

PROJETO DE PESQUISA

Título: Produção e caracterização de filmes de óxidos metálicos para fabricação de sensores de gás

Coordenador: Vagner Eustáquio de Carvalho (Dr., Prof Adjunto UFMG)

Equipe : Edmar Avellar Soares (Dr., Prof Adjunto UFMG)
Roberto Magalhães Paniago (Dr., Prof Adjunto UFMG)
Elton Luz Lopes (Estudante Mestrado-UFMG)
Diogo Duarte dos Reis (Estudante IC)

Objetivo

O objetivo principal desse projeto é o de produzir filmes de óxidos metálicos e investigar sua aplicação como sensor de gás e desenvolver um protótipo desses sensores.

Introdução

Atualmente observa-se uma demanda crescente na utilização de sistemas de detecção de gases nos vários ramos da atividade humana tais como o monitoramento das condições de saúde e segurança em plantas industriais e ambiental, emissões de motores e controle de vários processos industriais. Em geral diferentes gases necessitam ser detectados, monitorados e as vezes eliminados de maneira segura. Dentre esses gases os mais comuns são: hidrogênio, oxigênio, óxidos gasosos tais como SO_x, NO_x, CO_x (e também NH₃ e H₂S), compostos orgânicos voláteis tais como os hidrocarbonetos. Alguns são explosivos (como o H₂ e o metano) e outros são altamente tóxicos como é o caso de CO. A detecção de cada um desses gases de maneira rotineira e barata constitui um desafio para os cientistas de materiais e para a tecnologia de fabricação de sensores com características otimizadas. Embora já existam disponíveis no mercado vários tipos de sensores, o melhoramento de várias de suas propriedades ainda requer muita investigação de propriedades tais como a sensibilidade, seletividade, estabilidade a longo termo e operação em altas temperaturas [1-4]. Entre as tecnologias usadas para a fabricação de sensores de gás destaca-se a dos materiais semicondutores a qual tem sido considerada muito promissora nos últimos anos, devido ao avanço que tem se verificado no desenvolvimento da micro e nanotecnologia. De fato, a possibilidade de micro-fabricação de um sensor tem significantes vantagens em relação aos processos tradicionais de fabricação de sensores de gás. Um sensor fabricado em escala micrométrica tem tamanho e peso reduzidos permitindo assim maior flexibilidade em sua utilização [7,11]. Além disso, vários micro-sensores podem ser arrançados em uma estrutura de pequenas dimensões permitindo que com um único dispositivo se possa

detectar vários gases. A micro fabricação geralmente envolve filmes finos e o sucesso do processo depende de um bom controle a microestrutura do filme tais como tamanho de grão, diâmetro de poros, qualidade do substrato e o comportamento do filme sob variações da temperatura de trabalho. Os materiais sólidos mais usados para a fabricação de sensores de gás tem sido os óxidos metálicos como, por exemplo, ZnO, SnO₂, WO₃, TiO₂, Fe₂O₃, BiFeO₃, SrTiO₃ etc., nos quais as propriedades usadas como sensor são a resistência e/ou a impedância [5,6]. O mecanismo responsável pela detecção de gás nesses materiais é baseado principalmente nas reações que ocorrem na superfície do sensor resultando em uma variação na concentração de átomos de oxigênio adsorvidos. De fato, íons de oxigênio adsorvidos na superfície do material removem elétrons do interior (volume) do material criando assim uma barreira de potencial que limita o movimento dos elétrons e portanto a condutividade elétrica. Quando gases reativos combinam com esses oxigênios, a barreira de potencial é reduzida, aumentando a condutividade. Essa mudança na condutividade é diretamente relacionada à quantidade de um determinado componente gasoso presente no ambiente, resultando assim em uma determinação quantitativa da concentração do gás. As reações que ocorrem em um sensor de gás tipo óxido metálico ocorrem em temperaturas elevadas (tipicamente de 150 a 600 °C) exigindo portanto que o sensor seja aquecido internamente para se ter máxima resposta. A temperatura de operação deve ser otimizada levando em conta tanto o senso como o tipo de gás a ser detectado. Além disso, para que a taxa de reação na superfície seja otimizada, deve-se maximizar a razão área/volume das partículas. Como na verdade a relação entre área e tamanho da partícula é inversa, a utilização de materiais em escala nanométrica deve ser muito mais adequada.

Embora os dispositivos baseados em óxidos metálicos têm a vantagem de serem simples e de baixo custo, ainda não existem sensores com sensibilidade e seletividade suficientemente altas para se fazer medidas com a precisão desejada em muitos processos. Além disso, ainda não foram suficientemente estudados fatores como estratégia de medida, modo de operação (estático ou dinâmico), respostas não-lineares (tal como modulação da temperatura) e desenvolvimento de algoritmos para o processamento dos sinais (resposta) fornecidos pelo sensor.

Proposta

A nossa proposta nesse projeto consiste na fabricação e caracterização de filmes de óxidos metálicos com o objetivo de construir sensores de gás. A maneira em que os filmes serão crescidos é através da co-deposição controlada de metais em condições de ultra-alto-vácuo e subsequente oxidação com oxigênio de alta pureza. Esse processo nos permite a obtenção de filmes de ótima qualidade estrutural e baixíssimo nível de contaminação. Para isso contamos com uma câmara de ultra-alto-vácuo onde os filmes obtidos serão caracterizados através das técnicas Espectroscopia de Foto-elétrons (XPS e UPS), Difração de Elétrons de baixa e alta energia (LEED e RHEED), Espectroscopia Auger e de Perda de Energia de Elétrons (EELS). Todas essas técnicas podem ser usadas para medidas *in situ*, isto é, sem que a amostra tenha contato com a atmosfera. Esses tipos de medidas nos permitem uma análise das propriedades do filme em condições controladas as quais poderão fornecer importantes informações sobre o comportamento do filme como sensor de gás. Em nossa câmara de vácuo temos evaporadoras com controle de fluxo que permitem a co-evaporação de até 5 metais diferentes. Uma vez crescidos e caracterizados os filmes são retirados da câmara de vácuo e começa a etapa de testes das propriedades do filme que são relevantes para que o filme possa ser usado como sensor. Para esta etapa deverá

ser construída uma câmara de testes onde serão injetados os gases a serem detectados pelo sensor. Nesta câmara deverão ser incorporados instrumentos de controle de pressão e análise dos gases. Terminada essa fase de caracterização das propriedades “sensoras” do filme, daremos início a etapa de projeto e construção de protótipo de sensor. Essa última etapa envolve um grande esforço tecnológico porque se trata de desenvolvimento de instrumentação onde teremos que lidar com problemas que vão desde o “designing” do dispositivo passando pelos contatos elétricos, unidades eletrônica de controle até o desenvolvimento de software para tratamento de dados. Consideramos esta uma das mais importantes etapas desse projeto uma vez que aqui teremos que aprender, ou seja, adquirir *know-how*. Mas este é o objetivo maior desse projeto.

O material com o qual começaremos o projeto será o SnO₂. Este óxido tem sido usado como sensor já há bastante tempo e portanto já se sabe bastante coisas sobre ele, embora ainda existam vários aspectos ainda a ser investigados. Usaremos esse material como teste para aprendermos a metodologia básica necessária para a fabricação de um sensor de gás. Posteriormente passaremos a crescer outros filmes que deverão ser de óxidos de Ferro e de Níobio e também ZrO₂ os quais apresentam propriedades interessantes para sensores de gás mas, que ainda não foram bem investigados [9,10,12]

Para o desenvolvimento desse projeto contamos com dois sistemas de ultra-alto-vácuo dos Laboratórios de Superfície e com a infra-estrutura do Departamento de Física da UFMG, a qual inclui oficina mecânica, oficina eletrônica, laboratório de criogenia e preparação de amostras. Por outro lado, vamos necessitar de apoio técnico específico para o desenvolvimento do projeto, ou seja, para a construção/montagem da câmara onde os filmes, uma vez caracterizados em condições de alto vácuo, serão testados quanto às suas propriedades como sensores - isto é, nessa câmara os filmes serão submetidos à condições ambientais controladas (tipo de gás, pressão, temperatura, etc.) e as respostas dos filmes a essas condições serão medidas e analisadas. Já possuímos a maioria do material necessário à construção da câmara. Entretanto, para uma completa operação da câmara, necessitamos adquirir um Analisador de gás residual para identificação e controle dos tipos de gases presentes na câmara, um bomba mecânica para realizar e evacuação da câmara, válvulas de vácuo e para gases, conexões e tubos de aço inox, além de alguns gases especiais (como por exemplo hidrogênio, oxigênio, óxidos gasosos tais como SO_x, NO_x, CO_x e possivelmente algum tipo de hidrocarbonetos ainda a ser escolhido de acordo com o tipo de filme que for crescido.

O nosso grupo tem acumulado nos últimos anos uma grande experiência em sistemas envolvendo superfícies e interfaces filme/superfície de vários materiais inclusive óxidos metálicos. Este fato juntamente com as condições laboratoriais de que dispomos nos dá confiança de sermos bem sucedidos nesse projeto.

Referências

1. Hind A. Al-Abadleh, Vicki H. Grassian - Oxide surfaces as environmental interfaces – *Surface Science Reports* 52 (2003) 63–161
2. G. W. Hunter, L-Y Chen , P. G. Neudeck, D. Knigth, C-C Liu, Q-H Wu and H-J Zhou –*NASA Tecgnical Memorandum* 107442
3. S. A. Hooker – The nanoparticles Conference Proceedings -2002
4. D. Toutoungi and J. Hartick - *Cambridge Consultants* - www.cambridgeconsultants.com/es_energyconservation.shtml

5. A. Fort, N. Machetti, S. Rocchi, M B. S. Santos, L. Tondi, N. Uliviere, V. Vignoli and G. Sbervegliere - *IEEE Transac. Instrum. and Measurement*, 52 (3) (2003) 921
6. Y. Sun, X. Huang, F. Meng and J. Liu – *Sensor 4* (2004) 95-104
7. B. Licznarski - *Bull. of the Polish Academy of Science*, 52 (1) (2004) 37-42
8. David P. Norton - Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials - *Materials Science and Engineering R* 43 (2004) 139–247
9. Phillip Jackson, Keith J. Fisher, Gary D. Willett - The catalytic activation of primary alcohols on niobium oxide surfaces unraveled: the gas phase reactions of Nb_xO_y clusters with methanol and ethanol - *Chemical Physics* 262 (2000) 179-187
10. K. Meinel, A. Eichler, K.-M. Schindler, H. Neddermeyer – *Surface Science* 562 (2004) 204–218
11. N. Ichimkuni, M. Shirai and Y. Iwasawa – *Catalysis Today* 28 (1996) 49-58
12. I. E. Wachs, J-M Jehng, G. Deo, H. Hu and N. Arora - *Catalysis Today* 28 (1996) 199-205

Belo Horizonte, 13 de março de 2006

Prof. Vagner E de Carvalho
Depto. de Física- ICEx- UFMG
Email: vagner@fisica.ufmg.br
www.fisica.ufmg.br/~surf