filme depositado no substrato.

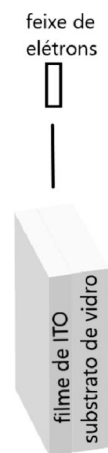


Figura 5 – Ilustração do posicionamento da amostra em relação ao feixe de elétrons.

5.2 Óptica

A espectrofotometria é uma técnica usada para medir a quantidade de luz absorvida, transmitida ou refletida por uma amostra, o equipamento usado chama-se espectrofotômetro e consiste de uma lâmpada, cuja luz é colimada e passa por uma rede de difração e, então, é selecionado os comprimentos de onda do intervalo desejado que irão incidir sobre a amostra e a luz transmitida é medida por um detector.

O equipamento usado é um espectrofotômetro de UV-Vis do modelo UV-2600 da Shimadzu de feixe duplo com lâmpada de Deutério e uma lâmpada Halógena, um incide sobre o substrato e o outro incide no substrato com o filme de ITO crescido. O equipamento usado é do Laboratório de Espectroscopia Óptica do Instituto de Física da UnB e pode ser visto na Figura 6. As medidas foram feitas para o intervalo de 300 nm até

900 nm com a amostra em um suporte e o substrato de vidro no outro para referência. Essas são medidas importantes para caracterização óptica do material.

A partir da análise dos dados de UV-Vis, foram obtidos a transmitância média dos filmes de ITO para o espectro da luz visível. A espessura dos filmes foi obtida usando o método do envelope por meio de um código no *Wolfram Mathematica* (TORRES, 2010). E o gap de energia foi obtido usando o Método de Tauc. Esses valores foram comparados com artigos científicos publicados.



Figura 6 – Espectrofotômetro de UV-Vis. (a) visão frontal. (b) suportes com o substrato na esquerda e com a amostra na direita. Fonte: própria.

5.3 Testes sensoriais

O teste sensorial dos filmes é feito através de medidas da resistência elétrica a uma dada temperatura na presença de um gás em uma dada concentração. Para estudar a sensibilidade dos filmes finos de ITO, as amostras foram colocadas dentro de um compartimento, onde foram feitos contatos com fios de cobre nas duas extremidades do filme com pasta de prata para medir a resistência do filme e dois contatos para o forno aquecer as amostras. Esse compartimento possui dois tubos por onde entravam e saíam o metano e o oxigênio com fluxo constante, o qual era mantido por um controlador de fluxo de gás. Na Figura 7, é mostrado a estrutura do sensor de gás, as tampas metálicas são de alumínio metálico e a parte branca é uma cerâmica que resiste a altas temperaturas.

Dos testes, são obtidos gráficos da resistência do material no decorrer tempo e desses gráficos são calculados a resposta sensorial, o tempo de resposta e o tempo de recuperação. A resposta sensorial é definida como a resistência do material no ar (R_a) dividida pela resistência do material no gás (R_g) (Equação 5.1), pois o ITO é do tipo n e o metano é um gás de redução, ou seja, na presença do metano, a resistência do ITO cai. Nesse trabalho, para o cálculo da resposta sensorial, são usados os valores de 90% da saturação da resistência do sensor.

Sabe-se que a resposta sensorial varia diretamente com a temperatura de trabalho, ou seja, aumenta com o aumento da temperatura. Sendo assim, foram feitos testes sensoriais com uma amostra de filme de ITO para obter a resposta sensorial em função da temperatura e, então, a temperatura com maior resposta foi usada para realizar as medidas com os demais filmes. (SHAALANA et al., 2016)

Discussões à cerca da influência da espessura dos filmes de ITO e a atmosfera do tratamento térmico na resposta sensorial e nos tempos de resposta e recuperação foram feitas.

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (5.1)$$

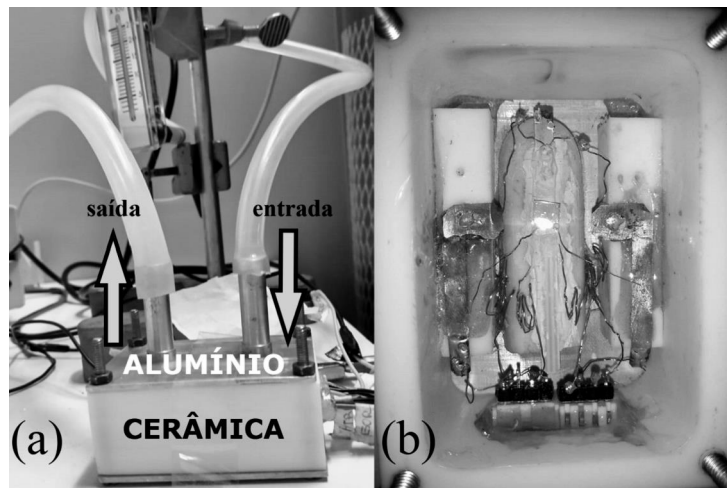


Figura 7 – Sensor de gás. (a) compartimento fechado com entrada e saída do gás. (b) contatos feitos no filme na parte interna do compartimento. Fonte: própria.

Parte IV

Procedimentos experimentais, resultados e
discussões

6 Fabricação dos filmes e caracterização

Neste capítulo, são expostos os procedimentos experimentais, os resultados e, em seguida, a discussão destes, das etapas de fabricação dos filmes finos de ITO e da caracterização estrutural e óptica.

6.1 Fabricação

Primeiro, os substratos de vidro foram cortados na dimensão de 1 cm por 1 cm e esterilizados usando o equipamento de ultrassom, dentro de um béquer com acetona por 10 minutos. Em seguida, foram secos no ambiente, pois a acetona evapora rapidamente.

E, então, as amostras de ITO foram depositadas nos substratos de vidro com a espessura controlada pelo tempo de deposição e o alvo usado era uma liga metálica na proporção de In:Sn (90:10%), a qual foi feita com forno a arco voltaico com metais de índio e estanho de alta pureza. A distância entre o substrato e o alvo era de ~ 12 mm. Foram feitas deposições de 2h e 7h em atmosfera controlada de argônio e oxigênio. Primeiro, fez-se vácuo na câmara da ordem de $\sim 4,4 \times 10^{-4}$ Pa (pressão de base) e então o Ar foi sendo inserido até atingir a pressão de trabalho de $\sim 2,2$ Pa, a qual é controlada através do controle do fluxo de Ar. O oxigênio presente na atmosfera da deposição são os átomos remanescentes após fazer o vácuo da câmara. E para a ionização do gás, foi aplicado uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato de ~ 1600 V. Na Figura 8, mostra-se a deposição do filme onde é possível observar a cor púrpura que é característica do argônio ao ser ionizado pela alta tensão e a baixa pressão.

Após o crescimento, as amostras de filmes finos de ITO foram submetidas ao tratamento térmico em forno sob a temperatura de 600 °C por 1h, em atmosfera controlada e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Assim, os filmes assumem uma estrutura cristalina. Duas amostras foram tratadas em ar (10^3 mbar) e outras duas em vácuo (4×10^{-4} Pa), as quais podem ser vistas na Figura 9 após o tratamento térmico. Observa-se que os filmes crescidos por 7h estão menos transparentes comparados aos filmes de 2h, já que os filmes de 7h possuem maiores espessuras que os de 2h.

6.2 Caracterização

Como foi mencionado no Capítulo 5, a caracterização dos filmes de ITO foi feita usando difração de raios-X e espectrofotometria de UV-Vis que são detalhados a seguir.

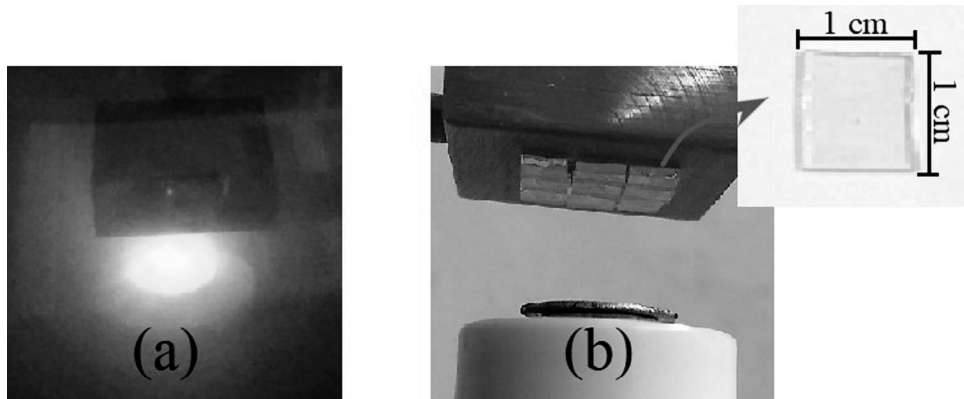


Figura 8 – (a) alvo (aparato inferior, região com maior intensidade de luz púrpura) e substrato (aparato superior, região mais escura) durante a deposição do filme. (b) detalhe do substrato de vidro no suporte. Fonte: própria.

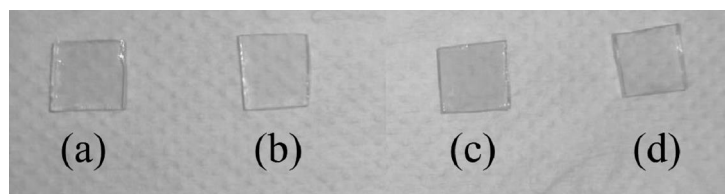


Figura 9 – Filmes de ITO crescidos e tratados termicamente. (a) 7h tratado em ar. (b) 2h tratado em ar. (c) 7h tratado em vácuo. (d) 2h tratado em vácuo. Fonte: própria.

6.2.1 Difração de raios-X

A estrutura cristalina dos filmes finos de ITO depositados foram estudadas a partir dos difratogramas obtidos pelo difratômetro de raios-X (Ultima IV, Rigaku) com radiação $\text{Cu-K}\alpha$. Os difratogramas podem ser vistos na Figura 10. A partir da análise dos dados de raios-X, é obtido que os filmes são policristalinos com estrutura cúbica do tipo bixbyite. Os picos observados correspondem aos planos cristalográficos (211), (222), (101), (400), (411), (332), (431), (440), (611), (514), (622), (631) e (444). Do refinamento de Rietveld, foi observado um plano cristalográfico de índio que possui estrutura tetragonal, o plano (101), cuja concentração pode ser vista na segunda coluna da Tabela 1. Somente as amostras de 7h apresentaram esse plano e, por ter uma porcentagem pequena ($\sim < 6\%$), sua influência sobre as propriedades sensoriais, óticas e elétricas foi desconsiderada. Sendo assim, os filmes não possuem impurezas adicionais.

Foi observado que a intensidade dos picos aumentou com o aumento do tempo de deposição dos filmes, o que indica que a estrutura cristalina dos filmes de ITO é melhorada

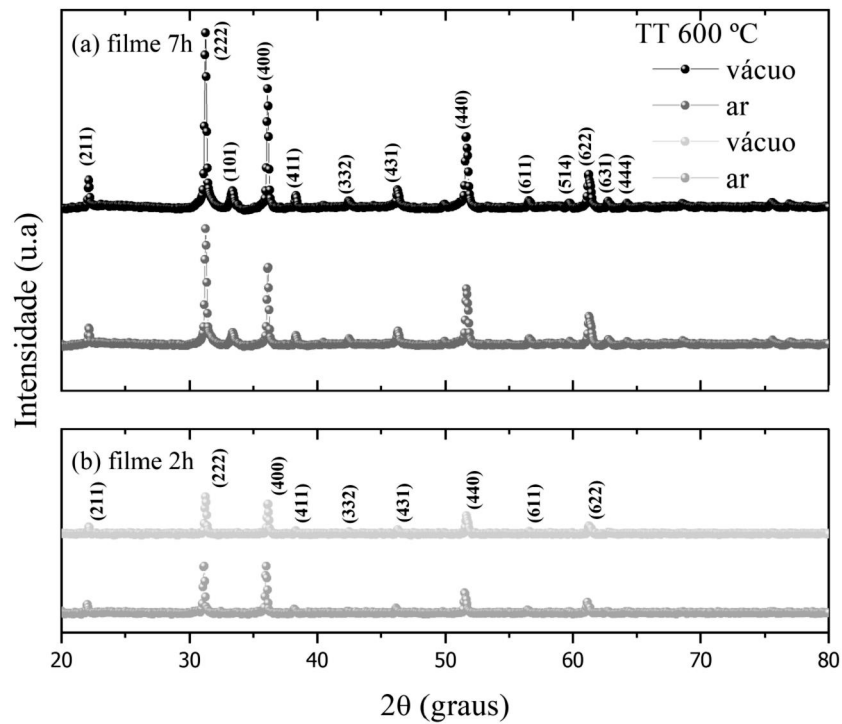


Figura 10 – Difratomogramas de raios-X dos filmes finos à base de ITO para os tempos de deposição de (a) 7h e (b) 2h tratados termicamente em ar e vácuo por 1h à 600°C. Fonte: própria.

com o aumento da espessura do filme como era esperado. (KIM et al., 2000) Na Figura 11, o pico principal que corresponde ao plano (222) é mostrado em destaque. A largura na metade da altura (FWHM) dos picos foram estimadas e esses valores encontram-se na terceira coluna da Tabela 1. Observou-se que FWHM possui o mesmo valor para todas as amostras, o tempo de deposição e o ambiente do tratamento térmico não alteraram a largura dos picos.

Os parâmetros de rede (a) foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-X e estão expostos na segunda coluna da Tabela 2. O valor do parâmetro de rede do In_2O_3 é $\sim 10,118 \text{ \AA}$, os valores obtidos nesse trabalho para os filmes

Tabela 1 – Concentração de índio tetragonal (C) e a largura na metade da altura dos picos (FWHM) do plano (222).

ITO tempo/ambiente	C (%)	FWHM
2h/ar	0	$0,14 \pm 0,01$
2h/vácuo	0	$0,14 \pm 0,01$
7h/ar	3,9	$0,16 \pm 0,01$
7h/vácuo	5,3	$0,16 \pm 0,01$

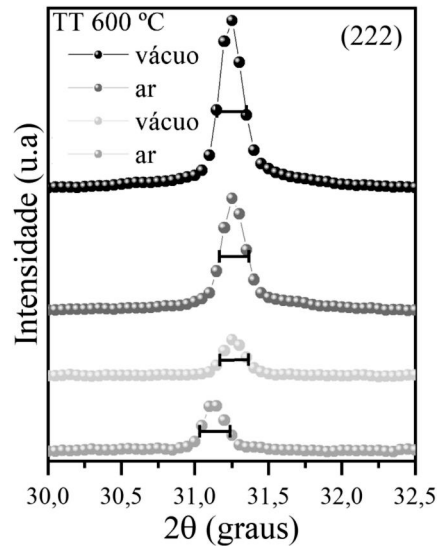


Figura 11 – Os picos do plano (222) das amostras em destaque.

de ITO vão desde 10,1283 Å até 10,1343 Å, o que mostra que a dopagem aumentou o parâmetro de rede. (KIM et al., 2000)

Um parâmetro importante que se pode obter pelo método de difração de raios-X é o tamanho do grão. Pode-se calcular o tamanho do cristalito usando a equação de Scherrer (Equação 6.1), onde D é o tamanho do cristalito (nm), k é o fator formato (0,94), λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X (0,15418 nm), β é a largura do pico na metade da altura (FWHM) (radianos) e θ é o ângulo de difração, k e λ são constantes para todos os picos. Primeiro, calculou-se D para os picos por volta de 22°, 31°, 36°, 52° e 61° dos quatro filmes e, então, fez-se a média de D , os quais encontram-se na terceira coluna da Tabela 2. Não foi observado um aumento no tamanho do cristalito com o aumento da espessura do filme, eles são os mesmos dentro das incertezas.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (6.1)$$

Tabela 2 – Parâmetros estruturais e ópticos dos filmes finos à base de ITO

ITO tempo/ambiente	a (Å)	$\langle D \rangle$ (nm)	d (nm)	E_{gap} (eV)	T (%)
2h/ar	10,1283	59 ± 4	220 ± 4	3,9 ± 3	84
2h/vácuo	10,1330	51 ± 6	134 ± 7	3,9 ± 3	86
7h/ar	10,1297	53 ± 3	657 ± 3	3,9 ± 0,2	80
7h/vácuo	10,1343	54 ± 3	702 ± 2	3,9 ± 0,2	71

Para os picos em torno de 50° e 60° das quatro amostras, o cristalito foi obtido pela

sobreposição de duas distribuições, onde o primeiro pico corresponde ao K_{α_1} e o segundo pico ao K_{α_2} (Figura 12).

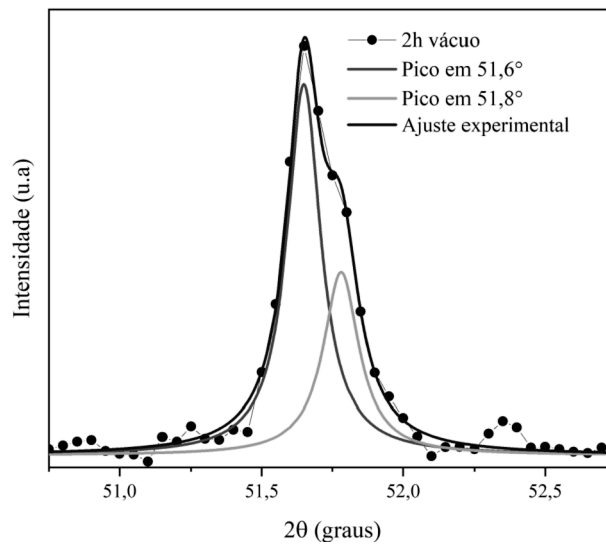


Figura 12 – Ajuste das curvas dos dois picos de radiação K_{α} . Fonte: própria.

6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A espessura de uma das amostras foi obtida através da imagem da seção transversal feita pelo microscópio eletrônico de varredura JEOL do modelo JSM 7001F com ampliação de 10000 e tensão de operação igual a 15,0 kV. A amostra analisada foi o filme de ITO depositado por 7 horas e tratado termicamente em vácuo, a imagem obtida pode ser vista na Figura 13, onde a linha em amarelo separa o filme do substrato de vidro e o filme é delimitado pela barra em vermelho. O valor obtido para a espessura dessa amostra foi de 690 ± 10 nm, o qual será comparado com o valor obtido pelo método de envelope da seção 6.2.3.

6.2.3 Espectrofotometria UV-vis

As propriedades ópticas dos filmes finos de ITO foram obtidas a partir de medidas do ultravioleta-visível (UV-Vis) usando o espectrofotômetro Shimadzu do modelo UV-2600, com feixe duplo no intervalo de 300-900 nm, à temperatura ambiente em ar. Na Figura 14 é mostrado a transmitância em função do comprimento de onda dos filmes de ITO e na última coluna da Tabela 2 encontram-se os valores da transmitância média do espectro visível.

Usando os espectros da Figura 14 no método do envelope, os valores da espessura de cada amostra foram estimados e encontram-se na quarta coluna da Tabela 2. Observou-

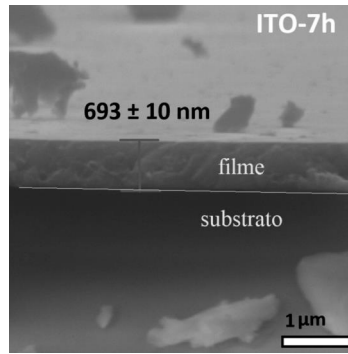


Figura 13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra de 7h tratada em vácuo.

se que a espessura aumenta com o aumento do tempo de deposição, como era esperado, e, comparando a espessura da amostra de 7h/vácuo obtida aqui com o valor obtido pela MEV, que foi de 690 ± 10 nm, tem-se que os resultados são consistentes e o método do envelope entrega boas estimativas.

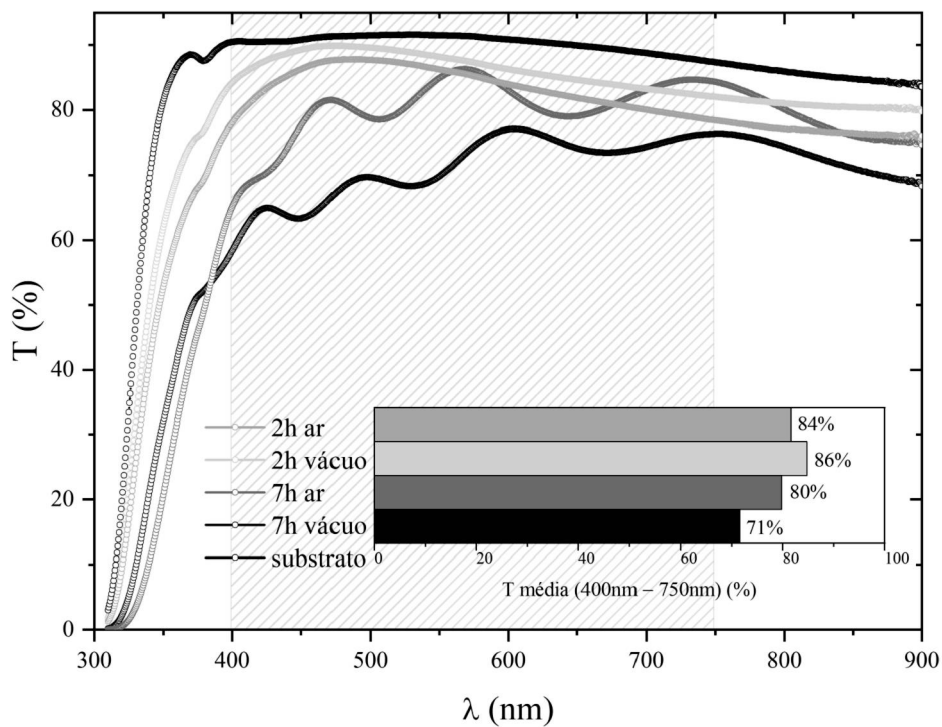


Figura 14 – Espectro da transmitância óptica dos filmes finos de ITO com espessuras e atmosferas do tratamento térmico diferentes. Fonte: própria.

Observou-se que os filmes possuem alta transmitância, chegando em até 86 % para o filme com espessura de 134 nm. Pode-se observar que os filmes de 2 horas possuem maiores transmitâncias comparados aos filmes de 7 horas, ou seja, a transmitância aumenta à medida que a espessura do filme diminui. Observando as franjas dos espectros, pode-se reafirmar que os filmes com maiores espessuras possuem melhores estruturas cristalinas, pois observa-se maior quantidade de franjas comparando-os com os filmes de menores espessuras.

O gap de energia dos filmes foram calculados usando os espectros de transmitância UV-Vis. Usando a transmitância (T) e a espessura do filme (d), pode-se calcular o coeficiente de absorção, α , com a fórmula

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.2)$$

Para transição direta entre a camada de valência e a camada de condução, tem-se que

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_{gap}), \quad (6.3)$$

onde h é a constante de Planck, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, A é uma constante e E_{gap} é o gap de energia do material. (SHAALANA et al., 2016) (CHAUHAN et al., 2014) Plotando a Equação 6.3 de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, observa-se uma região que pode ser aproximada por uma reta, sendo

$$(\alpha h\nu)^2 = y = A(x - E_{gap}). \quad (6.4)$$

Então, tomando a equação acima para $y = 0$, tem-se que

$$0 = A(x - E_{gap}) \Rightarrow E_{gap} = x, \quad (6.5)$$

assim o gap de energia pode ser obtido. Ressalta-se que esse método está subestimando o valor para a energia do gap óptico, pois, como foi mencionado na seção 2.2, o ITO é um material semiconductor altamente degenerado.

Os gráficos de Tauc podem ser vistos na Figura 15. Pela Equação 6.5, os gap de energia foram obtidos pela extrapolação do gráfico no eixo de energia e estão sintetizados na quinta coluna da Tabela 2. Observou-se que o gap de energia foi igual para todos os filmes. E comparando ao In_2O_3 que tem $E_{gap} \sim 3,7$ eV, o ITO possui um gap de energia maior.

6.2.4 Testes sensoriais

Primeiro, realizou-se o teste sensorial com o filme fino de ITO de 2h, tratado em vácuo, na presença do gás metano com fluxo de $\sim 8\text{L}/\text{min}$ para as temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C e 250 °C, a fim de obter a temperatura com maior resposta sensorial.

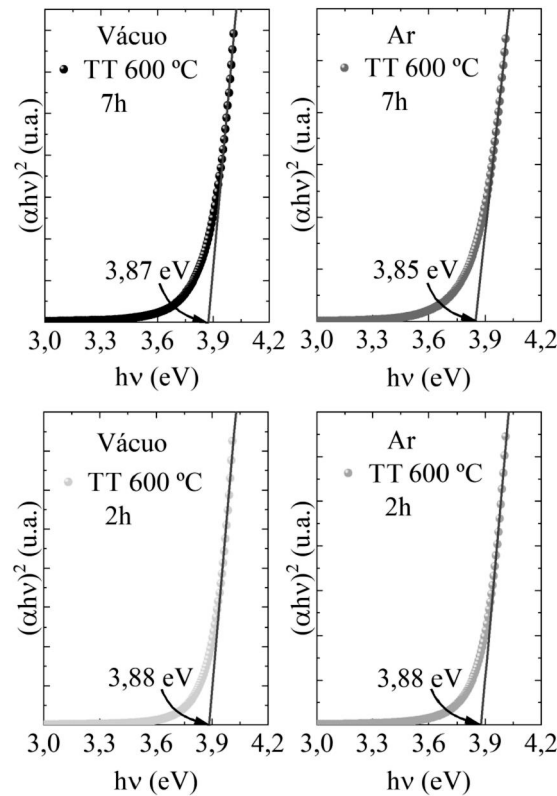


Figura 15 – Gráficos do método de Tauc para obter o gap de energia dos filmes finos de ITO. Fonte: própria.

Na Figura 16, os testes sensoriais da amostra de 2h/vácuo são mostrados em forma de gráficos da resistência elétrica do filme em função do tempo para as diferentes temperaturas. Nos testes, são observados ciclos da resistência elétrica aumentando e diminuindo no decorrer do tempo. Quando o gás oxigênio foi inserido no compartimento do sensor de gás (seta vermelha), a resistência do filme aumentava e quando o gás metano era inserido (seta azul), a resistência diminuía. Logo, a resistência do filme cai na presença do gás metano e retorna a subir quando o fluxo de metano é fechado e o gás oxigênio é inserido, o que confirma a reação de redução na superfície dos filmes de ITO. Pode-se observar que aumentando a temperatura dos testes sensoriais de 150 °C para 200 °C, a saturação da medida da resistência elétrica dos filmes ocorre em um tempo menor para a temperatura de 200 °C comparada à temperatura de 150 °C, o que indica que a temperatura dos testes sensoriais influencia na interação gás-superfície.

O gráfico obtido da resposta sensorial em função da temperatura pode ser visto na Figura 17, do qual é observado que a resposta aumenta com o aumento da temperatura

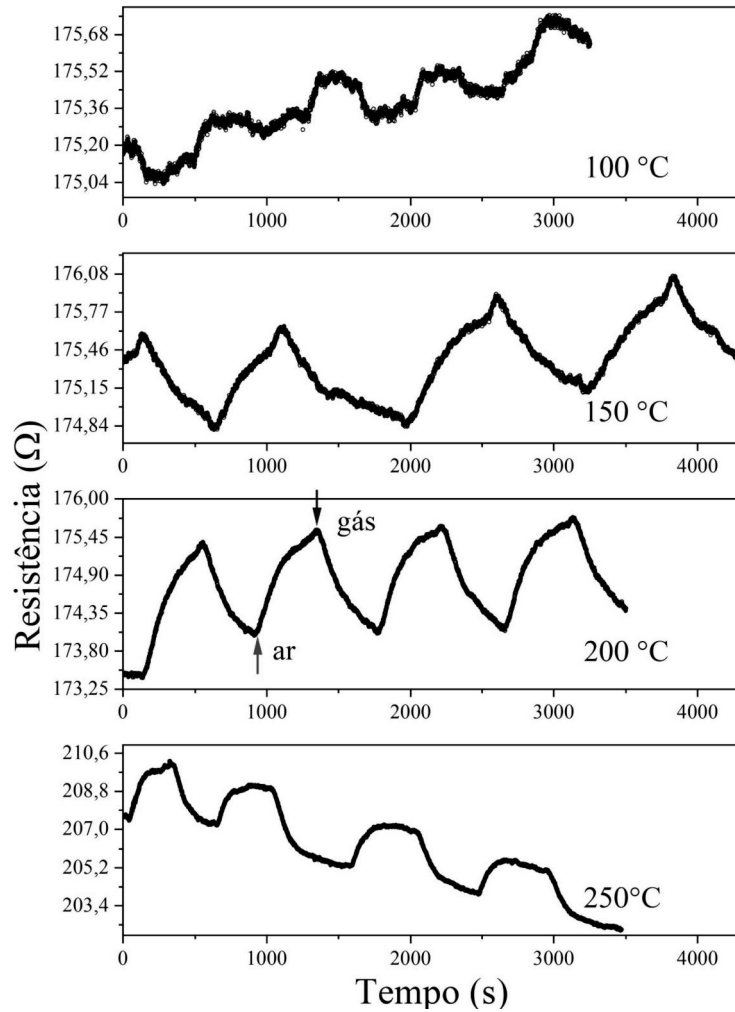


Figura 16 – Mudança da resistência elétrica em função do tempo para temperaturas diferentes da amostra de 2h tratada em vácuo.

e que a temperatura de maior resposta é a de 250 °C. Sendo assim, os demais testes sensoriais foram realizados nessa temperatura.

Obtida a temperatura com maior resposta, o teste sensorial foi realizado para as demais amostras na presença do gás metano com fluxo de ~ 8 L/min. Aqueciam-se as amostras a uma taxa de 10 °C/min na presença de oxigênio até atingir a temperatura de trabalho, 250 °C, e a leitura da resistência do filme estabilizar. E então, fechava-se o fluxo de oxigênio e inseria o gás metano no sensor, esperava-se a saturação da resistência e, então, trocavam-se os gases no compartimento, do metano para o oxigênio e do oxigênio para o metano. Esse procedimento foi repetido para quatro ciclos.

Nos gráficos da Figura 18 e da Figura 19 é mostrado a a mudança da resistência dos filmes ao longo do tempo na temperatura de 250 °C. Os vales correspondem à resistência saturada na presença do metano e os picos, à resistência saturada na presença do oxigênio.

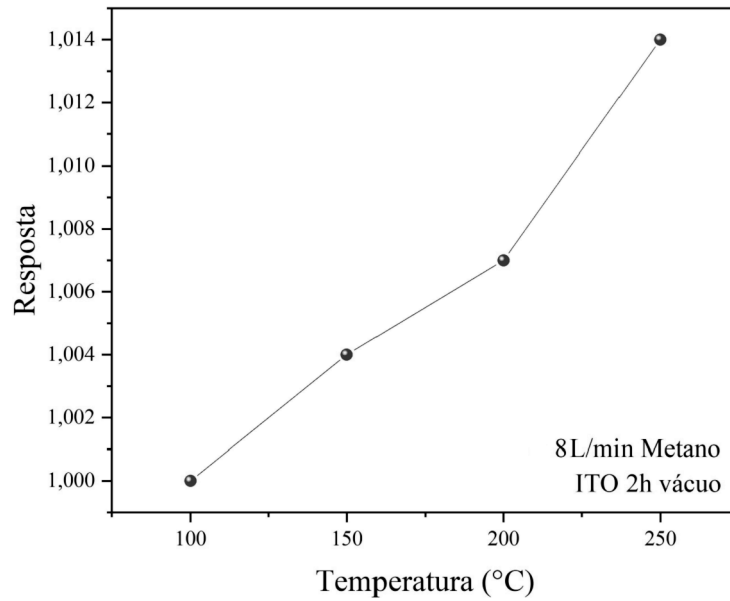


Figura 17 – Mudança da resposta sensorial ao metano em função da temperatura de trabalho dos filmes de ITO de 2h tratados e vácuo. Fonte: própria.

As setas indicam o momento que foram inseridos cada gás. Foi observado que a resistência do filme cai na presença do metano e retorna a subir quando o fluxo de metano é fechado, o que confirma a reação de redução na superfície dos filmes de ITO.

A resposta sensorial e os tempos de resposta e recuperação foram calculados e encontram-se na Tabela 3. A maior resposta foi de $1,10 \pm 0,04$ e o menor tempo de resposta foi $(5,2 \pm 0,8)$ min, ambos são do filme de 7h tratado em ar. Todos os filmes de ITO tiveram o tempo de recuperação menor que o tempo de resposta. Comparando os dois filmes de 2h, menores espessuras, o filme tratado em vácuo tem a maior resposta sensorial mas considerando a incerteza, o filme tratado em ar que tem a maior resposta.

Tabela 3 – Resposta sensorial (S), tempo de resposta (T_{res}) e tempo de recuperação (T_{rec}) dos testes sensoriais dos filmes de ITO na presença do gás metano em 250 °C.

ITO tempo/ambiente	S	T_{res} (min)	T_{rec} (min)
2h/ar	$1,01 \pm 0,01$	$5,7 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,6$
2h/vácuo	$1,014 \pm 0,006$	7 ± 1	3 ± 1
7h/ar	$1,10 \pm 0,04$	$5,2 \pm 0,8$	$3,0 \pm 0,6$
7h/vácuo	-	-	-

Da amostra 7h/vácuo, cujo gráfico encontra-se na Figura 19, não foi possível obter a resposta sensorial, pois a medida da resistência cai ao longo do tempo com uma taxa maior do que a taxa com que a resistência varia na presença dos gases. Esta tendên-

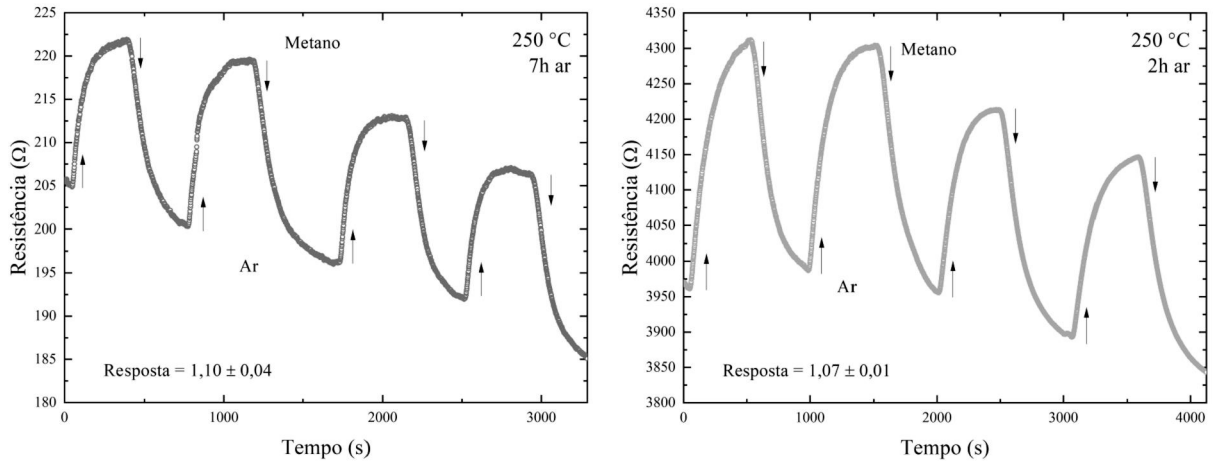


Figura 18 – Ciclos da resposta sensorial em função do tempo à 250 °C dos filmes tratados em ar. Fonte: própria.

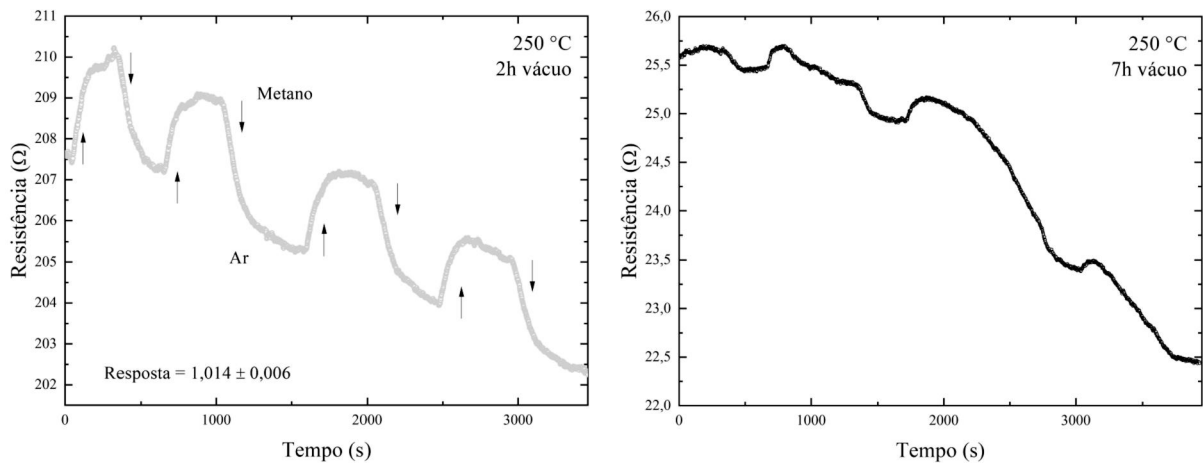


Figura 19 – Ciclos da resposta sensorial em função do tempo à 250 °C dos filmes tratado em vácuo. Fonte: própria.

cia parece estar relacionada com o efeito do tratamento térmico. O tratamento térmico realizado em vácuo, parece modificar as propriedades eletrônicas do filme. Estudos em andamento demonstram que os filmes tratados em vácuo mostram comportamento metálico à temperatura ambiente, enquanto que os filmes tratados no ar mostram comportamento semicondutor.

Conclusões

Filmes finos de ITO foram depositados em substratos de vidro pelo método de pulverização catódica (*sputtering*) com tempos de deposição de 2h e 7h. Para garantir a formação da estrutura cristalina, os filmes foram submetidos a tratamento térmico em ar e em vácuo na temperatura de 600 °C. As propriedades estruturais e ópticas e a resposta sensorial dos filmes ao metano foram estudadas. As análises estruturais dos filmes mostraram a formação da estrutura cristalina cúbica do tipo bixbyite determinada por difração de raios-X. Os filmes possuem transmitância alta, chegando em até 86% para o filme de 2h tratado em vácuo. O gap de energia foi o mesmo para todos os filmes que foi de 3,9 eV. A espessura obtida pelo método do envelope foi consistente com a imagem de MEV. Observou-se que a espessura dos filmes aumenta com o aumento do tempo de deposição, como o esperado. O filme fino de ITO com espessura de 657 nm tratado em ar que corresponde a 7h de deposição mostrou a maior resposta sensorial que foi de 1,10, e o menor tempo de resposta foi de 5,2 min, na presença do metano no fluxo de 8 L/min à 250 °C.

Referências

- AHMED, N. M. et al. The effect of post annealing temperature on grain size of indium-tin-oxide for optical and electrical properties improvement. *Results in Physics*, v. 13, p. 102159, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 27, 30 e 35.
- CHAUHAN, R. N. et al. Structural, electrical and optical properties of radio frequency sputtered indium tin oxide thin films modified by annealing in silicon oil and vacuum. *Thin Solid Films*, v. 556, p. 253–259, 2014. Citado na página 49.
- CHEN, Y. et al. Acetone sensing properties and mechanism of SnO₂ thick-films. *Sensors*, v. 18, p. 3425, 2018. Citado na página 31.
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. et al. Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and propertics. *Chemical Reviews*, v. 104, p. 4063–4104, 2004. Citado na página 27.
- GEORGE, J.; MENON, C. Electrical and optical properties of electron beam evaporated ito thin films. *Surface and Coatings Technology*, v. 132, p. 45–48, 2000. Citado na página 29.
- GÜRAKAR, S.; SERIN, T. Comprehensive structural analysis and electrical properties of (Cu, Al, In)-doped SnO₂ thin films. *Material Science & Engineering B*, v. 215, p. 114445, 2019. Citado na página 30.
- HOLGATE, S. A. *Understanding Solid State Physics*. [S.l.]: CRC Press, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- KIM, H. et al. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 88, p. 6021, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.
- SHAALANA, N. et al. Repeatability of indium oxide gas sensors for detecting methane at low temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 56, p. 260–264, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 49.
- SHANKAR, P.; RAYAPPAN, J. B. B. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - a review. *Science Letters Journal*, v. 4, p. 126, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 32.
- SOUSA, M.; SOARES, O. Pulverização catódica — notas introdutórias. *Gazeta de Física*, v. 13, p. 123–128, 1990. Citado na página 30.
- TORRES, J. A. G. *Determination of the optical bandgap os thin amorphous (SiC)_{1-x}(AlN)_x films produced by radio frequency dual magnetron sputtering*. Dissertação (Mestrado) — Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Julho 2010. Citado na página 39.
- YAMADA, N. et al. Doping mechanisms of sn in in₂o₃ powder studied using 119sn mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 38, p. 2856–2862, 1999. Citado na página 29.

YAMAZOE, N.; MIURA, N. Development of gas sensors for environmental protection. *IEEE transactions on components, packaging, and manufacturing technology-part A*, v. 18, p. 252–256, 1995. Citado na página 32.