



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Sofia Raquel de Oliveira Mendes

ANÁLISE ESTRUTURAL E ELÉCTRICA DE
SENSORES DE HUMIDADE CERÂMICOS
DOPADOS COM TITÂNIO

Dissertação de Mestrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores, orientada por
Prof. Dr. Pedro Manuel Gens de Azevedo de Matos Faia e apresentada à
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2019



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Análise Estrutural e Eléctrica de Sensores de Humidade Cerâmicos Dopados com Titânio

Sofia Raquel de Oliveira Mendes

Setembro de 2019



Análise Estrutural e Eléctrica de Sensores de Humidade Cerâmicos Dopados com Titânio

Orientador:

Prof. Dr. Pedro Manuel Gens de Azevedo de Matos Faia

Júri:

Jaime Baptista dos Santos

Lino José Forte Marques

Pedro Manuel Gens de Azevedo de Matos Faia

Dissertação submetida para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Electrotécnica e de
Computadores.

Setembro de 2019

Este trabalho é escrito ao abrigo do antigo acordo ortográfico.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por me terem proporcionado mais esta etapa da minha vida e, por me terem dado força durante todo o tempo em que a ela me dediquei.

Agradeço ao meu namorado Jorge pela força, carinho, amor e companheirismo durante todos os momentos bons e maus que fui tendo ao longo da minha carreira académica e da vida.

Agradeço a todos os meus colegas de curso que se foram transformando em amigos ao longo do meu percurso académico neste departamento, principalmente aos que ficam no coração.

Agradeço ao Doutor Pedro Faia pela sua orientação, por todo o conhecimento transmitido, pela sua amizade e por todo o tempo despendido até ao culminar desta etapa.

Agradeço ao Neeraj Kumar por toda a ajuda fornecida, conhecimentos, tempo, amizade e, sem dúvida, paciência que teve e despendeu para me ajudar a terminar este trabalho¹.

Agradeço à Soraia Veríssimo pela sua amizade e força que me deu ao longo dos anos que frequentámos o curso e, principalmente nestes últimos dois anos em que as coisas se tornaram mais exigentes.

Na tentativa de não deixar ninguém de fora e, sem nomear ninguém, agradeço a todos os que contribuíram de alguma forma, para que esta etapa da minha vida fosse bem sucedida.

¹I thank Neeraj Kumar for all the help he provided, the knowledge, the time, the friendship, and without doubt the patience he had and spent to help me finish this work.

Resumo

A evolução constante e desenvolvimento de vários sectores como a electrónica, a indústria farmacêutica ou a indústria alimentar leva a um controlo apertado do ambiente de produção. Sensores de humidade tornam-se cruciais no controlo do ambiente em que estas indústrias necessitam de operar.

Com este trabalho é pretendido contribuir para o desenvolvimento de novos sensores com melhor resposta, mais rápidos e de produção mais barata. Assim, foi realizado o estudo em quatro possíveis sensores cerâmicos constituídos por silício, titânio e estanho (Si-Ti-Sn), recorrendo ao método de *sputtering* na sua fabricação, ao método de Espectroscopia de Impedância Eléctrica (EIE) para analisar a sensibilidade dos sensores na presença de humidade num ambiente controlado e, aos métodos de Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) e Espectroscopia por Difracção de Raios-X para analisar a composição química e a estrutura dos sensores em estudo.

A partir dos resultados obtidos pela EIE foi possível verificar que apenas a amostra Si500Ti8Sn40 apresentava sensibilidade à humidade, relevante à possibilidade de se tornar um sensor. As restantes amostras não apresentaram grande variação de sensibilidade na presença das várias percentagens de humidade relativa a que foram sujeitas (0% a 100% em incrementos de 10%).

Com base nos resultados da MEV verificou-se que a amostra Si500Ti8Sn40 apresentava uma superfície mais rugosa, indicando assim que seria uma amostra mais porosa do que a amostra Si500Ti15Sn40 (considerada a segunda melhor amostra de acordo com a sua sensibilidade à humidade, não apresentando mesmo assim grande variação nos espectros de impedância).

Os resultados obtidos por Difracção de Raios-X indicam que as amostras são quasi-amorfas, não apresentando picos significativos de titânio, visto que a quantidade presente também é reduzida. Verifica-se também a presença de silício e alguns picos referentes ao estanho.

Palavras-chave: Sensores Cerâmicos, Espectroscopia de Impedância Eléctrica, EIE, Espectroscopia por Difracção de Raios-X, Microscopia Electrónica de Varrimento, MEV, Humidade, Titânio, Silício, Estanho.

Abstract

The constant evolution and development of various sectors such as electronics, pharmaceutical or food industry leads to tight control of the production environment. Humidity sensors become crucial in controlling the environment in which these industries need to operate.

This work aims to contribute to the development of new sensors with better and faster response and cheaper production. Thus, the study was carried out in four possible ceramic sensors consisting of silicon, titanium and tin (Si-Ti-Sn), using the *sputtering* method in its manufacture: the Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) method to analyze the sensors sensitivity in the presence of moisture in a controlled environment, while Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) methods were used to analyze the chemical composition and structure of the sensors under study.

From the results obtained by the EIS it was possible to verify that only the Si₅₀₀Ti₈Sn₄₀ sample had moisture sensitivity, relevant to the possibility of becoming a sensor. The remaining samples did not show relevant electrical changes in the presence of the various relative humidity percentages to which they were subjected (0% to 100% in 10% increments).

Based on the results of the SEM it was found that the Si₅₀₀Ti₈Sn₄₀ sample had a rougher surface and thus indicating that it would be more porous than the Si₅₀₀Ti₁₅Sn₄₀ sample (considered the second best sample according to its sensitivity to humidity, yet showing no large variation in impedance spectra).

The results obtained by X-ray Diffraction Spectroscopy indicate that the samples are almost amorphous, showing no significant titanium peaks, since the amount present is also reduced. There is also silicon and some peaks related to tin.

Keywords: Ceramic Sensors, Electrical Impedance Spectroscopy, EIS, X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD, Scanning Electron Microscopy, SEM, Humidity, Titanium, Silicon, Tin.

Objectivos

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver um novo sensor cerâmico resistivo, constituído por uma base cerâmica feita de silício e, na qual é posteriormente efectuada uma deposição de uma camada reactiva de uma mistura de titânio (Ti) e estanho (Sn).

Pretendeu-se fazer uma análise de como várias percentagens de incorporação de Ti num composto Si-Sn influenciam a sensibilidade às variações de Humidade Relativa (HR).

Inicialmente foi feita a caracterização estrutural dos compostos, por SEM e Difracção de Raios-X.

Posteriormente foi avaliada a condutividade eléctrica do material sensor e, foi também avaliada a repetibilidade da resposta eléctrica do material.

"The triumphs of engineering skill rest on a chemical foundation."

— Horace G. Deming,

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Objectivos	ix
Lista de Acrónimos	xv
Lista de Símbolos	xvii
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxiii
1 Introdução	1
1.1 Classificação de Sensores	1
1.2 Humidade	3
1.3 Classificação de Sensores de Humidade	4
1.4 Funcionamento Químico do Sensor	5
1.5 Características Microestruturais do Sensor	7
1.6 Impedância de um Sensor de Humidade	9
1.7 Sensibilidade	10
1.8 Repetibilidade e Estabilidade	10
2 Métodos	11
2.1 Métodos de Produção do Sensor	11
2.1.1 <i>Sputtering</i>	11
2.2 Métodos de Caracterização do Sensor	17

2.2.1	Espectroscopia por Difracção de Raios-X	17
2.2.2	Microscopia Electrónica de Varrimento	23
2.2.3	Espectroscopia de Impedância Eléctrica	30
3	Resultados e Discussão	35
3.1	Introdução	35
3.2	Execução Prática	36
3.2.1	<i>Sputtering</i>	36
3.2.2	Sensores	36
3.2.3	Espectroscopia por Difracção de Raios-X	37
3.2.4	Microscopia Electrónica de Varrimento	37
3.2.5	Espectroscopia de Impedância Eléctrica	37
3.3	Espectroscopia de Impedância Eléctrica	38
3.3.1	Ensaio Iniciais de Sensibilidade	38
3.3.2	Relação Módulo da Impedância em Função da Humidade Relativa . .	41
3.3.3	Resposta Eléctrica Temporal do Sensor	42
3.4	Microscopia Electrónica de Varrimento	43
3.4.1	Introdução	43
3.4.2	Amostra Si500Ti8Sn40	43
3.4.3	Amostra Si500Ti15Sn40	44
3.5	Espectroscopia por Difracção de Raios-X	45
4	Conclusões	49
5	Bibliografia	51

Lista de Acrónimos

AFCOS	Active Fiber Core Optical Sensor
BSE	BackScattered Electrons
CCD	Charge-Coupled Device
CEES	Coeficiente de Emissão dos Electrões Secundários
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFV	Deposição Física de Vapor
DQV	Deposição Química de Vapor
D/F PT	Dew/Frost Point - Ponto de Condensação/Congelamento
EIE	Espectroscopia de Impedância Eléctrica
EIS	Electrical Impedance Spectroscopy
FEG	Field-emission Electron Gun
FFT	Fast Fourier Transform
GLAD	Glancing Angle Deposition
HA	Humidade Absoluta
HR	Humidade Relativa
iPVD	ionized Physical Vapor Deposition
MEMS	MicroElectroMechanical Systems
MEV	Microscopia Electrónica de Varrimento
MFC	Mass Flow Controllers

PPM	Partes Por Milhão
PVC	Polyvinyl chloride - Policloreto de Vinil
PVD	Physical Vapor Deposition
RFID	Radio-Frequency IDentification
SAW	Surface Acoustic Waves
SE	Secondary Electrons
SEEC	Secondary Electrons Emission Coeficient
SEM	Scanning Electronic Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscope
TPQ	Teoria do Ponto Quente

Lista de Símbolos

D	diâmetro médio
m	massa
P	porosidade
S	área da superfície cerâmica total
s	superfície específica
V	volume total do corpo cerâmico
V_p	volume total de poros

Lista de Figuras

1.1	Classificação dos sensores de acordo com o seu princípio de funcionamento. . .	2
1.2	Classificação dos sensores de acordo com o seu mecanismo de detecção. . . .	5
1.3	Mecanismo de Grotthuss em sensores cerâmicos protónicos, Etapa 1.	5
1.4	Mecanismo de Grotthuss em sensores cerâmicos protónicos, Etapa 2.	6
1.5	Mecanismo de Grotthuss em sensores cerâmicos protónicos, Etapa 3.	6
1.6	Diagrama das bandas de Energia. (a) $T = 0$ K (b) $T > 0$ K.	7
1.7	Tipos de poros existentes nos sensores cerâmicos, de acordo com o número de saídas na superfície de base cerâmica: (a) Poros de passagem aberta, (b) Poros sem saída, (c) Poros fechados.	8
1.8	Desenho esquemático da estrutura interna de um sensor cerâmico poroso. . .	9
2.1	Esquema do Método de Sputtering.	11
2.2	Espectro electromagnético.	17
2.3	Tubo de Crookes.	18
2.4	Tubo de Coolidge.	18
2.5	Sincrotrão da Universidade do Michigan, em 1949.	19
2.6	Esquema ilustrativo da emissão de raios-X.	19
2.7	Modelo da Lei de Bragg em 2D.	21
2.8	Desenho esquemático de um espectrómetro de raios-X genérico.	23
2.9	Desenho esquemático do volume de excitação para números atómicos (Z) diferentes e energias do feixe (E).	26
2.10	Desenho esquemático do volume de interacção para várias interacções electrão-amostra.	27
2.11	Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.	28
2.12	Gráfico da impedância Z representada como um vector plano usando coordenadas rectangulares e polares.	33

3.1	Impedância eléctrica para Humidade Relativa (HR) de 10% a 100% para o Sensor E.	35
3.2	Câmara onde são simuladas as diferentes concentrações de HR durante a execução da Espectroscopia de Impedância Eléctrica (EIE)	38
3.3	Impedância Eléctrica de 10% a 100% HR para o sensor Si400Ti4Sn50.	39
3.4	Impedância Eléctrica de 10% a 100% HR para o sensor Si400Ti8Sn50.	39
3.5	Impedância Eléctrica de 10% a 100% HR para o sensor Si500Ti8Sn40.	39
3.6	Impedância Eléctrica de 10% a 100% HR para o sensor Si500Ti15Sn40.	39
3.7	Impedância eléctrica para HR de 10% e 40% a 70%	39
3.8	Impedância eléctrica para HR de 70% a 100%	39
3.9	Impedância eléctrica para HR de 10% a 70%	40
3.10	Impedância eléctrica para HR de 70% a 100%	40
3.11	Módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz para os sensores Sn500Ti8Sn40, Sn500Ti15Sn40 e Sensor E.	41
3.12	Módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz para o Sensor E.	41
3.13	Módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz para o sensor Sn500Ti8Sn40.	41
3.14	Módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz para o sensor Sn500Ti15Sn40.	41
3.15	Impedância eléctrica para HR de 10% a 60%	42
3.16	Impedância eléctrica para HR de 60% a 100%	42
3.17	Impedância eléctrica para HR de 10% a 70%	43
3.18	Impedância eléctrica para HR de 70% a 100%	43
3.19	Imagem da superfície do sensor com ampliação de 10kX.	44
3.20	Imagem da superfície do sensor com ampliação de 30kX.	44
3.21	Imagem da superfície do sensor com ampliação de 50kX.	44
3.22	Imagem da superfície do sensor com ampliação de 10kX.	45
3.23	Imagem da superfície do sensor com ampliação de 30kX.	45
3.24	Imagem da superfície do sensor com ampliação de 50kX.	45
3.25	Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 para valores de 2θ de 20 a 90 graus	46
3.26	Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de silício registadas para 2θ entre 28 e 57 graus.	46

3.27	Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de titânio registradas para 2θ entre 38 e 66,5 graus.	46
3.28	Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de estanho registradas para 2θ entre 30 e 45 graus.	47
3.29	Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de estanho registradas para 2θ entre 54 e 65 graus.	47
3.30	Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de estanho registradas para 2θ entre 73 e 80 graus.	47

Lista de Tabelas

3.1	Composição química e potências usadas na produção dos sensores.	36
3.2	Tabela de correspondência de bandas de espectroscopia de raios-X obtidas para as amostra <i>versus</i> valores teóricos.	48



Introdução



1 Introdução

A humidade é um problema real em áreas tão importantes como a saúde, o desenvolvimento de novas tecnologias, a automação industrial, etc., sendo necessário determinar os seus valores para que se possa controlar esses ambientes [1–3].

Actualmente, existem muitos sensores de humidade no mercado mas, algumas das suas características ainda estão muito aquém do que se pretende, tal como tempo de resposta elevado para determinadas aplicações, histerese demasiado grande, fraca linearidade, temperatura de trabalho inferior ao que se pretende, fraca estabilidade a longo termo e por isso fraca repetibilidade de medições, fraca precisão nos extremos da escala de humidade [4], entre outros.

1.1 Classificação de Sensores

Desde sempre que a humidade é um problema que afecta muitas áreas de trabalho, tendo ganho maior importância o seu controlo nos últimos anos devido ao evoluir da tecnologia e da ciência. É de extrema importância o seu controlo e monitorização na indústria farmacêutica, na produção de componentes electrónicos, em sistemas de automação, em aplicações instrumentais, na climatologia e sistemas de informação geográfica e na agricultura [1–3], só para citar alguns exemplos. Assim, nasceu e foi evoluindo o interesse e a necessidade de estudar e desenvolver dispositivos capazes de fazer a medição de valores de humidade de uma forma mais rápida e mais eficaz no ambiente que se pretende controlar.

Os sensores, de uma forma geral, podem ser caracterizados de acordo com diversos parâmetros, sendo um deles o seu princípio de funcionamento, criando assim duas categorias possíveis, os sensores físicos e os sensores químicos [5] (**Figura 1.1**).

Os sensores físicos são baseados em propriedades como efeito fotoeléctrico, termoeléctrico, magnetoeléctrico, entre outros, transformando a mais pequena variação de uma quantidade física num sinal eléctrico.

O funcionamento dos sensores químicos é baseado em reacções electroquímicas, ou adsorção química, produzindo um sinal eléctrico também quando se verifica uma pequena variação na propriedade a ser medida.

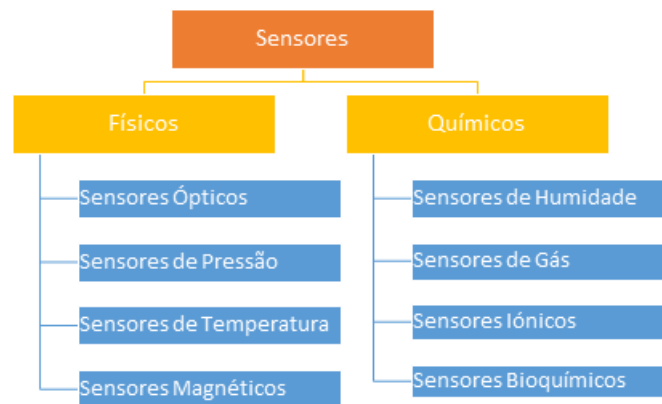


Figura 1.1: Classificação dos sensores de acordo com o seu princípio de funcionamento.
(Adaptado da referência [5])

Outra forma de classificação dos sensores é feita com base nos materiais usados no seu fabrico, podendo ser sensores metálicos, cerâmicos, poliméricos ou sensores compósitos [5]. Nos anos mais recentes, a necessidade de sensores mais baratos e com propriedades diferentes, por vezes só alcançadas com a utilização de materiais compósitos, tem conduzido a que as últimas três categorias venham a ser cada vez mais exploradas.

O tipo de tecnologia usada no fabrico dos sensores é outra forma de caracterizá-los, sendo divididos em sensores integrados, sensores de filme fino, sensores de filme espesso e sensores volúmicos.

Os sensores integrados são sensores fabricados com a mesma tecnologia que se fabricam os circuitos integrados, encontrando-se o sensor e parte do circuito de processamento primário do sinal num único dispositivo.

Os sensores de filme fino são fabricados usando como base um substracto, onde são depositadas camadas finas dos materiais escolhidos. A velocidade de deposição dos materiais no substracto é de poucos nanómetros por minuto.

Os sensores de filme espesso são fabricados usando um substracto cerâmico onde é aplicada uma pasta com o material sensorial que posteriormente sofre um tratamento térmico designado por sinterização de forma a que o filme fique uniforme.

Os sensores volúmicos são fabricados com recurso a um processo de mistura de materiais seguida pela sinterização destes [3,5–7]. Como exemplos dos processos de mistura usados na fabricação destes sensores tem-se: os processos de moagem, o método sol-gel [8] e o método Glancing Angle Deposition (GLAD) [1,9].

No processo de moagem os componentes são misturados e moídos num almofariz, ou usando, por exemplo, um moinho de bolas ou um moinho planetário, de forma a homogeneizar a mistura dos componentes do sensor e diminuir o tamanho dos grãos dos compostos (abaixo dos 5 μm). Este processo é normalmente realizado com adição de um solvente para facilitar a moagem. Posteriormente é feita a secagem e desidratação do composto com recurso a filtração e aquecimento em forno. Segue-se a granulação, etapa em que o pó obtido anteriormente é dispersado em grânulos com as dimensões, forma e plasticidade finais pretendidas (plasticidade que pode ser, se necessário, obtida com recurso a adição de PVC ou parafina). Segue-se a prensagem do material. A etapa seguinte é a sinterização, realizada a temperaturas entre 600°C e 1200°C e que permite a ocorrência de reacções químicas de fase sólida (a atmosfera em que este processo é realizado também pode ser diversa, ar, argon, azoto, etc...).

O método de sol-gel é um método em que se faz uma solução coloidal (sol) precursora de uma rede de polímeros ou partículas discretas (gel) e que, posteriormente, é submetida a um tratamento térmico de forma a obter a estabilização do material.

O GLAD é um método em que o substrato é colocado em posição oblíqua ao fluxo de vapor incidente e, formam-se colunas isoladas do material de deposição em direcção à fonte de vapor, podendo haver rotação do substrato de forma a esculpir as colunas no formato que se quiser.

1.2 Humidade

A humidade de um ambiente é definida como a quantidade de vapor de água presente nesse ambiente, havendo duas formas de a medir: sensores de Humidade Relativa (HR) e sensores de Humidade Absoluta (HA) [1].

Para quantificar a humidade, as métricas mais usadas são a HR, Partes Por Milhão (PPM) e Dew/Frost Point - Ponto de Condensação/Congelamento (D/F PT) [1].

A Humidade Relativa é definida como a taxa da quantidade de vapor de água presente no ambiente em estudo, em relação à quantidade máxima de vapor de água que esse ambiente pode suportar (ambiente saturado), considerando sempre a mesma temperatura em ambos os ambientes. Como a HR é dependente da temperatura, é assim considerada uma medição relativa. A HR é dada pela Equação 1.1:

$$HR = \frac{P_V}{P_S} \times 100 \quad (1.1)$$

Com P_V a pressão parcial de vapor de água do ambiente e P_S a pressão vapor do ambiente saturado de vapor de água, em Bar ou kPa [2].

O método de medição de PPM pode ser feito tendo em conta a massa (PPM_w) (Equação 1.2), ou o volume (PPM_v) [1, 2, 10], ou a pressão parcial do vapor de água (PPM_P), ou a fracção molar (PPM_x) [11]. A unidade usada, normalmente, no caso de PPM_w é o mg/kg.

$$PPM_w = \frac{m_{H_2O}}{m_{ar seco}} \quad (1.2)$$

De uma forma geral, os métodos de PPMs são definidos como sendo a razão entre a quantidade de vapor de água no ambiente em estudo relativamente à quantidade de ar seco do mesmo ambiente.

O Ponto de Condensação é a temperatura acima de 0°C à qual o vapor de água do ambiente em estudo começa a condensar, enquanto o Ponto de Congelação é a temperatura abaixo de 0°C à qual o vapor de água do ambiente em estudo congela [1, 2]. O ponto D/F é a temperatura à qual a pressão de vapor do ambiente saturado de vapor de água é igual à pressão parcial do vapor de água na atmosfera [2].

De referir que tanto a medição por PPMs como pelo ponto D/F reportam Humidades Absolutas de um ambiente porque, apesar do ponto D/F depender da pressão, não depende da temperatura e, a medição em PPMs também não depende da temperatura.

O estudo de sensores de Humidade Relativa tem crescido amplamente devido a vários factores, nomeadamente o custo de fabrico, os bons resultados na leitura de humidade do ambiente, a resposta rápida de leitura com a variação das condições do ambiente, a facilidade de execução comparativamente a um sensor de humidade absoluta e a miniaturização do sensor.

1.3 Classificação de Sensores de Humidade

Entrando na categoria de sensores de humidade, é também possível classificá-los com base em determinadas propriedades, como por exemplo, de acordo com o seu mecanismo de detecção, dando origem a três categorias principais, sensores electrónicos, acústicos e ópticos. Na **Figura 1.2** são apresentados alguns exemplos de tipos de sensores que pertencem a cada classe [4].

Os primeiros sensores de humidade eram mecânicos e eram lentos e imprecisos. Com a evolução da electrónica, foram criados os primeiros sensores electrónicos, sendo por isso, a

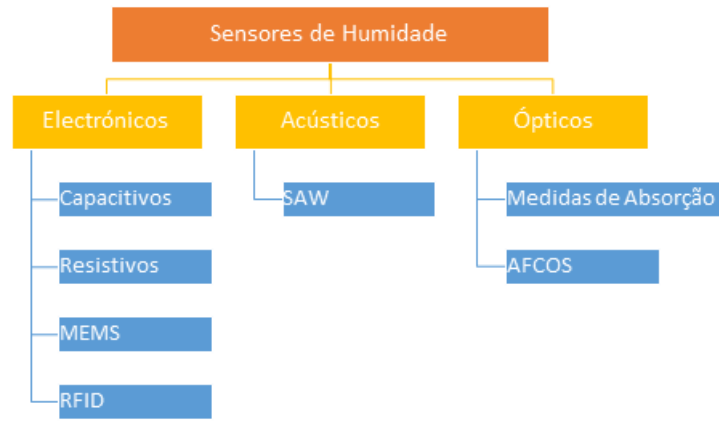


Figura 1.2: Classificação dos sensores de acordo com o seu mecanismo de detecção.
(Adaptado da referência [4])

categoria de sensores de humidade mais antiga ainda em uso e também a dominante.

Posteriormente desenvolveram-se sensores acústicos, baseados em ondas acústicas, mas actualmente não se tem reportado desenvolvimentos significativos sobre o seu uso.

Entretanto surgiu uma nova categoria com base no desenvolvimento/utilização da fibra óptica, a categoria dos sensores ópticos. Estes apresentam vantagens importantes em relação aos electrónicos: são mais robustos, mais rápidos e, além disso, não geram faíscas o que os torna uma boa opção para a indústria química que usa solventes inflamáveis. As desvantagens destes sensores é o custo elevado [4], o que leva a que os sensores electrónicos sejam os mais usados, visto serem mais acessíveis financeiramente e, possuírem bons tempos de resposta, amplo espectro de medida de humidade, fácil uso e aplicação, e elevada fiabilidade.

1.4 Funcionamento Químico do Sensor

Num sensor de humidade cerâmico, a interacção entre as moléculas de água e o material passa por três etapas [1,2,5,12]. A primeira etapa é uma etapa designada por adsorção química (quimisorção) em que as moléculas de água se ligam aos centros metálicos depositados na base cerâmica, criando um complexo de adsorção que origina grupos hidroxilo à superfície do sensor (**Figura 1.3** [13]).

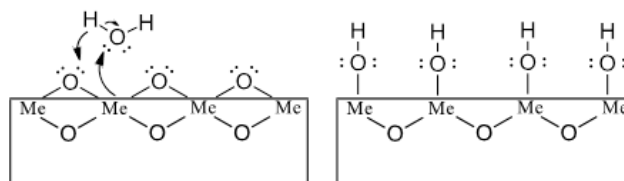


Figura 1.3: Mecanismo de Grotthuss em sensores cerâmicos protónicos, Etapa 1.
(Adaptado da referência [13])

Numa segunda etapa, mais moléculas de água vão agora ser atraídas por esses grupos hidroxilo, formando duas ligações por pontes H entre cada molécula de água e dois grupos hidroxilo. Esta adsorção é considerada a primeira adsorção física ou fisissorção. Esta monocamada de moléculas de água tem pouca ou nenhuma mobilidade devido a essas duas ligações, não podendo assim haver ainda a condução protónica (**Figura 1.4** [13]).

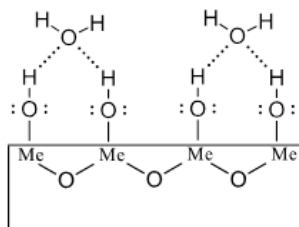


Figura 1.4: Mecanismo de Grotthuss em sensores cerâmicos protónicos, Etapa 2.
(Adaptado da referência [13])

Na terceira etapa, a segunda e subsequentes adsorções físicas, as moléculas de água do ambiente vão formar as ligações por pontes H com as moléculas da camada anterior, tendo agora mais mobilidade que as da camada anterior, sendo possível a condução protónica definida pelo mecanismo de Grotthuss (**Figura 1.5** [13]).

Neste mecanismo a condução ocorre por transporte de um protão ao longo de uma camada de água, sendo que, quimicamente, o que acontece é a formação e quebra de ligações por pontes de hidrogénio entre moléculas de água adjacentes, despoletadas pela ligação de um protão na primeira molécula de água e da quebra de ligação de um protão na última molécula de água.

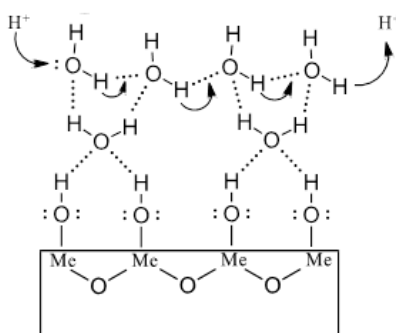


Figura 1.5: Mecanismo de Grotthuss em sensores cerâmicos protónicos, Etapa 3.
(Adaptado da referência [13])

A condutividade eléctrica é a característica do sensor que se vai medir e cuja variação é influenciada por estas etapas.

Em cada sensor cerâmico existe uma organização molecular que pode ser definida por cristalina ou amorfa. Diferentes composições moleculares e condições de temperatura e

pressão determinam a organização mais ou menos ordenada da estrutura molecular, caso se pretenda variar a porosidade do sensor.

Por análise da estrutura e, como à partida não há diferenças na disposição da estrutura de bandas do cristal seja ela mais ou menos ordenada, apenas há diferença na largura da banda proibida, considerando-se a existência de uma banda de valência, de uma banda de condução e da banda proibida.

A banda de valência encontra-se completamente preenchida com electrões a uma temperatura de 0 K, havendo promoção dos electrões para a banda de condução quando a temperatura aumenta e a energia fornecida aos electrões é igual ou ultrapassa a energia da largura da banda proibida. De referir que a 0 K na banda de condução não se encontram electrões livres.

A largura da banda proibida é definida com base na diferença de energia entre a camada mais baixa da banda de condução (E_c) e a energia da camada mais alta da banda de valência (E_v), sendo este valor a energia de activação (E_g) (**Figura 1.6**).

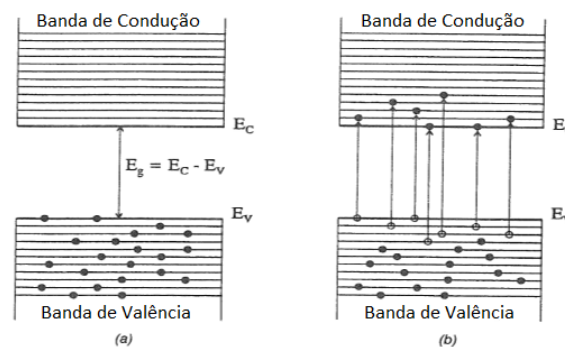


Figura 1.6: Diagrama das bandas de Energia. (a) $T = 0\text{ K}$ (b) $T > 0\text{ K}$.
(Adaptado da referência [5])

A humidade afecta a condutividade através da concentração de protões (H^+) e através de alterações na energia de activação [5].

1.5 Características Microestruturais do Sensor

A forma estrutural do sensor cerâmico, como já referido, pode ser mais ou menos organizada dependendo das características que se pretende que o sensor tenha.

Um sensor cerâmico pode possuir uma estrutura cristalina ou amorfa, dependendo da sua constituição molecular e das condições de temperatura e pressão a que foi sujeito aquando da sua produção.

A existência de poros nos sensores cerâmicos é uma característica que favorece a resposta à humidade, uma vez que um sensor mais poroso possui maior área superficial que um menos poroso [2] (recorde-se que a interacção com as moléculas de água ocorre à superfície do material sensor).

Existem três tipos de poros nos sensores cerâmicos, de acordo com o número de saídas que possuem na base cerâmica: poros de passagem aberta, poros sem saída e poros fechados (**Figura 1.7**) [5].

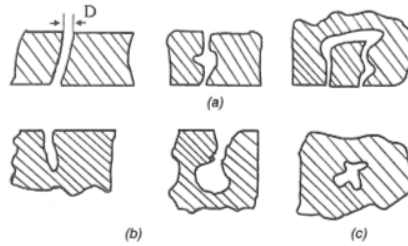


Figura 1.7: Tipos de poros existentes nos sensores cerâmicos, de acordo com o número de saídas na superfície de base cerâmica: (a) Poros de passagem aberta, (b) Poros sem saída, (c) Poros fechados.

(Adaptado da referência [5])

Nos sensores cerâmicos porosos é necessário ter em conta algumas características importantes no seu fabrico, tais como o diâmetro médio do corte transversal dos poros (D), a porosidade (P) da cerâmica e a superfície específica.

No caso dos sensores de humidade e, no que se refere ao parâmetro D , este deverá ser superior a 3 nm, caso contrário o sensor apresenta baixa sensibilidade abaixo dos 30% de HR.

A porosidade (P) é definida como a taxa do volume total de poros (V_p) em relação ao volume total do corpo cerâmico (V).

$$P = \frac{V_p}{V} \quad (1.3)$$

A superfície específica (s), medida em m^2/kg , é definida como a taxa da área da superfície cerâmica total (S) em relação à sua massa (m). De notar que S é a soma da área da superfície do corpo cerâmico e da área da superfície interna dos poros.

$$s = \frac{S}{m} \quad (1.4)$$

Como já referido, a superfície específica do sensor tem uma importância vital no seu comportamento na presença da humidade, visto que é na superfície do sensor que se dão as

reações com as moléculas do vapor de água. No entanto, não é possível dizer que quanto maior a superfície ou o número e a dimensão dos poros, melhor será a sensibilidade do sensor, uma vez que quanto maiores os poros, maior a quantidade de humidade adsorvida e, maior a possibilidade de deterioração do sensor e de ocorrerem problemas de recuperação, sendo necessário recalibrações mais frequentes. Aliás, para cada tipo de composto usado no fabrico de um sensor de humidade cerâmico existe um conjunto optimizado de valores/condições destes parâmetros sendo necessário determinar qual é. Uma forma de controlar estes parâmetros é por escolha de uma gama de temperaturas correcta e aditivos adequados à formação da porosidade pretendida [5].

Um exemplo de como pode ser o interior de um sensor de humidade cerâmico poroso encontra-se representado na (**Figura 1.8**) [6].

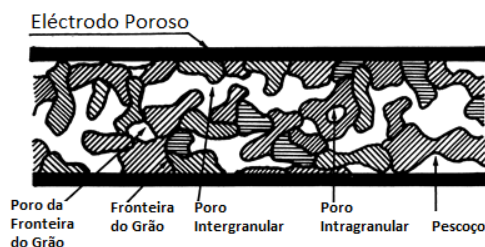


Figura 1.8: Desenho esquemático da estrutura interna de um sensor cerâmico poroso.
(Adaptado da referência [6])

1.6 Impedância de um Sensor de Humidade

O circuito equivalente de um sensor de humidade é complicado de se definir, visto que representa o efeito da humidade na condução eléctrica e na polarização do material, havendo diversas hipóteses propostas [14,15]. A escolha entre as possíveis hipóteses que se adequam (razoavelmente) ao sistema é baseada na simplicidade e consistência relativas aos processos químicos e físicos envolvidos no sistema [16]. De uma forma geral, os diferentes mecanismos envolvidos na resposta eléctrica do sensor à humidade são representados por uma associação de circuitos mais pequenos e simples, cada um representando uma contribuição/efeito específico. Estes circuitos mais pequenos, são normalmente representados por conjuntos de resistências em paralelo com condensadores. Definindo a resistência por R , e o condensador por C e, considerando o funcionamento do sensor a uma frequência ω , é possível definir a sua impedância Z .

$$Z = \frac{R}{(1 + j\omega RC)} \quad (1.5)$$

A constante de tempo do sensor é definida por $\tau_0 = RC$. Tem-se um sensor resistivo quando $\frac{1}{R} \geq \omega C$ e a condutância prevalece e, um sensor capacitivo quando se verifica o contrário e a susceptância prevalece.

Tanto a resistência como a capacidade são parâmetros típicos de um sensor a um dado valor fixo de humidade.

Ainda de referir que, tanto a resistência como a capacidade de um sensor são dependentes da temperatura a que ele se encontra. [5]

1.7 Sensibilidade

A sensibilidade do sensor de humidade pode ser definida da seguinte forma:

$$Sens = \frac{\Delta R}{R_2 \times \Delta HR} \times 100 \quad [\%/ \%] \quad (1.6)$$

quando para uma variação de humidade de $\Delta HR = HR_2 - HR_1$ se verifica uma variação na resistência do sensor de $\Delta R = R_1 - R_2$. Outra forma de cálculo da sensibilidade de um sensor de humidade pode simplesmente ser usando o quociente entre o valor das duas resistências medidas a diferentes valores de humidade [5].

$$Sens = \frac{R_1}{R_2} \quad (1.7)$$

1.8 Repetibilidade e Estabilidade

Uma característica importante de um sensor é a repetibilidade dos seus resultados, ou seja, a capacidade que o sensor tem de fornecer valores semelhantes e/ou iguais mediante as mesmas condições, e executadas pelo mesmo operador. É uma característica importante visto que, a obtenção de resultados muito dispares em testes sob as mesmas condições leva a considerar o sensor como imprevisível, e não será fiável como sensor. O sensor terá que fornecer resultados semelhantes mesmo que se passem meses ou anos entre leituras.

Outra característica importante é a estabilidade do sensor, ou seja, a resistência que este tem relativamente à degradação por agentes externos, como temperatura, luz, pressão, etc.. A estabilidade de um sensor é importante na medida em que a constante exposição à humidade e aos factores ambientais tende a alterar a sua estrutura e/ou composição, dando origem a erros de leitura. Quanto melhor a estabilidade do sensor, melhor será a sua resistência aos agentes externos a que está sujeito e, melhor será a sua durabilidade.

Métodos

2 Métodos

2.1 Métodos de Produção do Sensor

2.1.1 *Sputtering*

Introdução

Na produção do sensor de humidade optou-se por usar um processo de revestimento a vácuo designado por *sputtering*.

O método de *sputtering* (**Figura 2.1** [17]) é um método de deposição física a vapor, usado para fazer a deposição de camadas finas (filmes finos) de um material num substracto [18].

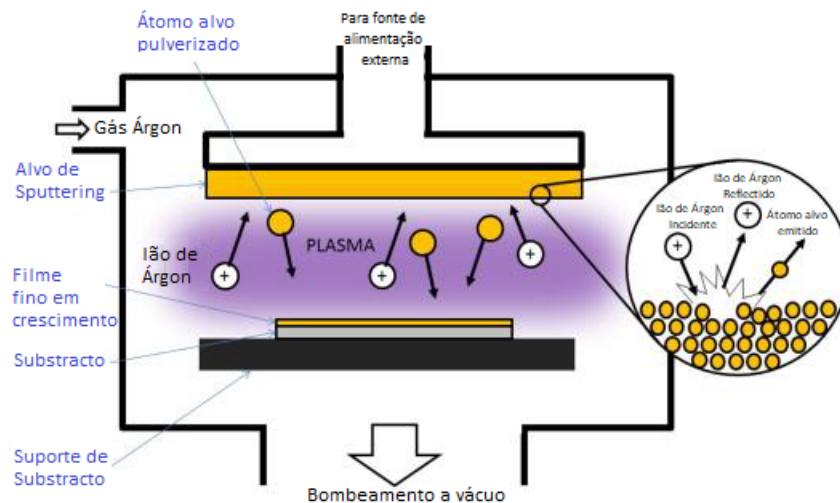


Figura 2.1: Esquema do Método de Sputtering.
(Adaptado da referência [17])

Os métodos de deposição a vapor podem dividir-se em duas categorias, *Physical Vapor Deposition (PVD)* ou Deposição Física de Vapor (DFV) e *Chemical Vapor Deposition (CVD)* ou Deposição Química de Vapor (DQV) [19–21].

A CVD é um processo no qual é misturado o material da fonte com um ou mais precursores voláteis que funcionam como portadores do material a depositar no substracto [19,21]. Na CVD os precursores são íons reactivos (H^+ , F^+ , Cl^+ e S^+) que vão ser bombardeados

e que vão reagir com os átomos da superfície do alvo, formando um composto volátil (hidreto, fluoreto, cloreto e sulfeto). Os compostos formados são volatilizados com recurso a aquecimento localizado associado ao bombardeamento [19].

A PVD é um processo realizado em vácuo e permite a transferência de materiais sólidos ou líquidos sob a forma de partículas vaporizadas da fonte para o substrato [19,20].

História

O desenvolvimento de técnicas de PVD foi acontecendo à medida que a evolução das tecnologias de vácuo, electrónica, magnetismo e plasma foram acontecendo, tal como aos avanços da química gasosa [20].

De 1852 até cerca de 1920 (durante cerca de 75 anos), o método de *sputtering* era realizado com recurso a alta tensão pulsada indutiva [20].

Na década de 1930 começou a usar-se confinamento magnético de plasma de forma a aumentar a densidade do plasma a baixas pressões, levando ao desenvolvimento da bomba de vácuo de iões catódicos [19], que começou a ser usado na produção de revestimentos [20,22].

Na década de 1950, o uso de *sputtering* por bombardeamento iónico passou a ser usado em aplicações comerciais [20,23].

Na década de 1960, devido ao desenvolvimento dos circuitos integrados e semi-condutores, foi necessário desenvolver o método de *sputtering* para elementos, ligas, multicamadas e compostos [19].

Na década de 1970, deu-se o desenvolvimento do magnetrão como fonte de *sputtering* [19,23], permitindo deposição de material em substratos com maior área, assim como em deposições em vidros "low-e" ¹. Também nesta década ocorreu o desenvolvimento de fontes de alimentação do estado sólido, permitindo uma variedade de formas de onda, assim como a detecção e supressão de arcos eléctricos. Todas estas descobertas permitiram um desenvolvimento rápido deste processo de deposição a partir do meio desta década [19].

A partir do ano 2000, com o início do *sputtering* com recurso a magnetrão por impulso de alta potência, que permite uma ionização elevada do material a depositar, foi possível expandir a aplicação deste processo [19].

O uso do magnetrão no *sputtering* permite que a fonte de vaporização tenha uma vida útil superior, taxa de deposição mais elevada, seja mais alongada e funcione a baixa temperatura. A ausência de calor radiante permite que a fonte de *sputtering* esteja próxima do

¹ Vidros "low-e" são usados em janelas, permitindo a entrada de luz solar e impedindo a saída de calor da divisão.

substracto [19].

Características

Num processo de *sputtering*, as partículas energéticas de tamanho atómico usualmente utilizadas podem ser derivadas de quatro tipos de fontes: extracção de iões inertes e/ou reactivos de plasma, de uma fonte de iões (feixe restrito, feixe amplo ou *End-Hall* ²), de átomos neutros de alta energia criados por processos de troca de carga ou por iões neutralizados reflectidos e, a partir de "auto-iões" acelerados, formados por ionização de espécies vaporizadas [19]. Quando mais de 50% das espécies presentes numa deposição física de vapor são iões, Jeffrey Hopwood definiu essa deposição como ionized Physical Vapor Deposition (iPVD) [25]. Os iões, normalmente, são acelerados por uma tensão aplicada à superfície do alvo mas existe o inconveniente de que podem sofrer aceleração excessiva e afastá-los da sua origem, tal como se verifica com o uso de uma fonte de iões. De referir ainda que, as partículas aceleradas vão interagir com partículas ambientes ao longo do caminho e, ao interagir com elas vão sofrer um processo de termalização ³. De forma a prevenir a "explosão" do feixe a baixas tensões de aceleração e o acumular de carga na superfície alvo, as fontes de iões podem injectar electrões no feixe de plasma de forma a "neutralizá-lo" [19].

Normalmente os iões positivos que vão em direcção ao alvo de *sputtering* são acelerados usando uma tensão negativa, cujas frequências típicas de funcionamento são:

- Corrente Contínua (por pulsos ou contínua);
- Corrente Alternada a "baixas frequências" (alguns Hz até 10 kHz);
- Corrente Alternada com pulso simétrico ou assimétrico e a "frequências médias" (10 kHz até 250 kHz);
- Radiofrequências (400 kHz até 13,56 MHz) [19] ⁴

Mecanismo

Em 1891, Crookes e outros investigadores defendiam a Teoria do Ponto Quente (TPQ) como a explicação para o funcionamento do *sputtering*. A TPQ afirma que na "evaporação eléctrica" (ou *sputtering*), onde uma partícula é bombardeada dar-se-ia um aquecimento de

²Fonte de iões de íman permanente [24]

³Processo pelo qual corpos ou partículas atingem um equilíbrio térmico através de interacção física [26]

⁴Algumas frequências são usadas apenas a uso industrial para que não haja possibilidade de interferências com frequências de comunicação, por exemplo 13,56 MHz

um pequeno volume local a uma temperatura muito elevada o que causaria evaporação térmica [19].

Alguns anos depois, em 1908, Stark propôs uma teoria alternativa à TPQ, a teoria de transferência de impulso. Durante os 50 anos seguintes ambas as teorias foram amplamente discutidas e, em 1955, a TPQ foi posta em causa devido a algumas observações realizadas:

- Rendimento da deposição,
- Características das espécies a depositar:
 - Composição,
 - Velocidade
 - Distribuição de Fluxo
- Desenvolvimento de topografia facetada na superfície do substracto [19].

Uma característica importante do método de *sputtering* é o rendimento da deposição, dado pelo número de átomos ou moléculas ejetadas da superfície por partícula de alta energia, energia essa que será previamente definida. De referir a dificuldade de obtenção de valores absolutos de rendimento de deposição porque estes dependem da composição da superfície e eventual contaminação desta, da sua morfologia e espectro das partículas geralmente registado no bombardeamento de um plasma [19].

Na evaporação térmica verifica-se que o fluxo de material vaporizado da superfície alvo é retirado de acordo com a Lei do Cosseno de Knudsen ⁵. Estudos detalhados confirmaram esta hipótese e, durante muitos anos, esta hipótese apoiou a TPQ [19].

Em 1954, G. Ecker e K.G. Emeléus tentaram modelar a distribuição do fluxo de deposição mas chegaram à conclusão que talvez nunca seja possível chegar a um modelo preciso, uma vez que seria difícil tirar conclusões que abrangessem todos os resultados práticos obtidos [19, 28].

Quando o bombardeamento da superfície do alvo é executado num ângulo oblíquo, verifica-se que a distribuição do fluxo dos átomos ejetados vai sofrer um aumento anormal na direcção frontal [19, 29, 30]. Tal descoberta permite refutar a TPQ [19].

H. Mayer, H.Sporn e A. Guenterschulze todos confirmaram a velocidade superior dos átomos envolvidos no "sputtering" quando comparados com os átomos evaporados termicamente (hipertérmicos) [19, 31]. Posteriormente foram efectuados testes com o intuito de

⁵Esta lei afirma que a probabilidade de uma molécula de gás deixar uma superfície sólida numa determinada direcção num ângulo sólido $d\omega$ é proporcional a $\cos\theta d\omega$, em que θ é o ângulo formado entre a normal da superfície e a direcção de ejeção [27].

quantificar estes resultados [32–35]. Segundo P. Sigmund e os estudos que levou a cabo, a energia cinética dos átomos ejetados por ião incidente é um parâmetro mais útil do que o rendimento de deposição.

Superfície Alvo

Relativamente à composição dos materiais pulverizados, verificou-se que a baixas energias de bombardeamento ($<1\text{keV}$), as partículas são principalmente expelidas de superfícies metálicas de um único elemento sob a forma de átomos, no entanto, as partículas podem ser ejetadas como aglomerados de átomos também [36].

No caso do material alvo ser uma liga metálica e, se não ocorrer difusão na superfície desta, os átomos expelidos terão a mesma proporção que os que existem na liga após um período inicial de equilíbrio (ou seja, os átomos não serão expelidos de acordo com o seu ponto de sublimação) [37].

Quando o material alvo é um composto químico ou uma mistura de compostos químicos, as espécies vaporizadas vão formar uma mistura complexa. Habitualmente verifica-se uma dissociação elevada do composto material. No caso de um dos compostos ser mais volátil que os outros, existe o risco de se perder no sistema de bombeamento a vácuo e ocorrer a deposição de um composto sub-estequiométrico. Assim, verifica-se a necessidade de adicionar um gás/vapor à descarga de pulverização com o intuito de repor a composição do material em deposição (deposição quasi-reactiva) [38].

Relativamente à carga das espécies envolvidas no *sputtering*, J.J. Thompson, em 1910, verificou a existência de iões positivos e átomos neutros presentes no vapor obtido após o bombardeamento de uma superfície sólida [39]. O processo que ocorre normalmente é a ejeção de átomos neutros de um cátodo elementar e, por colisões electrão-átomo, verifica-se a ionização positiva dos átomos ejetados aquando do seu afastamento da superfície do cátodo. Quando a deposição é feita com recurso ao magnetron de impulso de alta-potência, verifica-se que os átomos ionizados chegam quase a 90% dos átomos vaporizados [40].

Quando o material alvo a usar no *sputtering* são compostos e não um elemento, é possível verificar a existência de catiões e de aniões no fluxo de partículas vaporizadas, tal como foi reportado por A. Benninghoven em 1969 [19]. A existência de átomos de Oxigénio carregados negativamente obtidos da vaporização de óxidos e acelerados para longe do cátodo mostraram ser de particular importância na deposição de óxidos complexos como o titanato de bário-estrôncio.

A camada de material a depositar no substrato pode ser afectada pela topografia da superfície deste, assim como o rendimento da deposição.

Em 1920, verificou-se a possibilidade de usar o *sputtering* para delinear os cristais num material policristalino.

Assim, verificou-se que a morfologia da superfície do substrato pode ser deliberadamente alterada de forma a apresentar características cónicas densas. A forma de alterar a morfologia da superfície é inserindo um contaminante de baixo rendimento de pulverização como o carbono durante o processo de *sputtering*. Quando se faz o bombardeamento iónico de uma superfície a um ângulo oblíquo é possível formar "outeirinhos ou pináculos" que são orientados paralelamente ao eixo do feixe de entrada [41].

Deposição Reactiva

A pulverização reactiva geralmente refere-se à deposição reactiva por pulverização catódica, onde o vapor depositado reage no substrato com um gás ambiente ou espécies co-depositadas para formar um revestimento de compostos. Sabe-se que a baixas pressões os átomos ejectados não podem reagir com o gás/vapor durante a transferência do alvo para o substrato, logo, as reacções químicas entre eles vão ocorrer na superfície do substrato. As espécies reactivas vão ser "activadas" pelo plasma que vai excitar e dissociar as moléculas do gás/vapor e auxiliar a deposição reactiva [42, 43].

Na deposição reactiva, o ambiente de deposição pode afectar o alvo ou o processo em si, alterando por reacção, difusão ou uma combinação de ambas, a composição da superfície deste.

Quando este acontecimento se verifica, é designado por "envenenamento" do alvo e, pode levar a uma diminuição significativa do rendimento de pulverização.

Fontes de Sputtering Físico

Quando se pretende fazer deposição a vácuo recorrendo a *sputtering*, é necessário ter em conta as duas possibilidades de projecto de fontes físicas que se podem utilizar sendo elas:

- Uso de um feixe de iões ("pistola de iões") que orienta iões de alta-energia na direcção do alvo que se encontra em vácuo,
- Extracção de iões de um plasma por uma tensão aplicada no alvo de *sputtering*. Neste caso, o plasma em questão pode ocupar todo o volume onde se processa a deposição ou pode estar confinado a um determinado volume recorrendo a um campo magnético.

2.2 Métodos de Caracterização do Sensor

2.2.1 Espectroscopia por Difracção de Raios-X

Introdução

A espectroscopia por difracção de Raios-X é um método de análise química de uma amostra, em que a amostra é estimulada por um feixe de electrões ou feixe de Raios-X, de forma a que electrões no estado fundamental de energia ou de camadas internas dos átomos da amostra sejam excitados ao ponto de os tirar sendo substituídos por electrões excitados de camadas exteriores. A diferença de energia entre a camada onde o electrão excitado estava e a camada para a qual ele se moveu vai ser libertada sobre a forma de Raios-X. Esta diferença de energia é específica para cada elemento, sendo assim possível determinar a composição química da amostra.

História

Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen descobriu os raios-X [44–46] atribuindo-lhes esse nome porque nessa época a natureza da radiação ainda não era compreendida [45].

Os Raios-X são uma radiação electromagnética que apresentam um comprimento de onda pequeno (entre 0,01 nm e 10 nm) e, conseqüentemente, com frequências elevadas, localizada entre os raios- γ e a radiação ultravioleta (**Figura 2.2** [47]) [44, 45].

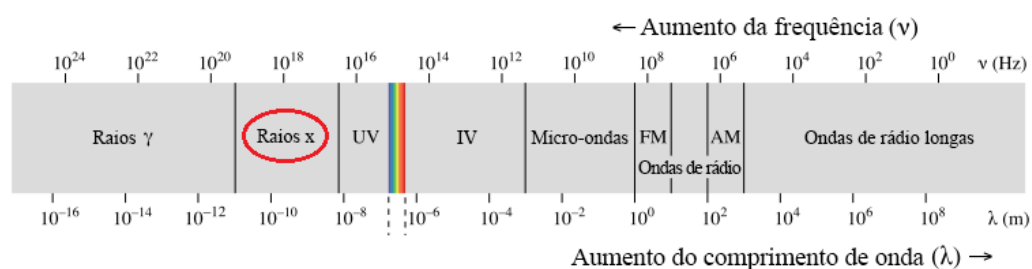


Figura 2.2: Espectro electromagnético.
(Adaptado da referência [47])

Em 1910, Von Laue desenvolveu a Teoria da Difracção [45], na qual faz o relacionamento entre as ondas electromagnéticas que chegam com as ondas electromagnéticas que saem quando ocorre o processo de difracção através de uma estrutura de cristal [48].

Desde 1910 e, devido ao trabalho de Von Laue, os seus assistentes Friedrich e Knipping levaram a cabo uma investigação na qual usaram um cristal como rede de difracção. Os testes deles consistiam em passar um feixe de raios-X através de um cristal e, observaram que era

produzida interferência tal como acontece com a luz visível. As conclusões por eles tiradas foram publicadas em 1912 e, os resultados por eles obtidos comprovavam a existência de redes cristalinas na organização molecular dos cristais e o comportamento dos raios-X como ondas [45, 49].

Em 1913, W.H. Bragg e W.L. Bragg obtiveram o primeiro espectro de raios-X detalhado [46] e, desenvolveram uma equação para prever os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difracção [50].

Ainda em 1913, W.D. Coolidge desenvolveu o "Tubo de Coolidge" [51] (**Figura 2.4** [52]) ou "tubo de cátodo quente", um tubo melhorado e com base no usado até então na produção de raios-X, o Tubo de Crookes (**Figura 2.3** [52]) ou "tubo de cátodo frio". O Tubo de Crookes foi usado até 1920 [52]. O Tubo de Coolidge possui um cátodo melhorado relativamente ao anterior. O seu funcionamento é o seguinte, é constituído por um cátodo numa extremidade do tubo e do qual são emitidos electrões para o vácuo e, colectados pelo ânodo que se encontra na outra extremidade do tubo. Para que tal aconteça é aplicada uma tensão de 30 kV a 150 kV aos eléctrodos para acelerar os electrões. O material do qual é constituído o ânodo e a tensão aplicada são características importantes das quais dependem o espectro de raios-X. Os electrões do cátodo colidem com o material do ânodo, que pode ser cobre, molibdénio ou tungsténio, e vão promover a aceleração de outros electrões, iões e núcleos presentes no material do ânodo. Da energia gerada dessas colisões, apenas 1% vai ser emitida sob a forma de raios-X, geralmente em direcção perpendicular ao feixe de electrões entre eléctrodos. A restante energia é libertada sob a forma de calor [52].

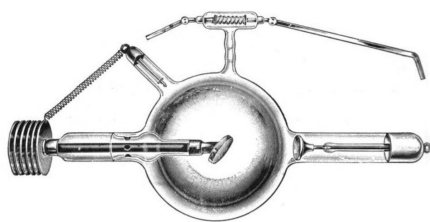


Figura 2.3: Tubo de Crookes.

(Adaptado da referência [52])

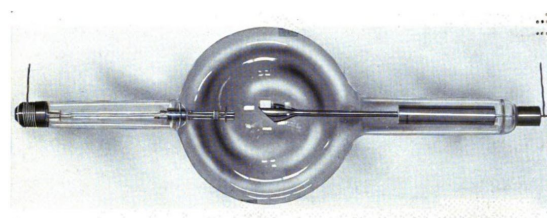


Figura 2.4: Tubo de Coolidge.

Nas décadas de 1920 e 1930 tornou-se popular entre os mineralogistas e cristalógrafos apresentar estruturas cristalinas de algum composto, metal ou mineral obtidos com recurso à difracção de raios-X [50].

Em 1953 revelou-se como a ferramenta principal usada por Watson e Crick para propôr a estrutura de dupla hélice do ADN [50].

Na década de 1970 a maior limitação que a difracção de raios-X apresentava até então

era a fonte de raios-X que permaneceu essencialmente igual desde 1913. Nesta década, foi possível verificar que a radiação originada num sincrotrão (**Figura 2.5** [53]) e, emitida por partículas carregadas que se encontravam a circular nos anéis de armazenamento usados em testes de física nuclear era mais versátil e energética e, por isso, uma melhor fonte de raios-X [44, 54]. Esta descoberta foi de tal forma verificada que foram construídos sincrotrões à volta do mundo só dedicados à produção de raios-X [44].



Figura 2.5: Sincrotrão da Universidade do Michigan, em 1949.
(Adaptado da referência [53])

Geração de Raios-X

A formação dos raios-X dá-se quando electrões de um filamento (cátodo) é aquecido e mantido em vácuo e estes são acelerados e embatem no metal que constitui o ânodo. Ao embater no ânodo, os electrões acelerados podem ejectar electrões da camada K (**Figura 2.6**) do metal do ânodo.

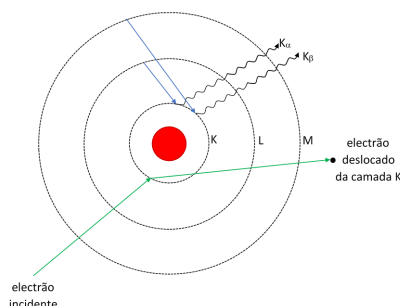


Figura 2.6: Esquema ilustrativo da emissão de raios-X.
(Adaptado da referência [44])

Quando algum dos electrões desta camada é ejectado, um electrão de uma camada mais externa pode preencher o espaço e, devido ao facto de ser mais energético, vai haver libertação de energia sob a forma de um fóton de raios-X. Se a proveniência do electrão fôr da camada L para a K então a radiação emitida designa-se por radiação K_{α} , no entanto, se fôr da

camada M designa-se por radiação K_{β} . Como as camadas de electrões de cada átomo possui valores fixos de energia, também a radiação emitida vai ter valor de energia, frequência e comprimento de onda fixos e característico de cada átomo, sendo assim possível identificar os átomos por estes raios-X característicos.

Dispersão e Difracção de Raios-X

Uma vez formados os raios-X e, como são ondas electromagnéticas, têm tendência a seguir uma direcção de propagação única mas, ao incidirem num material vão ser deflectidas e passam a propagar-se noutras direcções novas (apenas quando a obstrução tem uma dimensão da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da onda incidente. A este fenómeno dá-se o nome de difracção [45].

Quando um electrão é acelerado por raios-X, vai sempre existir a emissão de uma radiação secundária. Esta emissão de radiação secundária é estimulada pelo campo eléctrico oscilante dos raios-X incidentes, apresentando assim sincronia com este e, a mesma frequência e comprimento de onda dos raios-X incidentes. Esta dispersão sem alterações ao comprimento de onda é designada por dispersão elástica ou de Thomson e é a dispersão principal envolvida na difracção de raios-X.

Os raios-X também se comportam como partículas, semelhantes a fótons, apresentando impulso. Quando ocorrem colisões inelásticas entre estas partículas e electrões, a radiação é convertida em raios-X menos energéticos. Assim, e como a variação da energia depende das condições de colisão, os raios-X que sofrem dispersão apresentam um espectro contínuo em comprimentos de onda superiores aos dos raios-X incidentes. Designa-se este fenómeno por dispersão inelástica ou de Compton, fenómeno que comprova a dualidade onda/partícula da radiação X mas, no entanto, não é relevante para a espectroscopia de difracção de raios-X porque a difracção que advém deste fenómeno não fornece informação interpretável [45].

Lei de Bragg

Quando ocorre a interacção dos raios-X com os átomos do cristal vai ocorrer o fenómeno de difracção e, o padrão de interferência criado pela dispersão dos raios-X emitidos é a base de estudo da Lei de Bragg [44, 49, 50, 52, 54, 55].

W.L Bragg e W.H. Bragg descobriram que os cristais sujeitos a raios-X produziam padrões de reflexão interessantes e, além disso, para determinados comprimentos de onda e ângulos de incidência, produziam picos de radiação reflectida intensa (picos de Bragg) [55].

De forma a explicar as suas conclusões, W.L. Bragg modelou um cristal como sendo um conjunto de planos discretos e paralelos, cuja distância entre eles seria dada por d e, propondo que a radiação incidente daria origem a um pico de Bragg se houvesse interferência construtiva entre as reflexões especulares dos vários planos do cristal, ou seja, se a diferença de fase verificada entre duas frentes de onda fosse de 2π [55] ou múltiplos disso (**Figura 2.7** [44]).

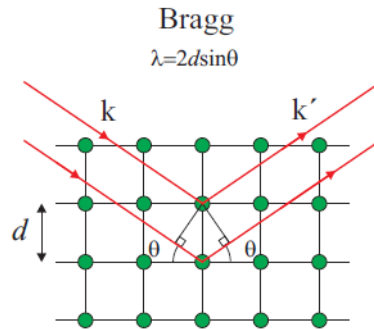


Figura 2.7: Modelo da Lei de Bragg em 2D.
(Adaptado da referência [44])

Assim, a Lei de Bragg [44, 50, 55, 56] será definida por:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

em que:

- d é a distância entre planos atômicos,
- θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado,
- n é um número natural e,
- λ é o comprimento de onda incidente.

Ainda pela Lei de Bragg, é possível calcular teoricamente as posições de pico através de:

$$\theta = \arcsin \frac{\lambda}{2d} \quad (2.2)$$

em que, para uma célula unitária cúbica, d é dado por:

$$d = \frac{a}{\sqrt{N}} \quad (2.3)$$

e N é dado por

$$N = h^2 + k^2 + l^2 \quad (2.4)$$

em que h , k e l são os parâmetros do plano hkl e, a é o parâmetro da célula.

Relativamente à intensidade de pico, é possível calculá-la recorrendo ao factor de estrutura $F_{h,k,l}$ de uma reflexão h , k , l . Este factor é dependente do tipo de átomos e das suas posições (x, y, z) na célula unitária. Assim,

$$F_{h,k,l} = \sum_1 f_i e^{2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (2.5)$$

em que f_i é o factor de dispersão para o átomo i e está relacionado ao seu número atómico. A intensidade de um pico $I_{h,k,l}$ é dada por:

$$I_{h,k,l} \propto |F_{h,k,l}|^2 \quad (2.6)$$

Os valores de intensidade vão depender da composição química do material devido ao factor de dispersão e, quando se trata de amostras multifásicas, as intensidades dependem da quantidade de cada fase na amostra. É, assim, necessário usar factores de calibração quando se pretende fazer uma análise de fase quantitativa [50].

Detectores de Raios-X

Os detectores de raios-X usados neste método são uma parte muito importante do sistema. Estes devem possuir ser eficientes, sensíveis a raios-X, ter um elevado alcance dinâmico, baixo valor de ruído de fundo, o fluxo de fótons deve ter uma dependência linear relativamente à taxa de sinais gerados no detector por segundo e, o tamanho do pulso de tensão deve estar relacionado com a energia do fóton de raios-X [45].

O primeiro e mais antigo detector de raios-X foi o filme fotográfico, sendo este usado durante décadas [45]. Actualmente os detectores são electrónicos, tais como de um único ponto, ou em linha (1D), ou em área (2D). OS Charge-Coupled Device (CCD) [56], são um exemplo de um tipo de detectores electrónicos que existem na versão 1D e 2D [50].

Na (**Figura 2.8** [46]) é apresentado um desenho esquemático de um espectrómetro de raios-X genérico, constituído por uma fonte de raios-X, um colimador ⁶, a amostra e um

⁶Tem a função de direccionar e suavizar o feixe incidente na amostra, absorvendo parte da radiação, limitando assim o tamanho do campo de incidência dos raios-X [57].

detector de raios-X.

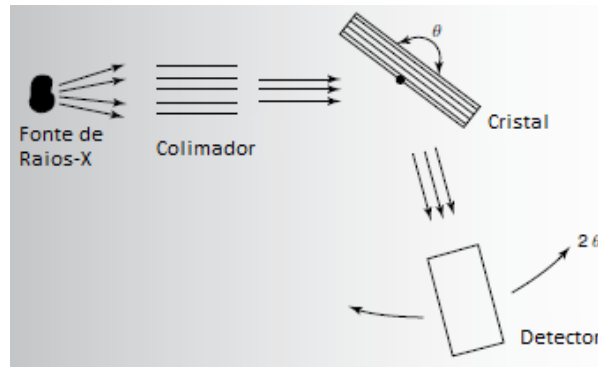


Figura 2.8: Desenho esquemático de um espectrómetro de raios-X genérico.
(Adaptado da referência [46])

2.2.2 Microscopia Electrónica de Varrimento

Introdução

A Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) ou Scanning Electronic Microscopy (SEM) é uma técnica que cria imagens de maior ampliação e resolução do que as obtidas com recurso à microscopia de luz reflectida. A MEV possui uma grande profundidade de campo, o que significa que uma maior área amplificada encontra-se focada [58]. O funcionamento da MEV é baseado na emissão de um feixe de electrões emitido por um canhão e, que vai atravessar uma lente, sendo colimado, e de seguida é focado no material através de uma segunda lente. Com a colisão dos electrões na superfície do material, ocorrem várias interacções que deflectem partículas secundárias para um detector. Este, por sua vez, converte o sinal em tensão e amplifica-o. Este sinal é de seguida aplicado a um tubo de raios catódicos e convertido numa imagem. O ângulo de reflexão dos electrões no material define o número de partículas secundárias que atingem o tubo de raios catódicos, que por sua vez define o brilho da imagem obtida.

História

Em 1926, o estudo de Busch sobre as trajectórias das partículas carregadas em campos magnéticos e eléctricos de simetria axial, permitiu mostrar que esses campos poderiam funcionar como lentes de partículas, dando origem à fundação da óptica geométrica electrónica [59–61].

Também na mesma época, De Broglie apresentava o conceito de onda corpuscular e, fez a ligação entre frequência e comprimento de onda em partículas carregadas, dando origem à

óptica de ondas eléctricas [59, 62].

Com o desenvolvimento da óptica electrónica e, tendo por base estas duas descobertas, deu-se o início da microscopia electrónica [59].

Em 1930 foram definidos os princípios de funcionamento da MEV, nomeadamente como se forma o feixe de electrões, a posição onde deve ficar o detector e a amplificação da corrente de sinal [63].

Em 1931, Ruska e a sua equipa encontravam-se a trabalhar no estudo da microscopia electrónica mas, chegaram à conclusão de que, mesmo usando electrões, a resolução possível era sempre limitada pelo comprimento de onda. No entanto, com as recentes (para a época) descobertas de De Broglie, conseguiram concluir que o comprimento de onda dos electrões era inferior em quase cinco ordens de magnitude quando comparada com a luz usada na microscopia óptica, provando que a microscopia electrónica era uma técnica que merecia um estudo mais aprofundado [59].

Ainda em 1931, Ruska e Knoll construíram o primeiro microscópio electrónico de transmissão (Transmission Electron Microscope (TEM)) quando tentavam implementar a fórmula da lente de Busch [59–61].

Em 1932, Knoll e Ruska tentaram estimar a resolução máxima possível da microscopia electrónica, chegando a um valor teórico de 0,22 nm, valor este só atingido experimentalmente 40 anos depois [59].

Em 1935, o primeiro microscópio de varrimento foi construído por Knoll e apresentava uma resolução de 100 μm [59–62].

Em 1938, von Ardenne fez a descrição clara dos princípios de funcionamento da espectroscopia de varrimento, sendo os mesmos princípios que ainda hoje definem este método [59, 62]. Infelizmente para von Ardenne, as técnicas da época não avançaram o suficiente de modo a que ele colocasse todas as suas ideias sobre este método em prática [60].

Em 1942, Zworykin descreveu e desenvolveu experimentalmente o primeiro verdadeiro MEV e, mostrou que electrões secundários mostram contraste topográfico quando o colector é polarizado positivamente em relação ao espécime. Zworykin também efectuou melhorias relativamente aos sistemas anteriores, nomeadamente o uso de um pré-amplificador da corrente de emissão dos electrões secundários [59].

Em 1948 foi possível criar um sistema cuja resolução era de 50 nm [63]. Ainda em 1948, baseado nos estudos de Zworykin, Oatley começou a construir um MEV [59], dedicando duas décadas a esse projecto [61].

Em 1960 Everhart e Thornley desenvolveram o detector de electrões secundários [61, 62].

Também em 1960, Pease conseguiu chegar a uma resolução de 10 nm [61] no MEV.

Em 1963, Pease e Nixon juntaram as melhorias descobertas até então e construíram o SEM V. O SEM V possuía três lentes magnéticas e o detector Everhart-Thornley, sendo o primeiro protótipo do primeiro MEV comercial [59, 61].

Em 1965 foi comercializado o primeiro MEV pela *Cambridge Scientific Instruments* com o nome de *Stereoscan Mark I* [59, 61, 62].

Em 1985, a ZEISS lançou o primeiro MEV completamente digital, o DSM 950 [61].

Em 1986 foi reconhecido o trabalho de Ruska em óptica electrónica e no desenvolvimento do primeiro microscópio electrónico, ganhando assim o Prémio Nobel da Física desse ano [61].

Em 1996 Breton e os seus colegas da Universidade de Cambridge colocaram um MEV em funcionamento remotamente, através da Internet [61].

Em 2003, a JEOL lançou o primeiro MEV comercial com "correção de aberrações", o modelo JSM-7700F [61].

Em 2014, a ZEISS lançou o *MultiSEM 505*, que usa um multi-feixe com 61 feixes a incidirem na amostra o que permite a digitalização da amostra mais rapidamente, comparativamente ao MEV tradicional que só usa um feixe [61].

Princípio de Funcionamento

A MEV é um método que permite a análise morfológica da micro-estrutura assim como da composição química de uma amostra em estudo. A sua descoberta deu-se com a substituição da fonte de radiação visível por um feixe de electrões de elevada energia [63].

A vantagem do pequeno comprimento de onda dos electrões, focado pelas lentes electromagnéticas, permite obter imagem de alta-resolução com uma grande profundidade de campo.

Quando o feixe de electrões e material em estudo produz vários tipos de sinais, nomeadamente raios-X característicos, electrões secundários (*Secondary Electrons (SE)*) e electrões retro-espalhados (*BackScattered Electrons (BSE)*), usados para conhecer a morfologia, fase, composição química e cristalografia dos materiais [59, 62, 63].

A resolução das imagens obtidas por um sistema dependem do comprimento de onda da radiação da sonda. Quanto menor o comprimento de onda, menor o tamanho das partículas que podem ser observadas [45].

Os electrões podem ter vários tipos de fontes. Posteriormente são acelerados por um potencial eléctrico ao longo da coluna de evacuação, formando assim um feixe finamente

focado e analisando a superfície do material em estudo.

Após o início do bombardeamento de electrões na superfície da amostra em estudo, vão ocorrer várias interacções e ser gerados fotões e várias partículas carregadas, podendo ser colectadas de forma a obter imagens do material, ou padrões de difracção, ou um espectro químico dando informação da constituição química da amostra [59, 62, 63].

Actualmente a resolução da MEV é melhor do que 1 nm, no entanto, este parâmetro é limitado pela física das interacções entre electrões emitidos e a amostra em análise [63].

A interacção entre o feixe de electrões e o material em estudo produz sinais utilizados na obtenção das imagens da MEV. As interacções referidas podem ser de dois tipos, dispersão elástica e dispersão inelástica. Na dispersão elástica, quando os electrões sofrem uma mudança de direcção maior do que 90° os electrões passam a ser BSE, importantes na análise do sinal. Na dispersão inelástica, a energia de um electrão incidente é transferida para um electrão da amostra. Quando isto acontece, o electrão da amostra sofre uma aceleração, sendo colocado em movimento como um SE, havendo dois cenários possíveis: ou nova dispersão, ou é ejectado da amostra. Quando o electrão é ejectado de uma orbital interna, o átomo fica ionizado e a camada orbital de onde ele saiu vai ser preenchida novamente por um electrão de uma camada externa. A energia característica emitida nesta transição pode ser feita por um fotão de raio-X ou por outro electrão designado por electrão de Auger. É possível obter informação da composição química através da análise espectroscópica dos raio-X característicos e dos electrões de Auger [62, 63].

O feixe de electrões incidente na amostra vai atingir os átomos desta a alguma profundidade. A região de interacção de onde são produzidos uma variedade de sinais está na zona dos micrómetros. A forma da região de interacção é uma lágrima para espécimes com número atómico pequeno e um hemisfério para espécimes com o número atómico elevado (**Figura 2.9** [63]).

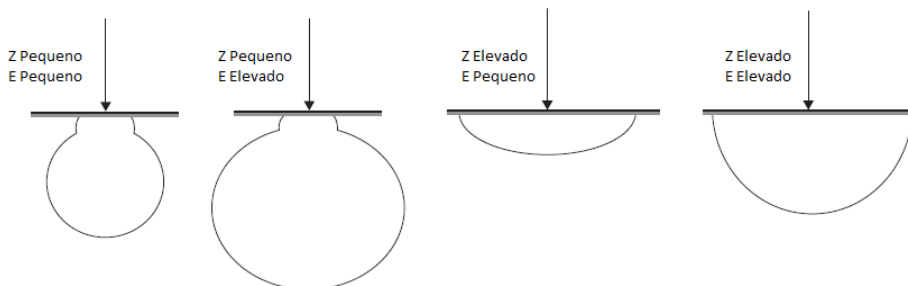


Figura 2.9: Desenho esquemático do volume de excitação para números atómicos (Z) diferentes e energias do feixe (E).

(Adaptado da referência [63])

A profundidade do volume de interacção depende da composição do alvo, da energia e

do ângulo de incidência do feixe de electrões.

O volume e profundidade da região de interacção aumenta com o aumento da energia do feixe ou com a diminuição do número atómico do espécime porque, quanto maior o número atómico, maior o número de partículas no caminho dos electrões [63].

Os diferentes tipos de dispersão dão origem a diferentes tipos de electrões emitidos (**Figura 2.10** [63]), por exemplo os SE e os electrões Auger possuem baixa energia, podendo escapar apenas de uma camada fina próxima da superfície da amostra [62, 63].

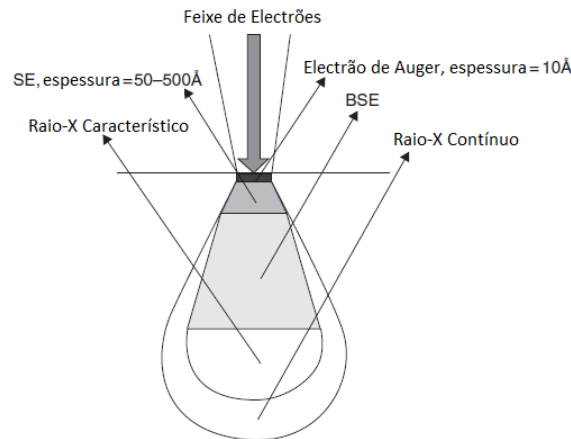


Figura 2.10: Desenho esquemático do volume de interacção para várias interacções electrão-amostra.

(Adaptado da referência [63])

A análise visual da amostra é realizada com recurso à recolha dos SE e BSE emitidos. Já a análise da composição química é feita com recurso aos electrões de Auger e de raio-X.

Os electrões secundários, SE, são electrões de baixa energia (< 50 eV) e deixam a amostra como consequência das colisões geradas após a incidência do feixe primário [62, 63].

O Coeficiente de Emissão dos Electrões Secundários (CEES) (ou Secondary Electrons Emission Coefficient (SEEC)) é a razão entre o número de SE que deixam a superfície e o número de electrões primários incidentes.

O CEES aumenta quando a energia do feixe incidente diminui ou o ângulo do feixe de incidência aumenta. O rendimento do número de SE emitidos por electrões incidentes é relativamente independente do número atómico, ao contrário dos BSE [63].

Embora os electrões gerados provenham de todo o volume, apenas os presentes na região próxima da superfície serão provavelmente detectados.

De referir que o volume de SE é muito menor que o de BSE e de raios-X. A resolução usando SE é melhor e é determinada pelo tamanho do feixe de electrões. Como a produção de SE detectáveis é a baixa profundidade, esses SE são muito sensíveis à topografia e são os sinais mais usados em MEV [63].

Os BSE são electrões que sofreram dispersão simples ou múltipla e foram ejetados da superfície da amostra com energia superior a 50 eV. Estes electrões também podem ser detectados e usados na formação de imagem da amostra [62, 63].

Normalmente 10 a 50% dos electrões do feixe são retro-espalhados em direcção à fonte, representando 60 a 80% da energia do feixe primário.

Se o feixe de electrões incidir num espécime com número atómico elevado, o sinal de retro-espalhamento obtido é também elevado.

A zona onde são formados os BSE é maior do que a zona onde são formados os SE (**Figura 2.10** [63]) e, visto que os BSE têm energia mais elevada, eles não são absorvidos pela amostra, o que permite obter uma menor resolução de imagem obtida por BSE do que uma imagem obtida por SE (1nm).

Através dos BSE pode obter-se, tanto informação topográfica, como da composição da amostra [59, 62, 63].

Na análise dos raios-X característicos (já descritos na secção 2.2.1), é possível obter informação qualitativa e quantitativa da amostra com resolução lateral na gama dos micrómetros (μm). Um sistema de MEV (**Figura 2.11** [62]) é constituído pela coluna do feixe, pelo

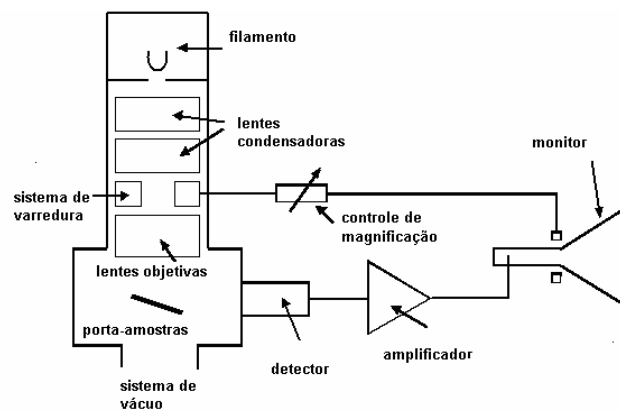


Figura 2.11: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.
(Adaptado da referência [62])

porta-amostras, pelos detectores de sinal e pelos sistemas de processamento de sinal em tempo-real.

O feixe, o porta-amostras e os detectores encontram-se inseridos numa câmara de vácuo com os sistemas electrónicos de controlo e as fontes de alta-tensão ligadas [63].

A coluna do feixe, por sua vez, é constituída por um canhão de electrões, lentes e aberturas, bobines de análise de feixe e por deflector/sistemas de aquisição e processamento de sinal. O sinal obtido vai ser mostrado como imagem da amostra ou como gráfico da sua composição.

Fontes na MEV

Seja qual for a fonte usada, é necessário que o canhão de electrões produza um feixe estável de electrões com corrente elevada, pequeno ponto de incidência, energia ajustável e pequena dispersão de energia.

Existem dois tipos de fontes normalmente usadas no MEV, os canhões de electrões termiónicos e os canhões de emissão de campo (*Field-emission Electron Gun (FEG)*).

Algumas das diferenças mais significativas entre estas fontes são, a necessidade de temperaturas elevadas nas fontes termiónicas em oposição às FEG que trabalham à temperatura ambiente; as FEG apresentam maior brilho de fonte e menor energia de dispersão que as termiónicas mas, em contrapartida, necessitam de um vácuo maior na câmara. A FEG também fornece uma resolução maior nas imagens da MEV devido ao pequeno cruzamento do feixe que se forma [59, 62, 63].

Lentes e Aberturas

O varrimento do feixe de electrões é proporcionado pelas bobines de varrimento colocadas nas lentes objectivas. Estas bobines fazem o controlo do movimento do feixe nos eixos do x e do y ao longo da superfície da amostra e faz a geração da imagem ponto-a-ponto com a ajuda dos detectores. Cada pixel obtido vai ter uma intensidade definida pelo nível de sinal que foi recebido pelos detectores em cada ponto. A magnificação da imagem obtida é dada pela razão da área rastreada na amostra relativamente à área gravada após rastreamento. Assim, uma alteração na área rastreada dá origem a uma alteração na magnificação da imagem [63].

Desvantagens e Problemas

As imagens obtidas com este método podem ser afectadas devido às lentes electromagnéticas que possui, uma vez que estas lentes produzem anomalias que vão afectar o foco do feixe de electrões. O desejável seria obter um feixe de electrões incidente num ponto infinitamente nítido no entanto, devido às anomalias, os electrões provenientes do feixe vão incidir em planos ligeiramente diferentes o que vai originar um feixe com um diâmetro finito mínimo, designado por *disco de menor confusão* [59, 62, 63].

Vácuo

Este método necessita de funcionar num ambiente de vácuo elevado para evitar contaminações na fonte de electrões e na dispersão das moléculas de gás durante o deslocamento dos

electrões.

O vácuo elevado que é necessário criar na coluna do feixe vai depender da fonte de electrões usada. Quando é usada uma fonte termiónica, a pressão à qual é submetida a coluna vai ser na gama de 10^{-3} a 10^{-5} Pa. Quando é usada uma fonte FEG a pressão usada vai ser na gama de 10^{-6} a 10^{-8} Pa [62, 63].

De referir também que as amostras usadas não poderão ser voláteis ou conter componentes voláteis, uma vez que vão danificar o sistema de vácuo [63].

2.2.3 Espectroscopia de Impedância Eléctrica

Introdução

A EIE ou Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) é uma técnica na qual é aplicada uma tensão ou corrente sinusoidal ao material em estudo e é medida a sua impedância dentro de uma gama de frequências, sendo considerada uma técnica importante na investigação das propriedades eléctricas de materiais. Na prática, o espectro de impedâncias é habitualmente enquadrado de acordo com um modelo de circuito equivalente e é único para cada material, dando informação sobre as suas propriedades e comportamento. A EIE tem aplicação numa vasta gama de matérias, sejam elas sólidas, líquidas, semi-líquidas, orgânicas ou inorgânicas, visto ser uma técnica rápida e facilmente automatizada [64].

Interfaces

A partir de 1945 verificou-se um desenvolvimento em sensores electroquímicos de alta-temperatura para uso industrial, ambiental e controlo eficiente de energia, assim como no desenvolvimento de baterias de estado sólido como dispositivos de armazenamento de energia recarregáveis com alta densidade de energia [64]. Estes desenvolvimentos e a tendência de deixar de manusear produtos corrosivos aquosos em detrimento do uso da tecnologia do estado sólido, deram origem à necessidade de analisar e caracterizar sistemas com interfaces sólido-sólido ou sólido-líquido [64–66].

Numa interface, as propriedades físicas (cristalográficas, mecânicas, composicionais e principalmente eléctricas) mudam rapidamente e, a distribuição de cargas heterogéneas (polarizações) diminuem a condutividade eléctrica geral de um sistema [64, 66].

A taxa de variação de uma região polarizada quando é aplicada uma tensão inversa é característica de cada interface, sendo lenta para reacções químicas trifásicas (atmosfera, eléctrodo e electrólito) e mais rápida nas fronteiras num electrólito policristalino [64].

A resposta eléctrica de uma célula heterogénea pode variar substancialmente dependendo das espécies de carga presentes, a microestrutura do electrólito, e a textura e natureza dos eléctrodos.

A EIE é um método recente e poderoso na caracterização de muitas propriedades eléctricas dos materiais e as suas interfaces com eléctrodos electronicamente condutores. Este método também pode ser usado no estudo da dinâmica das ligações ou cargas móveis no volume ou nas regiões interfaces de qualquer tipo de material sólido ou líquido (iónico, semicondutores, mistura electrónico-iónico, e até materiais isolantes) [64–66].

Procedimento

Quando este método é empregue na análise de comportamento electroquímico de materiais electrolíticos e/ou eléctrodos, utilizam-se normalmente células com dois eléctrodos idênticos aplicados às faces da amostra que apresenta uma forma cilíndrica ou paralelepípedica. Quando se trata de material vivo ou sensores químicos, nem sempre esta geometria simétrica é possível de realizar. Este método é realizado em vácuo, numa atmosfera neutra habitualmente de árgon ou numa atmosfera oxidante. Na prática o que acontece é a aplicação de um estímulo eléctrico (tensão ou corrente conhecida) aos eléctrodos e a observação da resposta daí gerada (corrente ou tensão resultante). Um dos pressupostos que se assumem neste método é que as propriedades do sistema eléctrodo-material são invariantes no tempo e, é um dos objectivos básicos da EIE determinar essas propriedades [64].

Existem três tipos de estímulos eléctricos possíveis na realização da EIE. O primeiro estímulo eléctrico é realizado nas medições transitórias, sendo aplicada uma função degrau ao sistema em que

$$\begin{cases} V(t) = V_0, & t \geq 0 \\ V(t) = 0, & t < 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

medindo posteriormente a corrente resultante $i(t)$ (que varia ao longo do tempo). A partir dos resultados obtidos e tendo em conta o valor V_0 , é possível determinar a impedância indicial (também designada por resistência variante no tempo), dada por $\frac{V_0}{i(t)}$. Este parâmetro é, posteriormente, sujeito à transformada de Fourier ou de Laplace de forma a obter resultados de impedância dependentes da frequência. Um dos problemas registado neste caso é a distorção que aparece devido ao uso da transformada de Fourier. Vantagens deste processo são a sua aplicação experimental simples e o facto da sua variável independente (tensão) controlar a taxa da reacção electroquímica. As desvantagens são a transformação total dos

resultados e o facto da razão sinal ruído ser diferente entre frequências diferentes, impedindo a sua correcta determinação na gama de frequências pretendidas.

O segundo estímulo eléctrico consiste na aplicação de um sinal $v(t)$ composto por ruído branco aleatório à interface e, posterior medição da corrente resultante. Também neste processo é necessário submeter os resultados à transformada de Fourier de forma a obter a impedância. A vantagem neste caso é a rapidez de obtenção dos dados devido ao facto de apenas um sinal ser aplicado à interface durante um curto período de tempo. As desvantagens são a necessidade de usar um sinal de ruído branco verdadeiro e, o uso da transformada de Fourier para obtenção do resultado pretendido.

O terceiro estímulo eléctrico consiste em aplicar à interface uma tensão ou corrente a uma frequência constante e, posteriormente, realizar a medição da fase e da amplitude, ou das partes reais e imaginárias da corrente resultante nessa frequência usando circuito analógico ou análise FFT da resposta, de forma a obter a impedância resultante. As vantagens são a disponibilidade dos instrumentos usados, assim como uma melhor razão sinal ruído na gama das frequências de interesse. Este é o método mais usado dos três referidos.

Existe ainda a possibilidade de combinar os três ou dois deles de forma a gerar estímulos eléctricos diferentes [64].

A EIE é uma técnica de importância nas áreas de controle de qualidade industrial de tintas, emulsões, galvanoplastia, tecnologia de película fina, fabricação de materiais, desempenho mecânico de motores, corrosão, entre outras [64, 66].

História

Na década de 1880, Oliver Heaviside introduziu o conceito de impedância eléctrica. A. E. Kennelly e especialmente C. P. Steinmetz desenvolveram então o conceito em termos de diagramas vectoriais e representação complexa [64, 65].

Uma impedância

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = R + jX \quad (2.8)$$

é uma quantidade que pode ser desenhada num plano com recurso a coordenadas rectangulares ou polares, (**Figura 2.12** [64, 67]). As duas componentes das coordenadas rectangulares são dadas por:

$$Re(Z) = Z' = |Z| \cos(\theta) = R \quad (2.9)$$

e

$$Im(Z) = Z'' = |Z| \sin(\theta) = X \quad (2.10)$$

com ângulo de fase

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) = \arctan\left(\frac{X}{R}\right) \quad (2.11)$$

e módulo

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (2.12)$$

em que R é a resistência e X é a reactância [64, 67].

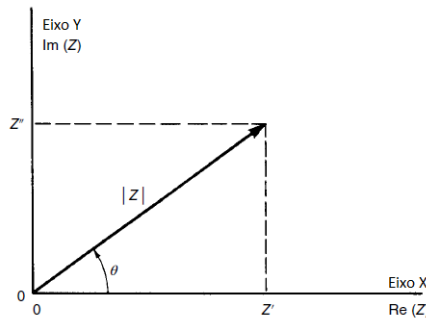


Figura 2.12: Gráfico da impedância Z representada como um vector plano usando coordenadas rectangulares e polares.

(Adaptado das referências [64, 67])

Por definição, a impedância é uma grandeza física complexa, e é apenas real quando $\theta = 0$ e, portanto, $Z(\omega) = Z'(\omega)$, ou seja, para um comportamento puramente resistivo. Geralmente a impedância é dependente da frequência mas, neste caso, é completamente independente da frequência [64, 67].

Desde 1947 que a impedância (Z) é amplamente usada em cálculos teóricos de sistemas e dispositivos semicondutores [64, 65].

Uma das aplicações práticas mais antigas foram os primeiros trabalhos de Randles e Somerton sobre reacções rápidas em electrólitos suportados [65].

Em 1960, Sluyters (teoricamente) e Sluyters e Oomen (experimentalmente) criaram o primeiro gráfico de impedância para electrólitos aquosos no plano de impedâncias [64, 65].

Em 1969, Bauerle desenhou o gráfico da admitância para a determinação precisa da condutividade dos electrólitos sólidos [64].

Vantagens e Desvantagens

As vantagens da EIE são a execução de medições eléctricas simples que pode ser automatizado, e cujos resultados podem frequentemente ser correlacionados com muitas variáveis complexas de materiais: transporte de massa, taxas de reacções químicas, corrosão e propriedades dieléctricas, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutância de sólidos [64, 66].

A EIE pode prever aspectos do desempenho de sensores químicos e células de combustível e tem sido amplamente utilizada para investigar o comportamento da membrana em células vivas. É útil como um procedimento empírico de controle de qualidade, mas pode contribuir para a interpretação de processos electroquímicos e electrónicos fundamentais [64].

Uma análise dos processos de transporte de carga que provavelmente estão presentes numa célula experimental (o modelo físico) geralmente sugere um circuito equivalente, composto por resistências e condensadores ideais, que pode responder adequadamente à resposta à EIE observada.

As desvantagens da EIE estão principalmente associadas a possíveis ambiguidades na interpretação. Uma limitação importante das análises baseadas em um circuito equivalente é que os elementos ideais comuns do circuito representam propriedades ideais constantes-agrupadas e, nem sempre o sistema em estudo se comporta tão linearmente como o sistema modelo. Assim, o sistema modelo composto por elementos ideais nem sempre representa correctamente o sistema em análise. Além disso, o sistema modelo pode ser qualquer um que permita obter resultados semelhantes/iguais ao sistema em estudo, não havendo um modelo único para cada sistema em estudo [64,65].

Resultados e Discussão

3 Resultados e Discussão

3.1 Introdução

Devido ao trabalho de investigação realizado anteriormente na área dos sensores cerâmicos constituídos por silício (Si) e estanho (Sn) e, pela obtenção de resultados favoráveis no âmbito da sensibilidade perante a presença de humidade [2, 68, 69] (**Figura 3.1**), foi proposto criar uma nova linha de estudo adicionando o titânio (Ti) à constituição dos potenciais sensores de humidade.

Na (**Figura 3.1**) é apresentado o gráfico das curvas de impedância eléctrica para um sensor (Sensor E) de Si-Sn cuja composição de base é a mesma dos produzidos no decurso deste trabalho e que servirá de base de comparação. A boa resposta do sensor na presença de humidade em ambiente controlado levaram à proposta da inclusão de titânio na sua composição, de forma a tentar obter ainda melhores resultados.

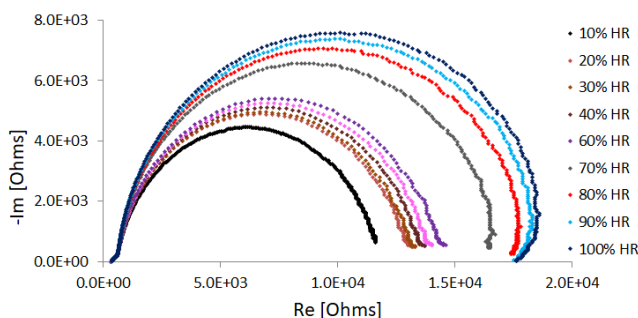


Figura 3.1: Impedância eléctrica para HR de 10% a 100% para o Sensor E.

Os sensores foram produzidos com base no processo de *sputtering* e, posteriormente foram sujeitos à Espectroscopia de Impedância Eléctrica para análise da sensibilidade à presença de várias percentagens de humidade num ambiente controlado. Foram também sujeitos à Microscopia Electrónica de Varrimento para análise da constituição da sua superfície e, à Espectroscopia por Difracção de Raios-X para análise da sua constituição química.

Foram usadas quatro amostras que foram produzidas com diferentes condições de deposição, dando conseqüentemente origem a percentagens diferentes dos seus componen-

tes (**Tabela 3.1**).

3.2 Execução Prática

Os métodos utilizados na execução deste trabalho foram: a técnica de “Sputtering“ ou Deposição Catódica na fabricação do sensor, a espectroscopia por difração de Raios-X e a MEV na análise estrutural do sensor e a leitura da impedância do sensor em função da humidade relativa em ambiente controlado.

3.2.1 *Sputtering*

No presente trabalho, os filmes finos de silício-titânio-estanho (Si-Ti-Sn) foram depositados a partir dos alvos de Si (policristalino com 99,999% de pureza), Sn (99,999% de pureza) e Ti (folha de 99.6% de pureza e 0,14nm de espessura), tal como ilustrado na Figura 2.1, por *sputtering* com recurso a magnetron de radio-frequência (RF) num equipamento de marca Edwards, com duas fonte de potência, uma usada no alvo do silício (400 e 500 W) e outra no alvo de estanho (40 e 50 W). Foi ainda usado diferente número de pellets de titânio em cada deposição (4, 8 e 15).

Os alvos usados apresentavam aproximadamente um diâmetro de 101 mm e uma espessura de 6 mm, respectivamente. A pressão base da câmara antes da deposição foi mantida abaixo dos $2,0 \times 10^{-6}$ mbar e, as deposições foram realizadas a $1,0 \times 10^{-3}$ mbar. Este processo foi realizado a uma temperatura de cerca de 200°C e, cada deposição foi feita a uma taxa de 10 nm/min durante uma hora. As deposições foram realizadas sobre substrato de silício (tal como ilustrado na **Figura 2.1**).

3.2.2 Sensores

Tabela 3.1: Composição química e potências usadas na produção dos sensores.

Nome	Potências			Composição Química		
	Si [W]	Sn [W]	Ti [pellets]	Si [%]	Sn [%]	Ti [%]
Si400Ti4Sn50	400	50	4	73.1	23.8	3.1
Si400Ti8Sn50	400	50	8	69.7	24.5	5.8
Si500Ti8Sn40	500	40	8	71.4	23.5	6.1
Si500Ti15Sn40	500	40	15	70.6	21.3	8.1

Foram analisadas quatro amostras como possíveis sensores, em que a sua composição química e potências de *sputtering* de cada alvo (Si e Sn) usado para cada uma delas, assim como o número de pellets de Titânio também usados como alvo em cada uma, é apresentada na **Tabela 3.1**.

3.2.3 Espectroscopia por Difracção de Raios-X

A espectroscopia por difracção de Raios-X foi realizada num difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD usando um ânodo de Cu (cobre) e analisando a radiação $K\alpha$ emitida posteriormente para valores de 2θ compreendidos entre 20 e 90 graus.

3.2.4 Microscopia Electrónica de Varrimento

A MEV foi realizada num microscópio óptico de varrimento modelo MERLINTM da marca Carl Zeiss, com um espectrómetro dispersivo de energia X-Max 20 da Oxford Instruments usando uma fonte de 30kV.

3.2.5 Espectroscopia de Impedância Eléctrica

Os espectros de impedância eléctrica para cada amostra foram realizados num analisador de impedância de precisão da Agilent, modelo 4294A com espectro de frequências possível entre 40Hz e 110MHz. Foi também usada uma fonte da Hastings Instruments, modelo 400, para regular o caudal e a concentração de humidade dentro da câmara de ambiente controlado onde se testou cada amostra.

A câmara encontrava-se a uma temperatura constante e a variação de humidade foi realizada entre ambiente seco (0% de humidade) e ambiente completamente húmido (100% de humidade) com incrementos de 10% usando varrimentos em frequência (Espectroscopia de Impedância Complexa).

A fonte Hastings permitia controlar dois reguladores/controladores mássicos da Hastings (Mass Flow Controllers (MFC)), ambos ligados ao ar seco: a saída de um dos MFC passava por um borbulhador permitindo humedecer a 100% essa via. Os dois eram depois misturados num misturador helicoidal para garantir a homogeneidade da mistura, que com base nos caudais dos MFC apresentaria a humidade relativa desejada (entre 0 e 100%).

Para a obtenção do ambiente seco na câmara havia uma estabilização de duas horas enquanto que, para as restantes HR a estabilização era de uma hora e meia.

Para ser possível realizar este teste, foi necessário colocar dois eléctrodos (duas linhas paralelas em pontos opostos de cada amostra) com polímero de ouro em cada amostra, proveniente da *Gwent Group*.

A EIE foi realizada uma primeira vez a todas as amostras no intuito de verificar a sua sensibilidade à humidade. Posteriormente foram escolhidas apenas as duas amostras que apresentavam maior sensibilidade, as quais foram submetidas a novo ensaio ao fim de cerca de dois meses, com o intuito de testar a repetibilidade dos resultados obtidos anteriormente.

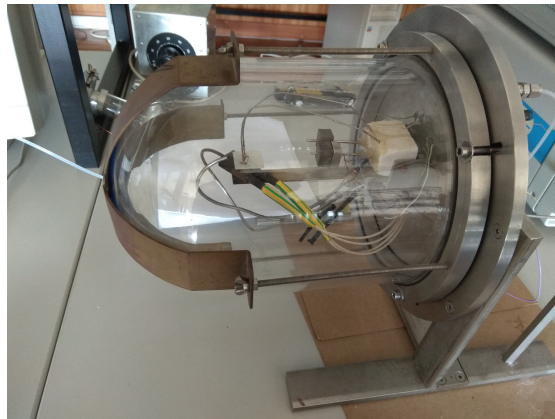


Figura 3.2: Câmara onde são simuladas as diferentes concentrações de HR durante a execução da EIE

Na **Figura 3.2** é apresentada a câmara na qual é colocado o sensor aquando da execução da EIE e, onde é simulada a variação de concentração de humidade de 0% a 100% de HR. A simulação do ambiente a diferentes concentrações de humidade é feita do 0% até aos 100% com incrementos de 10%, esperando duas horas para atingir estabilidade nos 0% de HR e uma hora e meia entre cada uma das restantes leituras para também possibilitar a estabilização do ambiente.

3.3 Espectroscopia de Impedância Eléctrica

3.3.1 Ensaio Iniciais de Sensibilidade

Nas **Figuras 3.3 a 3.6** são apresentados os resultados gerais de sensibilidade obtidos para os quatro sensores, a partir dos quais foram escolhidos os que apresentavam melhores resultados de sensibilidade à humidade.

Como se pode verificar ao analisar os quatro gráficos, a **Figura 3.5**, referente ao sensor Si500Ti8Sn40, é a que apresenta maior variação no espectro de impedâncias com a variação da concentração da humidade do ambiente controlado. Apesar das outras três amostras

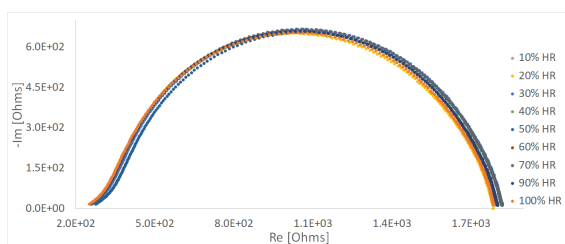


Figura 3.3: Impedância Eléctrica de 10% a 100% HR para o sensor Si400Ti4Sn50.

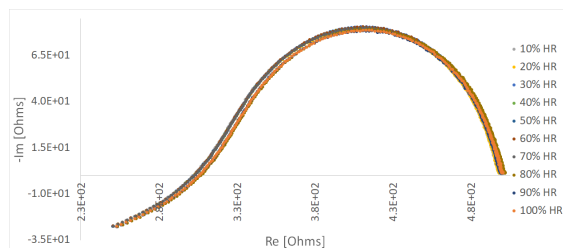


Figura 3.4: Impedância Eléctrica de 10% a 100% HR para o sensor Si400Ti8Sn50.

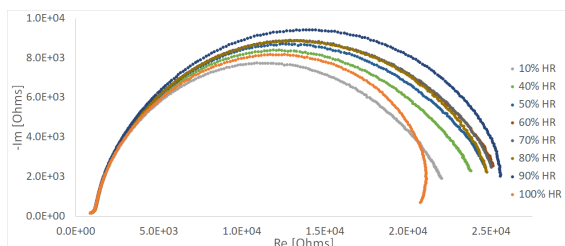


Figura 3.5: Impedância Eléctrica de 10% a 100% HR para o sensor Si500Ti8Sn40.

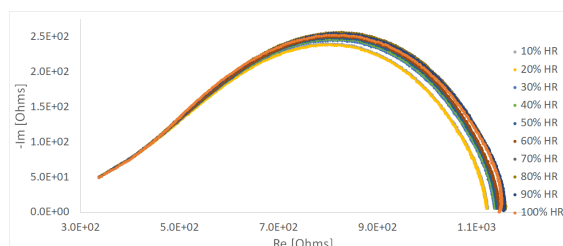


Figura 3.6: Impedância Eléctrica de 10% a 100% HR para o sensor Si500Ti15Sn40.

não apresentarem valores relevantes no que se refere à sensibilidade, foi escolhida uma segunda amostra que apresentava mais sensibilidade que as outras duas para realizar os ensaios de resposta eléctrica temporal do sensor (cujos resultados serão apresentados numa secção seguinte). A amostra escolhida foi a Si400Ti15Sn50 (**Figura 3.6**).

De seguida são apresentados os resultados da EIE mais pormenorizados, obtidos para cada um dos sensores escolhidos com base na sua sensibilidade à humidade.

Amostra Si500Ti8Sn40

Esta foi a amostra que apresentou melhores resultados e, nas **Figuras 3.7 e 3.8** são apresentadas as curvas de impedância para os valores de humidade relativa de 10%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%. Contudo, não foi possível registar as curvas da impedância para as HR de 20% e 30%.

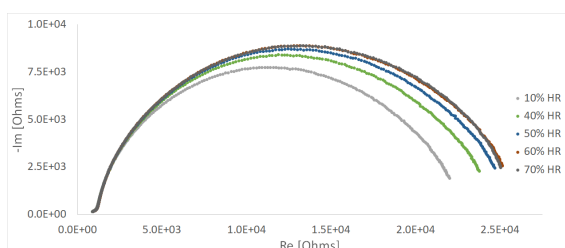


Figura 3.7: Impedância eléctrica para HR de 10% e 40% a 70% .

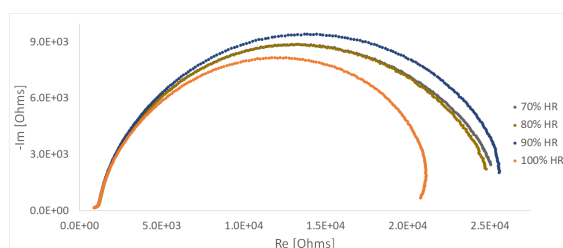


Figura 3.8: Impedância eléctrica para HR de 70% a 100% .

Foi comprovado por Goroshko *et. al.* que num sensor de filme constituído por silício e

estanho (de notar que se trata também da constituição do Sensor E, **Figura 3.1**) apresenta comportamento do tipo-p [70], verificado pelo aumento da impedância com o aumento da HR. A presença de titânio na constituição do sensor leva a uma inversão do comportamento, passando do tipo-p para tipo-n, visto que o titânio apresenta um comportamento tipo-n [71], comprovado pela diminuição da impedância com o aumento da HR.

Neste ensaio, mesmo incompleto, é possível analisar os resultados obtidos, verificando-se que o sensor apresenta um comportamento do tipo-p para valores de HR de 10% a 70% e, tipo-n para valores de HR de 70% a 100%.

Esta alteração de comportamento poderá ser atribuída às três etapas do mecanismo de Grotthuss, podendo indicar que a primeira etapa de quimisorção ocorre para valores de HR até aos 70% quando o sensor apresenta comportamento tipo-p. A segunda e terceira etapas poderão ocorrer quando o sensor muda de comportamento para tipo-n quando a HR é superior a 70%.

Os resultados observados confirmam que o comportamento inicial do sensor é do tipo-p já que se verifica um aumento da impedância com o aumento de HR e, ocorrerá durante a etapa de quimisorção, ou seja, enquanto as moléculas de água presentes no ambiente se ligam ao silício e ao estanho. Após a reacção de quimisorção ocorrer, verifica-se a inversão de comportamento do sensor para tipo-n, sendo justificado pela existência dos átomos de titânio na composição do sensor e comprovado pela diminuição de impedância com a diminuição da HR.

Amostra Si500Ti15Sn40

Esta foi a segunda amostra escolhida com base nos resultados de sensibilidade à humidade. Nas **Figuras 3.9 e 3.10** são apresentadas as curvas de impedância para a amostra Si500Ti15Sn40.

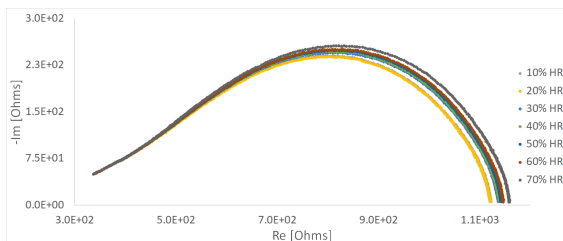


Figura 3.9: Impedância eléctrica para HR de 10% a 70% .

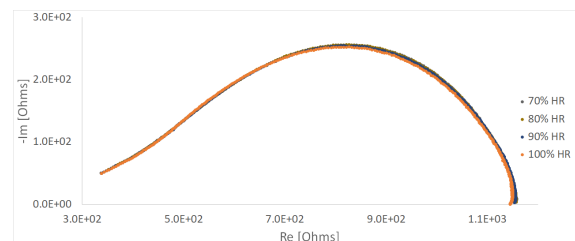


Figura 3.10: Impedância eléctrica para HR de 70% a 100% .

No gráfico da **Figura 3.9** verifica-se que o sensor apresenta um comportamento do tipo-p para valores de até 70% HR. A partir do gráfico da **Figura 3.10**, verifica-se a inversão de

comportamento para tipo-n quando HR se encontra entre os 70% e os 100%.

Fazendo uma comparação com os resultados obtidos para o Si500Ti8Sn40, verifica-se que o seu funcionamento é semelhante perante a presença de humidade, havendo alterações de comportamento sensivelmente nas mesmas gamas de HR. A diferença mais significativa verificada entre as duas amostras é precisamente a baixa sensibilidade da Si500Ti15Sn40 comparativamente à Si500Ti8Sn40.

3.3.2 Relação Módulo da Impedância em Função da Humidade Relativa

Foi feita a análise do módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz e, os resultados obtidos são apresentados nas **Figuras 3.11 a 3.14**.

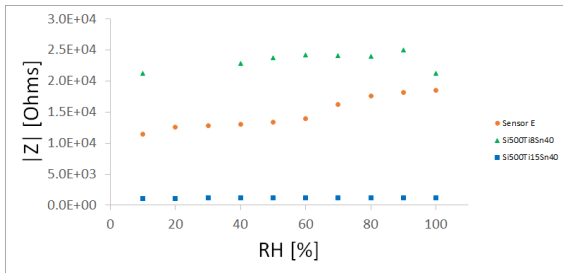


Figura 3.11: Módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz para os sensores Sn500Ti8Sn40, Sn500Ti15Sn40 e Sensor E.

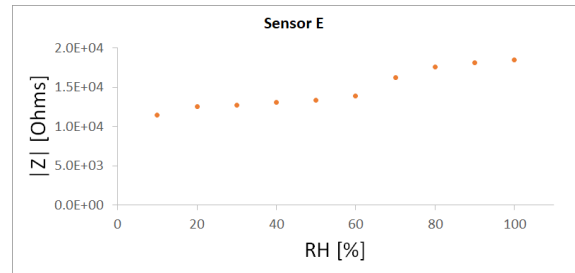


Figura 3.12: Módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz para o Sensor E.

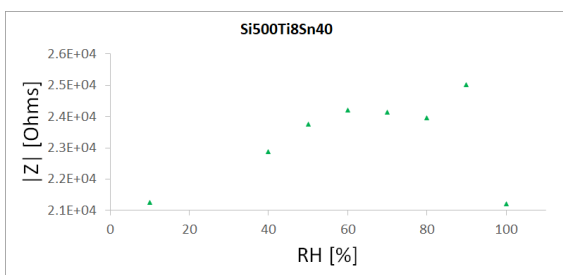


Figura 3.13: Módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz para o sensor Sn500Ti8Sn40.

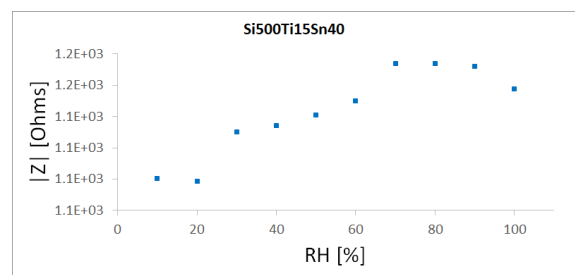


Figura 3.14: Módulo da impedância em função da HR para a frequência constante de 1 kHz para o sensor Sn500Ti15Sn40.

Na **Figura 3.11** são apresentadas 3 curvas do módulo de impedância em função da humidade relativa para uma frequência de 1kHz. A curva do sensor E é considerada a curva base e foi obtida para o sensor de Si-Sn com maior sensibilidade à presença de humidade em ambiente controlado. Ao analisar essa curva, verifica-se um aumento dos valores de impedância com o aumento da concentração de humidade no ambiente. Ao analisar as curvas

referentes aos dois sensores em estudo neste trabalho, é possível verificar que, comparativamente ao sensor E, as suas curvas são relativamente diferentes, apresentando uma subida até determinada concentração de humidade e depois uma descida no final da curva.

3.3.3 Resposta Eléctrica Temporal do Sensor

Amostra Si500Ti8Sn40

Os resultados obtidos para os ensaios de resposta eléctrica temporal para o Si500Ti8Sn40 são apresentados nas **Figuras 3.15 e 3.16**.

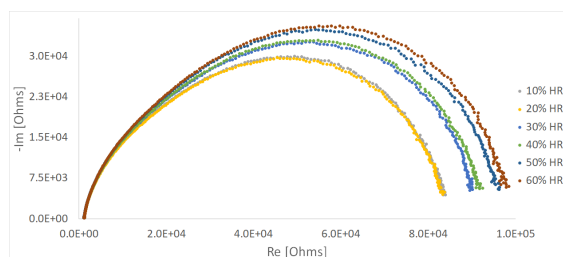


Figura 3.15: Impedância eléctrica para HR de 10% a 60% .

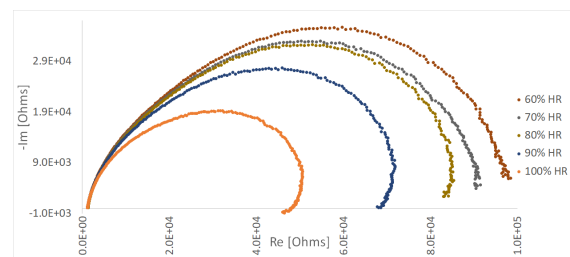


Figura 3.16: Impedância eléctrica para HR de 60% a 100% .

Com a análise dos gráficos verifica-se que a sensibilidade do sensor continua a ser boa mesmo após cerca de dois meses depois da última leitura, indicando que é um sensor que proporciona resultados fiáveis e repetíveis. De referir, no entanto, que os resultados iniciais e os resultados obtidos passados dois meses apresentam diferenças na gama de registo de impedâncias, efeito devido ao envelhecimento dos sensores, problema comum em sensores cerâmicos.

Quando a análise dos gráficos é feita mais ao pormenor, é possível verificar que na gama dos 10% a 60% de HR o comportamento do sensor é do tipo-p e, dos 60% aos 100% de HR inverte para o tipo-n.

Quando se faz a comparação destes resultados com os resultados obtidos nos ensaios iniciais desta amostra, verifica-se um comportamento semelhante, o que confirma a ocorrência da etapa de quimisorção dos 0% aos 60% de HR e, das etapas de fisisorção dos 60% aos 100% de HR.

Ainda de referir que, a inversão de comportamento de tipo-p para tipo-n no ensaio de resposta eléctrica temporal do sensor não se regista para a mesma percentagem de HR mas para uma percentagem bastante próxima.

Amostra Si500Ti15Sn40

Os resultados obtidos no ensaio de resposta eléctrica temporal para o Si500Ti15Sn40 são apresentados nas **Figuras 3.17 e 3.18**.

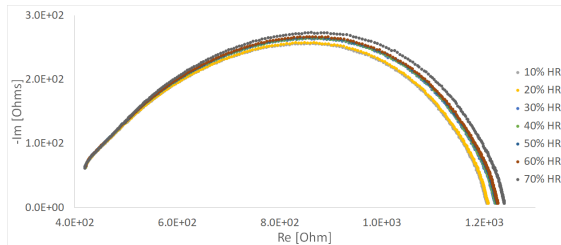


Figura 3.17: Impedância eléctrica para HR de 10% a 70% .

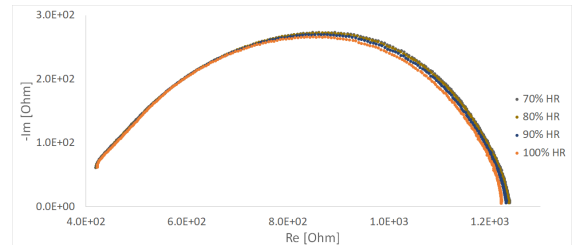


Figura 3.18: Impedância eléctrica para HR de 70% a 100% .

Com a análise dos gráficos é possível verificar que a sensibilidade do Si500Ti15Sn40 continua muito baixa, não sendo por isso um bom candidato a sensor de humidade.

O Si500Ti15Sn40 apresenta um comportamento tipo-p entre 10% e 70% de humidade relativa e, comportamento tipo-n entre 70% e 100% de HR.

3.4 Microscopia Electrónica de Varrimento

3.4.1 Introdução

Nesta secção são apresentadas as imagens da superfície de cada umas das amostras.

Para se ter uma visão mais abrangente da estrutura das amostras teria sido interessante obter imagens de cortes transversais das mesmas, mas tal não foi possível em tempo útil: tais imagens permitiriam ser mais assertivos no que à porosidade dos sensores diz respeito.

3.4.2 Amostra Si500Ti8Sn40

São apresentadas nas figuras abaixo as imagens de MEV para a amostra Si500Ti8Sn40 nas ampliações 10 mil vezes (**Figura 3.19**), 30 mil vezes (**Figura 3.20**) e 50 mil vezes (**Figura 3.21**).

Por observação da imagem com ampliação maior, verifica-se a existência de grânulos com geometria próxima da geometria esférica e, com diâmetros médios sensivelmente entre os 50 nm e os 150 nm.

A imagem de ampliação menor permite verificar que a superfície do sensor é relativamente granulosa, admitindo-se assim a presença de um elevado número de poros na sua estrutura.

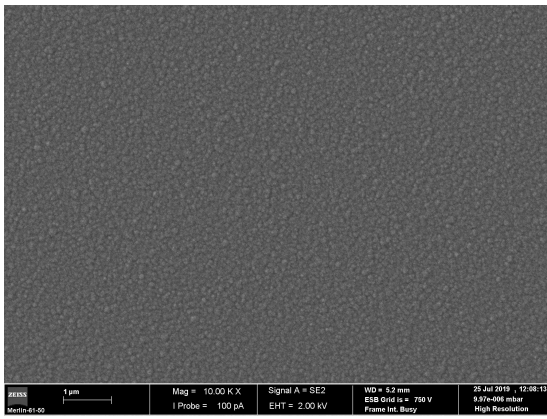


Figura 3.19: Imagem da superfície do sensor com ampliação de 10kX.

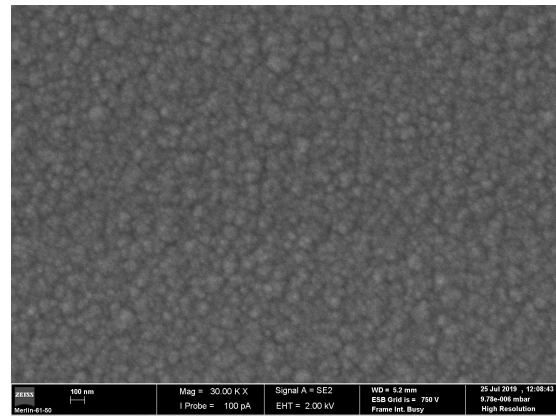


Figura 3.20: Imagem da superfície do sensor com ampliação de 30kX.

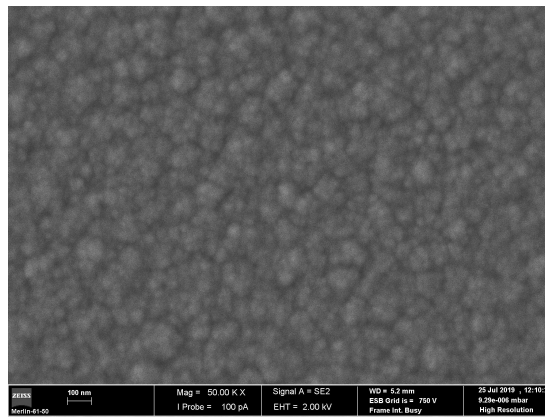


Figura 3.21: Imagem da superfície do sensor com ampliação de 50kX.

3.4.3 Amostra Si500Ti15Sn40

São apresentadas nas figuras abaixo as imagens de MEV para a amostra Si500Ti15Sn40 nas ampliações 10 mil vezes (**Figura 3.22**), 30 mil vezes (**Figura 3.23**) e 50 mil vezes (**Figura 3.24**).

Por observação da imagem com ampliação de 50 mil vezes, verifica-se a existência de grânulos com geometria próxima da geometria esférica e, com diâmetros médios sensivelmente entre os 50 nm e os 265 nm.

As imagens de ampliação menor permitem concluir que a superfície do sensor é algo granulosa, admitindo-se assim a presença de um número de poros relativamente grande na sua estrutura.

Comparando as imagens de ambas as amostras é possível verificar que a que apresenta maior sensibilidade à presença de humidade (Si500Ti8Sn40), aparenta possuir uma superfície mais granulosa que a outra (Si500Ti15Sn40). A superfície da Si500Ti15Sn40 parece possuir

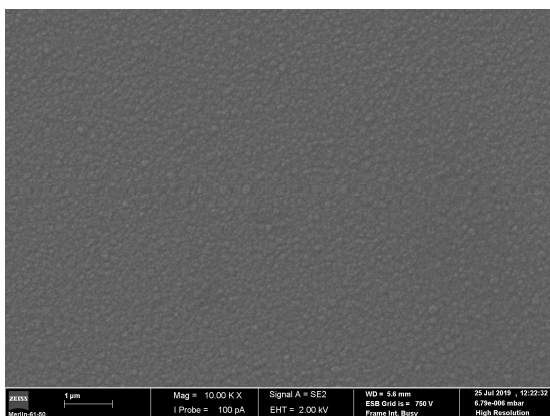


Figura 3.22: Imagem da superfície do sensor com ampliação de 10kX.

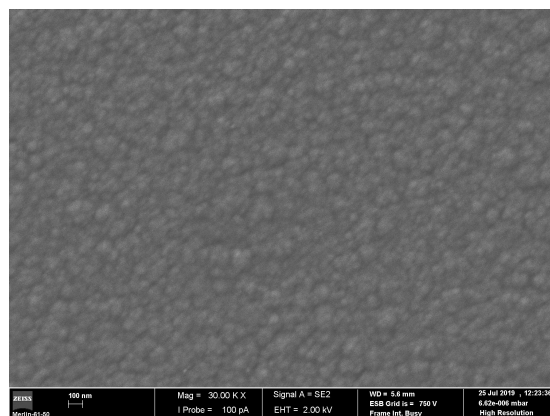


Figura 3.23: Imagem da superfície do sensor com ampliação de 30kX.

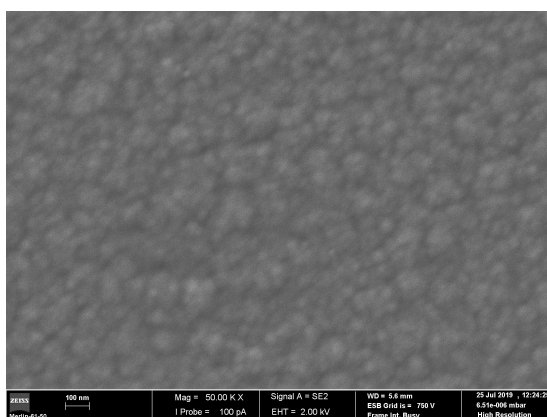


Figura 3.24: Imagem da superfície do sensor com ampliação de 50kX.

uma superfície aparentemente mais suavizada.

É conhecido o facto de que a sensibilidade à humidade aumenta com o aumento do número de poros do sensor, mas não esquecer que existe um certo limite máximo em que este facto deixa de se verificar. Este limite vai ser diferente de tipo de sensor para tipo de sensor, tendo em conta os materiais que o compõem. Neste caso em específico, verifica-se que a amostra Si500Ti8Sn40 possui um número mais adequado de poros e tamanho de grânulos que o compõem para servir de sensor do que a amostra Si500Ti15Sn40 e, para além disso, esta maior aparente porosidade encontra-se em consonância com a maior sensibilidade à HR observada.

3.5 Espectroscopia por Difracção de Raios-X

Pretende-se agora fazer a análise espectroscopia de difracção por raio-X dos dois sensores escolhidos.

Os resultados espectrais obtidos são apresentados na **Figura 3.25**.

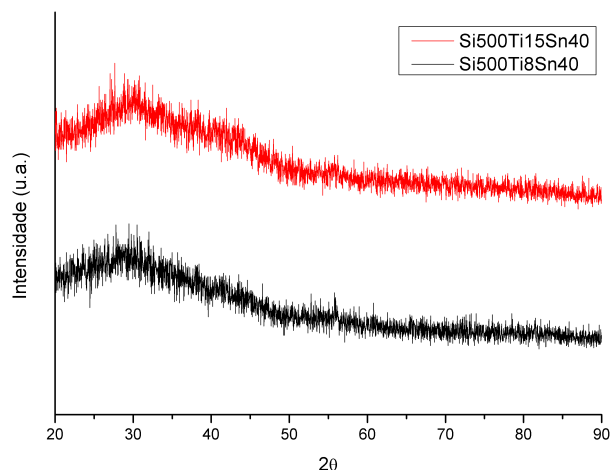


Figura 3.25: Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 para valores de 2θ de 20 a 90 graus

A partir da análise do espectro obtido e apresentado na **Figura 3.25** é possível verificar que as amostras não permitem uma fácil distinção das bandas características dos componentes. Nomeadamente para o silício (**Figura 3.26**) apenas é possível detectar uma banda para 2θ igual a 28.27 (2,0,0) para a amostra Si500Ti8Sn40, Já para a amostra Si500Ti15Sn40, foi possível determinar três bandas para 2θ igual a 28.20 (2,0,0), 28.80 (2,1,1) e 56.21 (2,0,0). Quando consideradas as bandas características do silício e as que são realmente verificadas nos espectros, é possível concluir que o silício terá uma organização estrutural amorfa, uma vez que são muito poucas as bandas registadas.

Relativamente ao titânio (**Figura 3.27**), é possível registar 2 bandas para 2θ igual a 39.08 (1,1,0) e 66.31 (2,1,1), para a amostra Si500Ti8Sn40. Para a amostra Si500Ti15Sn40, só foi possível determinar uma banda para 2θ igual a 56.56 (4,0,0).

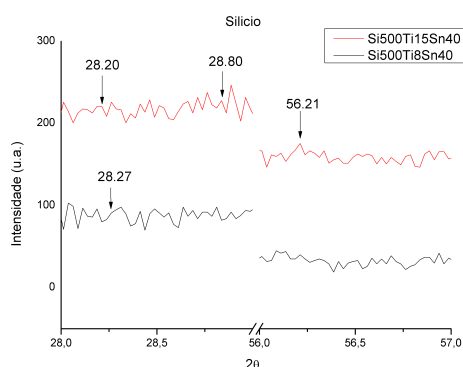


Figura 3.26: Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de silício registadas para 2θ entre 28 e 57 graus.

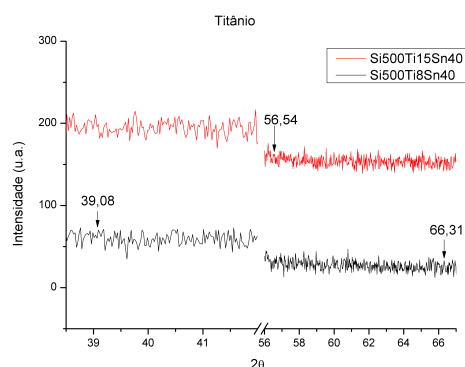


Figura 3.27: Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de titânio registadas para 2θ entre 38 e 66,5 graus.

Na amostra Si500Ti8Sn40 estão presentes cinco bandas referentes ao estanho (**Figuras 3.28 a 3.30**), registadas para valores de 2θ igual a 30.56 (2,0,0), 32.00 (1,0,1), 55.00 (3,0,1), 64.08 (3,2,1) e 79.69 (3,1,2). Para a amostra Si500Ti15Sn40, foi possível verificar a existência de 6 bandas para 2θ igual a 30.37 (2,0,0), 31.96 (1,0,1), 44.01 (2,2,0), 44.69 (2,1,1), 55.35 (3,0,1) e 73.51 (4,1,1). De referir que o estanho presente nas amostras é o estanho β , sendo os valores de 2θ teórico dessa forma do estanho com a qual se fez a correspondência com os valores experimentais.

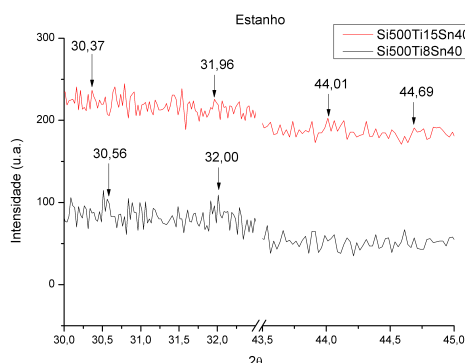


Figura 3.28: Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de estanho registadas para 2θ entre 30 e 45 graus.

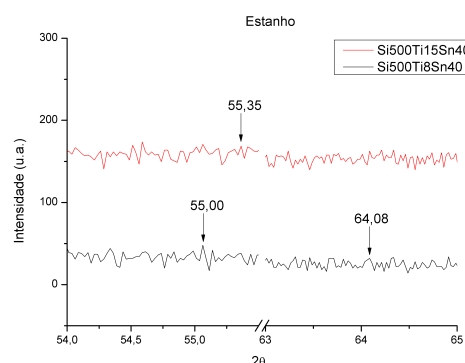


Figura 3.29: Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de estanho registadas para 2θ entre 54 e 65 graus.

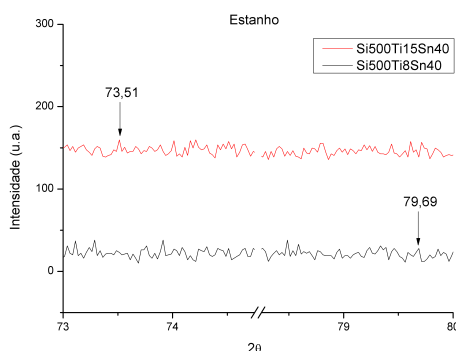


Figura 3.30: Gráfico de Raios-X das amostras Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 com as bandas de estanho registadas para 2θ entre 73 e 80 graus.

Na **Tabela 3.2** são apresentados todos os valores para 2θ teóricos¹, assim como os experimentais para as duas amostras, a respectiva identificação do composto a que se referem e os índices de Miller (h,k,l) que indicam qual o plano cristalográfico a que cada banda corresponde.

¹Valores teóricos para o titânio obtido no ICDD:44-1288, para o estanho no ICDD:86-2265 e para o silício no ICDD:17-0901.

Tabela 3.2: Tabela de correspondência de bandas de espectroscopia de raios-X obtidas para as amostra *versus* valores teóricos.

					2 θ Experimental	
h	k	l	2 θ teórico	Composto	Si500Ti8Sn40	Si500Ti15Sn40
2	0	0	27.081	Si	28.27	28.20
2	1	1	33.267	Si	-	28.80
2	2	0	38.267	Si	-	-
3	2	1	51.658	Si	-	-
4	0	0	55.697	Si	-	56.21
4	1	1	59.262	Si	-	-
4	2	0	62.775	Si	-	-
3	3	2	66.282	Si	-	-
4	2	2	69.407	Si	-	-
4	3	1	72.805	Si	-	-
5	2	1	79.079	Si	-	-
4	4	0	82.267	Si	-	-
4	3	3	85.668	Si	-	-
6	0	0	88.290	Si	-	-
2	0	0	30.637	β Sn	30.56	30.37
1	0	1	32.022	β Sn	32.00	31.96
2	2	0	43.877	β Sn	-	44.01
2	1	1	44.906	β Sn	-	44.69
3	0	1	55.342	β Sn	55.00	55.35
1	1	2	62.537	β Sn	-	-
4	0	0	63.790	β Sn	-	-
3	2	1	64.590	β Sn	64.08	-
4	2	0	72.417	β Sn	-	-
4	1	1	73.171	β Sn	-	73.51
3	1	2	79.513	β Sn	79.69	-
4	3	1	89.407	β Sn	-	-
1	1	0	38.482	Ti	39.08	-
2	0	0	55.543	Ti	-	56.56
2	1	1	69.607	Ti	66.31	-
2	2	0	82.447	Ti	-	-

Como se pode verificar, tanto pela análise do espectro da **Figura 3.25** como da **Tabela 3.2**, a existência de bandas características de titânio, estanho e silício não são bem definidas e nem facilmente distinguíveis, indicando que a organização estrutural das amostras é quasi-amorfa de uma forma geral. De qualquer forma é confirmada a presença do estanho e do titânio na estrutura e a ausência de impurezas.



Conclusões



4 Conclusões

A realização deste trabalho permitiu seguir um ramo de estudo alternativo, no qual é realizada a incorporação de titânio em sensores já estudados de silício e estanho.

O estudo começou inicialmente com a produção de quatro sensores pelo método de *sputtering* com algumas variações nas condições de produção de forma a obter sensores com diferentes composições químicas. Os sensores produzidos foram o Si400Ti4Sn50, Si400Ti8Sn50, Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40.

Posteriormente e, recorrendo à espectroscopia de impedância eléctrica foi possível concluir que, apenas dois (Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40) mereciam uma análise mais pormenorizada devido aos resultados de sensibilidade à variação de concentração de humidade em ambiente controlado. A EIE fornece resultados fiáveis e repetíveis no que se refere à análise de sensibilidade dos sensores, de tal forma que, como se verificou, para os dois sensores estudados, a repetição dos ensaios ao fim de dois meses originou resultados muito semelhantes aos iniciais. Com estes resultados, é possível concluir não só que o método é fiável como, os sensores em estudo também possuem boa resposta eléctrica temporal, não sofrendo degradação significativa das suas propriedades quando em contacto com a humidade.

É também necessário ter em consideração a constituição química do sensor e as condições de deposição em que ele é produzido visto que, das quatro amostras testadas, apenas as que apresentavam maior potência de *sputtering* aplicada ao silício e menor ao estanho deram origem a "melhores" resultados.

Foram também realizados ensaios de microscopia electrónica de varrimento, cujos resultados permitem concluir que os sensores com maior granularidade e, conseqüentemente maior porosidade (até um certo limite definido pela constituição química destes) apresentam uma melhor resposta à variação da concentração de humidade. Neste estudo, verificou-se que o sensor que apresentava maior granularidade era o Si500Ti8Sn40, sendo também este o que apresentava maior sensibilidade à humidade no ensaio de EIE.

Com o método de espectroscopia por difracção de raios-X foi possível verificar que, am-

bos os sensores em estudo apresentavam um espectro cujas bandas características dos seus componentes não eram facilmente identificáveis, ou até mesmo impossíveis de identificar, indicando que a sua organização estrutural era maioritariamente amorfa para ambos os sensores.

Com a realização deste trabalho foi possível verificar que, seguindo este ramo de estudo, foi possível produzir uma amostra com alguma sensibilidade quando exposta a um ambiente de humidade controlada. No entanto, também se verificou que, comparados os resultados obtidos com os resultados do **Sensor E**, os resultados de sensibilidade dos sensores Si500Ti8Sn40 e Si500Ti15Sn40 são muito inferiores aos deste e, ao que se esperava.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho e, seguindo este modelo de fabrico dos sensores, é possível concluir que a incorporação de titânio nos sensores de silício e estanho não foi uma boa opção no desenvolvimento de melhores sensores de humidade.

5 Bibliografia

- [1] Z. Chen and C. Lu. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms. *Sensor Letters*, 3(4):274–295, 2005.
- [2] H. Farahani, R. Wagiran, and M. N. Hamidon. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors (Basel)*, 14(5):7881–939, 2014.
- [3] Evando S. Araújo. Preparation of ceramic humidity sensors by electrospinning and sintering: a promising alternative. *Research & Development in Material Science*, 6(5), 2018.
- [4] S. Kolpakov, N. Gordon, C. Mou, and K. Zhou. Toward a new generation of photonic humidity sensors. *Sensors*, 14(3):3986–4013, 2014.
- [5] T. G. Nenov and S. P. Yordanov. *Ceramic Sensors*. CRC Press, 1996.
- [6] M. Pelino, C. Cantalini, and M. Faccio. Principles and applications of ceramic humidity sensors. *Active and Passive Electronic Components*, 16(2), 1994.
- [7] Wikipedia. **Sintering**, consulted 12 January 2019. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sintering>.
- [8] Wikipedia. **Sol–gel process**, consulted 12 January 2019. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel_process.
- [9] M. M. Hawkeye and M. J. Brett. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 25(5):1317, 2007.
- [10] Able Instruments And Controls. **Humidity Sensors for Industrial Applications**, consulted 13 January 2019. URL: http://www.iceweb.com.au/Analyzer/humidity_sensors.html.

- [11] Wikipedia. **Humidade**, consulted 13 January 2019. URL: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Humidade>.
- [12] H. Baltes, W. Göpel, and J. Hesse. *Sensors Update*, volume 1. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [13] C. J. T. de Grotthuss. *Mémoire sur la décomposition de l'eau : et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique*, volume 58. Ann. Chim., Rome, 1805.
- [14] J. R. MacDonald. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [15] G. Gusmano, G. Montesperelli, P. Nunziante, and E. Traversa. Study of the conduction mechanism of mgal_2o_4 at different environmental humidities. *Electrochimica Acta*, 38(17):2617–2621, 1993.
- [16] J. E. Bauerle. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J. Phys. Chem. Solids*, 30:2657–2670, 1969.
- [17] R. S. Pessoa, M. A. Fraga, L. V. Santos, N. K. A. M. Galvão, H. S. Maciel, and M. Massi. 18 - plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings: An overview. In Mahmood Aliofkhaezrai, editor, *Anti-Abrasive Nanocoatings*, pages 455–479. Woodhead Publishing, 2015.
- [18] Wikipedia. **Sputter deposition**, 17 August 2019. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition.
- [19] D. M. Mattox. Chapter 4 - physical sputtering and sputter deposition. In Donald M. Mattox, editor, *The Foundations of Vacuum Coating Technology (Second Edition)*, pages 87–149. William Andrew Publishing, 2018.
- [20] K. D. Bouzakis and N. Michailidis. Physical vapor deposition (pvd). In Engineering Int. Academy for Production, Sami Chatti, and Tullio Tolio, editors, *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*, pages 1–8. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [21] B. Smith. **Physical Vapor Deposition (PVD) & Chemical Vapor Deposition (CVD)**, consulted 17 August 2018. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17130>.

- [22] H. F. Fruth. Cathode sputtering, a commercial application. *Physics*, 2(4):280–286, 1932.
- [23] J. E. Greene. Review article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(5):05C204, 2017.
- [24] Ionbeam Scientific. **What is an end hall gridless ion source?**, consulted 18 August 2019. URL: http://www.ionbeam.co.uk/what_is_an_end_hall_gridless_ion_source.php.
- [25] J. A. Hopwood. The role of ionized physical vapor deposition in integrated circuit fabrication. In Jeffrey A. Hopwood, editor, *Thin Films*, volume 27, pages 1–7. Elsevier, 2000.
- [26] Wikipedia. **Thermalisation**, consulted 19 August 2019. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermalisation>.
- [27] R. Feres and G. Yablonsky. Knudsen’s cosine law and random billiards. *Chemical Engineering Science*, 59:1541–1556, 2004.
- [28] G. Ecker and K. G. Emeléus. Cathode sputtering in glow discharges. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 67(7):546–552, 1954.
- [29] G. K. Wehner and D. Rosenberg. Angular distribution of sputtered material. *Journal of Applied Physics*, 31(1):177–179, 1960.
- [30] G. K. Wehner. Momentum transfer in sputtering by ion bombardment. *Journal of Applied Physics*, 25(2):270–271, 1954.
- [31] H. Mayer. Xlix. on the radiation of metal surfaces bombarded by positive alkali ions. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 16(106):594–606, 1933.
- [32] M. W. Thompson. Ii. the energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 18(152):377–414, 1968.
- [33] R. V. Stuart and G. K. Wehner. Energy distribution of sputtered cu atoms. *Journal of Applied Physics*, 35(6):1819–1824, 1964.

- [34] R. V. Stuart, G. K. Wehner, and G. S. Anderson. Energy distribution of atoms sputtered from polycrystalline metals. *Journal of Applied Physics*, 40(2):803–812, 1969.
- [35] M. W. Thompson, B. W. Farmery, and P. A. Newson. I. a mechanical spectrometer for analysing the energy distribution of sputtered atoms of copper or gold. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 18(152):361–376, 1968.
- [36] G. K. Wehner and G. S. Anderson. The nature of physical sputtering. *Handbook of thin film technology*, pages 1–35, 1970.
- [37] T. F. Fisher and C. E. Weber. Cathodic sputtering for micro-diffusion studies. *Journal of Applied Physics*, 23(2):181–183, 1952.
- [38] D. M. Mattox and G. J. Kominiak. Physical properties of thick sputter-deposited glass films. *Journal of The Electrochemical Society*, 120(11):1535–1539, 1973.
- [39] J. J. Thomson. Lxxxiii. rays of positive electricity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 20(118):752–767, 1910.
- [40] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, and U. Helmersson. High power impulse magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30(3):030801, 2012.
- [41] G. D. Magnuson, B. B. Meckel, and P. A. Harkins. Etch effects from oblique-incidence ion bombardment. *Journal of Applied Physics*, 32(3):369–374, 1961.
- [42] E. Hollands and D.S. Campbell. The mechanism of reactive sputtering. *Journal of Materials Science*, 3(5):544–552, 1968.
- [43] S. Berg, H.-O. Blom, M. Moradi, C. Nender, and T. Larsson. Process modeling of reactive sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 7(3):1225–1229, 1989.
- [44] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2011.
- [45] Y. Wang and P. H. Geil. X-ray diffraction. In Graciela W. Padua and Qin Wang, editors, *Nanotechnology Research Methods for Foods and Bioproducts*, pages 163–179. John Wiley & Sons, Inc, 1st edition, 2012.
- [46] T. H. Market and E. Förster. X-ray spectroscopy. In D. L. Andrews, editor, *Encyclopedia of Applied Spectroscopy*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

- [47] Khan Academy. **Introdução às ondas eletromagnéticas**, consulted 20 August 2019. URL: <https://pt.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>.
- [48] Wikipedia. **Laue equations**, consulted 20 August 2019 2019. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Laue_equations.
- [49] Wikipedia. **Raios X**, consulted 20 August 2019. URL: https://pt.wikipedia.org/wiki/Raios_X.
- [50] Wikipedia. **Difração de raios X**, consulted 20 August 2019. URL: https://pt.wikipedia.org/wiki/Difra%C3%A7%C3%A3o_de_raios_X.
- [51] Wikipedia. **William D. Coolidge**, consulted 20 August 2019. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/William_D._Coolidge.
- [52] Wikipedia. **X-ray tube**, consulted 20 August 2019. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_tube.
- [53] Wikipedia. **Synchrotron**, consulted 20 August 2019 2019. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Synchrotron>.
- [54] R. L. Snyder. X-ray diffraction. In Eric Lifshin, editor, *X-ray Characterization of Materials*, pages 1–103. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [55] Wikipedia. **Lei de Bragg**, consulted 21 August 2019. URL: https://pt.wikipedia.org/wiki/Lei_de_Bragg.
- [56] Wikipedia. **X-ray crystallography**, consulted 21 August 2019. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography.
- [57] Wikipedia. **Colimador**, consulted 21 August 2019. URL: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Colimador>.
- [58] C. Hall. *Introduction to electron microscopy*. McGraw-Hill Book Company, 1953.
- [59] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-stem” imaging. *Micron*, 38(4):390 – 401, 2007.

- [60] C. W. Oatley. The early history of the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 53(2):R1–R13, 1982.
- [61] American Association for the Advancement of Science. **The Scanning Electron Microscope**, consulted 26 August 2019. URL: <http://poster.sciencemag.org/sem/>.
- [62] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, and G. Machado. *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Edipucrs, Porto Alegre, 2007.
- [63] Y. Wang and V. Petrova. Scanning electron microscopy. In Graciela W. Padua and Qin Wang, editors, *Nanotechnology Research Methods for Foods and Bioproducts*, pages 103–126. John Wiley & Sons, Inc., 1st edition, 2012.
- [64] E. Barsoukov and J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley, 2018.
- [65] M.E. Orazem and B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [66] A. Lasia. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer-Verlag New York, 1 edition, 2014.
- [67] Wikipedia. **Electrical impedance**, consulted 4 September 2019. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_impedance.
- [68] P. Raji, H. S. Binitha, and K. Balachandra Kumar. Synthesis and humidity sensing properties of sn-doped nano. *Journal of Nanotechnology*, 2011:6, 2011.
- [69] W.-P. Tai and J.-H. Oh. Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured tio₂–sno₂ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 85:154–157, 2002.
- [70] D. L. Goroshko, Nikolay G. Galkin, Evgeniy Anatolievich Chusovitin, Sergei A. Kitan, Evgeniy Y. Subbotin, and Andrei V. Tupkalo. Photoconductivity and conductivity processes in si-sn films grown on si(100) substrate at room temperature. *Defect and Diffusion Forum*, 386:95–101, 2018.
- [71] P. M. Faia, E. L. Jesus, and C. S. Louro. Tio₂:wo₃ composite humidity sensors doped with zno and cuo investigated by impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203:340–348, 2014.