



Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Bacharelado em Engenharia Física

O uso do Óxido de Gálio (Ga_2O_3) na fabricação de sensor de gás

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação

por

Daniella Endres Moysés

Orientadora: Prof^a. Dra. Raquel Giulian

Porto Alegre, Maio / 2022

Daniella Endres Moysés

O uso do Óxido de Gálio (Ga_2O_3) na fabricação de sensor de gás

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física entregue à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientadora: Prof^a. Dra. Raquel Giulian

Porto Alegre

2022

Agradecimentos

*Eu gostaria de agradecer a todos que colaboraram com a
minha formação, em especial:*

*Aos professores Raquel Giulian e Livio Amaral por todos
ensinamentos e pela motivação. Ao instituto de física,
seus professores e servidores.*

*A minha mãe, Cátia Luiza Endres Moysés, que sempre
me incentivou a estudar, ao meu pai, Daniel Moysés, que
nunca mediu esforços para me ajudar, e ao meu irmão,
Eng. Thiago Endres Moysés, que sempre acreditou em
mim e me ensinou muito.*

*Ao meu marido, Eng. Diogo Daniel Panda Friggo, que
sempre me incentivou, apoiou e colaborou para que eu
pudesse me dedicar ao curso.*

*Finalmente, eu gostaria de agradecer aos colegas de
grupo, laboratório e aula.*

Muito obrigado.

RESUMO

Este projeto estuda filmes finos de óxido de gálio (Ga_2O_3) para verificar se é possível fabricar um detector de gás a partir desse material. Pretendia-se descobrir quais gases são melhor detectados e qual é a melhor temperatura para detecção. Medidas de antimoneto de gálio (GaSb) oxidado também foram realizadas para verificar se este material serve como um detector de gás, visto que ele apresenta óxido de gálio na superfície do material. Os filmes foram preparados previamente e apresentam diferentes características, como espessura, composição e estrutura cristalina distintas. Alguns dos filmes foram modificados por recozimento e irradiação iônica. Também foi realizada uma avaliação da estabilidade dos filmes quando submetidos a tratamento térmico para verificar se ocorreu mudanças na estrutura e composição dos filmes devido à exposição das amostras a temperaturas elevadas. Para isso, os filmes foram analisados por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD) para verificar se ocorreu degradação do material ou alteração na sua estrutura. Por fim, todos os resultados foram descritos a fim de conceber um processo adequado de fabricação de um detector de gás usando Ga_2O_3 .

Palavras-chave: Ga_2O_3 , Sensor de Gás, Medidas Elétricas

ABSTRACT

This project studies thin films of gallium oxide (Ga_2O_3) to verify if it is possible to manufacture a gas detector from this material. It was intended to find out which gases are best detected and what is the best temperature for detection. Measurements of oxidized gallium antimonide (GaSb) were also performed to verify if this material serves as a gas detector, as it presents gallium oxide on the surface of the material. The films were prepared in advance and have different characteristics, such as different thickness, composition and crystalline structure. Some of the films were modified by annealing and ion irradiation. An evaluation of the stability of the films when submitted to heat treatment was also carried out to verify if there were changes in the structure and composition of the films due to the exposure of the samples to high temperatures. For this, the films were analyzed by Rutherford Backscatter Spectrometry (RBS) and Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) to verify if there was any degradation of the material or alteration in its structure. Finally, all results were described in order to design a suitable process for manufacturing a gas detector using Ga_2O_3 .

Keywords: Ga_2O_3 , Gas Sensor, Electric Measurements

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Modelo de adsorção em Ga_2O_3	13
Figura 2	Funcionamento da técnica de <i>Magnetron Sputtering</i>	17
Figura 3	Esquema do Implantador de íons TANDETRON.....	18
Figura 4	Desenho esquemático de uma análise por RBS.....	18
Figura 5	Desenho esquemático de análise por XRD e GIXRD.....	19
Figura 6	Equipamento Analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (ERAD-STF): (1) seletor de tensão AC, (2) porta USB, (3) chave liga e desliga, (4) fusível de proteção, (5) entrada de sinal, (6) botões de comando, (7) visor LCD, (8) ventilador de refrigeração, (9) ajuste de corrente injetada, (10) <i>feed-throughs</i> , (11) tampa de vedação, (12) válvula para medidor e (13) válvula entrada de gás.....	20
Figura 7	Desenho esquemático do porta amostras: (1) chave seleção aquecimento, (2) sondas de medição, (3) massa de esfriamento superficial, (4) sensores de temperatura, (5) fixador de amostras, (6) massa de aquecimento superficial e (7) massa de aquecimento global.....	21
Figura 8	Foto do equipamento de medição de gás: (1) conector de saída de gás, (2) porta USB 2.0, (3) botão de reinício e seleção de gás, (4) visor, (5) sinal de saída, (6) chave liga e desliga, (7) alimentação auxiliar, (8) válvula de entrada de gás, e (9) botões de calibração.....	22
Figura 9	Cronograma.....	25
Figura 10	Análise por Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD).....	28
Figura 11	Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso em temperatura ambiente.....	32
Figura 12	Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 50 °C com a presença de gás.....	34
Figura 13	Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 75 °C sem gás.....	35
Figura 14	Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 100 °C.....	36

Figura 15	Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 125 °C sem gás.	37
Figura 16	Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 150 °C na presença de gás.	38
Figura 17	Medida de amostra porosa- <i>annealing</i> em temperatura ambiente (T = 24 °C) sem e com gás.	40
Figura 18	Medida de amostra porosa- <i>annealing</i> com temperatura em torno de 50 °C sem Gás.	41
Figura 19	Medida de amostra porosa- <i>annealing</i> com temperatura em torno de 75 °C com gás.	42
Figura 20	Medida de amostra porosa- <i>annealing</i> com temperatura em torno de 100 °C com gás.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Medidas feitas no ERAD-STF.....	27
Tabela 2	Verificação da integridade do filme GaSb Compacto.....	38
Tabela 3	Verificação da integridade do filme GaSb Poroso.	39
Tabela 4	Verificação da integridade do filme GaSb Poroso- <i>Annealing</i>	43

LISTA DE SIGLAS

Ga_2O_3	Óxido de Gálio
GaSb	Antimoneto de Gálio
O_2	Oxigênio
NH_3	Amônia
CO	Monóxido de Carbono
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
LII	Laboratório de Implantação Iônica
IF	Instituto de Física da UFRGS
LCN	Laboratório de Conformação Nanométrica
Si	Silício
SiO_2	Óxido de Silício
Au^{+3}	Íon de Ouro com carga positiva igual a 3
Au^{+7}	Íon de Ouro com carga positiva igual a 7
RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (do inglês, Rutherford Backscattering Spectrometry)
SnO_2	Dióxido de Estanho
SO_2	Dióxido de Enxofre
CeO_2	Dióxido de Cério
La_2O_3	Óxido de Lantânio
pH	Potencial Hidrogeniônico
RF	Radiofrequência
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (do inglês, X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
ERAD-STF	Equipamento Analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (do inglês, Electrical Resistivity Analyzer for Semiconductor Thin Films)
GIXRD	Difração de Raios-X com Incidência Rasante (do inglês, Grazing Incidence X-Ray Diffraction)

Au	Ouro
Cs	Césio
O ₃	Ozônio
H ₂	Hidrogênio
C ₃ H ₆ O	Acetona
C ₂ H ₅ OH	Etanol
Ar ⁺	Íon de Argônio com carga positiva igual a 1
LCD	Display de Cristal Líquido (do inglês, Liquid Crystal Display)
USB	Porta Serial Universal (do inglês, Universal Serial Bus)
sccm	Centímetros Cúbicos Padrão por Minuto (do inglês, Standard Cubic Centimeters per Minute)
Pa	Pascal (unidade de pressão)
bar	Bar (unidade de pressão)
V	Volts (unidade de tensão)
A	Ampère (unidade de corrente)
($\frac{\Omega}{\square}$)	Ohm/Quadrado (unidade de resistência de folha)
°C	Graus (unidade de temperatura)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	<u>Objetivo Geral</u>	13
1.1.2	<u>Objetivos Específicos</u>	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Revisão Bibliográfica	15
2.2	Características dos Filmes Finos de Ga₂O₃	16
2.3	Deposição por <i>magnetron sputtering</i>	16
2.4	Implantação e Irradiação Iônica	17
2.5	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	18
2.6	Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD)	19
3	METODOLOGIA	20
3.1	Fabricação dos filmes finos de Ga₂O₃ e GaSb	20
3.2	Equipamento Analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (ERAD-STF)	20
3.3	Medidas usando o equipamento ERAD-STF	22
3.4	Análise dos materiais antes e depois da realização das medidas elétricas	23
3.5	Execução do Projeto	23
3.5.1	<u>Revisão Bibliográfica</u>	23
3.5.2	<u>Viabilidade Técnica</u>	24
3.5.3	<u>Calibração do Equipamento</u>	24
3.5.4	<u>Medidas</u>	24
3.5.5	<u>Comparação de Resultados</u>	24
3.5.6	<u>Conclusões</u>	24
3.5.7	<u>Cronograma</u>	24
4	DISCUSSÕES E RESULTADOS	26
4.1	Testes iniciais do equipamento ERAD-STF	26

4.2	Resultados preliminares de medidas usando o ERAD-STF	26
4.3	Discussões acerca dos resultados preliminares.....	27
4.4	Análise das amostras de GaSb por Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD)	28
4.5	Análise das amostras de GaSb por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	29
4.6	Medida com gás CO ₂ utilizando amostra de GaSb compacto que sofreu <i>Annealing</i> a 200°C	29
4.7	Medida com gás O ₂ utilizando amostra de GaSb compacto e GaSb Poroso	30
4.7.1	Medida de GaSb Compacto em 27 °C e GaSb Poroso em 22 °C.....	31
4.7.2	Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 50 °C.....	32
4.7.3	Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 75 °C.....	33
4.7.4	Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 100 °C	34
4.7.5	Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 125 °C	36
4.7.6	Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 150 °C	37
4.7.7	Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 23 °C após a amostra esfriar	37
4.8	Medida com gás O ₂ utilizando amostra de GaSb Poroso que sofreu <i>annealing</i>	39
4.8.1	Medida de GaSb Poroso- <i>annealing</i> em 24 °C	40
4.8.2	Medida de GaSb Poroso- <i>annealing</i> em 50 °C	40
4.8.3	Medida de GaSb Poroso- <i>annealing</i> em 75 °C	41
4.8.4	Medida de GaSb Poroso- <i>annealing</i> em 100 °C	42
4.8.5	Medida de GaSb Poroso- <i>annealing</i> em 23 °C após a amostra esfriar	43
4.9	Discussão acerca das medidas de GaSb Compacto, Poroso- <i>Annealing</i> e Poroso	43
5	CONCLUSÃO	45

1 INTRODUÇÃO

O óxido de gálio (Ga_2O_3) é um semicondutor do tipo-n (normalmente dopado por vacância de oxigênio) de *bandgap* ultra-largo (4,5 - 4,9 eV) e alto campo elétrico de ruptura ($\sim 8 \text{ MeV/cm}$). Esse semicondutor apresenta dureza à radiação e resistência química, o que permite a operação de dispositivos em condições extremas [1].

Uma aplicação importante do Ga_2O_3 , que é objeto de estudo do presente trabalho, é a detecção de gases, que vem sendo estudada desde 1991 quando houve o primeiro relato de estudo do Ga_2O_3 como sensor de gás [2]. Os gases que podem ser detectados por esse material são: hidrocarbonetos, alguns solventes orgânicos de até quatro carbonos, oxigênio (O_2), ozônio (O_3), hidrogênio (H_2), amônia (NH_3), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e, com algumas adaptações, é possível detectar outros gases como o monóxido de carbono (CO) [3]. Os filmes finos de Ga_2O_3 operam como sensores em altas temperaturas na faixa de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e tem alta sensibilidade para a detecção de gases redutores [4].

Este trabalho utilizou filmes finos de Ga_2O_3 e antimoneto de gálio (GaSb) que já foram produzidos pelo grupo de pesquisa de espumas semicondutoras do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As medidas dos filmes foram feitas usando o equipamento Analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (ERAD-STF) localizado no Laboratório de Implantação Iônica (LII), o qual foi desenvolvido pelo engenheiro Leandro Tedesco Rosseto em sua dissertação de Mestrado, apresentada em 2021 [5].

A fim de verificar se o material é adequado para utilização na detecção de gás, foi analisada a variação na resistência elétrica do material que se deve à interação química entre o sensor e o gás adsorvido [6]. Neste caso, o processo de adsorção ocorre quando as forças intermoleculares na superfície do sólido não estão completamente passivadas criando sítios de adsorção que atraem e retêm gases do ambiente na superfície [7]. Quando ocorre a adsorção de oxigênio na superfície de um semicondutor, o oxigênio captura elétrons livres da banda de condução do semicondutor para formar espécies iônicas o que causa um aumento na resistência do sensor semicondutor aumentando a região de depleção que atua como uma barreira (resistência alta) para a difusão dos elétrons [Figura 1a](#). Também é possível ocorrer uma redução na resistência quando o gás detectado remove o oxigênio da superfície agindo como um gás redutor, por exemplo o CO , deslocando os elétrons de

volta para a banda de condução diminuindo a região de depleção [Figura 1b](#) [8] [9]. Na [Figura 1](#) aparecem três grãos apenas para ilustrar o processo de adsorção.

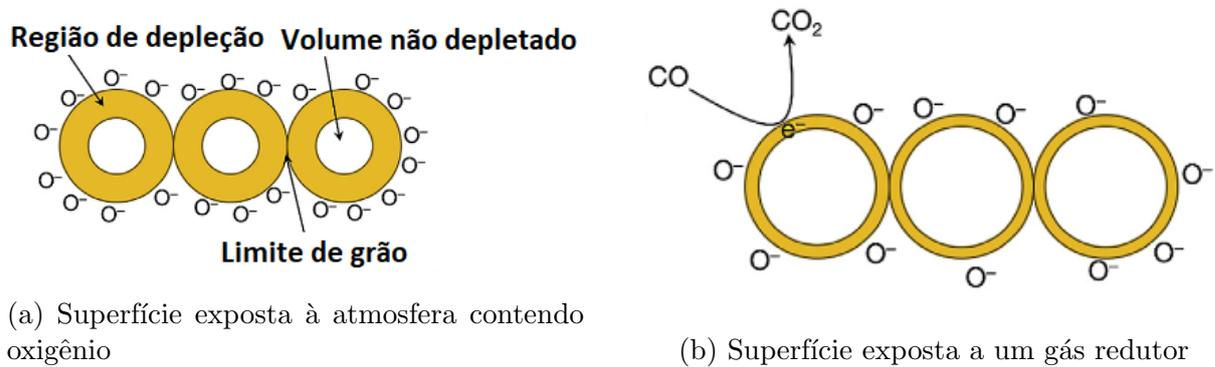


Figura 1: Modelo de adsorção em Ga_2O_3 .

Fonte: Adaptado de [9].

Um bom adsorvente (neste caso, sólido) é aquele que apresenta grande relação superfície por volume, portanto, melhor deve ser o processo de adsorção quanto mais poroso for o filme fino [7], por este motivo, foram testados filmes finos não irradiados (não porosos) e filmes irradiados (porosos).

A sensibilidade do sensor também foi avaliada, pois é de interesse encontrar um material que apresenta uma variação considerável de resistência na presença de um gás. A sensibilidade do sensor pode ser calculada como:

$$S(\%) = \frac{R_{ar} - R_{gas}}{R_{ar}} \times 100 \quad (1.1)$$

Onde, R_{ar} é a resistência do material na presença de ar e R_{gas} é a resistência do material na presença de gás [6].

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Utilizar filmes finos de Ga_2O_3 e GaSb e também espumas nanométricas de GaSb , que contém Ga_2O_3 em sua superfície, para o desenvolvimento de detectores de gás.

1.1.2 Objetivos Específicos

Conhecer o que já existe a respeito dos dispositivos detectores de gases que utilizam filmes finos de Ga_2O_3 para entender quais parâmetros (temperatura, espessura, pressão, tipo de gás, etc) podem ser alterados e como é possível viabilizar o desenvolvimento desses sensores de gases. Além disso, é de interesse deste estudo descobrir se, com novos parâmetros, pode-se detectar outros gases além dos que já constam na literatura, se é possível reduzir a temperatura de operação do detector e se existe impacto significativo na detecção aumentando ou diminuindo a área superficial efetiva do dispositivo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Revisão Bibliográfica

O Ga_2O_3 como sensor de gás já vem sendo estudado há alguns anos, inclusive para aplicações domésticas. Ao longo das últimas três décadas foram feitos muitos estudos de sensores de gases baseados em Ga_2O_3 . Em 1998, um estudo foi realizado por pesquisadores na Alemanha sobre um sensor doméstico de CO baseado em Ga_2O_3 que fosse estável em altas temperaturas [3]. Este estudo mostrou que o Ga_2O_3 com dispersão de ouro (Au) consegue detectar o CO. Além disso, ajustando a temperatura para 700 °C, a detecção é feita em um intervalo de poucos segundos. No mesmo ano, um estudo sobre a detecção seletiva do metano em ambientes domésticos usando um sistema de sensor catalisador com filmes finos de Ga_2O_3 foi realizado com o intuito de viabilizar a fabricação de sensores de metano com resposta rápida e boa reprodutibilidade [10]. No entanto, descobriu-se que este tipo de sensor apresenta uma alta sensibilidade cruzada com o etanol e outros solventes orgânicos. Para solucionar este problema foi necessário usar um filtro de pré-oxidação catalítico de Ga_2O_3 poroso, já que dessa maneira a sensibilidade cruzada é eliminada. Além do aspecto prático, esse filtro também se destaca por não utilizar materiais danosos ao organismo humano.

Em 2000, outro estudo mostrou que filmes finos de Ga_2O_3 que sofreram modificações na superfície com óxidos cataliticamente ativos, como o óxido de lantânio (La_2O_3) e o dióxido de cério (CeO_2), foram capazes de detectar apenas oxigênio [4]. Foi apontada uma provável aplicação que consiste na detecção de oxigênio nos gases de exaustão de pequenos aparelhos domésticos de queima a fim de reduzir emissões indesejadas.

Mais recentemente, em 2020, foi realizado um estudo na Índia a respeito dos efeitos da morfologia dependente do pH no desempenho de detecção da amônia à temperatura ambiente com $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [11]. As amostras foram inicialmente preparadas em diferentes soluções aquosas alterando o pH e, depois de alguns processos, viraram filmes. A detecção de NH_3 é muito importante porque se trata de um gás tóxico que está presente em diversos segmentos da indústria. Este estudo trabalha com o Ga_2O_3 , como sensor de gás a temperatura ambiente, porém na forma de pó. O estudo mostrou que o pH altera a detecção de NH_3 porque altera o tamanho e a forma do cristalito. Quanto maior a razão superfície-volume maior é a detecção de NH_3 . Também ocorreu uma variação na largura

da banda que é inversamente proporcional ao valor do pH.

2.2 Características dos Filmes Finos de Ga₂O₃

Os filmes de óxido de gálio são de fácil reprodutibilidade e tem uma vasta gama de aplicações na eletrônica e optoeletrônica [1]. Além disso, esse material pode ser usado em aplicações de detecção de gases em dimensões nanométricas como, por exemplo, nanocompósitos de Ga₂O₃ que estão sendo estudados atualmente [12].

O Ga₂O₃ é um semicondutor do tipo-n que tem um *bandgap* ultra-largo na faixa de 4,5 à 4,9 eV. A estrutura desse material contém muitos defeitos, o que concede propriedades interessantes como, por exemplo, alta condutividade em altas temperaturas comportando-se como um condutor. Porém, em condições de temperatura ambiente, ele apresenta alta resistividade, o que torna o seu comportamento próximo ao de um material isolante. A fase mais estável do Ga₂O₃ ocorre quando ele está na configuração de estrutura monoclinica (β -Ga₂O₃). O ponto de fusão deste material fica em torno de 1800 °C [13].

Os filmes finos fabricados com Ga₂O₃ são bastante interessantes, pois apresentam um tempo de resposta curto assim como o tempo de recuperação que também é curto [14]. Em comparação a outros sensores de gás baseados em óxidos, como o SnO₂, o Ga₂O₃ apresenta também uma baixa sensibilidade cruzada para a umidade [14]. Além disso, este material é estável em ambientes com exposição ao dióxido de enxofre (SO₂) que é um produto comum na queima de gases combustíveis.

2.3 Deposição por *magnetron sputtering*

O *sputtering* é uma técnica de deposição a vácuo, onde íons com alta energia bombardeiam um material causando a ejeção de átomos deste material [15]. Estes átomos depositam-se em um substrato formando um filme fino. O *magnetron sputtering* consiste em acrescentar ímãs ao material alvo para que um campo magnético seja gerado e prenda os elétrons em trajetórias circulares aumentando a ionização dos átomos do gás e, assim, desbastando mais o material conforme ilustrado na [Figura 2](#). Esta técnica, por sua vez, apresenta grandes vantagens como a alta taxa de deposição, alta pureza do filme e excelente cobertura do filme [16]. Se o material alvo não for um material condutor, é possível

fazer a deposição usando uma fonte de radiofrequência (RF). Conforme os íons bombardeiam o material, ocorre o acúmulo de carga em cima do alvo, interrompendo o processo de *sputtering*. A fonte RF muda a polarização não permitindo esse acúmulo de carga em cima do alvo. Este tipo de fonte permite um maior deslocamento dos elétrons causando, assim, uma maior probabilidade de ionização. Geralmente, utiliza-se o gás argônio (Ar) na câmara que sofre ionização criando um plasma na câmara. Os elétrons livres ionizam mais átomos de Ar e os íons de Ar são acelerados em direção ao alvo causando o desbastamento iônico.

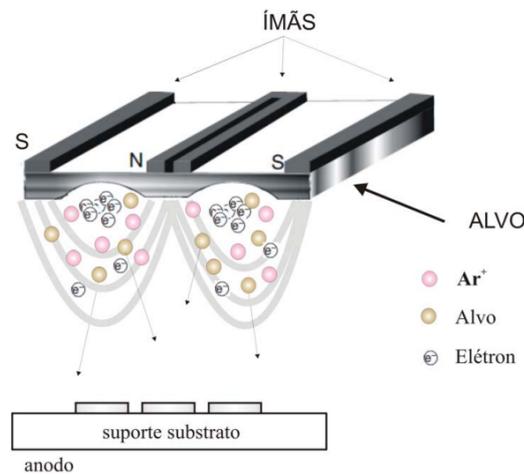


Figura 2: Funcionamento da técnica de *Magnetron Sputtering*.
Fonte: [17].

2.4 Implantação e Irradiação Iônica

A implantação iônica é uma técnica em que um feixe de íons com alta energia irradia um material. Esta técnica, permite implantar íons em materiais sólidos a fim de alterar propriedades intrínsecas do material, por exemplo, alterando a resistividade. É possível dopar semicondutores do tipo-p e do tipo-n ou apenas danificar a superfície e a estrutura do material. [18].

Na Figura 3, pode-se observar um desenho esquemático do funcionamento de um implantador iônico TANDETRON. A fonte de íons de ouro (Au) é irradiada por um feixe de átomos de Césio (Cs) provocando um desbastamento iônico [15]. Em seguida, os íons de Au são injetados no acelerador. Após isso, ocorre uma seleção dos íons de interesse por um eletroímã para eliminar do feixe as impurezas contidas na câmara. Então os íons são acelerados até um terminal onde perdem elétrons por meio de um *stripper* gasoso que

faz com que os íons sejam repelidos por um terminal positivo e acelerados com a energia final selecionada em direção à câmara de implantação onde o feixe varre toda a amostra com fluência uniforme.

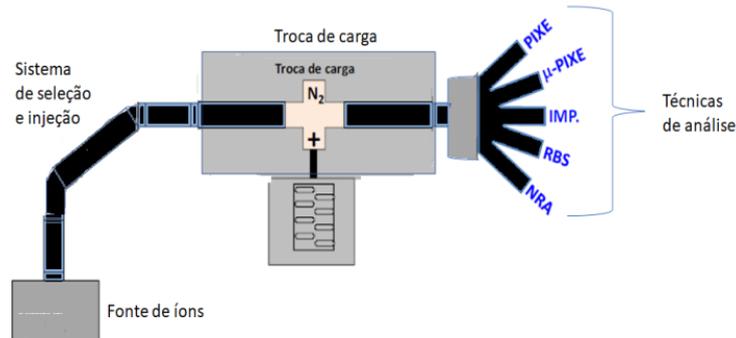


Figura 3: Esquema do Implantador de íons TANDETRON.

Fonte: [15].

2.5 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford consiste em um feixe de íons que interage com uma amostra e sofre retroespalhamento. Como pode ser visto na Figura 4, a técnica de análise inicia com um feixe colimado monoenergético que atinge uma amostra que será analisada [19]. Então, uma pequena fração dos íons do feixe interagem com os átomos da amostra e são retro-espalhados com energia inferior à energia incidente. Estes íons são direcionados a um detector que faz a contagem das partículas em função da energia criando um espectro [20]. O ângulo θ apresentado na Figura 4 é o ângulo entre o feixe e o detector e Ω é o ângulo sólido do detector em relação ao ponto de incidência do feixe na amostra. Esta técnica permite a determinação da espessura de um filme, se existem contaminantes e qual é a estequiometria do filme, além de outras informações relacionadas à distribuição dos átomos na amostra em função da profundidade.

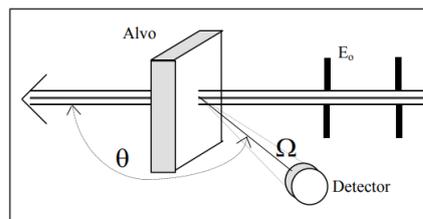


Figura 4: Desenho esquemático de uma análise por RBS.

Fonte: [19].

2.6 Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD)

A Difração de Raios-X (XRD) é uma técnica que permite analisar padrões de difração resultantes da interação de radiação eletromagnética com estruturas periódicas que possuem distâncias interatômicas da ordem do comprimento de onda da radiação incidente. A Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD) é uma técnica de XRD com ângulo de incidência muito pequeno, geralmente menor do que 1° , o que fornece picos de difração de planos de difração não paralelos à superfície da amostra [15]. A técnica de GIXRD é interessante para analisar filmes finos, pois elimina a presença de picos de difração advindos do substrato. Além disso, esta técnica aumenta o volume do filme irradiado e apresenta uma relação mais acentuada entre a altura dos picos e o *background*. A medida é feita de modo que o ângulo de incidência permaneça constante enquanto o detector se movimenta em trajetória circular 2θ . Na Figura 5a pode-se ver a técnica de XRD onde a incidência do feixe em um ângulo maior faz com que o feixe penetre até o substrato (azul) produzindo picos de difração do substrato junto com os picos do filme fino. Já na Figura 5b pode-se ver o GIXRD onde o baixo ângulo de incidência do feixe produz uma interação mais superficial sem a presença de picos de difração do substrato [21]

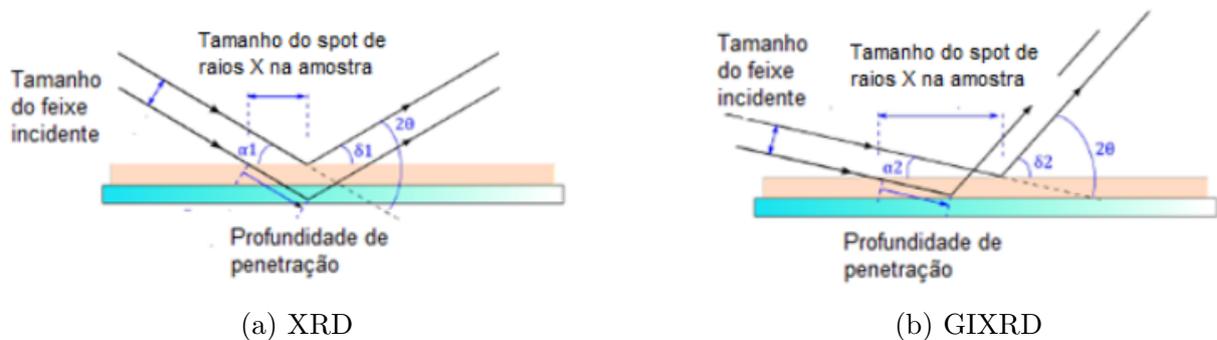


Figura 5: Desenho esquemático de análise por XRD e GIXRD.

Fonte: [21].

3 METODOLOGIA

3.1 Fabricação dos filmes finos de Ga_2O_3 e GaSb

Os filmes finos de Ga_2O_3 e GaSb foram fabricados pelo método de deposição por *sputtering* utilizando o *AJA Orion-8 Magnetron Sputtering* que fica localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) da UFRGS. Uma parte desses filmes foi depositada em substratos de silício (Si) e a outra parte em substrato de óxido de silício (SiO_2). Posteriormente, os filmes de Ga_2O_3 foram irradiados por um feixe de íons de ouro (Au^{+3}) com energia de 8 MeV e os filmes de GaSb foram irradiados com Au^{+7} com energia de 17 MeV, ambos foram irradiados no acelerador *TANDETRON* do LII. A temperatura de preparação das amostras de GaSb foi de 420°C [22], já as amostras de Ga_2O_3 foram preparadas à temperatura ambiente e, posteriormente, sofreram *annealing* a 1100°C [1].

3.2 Equipamento Analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (ERAD-STF)

O equipamento Analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (ERAD-STF) foi desenvolvido no LII pelo engenheiro Leandro Tedesco Rosseto em sua dissertação de Mestrado, apresentada em 2021 [5], e será usado neste trabalho para realizar medidas elétricas com temperatura variável.

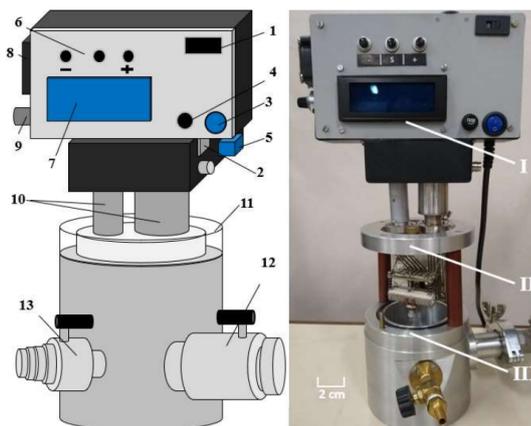


Figura 6: Equipamento Analisador de Resistividade Elétrica para Filmes Finos Semicondutores (ERAD-STF): (1) seletor de tensão AC, (2) porta USB, (3) chave liga e desliga, (4) fusível de proteção, (5) entrada de sinal, (6) botões de comando, (7) visor LCD, (8) ventilador de refrigeração, (9) ajuste de corrente injetada, (10) *feed-throughs*, (11) tampa de vedação, (12) válvula para medidor e (13) válvula entrada de gás.

Fonte: [5].

O equipamento é composto por uma parte eletrônica (I), uma base de medição (II) e uma câmara selada (III) conforme pode ser visto na [Figura 6](#). A parte eletrônica contém uma porta USB para conectar a um computador e gravar os dados das medidas termoelétricas. Contém um seletor que permite o ajuste de corrente aplicada na amostra. Contém um visor LCD para ver os valores de pressão no interior da câmara, temperatura do filme, resistência do filme, coeficiente de Seebeck, corrente aplicada no filme, tensão, potência e a condutividade térmica do filme. Também tem botões de comando que permitem ligar o aquecedor, escolher qual temperatura se deseja aplicar no filme, qual é o tipo da curva de temperatura (se é suave, moderada ou agressiva).

A base de medição contém dois conectores *feed-through* (passagem de alimentação) e uma tampa de vedação da câmara onde a amostra fica posicionada para fazer as análises. Anexada a essa base de medição existe uma estrutura para posicionar as amostras onde a amostra fica em contato com sondas de medição de tensão e corrente. Também contém um termopar acima da amostra, uma placa de aquecimento abaixo dela e sensores de temperatura de superfície. Na [Figura 7](#) é possível ver um esquema detalhando o porta amostras.

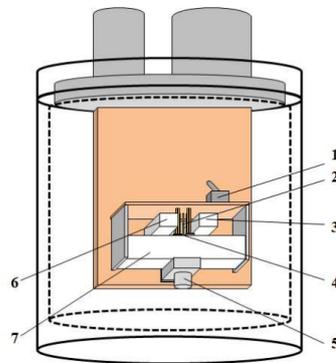


Figura 7: Desenho esquemático do porta amostras: (1) chave seleção aquecimento, (2) sondas de medição, (3) massa de esfriamento superficial, (4) sensores de temperatura, (5) fixador de amostras, (6) massa de aquecimento superficial e (7) massa de aquecimento global.

Fonte: [5].

A câmara selada contém uma válvula para conectar a uma bomba de vácuo caso se deseje fazer as medidas em vácuo e contém também uma válvula para um medidor de gás por onde entra gás na câmara, em caso de medidas com gases.

O medidor de gás ([Figura 8](#)) é um equipamento que permite a passagem de um gás para dentro da câmara, onde fica a amostra, e mede o fluxo desse gás, bem como o

volume de gás que é inserido na câmara.

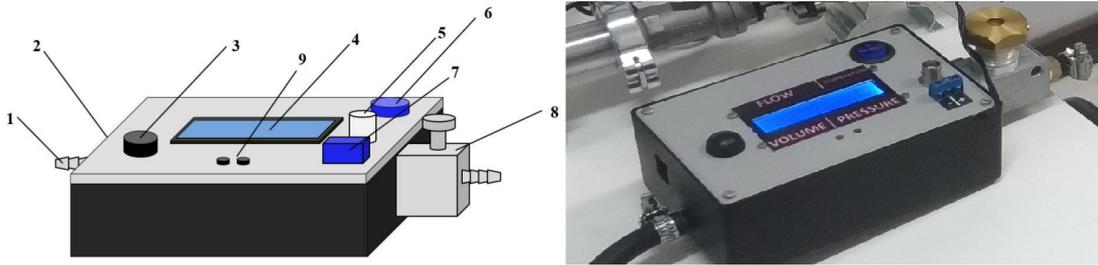


Figura 8: Foto do equipamento de medição de gás: (1) conector de saída de gás, (2) porta USB 2.0, (3) botão de reinício e seleção de gás, (4) visor, (5) sinal de saída, (6) chave liga e desliga, (7) alimentação auxiliar, (8) válvula de entrada de gás, e (9) botões de calibração.

Fonte: Adaptado de [5].

3.3 Medidas usando o equipamento ERAD-STF

Foi objetivo deste trabalho realizar diversas medidas, usando o equipamento ERAD-STF, em amostras de filmes finos de Ga_2O_3 e GaSb , esses últimos foram previamente investigados não só para determinação da estrutura e composição dos filmes, mas também no que diz respeito à formação de poros induzidos por irradiação iônica [22]. Para isso, foram medidos filmes finos de Ga_2O_3 e GaSb com uma camada de óxido na superfície, este último também teve amostras que sofreram irradiação e amostras que não sofreram irradiação. Estudos prévios [23] que mostram resultados de análise de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), mostraram que a superfície dos filmes de GaSb contém Ga_2O_3 , além de óxidos de antimônio [23]. Como o óxido de gálio é o composto de interesse e está presente nestas amostras, é possível que as medidas de detecção de gás sejam factíveis também nas amostras de GaSb , como depositadas e principalmente após irradiação, quando as mesmas tornam-se porosas. É sabido da literatura que o óxido de gálio pode ser utilizado como detector de gás [1].

Os materiais utilizados no presente trabalho foram fabricados de diferentes formas, e foram caracterizados previamente como parte de estudos anteriores [22], alguns sofreram implantação iônica, outros possuem diferentes espessuras e alguns sofreram *annealing* (recozimento) em altas temperaturas.

Pretendia-se avaliar as características elétricas dos materiais (filmes finos de Ga_2O_3 e GaSb), e selecionar, dentre os que apresentaram melhores resultados, aqueles que poderiam servir como detectores de gás. Após escolher os filmes, foram realizadas medidas de

resistência alterando o tipo de gás para descobrir se o material é sensível àquele gás ou se ele não sofre alteração na presença do mesmo. Por exemplo, um detector de O_2 não necessariamente detecta CO_2 . Os gases que foram usados para teste são: O_2 e também havia intenção de investigar a resposta para NH_3 .

Além de realizar medidas com gases, também foi alterada a temperatura da medida a fim de verificar se a resposta do material é mais ou menos sensível à quantidade de gás como função da temperatura, ou ainda, se é insensível à temperatura.

Variações na posição de medição do filme e pressão da câmara também foram estudadas para verificar se impactavam as medições.

3.4 Análise dos materiais antes e depois da realização das medidas elétricas

As medidas elétricas utilizam temperaturas que variam de 25 à 200 °C, isso pode induzir alterações na estrutura dos filmes. Para verificar se ocorreu alguma alteração foi realizada, antes e depois de um tratamento térmico a 200 °C, uma análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e por Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD) para ver se há mudanças significativas da distribuição dos átomos na amostra em função da profundidade, ou estrutura cristalina. Essa investigação foi feita em paralelo às medidas elétricas para avaliar possíveis mudanças na estrutura ou distribuição atômica dos materiais devido à passagem de corrente, já que a passagem de corrente também induz um aumento de temperatura local no material. Com estas análises, também foi possível descobrir se as medidas são destrutivas ou se podem ser realizadas mais de uma vez preservando a integridade do filme.

3.5 Execução do Projeto

O projeto foi dividido em sete etapas, são elas: revisão bibliográfica, viabilidade técnica, calibração do equipamento, medidas, comparação de resultados, estudo do material e conclusões.

3.5.1 Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica visa o conhecimento da literatura prévia e quais os estudos que já foram feitos. Também é objetivo aqui encontrar os parâmetros que já foram

usados para entender o que pode ser modificado de modo a tentar obter resultados mais aprimorados de detecção de gases.

3.5.2 Viabilidade Técnica

Com base na revisão bibliográfica, foi possível ver quais são os ajustes de parâmetros necessários, nos equipamentos do laboratório, para conseguir realizar o experimento. Assim, foi verificado também se era viável realizar a detecção de gás no laboratório e quais gases podem ser detectados.

3.5.3 Calibração do Equipamento

Esta etapa ocorreu em conjunto com a viabilidade técnica. Aqui, os parâmetros encontrados na literatura foram usados para calibrar os equipamentos do laboratório.

3.5.4 Medidas

Após a calibração do equipamento foi constatado que o experimento é viável, portanto, as medidas foram realizadas. A fim de estimar a incerteza nas medidas experimentais, foram realizadas várias medidas das quais extraiu-se médias e desvios padrões.

3.5.5 Comparação de Resultados

Tendo as medidas prontas, iniciou-se a etapa de comparação de resultados. Nesta etapa, os resultados experimentais foram comparados com o que já existe na literatura a fim de verificar se estão coerentes ou se divergiram.

3.5.6 Conclusões

Por fim, fez-se as conclusões acerca do material. Essa etapa junta todos os dados obtidos e os dados teóricos para entender o que se pode afirmar sobre o dispositivo de detecção de gás.

3.5.7 Cronograma

O cronograma do projeto de trabalho é apresentado na [Figura 9](#).



Figura 9: Cronograma.

Fonte: Autor.

4 DISCUSSÕES E RESULTADOS

4.1 Testes iniciais do equipamento ERAD-STF

Este trabalho também contou com a validação e ajustes do equipamento ERAD-STF. Foram feitos diversos testes com diferentes amostras de GaSb antes de iniciar as medidas com gás e temperatura. Primeiramente, testou-se alterar a pressão que as ponteiros de ouro faziam sobre o filme. Mediram-se diferenças significativas nos valores de resistência, que variou de 18 k Ω a 555 k Ω (mais de \sim 500 k Ω), conforme pressionava-se mais as ponteiros contra o filme. Dado que as ponteiros de ouro eram pontiagudas, supôs-se que elas poderiam estar gerando as diferenças de resistência conforme a pressão, isso pode ocorrer pois as ponteiros poderiam estar atingindo diferentes profundidades na amostra. Para verificar, como alternativa, elas foram substituídas por ponteiros arredondadas. O resultado desta troca foi uma maior estabilidade no valor da resistência que passou a variar de 492 k Ω a 522 k Ω (\sim 30 k Ω). Para garantir sistemática das medidas, optou-se, então, por sempre usar a maior pressão possível das ponteiros sobre a amostra.

Também foram testadas diferentes posições do filme sob as ponteiros, o que mostrou resultados próximos. Para garantir a similaridade entre as medidas optou-se por sempre centralizar as ponteiros nas amostras.

4.2 Resultados preliminares de medidas usando o ERAD-STF

O Ga₂O₃ é um material que, em temperatura ambiente, apresenta um valor de resistência muito elevado e, portanto, este valor está fora da faixa de resistência medida pelo ERAD-STF. Para tornar factível esta medida, será preciso ampliar a faixa de resistência medida, o que implica em alterações no equipamento. Ainda é possível tentar aumentar a temperatura para verificar se a resistência reduz para um valor dentro da faixa de resistência medida atualmente pelo equipamento.

Alguns testes foram feitos com o material antimoneto de gálio (GaSb) pois ele está dentro da faixa de resistência medida pelo equipamento. Foram testados filmes finos de GaSb com camada de óxido na superfície, pois ele contém óxido de gálio em sua estrutura.

Existem diferentes tipos de amostras de GaSb, por exemplo, amostras que variam a espessura do filme e amostras irradiadas com ouro. A [Tabela 1](#) mostra as medidas

feitas sem a presença de gás, com o intuito de observar os diferentes parâmetros entre as amostras de GaSb. Todas foram medidas nas mesmas condições de temperatura e pressão ambiente.

Tabela 1: Medidas feitas no ERAD-STF.

Amostras	Tensão (μV)	Corrente (nA)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Resistência ($\frac{\Omega}{\square}$)
GaSb 50 nm	1.423	30	25	210.108
GaSb 200 nm	4.649	147	25	142.816
GaSb 300 nm	875	385	25	10.292
GaSb 300 nm 400 $^{\circ}\text{C}$	6.707	125	25	240.953

4.3 Discussões acerca dos resultados preliminares

Como pode ser visto na [Tabela 1](#) conforme muda-se a espessura do filme fino, os parâmetros do filme sofrem alterações. As amostras GaSb 50 nm, GaSb 200 nm e GaSb 300 nm são amostras do mesmo material e foram fabricadas com as mesmas condições, porém apresentam espessuras e características diferentes. Essas três amostras apresentaram uma diminuição na resistência conforme o aumento da espessura do filme, isso ocorre porque a resistência de folha ($\frac{\Omega}{\square}$) de camadas idênticas diminui conforme a espessura do filme aumenta.

A amostra GaSb 300 nm 400 $^{\circ}\text{C}$ apresentou o maior valor de resistência dentre todas as amostras, enquanto que a amostra GaSb 300 nm apresentou o menor valor de resistência. Pode-se concluir que a temperatura de fabricação interfere nas propriedades elétricas da amostra. A corrente e a tensão aplicadas no filme são muito pequenas (ordem de grandeza de 10^{-9}A e 10^{-6}V) não sendo capazes de esquentar a amostra e, por isso, não causam alterações nas características das medidas. A temperatura de todas as amostras foi ambiente.

As amostras que foram escolhidas para serem testadas são: GaSb 300 nm 420 $^{\circ}\text{C}$ compacta, GaSb 300 nm 420 $^{\circ}\text{C}$ porosa e GaSb 300 nm 420 $^{\circ}\text{C}$ porosa que sofreu *annealing* a 200 $^{\circ}\text{C}$. Estas amostras foram testadas quanto a sua estabilidade térmica, como elas foram preparadas à temperatura de 420 $^{\circ}\text{C}$, supôs-se que apresentariam maior estabilidade quando feitas as medidas elétricas variando a temperatura até 200 $^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, uma amostra de GaSb 300 nm que não sofreu tratamento térmico, poderia sofrer alterações irreversíveis em sua estrutura prejudicando a fabricação de um sensor, já que este deveria realizar várias detecções sem sofrer danos estruturais em cada uma delas.

4.4 Análise das amostras de GaSb por Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD)

As amostras GaSb não irradiada (NI), GaSb irradiada e GaSb irradiada que sofreu *annealing* a 200 °C, foram analisadas por Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD). O intuito desta análise é verificar se a amostra GaSb irradiada que sofreu *annealing* apresenta diferença na sua estrutura em relação à amostra GaSb irradiada que não sofreu *annealing*.

Na [Figura 10](#) é possível ver que a amostra irradiada (cor azul) e a amostra irradiada que sofreu *annealing* (cor verde) não apresentam diferenças em suas estruturas, portanto, o aquecimento da amostra irradiada, quando analisada em temperaturas de 25 a 200 °C, não deve causar danos. Possibilitando que, eventualmente, um sensor desenvolvido a partir desse material possa ser utilizado mais de uma vez. As curvas foram deslocadas no eixo Y para facilitar a visualização. A amostra de GaSb não irradiada (cor preto) apresenta estrutura policristalina [24], com fase *zincblende*. Por outro lado, as amostras de GaSb que sofreram irradiação (porosas) apresentaram estruturas completamente amorfas.

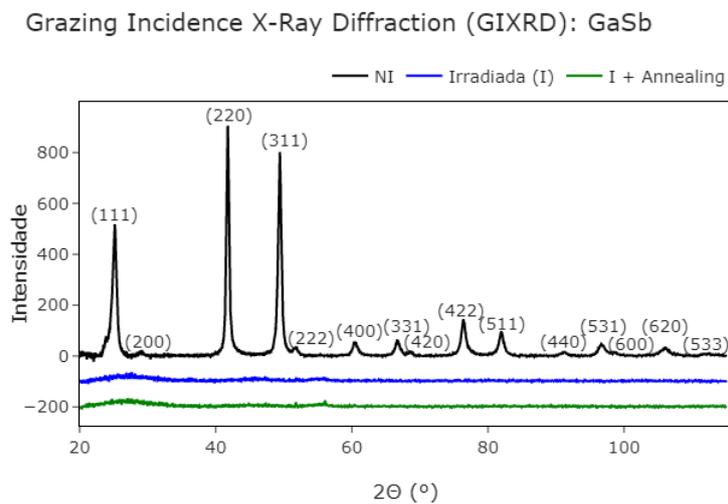


Figura 10: Análise por Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD).

Fonte: Autor.

4.5 Análise das amostras de GaSb por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As amostras GaSb compacto, GaSb compacto que sofreu *annealing*, GaSb poroso, GaSb poroso que sofreu *annealing* foram analisadas previamente por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) [22]. O RBS mostrou que o filme de GaSb compacto tem uma proporção de Ga e Sb bem próximas, o que concorda com a análise de GIXRD que mostrou que o filme é policristalino. Além disso, esse filme apresenta uma fração pequena de oxigênio ($\sim 6\%$) que pode estar distribuída em todo o material, inclusive na superfície. Já o filme GaSb compacto que sofreu *annealing* também apresentou uma porcentagem de oxigênio ($\sim 12\%$), o que, ainda é uma pequena quantidade, mas é maior do que no filme que não sofreu *annealing*.

O filme GaSb poroso apresentou uma quantidade maior de oxigênio ($\sim 19\%$) e também apresentou carbono em sua composição ($\sim 26\%$). O filme de GaSb poroso que sofreu *annealing* teve uma reorganização dos átomos devido ao *annealing*, o que causou um aumento na concentração de oxigênio ($\sim 25\%$) e carbono ($\sim 28\%$). Este filme apresentou uma fração de volume dos poros um pouco menor do que o filme que não sofreu *annealing*. O aumento na concentração de O e C nos filmes após irradiação é coerente com o aumento na área superficial efetiva desses materiais, que se tornaram porosos.

4.6 Medida com gás CO₂ utilizando amostra de GaSb compacto que sofreu *Annealing* a 200°C

A primeira amostra que foi analisada com gás no equipamento ERAD-STF foi a amostra de GaSb compacto que sofreu *Annealing* a 200 °C. Esta também foi a primeira vez que o ERAD-STF foi utilizado para fazer medição com gás. O protocolo de medição foi (protocolo 1):

- Medida em temperatura ambiente em vácuo sem gás e com gás
- Medida em 200 °C em vácuo sem gás e com gás
- Medida em 100 °C em vácuo sem gás e com gás
- Medida em 50 °C em vácuo sem gás e com gás

O gás utilizado foi o CO_2 , apesar de não ser mencionado na literatura, tentou-se utilizá-lo para verificar se poderia ser um gás detectável pelo sensor. Neste trabalho, será considerada uma variação significativa quando a variação de resistência na presença de gás for maior ou igual a 1%. No entanto, não foi possível notar variação significativa de resistência em temperatura ambiente na presença de CO_2 , pois a variação foi de 0,5%.

A medida com e sem gás em 200 °C, 100 °C e 50 °C não gerou resultados que pudessem ser analisados porque houve muita instabilidade nos valores de resistência e temperatura. Após finalizar a medida, quando a câmara foi aberta para remover a amostra, constatou-se presença significativa de óleo e sujeira na câmara, o que pode ter sido a causa que gerou a instabilidade e dificuldade das medidas. Como decorrência, a amostra não pode ser medida novamente. Supôs-se que o problema seria devido a bomba de vácuo que utiliza óleo. Como solução, a bomba foi trocada por uma bomba de membrana. Com a bomba nova, foram feitos testes sem gás e sem amostra, apenas aquecendo até 200 °C para verificar se ocorreria a reincidência de óleo. Em dois testes continuou aparecendo óleo na câmara, o que levou a hipótese que poderia estar presente nos componentes das tubulações ou, ainda, poderia ter origem em alguma peça no interior da câmara.

4.7 Medida com gás O_2 utilizando amostra de GaSb compacto e GaSb Poroso

A segunda e a terceira amostra analisadas com gás foram as amostras de GaSb compacto e GaSb poroso que não sofreram *annealing*. Neste momento, utilizou-se o gás O_2 , mencionado na literatura [4], porque era importante ter um gás validado para verificar se as detecções estavam sendo feitas corretamente. Todas as medidas foram feitas variando o fluxo de gás de 0 a ~ 80 sccm e as medidas eram finalizadas quando a pressão interna da câmara atingia ~ 79 kPa, um valor perto do limite de pressão dentro da câmara (1 atm ~ 101 kPa). Após a realização de cada medida com gás, remove-se este, liga-se a bomba de vácuo e, também, o aquecedor da amostra selecionando a temperatura desejada. A diferença entre as medidas é que a amostra GaSb poroso foi feita utilizando um novo porta amostras totalmente de alumínio.

Para eliminar a dúvida sobre se o óleo estaria surgindo devido ao aquecimento de algum componente e para criar um protocolo factível para as medidas, utilizou-se um novo protocolo (protocolo 2):

- Medida em temperatura ambiente em vácuo sem gás e com gás

- Medida em 50 °C em vácuo sem gás e com gás
- Medida em 75 °C em vácuo sem gás
- Medida em 100 °C em vácuo sem gás e com gás
- Medida em 125 °C em vácuo sem gás
- Medida em 150 °C em vácuo sem gás e com gás
- Medida em temperatura ambiente em vácuo sem gás em outro dia após o esfriamento completo da amostra

Utilizar medidas em temperaturas crescentes elimina a dúvida sobre a integridade da amostra durante as medidas ao aquecê-la e esfriá-la.

4.7.1 Medida de GaSb Compacto em 27 °C e GaSb Poroso em 22 °C

Na primeira medida de GaSb Compacto, a temperatura ambiente, foi necessário utilizar a bomba de óleo novamente pois a bomba de membrana parou de funcionar nos testes anteriores. Iniciou-se o vácuo até atingir 10^{-2} mbar. Antes de iniciar a medida, surgiu a possibilidade de usar outra bomba de vácuo livre de óleo, então, foi feita a troca por uma bomba de membrana que é um protótipo adaptado pelos técnicos do laboratório. A desvantagem desta bomba é uma menor capacidade de bombeamento (pressão de vácuo limite 10^0 mbar). Após atingir o vácuo, iniciou-se a medida colocando O_2 na câmara. O volume total de gás inserido na câmara foi de 0,07 L.

Na [Figura 11a](#) pode-se ver em azul o período em que o equipamento começou a medir a amostra. Em laranja ocorreu a troca de bomba e em verde a medida com gás O_2 . Como se observa no gráfico, a variação de resistência foi de 0,62 %, ou seja, o gás não produziu variação significativa. Na [Figura 11b](#) é dado um *zoom* para melhor observar a parte com gás. Desse modo, fica mais nítido que a resistência variou em torno de um valor médio sem apresentar alguma tendência de crescimento ou decrescimento na curva.

Na [Figura 11c](#) é possível ver que após ligar o equipamento há um período de estabilização da resistência (curva azul) e também um período para atingir o valor de vácuo de ~ 2 mbar. A curva laranja foi um período de espera em que a variação de resistência ficou estável possibilitando uma melhor visualização da variação que ocorre quando o

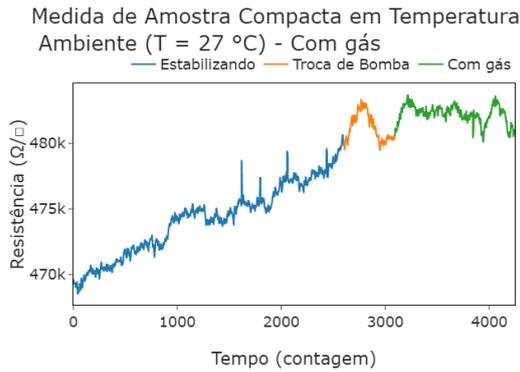
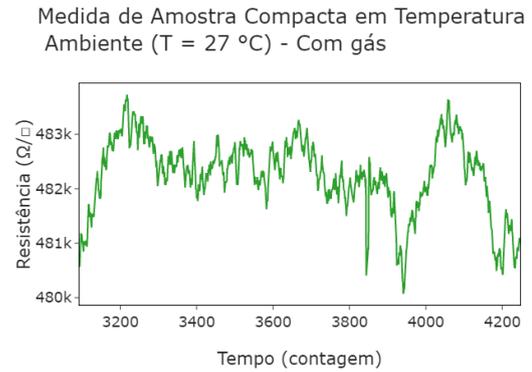
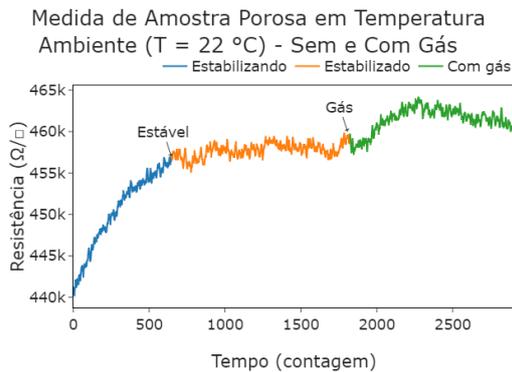
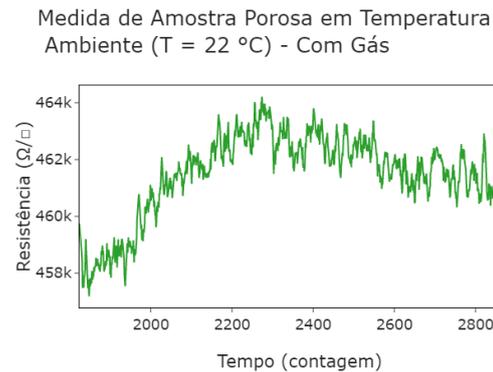
(a) Compacto: $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ - com e sem gás(b) Compacto: $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ - com gás(c) Poroso: $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - com e sem gás(d) Poroso: $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - com gás

Figura 11: Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso em temperatura ambiente.

Fonte: Autor.

gás é inserido na câmara. Na curva verde fica nítida a mudança de comportamento após a entrada de gás na câmara. Na [Figura 11d](#), foi feito um *zoom* para mostrar o comportamento na presença de gás. A variação foi de 1,36 %, ou seja, pode estar associado a uma possível detecção de gás. O volume de gás inserido na câmara foi de 0,02 L o que faz sentido com a pequena variação de resistência.

Este é um resultado bem interessante pois indica que pode haver detecção em temperatura ambiente facilitada pela porosidade do material, porém, é necessário fazer outras medidas com o mesmo tipo de material para confirmar se esse resultado é reproduzível, pois é considerado um resultado preliminar.

4.7.2 Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

O equipamento, ao atingir a temperatura desejada, apresenta uma variação de temperatura para cima e depois para baixo, não sendo possível fazer uma medida extinguindo

a variável temperatura, o que seria o ideal para eliminar a sua influência. Na [Figura 12a](#) é possível ver a medida com gás. A entrada de gás na câmara causa um aumento na temperatura assim como o aquecedor da amostra que oscila em torno do valor de temperatura até atingir o valor selecionado (50 °C), por isso, a medida iniciou em 50 °C, foi até 52 °C, finalizando em 49 °C. Nota-se uma redução de resistência após a entrada do gás na câmara e, depois, um novo aumento. Sabe-se que a resistência é bastante dependente da temperatura, por este motivo, a variação de temperatura pode causar a variação de resistência dificultando a análise. É interessante analisar o comportamento durante toda a medida, mas comparar valores de resistência para uma mesma temperatura. Comparando dois patamares de temperatura em 50 °C, nota-se que o valor de resistência diminuiu. A variação de resistência foi de 1,37 % o que provavelmente indica uma sensibilidade ao gás. Essa variação foi uma redução do valor de resistência, o que é um resultado possível e existente na literatura [9] para outros gases, mas não se sabe o comportamento na presença de O₂ nesta temperatura. A parte de aumento de resistência ao final do gráfico, pode estar relacionada com a redução do fluxo de gás e possível equalização da pressão interna. O volume total de gás que entrou na câmara foi de 0,06 L.

A [Figura 12b](#) mostra que, para a amostra GaSb porosa, a entrada de gás na câmara gerou uma redução na resistência que pode ser verificada analisando dois patamares de mesma temperatura (58 °C) onde a variação foi de 1,96 %. Também, houve uma redução no valor da resistência, assim como houve para a amostra GaSb compacta. Este resultado pode estar indicando que nesta temperatura realmente pode ocorrer uma detecção resultante de uma redução de valor de resistência. O volume total de gás na câmara foi de 0,04 L.

4.7.3 Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 75 °C

Realizou-se uma medida em 75 °C sem a presença de gás apenas para verificar o comportamento da resistência com o aumento da temperatura. Esta medida foi interessante porque mostrou um valor bem alto de resistência, o qual não seria notado se fosse analisado apenas o valor em 50 °C e 100 °C. Ao olhar estes dois pontos a impressão seria de que a resistência apenas aumentou um pouco com o aumento da temperatura, porém ela aumentou bruscamente no meio do caminho e depois reduziu. A [Figura 13a](#) mostra um intervalo de medição antes e depois de 75 °C. Observando este intervalo pode-se no-

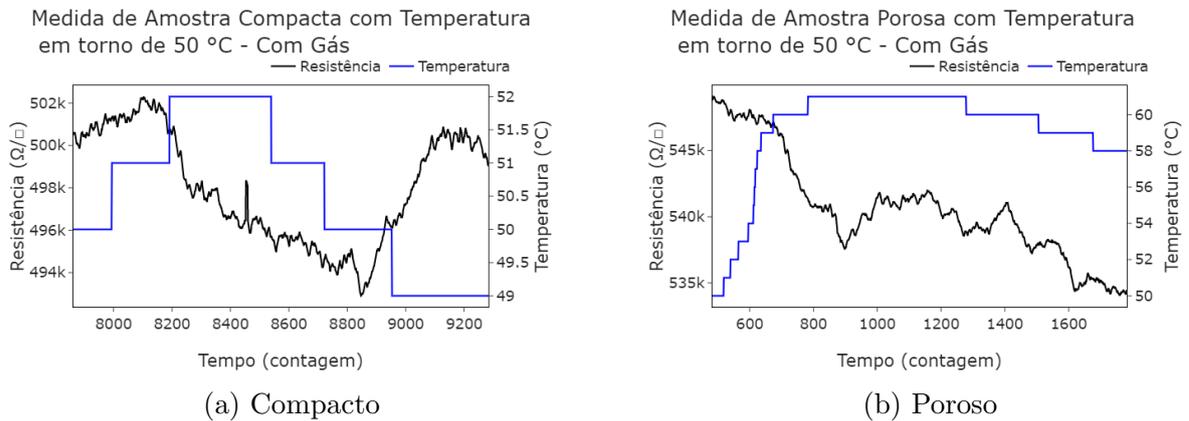


Figura 12: Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 50 °C com a presença de gás.

Fonte: Autor.

tar que a temperatura aumentou a uma taxa constante e a resistência tinha um valor quase constante até 63 °C quando ocorreu um aumento brusco que elevou o valor de resistência a ponto de sair da faixa de medição do equipamento. Logo depois, em 65 °C o valor voltou para a faixa de medição do equipamento e começou a reduzir rapidamente e, posteriormente, a redução do valor foi mais lenta.

Na [Figura 13b](#), pode-se ver que para o filme GaSb Poroso ocorreu um comportamento parecido com o da amostra GaSb Compacto, a diferença é o valor de temperatura que foi deslocado de 63 °C para 69 °C e, em 70 °C, retornou para um valor detectável pelo equipamento. Não foi encontrada nenhuma explicação razoável sobre este comportamento. Pode ter sido uma efetiva alteração físico-química no material GaSb, ou algum problema em módulos do ERAD-STF. Para verificar isso seria necessário analisar o comportamento de outros compostos e testar os módulos de medição do equipamento, o que está fora do escopo deste trabalho.

4.7.4 Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 100 °C

Na [Figura 14a](#), GaSb Compacto, é possível ver que a entrada de gás na câmara gerou um pequeno aumento na temperatura e conseqüente redução da resistência, porém, após isso, ocorreu um aumento da resistência que não foi linear com a temperatura. Ao comparar dois patamares com a mesma temperatura (100 °C) nota-se um aumento da resistência, o que vai de encontro a variação percentual calculada que foi de 8,43 %. Aqui, acredita-se que pode ter havido uma detecção de gás e que a sensibilidade do sensor a esse

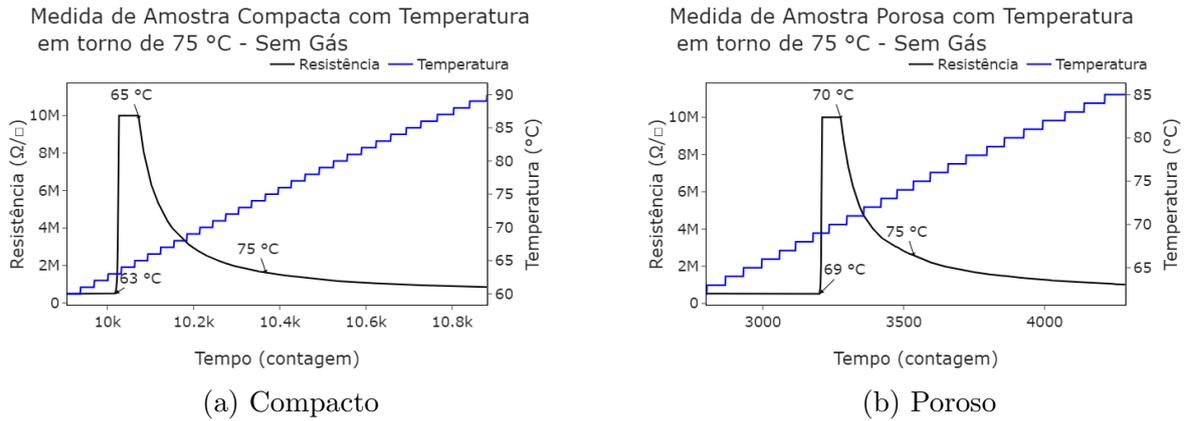


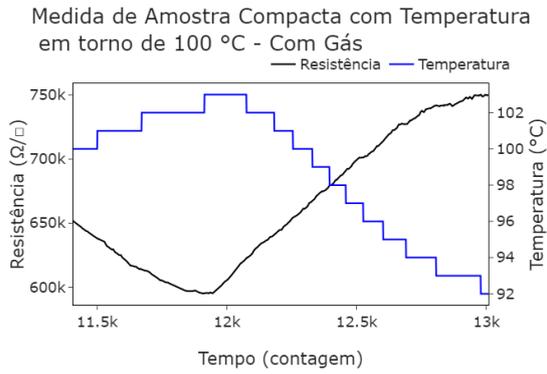
Figura 13: Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 75 °C sem gás.

Fonte: Autor.

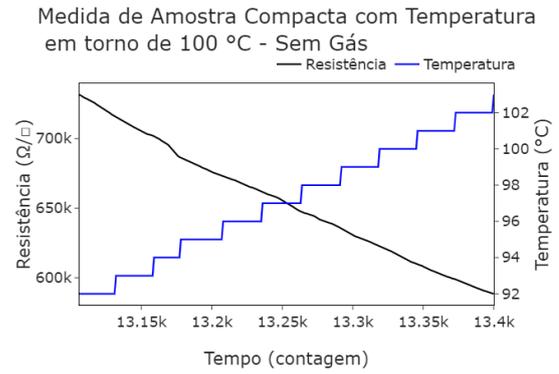
gás foi facilitada com o aumento de temperatura para 100 °C. O volume de gás colocado na câmara foi de 0,10 L. Esse volume foi maior do que antes para uma mesma pressão, isso pode estar relacionado à maior adsorção de gás no filme. A Figura 14b mostrou que para essa mesma variação em temperatura sem a presença de gás, em vácuo, a resistência varia quase que linearmente com a temperatura, fato esse que leva a acreditar que inclinação maior da curva de resistência na presença de gás é devida a sua detecção.

Na Figura 14c, medida de GaSb Poroso, pode-se notar uma variação muito maior de resistência para uma mesma temperatura (101 °C). Aqui a variação foi de 42,98 %. Também pode-se observar que o crescimento da curva de resistência não foi linear e apresenta pequenas ondulações que podem ter relação com a variação de fluxo de gás na câmara. O aumento brusco de temperatura devido a entrada de gás na câmara não causou uma queda tão grande na resistência, o que pode estar relacionado a um processo inicial de detecção que manteve uma elevação no valor de resistência. O volume total de gás foi de 0,05 L.

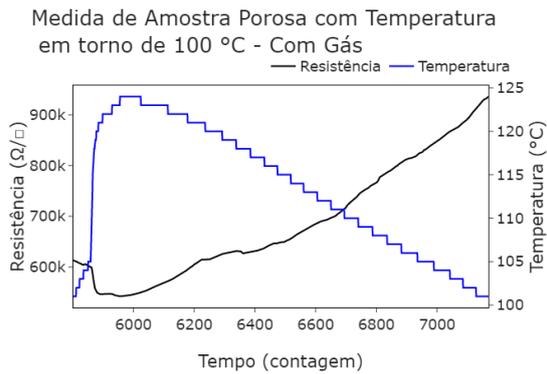
A fim de comparar o comportamento da resistência sem o gás para uma mesma temperatura deve-se observar o gráfico da Figura 14d. Nesta imagem, nota-se que o comportamento da resistência sem a presença de gás é proporcional ao inverso do comportamento da temperatura. Isso evidencia que o comportamento não linear na presença de gás provavelmente é devido a uma possível detecção.



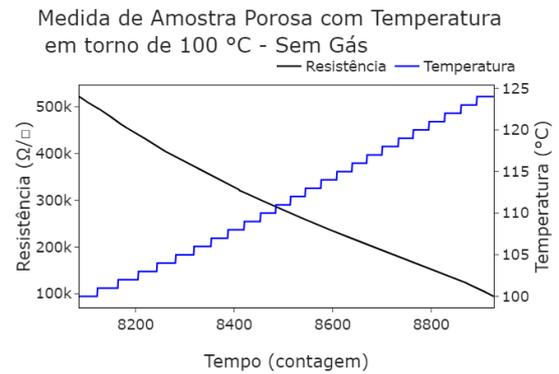
(a) Compacto: com gás



(b) Compacto: sem gás



(c) Poroso: com gás



(d) Poroso: sem gás

Figura 14: Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 100 °C.

Fonte: Autor.

4.7.5 Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 125 °C

Assim como foi realizada uma medida apenas de resistência em 75 °C, também realizou-se uma medida em 125 °C. Pode-se notar, olhando a [Figura 15a](#), GaSb Compacto, que a resistência apenas diminuiu com o aumento da temperatura.

A [Figura 15b](#), GaSb Poroso, mostra que a partir da temperatura de 128 °C a resistência mudou o seu comportamento bruscamente, tendo um efeito próximo ao de um platô, mas ainda com uma pequena variação. Comportamento bastante diferente da amostra compacta.

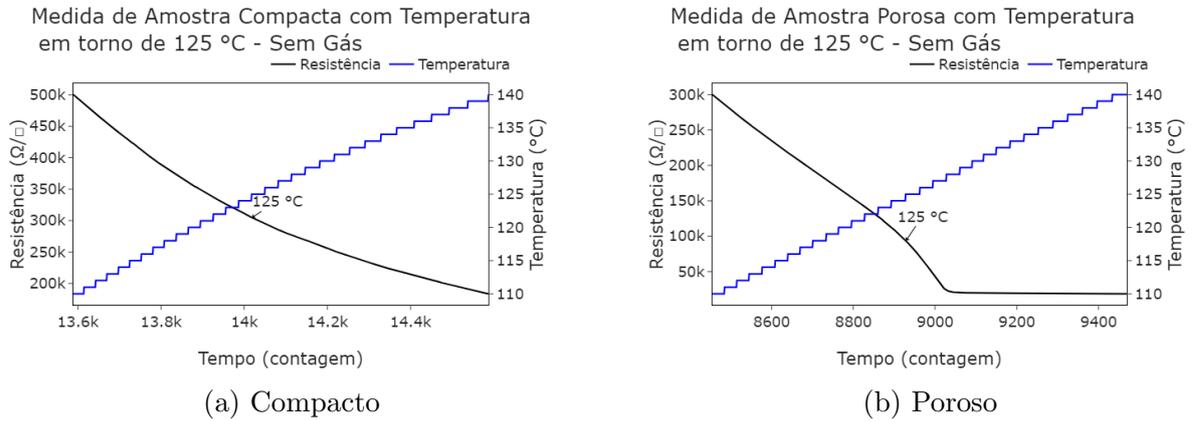


Figura 15: Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 125 °C sem gás.

Fonte: Autor.

4.7.6 Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 150 °C

A medida em 150 °C teve um aumento na resistência o que pode ser visto na [Figura 16a](#) comparando o trecho inicial onde tem-se dois patamares em 150 °C. Para melhor visualizar este aumento foi feito um *zoom* que pode ser visto na [Figura 16b](#). Este aumento foi mais significativo ainda do que os anteriores, visto que a variação percentual foi de 18,38 %. O volume total de gás foi de 0,04 L, menos do que na medida em 100 °C, porém com uma variação maior de resistência.

Na [Figura 16c](#) pode-se notar que a resistência reduziu bastante chegando em menos de 1 kΩ. Aqui, como em 50 °C, ocorreu um processo de redução na resistência para uma mesma temperatura. A variação foi de 145,01 %, o que pode indicar a maior detecção de gás dentre as temperaturas anteriores e dentre as amostras analisadas, porém, dado o baixíssimo valor de resistência e o comportamento diferente, é necessário ter cautela com este resultado. O volume de gás inserido na câmara foi de 0,06 L.

4.7.7 Medida de GaSb Compacto e GaSb Poroso em 23 °C após a amostra esfriar

Após as amostras esfriarem por alguns dias, foi feita, novamente, uma medida de resistência em temperatura ambiente sem gás com o intuito de avaliar se os filmes voltaram para o valor original de resistência que eles apresentavam antes de passar pelas medidas elétricas e pelo aumento de temperatura. O resultado das medidas da amostra GaSb Compacto pode ser visto na [Tabela 2](#).

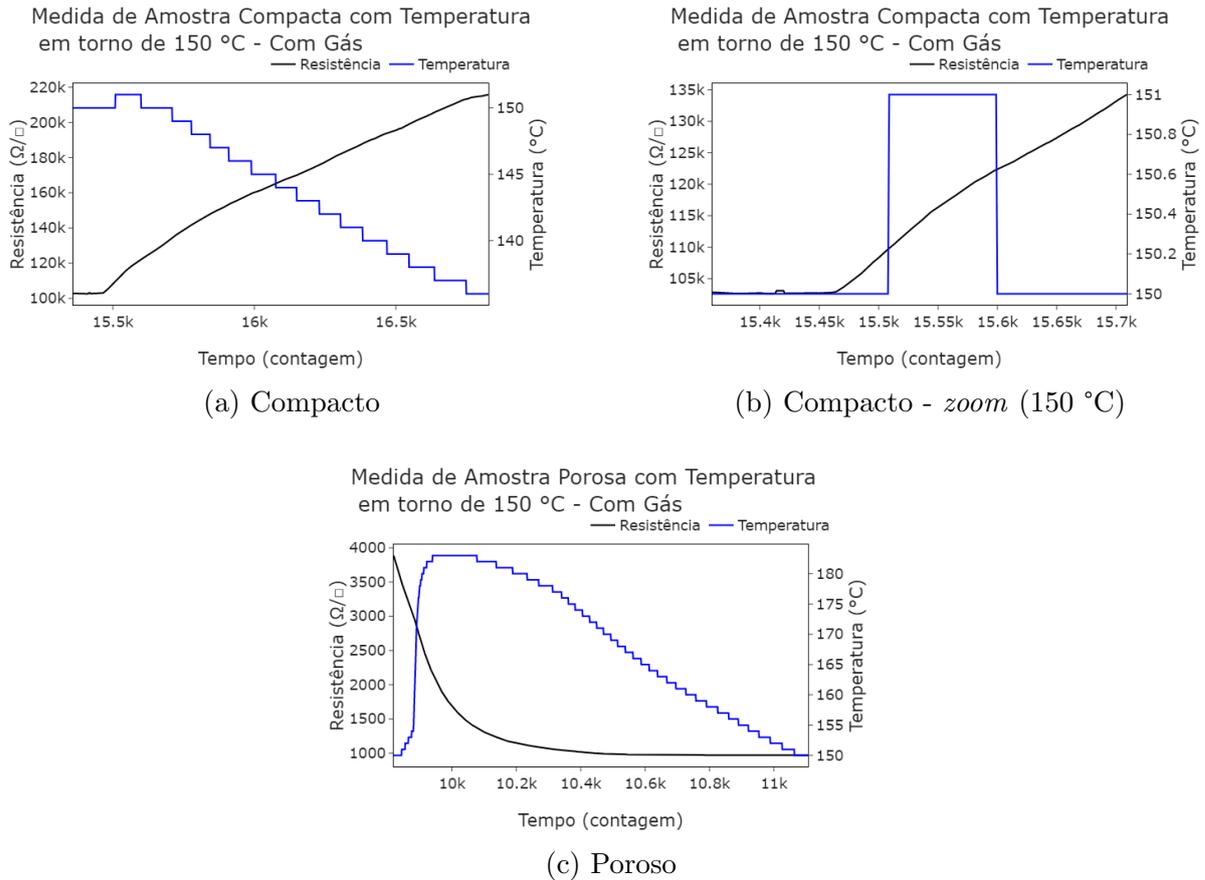


Figura 16: Medida das amostras GaSb compacto e GaSb poroso com temperaturas em torno de 150 °C na presença de gás.

Fonte: Autor.

Tabela 2: Verificação da integridade do filme GaSb Compacto.

Medida	Resistência ($\frac{\Omega}{\square}$)	Temperatura (°C)	Vácuo
Antes	466.434	27	Não
Depois	464.728	23	Não
Antes	480.423	27	Sim
Depois	505.462	24	Sim

Pode-se notar que os valores de resistência ficaram próximos aos originais, na mesma ordem de grandeza, mas a pequena diferença entre eles pode ser por causa da diferença de temperatura e condições ambientes nos diferentes dias de medidas. A medida com vácuo apresentou uma diferença maior, o que pode estar relacionado a presença de sujeira encontrada na câmara logo após a medida e uma quantidade bem pequena de resíduo que pode ser óleo. Após isso, iniciou-se um processo de investigação dos materiais que compunham o porta amostras para verificar se poderiam estar liberando óleo. Não se pode afirmar a origem do óleo, mas após a troca do porta amostras por outro porta

amostras todo de alumínio não apareceu mais óleo na câmara. Acredita-se que a origem do óleo pode ter sido do antigo porta amostras ou da antiga bomba que poderia ter impregnado os componentes da câmara. Essa troca foi feita antes de realizar as medidas com a amostra GaSb Poroso que também foram discutidas nesta seção.

Na [Tabela 3](#), GaSb Poroso, pode-se ver que o valor de resistência depois da medida não voltou para o valor inicial. Acredita-se que isso pode ter ocorrido após aquecer a amostra acima de 128 °C quando a resistência ficou em um valor baixo e o comportamento dela mudou ([Figura 15b](#)). É provável que se a amostra não tivesse sido aquecida além desse ponto, ela retornaria ao valor original como ocorreu durante a medida nas variações de resistência com aumento e redução da temperatura. A resistência que a amostra apresenta atualmente em temperatura ambiente é próximo ao último valor de resistência medido em 150 °C.

Tabela 3: Verificação da integridade do filme GaSb Poroso.

Medida	Resistência ($\frac{\Omega}{\square}$)	Temperatura (°C)	Vácuo
Antes	447.282	23	Não
Depois	1.030	23	Não
Antes	459.200	22	Sim
Depois	1.029	23	Sim

Por não haver tempo hábil para produzir novos materiais, visto que essa amostra porosa era única e ela passou por um processo irreversível, não foi possível reproduzir o resultado de detecção em temperatura ambiente e seria necessário fazer a repetição dessas medidas com novas amostras semelhantes (com as mesmas características), o que será objetivo de trabalhos futuros.

4.8 Medida com gás O₂ utilizando amostra de GaSb Poroso que sofreu *annealing*

A quarta amostra analisada com gás foi a amostra de GaSb poroso que sofreu *annealing*. Utilizou-se o mesmo procedimento, gás, fluxo, pressão e protocolo da seção [Medida com gás O₂ utilizando amostra de GaSb compacto e GaSb Poroso](#).

4.8.1 Medida de GaSb Poroso-*annealing* em 24 °C

O processo foi iniciado pela medida em temperatura ambiente e pode ser visto na [Figura 17](#). A curva azul mostra um período de estabilização do equipamento. Também é possível ver pelo comportamento da curva de resistência, onde era necessário esperar um tempo maior para ocorrer a estabilização e iniciar a medida. A curva verde diz respeito ao momento em que foi colocado gás dentro da câmara. Foi inserido um total de 0,03 L de gás na câmara. Não é possível notar variação na resistência. O valor de variação percentual foi 0,81 % que não é significativo neste trabalho. Esse resultado indica que o *annealing* pode ter alterado características do filme poroso, já que o filme que não sofreu *annealing* apresentou variação significativa em temperatura ambiente. Isso pode estar relacionado a uma maior presença de carbono como visto na seção [Análise das amostras de GaSb por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford \(RBS\)](#).

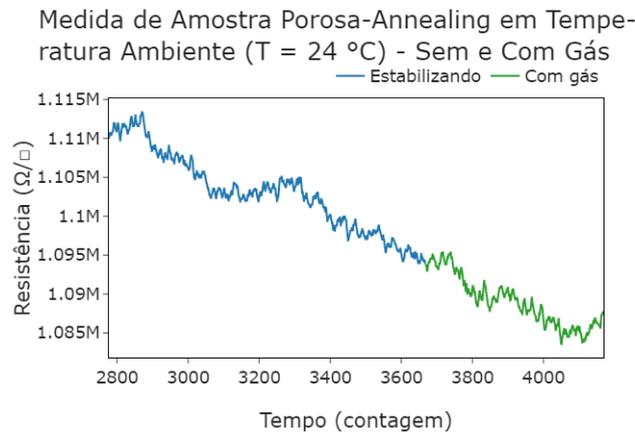


Figura 17: Medida de amostra porosa-*annealing* em temperatura ambiente (T = 24 °C) sem e com gás.

Fonte: Autor.

4.8.2 Medida de GaSb Poroso-*annealing* em 50 °C

Não foi possível realizar a medida em 50 °C porque a resistência aumentou drasticamente saindo do valor de medição do equipamento como pode ser visto na [Figura 18](#). A mudança no comportamento da temperatura ocorreu devido ao aquecedor da amostra ter sido ajustado para aquecer até 50 °C, então quando ele passou desse valor a taxa de variação de temperatura reduziu para depois a temperatura diminuir até atingir o valor desejado (50 °C). Como foi observado que não seria possível fazer a medida, não houve o período de redução de temperatura, sendo alterado o aquecedor para 75 °C. Devido ao

comportamento das outras amostras [Figura 13](#), supôs-se que esta apresentaria o mesmo comportamento. Conforme o esperado, a resistência voltou a reduzir após os 54 °C.

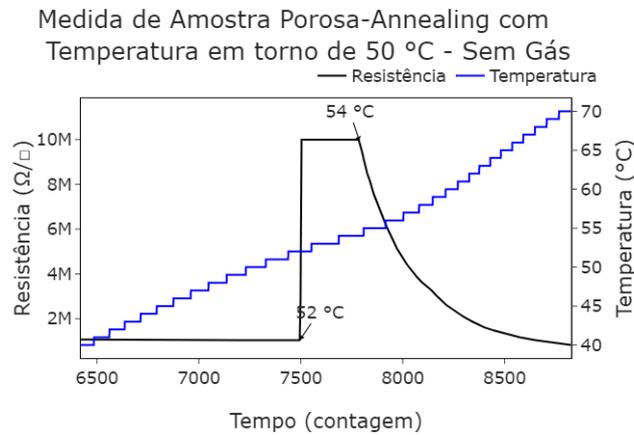


Figura 18: Medida de amostra porosa-*annealing* com temperatura em torno de 50 °C sem Gás.

Fonte: Autor.

4.8.3 Medida de GaSb Poroso-*annealing* em 75 °C

Como o comportamento de anomalia da resistência ocorreu em temperaturas mais baixas e como o filme poroso sofreu um processo irreversível, imaginou-se que ocorreria o mesmo processo para este filme, porém em temperatura inferior a 138 °C. Então, foi necessário alterar o protocolo de medição e excluir as medidas em 125 °C e 150 °C, supondo que o ponto de irreversibilidade poderia ocorrer antes de 138 °C. Optou-se por fazer uma medida com gás em 75 °C e outra em 100 °C. Novo protocolo (protocolo 3):

- Medida em temperatura ambiente em vácuo sem gás e com gás
- Medida em 50 °C em vácuo sem gás
- Medida em 75 °C em vácuo sem gás e com gás
- Medida em 100 °C em vácuo sem gás e com gás
- Medida em temperatura ambiente em vácuo sem gás em outro dia após o esfriamento completo da amostra

A medida em 75 °C [Figura 19](#) apresentou um comportamento bastante parecido com a medida em 100 °C da outra amostra porosa ([Figura 14c](#)). É visível a variação na

resistência para uma mesma temperatura, essa variação foi de 54,28 %. O volume total de gás foi de 0,06 L.

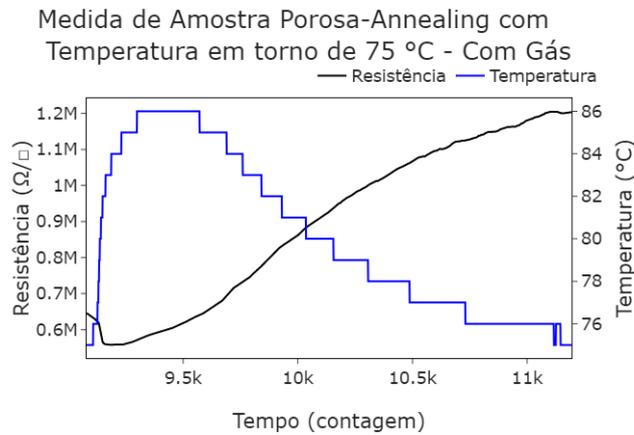


Figura 19: Medida de amostra porosa-*annealing* com temperatura em torno de 75 °C com gás.

Fonte: Autor.

4.8.4 Medida de GaSb Poroso-*annealing* em 100 °C

A amostra foi aquecida até 100 °C acompanhando a variação de resistência que já estava relativamente baixa ($\sim 134 \text{ k}\Omega$) em relação ao valor inicial ($\sim 1\text{M}\Omega$). Na [Figura 20](#) é possível ver um comportamento bastante parecido com a [Figura 19](#). A variação de resistência foi de 60,32 % que é a maior variação dentre os filmes nesta mesma temperatura. O volume de gás inserido na câmara foi de 0,04 L.

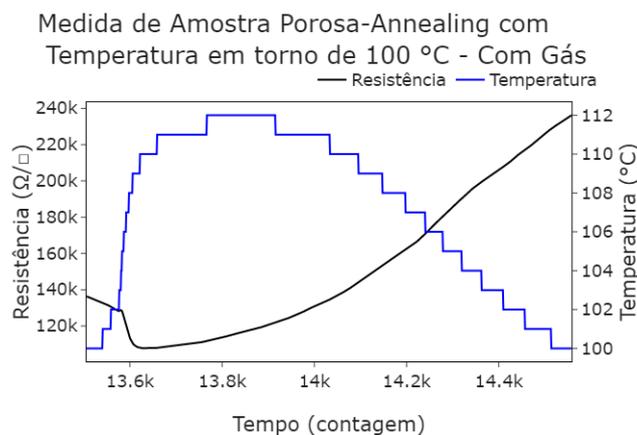


Figura 20: Medida de amostra porosa-*annealing* com temperatura em torno de 100 °C com gás.

Fonte: Autor.

4.8.5 Medida de GaSb Poroso-*annealing* em 23 °C após a amostra esfriar

Após a amostra esfriar por alguns dias, foi feita uma medida de resistência em temperatura ambiente sem gás e sem vácuo. Os resultados podem ser vistos na [Tabela 4](#). Pode-se ver que o valor de resistência voltou a ser maior do que 1 M Ω (mesma ordem de grandeza da medida inicial). Devido a problemas de instabilidade da luz, não foi possível esperar esta medida estabilizar, nem fazer a medida em vácuo. A única informação obtida foi o quanto variou a resistência durante o período que o equipamento esteve ligado (1.002.421 a 1.044.328).

Tabela 4: Verificação da integridade do filme GaSb Poroso-*Annealing*

Medida	Resistência ($\frac{\Omega}{\square}$)	Temperatura (°C)	Vácuo
Antes	1.110.634	24	Não
Depois	1.002.421 - 1.044.328	23	Não
Antes	1.094.157	24	Sim

4.9 Discussão acerca das medidas de GaSb Compacto, Poroso-*Annealing* e Poroso

Os filmes GaSb Compacto, GaSb Poroso e GaSb Poroso-*Annealing*, todos com espessura de 300 nm, passaram por medidas com gás O₂ em várias temperaturas. Para a temperatura ambiente, apenas o filme GaSb Poroso apresentou resposta à presença do gás. Isso provavelmente se deve a porosidade do filme e a presença de oxigênio em maior quantidade do que no filme compacto. Já o filme GaSb Poroso-*Annealing* pode não ter tido sensibilidade ao gás por apresentar uma quantidade grande de carbono e porque o *annealing* possa ter induzido uma reorganização no filme fazendo com que este deixe de ser uniforme.

No caso da amostra GaSb Poroso, foi iniciada a medida em temperatura ambiente em um dia, porém o software não salvou os dados, então a amostra ficou na câmara para ser medida no outro dia reiniciando-se o protocolo, o que pode estar relacionado a estabilização mais rápida da resistência do filme.

Em temperatura de 50 °C ambos os filmes GaSb Compacto e GaSb Poroso apresentaram uma redução de resistência na presença de gás. Já o GaSb Poroso-*Annealing*

apresentou uma resistência muito alta fora da leitura do equipamento, o que impossibilitou a medida com gás. Os filmes GaSb Compacto e GaSb Poroso apresentaram uma anomalia no valor de resistência nas temperaturas de 63 °C e 69 °C, respectivamente. Foi analisado também que, ao esperar o filme esfriar, este passa pelo processo de anomalia novamente, porém fazendo o percurso contrário da curva de resistência. O filme GaSb Poroso-*Annealing* apresentou uma variação na resistência, que pode indicar uma resposta ao gás, em 75 °C maior do que os outros filmes apresentaram em 100 °C.

Em 100 °C, o filme GaSb Poroso-*Annealing* teve a maior variação de resistência, seguido pelo GaSb Poroso e, por último, o GaSb compacto. Em 138 °C acredita-se que o filme GaSb Poroso passou por um processo irreversível quando atingiu um valor de resistência muito baixo. Não se sabe o que causou essa irreversibilidade, visto que outro filme fabricado da mesma maneira passou por *Annealing* a 200 °C e continuou tendo um alto valor de resistência. Também pode estar associado ao equipamento de medição que passa corrente pela amostra e aquecendo-a de modo não uniforme. O filme GaSb Poroso apresentou uma variação muito grande na presença de gás em 150 °C, a maior dentre todos os filmes medidos. No entanto, como esse filme anteriormente passou por um processo irreversível, é preciso estudar melhor este resultado e verificar se é devido à detecção. O filme GaSb Compacto teve uma sensibilidade expressiva em 150 °C dado a não porosidade do filme e a temperatura de detecção ser baixa em comparação com a literatura [4].

Os filmes GaSb Compacto e GaSb Poroso tiveram o mesmo protocolo de medidas. O filme GaSb Poroso-*Annealing* teve o protocolo de medidas um pouco diferente para evitar que ele sofresse um processo irreversível. A resistência do filme GaSb Poroso-*Annealing* foi um pouco mais do que o dobro do filme GaSb Poroso, possivelmente isso se deve a reorganização que o *Annealing* causou no filme. Todos os filmes tiveram o fluxo de gás variando até 80 sccm dado que era muito difícil manter em um único valor. Percebeu-se durante as medidas que a redução no fluxo perto do final da medida diminuía a taxa de variação de resistência e, em alguns casos, inverteu o crescimento da curva.

Analisando todos os comportamentos do filme GaSb Compacto, notou-se que ao elevar a temperatura para 50 °C, 100 °C e 150 °C ocorre variação significativa, portanto, indicaria detecção. A detecção em 50 °C é uma redução de valor de resistência, enquanto que em 100 °C e 150 °C é um aumento. Além disso, existe um fenômeno não compreendido que ocorre em 63 °C.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram realizadas medidas de resistência elétrica de filmes finos de Ga_2O_3 e GaSb com presença de Ga_2O_3 (compacto e poroso) para verificar se tais materiais podem ser usados na detecção de gases como O_2 . O trabalho, em seu desenvolvimento, foi possibilitando otimizar os parâmetros e condições experimentais para realizar as medidas, e definir protocolos bem estabelecidos, que serão a partir de agora utilizados em futuras medidas viabilizando um processo de fabricação de detector de gás usando Ga_2O_3 .

Como principais resultados, pode-se afirmar que o GaSb com presença de Ga_2O_3 em sua estrutura apresenta uma faixa de resistência dentro da faixa de medição do equipamento ERAD-STF. Isto possibilitou as análises, enquanto que o Ga_2O_3 puro tem valor de resistência fora da atual faixa de medição do ERAD-STF. O equipamento ERAD-STF foi validado para realizar as medidas dos filmes finos em vácuo, com e sem a presença de gás no meio, a fim de verificar se ocorreu alteração na medida de resistência elétrica, portanto, se serve para detecção. Existiram muitas variáveis presentes nas medidas, o que dificultou as conclusões sobre os comportamentos observados das curvas de resistência. Mas, tentando isolar trechos de mesma temperatura, consegue-se perceber e calcular as variações de resistência. É necessário produzir mais filmes para poder fazer várias medidas a fim de verificar se os resultados são reprodutíveis. Como proposto inicialmente, pretendeu-se usar também o gás NH_3 . No entanto, seu uso impõe maiores cuidados de manipulação, como utilizar uma capela, o que não foi exequível no tempo deste projeto.

Em síntese, pode-se sugerir que a detecção de O_2 ocorre para temperatura ambiente quando se tem um filme de GaSb poroso e é intensificada conforme aumenta-se a temperatura. Também ocorreu para filme compacto, porém em temperaturas a partir de $50\text{ }^\circ\text{C}$. O filme poroso que passou pelo processo de *annealing* a $200\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta respostas melhores do que os outros filmes. Estes resultados, devem ser considerados como preliminares e, portanto, precisam de mais estudos para assegurar a repetibilidade e precisão das medidas. Na hipótese de que isto se confirme, estaremos frente a um resultado auspicioso, de ter pela primeira vez um material contendo Ga_2O_3 , capaz de funcionar como detector de gás em faixas de temperaturas bem menores em comparação ao material puro, com a enorme vantagem de baixos custos de produção.

REFERÊNCIAS

- [1] NIKOLSKAYA E. OKULICH, D. K. A. S. D. N. A. M. D. T. A. A. C. B. A. B. R. G. P. G. A. K. M. K. A.; GOGOVA, D. Ion implantation in β -Ga₂O₃: Physics and technology. *J. Vac. Sci. Technol*, p. 1–26, 2021.
- [2] MEIXNER, M. F. e H. Gallium Oxide Thin Films: a New Material for High-temperature Oxygen Sensors. *Elsevier Sequoia*, p. 1–5, 1991.
- [3] SCHWEBEL M. FLEISCHER, H. M. C. D. K. T. CO-Sensor for domestic use based on high temperature stable Ga₂O₃ thin films. *Elsevier Science*, p. 1–6, 1998.
- [4] SCHWEBEL M. FLEISCHER, H. M. T. A selective, temperature compensated O₂ sensor based on Ga₂O₃ thin films. *Elsevier Science*, p. 1–5, 1999.
- [5] ROSSETTO, L. T. Dispositivo para Análise e Caracterização de Materiais Semicondutores Utilizados como Sensores de Gás. *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, p. 1–137, 2021.
- [6] VIEIRA, M. S. Desenvolvimento de Sensores de Gases Tóxicos com Filme de ZnO Usando o Método de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição. *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - São José dos Campos*, p. 1–143, 2015.
- [7] SCHIFINO, J. Tópicos de Físico-Química. *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, p. 1–346, 2013.
- [8] ZHOU Z. L. TANG, Z. T. Z. W. W. Z. G. Perovskite oxide of PTCR ceramics as chemical sensors. *Elsevier Science*, p. 1–5, 2001.
- [9] AFZAL, A. β -Ga₂O₃ Nanowires and Thin Films for Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors: Sensing Mechanisms and Performance Enhancement Strategies. *Elsevier Science*, p. 1–16, 2019.
- [10] FLINGELLI M.M. FLEISCHER, H. M. G. Selective detection of methane in domestic environments using a catalyst sensor system based on Ga₂O₃. *Elsevier Science*, p. 1–5, 1998.

- [11] PILLIADUGULA, N. G. K. R. Effect of pH dependent morphology on room temperature NH₃ sensing performances of β -Ga₂O₃. *Elsevier Science*, p. 1–9, 2020.
- [12] BAGHERI A. A. KHODADADI, A. R. M. Y. M. M. Strong effects of gallia on structure and selective responses of Ga₂O₃–In₂O₃ nanocomposite sensors to either ethanol, CO or CH₄. *Elsevier Science*, p. 1–10, 2015.
- [13] STEPANOV V.I. NIKOLAEV, V. B. S.; ROMANOV, A. Gallium Oxide: Properties and Applications - A Review. *Red. Adv. Mater. Sci.*, p. 1–24, 2015.
- [14] HOEFER J. FRANK, M. F. U. High temperature Ga₂O₃-gas sensors and SnO₂-gas sensors: a comparison. *Elsevier Science*, p. 1–6, 2001.
- [15] BOLZAN, C. A. Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Filmes de In_(0,5-x)Al_xSb_{0,5} Depositados por Magnetron Sputtering e Irradiados por Feixes de Íons. *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, p. 1–94, 2018.
- [16] SWANN, S. Magnetron Sputtering. *IOP*, v. 19, n. 2, p. 67–75, 1988.
- [17] MOURA, J. A. de S. Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier. p. 1–147, 2010.
- [18] AHMAD, I.; AKRAM, W. Introduction to Ion Implantation. *Intech*, p. 3–8, 2017.
- [19] TABACNIKS, M. H. Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS. *Universidade de São Paulo*, p. 1–17.
- [20] GABANA E. DE F. CHINAGLIA, L. H. A. E. H. Caracterização de Filmes Finos Através das Técnicas de RBS e XDR. *Centro Universitário FEI*, p. 1–2, 2018.
- [21] WIDJONARKO, N. E. Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. *Coatings*, 2016.
- [22] GIULIAN C. A. BOLZAN, J. B. S. C. R. d. C. R. Ion Irradiation-Induced Foams in Antimonide Binary Alloys: A Combination of Small Energy Bandgap with Giant Surface-to-Bulk ratio. *Elsevier Science*, p. 1–8, 2020.
- [23] MANZO C. A. BOLZAN, A. M. H. d. A. J. R. S. R. G. D. J. Structural and compositional analysis of GaSb nanofoams obtained by ion irradiation of sputtered films. *Elsevier Science*, p. 1–7, 2019.

- [24] Nick Day. *Crystallography Open Database*. Available at: <http://www.crystallography.net/cod/index.php>. Accessed in: 22/04/2022.