

FILIFE BENTO MAGALHÃES

CAPACITOR MOS APLICADO EM SENSOR DE IMAGEM QUÍMICA

São Paulo

2012

FILIFE BENTO MAGALHÃES

CAPACITOR MOS APLICADO EM SENSOR DE IMAGEM QUÍMICA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

São Paulo

2012

FILIFE BENTO MAGALHÃES

CAPACITOR MOS APLICADO EM SENSOR DE IMAGEM QUÍMICA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

**Área de concentração:
Engenharia Elétrica.**

**Orientador: Prof. Livre-Docente
Dr. Walter Jaimes Salcedo.**

São Paulo

2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho
à minha mãe, Marize, e
à minha esposa, Thiani.

AGRADECIMENTOS

Sem dúvida, esta é a parte mais difícil de escrever. São tantos personagens como amigos, professores, funcionários e familiares, todos de fundamental importância e sem os quais eu jamais teria concluído este trabalho.

Primeiramente, agradeço a Deus por me dar a vida, saúde e força para superar os obstáculos diários inerentes à pesquisa. Agradeço a Ele também por tudo de bom que aconteceu durante o programa, e também pelos reveses enfrentados, pois eles me trouxeram maior amadurecimento.

À minha mãe, Marize, que fez algo bem mais difícil do que tudo feito por mim até então: ela criou dois filhos. Eu a agradeço por estar presente em todos os anos de minha vida, por ter formado meu caráter e tudo que sou. Agradeço ao meu pai, Vinícius, pelo acesso à educação de qualidade nos níveis fundamental e médio. Ao meu irmão, Marcos, e a todos os familiares que me incentivaram ao longo do meu curso de mestrado.

À minha esposa, Thiani, por inúmeras vezes ter renunciado o direito que tem sobre meu tempo para que este trabalho pudesse ser concluído. Preocupou-se com todas as questões inerentes à rotina de um lar para que eu pudesse me concentrar na pesquisa. Com muita paciência, sempre esteve ao meu lado suportando e dividindo comigo todas as dificuldades pelas quais passei.

Ao Professor Doutor Livre-Docente, orientador e grande amigo, Walter Jaimes Salcedo. Pesquisador incansável, sempre com muito rigor acadêmico, me ensinou a vencer os desafios da pesquisa com presteza, estratégia e paciência. Foi também quem me recebeu nos laboratórios de microeletrônica da USP. Um orientador participante e compreensivo que se envolve com as questões de seus orientados e compartilha seu vasto conhecimento.

Ao Professor Doutor Francisco Javier, pelo apoio à pesquisa na compra de equipamentos necessários à montagem do arranjo experimental. Agradeço-o por seus valiosos comentários sobre os modelos teóricos envolvidos neste trabalho.

Ao meu colega de trabalho e amigo, Mauro Sérgio Braga. Foi quem me ensinou a dar os primeiros passos da vida acadêmica. Contribuiu com seu conhecimento, experiência, tempo e dedicação para a conclusão deste trabalho. Diversas vezes me auxiliou em questões profissionais e pessoais. Não hesitou em fornecer materiais e equipamentos de sua pesquisa quando se fez necessário. Ajudou-me em todos os momentos e é a quem devo enorme gratidão.

Aos colegas, Alan, Rina, Carlos Alberto, Ana Maria, W. Borisow, Daniela, Keth, Danilo, Rangel e Daniel. Seus conselhos e observações ajudaram a elucidar dúvidas que eu jamais poderia solucionar sozinho. Estas pessoas também me deram muitos momentos de descontração tão necessários na vida de um pesquisador. Emprestaram-me seus ouvidos e ombros e nunca me deixaram só. Vitor e Fátima pelo conhecimento construído por suas pesquisas junto ao CEPEMA.

Aos técnicos de oficina: Gerson por construir a câmara escura e sugerir importantes alterações em seu projeto inicial, eu o agradeço também pela amizade e apoio durante todo o programa de mestrado. Jair, Raimundo e Pedro pela confecção da câmara de gás, pelo fornecimento dos gases utilizados nos ensaios e outras peças fabricadas sob medida.

Aos técnicos de Laboratório: Henrique e "Jairzão", pois foram muito prestativos e são grandes responsáveis pelo sucesso da parte experimental deste trabalho, suas observações e conselhos tornaram as medidas mais sistemáticas e reprodutivas, ajudaram-me a resolver também contratempos elétricos e eletrônicos do sistema. Alexandre por auxiliar-me na operação dos controladores de vazão.

Ao técnico das Salas Limpas: Márcio Vale por contribuir com sua experiência operando o equipamento Electro-Beam Balzers BAE 370 Coating System durante a fabricação dos filmes metálicos do dispositivo MOS. João e Cristina por ajudaram-me nos processos de oxidação e limpeza. Marco e Rita por contribuir nos processos de litografia, foto gravação, evaporação térmica e microscopia óptica. Tereza pela confecção das máscaras para foto gravação. Mário por ajudar nas medidas de resistência elétrica no equipamento de quatro pontas e nas fotografias no microscópio ótico.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e a todas as outras pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho. Obrigado a todos vocês.

Tenho a impressão de ser uma criança
brincando à beira-mar, divertindo-me em
descobrir uma pedrinha ou uma concha
mais lisa e bonita do que as outras,
enquanto o imenso oceano da verdade
continua misterioso diante de meus olhos.

(Isaac Newton)

RESUMO

O desenvolvimento de sensores em sistemas para controle ambiental tem-se mostrado uma área de elevado interesse científico e técnico. Os principais desafios nesta área estão relacionados ao desenvolvimento de sensores com capacidade de detecção de várias substâncias. Neste contexto, os capacitores MOS apresentam-se como dispositivos versáteis para a geração de imagens químicas com potencial de detecção e classificação de diferentes substâncias a partir de apenas um único sensor. No presente trabalho, foi proposto um sensor MOS com um perfil geométrico de porta em forma de cata-vento composta por Pd, Au e Pt. A resposta do sensor mostrou ter alta sensibilidade a moléculas ricas em átomos de H, como os gases H_2 e NH_3 . As medidas de capacitância mostraram que o sensor tem uma resposta não linear para H_2 e NH_3 obedecendo à lei da isoterma de Langmuir. O sensor MOS mostrou-se eficiente na geração de imagens químicas através da técnica de escaneamento por luz pulsada. As imagens químicas correspondentes aos gases H_2 e NH_3 mostraram diferentes padrões quando o N_2 foi utilizado como gás transportador. A diferença entre os padrões aconteceu principalmente devido ao perfil geométrico da porta metálica. A sensibilidade do sensor mostrou dependência com o potencial de polarização. Nas medidas de capacitância, a maior sensibilidade foi observada para potenciais próximos da tensão de banda plana. Já para as imagens químicas, a maior sensibilidade foi observada para potenciais inteiramente na região de depleção. A sensibilidade do sensor também se mostrou dependente do gás transportador. O sensor mostrou ser mais sensível com N_2 como gás transportador do que com ar seco. No entanto, o processo de dessorção dos íons H^+ resultou ser mais eficiente em ar seco. Os resultados obtidos no presente trabalho sugerem a possibilidade de fabricação de um nariz optoeletrônico utilizando apenas um único sensor MOS.

Palavras-chave: Nariz Eletrônico. Imagem Química. Técnica de Escaneamento por Luz Pulsada. Sensor de Gás. Dispositivo de Efeito de Campo.

ABSTRACT

The development of sensors and systems for environmental control has been shown to be an area of high scientific and technical interest. The main challenges in this area are related to the development of sensors capable of detecting many different substances. In this context, the MOS devices present themselves as versatile devices for chemical imaging with potential for detection and classification of different substances only using one single sensor. In the present work, was proposed a MOS sensor with a wing-vane geometric profile of its gate constituted of Pd, Au and Pt metals. The sensor's response showed to have high sensitivity to molecules rich on H atoms, such as H₂ and NH₃ gases. Capacitance measurements showed that the sensor has a nonlinear response for H₂ and NH₃ obeying the Langmuir isotherm law. The MOS sensor proved to be efficient in Chemical Imaging generation through the scanned light pulse technique. The chemical images of the H₂ and NH₃ gases showed different patterns when the N₂ was used as carrier gas. The different patterns responses happened mainly due to geometric profile of the metallic gate. The sensor sensitivity showed dependence on the bias potential. In the capacitance measures, greater sensitivity was observed for potential near the flat-band voltage. In the chemical images, the greater sensitivity was observed for bias potential within depletion region. The sensor sensitivity was also dependent on the carrier gas. The sensor showed to be more sensitive with N₂ as carrier gas than to dry air. However the desorption process of H⁺ have been more efficient in dry air. The results obtained in the present work suggest the possibility of manufacturing an optoelectronic nose using only a single MOS sensor.

Key-words: Electronic Nose. Chemical Image. Scanned Light Pulse Technique. Gas Sensor. Field Effect Devices.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - a) Exemplo de arranjo experimental da TELP. b) Visão em perspectiva da estrutura MOS deste arranjo com indicação da área escaneada e imagens geradas correspondentes a 500 ppm de H ₂ , 500 ppm de NH ₃ e 500 ppm de NO ₂ [13].	26
Figura 2 - a) Arranjo experimental de Iluminação Homogênea de Área Extensa. b) Imagens produzidas por esta técnica para hidrogênio, propeno e amônia em concentrações de 500 ppm, 1000 ppm e 1500 ppm [14].	28
Figura 3 - a) Ilustração da estrutura MOS com portas sobrepostas e com gradientes de espessura. b) Fotocorrente em função do tempo. Ar seco adicionado de pulsos periódicos de H ₂ em concentrações de 20, 40, 80 e 160 ppb [23].	30
Figura 4 - Diagrama de bandas de energia e de cargas espaciais para um capacitor MOS em acumulação (A), depleção (B) e inversão (C) [28].	36
Figura 5 - a) Circuito experimental MOS. b) Intensidade da luz em função do tempo e a fotocorrente em função do tempo [10].	38
Figura 6 - Diagrama de bandas de energia da interface óxido/semicondutor em quatro pontos diferentes no tempo de acordo com a corrente identificada na Figura 5 (b) [10].	39
Figura 7 - Circuito equivalente de um dispositivo MOS em estado de foto excitação [10].	40
Figura 8 - Ilustração sobre a diferença entre a interação de H ₂ e NH ₃ em filme de Pt. (a) A formação de íons H ⁺ e H ₂ O em gás hidrogênio; b) em amônia; c) detalhes da dissociação em amônia [34].	44
Figura 9 - Curvas C x V _p para um dispositivo MOS exposto ao ar seco e ao hidrogênio [32].	46
Figura 10 - Polarização da estrutura MOS e a influência de ΔV no alargamento da camada de depleção w _d [35].	47
Figura 11 - Representação de uma estrutura MOS com filme descontínuo e os efeitos elétricos causados pelos átomos de hidrogênio presentes na interface, e nas superfícies do metal e do óxido [27].	48

Figura 12 - CO inibindo os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio e a formação de CO ₂	52
Figura 13 - Sensor com hidrogênio na interface exposto a uma atmosfera com CO e sem O ₂ . As setas vermelhas indicam as forças repulsivas entre o CO e o H ⁺	53
Figura 14 - a) Vista em perspectiva da estrutura com indicação do corte transversal. b) Vista da área de secção transversal com a representação do circuito equivalente. c) Diagrama da distribuição do potencial ao longo da distância δ entre as portas de Au e Pd, onde $V_1 > V_2$ (linha sólida) e decaimento exponencial da tensão de V_1 sem V_2 (linha tracejada) [45].	54
Figura 15 - Valores de u para ar seco e 500 ppm de H ₂ ao longo do eixo x [45].	55
Figura 16 - Geometria de porta da estrutura MOS. Ilustração em perspectiva e legenda de cores.....	56
Figura 17 - Diagrama de blocos do processo necessário para a geração de imagem química.....	62
Figura 18 - Módulo de interface fabricado e seu cabo para comunicação com a placa de aquisição.	63
Figura 19 - Painel frontal do programa computacional SDG.	64
Figura 20 - Diagrama esquemático do sistema de diluição de gases.	64
Figura 21 - A câmara de gás.....	65
Figura 22 - Posicionador XY com motores, sensores de posição e emissor de laser [48].	66
Figura 23 - Ilustração do chopper sob incidência do laser visto de topo (à esquerda) e visto de frente (à direita).....	67
Figura 24 - Diagrama eletrônico do amplificador de transimpedância [35].....	68
Figura 25 - Curva característica de resposta do amplificador de transimpedância [35].	68
Figura 26 - Painel frontal do sistema virtual SCLP que controla o sistema de posicionamento XY, adquire os sinais de fotocorrente do sensor MOS, processa estes sinais e armazena os dados.	70
Figura 27 - Diagrama de blocos do controle do posicionador XY.....	70
Figura 28 - Fluxograma resumido do processo de geração de imagem.	71
Figura 29 - a) Foto da câmara escura. b) Foto do arranjo experimental completo....	73

Figura 30 - Deslocamento da curva $C \times V_p$ para diferentes concentrações de H_2 em ar seco (a), NH_3 em ar seco (b), H_2 em N_2 (c) e NH_3 em N_2 (d).	75
Figura 31 - Curvas de variação de tensão de banda plana em função da concentração.	77
Figura 32 - Curvas Resposta $\times V_p$ para diferentes concentrações de H_2 em ar seco (a), NH_3 em ar seco (b), H_2 em N_2 (c) e NH_3 em N_2 (d).	78
Figura 33 - Curvas $\Delta C/C$ Vs. Concentração de H_2 em ar seco, H_2 em N_2 , NH_3 em ar seco e NH_3 em N_2	80
Figura 34 - Curvas $u \times V_p$ para H_2 e NH_3 em N_2 . O laser pulsado permaneceu em posições fixas sobre as portas de Pd (a) e (b), de Au (c) e (d), e de Pt (e) e (f).	81
Figura 35 - Imagens químicas de H_2 em ar seco.	83
Figura 36 - Imagens químicas de NH_3 em ar seco.	84
Figura 37 - Imagens químicas de H_2 em N_2	85
Figura 38 - Imagens químicas de NH_3 em N_2	86
Figura 39 - Fotografia de microscópio de uma região do filme de Pt. As fissuras podem dificultar a polarização da porta.	88
Figura 40 - Imagem química em perspectiva de 1500 ppm de H_2 em N_2 . A área circunscrita destaca a detecção de H_2 junto às bordas do filme de Pd.	89
Figura 41 - Imagens químicas obtidas após a dessorção de 1000 ppm de H_2 (a) em ar seco e (b) em N_2	90
Figura 42 - Circuito de controle para acionamento dos motores X e Y [48].	98
Figura 43 – Imagem gerada em ar seco para observação da distribuição de potencial ao longo da porta MOS.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sensibilidade para diferentes estruturas Pd-MOS modificadas em presença de 50 ppm de amônia e hidrogênio [2].	24
Tabela 2 - Processo de oxidação de <i>Gettering</i>	57
Tabela 3 - Processo de oxidação térmica de porta	58
Tabela 4 - Processo de limpeza TAI	59
Tabela 5 - Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos do capacitor MOS.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MOS	Metal Óxido Semicondutor
TELP	Técnica de Escaneamento por Luz Pulsada (<i>Scanned Light Pulse Technique – SLPT</i>)
ppm	partes por milhão
RGB	Sistema de cores <i>Red Green Blue</i>
Unid. Arb.	Unidades arbitrárias
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
UV	Ultravioleta (UV-TELP: TELP com luz ultravioleta).
ppb	partes por bilhão
ML	<i>Mono Layer</i>
DLV	Decapante lento de vidro.
TAI	Limpeza utilizando tricloro, acetona e isopropanol.
CI	Circuito integrado.
SDG	Sistema de Diluição de Gases.
SCLP	Sistema de Caracterização por Laser Pulsado.
PID	Proporcional Integral e Derivativo.

LISTA DE SÍMBOLOS

Pd	Paládio.
Pt	Platina.
NH ₃	Amônia.
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio, também conhecido como gás sulfídrico.
CO	Monóxido de carbono.
NO ₂	Dióxido de nitrogênio.
Pd-MOS	Estruturas de metal, óxido e semicondutor recobertas por paládio.
Fe	Ferro.
Ni	Níquel.
Al	Alumínio.
Au	Ouro.
Ru	Rutênio.
Rh	Ródio.
Zr	Zircônio.
La	Lantânio.
Ir	Írídio.
O ₂	Oxigênio gasoso.
Ag	Prata.
H ₂	Hidrogênio gasoso.
N ₂	Nitrogênio gasoso.
Vp	Tensão de polarização aplicada externamente (V).

Si	Silício.
Si-P	Silício tipo P.
SiO ₂	Dióxido de Silício.
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio.
C ₃ H ₆	Propeno
Δu	Varição do parâmetro u (unid. arb.).
Cu	Cobre.
Cr	Cromo.
V _{FB}	Tensão de banda plana do capacitor MOS (V).
Q _{ss}	Também conhecida como carga imagem, é a densidade efetiva de carga que, quando posicionada na interface óxido/silício do lado do óxido, produz o mesmo efeito elétrico no silício que todas as cargas presentes no óxido (C/cm ²).
C _{ox}	Capacitância do óxido por unidade de área (F/cm ²).
V _T	Tensão de limiar do capacitor MOS (V).
w _d	Largura da camada de depleção (cm).
w _{dmáx}	Largura máxima da camada de depleção (cm).
ψ_s	Potencial de superfície do semicondutor (V).
ϕ_F	Potencial de Fermi (V).
E _v	Nível de energia da camada de valência.
E _F	Nível de Fermi.
E _i	Nível de Fermi para o semicondutor intrínseco.
E _c	Nível de energia da camada de condução.
E _{vác.}	Nível de energia do vácuo.

E_{FM}	Nível de Fermi do metal.
ϕ_M	Potencial da função de trabalho do metal (V).
ϕ_{Si}	Potencial da função de trabalho do silício intrínseco (V).
ϕ_{MS}	Diferença entre os potenciais das funções de trabalho do metal e do semicondutor (V).
V_{ox}	Tensão sobre a camada do óxido (V).
q	Carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C)
ϵ_{Si}	Permissividade elétrica do silício ($1,17 \times 10^{-12}$ F/cm).
N_A	Concentração de impurezas aceitadoras no semicondutor por centímetro cúbico (cm^{-3}).
$Q_{Si}(\psi_s)$	Carga fixa induzida no silício em função do potencial de superfície (C/cm^2).
t	Tempo.
i	Fotocorrente.
R	Resistor do amplificador de transimpedância cujo valor é o fator de ganho deste amplificador.
ϕ_o	Intensidade do feixe de luz.
i_g	Corrente total constituída por portadores de carga fotogerados dentro da região de carga espacial.
i_{sr}	Corrente de recombinação na superfície.
i_{br}	Corrente de recombinação no interior do substrato de silício (<i>bulk recombination current</i>).
i_d	Corrente de deslocamento.
C_o	Capacitância do óxido (F). Na curva $C \times V_p$, esta capacitância é igual à capacitância máxima ($C_{máx}$).

ΔV_{ox}	Variação de potencial sobre o óxido.
C_{sc}	Capacitância do semiconductor (F).
C_{ss}	Capacitância de estados de interface.
V_R	Queda de tensão sobre o resistor do amplificador de transimpedância.
s	Taxa de recombinação na superfície.
Δn^0	Concentração de elétrons gerados opticamente e coletados no potencial de interface.
D_n	Constante de difusão de elétrons.
L_n	Comprimento de difusão de elétrons.
$\Delta\psi_s$	Variação do potencial de superfície (V).
k	constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).
T	Temperatura na escala Kelvin ($^{\circ}\text{K}$).
ΔQ_{tot}	Carga total transportada através da estrutura devido à variação do potencial de superfície.
x_0	“largura de corte”, em analogia à profundidade do canal em um transistor MOS.
u	Parâmetro proporcional a quantidade de portadores da fotocorrente, seu valor é obtido calculando-se as integrais de fotocorrente em função do tempo (unid. arb.).
$\overline{N_{ss}}$	Densidade média dos estados de interface com níveis de energia igual ao nível de Fermi na interface.
H^+	Hidrogênio atômico que se comporta como um dipolo elétrico após dissociar-se da molécula do gás e difundir-se pelo metal.
H_2O	Molécula de água.

ΔV	Diferença de potencial sobre o óxido devido à presença da camada de dipolo elétrico na interface metal/óxido (V).
w_{dp}	Largura da camada de depleção promovida pela tensão de polarização aplicada externamente (cm).
w_{dh}	Alargamento da camada de depleção promovido pela camada de dipolo elétrico em presença do gás (cm).
ΔV_I	Diferença de potencial causada pelas cargas H^+ presentes na interface metal/óxido.
ΔV_M	Diferença de potencial causada pelas cargas H^+ presentes na superfície do metal.
ΔV_O	Diferença de potencial causada pelas cargas H^+ presentes na superfície do óxido descoberto.
g_O	Fator de contribuição das cargas H^+ sobre o óxido.
g_I	Fator de contribuição das cargas H^+ na interface.
g_M	Fator de contribuição das cargas H^+ sobre o metal.
H_a	átomo de hidrogênio.
O_a	átomo de oxigênio.
k_1	Taxa de formação da hidroxila.
k_2	Taxa de formação de moléculas de água.
CO_2	Dióxido de carbono
δ	Distância entre os filmes sobre o óxido descoberto.
c	Capacitância distribuída.
r	Resistência distribuída da camada de inversão.
$V(x)$	Potencial em função da posição x .
ω	Frequência angular .

S	Densidade de carga induzida na superfície do semicondutor.
$W_{dm\acute{a}x}$	Largura máxima da camada de depleção (cm).
θ	Ângulo formado entre as bordas dos filmes em forma de cunha.
μ_n	Mobilidade dos elétrons no Si-P.
Ti	Titânio.
H_2SO_4	Ácido sulfúrico.
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio.
NH_4OH	Hidróxido de amônio.
Na	Sódio
NH_4F	Fluoreto de amônio.
HF	Ácido fluorídrico.
$C_2H_3Cl_3$	Tricloroetano.
cc	Corrente contínua.
V_S	Tensão de saída do amplificador de transimpedância (V).
RG	Resistor externo para ajuste de ganho do amplificador de instrumentação.
C	Termo genérico referente a capacitâncias ou à capacitância de referência – ar seco ou N_2 (F).
$C_{m\acute{i}n}$	Capacitância mínima (F) obtida a partir da curva C x V_p .
C_{FB}	Capacitância de banda plana (F).
x_{ox}	Espessura da camada do óxido (cm).
A	Área da porta MOS (cm^2).
ϕ_{Pd}	Potencial da função de trabalho do paládio (5,12 V).

ϕ_{Pt}	Potencial da função de trabalho da platina (5,65 V).
ϕ_{Au}	Potencial da função de trabalho do ouro (5,10 V).
ϕ_{Si-p}	Potencial da função de trabalho do silício tipo P ($\phi_{Si} + \phi_F = 4,95$ V).
ϵ_{ox}	Constante dielétrica do óxido ($3,9 \times 10^{-13}$ F/cm).
n_i	Concentração de portadores no semicondutor intrínseco (cm^{-3}).
C_{SCmin}	Capacitância mínima no semicondutor (F).
C'_{SC}	Capacitância no semicondutor por unidade de área (F/cm^2).
C'_{SCmin}	Capacitância mínima no semicondutor por unidade de área (F/cm^2).
ϕ_{MSm}	Diferença entre os potenciais das funções de trabalho do metal e do semicondutor, considerando a área ocupada por cada tipo de metal e calculando a média aritmética ponderada dos potenciais das funções de trabalho (V).
V_{FBH^+}	Tensão de banda plana em função da densidade de íons H^+ (V).
Q_{H^+}	Densidade de carga na interface metal/ SiO_2 devido aos íons H^+ adsorvidos.
$Q_{H^+máx}$	Máxima densidade de íons H^+ adsorvidos na interface metal/ SiO_2 .
C_{H_2}	Concentração de moléculas de hidrogênio na atmosfera de teste.
ΔC	Varição da capacitância promovida pelo gás de teste (F).
$V_{acumulação}$	Faixa de valores de tensão em que o dispositivo encontra-se em acumulação (V).
$V_{inversão}$	Faixa de valores de tensão em que o dispositivo encontra-se em inversão (V).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVO	32
3	JUSTIFICATIVA	33
4	MODELOS TEÓRICOS DA TELP EM SENSORES DE GÁS	35
4.1	Introdução – o dispositivo MOS	35
4.2	A fotocorrente em uma estrutura MOS [10].....	37
4.3	Modelo de circuito equivalente do dispositivo MOS com foto excitação [10].....	39
4.4	A interação do capacitor MOS com o gás de teste	43
5	O PRINCÍPIO DE TRANSDUÇÃO PELA TELP	46
6	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	56
6.1	Estrutura e fabricação do sensor	56
a.	<i>Limpeza convencional da lâmina de Si-P</i>	<i>57</i>
b.	<i>Oxidação de Gettering</i>	<i>57</i>
c.	<i>Remoção do óxido de Gettering</i>	<i>58</i>
d.	<i>Crescimento térmico do óxido de porta.....</i>	<i>58</i>
e.	<i>Aplicação de fotorresiste na parte frontal da lâmina</i>	<i>58</i>
f.	<i>Remoção do óxido das “costas”da lâmina</i>	<i>58</i>
g.	<i>Remoção do fotorresiste</i>	<i>59</i>
h.	<i>Deposição de alumínio nas “costas” da lâmina.....</i>	<i>59</i>
i.	<i>Foto gravação dos filmes de paládio.....</i>	<i>59</i>
j.	<i>Abertura da janela para deposição de paládio.....</i>	<i>59</i>
k.	<i>Deposição de paládio sobre a lâmina</i>	<i>59</i>
l.	<i>Remoção do excesso de Pd pelo processo Lift-Off.....</i>	<i>60</i>
m.	<i>Foto gravação dos filmes de ouro.....</i>	<i>60</i>
n.	<i>Abertura da janela para deposição de ouro</i>	<i>60</i>
o.	<i>Deposição de pré-camada de titânio</i>	<i>60</i>
p.	<i>Deposição de ouro.....</i>	<i>60</i>
q.	<i>Remoção do ouro excedente por Lift-Off</i>	<i>60</i>
r.	<i>Foto gravação dos filmes de platina.....</i>	<i>61</i>
s.	<i>Abertura da janela para a deposição de platina.....</i>	<i>61</i>

t.	<i>Deposição de platina na parte frontal da lâmina</i>	61
u.	<i>Remoção do excesso de platina pelo processo de Lift-Off</i>	61
v.	<i>Recozimento das estruturas</i>	61
6.2	O arranjo experimental.....	61
a.	<i>O Sistema de Diluição de Gases</i>	62
b.	<i>O Posicionador XY</i>	65
c.	<i>Sistema de aquisição e condicionamento do sinal de fotocorrente</i>	67
d.	<i>Sistema de Caracterização por Laser Pulsado (SCLP)</i>	69
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
7.1	Medidas de capacitância para análise de resposta do sensor.....	74
7.2	Imagens químicas obtidas com o sensor MOS.	80
7.3	Análise de dessorção de íons de H ⁺ no sensor MOS.....	89
8	CONCLUSÕES	91
9	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
	ANEXO – Circuito de acionamento do posicionador XY	98
	APÊNDICE A - Funções dos pinos para comunicação entre o módulo de interface e a placa de aquisição de dados.	99
	APÊNDICE B – Imagem de referência.....	100

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de portas de Pd em estruturas MOS (metal/óxido/semicondutor) em sensores de gases é uma abordagem consolidada com mais de trinta anos de existência [1]. Entretanto, a diversidade de materiais e geometrias que constituem a porta bem como a combinação entre eles oferece um amplo espaço amostral de possibilidades ainda não explorado em sua plenitude. Em alguns casos, o resultado desta diversidade é o aumento da seletividade e/ou da sensibilidade aos gases em análise [2]. Os centros de pesquisa avançam no estudo de sensores de detecção de gases capazes de gerar imagens químicas representativas de atmosferas gasosas e assim obter diversas informações utilizando apenas um elemento sensor [3]. Desta forma, superfícies sensíveis que têm o mesmo comportamento de uma matriz com diversos sensores distribuídos em um plano ocupam posição de destaque. Os sensores de imagem para análise de gases, também chamados de narizes optoeletrônicos em analogia a sistemas olfativos, por meio de técnicas de geração de imagem por luz pulsada permitem investigar a funcionalidade de filmes finos com diferentes composições depositados sobre uma superfície. Devido à grande riqueza de padrões de imagem química que este tipo de dispositivo oferece, pode-se dizer que um sensor de imagem pode substituir as convencionais matrizes de sensores utilizadas como narizes eletrônicos.

A primeira tentativa de geração de imagens para análise de gases empregou filmes de Pd e Pt na detecção de hidrogênio, metanol e etanol [4]. Desde então, notou-se um esforço em estender esta aplicação dos dispositivos de efeito de campo também para outros gases. Além de obter sensibilidade a outros gases hidrogenados, como NH_3 e H_2S [5], outras espécies gasosas como CO [6] e NO_2 [7] também puderam ser detectadas com estruturas MOS.

Em sensores de gás de efeito de campo, a porta da estrutura MOS atua como a região sensível do sensor, logo, a porta do dispositivo tem a função de polarizar a estrutura e exercer a atividade catalítica para a detecção do analito. Além da natureza do gás de teste, a resposta do sensor depende fortemente da morfologia e composição do filme da porta. Em busca de materiais com diferentes atividades catalíticas, Winqvist et al. [2] observaram a resposta de filmes de Pd (100 nm de espessura)

recobertos por diversos metais em estruturas MOS (Pd-MOS). Os metais aplicados sobre as estruturas Pd-MOS foram: Fe, Ni, Al, Au, Ru, Rh, Zr, La, Ir e Pt, todos com aproximadamente 3 nm de espessura. Quando expostos às mesmas concentrações de hidrogênio e amônia, cada um destes metais apresentou um valor característico de resposta [2]. A Tabela 1 mostra a resposta do dispositivo Pd-MOS cobertos por diferentes filmes metálicos, neste caso, os autores deste trabalho utilizaram como parâmetro de resposta o deslocamento de tensão de banda plana.

Tabela 1 - Sensibilidade para diferentes estruturas Pd-MOS modificadas em presença de 50 ppm de amônia e hidrogênio [2].

Metal Fino	Resposta à Amônia (mV)	Resposta ao Hidrogênio (mV)
Não modificado	5	398
Pd	12	390
Fe	0	0
Ni	0	0
Al	16	178
Au	20	190
Ru	30	40
Rh	38	50
Zr	40	60
La	230	150
Ir	200	70
Pt	300	370

Exceto para Fe e Ni, a sensibilidade para a amônia melhorou quando a estrutura Pd-MOS foi modificada pela deposição de filme de outros metais. Entretanto, a adição deste filme prejudicou a resposta para o hidrogênio. Estes resultados mostraram a possibilidade de fabricar sensores MOS com um alto grau de seletividade entre hidrogênio e amônia (Tabela 1). Hughes et al. [8] investigaram a detecção de hidrogênio diluído em outros gases, como O₂, NO₂ e CO. Para isto, construíram sensores cujas portas ativas eram compostas por ligas metálicas Pd-Ag em diferentes proporções. O sensor cuja porta era composta apenas por Pd apresentou problemas de desprendimento do filme quando exposto a 10% de H₂ em N₂. Este desprendimento de Pd originou um aumento em seu tempo de resposta. No entanto, as portas constituídas por ligas de Pd-Ag mostraram maior aderência e evitaram a rápida degradação por efeito de desprendimento do filme metálico [8]. Os sensores com portas constituídas por ligas metálicas mostraram maior robustez mesmo para atmosferas

agressivas. Por exemplo, Hughes e Schubert [9] investigaram ligas de Pd-Ni e mostraram que tais ligas apresentam uma excelente estabilidade estrutural, além de rápida resposta a agentes venenosos, como o H_2S . Em adição, os dispositivos também se mostraram sensíveis na detecção de oxigênio e hidrogênio em nitrogênio, o que o torna útil também na detecção e análise de atmosferas potencialmente explosivas [9]. Lundström; Sundgren e Winquist [4] utilizaram filmes de irídio, platina e paládio também na detecção de metanol, etanol e hidrogênio em misturas gasosas.

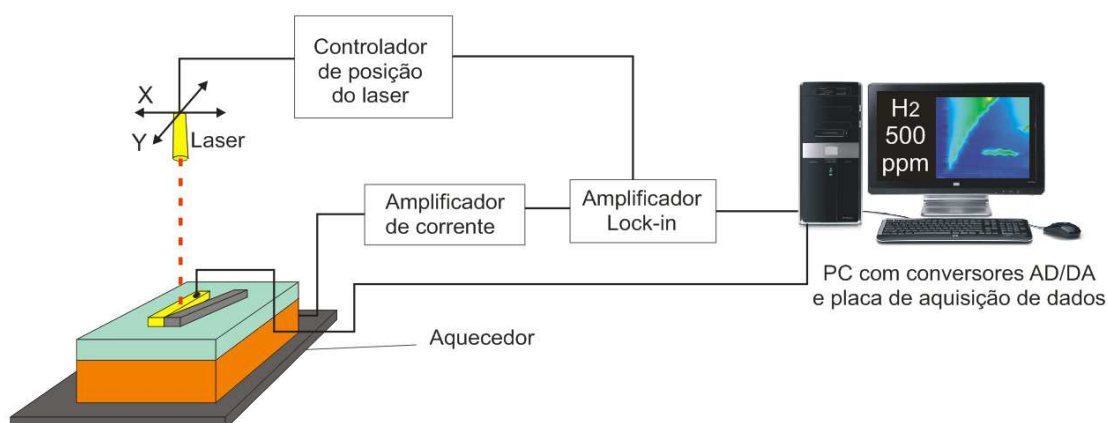
A TELP - Técnica de Escaneamento por Luz Pulsada (*SLPT - Scanned Light Pulse Technique*) até o ano de 1993 vinha sendo aplicada apenas na detecção de defeitos em semicondutores, na caracterização de estados de interface e no estudo de fenômenos de recombinação em superfícies de estruturas MOS [10]. Posteriormente, esta técnica passou a ser aplicada também em sensores de gases. Lundström; Sundgren e Winquist [4] fizeram a primeira tentativa de obtenção de imagens químicas bidimensionais em superfícies sensíveis a gases, utilizando a TELP.

A aplicação da TELP em sensores MOS para gases tem a finalidade de gerar imagens químicas representativas correspondentes aos gases aos quais os dispositivos são expostos. Estas imagens são como “fotografias” representativas dos gases analisados. Utilizando a TELP podemos mapear uma superfície sensível e obter respostas correspondentes a cada região desta superfície. O sensor é escaneado por meio de um feixe de luz (laser) pulsada que percorre a superfície da estrutura utilizando sistemas de posicionamento XY. Para cada ponto da superfície, ou seja, para cada combinação de pares ordenados dos eixos X e Y, é gerado um sinal de fotocorrente cujo valor é gravado em um termo de uma matriz numérica bidimensional. Após a matriz numérica ser preenchida, um programa computacional atribui uma cor distinta para cada faixa de valor numérico. Desta maneira, cada termo da matriz é convertido em um pixel com determinada cor. Então, pixel a pixel uma imagem colorida representativa é construída. A imagem química obtida depende da morfologia da porta, dos materiais que a constituem e da composição da atmosfera em análise [11].

A TELP é baseada na fotocorrente induzida por pulsos de luz que incidem sobre a região de carga espacial correspondente a um local do substrato no semicondutor [10]. A fotocorrente se origina da foto geração de pares elétron/lacuna na camada de depleção. A intensidade da corrente induzida depende da largura da camada de de-

pleção que pode ser modulada pela presença do gás [12]. Como os sinais de fotocorrente são modificados em presença do gás de teste, para uma mesma estrutura é possível gerar padrões de imagens correspondentes a diferentes tipos de misturas gasosas. A Figura 1 ilustra imagens químicas obtidas pela TELP para hidrogênio (500 ppm), amônia (500 ppm) e dióxido de nitrogênio (500 ppm) [13]. O eletrodo em forma de cunha da Figura 1 ocupa uma área de 15 mm x 5 mm.

a)



b)

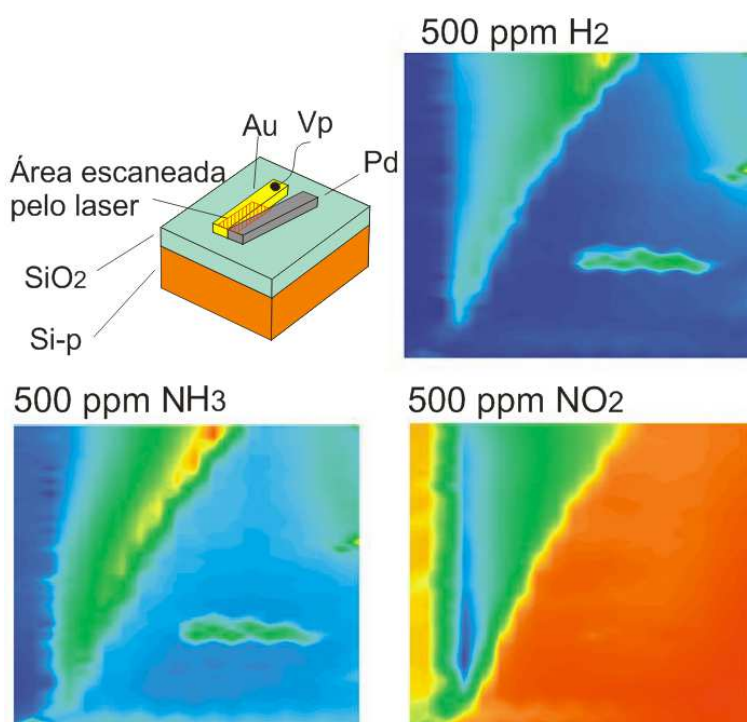


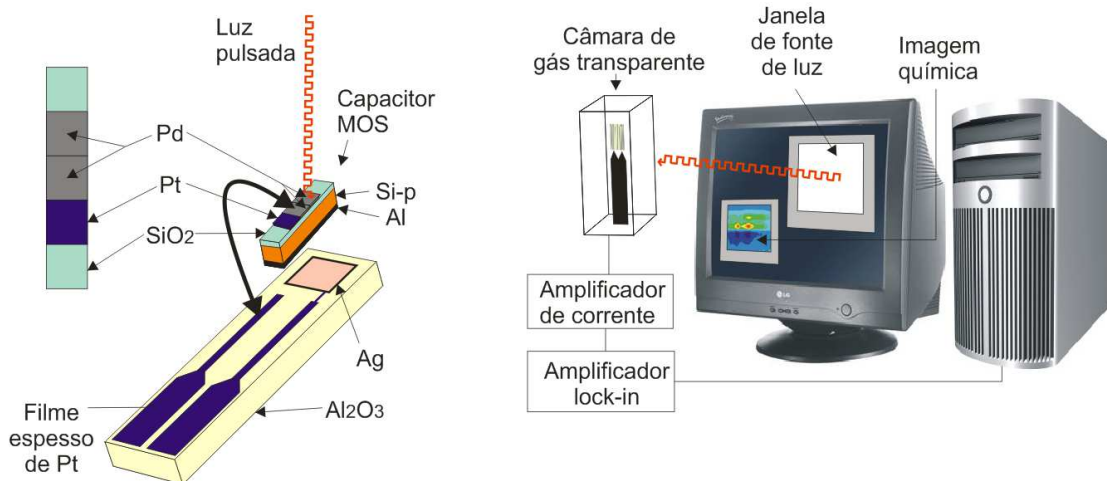
Figura 1 - a) Exemplo de arranjo experimental da TELP. b) Visão em perspectiva da estrutura MOS deste arranjo com indicação da área escaneada e imagens geradas correspondentes a 500 ppm de H₂, 500 ppm de NH₃ e 500 ppm de NO₂ [13].

Na Figura 1(a) temos um exemplo de arranjo experimental da TELP para sensor de imagem em que um feixe de laser incide sobre o dispositivo MOS. Assim, um computador equipado com uma placa de aquisição de dados controla o posicionamento do laser e realiza a aquisição dos sinais de fotocorrente. Os sinais de fotocorrente foram condicionados por um amplificador de corrente e um amplificador *lock-in*. Em seguida, foram armazenados e convertidos em pixels, gerando as imagens coloridas correspondentes da Figura 1(b). Esta figura também ilustra a estrutura MOS utilizada composta por um substrato de silício tipo P, dióxido de silício e portas de paládio e ouro polarizadas por uma tensão V_p . A região hachurada em vermelho na superfície do sensor, ilustrada na Fig. 1(b) corresponde à área escaneada pelo laser pulsado para a geração das imagens características para 500 ppm de H_2 , 500 ppm de NO_2 e 500 ppm de NH_3 .

Outra técnica utilizada para a geração de imagem neste tipo de sensor é a Iluminação Homogênea de Área Extensa [14]. Nesta técnica, as imagens são geradas para diferentes gases usando uma fonte de luz programada como, por exemplo, uma tela de computador convencional que ilumina toda a superfície do dispositivo simultaneamente de forma homogênea. Esta tela emite uma sequência de cores diferentes de luz. Para cada cor de luz, a tensão de polarização (V_p) também é modulada por um circuito externo em valores crescentes de tensão, gerando uma matriz $Cor \times V_p$ (Cor : escala RGB de 0 a 255 cores diferentes de luz). Assim, para cada par ordenado (Cor, V_p) é adquirido um sinal de fotocorrente. A porta catalítica deste dispositivo é exposta a diferentes atmosferas de teste e a fotocorrente é induzida pela tela do computador. Para compreendermos melhor este processo, consideremos que a imagem é uma representação tridimensional. Enquanto na TELP a imagem é composta pelas dimensões X, Y e fotocorrente, em que para cada combinação dos pares ordenados X e Y se adquire um valor de fotocorrente e o grava em uma matriz. Na iluminação homogênea a imagem é composta pelos eixos Cor, V_p e fotocorrente, em que para cada combinação de Cor e V_p se adquire um valor de fotocorrente e também o grava em uma matriz. O valor de fotocorrente modificado em presença do gás corresponde a toda a superfície do dispositivo. Evidentemente, nesta técnica formam-se imagens diferentes de TELP. Em [14], um tubo de raios catódicos foi usado como fonte de luz emitindo uma sequência de 255 cores diferentes. A tensão

de polarização (V_p) aumentou em 100 passos em um intervalo entre -1 V e 3 V, gerando uma matriz 255×100 (Figura 2).

a)



b)

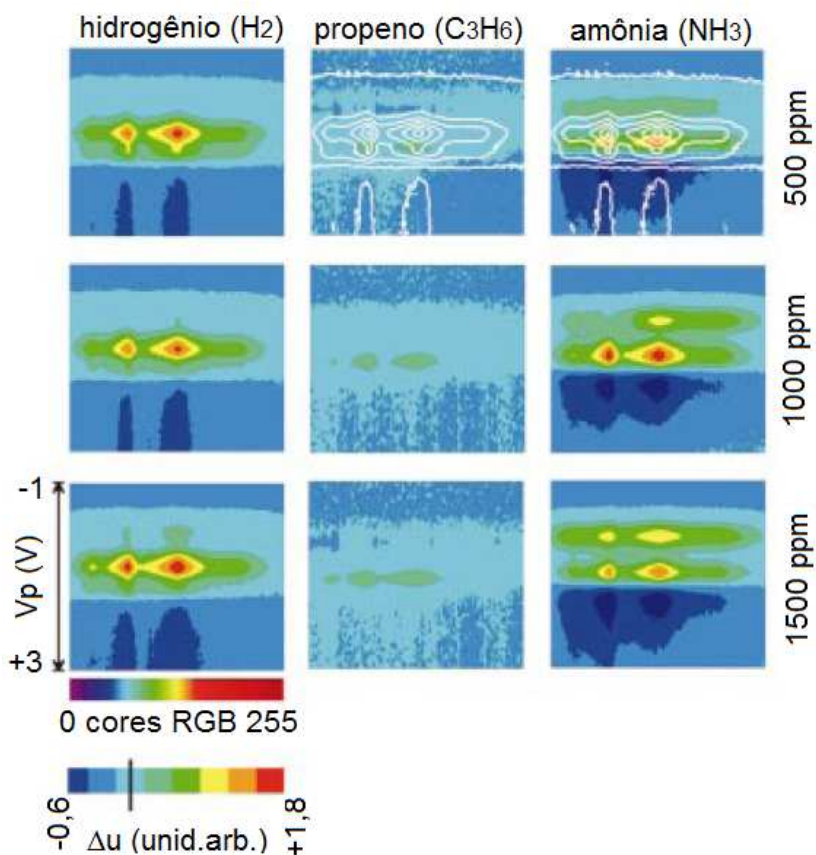


Figura 2 - a) Arranjo experimental de Iluminação Homogênea de Área Extensa. b) Imagens produzidas por esta técnica para hidrogênio, propeno e amônia em concentrações de 500 ppm, 1000 ppm e 1500 ppm [14].

Na Figura 2, a estrutura MOS é formada por um substrato de Si-P, uma camada isolante de dióxido de silício e eletrodos de filmes de paládio e platina. Esta estrutura foi inserida em uma câmara transparente e fixada diante de uma tela de computador (Fig.2(a)). O gás no interior da câmara promove alterações na carga total do capacitor MOS. Quando a luz proveniente da tela induz a fotocorrente, o amplificador de corrente e o amplificador *lock-in* condicionam o sinal elétrico para uma placa de aquisição de dados presente no computador. Os valores de fotocorrente são influenciados pela carga total do capacitor, desta forma, modulando-se a cor da luz e a tensão de polarização obtêm-se as imagens representativas da Figura 2(b) correspondentes a hidrogênio, propeno e amônia em concentrações de 500 ppm, 1000 ppm e 1500 ppm. Similarmente foi proposta a utilização de uma matriz LCD como fonte de luz de excitação [14], devido ao reduzido tamanho dos *displays* LCD, esta proposta pode tornar o sistema mais compacto e portátil. Existem ainda outras variações dessas técnicas como, por exemplo, aplicações da TELP onde a V_p é modulada para otimizar os valores de fotocorrente gerados [15 e 6].

Litovchenko et al. [16] compararam a sensibilidade ao hidrogênio dos filmes de Cu/Pd apresenta menor tempo de resposta. As estruturas com Cu/Pd também mostraram ser mais estáveis após um processo de envelhecimento artificial [16]. Utilizando a TELP, Löfdahl e Lundström [17] monitoraram e modelaram o consumo catalítico de hidrogênio em portas compostas por filmes finos de Pd e Cr-Au. O dispositivo foi rotacionado em vários graus em relação ao sentido do fluxo do gás e imagens correspondentes foram geradas [17]. Os resultados reportados por estes autores mostraram que grandes superfícies catalíticas podem ser usadas para detectar a direção do fluxo de gás em vazões muito pequenas. Embora o objetivo daquele experimento fora estudar o consumo de moléculas por metais catalíticos [18 e 19], os resultados trouxeram novas perspectivas na aplicação da TELP em superfícies sensíveis a gases [17].

Outra configuração para este sensor é a utilização de portas metálicas porosas sobre o óxido, estas portas mostraram maior sensibilidade, sobretudo em filmes ultrafinos de Pt ou Ir expostos a NH_3 [20]. No referido trabalho, são chamados filmes ultrafinos aqueles cuja espessura é igual ou inferior a 10 nm. Uma das explicações para esta maior sensibilidade é o fato de que as portas porosas apresentam maior área

superficial disponível para adsorção. Além dos diversos metais catalíticos, a porosidade da superfície do silício poroso faz dele um bom material na aplicação em portas de sensores químicos [21].

Recentemente, Klingvall, Eriksson e Lundström [22] propuseram uma variação da TELP: a luz ultravioleta foi utilizada para excitar o dispositivo (UV-TELP) ao invés da fonte laser de 632 nm. Como resultado, os autores deste trabalho reportaram um alto grau de seletividade do sensor conseguindo distinguir claramente o hidrogênio e amônia [22]. Klingvall, Lundström e Eriksson [23] reportaram o desempenho de um sensor para detecção de hidrogênio na ordem de partes por bilhão (ppb). Para tal fim, propuseram uma porta constituída de uma dupla camada de filmes metálicos de Pd e Pt perpendiculares e com gradiente de espessura (Fig. 3(a)) [23]. Desta forma, cada região da superfície do sensor correspondia a uma combinação distinta de espessuras de Pd e Pt. Esta estrutura foi proposta com a finalidade de identificar a região de máxima sensibilidade. Uma vez identificada esta região, a luz foi incidida sobre ela e modulou-se a área do feixe, variando assim a fotocorrente gerada. Ao aumentar o diâmetro do feixe laser de 1,2 mm para 4 mm, houve um aumento da sensibilidade do sensor e foi possível detectar concentrações da ordem de ppb. Entretanto, neste dispositivo o aumento do diâmetro do feixe de luz para quatro milímetros inviabilizou a varredura XY. Em outras palavras, abriu-se mão da imagem química para obter-se maior sensibilidade tendo como resultado apenas um gráfico bi-dimensional, como mostra a Figura 3.

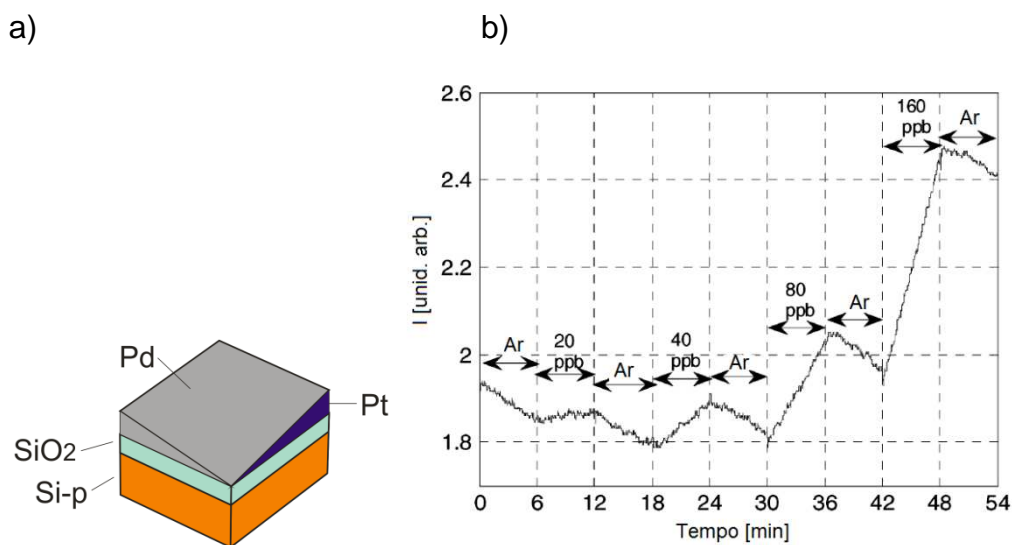


Figura 3 - a) Ilustração da estrutura MOS com portas sobrepostas e com gradientes de espessura. b) Fotocorrente em função do tempo. Ar seco adicionado de pulsos periódicos de H₂ em concentrações de 20, 40, 80 e 160 ppb [23].

Publicações recentes revelam o esforço de pesquisadores para melhorar a interpretação dos dados obtidos por meio de processamento de imagens químicas com algoritmos cada vez mais elaborados. Petersson et al. [24] combinaram a TELP com algoritmos de seleção de gases. Algumas ferramentas matemáticas para análise dos dados foram aplicadas por meio de software e o resultado foi um alto grau de seletividade em misturas de amônia e hidrogênio em ar seco [24].

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi a fabricação e caracterização de um dispositivo sensor de imagem química para detecção de gases Hidrogenados como H_2 e NH_3 baseado em dispositivo MOS em Silício. Neste contexto, foi analisada e discutida a funcionalidade dos filmes finos de porta destes sensores na detecção de hidrogênio e amônia, utilizando como gases de arraste o ar seco e o N_2 . As imagens químicas representativas dos gases foram geradas utilizando a técnica de escaneamento por luz pulsada – TELP (*Scanned Light Pulse Technique - SLPT*). Para a obtenção das imagens químicas, foi construído um arranjo experimental dotado de um sistema de posicionamento da luz em conjunto com um sistema de diluição de gases e um sistema de aquisição e processamento dos sinais provenientes do sensor. Os padrões de imagens correspondentes a diferentes espécies gasosas foram analisados sistematicamente em função das características morfológicas das portas ativas de diferentes tipos de metais, além do valor da tensão de polarização do dispositivo. Em adição, foi discutida a funcionalidade de filmes finos aplicados em sensores de gás e os mecanismos de detecção envolvidos.

3 JUSTIFICATIVA

É real a necessidade de monitorar a emissão de gases poluentes, venenosos, explosivos e odores em geral em setores como o industrial, o petrolífero, o automotivo e o de preservação ambiental. E assim detectar-se, por exemplo, vazamentos em tubulações, dutos, emissão de gases no interior de containeres ou de quaisquer ambientes onde se deseje monitorar a composição gasosa da atmosfera. Ao longo dos anos, novas aplicações exigem instrumentos analíticos com sensores capazes de fornecer informações cada vez mais detalhadas acerca da composição gasosa da atmosfera a qual são expostos. Em paralelo, existe a tendência de miniaturização de elementos sensores para facilitar a integração. Além disso, é desejável que estes dispositivos forneçam o maior número de informações possíveis com boa portabilidade e baixo custo de fabricação.

Diante desta situação, estruturas MOS (metal/óxido/semicondutor) são muito estudadas para sua aplicação em dispositivos sensores, pois são fáceis de processar e fornecem informações significativas sobre as propriedades do sensor e o mecanismo de resposta [25]. Devido à facilidade de fabricação e aproveitamento da tecnologia consolidada do silício, adotou-se o silício como base dos sensores MOS na maioria das aplicações [22]. Em geral, sensores de gases comerciais são dispositivos que detectam um tipo de gás específico sendo necessária a montagem de uma matriz de sensores para poder detectar compostos gasosos constituídos por diferentes tipos de gases. Em adição, estas matrizes de sensores, denominadas de narizes eletrônicos, requerem ferramentas computacionais associadas como, por exemplo, redes neurais, lógica Fuzzy, etc. Isto significa que este processo pode ser caro se desejarmos obter uma resposta confiável já que o número de sensores pode ser elevado, com um custo computacional também elevado.

Neste sentido, o presente projeto visa o reconhecimento de padrões de diferentes gases utilizando apenas um único sensor. Isso é possível devido à geração de imagens químicas a partir do dispositivo MOS utilizando a TELP. Com esta técnica, efetuam-se amostragens locais ponto a ponto na superfície ativa do sensor. Estes sistemas são denominados narizes optoeletrônicos devido à analogia a sistemas olfativos em que há diversos receptores distribuídos na superfície sensorial [26]. Um sen-

sensor de imagem, também chamado de câmera olfativa, é capaz de fornecer grande número de sinais. Portanto, a partir de apenas um dispositivo são fornecidas muitas informações sobre o tipo de gás e sua concentração [17], como se cada ponto da imagem gerada correspondesse a um elemento sensor. Em outras palavras, é como se cada pixel da imagem representasse o sinal de um transistor de efeito de campo de acordo com a morfologia e composição da porta naquele ponto da superfície [27]. Logo, utilizando esta técnica podemos reduzir drasticamente o número de sensores necessários para apenas um único sensor em relação aos sistemas de narizes eletrônicos convencionais [11].

4 MODELOS TEÓRICOS DA TELP EM SENSORES DE GÁS

4.1 Introdução – o dispositivo MOS

A estrutura MOS, também conhecida como capacitor MOS, consiste em uma camada de metal, uma de óxido e outra de semicondutor. Sabe-se que em um capacitor MOS real, ainda que ele não esteja externamente polarizado, há uma região de carga espacial onde o campo elétrico é diferente de zero. Isso ocorre devido às características dos materiais e processos de fabricação da estrutura que são responsáveis por uma inclinação em seu diagrama de faixas de energia. Os fatores que influenciam a inclinação das faixas de energia podem ser: cargas no óxido, cargas aprisionadas na interface óxido/silício, armadilhas de interface e a diferença entre as funções de trabalho do metal e do semicondutor. Para anular esta tensão e corrigir a inclinação do diagrama de energia tornando-o plano, aplica-se externamente uma tensão denominada tensão de banda plana (V_{FB}) que é definida pela eq.(1):

$$V_{FB} = -\frac{Q_{ss}}{C_{ox}} + \phi_{MS} \quad (1)$$

Onde: Q_{ss} , também conhecido por “carga imagem”, é o valor efetivo de carga que produz o mesmo efeito elétrico equivalente às cargas presentes no óxido, na interface e nas armadilhas de interface oriundas dos processos de fabricação da estrutura; C_{ox} é a capacitância no óxido por unidade de área; e ϕ_{MS} é a diferença entre as funções de trabalho do metal e do semicondutor.

Dado uma estrutura MOS com substrato de silício tipo P, ao se aplicar uma tensão de polarização (V_p) entre a porta e o substrato igual à tensão de limiar (V_T), a largura da camada de depleção (w_d) atinge seu valor máximo ($w_{dmáx}$). Logo, inicia-se a formação de uma camada de elétrons livres na interface óxido-semicondutor. Este estado é conhecido como início da camada de inversão ou inversão fraca. Para $V_p=V_T$, os níveis de faixas de energia do silício sofrem um encurvamento na interface e o potencial de superfície do semicondutor (ψ_s) torna-se igual a duas vezes o potencial de Fermi (ϕ_F). A relação entre V_p e ψ_s pode ser compreendida melhor observando os diagramas de bandas de energia da Figura 4.

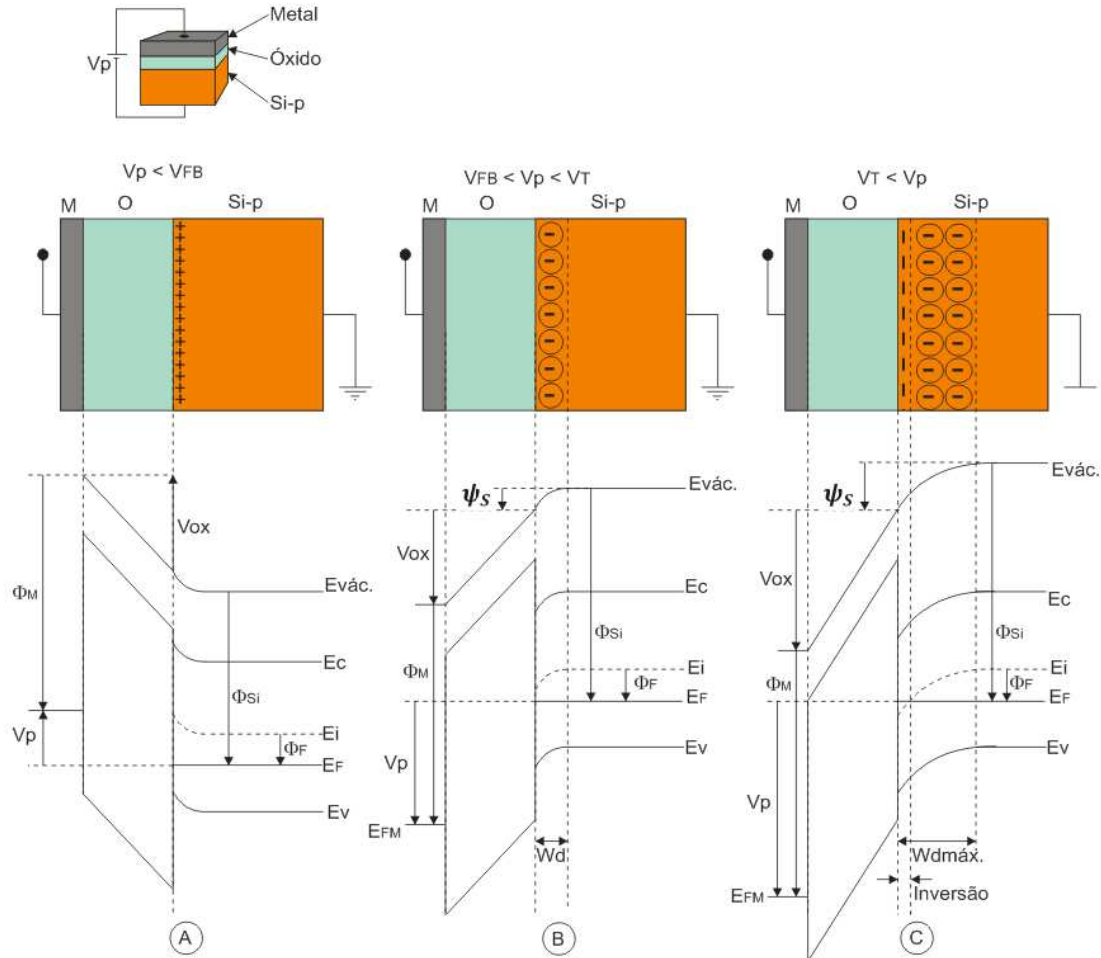


Figura 4 - Diagrama de bandas de energia e de cargas espaciais para um capacitor MOS em acumulação (A), depleção (B) e inversão (C) [28].

Na Figura 4 estão representados os níveis de faixas de energia da camada de valência (\$E_V\$), do nível de Fermi (\$E_F\$), do nível de Fermi do semiconductor intrínseco (\$E_i\$), da camada de condução (\$E_C\$), do nível de vácuo (\$E_{vác.}\$), do nível de Fermi do metal (\$E_{FM}\$), a tensão sobre a camada do óxido (\$V_{ox}\$), a função de trabalho do silício (\$q\cdot\phi_{Si}\$) e a função de trabalho do metal (\$q\cdot\phi_M\$). Enquanto \$V_{FB} < V_p < V_T\$, quanto maior o valor de \$V_p\$ maior será a largura da camada de depleção. Nestas condições, o potencial de superfície do semiconductor (\$\psi_s\$) e a \$V_p\$ são dados por:

$$\psi_s = \frac{q \cdot N_A \cdot w_d^2}{2 \cdot \epsilon_{Si}} \quad (2)$$

$$V_p = -\frac{Q_{Si}(\psi_s)}{C_{ox}} + \psi_s + V_{FB} \quad (3)$$

Onde: \$q\$ é a carga do elétron; \$N_A\$ é a quantidade de impurezas aceitadoras por unidade de volume no substrato; \$\epsilon_{Si}\$ é a permissividade elétrica do silício; e \$Q_{Si}(\psi_s)\$ é a

carga fixa induzida no semicondutor, sendo este uma função do potencial de superfície.

4.2 A fotocorrente em uma estrutura MOS [10]

O mecanismo para gerar-se uma corrente externa em um capacitor é variando a tensão em função do tempo. Nos capacitores MOS, outro mecanismo para gerar-se corrente externa é por meio da incidência de pulsos de luz na região da camada de depleção, onde são gerados pares elétron/lacuna. Estes pares de portadores são separados pelo campo elétrico da camada de depleção. Os elétrons, por terem carga negativa, se acumulam na interface SiO_2/Si , enquanto que as lacunas, por serem positivas, são repelidas em direção ao substrato. Isto provoca um estreitamento da camada de depleção e a corrente externa torna-se igual a zero após certo período de tempo. Quando o feixe de luz é interrompido e o intervalo escuro é iniciado, os elétrons acumulados na interface começam a recombinar-se com as lacunas do substrato gerando uma corrente externa. Este processo segue até o sistema atingir seu equilíbrio termodinâmico. Desta forma, o feixe de laser pulsado gerará um sinal de fotocorrente pulsado. A corrente elétrica gerada por pulsos de luz, designada fotocorrente, depende fortemente do valor inicial do potencial na superfície. O valor deste potencial, por sua vez, depende de cargas presentes no óxido, nos estados de interface e na região de carga espacial do semicondutor.

Na Figura 5(a) é mostrada uma representação esquemática de uma estrutura MOS exposta a uma luz pulsada. Na Figura 5(b) é mostrada esquematicamente a sequência temporal da geração dos pulsos de fotocorrente pelos pulsos do feixe de luz incidente. Os eventos ocorridos nos instantes t_1 , t_2 , t_3 e t_4 (Fig.5(b)) têm seus mecanismos de processo representado nas Figuras 6(a), 6(b), 6(c) e 6(d), respectivamente. Tanto o filme metálico quanto o substrato estão ligados em uma carga R do amplificador de transimpedância.

Considerando um dispositivo MOS ideal, quando a luz de intensidade ϕ_0 atinge o substrato de silício, tendo os fótons energia maior ou igual à da banda proibida do silício, serão gerados pares de portadores de carga elétron/lacuna. Os elétrons foto gerados podem sofrer três eventos diferentes: (i) recombinarem-se por meio dos es-

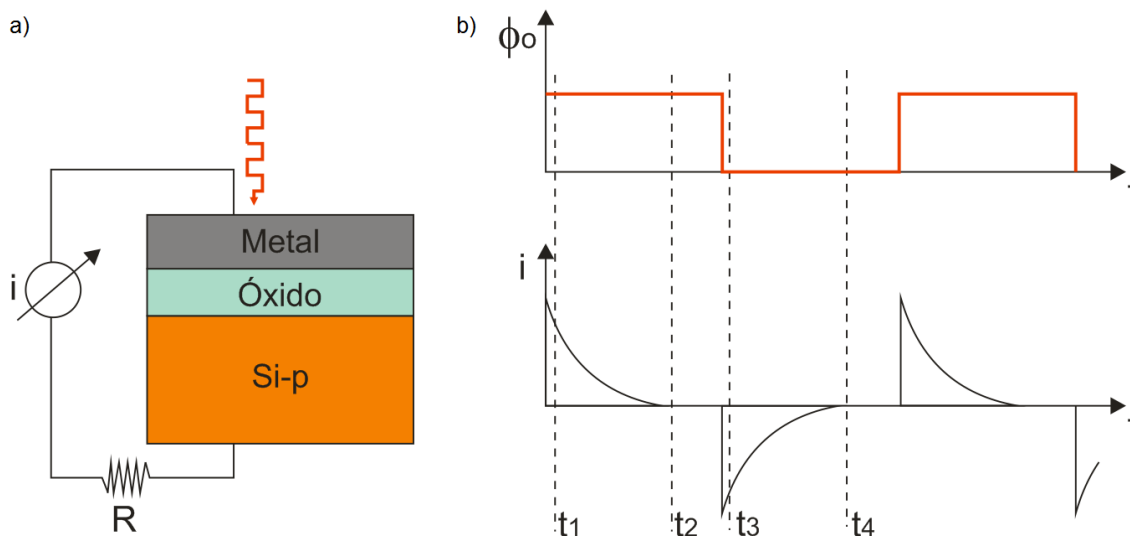


Figura 5 - a) Circuito experimental MOS. b) Intensidade da luz em função do tempo e a fotocorrente em função do tempo [10].

tados de interface; (ii) recombinar-se com lacunas no corpo massivo do substrato; ou (iii) acumular-se junto à interface óxido-semicondutor no instante t_1 . Ao mesmo tempo, as lacunas geradas podem (i) recombinar-se com elétrons na interface ou (ii) com portadores minoritários no corpo massivo do substrato. O evento (ii) com as lacunas geradas é o único que contribui para a geração da corrente percebida pelo circuito externo. Elétrons foto gerados que por ventura vão para a região neutra do substrato recombinam-se com lacunas ali presentes, não contribuindo com o valor da corrente externa.

Dada uma estrutura MOS cujo substrato esteja ligado ao eletrodo por meio de uma resistência R , como indicado na Figura 5(a), quando a luz incide sobre a camada de depleção no instante t_1 (Fig. 6(a)), as lacunas fotogeradas serão repelidas da região de carga espacial. Isto promoverá uma corrente elétrica através de R e surgirão lacunas coletadas no eletrodo do capacitor MOS. O número de elétrons e lacunas coletados em cada um dos lados do óxido aumenta com o passar do tempo e a corrente tende a zero. Esse acúmulo de elétrons junto à interface com o óxido é compensado com um decréscimo da largura da região de carga espacial do semicondutor. Esse processo continua até que a geração e recombinação de portadores alcancem o equilíbrio para aquelas condições. Então no instante t_2 a corrente iguala-se a zero e a região de carga espacial colapsa para uma fina camada junto à interface (Fig.6(b)). Assim que a luz é interrompida, os elétrons que foram fotogerados voltam a se recombinar com as lacunas no instante t_3 , isso provoca um pico de corrente de

lacunas semelhante ao do instante t_1 , porém no sentido oposto e, portanto, com sinal negativo (Fig. 6(c)). Este fluxo contrário de portadores continua até que a concentração de elétrons na região de interface alcance o equilíbrio termodinâmico (Fig.6(d)).

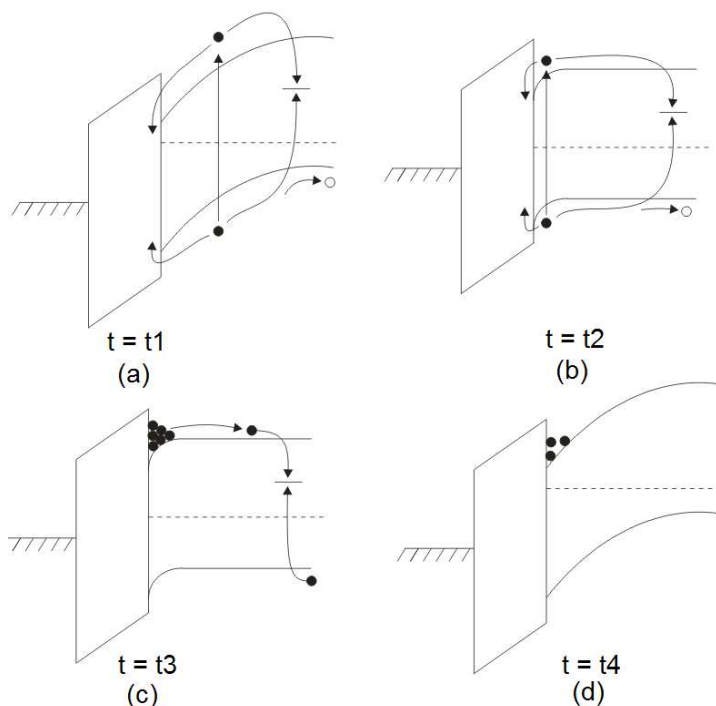


Figura 6 - Diagrama de bandas de energia da interface óxido/semicondutor em quatro pontos diferentes no tempo de acordo com a corrente identificada na Figura 5 (b) [10].

4.3 Modelo de circuito equivalente do dispositivo MOS com foto excitação [10]

Considerando um capacitor MOS excitado com pulsos de luz de intensidade ϕ_o , é possível representar as componentes da corrente fotogerada por meio do circuito equivalente da Figura 7. A geração de pares elétron/lacuna na camada de depleção pelo feixe de luz de excitação pode ser representada por uma fonte de corrente i_g que, por sua vez, pode ser expressa pela seguinte equação:

$$i_g = q\phi_o \quad (4)$$

Alguns portadores fotogerados podem sofrer processos de recombinação na interface SiO_2/Si dando origem à corrente de recombinação na superfície (i_{sr}), outros portadores podem recombinar-se no interior do substrato do Si, formando (i_{br}). Os portadores que não se recombinam contribuem efetivamente com a corrente de deslocamento (i_d) e esta exerce influência direta sobre o valor da corrente externa.

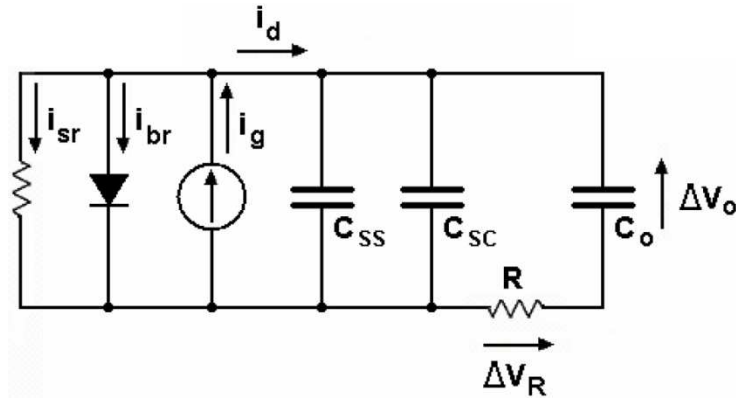


Figura 7 - Circuito equivalente de um dispositivo MOS em estado de foto excitação [10].

A corrente de recombinação na superfície (i_{sr}) pode ser definida como:

$$i_{sr} = qs\Delta n^0 \quad (5)$$

Onde s é a taxa de recombinação na superfície e Δn^0 é a concentração de elétrons gerados opticamente e coletados no poço de potencial de interface. Parte dos elétrons fotogerados é emitida para o corpo do substrato, onde eventualmente recombina-se com lacunas provenientes da interface repelidas pelo campo elétrico da região de carga espacial. Isso constitui uma corrente de recombinação no corpo do substrato (i_{br}) definida por:

$$i_{br} = q \frac{D_n}{L_n} \Delta n^0 \exp \left[-\frac{q(\psi_s - \Delta\psi_s)}{kT} \right] \quad (6)$$

Onde D_n e L_n são a constante de difusão e o comprimento de difusão dos elétrons no material tipo P, respectivamente; k é a constante de Boltzmann; T a temperatura na escala Kelvin; e $\Delta\psi_s$ é a variação no potencial de superfície devido aos elétrons gerados opticamente que foram coletados pelo potencial de superfície e confinados na interface. A corrente i_d é dada por:

$$i_d = \frac{d}{dt} (\Delta Q_{tot}) \quad (7)$$

Onde ΔQ_{tot} é a carga total transportada através da estrutura devido à variação do potencial da superfície ($\Delta\psi_s$). Como

$$i_g = i_{sr} + i_{br} + i_d \quad (8)$$

Combinando as eq. (4), (5), (6), (7) e (8), temos:

$$q\phi_o = q\Delta n^0 s + q \frac{D_n}{L_n} \Delta n^0 \exp\left[-\frac{q(\psi_s - \Delta\psi_s)}{kT}\right] + \frac{d}{dt}(\Delta Q_{tot}) \quad (9)$$

Se $\Delta\psi_s$ é pequeno comparado com ψ_s , então a capacitância do semiconductor (C_{sc}) pode ser considerada uma constante e ΔQ_{tot} é dada por:

$$\Delta Q_{tot} = C_{sc}\Delta\psi_s + C_o\Delta V_{ox} \quad (10)$$

Onde C_o é a capacitância do óxido e ΔV_{ox} é a variação de potencial sobre C_o . A diferença entre ΔV_{ox} e $\Delta\psi_s$ é um valor igual à queda de tensão na carga R (V_R). Quando ΔV_{ox} e $\Delta\psi_s$ são aproximadamente iguais, a carga coletada no poço de potencial da interface é igual à carga total transportada através da estrutura, podendo ser expressa por:

$$\Delta Q_{tot} = q\Delta n^0 x_0 \quad (11)$$

Onde x_0 , em analogia à profundidade do canal em um transistor MOS, é chamada de “largura de corte”. Em longos períodos de tempo, a derivada da ΔQ_{tot} tenderá a zero, então ΔV_{ox} aproxima-se de $\Delta\psi_s$. Assim, as eq. (9), (10) e (11) darão como resultado:

$$\Delta\psi_s = \frac{\phi_o x_0}{(C_{sc} + C_o) \left[s + \frac{D_n}{L_n} \exp\left(\frac{-q\psi_s}{kT}\right) \right]} \quad (12)$$

Enquanto a tensão sobre a resistência R (V_R) é medida por meio da integração no tempo, o sinal de saída do capacitor MOS é constituído pela carga que passa pela capacitância C_o multiplicada pela resistência R . Isso ocorre porque R representa o fator da amplificação de transimpedância.

$$u = \int_0^\infty V_R(t) dt = RC_o \Delta\psi_s \quad (13)$$

Onde u é um valor proporcional à quantidade de carga transportada pelo dispositivo durante um intervalo de tempo de duração da fotocorrente. Combinando as eq. (12) e (13), obtém-se a seguinte equação:

$$u = \frac{C_o R \phi_o x_0}{(C_o + C_{sc}) \left[s + \frac{D_n}{L_n} \exp\left(\frac{-q\psi_s}{kT}\right) \right]} \quad (14)$$

De acordo com a eq. (14), o parâmetro u é dependente de ψ_s por meio do fator exponencial ligado à corrente de recombinação do corpo do substrato e da capacitância C_{sc} , sendo que este último também depende de ψ_s .

Até o momento, negligenciou-se a influência de defeitos de superfície na interface neste modelo. Estes defeitos criam níveis de energia localizados que se comportam como armadilhas para portadores originando uma capacitância de estados de interface (C_{ss}). Considerando que a taxa de emissão e captura nos níveis de interface seja elevada em relação à frequência de modulação da luz, C_{ss} pode ser dada por [10]:

$$C_{ss} = q\bar{N}_{ss}(\psi_s) \quad (15)$$

Onde \bar{N}_{ss} é a densidade média dos estados de interface cujos níveis de energia estão em torno do nível de Fermi da região de interface. No sistema MOS, a capacitância C_{ss} está em paralelo com a capacitância do semiconductor C_{sc} , como mostrado no circuito equivalente da Figura 7. Assim, considerando a influência dos estados de interface, a eq. (14) pode ser reescrita como:

$$u = \frac{C_0 R \phi_0 x_0}{(C_0 + C_{sc} + C_{ss}) \left[s + \frac{Dn}{L_n} \exp\left(-\frac{q\psi_s}{kT}\right) \right]} \quad (16)$$

O parâmetro u representa a quantidade de carga transportada nos transitórios positivos e negativos de V_R e depende do potencial de superfície ψ_s que, por sua vez, é alterado em presença do gás. Logo, podemos monitorar as mudanças do ψ_s calculando-se u . Entretanto, todo este processo é percebido pelo circuito externo apenas por meio da fotocorrente induzida (i). Como o fator de ganho R da entrada do amplificador de transimpedância é constante, a variação de $i(t)$ acompanha a de $V_R(t)$. Portanto, no presente trabalho o parâmetro u é obtido calculando-se a área sob a curva $i \times t$ (Fig. 5(b)) durante o tempo de duração do pulso de i por meio da equação:

$$u = R \int_0^{t_2} i(t) dt \quad (17)$$

Na TELP, para cada posição do feixe de luz sobre o sensor MOS é calculado um valor de u que está relacionada com o potencial de superfície naquele ponto. Ao efetuar-se a varredura sobre o sensor com o feixe de laser, é possível obter valores da variação de u para cada ponto da superfície. Desta forma, a matriz numérica é construída com centenas ou milhares de termos, dependendo do número de passos dados nas direções X e Y . A partir da matriz característica, podemos gerar imagens representativas possibilitando o reconhecimento de padrões de diferentes misturas gasosas.

4.4 A interação do capacitor MOS com o gás de teste

A resposta química do dispositivo está relacionada com o aumento de cargas H^+ na interface metal/óxido em presença do gás. Estes íons são originados pela dissociação das moléculas do gás de teste na superfície do filme metálico. Nos ensaios experimentais em que ar seco é utilizado como gás de arraste, estes átomos podem se associar com o oxigênio do ar e formar moléculas de água (H_2O) [29 e 30]. Uma atmosfera de N_2 também não é totalmente inerte, pois o hidrogênio atômico pode se associar com o nitrogênio e formar moléculas de amônia (NH_3) [27], ou podem ainda ser adsorvidos em sítios presentes na superfície externa da porta. Os íons H^+ adsorvidos podem se difundir pelo metal catalítico e alcançar a interface com o óxido, além disso, estes íons de hidrogênio também podem se difundir lateralmente pela interface. Em uma atmosfera inerte como argônio, por exemplo, a carga na interface metal/óxido é determinada pelo equilíbrio entre o hidrogênio gasoso do ambiente e a densidade de átomos de hidrogênio adsorvidos [27]. Em meio de oxigênio, a carga na interface é determinada pelas reações químicas sobre a superfície [27]. Os íons de hidrogênio que ficam aprisionados na interface metal-óxido formam uma camada de dipolo elétrico [2].

A morfologia do metal exerce um papel fundamental na estabilidade, sensibilidade e seletividade de um sensor de gás de efeito de campo. A mudança desta morfologia, sobretudo da espessura do material catalítico de porta, pode alterar significativamente a resposta do sensor. Diversos pesquisadores propuseram mecanismos para explicar a correlação entre fissuras no metal catalítico e densidade de cargas H^+ na interface metal/óxido, neste contexto os resultados para amônia são os mais abordados [31]. Quando o filme torna-se muito fino ($<15nm$), sua morfologia pode apresentar fissuras e surgir ilhas metálicas isoladas ou até aglomerados atômicos (*clusters*) sobre o óxido. Isso provoca problemas na homogeneidade da polarização da superfície do sensor [32 e 22].

Depois da dissociação de moléculas e formação de uma camada de íons de hidrogênio sobre a superfície metálica, nem todos os H^+ permanecem na interface metal/óxido, na superfície ou no interior do filme metálico. Os radicais H^+ também

transbordam do metal e se difundem ao longo da superfície sobre o óxido descoberto. O transbordamento de hidrogênio é um fenômeno que ocorre em muitas reações catalíticas e diferentes técnicas têm sido aplicadas para medir a extensão e a velocidade deste transbordamento. Em dispositivos MOS, este transbordamento também foi medido por meio da TELP [33]. O transbordamento de íons sobre a superfície do SiO_2 descoberto promove o alargamento da região de carga espacial abaixo desta região. Logo, este efeito contribui com o aumento da área efetiva do capacitor MOS e, conseqüentemente, com a mudança da capacitância do sensor em presença do gás.

Os mecanismos catalíticos de detecção para hidrogênio e amônia são diferentes [31]. Esta diferença se acentua em portas de Pt com maior perímetro de borda ou compostas por filmes descontínuos. Neste metal, para uma exposição ao H_2 as cargas H^+ são produzidas principalmente na superfície do filme metálico. Já para NH_3 as cargas H^+ são produzidas principalmente na borda do metal, como ilustra as Figuras 8(b) e 8(c) [34].

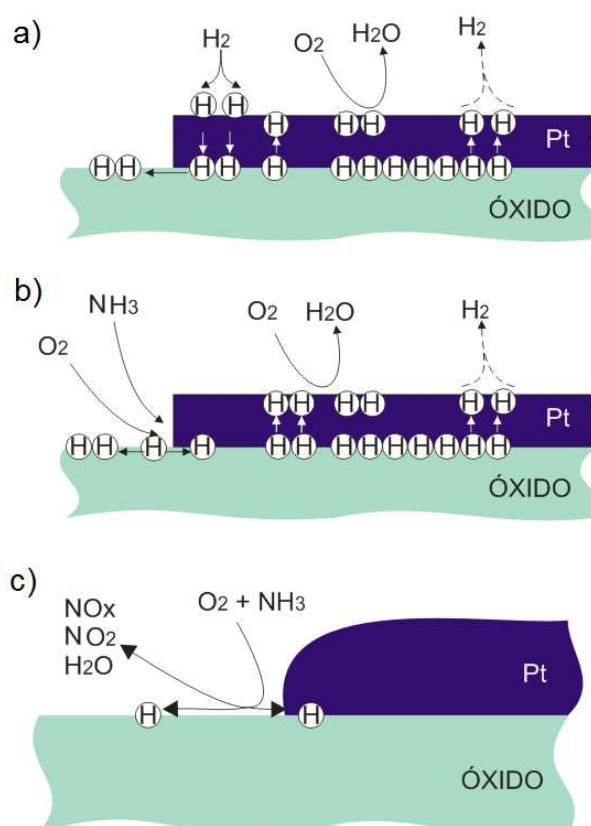


Figura 8 - Ilustração sobre a diferença entre a interação de H_2 e NH_3 em filme de Pt. (a) A formação de íons H^+ e H_2O em gás hidrogênio; b) em amônia; c) detalhes da dissociação em amônia [34].

Na Figura 8(c) são detalhadas as possíveis três fases envolvidas na produção de hidrogênio atômico em bordas de filmes de Pt expostas a NH_3 ilustradas na Fig. 8(b). Tanto para NH_3 quanto para H_2 , há: (i) a associação dos íons H^+ com o O_2 do ar, (ii) a dessorção de H^+ em forma de H_2O e (iii) o transbordamento de hidrogênio para fora do metal sobre o óxido descoberto.

5 O PRINCÍPIO DE TRANSDUÇÃO PELA TELP

O princípio de transdução do dispositivo MOS do presente trabalho consiste na modulação da camada de depleção pela presença do gás. Os metais catalíticos mais utilizados como porta de sensores MOS são Pd, Pt e Ir. Quando o filme metálico é exposto ao gás de teste (tipicamente um gás hidrogenado), parte dos átomos de hidrogênio dissocia-se das moléculas do gás originando íons de H^+ . Posteriormente, estes íons podem alcançar a interface metal/óxido, como já comentado anteriormente. A acumulação destes íons na interface induz a formação de uma camada de dipolo elétrico. Então, origina-se uma pequena diferença de potencial de valor positivo (ΔV) entre o filme metálico e o substrato de silício [2]. Isso provoca uma alteração na função trabalho efetiva do metal. Logo, a tensão V_{FB} e, conseqüentemente, a V_T (tensão de limiar do capacitor) deslocam-se para a região de tensões negativas (capacitor MOS em substrato de Si tipo P) como mostra a Figura 9.

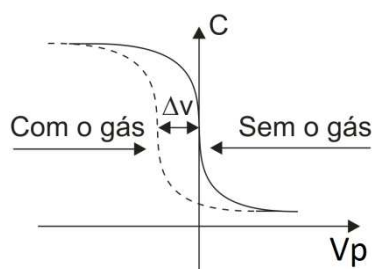


Figura 9 - Curvas $C \times V_p$ para um dispositivo MOS exposto ao ar seco e ao hidrogênio [32].

Neste tipo de dispositivo, a transdução pode ocorrer de duas formas diferentes: por deslocamento da curva $C \times V_p$ ou por mudança na fotocorrente induzida. Para monitorar o deslocamento da curva $C \times V_p$, aplica-se uma rampa de valores crescentes de tensão da acumulação à inversão e observa-se a mudança de capacitância ou tensão de V_{FB} provocada pelo gás. Por outro lado, para se gerar a fotocorrente há a necessidade de aplicar-se uma tensão V_p tal que a camada de depleção seja suficientemente profunda. E com isso, prover uma região de carga espacial de volume significativo para gerar pares elétron/lacuna que contribuam com a fotocorrente percebida pelo circuito externo. Contudo, V_p não pode ser elevada o bastante a ponto de alargar a camada de depleção à sua profundidade máxima, visto que w_d deve manter-se sensível a mudanças induzidas pela camada de dipolos originada do gás (Figura 10).

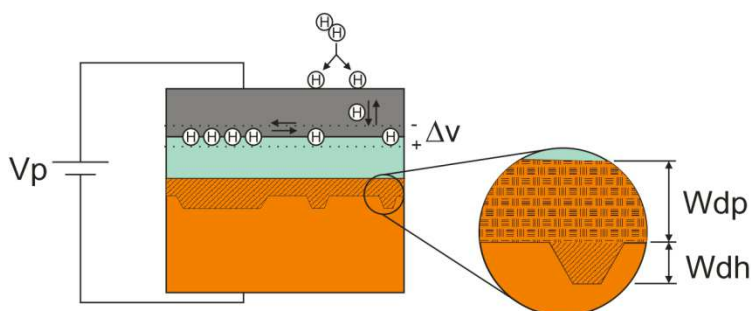


Figura 10 - Polarização da estrutura MOS e a influência de ΔV no alargamento da camada de depleção w_d [35].

Como ilustrado na Figura 10, a tensão V_p define a profundidade inicial da camada de depleção no semicondutor (w_{dp}) junto à interface com o óxido. Devido à formação da camada de dipolo em presença do gás, a camada de depleção tem sua largura aumentada em w_{dh} . A tensão ΔV originada pela camada de dipolos soma-se à V_p e, por consequência, w_{dp} soma-se a w_{dh} , aumentando a largura total da camada de depleção (w_d) no semicondutor [27]. A largura da camada de depleção não é necessariamente uniforme ao longo de toda a área do semicondutor sob o metal. Ao contrário, para cada região ela pode variar de acordo com a densidade de cargas H^+ naquele ponto. Por sua vez, a densidade de cargas H^+ varia de acordo com o tipo do gás, com a morfologia e a composição da porta.

Se a camada de depleção for excitada por pulsos de luz, como descrito na Seção 4.2, portadores elétron/lacuna serão gerados. Como estes portadores estão sob a ação de um campo elétrico na camada de depleção cuja largura fora alterada pelas cargas H^+ presentes na interface metal/óxido, a mudança da intensidade da fotocorrente gerada será correlacionada a este alargamento. Em aplicações clássicas da TELP, V_p possui um valor entre V_{FB} e V_T e é mantido constante durante cada varredura [10, 17, 3 e 4]. Em outras palavras, a mudança da intensidade da fotocorrente está diretamente ligada à quantidade de hidrogênio atômico aprisionado na interface metal/óxido na região onde a luz incide [4]. Este é o princípio de transdução.

Em dispositivos que possuem filmes metálicos ultrafinos e descontínuos, ou seja, aglomerados de metal isolados sobre o óxido, ΔV não é determinado apenas pela quantidade de H^+ na interface metal/óxido. Nestes casos, ΔV também é determinado pelas cargas H^+ sobre o óxido descoberto – oriundas do transbordamento de hidrogênio - e pelas cargas produto das reações presentes na superfície do metal. Para

esta configuração com filmes metálicos muito finos com regiões de SiO₂ exposto, além dos dipolos na interface metal/óxido, os autores em [13] sugeriram também a existência de dipolos induzidos na superfície do metal e na superfície do óxido. Como estes aglomerados são cerca de duas ordens de grandeza mais finos do que o óxido, a interligação na superfície do metal e na região sobre o óxido entre os metais pode induzir dipolos no óxido. Assim, a superfície metálica pode ser acoplada com a superfície do SiO₂ capacitivamente e esta última, por sua vez, pode ser acoplada também capacitivamente com a interface metal/SiO₂. Finalmente, esta interface seria acoplada capacitivamente com a superfície do Si. Logo, nesta proposta os capacitores associados às interfaces acima descritas estariam conectados em série (Figura 11).

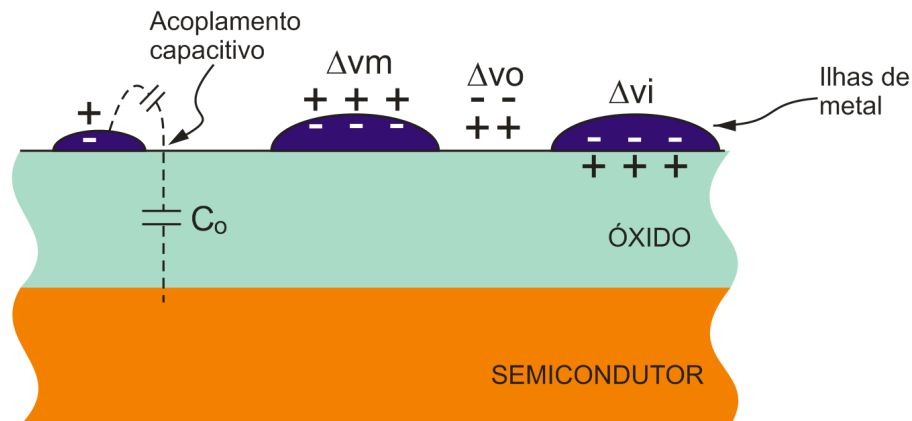


Figura 11 - Representação de uma estrutura MOS com filme descontínuo e os efeitos elétricos causados pelos átomos de hidrogênio presentes na interface, e nas superfícies do metal e do óxido [27].

Assim, ΔV pode ser escrito como uma soma de variações de potencial devido às capacitâncias da estrutura [27].

$$\Delta V = g_o \Delta V_o + g_M \Delta V_M + g_I \Delta V_I \quad (18)$$

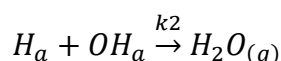
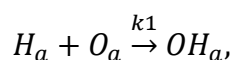
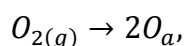
Onde g_o , g_M e g_I são os coeficientes dependentes da estrutura metálica do filme em relação ao óxido descoberto, à superfície do metal e à interface metal/óxido, respectivamente. De modo análogo, ΔV_o , ΔV_M e ΔV_I correspondem às variações de tensão na estrutura causadas pelas cargas H⁺ presentes sobre o óxido descoberto, sobre a superfície do metal e na interface metal/óxido, respectivamente. A contribuição de cada parcela desta soma, bem como a explicação e a eficiência deste modelo ainda

é uma questão não resolvida no que se refere a sensores de gás de efeito de campo [13].

A morfologia de filmes ultrafinos ainda é alvo de discussões, principalmente quando se trata de filmes descontínuos. A literatura reporta estudos que investigam a relação entre espessura do filme e sensibilidade dos sensores. Os resultados destes estudos apontam que a espessura dos filmes metálicos é determinante na densidade de H^+ na interface metal/óxido. No caso de filmes ultrafinos, a densidade de defeitos também se mostrou importante para a sensibilidade e seletividade aos gases [32]. Na TELP, quando iluminamos um filme ultrafino, apenas uma fração da área iluminada está coberta por metal, pois defeitos como fissuras e buracos presentes na porta deixam o óxido exposto em certos pontos. Estes defeitos podem causar uma não homogeneidade na formação da camada de depleção. Como consequência, origina-se um decréscimo da área efetiva da superfície sensível e, portanto, a resposta do dispositivo é comprometida [36]. Entretanto, se estes defeitos forem pequenos o suficiente, a área ativa do sensor não será afetada de modo significativo. Reduções de resposta devido a não homogeneidade de portas metálicas são comuns a todos os sensores de gás de efeito de campo e independem do método de medida utilizado. A redução de área efetiva em dispositivos com porta de Pd foi reportada em [36]. Todavia, em sensores com filmes finos de metal não homogêneos, nem sempre há prejuízos relevantes causados pela redução de área efetiva e sua influência na resposta deve ser analisada em cada caso [32]. Por exemplo, em [37] os autores reportaram a resposta de um sensor MOS cuja porta era constituída de ilhas isoladas de Pd depositadas entre dois eletrodos de Al destinados à polarização do sensor, nestas condições, o dispositivo mostrou boa sensibilidade ao H_2 [37].

Acerca das características dos metais que podem ser utilizados como portas ativas no sensor MOS, especial menção deve ser dada ao Pd. Na detecção de gases hidrogenados, o paládio possui duas importantes características: (i) a atividade catalítica da superfície (associação / dissociação de moléculas, reação de formação de água); (ii) a rápida difusão de íons de hidrogênio no interior do filme de paládio [27]. A formação de água na superfície do dispositivo devido à combinação entre o oxigênio do ar e os átomos de hidrogênio dificulta de modo significativo o aumento da densidade de cargas positivas na interface metal/óxido. Importante mencionar tam-

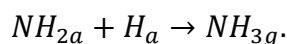
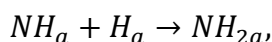
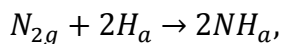
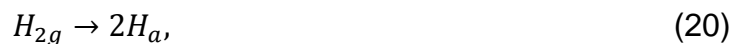
bém que as reações na superfície externa do filme metálico e transporte das espécies produto da reação dependem da morfologia do filme metálico. A literatura reporta que filmes de Pd durante o processo de dissociação e absorção dos íons de H^+ também promovem a reação de formação de moléculas de H_2O . As taxas da reação de formação de H_2O dependem da espessura do filme de Pd. Esta reação compromete a densidade de íons H^+ na interface Pd/SiO₂ e, conseqüentemente, limita a sensibilidade do sensor [32]. A formação de água sobre filmes metálicos de Pd e Pt acontece através das seguintes reações [29 e 30]:



Onde: o índice “a” indica os átomos adsorvidos; k1 e k2 são as taxas de formação da hidroxila e formação de moléculas de água, respectivamente. Foi sugerido que os sítios de aprisionamento de átomos de hidrogênio estejam localizados no lado do óxido da interface, portanto, o tipo de metal teria pouca influência sobre as energias dos íons aprisionados na interface [32].

Assim como no Pd, na Pt também existe a formação de água [38]. Isso ocorre porque em filmes de Pt a reação da formação de água consome praticamente todo o hidrogênio antes que este se difunda através da porta e alcance a interface metal/óxido. Löfdahl et al. (2001) concluíram que a cobertura de hidrogênio sobre o filme de Pt é 10^6 vezes menor do que em filme de Pd, essa “escassez” de hidrogênio dissociado sobre o filme de Pt é a responsável por haver tão pouco hidrogênio disponível para promover um aumento mais expressivo da resposta do sensor [32]. Outra observação interessante é a máxima sensibilidade ao hidrogênio para dispositivos com portas de Pt e Pd, ambos os metais apresentaram ΔV máximo igual a 1 V [31 e 32]. Isto reforça a idéia de que os sítios de aprisionamento da interface estão localizados preferencialmente no lado do óxido e não do metal, pois a concentração de sítios de aprisionamento na interface e o dipolo efetivo em saturação são os mesmos para Pt e Pd. Esta suposição foi confirmada experimentalmente em [39].

Em adição, o hidrogênio atômico pode reagir com o N_2 do ar e formar amônia por meio das seguintes reações [40]:



Para outros gases hidrogenados, os dispositivos MOS apresentam respostas menos expressivas quando comparadas com respostas de H_2 e NH_3 . Entretanto, para alguns hidrocarbonetos foi necessário aumentar a temperatura de operação do sensor para obter respostas mensuráveis. Estes resultados evidenciam que o processo de dissociação é o principal responsável na detecção dos gases de teste do sensor, porque se a resposta tivesse se originado diretamente de espécies adsorvidas na superfície externa um aumento na temperatura reduziria a concentração demoléculas e, conseqüentemente, a resposta do dispositivo.

Além da detecção de gases hidrogenados, dispositivos MOS cujas portas apresentaram filmes com fissuras também se mostraram sensíveis ao CO [41]. Embora o dispositivo não seja diretamente sensível ao monóxido de carbono, a formação de uma monocamada de moléculas de CO sobre a superfície metálica inibe os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio em temperatura ambiente. Considerando uma estrutura Pd-MOS exposta a uma atmosfera que contém CO e O_2 em temperatura ambiente (≈ 300 °K), o monóxido de carbono não se difunde dentro do corpo do metal. O CO se difunde na superfície do Pd e se associa a átomos de oxigênio ali presentes formando CO_2 . Considerando uma estrutura Pd-MOS com hidrogênio já adsorvido, quando ela é exposta ao ar seco (80% de N_2 e 20% de O_2), os átomos de oxigênio presentes na superfície do metal se associam ao hidrogênio atômico presente na interface metal/óxido promovendo a dessorção do hidrogênio em forma de H_2O , como já visto. Entretanto, se o sensor for exposto a uma atmosfera que também contenha CO, na superfície do metal o monóxido de carbono se associa ao oxigênio atômico ali presente, formando CO_2 . Isso provoca uma escassez de átomos de oxigênio disponíveis para associarem-se ao hidrogênio adsorvido, ini-

bindo a dessorção de hidrogênio em forma de água. No processo de adsorção, a presença de CO na superfície do metal inibe a dissociação do H_2 na superfície da porta e, conseqüentemente, a difusão pelo metal. Em outras palavras, o CO age como uma barreira impermeabilizante entre o hidrogênio na fase gasosa e o hidrogênio dissolvido em Pd, dificultando a adsorção e a dessorção e, portanto, prolongando o último estado do dispositivo (Figura 12). Logo, o CO comporta-se como um tipo de “válvula de hidrogênio” [42 e 43].

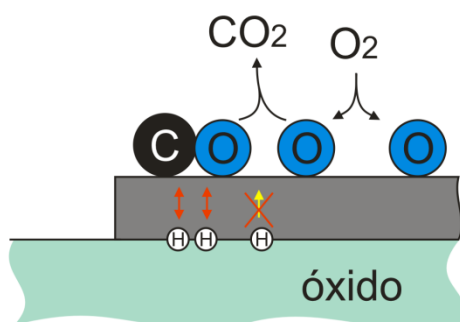


Figura 12 - CO inibindo os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio e a formação de CO_2 .

Considerando a mesma estrutura MOS exposta a CO e H_2 , sem a presença de oxigênio, também pode-se observar a influência do CO na inibição da adsorção e dessorção de hidrogênio. Neste caso, de acordo com a explicação proposta por [44], isso ocorre devido a uma interação repulsiva entre o CO e o hidrogênio adsorvido. Portanto, ao redor de cada molécula de CO presente na superfície do metal, há uma área carente de hidrogênio (Figura 13). A formação de uma monocamada de CO sobre a superfície de Pd afeta tanto a dissociação do hidrogênio gasoso quanto a saída do hidrogênio atômico do interior do metal. Assim, o crescimento de uma barreira de dissociação de hidrogênio acontece quando espécies eletronegativas, tal como o CO, são adsorvidas na superfície metálica [44]. Em uma atmosfera sem a presença de oxigênio, caso a quantidade de moléculas de CO adsorvidas seja elevada o bastante, tanto a adsorção quanto a dessorção de íons H^+ serão impedidas. A literatura reporta que isso ocorre quando a fração da superfície catalítica recoberta por moléculas de CO adsorvido chega à ordem de 0,3 ML (*mono layer*) [42].

Em geral a resposta do sensor não só acontece em regiões com a porta catalítica, já que os gases em teste também podem ser detectados sobre o óxido descoberto próximo ao filme metálico, mais precisamente junto à borda do filme [45]. Neste caso, para interpretar este comportamento é necessário uma representação bidimen-

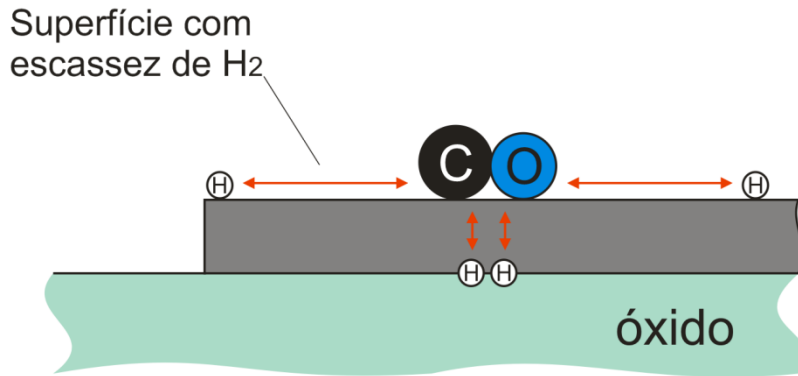


Figura 13 - Sensor com hidrogênio na interface exposto a uma atmosfera com CO e sem O₂. As setas vermelhas indicam as forças repulsivas entre o CO e o H⁺.

sional do dispositivo. Para tal fim, é necessário considerar os potenciais locais induzidos por cada tipo de metal catalítico (diferentes funções trabalho), além das capacitâncias e resistência convencionais presentes no dispositivo MOS. A Figura 14 (b) mostra uma representação bidimensional do circuito equivalente (linha de transmissão) de um dispositivo MOS cujos eletrodos de porta estão separados numa distância δ e são constituídos por diferentes metais catalíticos.

No circuito equivalente da Figura 14(b), r é a resistência distribuída da camada de inversão e c é a capacitância distribuída no substrato de Si. As camadas de depleção, mais largas, indicadas pelas áreas hachuradas da Figura 14(b) correspondem às regiões das portas metálicas. Nesta representação, o potencial $V(x)$ pode ser calculado em cada ponto x situada entre 0 e δ . Assim, para um dispositivo MOS polarizado com um potencial V_p com dois eletrodos de diferentes funções trabalho, o potencial $V(x)$ entre os eletrodos é expresso por [45]:

$$V(x) = (V_p - V_{FB1}) \cdot \frac{\sinh(\zeta(\delta-x))}{\sinh(\zeta\delta)} + (V_p - V_{FB2}) \cdot \frac{\sinh(\zeta x)}{\sinh(\zeta\delta)} \quad (21)$$

Onde: $\zeta = \sqrt{j \cdot \omega \cdot c \cdot r}$, V_{FB1} e V_{FB2} são as tensões de banda plana dos eletrodos de ouro e paládio, respectivamente; x é o eixo das abscissas para indicar a posição ao longo da distância δ ; j é a unidade imaginária; ω é a frequência angular ($2\pi f$). Desta forma, a expressão que relaciona c e r é dada por [33 e 45]:

$$c \cdot r = \frac{\epsilon_{Si}}{q \cdot \mu_n \cdot W_{dmáx} \cdot (S - N_A \cdot W_{dmáx})} \quad (22)$$

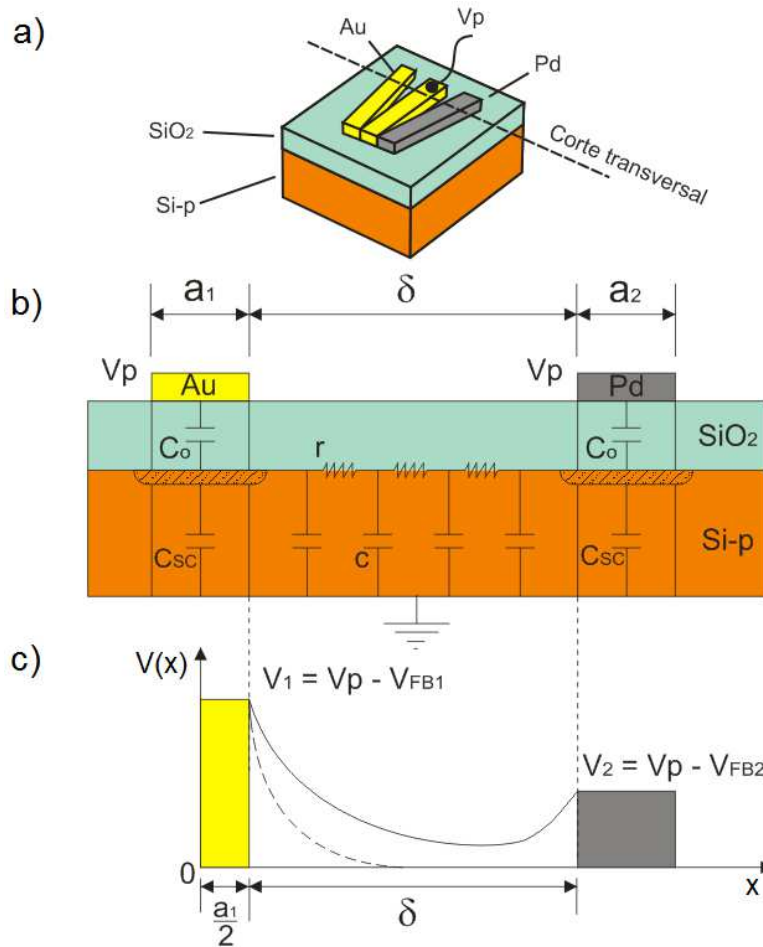


Figura 14 - a) Vista em perspectiva da estrutura com indicação do corte transversal. b) Vista da área de secção transversal com a representação do circuito equivalente. c) Diagrama da distribuição do potencial ao longo da distância δ entre as portas de Au e Pd, onde $V_1 > V_2$ (linha sólida) e decaimento exponencial da tensão de V_1 sem V_2 (linha tracejada) [45].

Com

$$W_{dm\acute{a}x} = \sqrt{\frac{4 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \Phi_F}{q \cdot N_A}} \quad (23)$$

Em que S é a densidade efetiva de carga induzida na superfície do semiconductor onde o feixe de luz está posicionado. Na geometria de porta da Figura 14(a), a dependência da distância δ em função do eixo das ordenadas (y) é dada por:

$$\delta(y) = y \cdot \tan \theta \quad (24)$$

Onde: θ é o ângulo formado entre as bordas dos filmes em forma de cunha; ϵ_{Si} é a constante dielétrica do silício; e μ_n é a mobilidade de elétrons no Si-P. Os autores em [45] reportaram cálculos teóricos dos valores de fotocorrente, caracterizado pelo parâmetro u , utilizando o modelo de linhas de transmissão, os resultados dos cálculos

foram completamente coerentes com as medidas experimentais de u . O gráfico da Figura 15 mostra a variação de u gerado quando o dispositivo foi exposto ao ar seco e em seguida a 500 ppm de H_2 . Neste caso, o feixe de luz deslocou-se apenas na direção x .

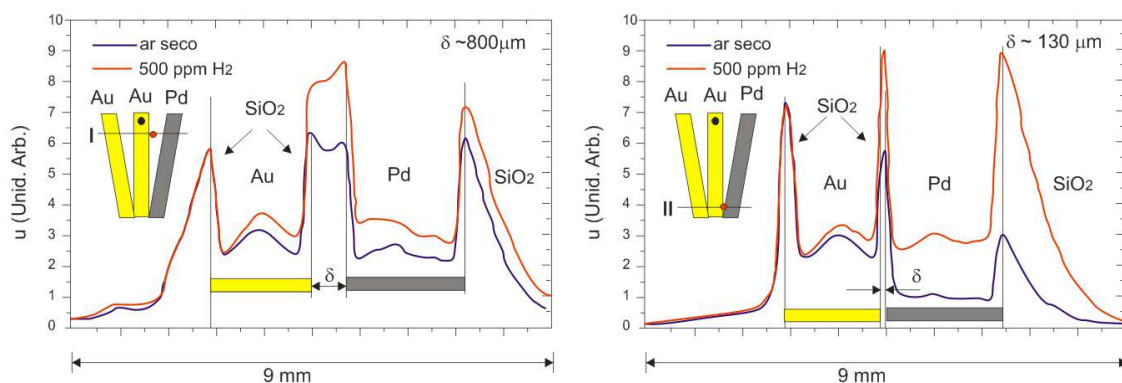


Figura 15 - Valores de u para ar seco e 500 ppm de H_2 ao longo do eixo x [45].

As retas I e II de ambos os gráficos indicam a trajetória do feixe laser sobre a estrutura indicada no lado esquerdo de cada gráfico da Fig. 15. A principal diferença entre as duas trajetórias está na distância δ . Neste caso, além do H_2 ter sido detectado sobre o óxido descoberto entre os filmes de Au e Pd ($\approx 5,5$ mm no eixo x), o H_2 também pode ser detectado diretamente sobre o óxido próximo à borda do Pd ($\approx 8,5$ mm no eixo x) [45]. Estes resultados mostram que as regiões mais sensíveis da superfície do dispositivo são aquelas junto às bordas dos filmes metálicos onde o efeito de transbordamento de cargas H^+ é mais relevante. Então, está justificado o interesse no presente trabalho em fabricar sensores com regiões de óxido descoberto entre diferentes tipos de metais catalíticos. Para alcançar tal objetivo, optamos por construir sensores em forma de “cata-ventos” com portas multimetálicas de Au, Pd e Pt.

6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.1 Estrutura e fabricação do sensor

O sensor MOS foi projetado considerando uma geometria de porta tipo cata-vento constituída de metais de Pd, Pt e Au. Esta configuração de porta foi definida visando à formação de imagens químicas características de cada gás analisado. A geometria da porta projetada também permitiu analisar o comportamento da sensibilidade do sensor na região não metálica entre três pares de metais diferentes.

A porta metálica do sensor consiste em seis pontas em forma de pás convergentes a um centro tendo um formato semelhante a um cata-vento (Figura 16). Duas pás são de paládio, duas de platina e outras duas de ouro. As pás de Pd, Pt e Au possuem espessuras de 40 nm, 7 nm e 50 nm, respectivamente.

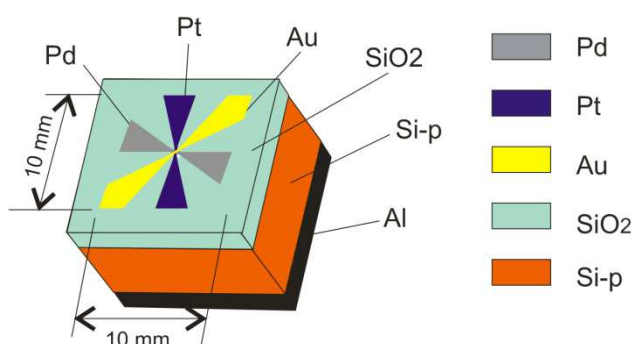


Figura 16 - Geometria de porta da estrutura MOS. Ilustração em perspectiva e legenda de cores.

As pás de mesmo tipo de metal são simétricas em relação ao centro de convergência das pás. A área coberta por Pd, Pt e Au foi de 0,14435 cm², 0,14302 cm² e 0,21143 cm², respectivamente. As formas alongadas das portas foram escolhidas para aumentar o perímetro da porta.

O dispositivo foi fabricado sobre um substrato de silício tipo-P (100), com resistividade de 20 Ω·cm. O filme dielétrico do dispositivo MOS é uma camada de SiO₂ com aproximadamente 100 nm de espessura crescida termicamente a 1000 °C. Sobre a camada do óxido foram depositados filmes de Pd, Pt e Au por evaporação. Para esta finalidade foi utilizado o método de feixe de elétrons (*electron-beam*), as deposições foram realizadas com o substrato em temperatura ambiente. Os filmes de Pd, Pt e Au possuem 40 nm, 8 nm e 50 nm de espessura, respectivamente. As espessuras

dos eletrodos de porta foram estimadas pela taxa de deposição do equipamento e seus valores são aproximados. No filme de Au foi necessária a deposição de uma pré-camada de Ti de 10 nm para melhorar a aderência do Au no SiO₂. Todas as máscaras foram acrescidas de marcas em seus cantos para permitir o alinhamento correto em relação à lâmina. O texto a seguir descreve as etapas de fabricação da estrutura.

a. *Limpeza convencional da lâmina de Si-P*

O objetivo desta etapa é remover eventuais impurezas presentes na superfície das lâminas, pois impurezas normalmente prejudicam o funcionamento do dispositivo. A limpeza convencional (ou limpeza completa) segue o seguinte roteiro:

- 15 minutos em H₂SO₄ [98%]:H₂O₂ [38%] (3:1) a 105 °C;
- 10 minutos em água deionizada;
- 5 minutos em cascatinha;
- 15 minutos em H₂O:NH₄OH [36%]:H₂O₂ [38%] (5:1:1) a 75 °C;
- 10 minutos em água deionizada;
- 5 minutos em cascatinha.

b. *Oxidação de Gettering*

No forno de oxidação MOS foi crescido o Óxido de *Gettering*. Esta etapa permite a conversão de impurezas no silício em clorados voláteis. Acima de 1060 °C, as cargas Na⁺ são capturadas pelo cloro formando espécies neutras. Desta forma, cargas móveis como o sódio são removidas promovendo maior estabilidade no dispositivo MOS. Este processo também reduz a formação de falhas de empilhamento (*stacking*

Tabela 2 - Processo de oxidação de *Gettering*

Etapa	Duração	Temperatura	Gás utilizado
1	15 min.	Entrada do forno	O ₂
2	90 min.	1200 °C	O ₂ + C ₂ H ₃ Cl ₃
3	10 min.	1200 °C	O ₂
4	20 min.	1200 °C	N ₂
5	10 min.	Saída do forno	N ₂

faults) [46 e 47]. A Tabela 2 apresenta a sequência das etapas e o tempo de duração de cada uma delas no processo de “*gettering*” utilizado no presente trabalho.

c. *Remoção do óxido de Gettering*

Utilizando DLV (Decapante Lento de Vidro), contendo $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ (49%) na proporção de (6:1), efetuou-se a remoção do óxido de *Gettering* em 4 minutos.

d. *Crescimento térmico do óxido de porta*

No forno de oxidação MOS foram crescidos aproximadamente 100 nm de óxido de porta (SiO_2). A sequência das etapas do processo de oxidação está descrita na Tabela 3:

Tabela 3 - Processo de oxidação térmica de porta

Etapa	Duração	Temperatura	Gás utilizado
1	10 min.	Entrada do forno	O_2
2	5 min.	1000 °C	O_2
3	90 min.	1000 °C	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$
4	10 min.	1000 °C	O_2
5	20 min.	1000 °C	N_2
6	5 min.	Saída do forno	N_2

Fonte: [46].

A vazão utilizada para cada gás foi: $\text{O}_2 = 1,5 \text{ L/min.}$; $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 = 0,073 \text{ L/min.}$; e $\text{N}_2 = 1,0 \text{ L/min.}$

e. *Aplicação de fotorresiste na parte frontal da lâmina*

Antes de remover o óxido das costas da lâmina, foi necessário proteger o óxido da parte frontal, pois este último é o óxido de porta onde posteriormente foram depositados os filmes catalíticos. Para proteger o óxido de porta e remover apenas o óxido da parte inferior, aplicou-se uma camada de fotorresiste na parte frontal da lâmina.

f. *Remoção do óxido das “costas” da lâmina*

Procedimento similar à etapa “c”.

g. *Remoção do fotorresiste*

A remoção do fotorresiste da lâmina foi realizada com aplicação de acetona seguida de limpeza TAI, conforme a sequência resumida na Tabela 4:

Tabela 4 - Processo de limpeza TAI

Etapa	Duração	Temperatura	Produto químico
1	15 min.	80 °C	Tricloro
2	90 min.	80 °C	Acetona
3	10 min.	80 °C	Isopropanol

h. *Deposição de alumínio nas “costas” da lâmina*

Para obter um contato tipo ôhmico nas “costas” da lâmina foi depositado um filme de Al de 300 nm de espessura utilizando o equipamento Electro-Beam Balzers BAE 370 Coating System. Posteriormente, as lâminas foram recozidas num ambiente de gás verde (*forming gas* – 10% de H₂ + 90% de N₂) por 30 minutos a 450 °C para a formação da liga Al-Si.

i. *Foto gravação dos filmes de paládio*

A lâmina foi coberta com uma fina camada de fotorresiste. Ao expor a máscara sobre o fotorresiste à luz ultravioleta, o padrão geométrico do filme de paládio foi transmitido para a superfície da lâmina.

j. *Abertura da janela para deposição de paládio*

Após o processo de foto gravação, as lâminas foram expostas durante dois minutos a uma solução de mono cloro benzeno. Posteriormente, efetuou-se a abertura das janelas utilizando o revelador de fotorresiste 351.

k. *Deposição de paládio sobre a lâmina*

Utilizando-se o equipamento Electro-Beam Balzers BAE 370, foram depositados aproximadamente 40 nm de Pd sob as seguintes condições: taxa de deposição de 0,2 nm/s; pressão de base de $1,9 \cdot 10^{-6}$ Torr; e pressão final de $1,6 \cdot 10^{-6}$ Torr.

l. *Remoção do excesso de Pd pelo processo Lift-Off*

A remoção realizou-se com acetona a 80 °C, seguida de limpeza TAI, conforme a Tabela 4.

m. *Foto gravação dos filmes de ouro*

Procedimento similar à etapa “i”, a única diferença está na utilização das máscaras com geometrias correspondentes aos filmes de ouro.

n. *Abertura da janela para deposição de ouro*

Procedimento similar à etapa “j”.

o. *Deposição de pré-camada de titânio*

Utilizando-se o Electro-Beam Balzers BAE 370 Coating System, foram depositados 10 nm de titânio sob as seguintes condições: taxa de deposição de 0,1 nm/s; pressão de base de $6,5 \cdot 10^{-7}$ Torr; e pressão final de $2,3 \cdot 10^{-7}$ Torr. Esta pré-camada tem por objetivo melhorar a aderência do ouro na superfície do óxido.

p. *Deposição de ouro*

Utilizando-se o Electro-Beam Balzers BAE 370 Coating System, foram depositados 50 nm de ouro sob as seguintes condições: taxa de deposição de 0,3 nm/s; pressão de base de $1,1 \cdot 10^{-6}$ Torr; e pressão final de $1,2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

q. *Remoção do ouro excedente por Lift-Off*

Procedimento similar à etapa “i”.

r. *Foto gravação dos filmes de platina*

Procedimento similar às etapas “i” e “m”, a única diferença está na utilização das máscaras com geometria correspondente aos filmes de platina.

s. *Abertura da janela para a deposição de platina*

Procedimento similar às etapas “j” e “n”.

t. *Deposição de platina na parte frontal da lâmina*

Utilizando-se o Electro-Beam Balzers BAE 370 Coating System, foram depositados, aproximadamente, 8 nm de Pt sob as seguintes condições: taxa de deposição de 0,1 nm/s; pressão de base de $1,6 \cdot 10^{-6}$ Torr; e pressão final de $2,1 \cdot 10^{-6}$ Torr.

u. *Remoção do excesso de platina pelo processo de Lift-Off*

A remoção do excesso de Pt realizou-se com acetona a 80 °C, seguida de limpeza TAI, conforme a Tabela 4.

v. *Recozimento das estruturas*

Executou-se o recozimento das estruturas durante 30 minutos a 450 °C. Esta etapa serviu para melhorar a aderência dos metais e reduzir os defeitos de interface eventualmente gerados durante a evaporação.

6.2 O arranjo experimental

Um arranjo experimental foi desenvolvido para a realização dos ensaios. Este arranjo é composto por um sistema de diluição de gases, uma câmara de gás, um *chopper*, um amplificador de transimpedância, um sistema automatizado de posiciona-

mento XY, uma câmara escura, um sistema computacional para aquisição dos sinais de fotocorrente e obtenção das imagens.

O posicionador XY é controlado por um programa computacional (software) desenvolvido em ambiente LabView® e por um circuito de controle (*driver*) que aciona motores de corrente contínua. Desta forma, este posicionador faz a varredura (*scan*) do feixe de luz (laser) sobre a superfície do capacitor MOS. O diâmetro do foco do laser é de aproximadamente 0,6 mm. Por meio de um *chopper*, este feixe contínuo de luz laser é transformado numa sequência de pulsos de luz com frequência de repetição de 250 Hz. Logo, são gerados sinais pulsados de fotocorrente no sensor com a mesma frequência de repetição. O sensor situa-se no interior de uma câmara de gás a uma temperatura de operação de 100°C. Os sinais de fotocorrente são condicionados pelo amplificador de transimpedância e enviados a uma placa de aquisição de dados em um computador convencional. E finalmente, estes sinais são processados para construir uma imagem química representativa do gás ao qual o sensor está exposto. A câmara de gás e os equipamentos periféricos envolvidos no processo de detecção encontram-se no interior de uma câmara escura protegidos de interferências causadas pela luz ambiente e de interferências eletromagnéticas. A Figura 17 ilustra o diagrama de blocos simplificado do processo de geração de imagem.

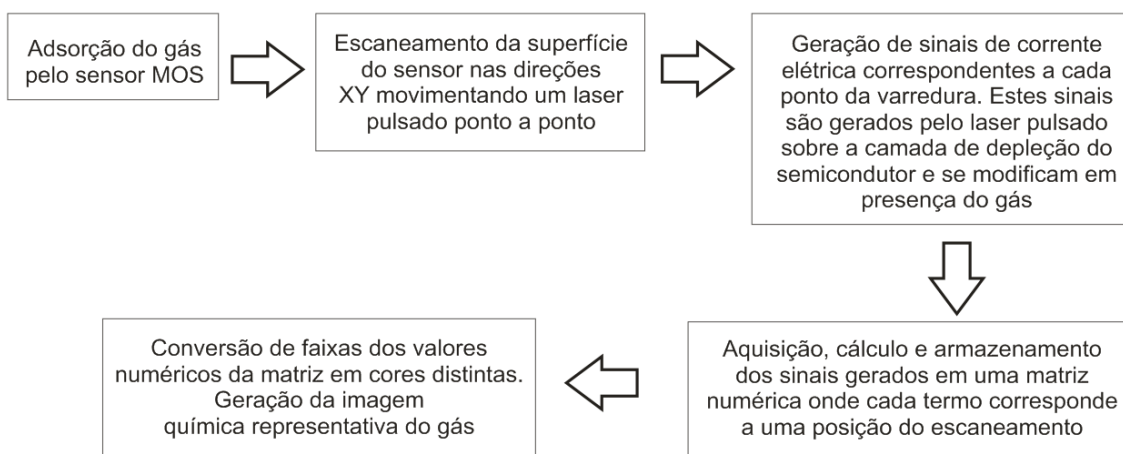


Figura 17 - Diagrama de blocos do processo necessário para a geração de imagem química.

a. O Sistema de Diluição de Gases

Para efetuar a diluição dos gases componentes da atmosfera de teste, construiu-se um sistema de diluição com controladores PID (Proporcional, Integral e Derivativo)

de fluxo de massa. Utilizou-se quatro controladores do modelo Mass Flow Controller 1179A da marca MKS Instruments® para controlar a vazão dos gases, com um controlador independente para cada gás. Este equipamento foi escolhido porque possui controle PID e oferece boa estabilidade em vazões abaixo de 1 ml/min., facilitando a obtenção de misturas gasosas com baixas concentrações de gás hidrogenado.

Para diluir os gases operando-se vários controladores de vazão simultaneamente, construiu-se um módulo de interface. Com este módulo foi possível ajustar a vazão de cada controlador por meio do seu painel (interface homem/controladores). Em adição, este módulo se comunicava com a placa de aquisição de dados por meio de uma conexão de vinte vias cujas funções atribuídas a cada via estão especificadas no Apêndice A. Desenvolveu-se um programa computacional para monitorar a diluição do gás e a vazão total dos controladores, este programa foi denominado SDG (Sistema de Diluição de Gases). Por meio do módulo de interface, o SDG recebe os valores de tensão provenientes dos controladores de vazão. Em seguida, o SDG efetua as conversões de unidade necessárias mostrando o valor de vazão de cada controlador e também o valor da vazão total da mistura gasosa. Conhecendo-se a concentração do gás no cilindro, o SDG também calcula continuamente o valor da concentração do gás hidrogenado na atmosfera de teste. Na Figura 18 é mostrada uma foto do módulo de interface construído e a Figura 19 é uma imagem do painel frontal do SDG.



Figura 18 - Módulo de interface fabricado e seu cabo para comunicação com a placa de aquisição.

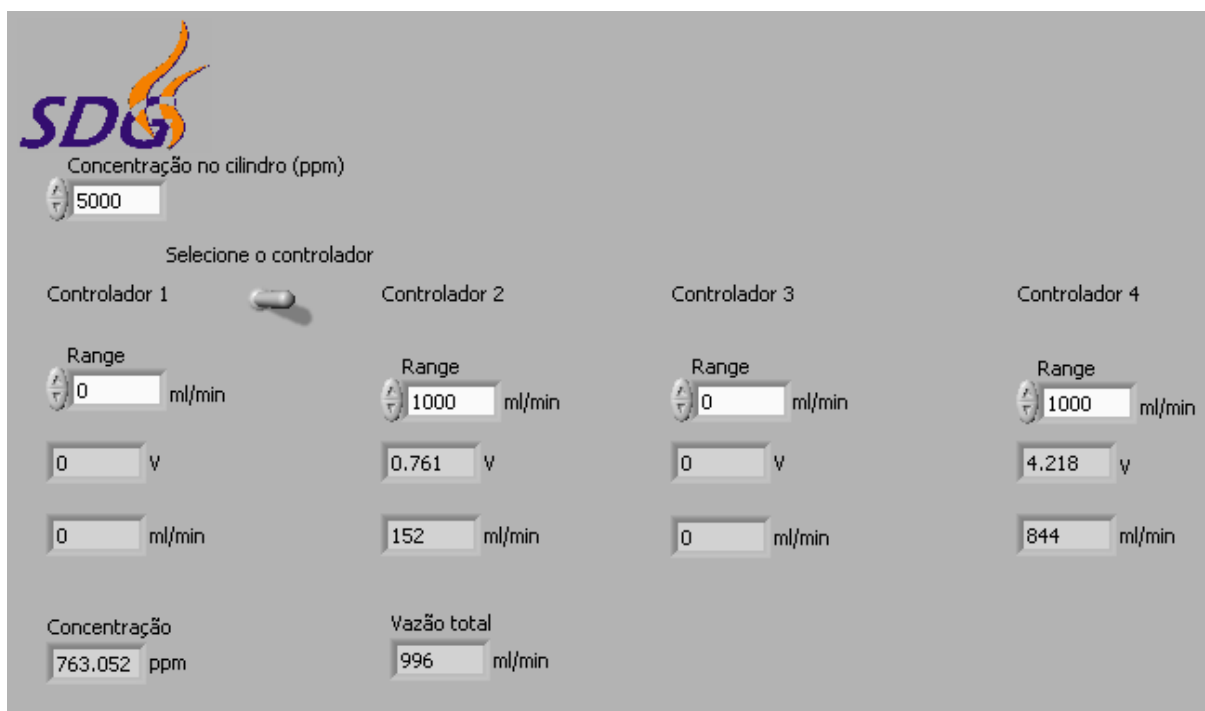


Figura 19 - Painel frontal do programa computacional SDG.

A configuração completa do sistema de diluição dos gases construído é apresentada na Figura 20:

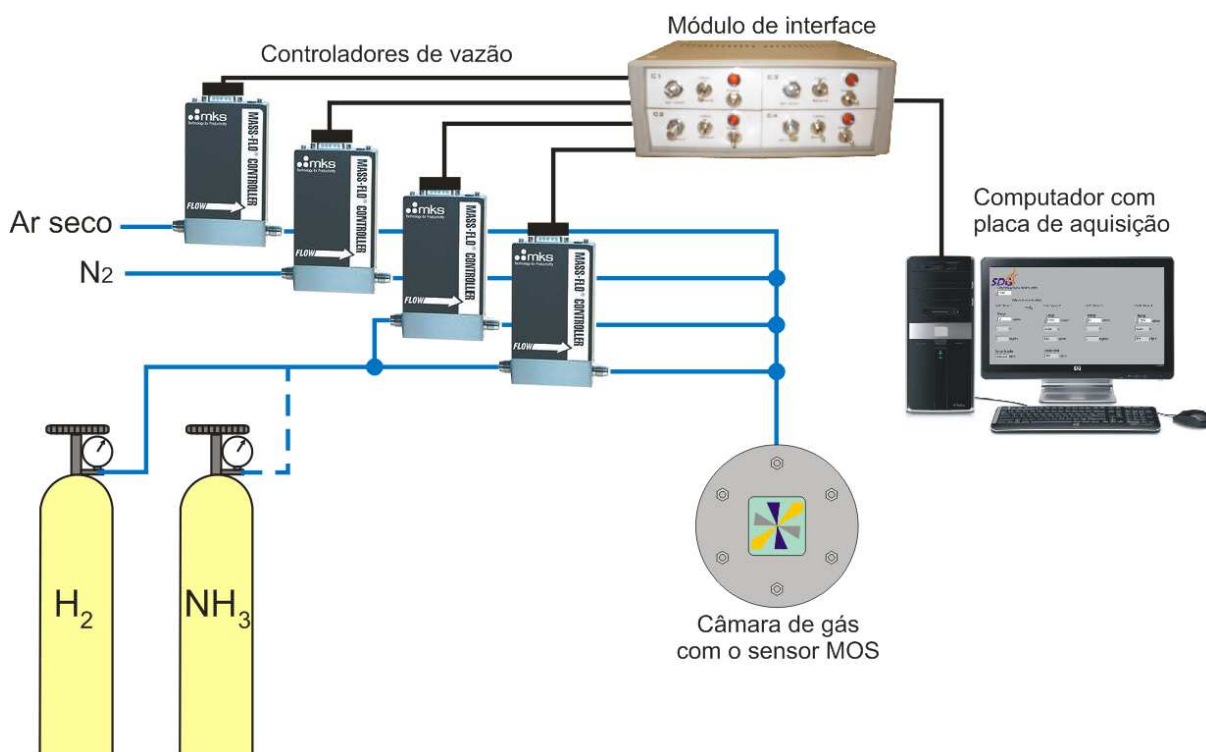


Figura 20 - Diagrama esquemático do sistema de diluição de gases.

Construiu-se uma câmara de gás para acomodar o sensor MOS durante a exposição ao gás de teste. Conforme indica a Figura 21, a parte central desta câmara é constituída de Teflon®, a extremidade superior e a inferior são de aço inox. Acoplou-se uma resistência elétrica no fundo da câmara para fornecer energia térmica ao sensor, logo, a base da câmara foi construída com aço inox para permitir o aquecimento do sensor nela fixado. Na parte superior da câmara há uma janela de vidro para permitir a entrada da luz pulsada. Em uma das pás de Pd foi soldado um eletrodo para a aplicação da tensão de polarização V_p . Os detalhes da câmara de gás estão ilustrados na Figura 21.

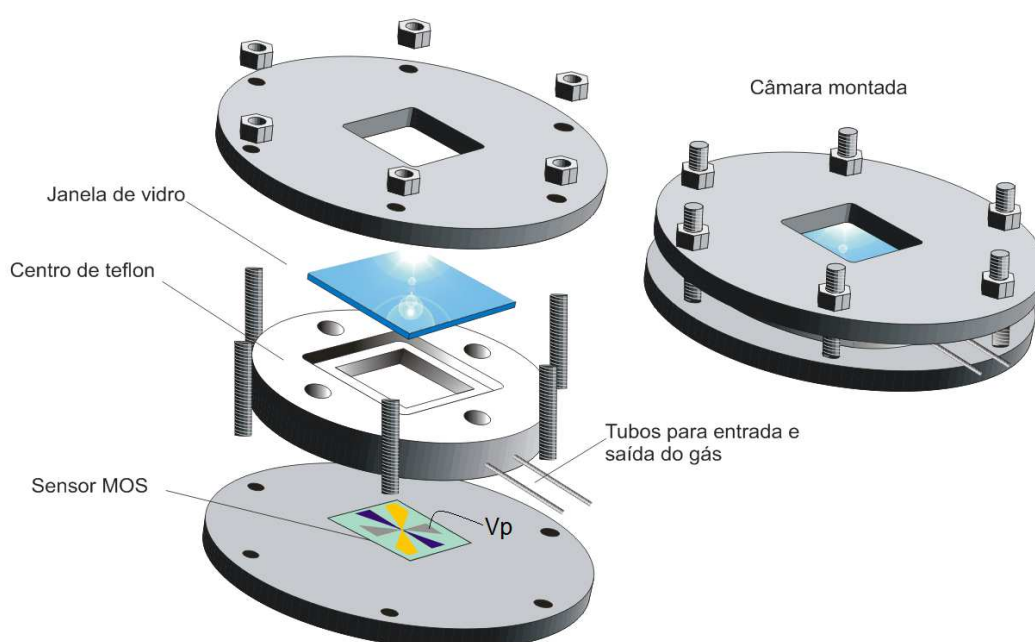
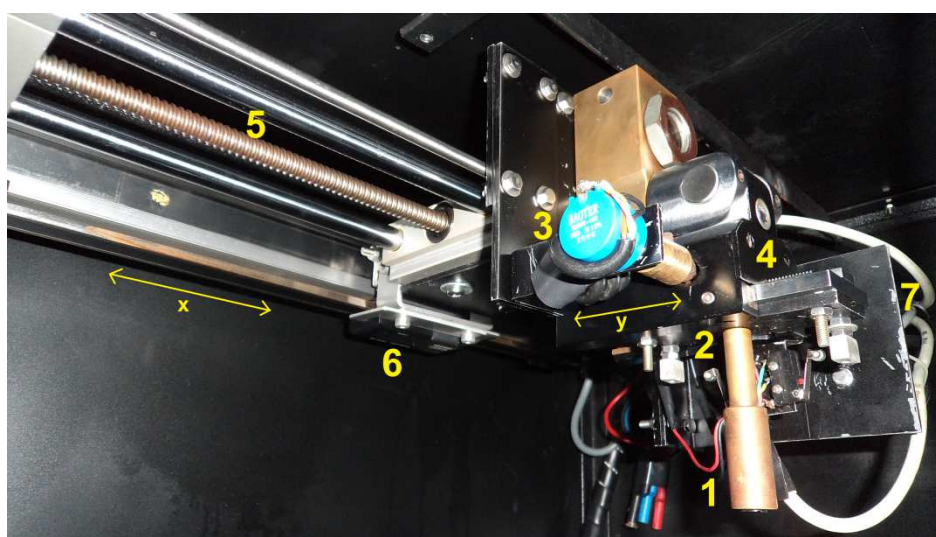


Figura 21 - A câmara de gás.

b. O Posicionador XY

Para efetuar o posicionamento do laser bem como sua varredura ao longo da superfície do sensor desenvolveu-se um sistema automatizado de posicionamento XY [48]. Neste sistema foram utilizados os seguintes equipamentos: uma Placa de Aquisição de Dados NI PCI 6221 da National Instruments Corporation® em um computador convencional; foi construído um posicionador XY dotado de dois motores CC, dois potenciômetros e um circuito de controle para os motores. Para o eixo X utilizou-se um Posicionador Unidirecional FESTO®, este equipamento possui um potenciômetro indicador de posição e também uma rosca-sem-fim que é rotacionada por

um motor CC acoplado. Uma base metálica, sustentada por trilhos e também acoplada a este eixo, desloca-se de modo linear de acordo com a rotação do motor CC. Quando energizado, o cursor do potenciômetro nos fornece um valor de tensão proporcional à posição onde a base se encontra. Entretanto, para fazer a varredura bidimensional da área do sensor foi necessário acoplar um posicionador Y ao posicionador X. Logo, utilizou-se uma peça de ajuste de foco de microscópio disponível no laboratório, acoplando-se a esta um motor com caixa redutora e um potenciômetro multivoltas. No posicionador Y foi fixado um suporte para o laser e todo esse sistema foi fixado na base móvel do posicionador X, como mostra a Figura 22. Os sinais analógicos de tensão indicadores de posição provenientes dos cursores dos potenciômetros X e Y foram enviados a duas entradas analógicas de uma placa de aquisição de dados presente no computador.



- 1-Laser.
- 2- Chaves fim-de-curso do eixo Y.
- 3- Potenciômetro Multivoltas de alta resolução do eixo Y.
- 4- Eixo Y (cremalheira).
- 5- Eixo X (rosca-sem-fim).
- 6- Cursor do potenciômetro do eixo X.
- 7- Motor do eixo Y.

Figura 22 - Posicionador XY com motores, sensores de posição e emissor de laser [48].

Para controlar o sentido de rotação dos motores de X e Y e ainda prover o isolamento ótico entre a malha de controle ligada à placa de aquisição de dados e o circuito de potência ligado aos motores de X e Y, construiu-se um circuito de controle para os motores do posicionador (Anexo).

A geração de fotocorrente no dispositivo MOS acontece somente quando o feixe de luz incidente é função do tempo. Assim, para gerar um feixe de luz pulsada a partir de um feixe contínuo foi utilizado o *chopper* modelo CTX-534 da marca Laser Precision Corporation®, resultando em um feixe de luz pulsada cuja frequência de repeti-

ção de pulsos foi de 250 Hz. Uma representação esquemática deste sistema é mostrada na Figura 23.

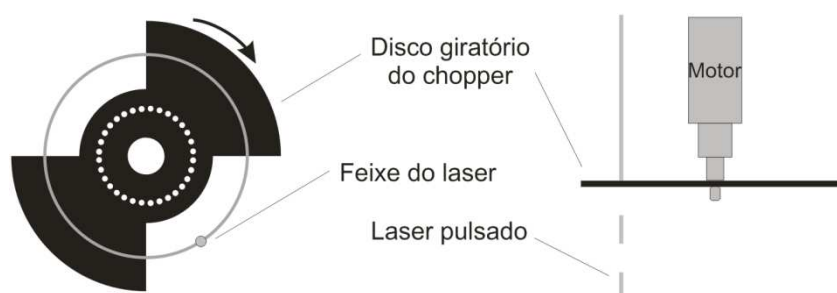


Figura 23 - Ilustração do chopper sob incidência do laser visto de topo (à esquerda) e visto de frente (à direita).

O sistema de *chopper* possui um sensor discreto integrado para informar quando a passagem da luz é interrompida ou permitida, o resultado disso é um sinal elétrico pulsado cuja frequência é a mesma dos pulsos de luz sobre o dispositivo MOS. Este sinal pulsado é enviado à placa de aquisição e usado como sinal de sincronismo para efetuar-se a leitura dos sinais de fotocorrente.

c. Sistema de aquisição e condicionamento do sinal de fotocorrente

Foi desenvolvido um amplificador de transimpedância [35]. Os objetivos deste amplificador foram: (i) condicionar o sinal de fotocorrente oriundo da estrutura MOS, da ordem de microamperes, em um sinal de tensão equivalente, da ordem de volts, que possa ser mensurado pela placa de aquisição de dados; e (ii) polarizar a estrutura com uma tensão V_p em relação ao terra do sistema. O diagrama deste circuito está ilustrado na Figura 24.

Neste circuito, o CI1 (LMC6001) é um Amplificador de Baixíssima Corrente de Entrada, e o CI2 (INA101) é um Amplificador de Instrumentação de Alta Precisão. A porta do sensor MOS está ligada na entrada inversora do CI1, como a entrada do amplificador possui alta impedância, é através de R que passa a corrente i foto gerada. Portanto, a queda de tensão sobre R (V_R) é igual a $-R \cdot i$. Então V_R é somado a V_p e um amplificador de instrumentação de ganho unitário (CI 2) subtrai a tensão de polarização da saída do amplificador operacional, levando V_R ao terminal de saída do circuito, fazendo $V_S = V_R$. Desta forma, R é o fator de escala de conversão, conhecido também como impedância de transferência ou simplesmente transimpedância.

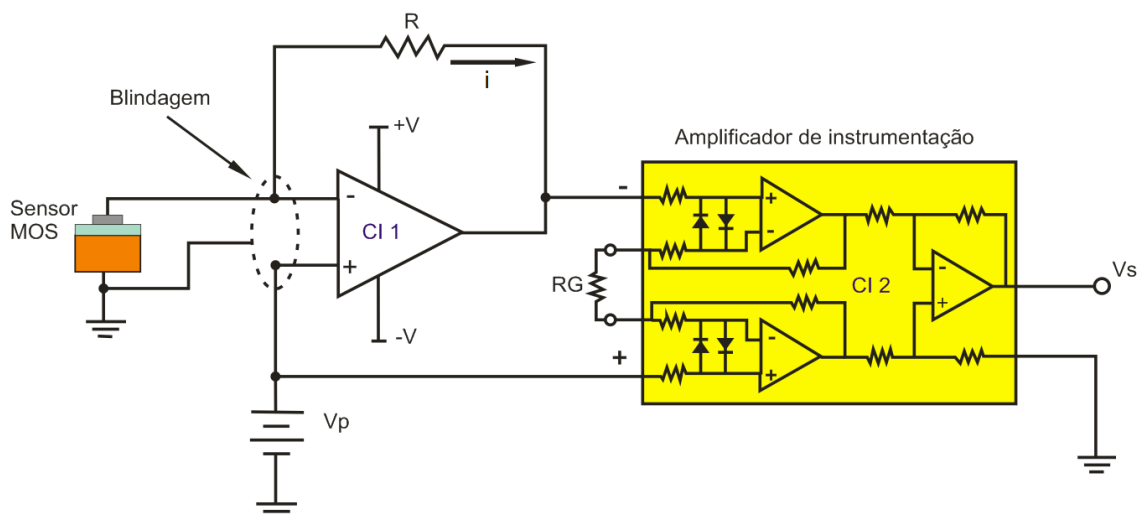


Figura 24 - Diagrama eletrônico do amplificador de transimpedância [35].

Os cabos conectados às entradas do CI1 tiveram suas blindagens aterradas para minimizar interferências na resposta causadas por eventuais ruídos. Neste diagrama, $R = 192 \text{ k}\Omega$, $R_G = \infty$ [35].

Utilizando-se o equipamento HP4156 A da Hewlett-Packard® (Caracterizador de Dispositivos Semicondutores), inseriu-se uma rampa de corrente da ordem de microamperes na entrada do amplificador de transimpedância e mediu-se a tensão na saída. Logo, efetuou-se a calibração verificando uma resposta linear do amplificador de transimpedância, em que $R = 192 \text{ k}\Omega$, como mostra a curva de resposta da Figura 25.

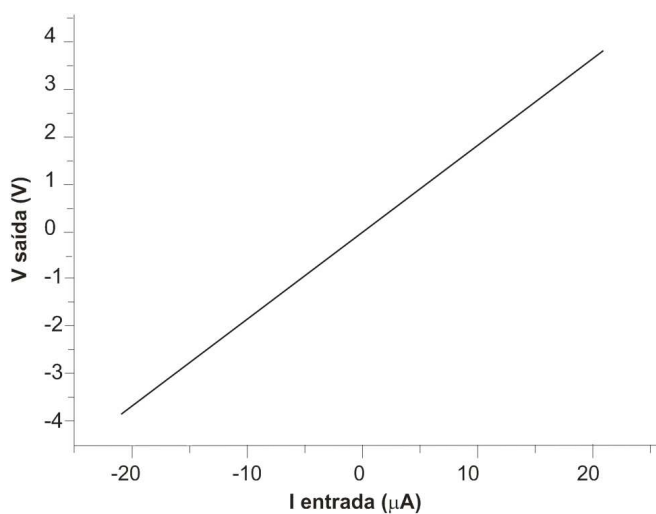


Figura 25 - Curva característica de resposta do amplificador de transimpedância [35].

d. *Sistema de Caracterização por Laser Pulsado (SCLP)*

Este sistema integra o sistema de controle e posicionamento do feixe de luz e o sistema de aquisição da fotocorrente induzida no sensor, além de efetuar os cálculos de u e armazenar os resultados. Importante indicar que a excitação com o feixe de luz em qualquer ponto da superfície do sensor precisa estar sincronizada com a aquisição da fotocorrente induzida nesse local. Nesse sentido, desenvolveu-se um programa computacional em ambiente LabView® para executar todas estas tarefas de forma coordenada, este programa foi denominado SCLP (Sistema de Caracterização por Laser Pulsado). Neste sistema, o controle dos motores CC do posicionador XY foi realizado por um controle PID (Proporcional Integral e Derivativo) nos motores CC. Desta forma, o sistema adquiriu estabilidade e atenuação de eventuais distúrbios. No programa SCLP, o usuário preenche os campos para informar a posição inicial e a posição final em cada eixo, bem como o número de passos desejados dentro do intervalo escolhido para X e para Y. Dois gráficos indicam as posições do laser nos eixos X e Y, um terceiro gráfico indica a leitura dos sinais de fotocorrente do capacitor MOS. Durante a varredura, o SCLP fornece ainda outras informações, como: status dos motores, contagem de passos e *set point* atual. O usuário conta ainda com botões de emergência para desligar os motores a qualquer instante. No SCLP há também uma chave virtual para selecionar o modo de operação desejado – “SLPT” ou “curva u x V_p ”. A Figura 26 mostra o painel frontal do SCLP durante a execução de uma varredura.

A partir das informações fornecidas pelo usuário, o programa divide a diferença entre os pontos final e inicial pelo número de passos desejados, gerando automaticamente uma rampa com os valores de posição (*set points*). Em seguida, aciona os motores para que o laser percorra estes valores de posição controlando a velocidade e o sentido de rotação dos eixos. Isto é feito de acordo com a leitura dos sinais dos sensores de posição (potenciômetros). O SCLP lê o posicionamento XY e controla os motores para alcançar o ponto de ajuste (*set point*) daquele passo na rampa, fazendo eventuais correções e deixando o erro dentro de limites aceitáveis. Neste trabalho, considerou-se como limite de erro aceitável uma diferença de tensão de 0,0045 V entre o ponto de ajuste e o valor medido. Esta diferença é equivalente a 20 μm de erro de posicionamento. Em uma varredura 50 X 50 passos, por exemplo, cada pas-

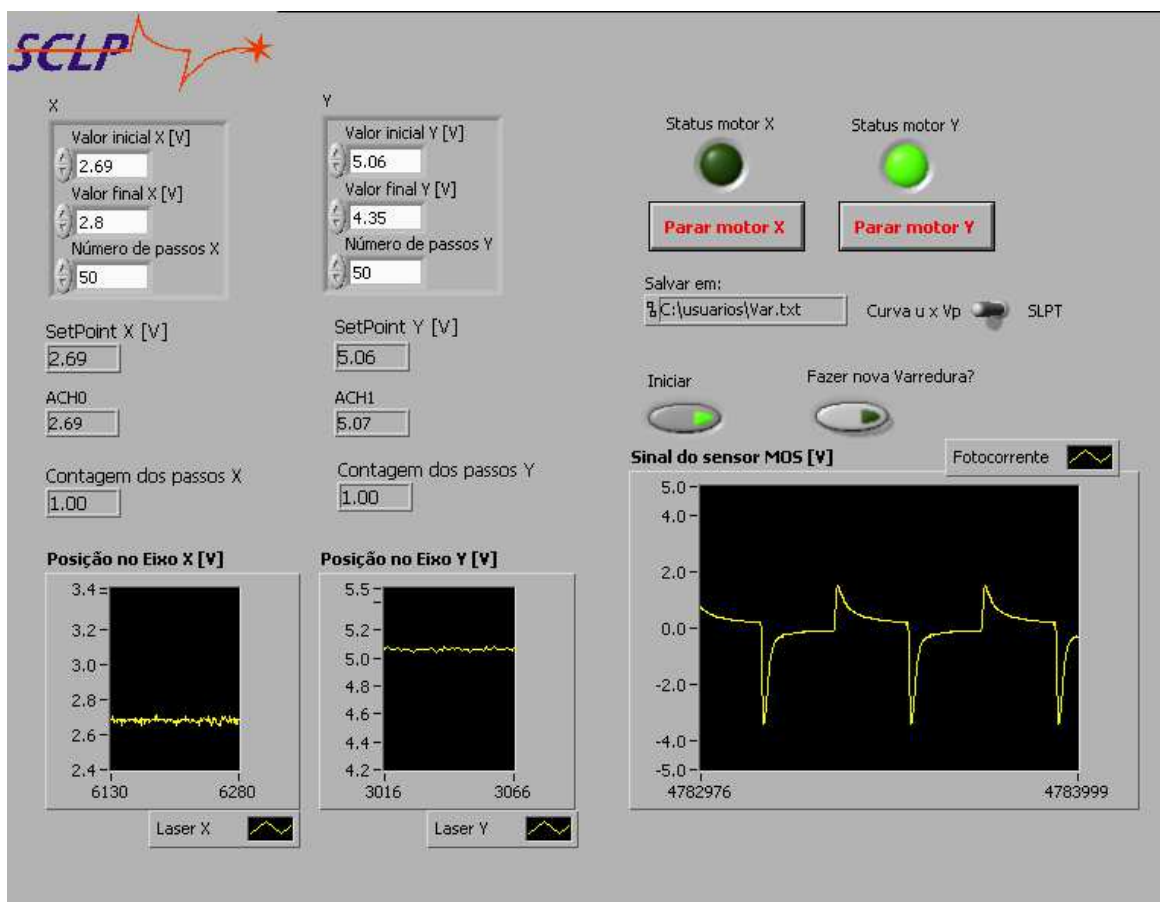


Figura 26 - Painel frontal do sistema virtual SCLP que controla o sistema de posicionamento XY, adquire os sinais de fotocorrente do sensor MOS, processa estes sinais e armazena os dados.

so corresponde a aproximadamente $216 \mu\text{m}$. Quando o laser atinge a posição pré-determinada na rampa de passos, o SCLP aguarda o sinal de sincronismo do *chopper*, efetua a leitura do sinal de fotocorrente correspondente àquela posição e atualiza o valor de *set point*. Na Figura 27 é mostrado o diagrama de blocos que resume o controle de posição XY.

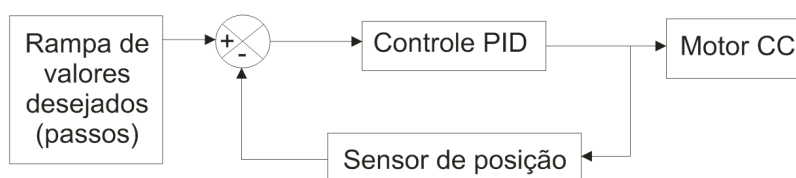


Figura 27 - Diagrama de blocos do controle do posicionador XY.

Os sinais de fotocorrente, convertidos em tensão pelo amplificador de transimpedância, precisam ser adquiridos nos instantes corretos e processados. Neste sentido, a resposta do sensor é determinada pela carga externa gerada pela fotocorrente, u é a

integral da fotocorrente num período de repetição do pulso calculada pelo SCLP. Para tal finalidade, o SCLP executa o processo na seguinte ordem:

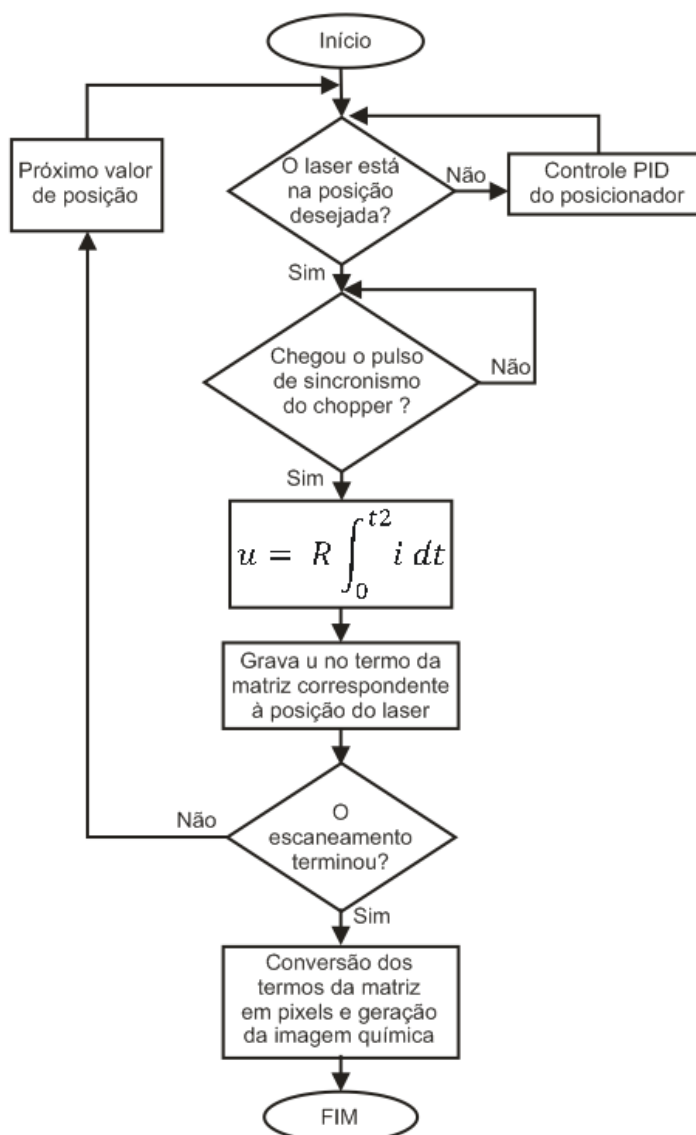


Figura 28 - Fluxograma resumido do processo de geração de imagem.

- (i) Quando o feixe de laser estiver na posição correta correspondente àquele passo e houver mudança no sinal do pulso de sincronismo provenientes do *chopper*, inicia-se a leitura dos sinais provenientes do amplificador de transimpedância no começo e fim de cada pulso de luz.
- (ii) Os dados correspondentes à variação da fotocorrente em função do tempo são adquiridos. A partir daí, o SCLP calcula a integral positiva e a integral negativa da fotocorrente em função do tempo para cada pulso de luz atribuindo o resultado a u . Esta função só é habilitada quando são satisfeitas

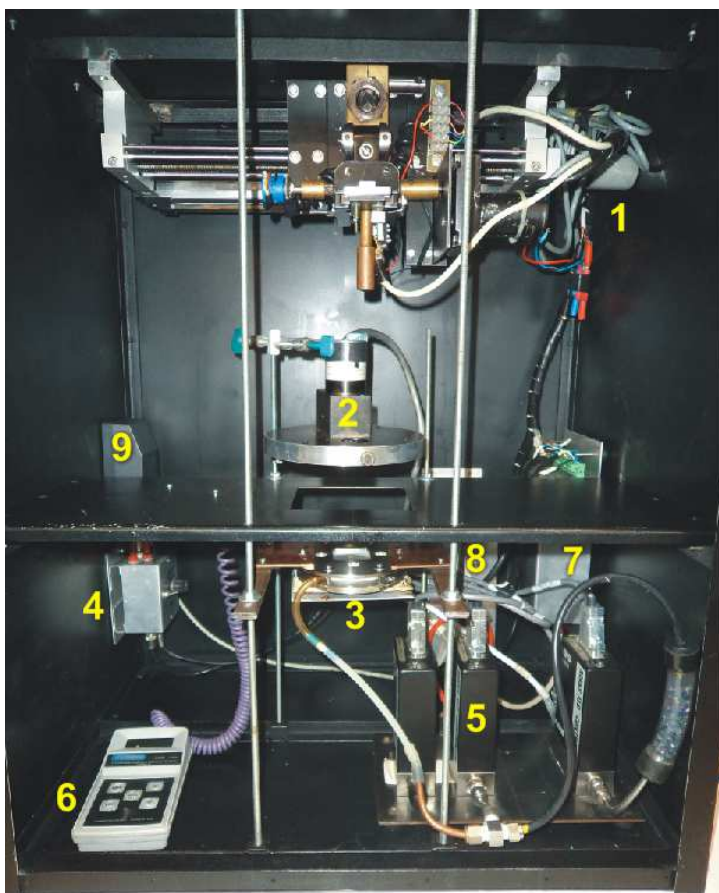
as condições descritas em (i), conforme indica o fluxograma da Figura 28. Os valores de u são gravados em um arquivo de texto juntamente com seus respectivos pares ordenados gerando uma matriz numérica bidimensional.

- (iii) Em seguida, uma cor distinta é atribuída para cada faixa de valores numéricos de u . Assim, os termos numéricos da matriz são convertidos em pixels e a imagem colorida representativa do gás é construída. Este processo pode ser resumido no fluxograma da Figura 28.

Além da TELP (*SLPT*), o SCLP também pode gerar curvas $u \times V_p$. Após comutar a chave virtual da Figura 26 para “Curva $u \times V_p$ ”, o usuário preenche os campos definindo um ponto na superfície do dispositivo no qual se deseja investigar a resposta ao gás, ou simplesmente a melhor tensão de polarização em termos de sensibilidade. O SCLP posiciona o laser no local desejado e gera uma rampa de valores de tensão aplicados a V_p . De acordo com o pulso de sincronismo do *chopper*, são adquiridos sinais de fotocorrente e as integrais são calculadas para cada valor de V_p aplicado. O resultado disso é uma curva $u \times V_p$. O procedimento é similar ao indicado no fluxograma da Figura 28, a diferença é que em vez de modularem-se as posições X e Y e gerar uma imagem, modula-se V_p e gera-se um gráfico bidimensional, mantendo X e Y fixos.

Finalmente, para comportar todos os sistemas do SCLP construiu-se uma câmara escura cuja estrutura é feita de cantoneiras de ferro e as faces são de chapa de alumínio. A câmara escura tem o propósito de atender três necessidades: (i) sustentar todo o sistema, (ii) evitar a interferência da luz do ambiente externo e (iii) evitar a interferência de ruídos eletromagnéticos. As cantoneiras em “L” foram soldadas entre si formando a estrutura na qual se fixaram chapas de alumínio de 1,5 mm de espessura. Adicionou-se uma prateleira no interior da câmara escura para auxiliar na fixação da câmara de gás e do *chopper*. Construído desta forma, o arranjo tornou-se flexível e ao mesmo tempo mais robusto evitando deslocamento de componentes prejudiciais ao posicionamento do laser. Na Figura 29 temos as fotos da câmara escura e do arranjo experimental ao final da montagem.

a)



1- Posicionador XY.

2- *Chopper*.

3- Câmara de gás.

4- Amplificador de Transimpedância.

5- Controladores PID de vazão.

6- Termopar.

7- Circuito *driver* para os motores.

8- Circuito de proteção e distribuição.

9- Circuito regulador de tensão.

b)



Figura 29 - a) Foto da câmara escura. b) Foto do arranjo experimental completo.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Medidas de capacitância para análise de resposta do sensor

O sensor foi exposto a diversas concentrações de H_2 e NH_3 , utilizou-se ar seco e N_2 como gás de arraste. A vazão das misturas injetadas na câmara de gás permaneceu constante em 1000 ml/min., variando-se apenas a concentração de H_2 e NH_3 por meio do sistema de diluição (Fig. 20). O sensor foi mantido em 100 °C utilizando-se um aquecedor e um sensor tipo termopar para monitorar a temperatura. Para obter as curvas de capacitância (C) Vs. a tensão de polarização (V_p) utilizou-se um potenciostato da marca Metrohm®, modelo μ AUTOLABIII e o software FRA2 do mesmo fabricante. Antes de cada ensaio, o sensor foi exposto ao ar seco sob vazão de 1000 ml/min. durante cinco minutos para garantir sua completa recuperação de ensaios anteriores. Os resultados obtidos nos ensaios mostraram que existe um aumento do deslocamento das curvas C x V_p para potenciais mais negativos em consequência do aumento das concentrações de hidrogênio e amônia (Figura 30 (a)-(d)).

A tensão de banda plana assumiu valores mais negativos correspondentes ao aumento da concentração de H_2 e NH_3 . Entretanto, observa-se que os valores máximos de ΔV foram maiores para H_2 . Estes resultados sugerem que a densidade de íons H^+ na interface metal/óxido sempre é maior quando o dispositivo está exposto ao H_2 , independente do gás de arraste utilizado. Portanto, para as mesmas condições de temperatura e concentração, o processo de dissociação das moléculas de H_2 disponibiliza mais cargas H^+ sobre a superfície catalítica quando comparado à dissociação de NH_3 . Com a mudança da curva C x V_p após a exposição aos gases de H_2 e NH_3 , pode-se analisar a resposta do sensor utilizando o deslocamento de tensão para um valor fixo de capacitância ou a mudança de capacitância para um valor fixo da tensão de polarização.

Utilizando o modelo matemático simplificado para capacitores MOS (eq. (25) –(32)) [28], a partir das curvas C x V_p de referência (ar seco e N_2) foram determinados os valores aproximados dos seguintes parâmetros: capacitância do óxido (C_o), capacitância mínima (C_{min}), espessura do óxido (x_{ox}), largura máxima da camada de depleção ($w_{dmáx}$), a concentração de portadores majoritários do substrato (N_A), capacitân-

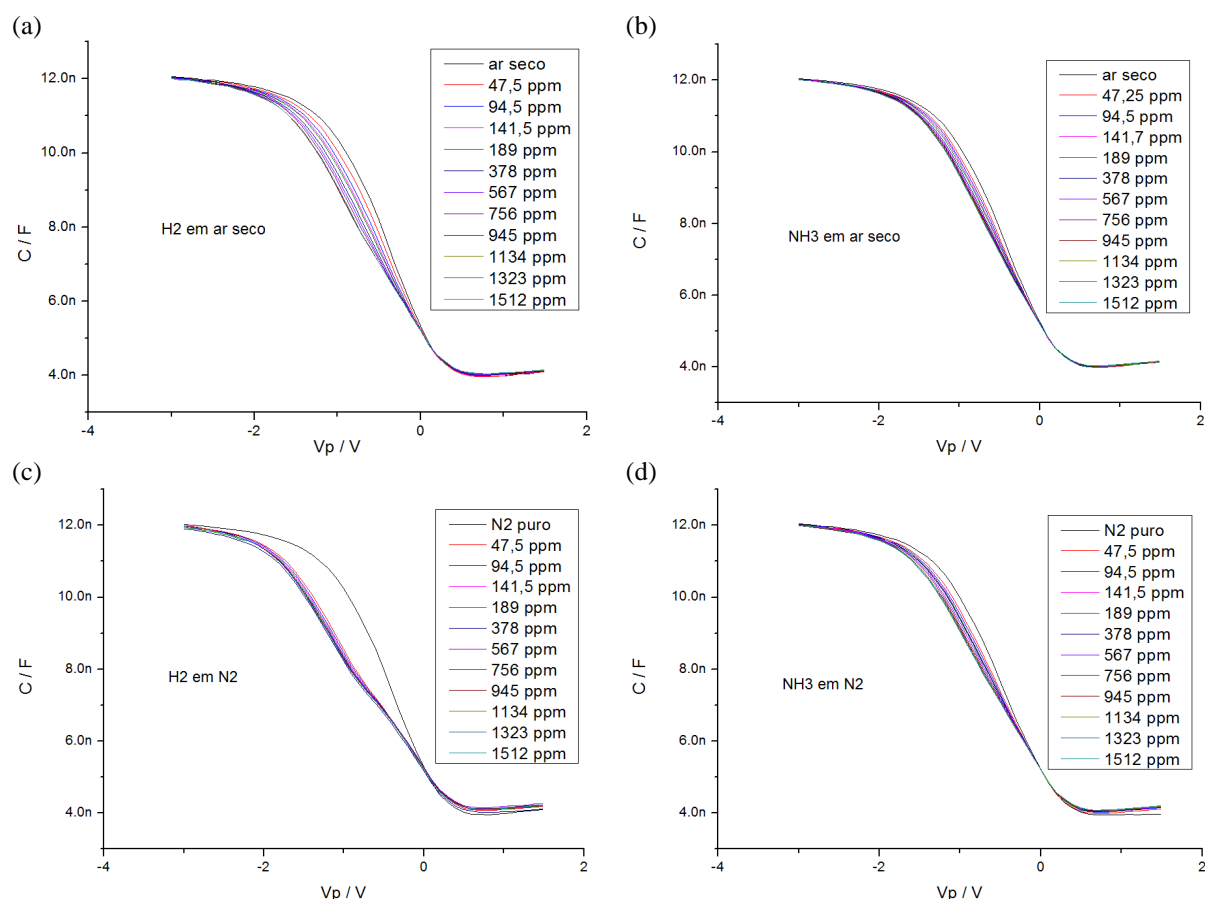


Figura 30 - Deslocamento da curva $C \times V_p$ para diferentes concentrações de H_2 em ar seco (a), NH_3 em ar seco (b), H_2 em N_2 (c) e NH_3 em N_2 (d).

Tabela 5 - Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos do capacitor MOS.

Constante	Valor Adotado
A	$7,12 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$
ϵ_{ox}	$3,9 \cdot 10^{-13} \text{ F/cm}$
ϵ_{Si}	$1,17 \cdot 10^{-12} \text{ F/cm}$
T	373 °K
n_i (373 °K)	$10^{12} / \text{cm}^3$ [50]
C_o	$11,85 \cdot 10^{-9} \text{ F}$
C_{min}	$4,97 \cdot 10^{-1} \text{ F}$
ϕ_{Pd}	5,12 V [49]
ϕ_{Pt}	5,65 V [49]
ϕ_{Au}	5,10 V [49]
ϕ_{Si-p} ($\phi_{Si} + \phi_F$)	4,95 V
ϕ_{MS}	0,16 V

cia de banda plana (C_{FB}), a tensão de banda plana (V_{FB}) e a densidade de cargas de interface (Q_{SS}). A área da porta (A) corresponde à área da pá de Pd que está diretamente polarizada (Fig. 21). O potencial das funções de trabalho dos metais de porta (ϕ_{Pd} , ϕ_{Pt} e ϕ_{Au}), os dados das propriedades elétricas e dielétricas do óxido de porta e do substrato de silício foram extraídos da literatura [49 e 50]. Os valores destes parâmetros estão sumarizados na Tabela 5.

$$x_{ox} = \frac{\varepsilon_{ox} \cdot A}{C_o} \quad (25)$$

$$C = \frac{C_o \cdot C_{SC}}{C_o + C_{SC}} \therefore C_{SCmin} = \frac{C_o \cdot C_{min}}{C_o - C_{min}} \quad (26)$$

$$C'_{SC} = \frac{\varepsilon_{Si}}{w_d} \therefore w_{dmáx} = \frac{\varepsilon_{Si}}{C'_{SCmin}} \quad (27)$$

$$w_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{Si}}{qN_A}} \psi_S \therefore N_A = \frac{4 \cdot \varepsilon_{Si} \cdot k \cdot T}{q^2 \cdot w_{dmáx}^2} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \quad (28)$$

$$C_{FB} = \frac{A \cdot \varepsilon_{ox}}{x_{ox} + \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}} \sqrt{\frac{kT \cdot \varepsilon_{Si}}{q^2 \cdot N_A}}} \quad (29)$$

$$Q_{SS} = \frac{(\phi_{MSm} - V_{FB}) \cdot \varepsilon_{ox}}{x_{ox}} \quad (30)$$

$$V_T = \frac{q \cdot N_A \cdot w_{dmáx}}{C_{ox}} + 2 \cdot \phi_F + V_{FB} \quad (31)$$

Em todos os casos do presente trabalho, C_{ox} , C'_{min} , C'_{SC} , C'_{SCmin} e C'_{FB} correspondem a C_o , C_{min} , C_{SC} , C_{SCmin} e C_{FB} , respectivamente, porém, divididos pela área da porta. ε_{ox} é a constante dielétrica do óxido; C_{SCmin} é a capacitância mínima do semicondutor; n_i é a concentração de portadores no silício intrínseco em 373 °K; ϕ_{MSm} é a diferença de potencial da função de trabalho entre metal e semicondutor considerando a média aritmética ponderada entre Pd, Pt e Au de acordo com a área ocupada por cada tipo de metal; e ϕ_{Si-p} é o potencial da função de trabalho do Si-P. Uma vez determinado C_{FB} correspondente à curva $C \times V_p$ da referência, este valor foi considerado como um parâmetro fixo para as outras curvas de tal forma que foi possível extrair o valor de V_{FB} de cada curva $C \times V_p$. Neste caso, a resposta do sensor foi definida como o deslocamento de V_{FB} em relação à referência. Desta forma, foram determinados os valores de V_{FB} para cada concentração de hidrogênio e amônia diluídos em N_2 ou ar seco, como mostra a Figura 31.

Na Figura 31 são mostradas as curvas de resposta do sensor para os gases de H_2 e NH_3 transportados por ar seco ou N_2 . Em exposição ao H_2 , o dispositivo mostrou-se mais sensível quando o gás de arraste foi o N_2 quando comparado com o ar seco.

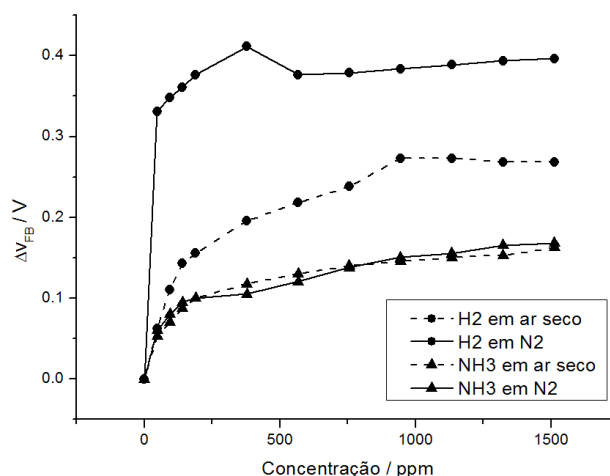


Figura 31 - Curvas de variação de tensão de banda plana em função da concentração.

No caso da exposição à NH_3 , a resposta do sensor independe do gás de arraste. Isso sugere que H_2 e NH_3 apresentam mecanismos diferentes de detecção e interação com a superfície sensível.

A tensão de banda plana no capacitor MOS depende da diferença das funções trabalho do metal e semicondutor, das cargas na interface SiO_2/Si e das cargas no SiO_2 que são inerentes ao processo de fabricação. Na aplicação deste dispositivo como sensor, a tensão de banda plana em adição terá uma contribuição da densidade de íons H^+ presentes na interface metal/ SiO_2 . Assim, a tensão de banda plana no sensor em função da densidade de íons (V_{FBH^+}) pode ser expressa por:

$$V_{FBH^+} = V_{FB} - \frac{Q_{H^+}}{\epsilon_{ox}} \quad (32)$$

Onde: Q_{H^+} representa a densidade de carga na interface metal/ SiO_2 devido aos íons de H^+ adsorvidos. Na aproximação da eq. (32), a mudança da tensão de banda plana é diretamente proporcional à densidade de íons H^+ adsorvidos. O processo de adsorção dos íons depende previamente de processos catalíticos de decomposição da molécula do gás na superfície do metal. No entanto, realizando uma aproximação estatística do processo de adsorção podemos considerar a isoterma de adsorção de Langmuir dada pela seguinte expressão:

$$Q_{H^+} = \frac{Q_{H^+max} C_{H_2}}{1 + C_{H_2}} \quad (33)$$

Onde Q_{H^+max} representa a máxima densidade de íons de H^+ adsorvidos na interface metal/ SiO_2 e C_{H_2} representa a concentração de moléculas de hidrogênio na atmosfera de teste. A eq. (33) nos indica que para pequenas concentrações de H_2 , a con-

centração de íons de H^+ adsorvidos é linearmente proporcional à concentração de H_2 . Para elevadas concentrações de H_2 , Q_{H^+} satura para o valor de Q_{H^+max} . O perfil das curvas de resposta do sensor observado na Figura 31 mostra aproximadamente o mesmo perfil do comportamento da isoterma de Langmuir sugerindo que a resposta do sensor segue o processo de adsorção do tipo Langmuir.

A mudança de capacitância também pode ser utilizada como parâmetro de resposta do sensor. Nesse sentido, a partir das curvas $C \times V_p$ (Figura 30) foram construídos gráficos de curvas $(\Delta C/C) \times V_p$ mostrados na Figura 32. $\Delta C/C$ é definida como a resposta do sensor, ΔC é a variação da capacitância promovida pelo gás e C é a capacitância de referência correspondente à resposta do sensor em ar seco ou em N_2 (Fig. 32). As curvas na Figura 32 mostram características de bandas com picos máximos em torno de -1 V. Portanto, convém aplicar-se V_p com valores próximos de -1 V para medir-se $\Delta C/C$, onde a mudança da resposta em função da concentração é mais acentuada.

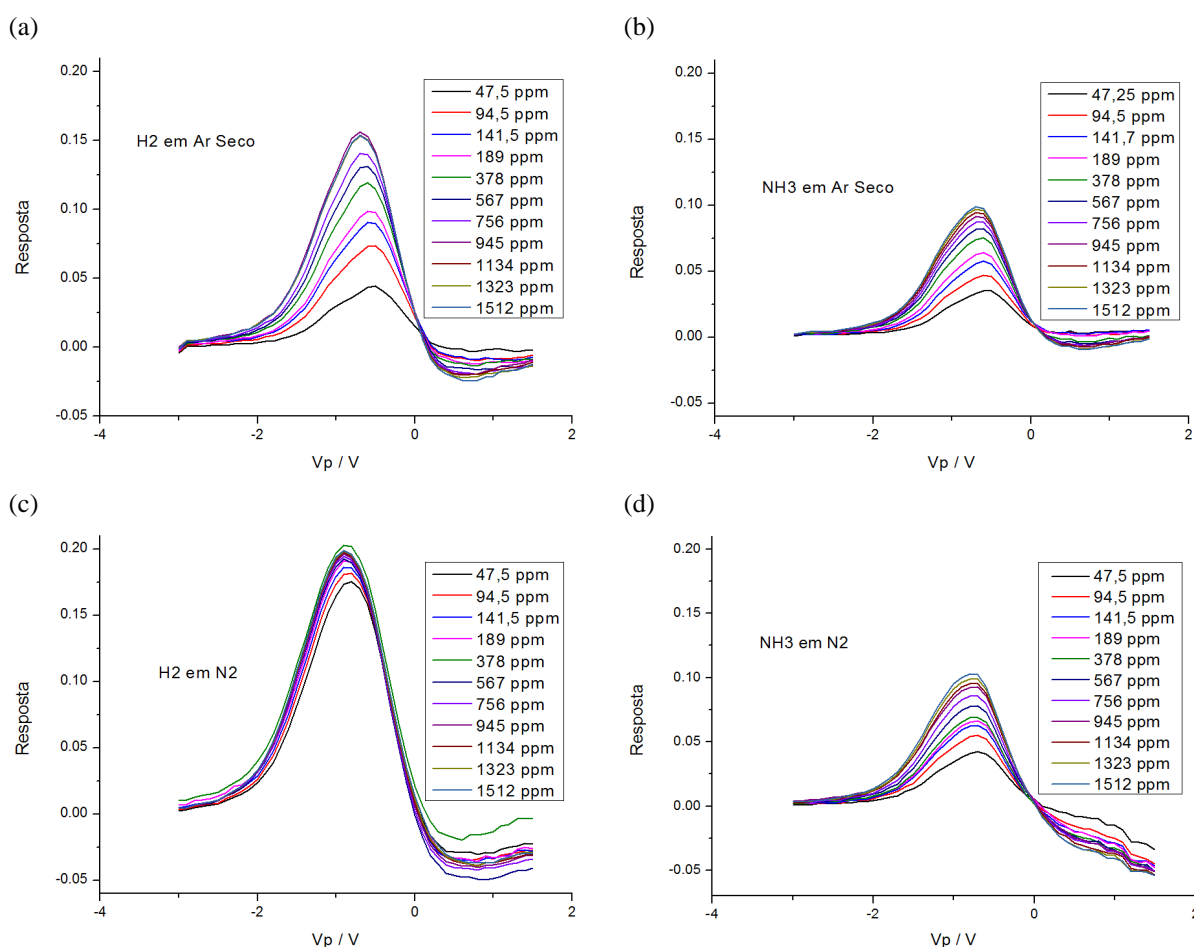


Figura 32 - Curvas Resposta x V_p para diferentes concentrações de H_2 em ar seco (a), NH_3 em ar seco (b), H_2 em N_2 (c) e NH_3 em N_2 (d).

A tensão V_{FB} desloca-se para valores mais negativos à medida que a concentração de H_2 ou NH_3 cresce. Por outro lado, para uma mesma V_p a largura da região de carga espacial é modulada enquanto seja satisfeita a condição $V_{FB} \leq (V_p + \Delta V) < V_T$. Assim, a partir dos valores de V_p correspondentes aos picos de $\Delta C/C$ e V_{FB} podemos perceber que a máxima sensibilidade do sensor acontece quando este está em depleção. Em acumulação, a região de carga espacial é praticamente pelicular e C_{SC} é tão elevada que a capacitância total é aproximadamente igual à C_o . Nesta condição, a existência da camada de dipolos na interface metal/óxido não altera de modo significativo a capacitância total da estrutura. Na condição de depleção a região de carga espacial se alarga em presença do gás, isso reduz C_{SC} e, portanto, promove uma mudança da capacitância total. Por esta razão, o dispositivo apresentou melhor resposta quando estava em depleção. A aparição dos picos nas curvas na Figura 32 pode ser explicada com o auxílio das eq. (26), (27) e (28) de capacitância do dispositivo MOS.

Pequenas mudanças no potencial de superfície ($\Delta\psi_s$) são diretamente proporcionais a Q_{H^+} . Assim, a variação da capacitância C em relação ao potencial ψ_s nas proximidades da região de banda plana é aproximadamente igual a:

$$\frac{\Delta C}{\Delta\psi_s} = \frac{C_o^2}{(C_o + C_{SC})^2} \frac{eN_a}{4\psi_s^{3/2}} \approx \frac{1}{(\psi_s^{1/2} + a)\psi_s^{1/2}} \quad (34)$$

A eq. (34) mostra que quando ψ_s é próximo de zero (banda plana) a variação de capacitância é grande (mais sensível). Esta é a razão pela qual o pico de variação de capacitância nas Figuras 32 está situado próximo da tensão de banda plana.

Assim, a resposta do sensor ($\Delta C/C$) foi definida como a mudança de capacitância no ponto máximo correspondente à polarização V_p (próximo de V_{FB}) normalizado em relação ao valor da capacitância de referência (ar seco ou N_2). No caso de $\Delta C/C$ como resposta do sensor em função da concentração, determinou-se um valor fixo de V_p para medir-se $\Delta C/C$. Na Figura 32, para cada curva correspondente a determinada concentração, identificou-se o maior valor de $\Delta C/C$. A partir daí, para cada curva identificou-se também o valor de V_p correspondente a $\Delta C/C$ máximo. Então, calculou-se a média aritmética dos onze valores de V_p correspondentes aos valores de $\Delta C/C$ máximos. Desta forma, as medidas de $\Delta C/C$ foram efetuadas dentro da

faixa de tensão V_p de maior sensibilidade. Na Figura 33 são mostradas as curvas $\Delta C/C$ Vs. Concentração de diferentes misturas gasosas.

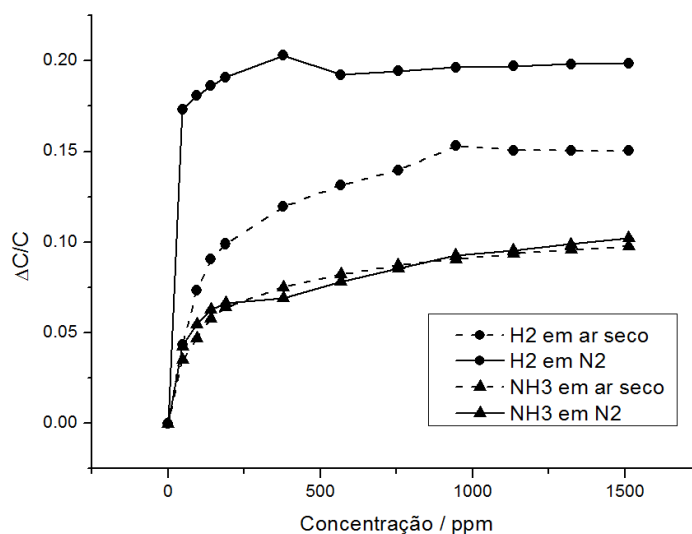


Figura 33 - Curvas $\Delta C/C$ Vs. Concentração de H_2 em ar seco, H_2 em N_2 , NH_3 em ar seco e NH_3 em N_2 .

7.2 Imagens químicas obtidas com o sensor MOS.

Como descrito no item “Procedimentos Experimentais”, as imagens químicas no sensor MOS foram obtidas por meio da quantificação da carga total transportada (u) pela fotocorrente induzida por um feixe de laser pulsado em cada ponto da área do sensor.

Antes de construir as imagens químicas usando o parâmetro u , obtiveram-se curvas $u \times V_p$ em três ambientes diferentes: N_2 puro (referência), 1000 ppm de H_2 e 1000 ppm de NH_3 . Nestes casos, utilizou-se N_2 como gás de arraste. O feixe de luz manteve-se focado em pontos fixos sobre as superfícies das portas de Pd, Au e Pt. As Figuras 34 (a) – (f) mostram o comportamento das curvas u em função do potencial de polarização para ambientes de H_2 e NH_3 considerando como curva de referência à curva obtida em ambiente de N_2 . Foram escolhidos três pontos distintos da superfície do sensor onde o feixe de luz laser foi incidido, cada ponto está localizado na região de um metal de porta diferente. Em cada gráfico das Figuras 34 (a)-(f) há uma representação esquemática da geometria de porta do sensor. Nesta representação, o ponto em cor preta corresponde à região escolhida onde o feixe de luz laser foi incidido em cada caso.

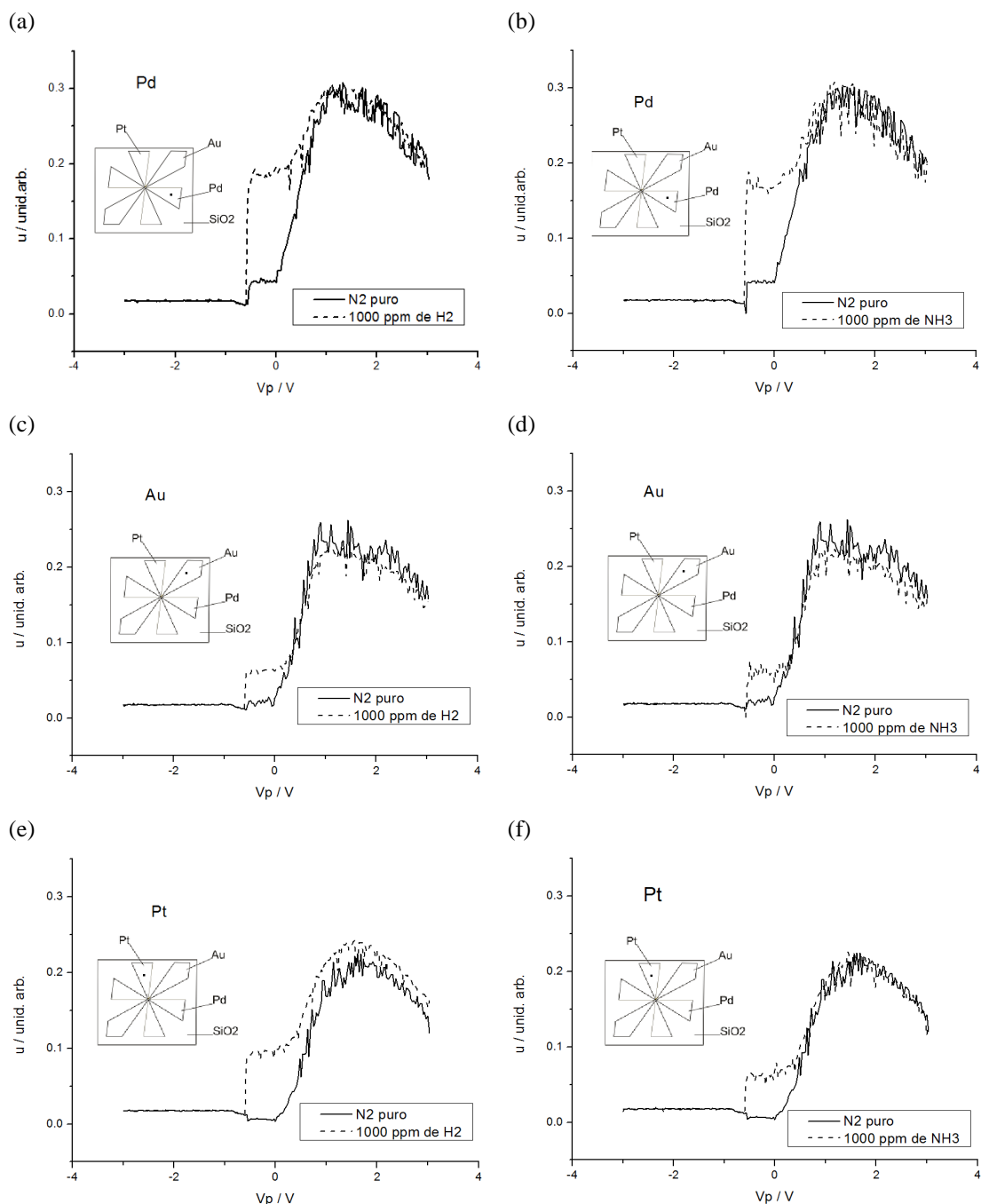
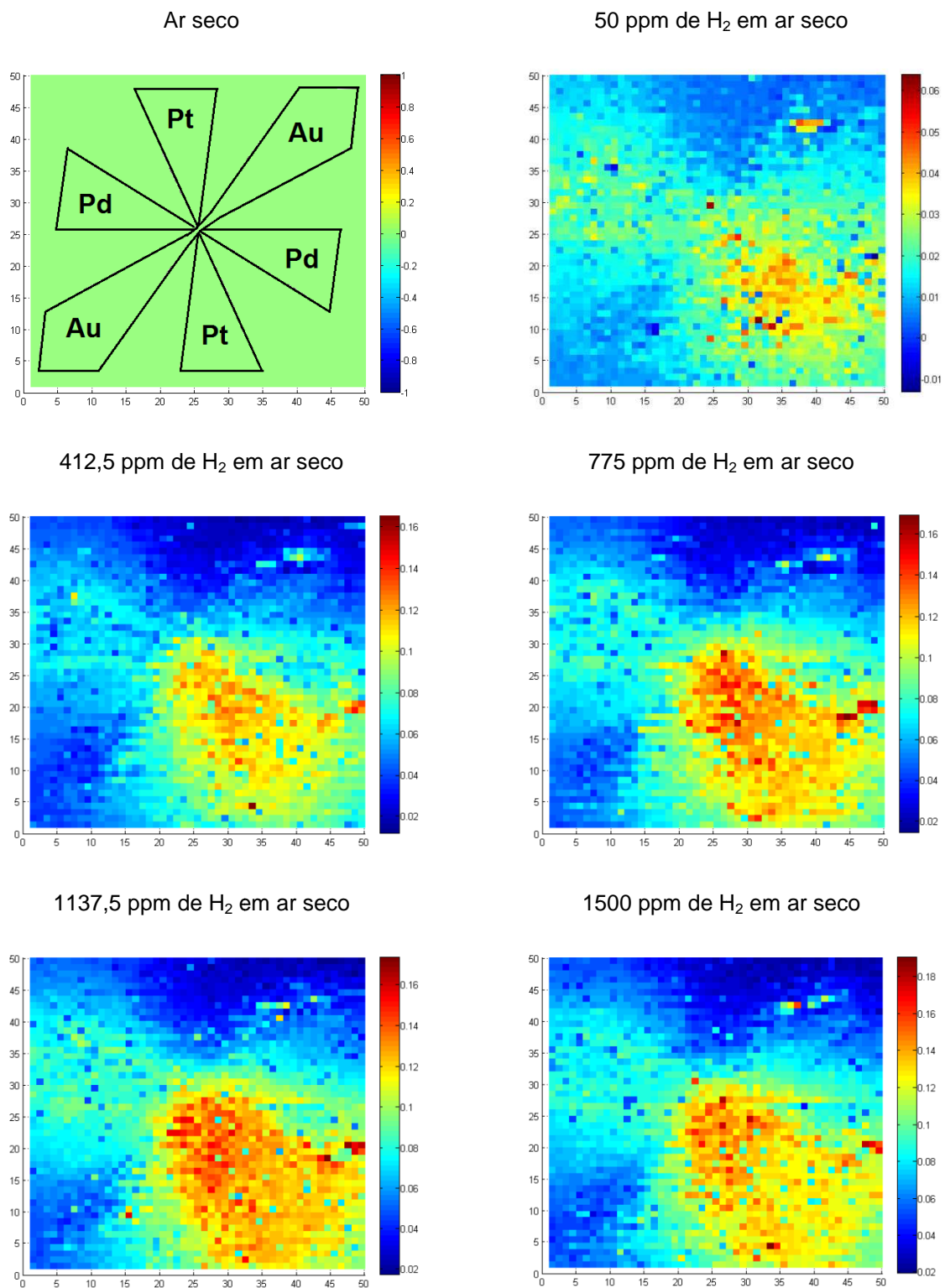


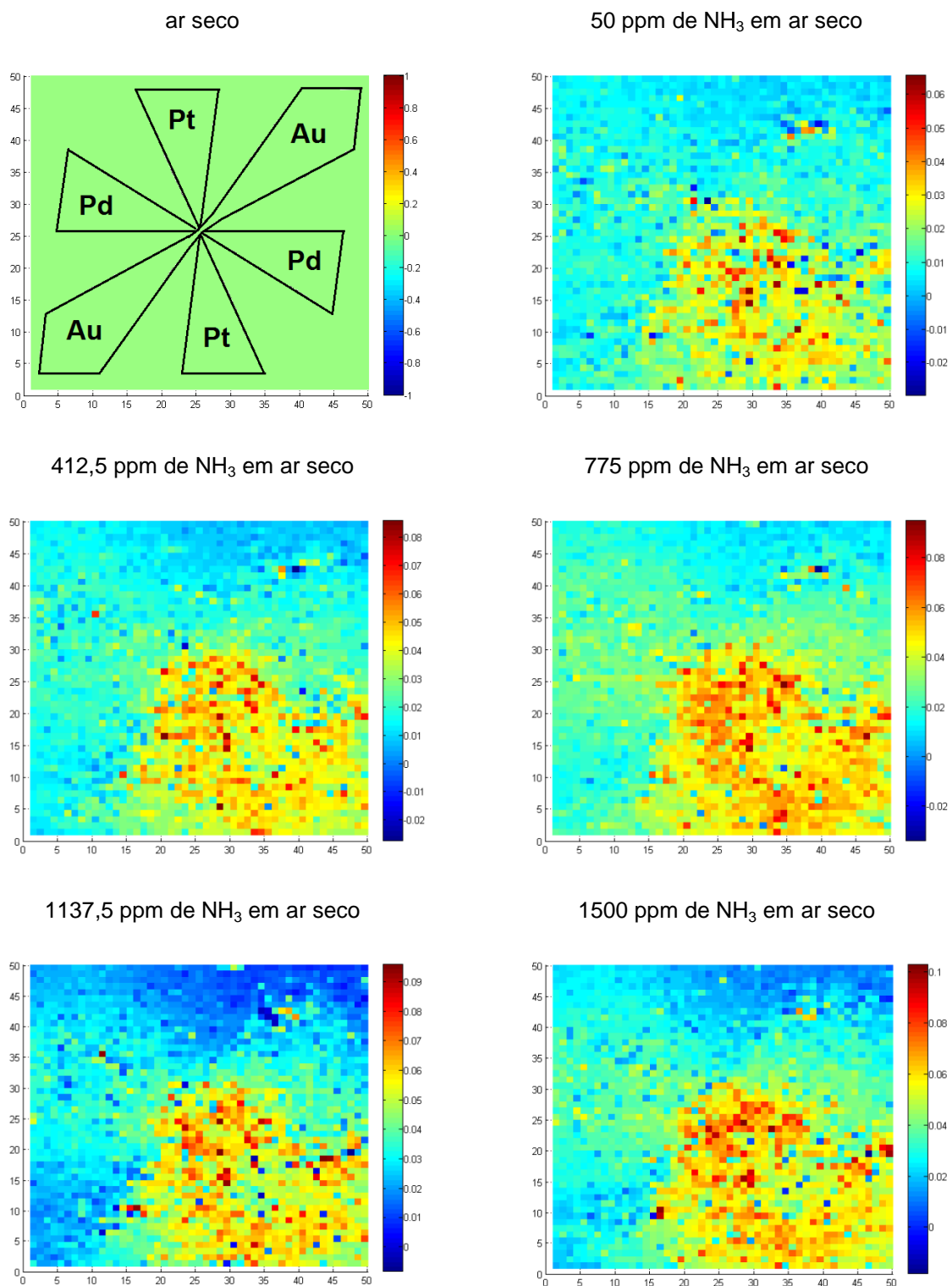
Figura 34 - Curvas u x V_p para H_2 e NH_3 em N_2 . O laser pulsado permaneceu em posições fixas sobre as portas de Pd (a) e (b), de Au (c) e (d), e de Pt (e) e (f).

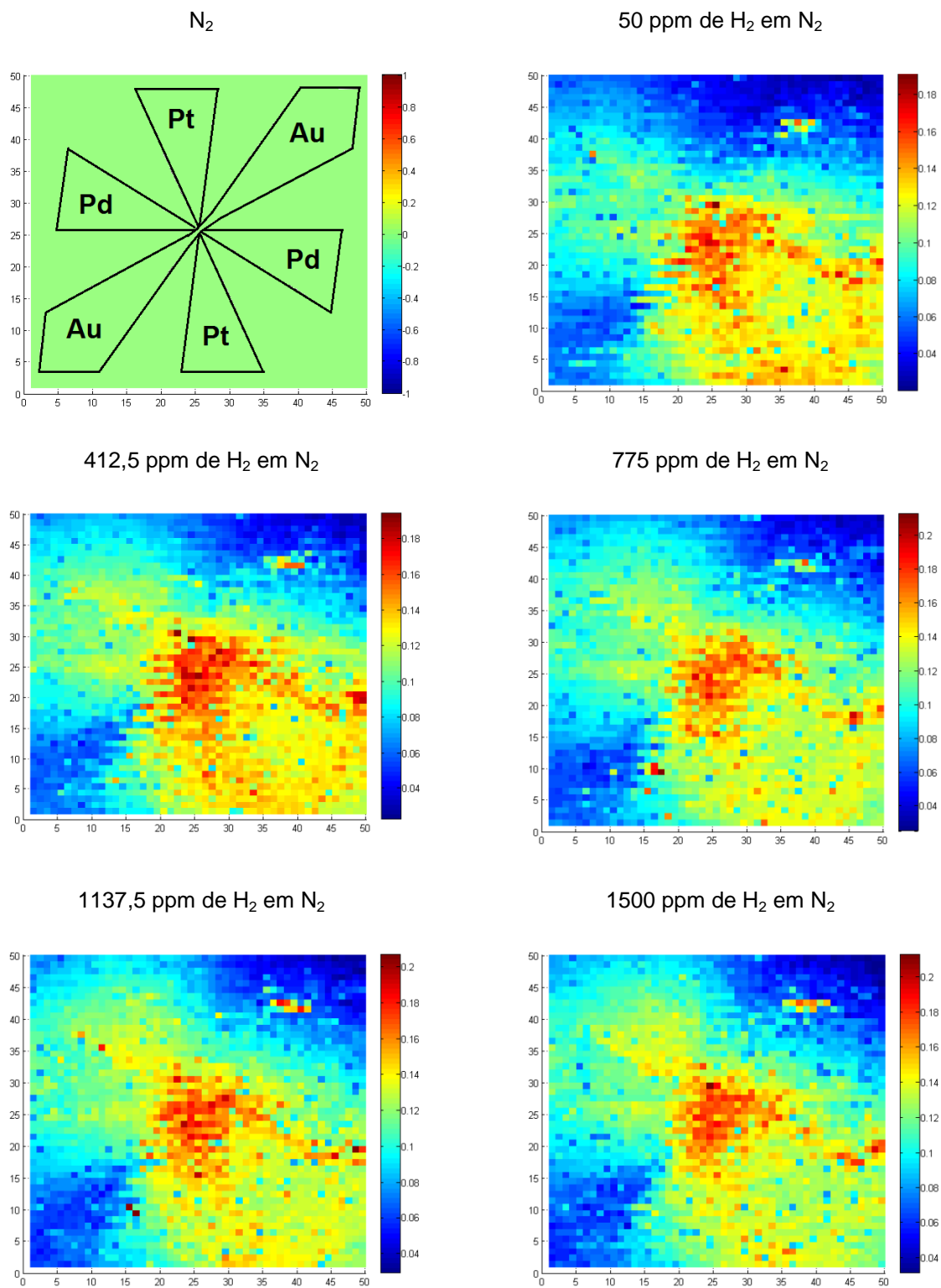
As curvas u x V_p nas Figuras 34(a)-(f) mostram claramente que a faixa de melhor sensibilidade do sensor ocorre quando V_p está compreendida entre -0,6 V e 0,0 V. Sob esta condição, o valor de u correspondente aos ambientes de H_2 ou NH_3 , é significativamente maior que u correspondente ao ambiente de N_2 . Importante apontar também que o máximo valor de u acontece em torno de 1,5 V onde não há diferença entre a curva de referência e a curva correspondente ao gás de teste. Nas curvas C x V_p das Figuras 30(a)-(d) observa-se que a faixa de valores entre -0,6 V a 0,0 V

estão situada dentro da região de depleção do dispositivo MOS e o ponto correspondente a 1,5 V está situado na região de inversão do capacitor MOS. O ponto onde acontece o valor máximo de u está totalmente correlacionado com o estado de inversão do capacitor MOS. Neste ponto, a largura da camada de depleção é máxima. Este resultado é esperado visto que a fotocorrente induzida é proporcional à largura da camada de depleção. Contudo, nesta região o sensor não mostrou sensibilidade aos gases de teste, isso sugere que a camada de depleção não é mais modulável pela camada de dipolo. Por outro lado, a região onde o sensor apresenta-se sensível aos gases de ensaio está situada na região de depleção do sensor. Logo, a resposta do sensor utilizando fotocorrente induzida é mais sensível na região de $V_{acumulação} < V_p < V_{inversão}$. Entretanto, ao contrário da resposta do sensor utilizando-se medidas de capacitância, nas medidas de fotocorrente induzida V_p está longe da acumulação e longe do estado de inversão do dispositivo MOS. Já que nestas últimas regiões a camada de depleção não é mais modulável. Desta forma, para a obtenção das imagens químicas adotou-se uma tensão de polarização situada aproximadamente no ponto médio do intervalo.

As imagens químicas foram obtidas após varredura do feixe de luz laser de comprimento de onda de 633 nm em toda a área da superfície sensível. Em todas as varreduras efetuou-se cinquenta passos na direção X e cinquenta passos na direção Y. Logo, as imagens químicas geradas correspondem a matrizes 50 x 50 pixels. Estas imagens químicas foram construídas para as seguintes atmosferas: H_2 em ar seco, NH_3 em ar seco, H_2 em N_2 e NH_3 em N_2 , em cinco concentrações diferentes para cada caso. As Figuras 35, 36, 37 e 38 mostram as imagens químicas construídas para os gases H_2 e NH_3 em ar seco e em N_2 . Nestas figuras, foi representada a geometria do dispositivo sobre a imagem correspondente ao gás de referência (Ar ou N_2) para auxiliar na interpretação das imagens químicas. Importante mencionar que todas as imagens químicas correspondem a Imagens Diferença, ou seja, a imagem do gás de teste menos a imagem de referência de ar seco ou N_2 (ver Apêndice B). Por esta razão, a imagem química da referência é uma imagem homogênea sem contrastes para todos os casos. Desta forma, qualquer contraste de cores na imagem é gerado pela amostra gasosa. O sensor foi exposto a 1000 ml/min. de ar seco durante cinco minutos antes de cada ensaio para garantir sua total recuperação do ensaio anterior.

Figura 35 - Imagens químicas de H_2 em ar seco.

Figura 36 - Imagens químicas de NH_3 em ar seco.

Figura 37 - Imagens químicas de H_2 em N_2 .

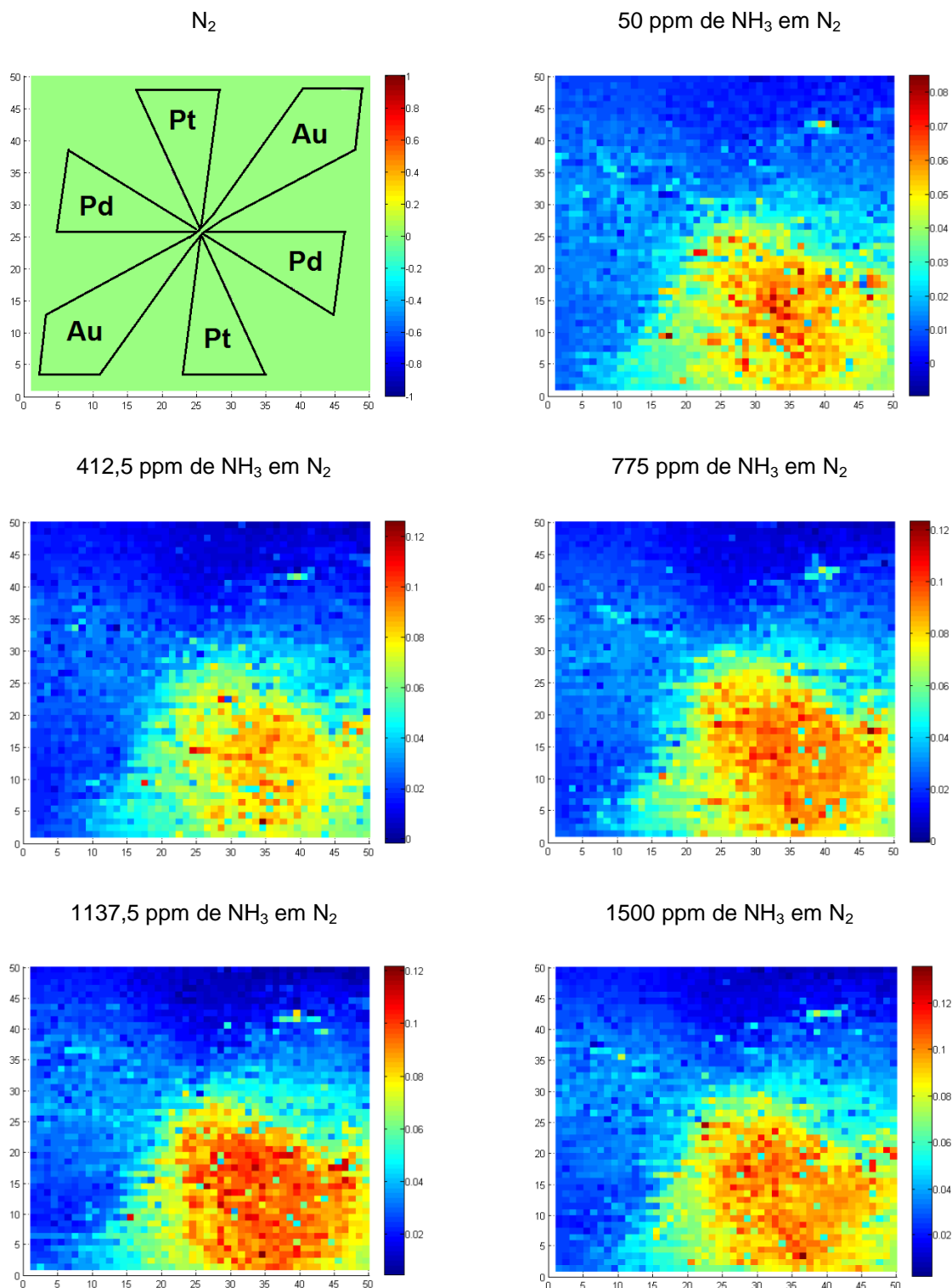


Figura 38 - Imagens químicas de NH_3 em N_2 .

A partir das imagens das Figuras 35, 36, 37 e 38, podem-se apontar três fatos importantes: (i) as imagens fornecem informações sobre as zonas mais sensíveis da superfície do dispositivo. E como o esperado, a zona de maior sensibilidade ao H_2 corresponde à área da porta de Pd, visto que este metal tem sido apontado como um

bom metal catalítico para gases ricos em átomos de H [4]. (ii) A sensibilidade é diferente para H_2 e NH_3 , a maior intensidade de resposta foi observada para o gás H_2 . Este resultado ocorre porque a decomposição da molécula de H_2 sobre o Pd acontece em uma única etapa. Contudo, a decomposição NH_3 precisa de outra reação intermediária e possíveis interações laterais dos reagentes que participam da reação catalítica. (iii) Nas imagens químicas observa-se também que a resposta do sensor é mais intensa quando se utilizou N_2 como gás de arraste se comparado com o ar seco. A baixa intensidade da resposta quando o gás de arraste é o ar seco sugere a existência da reação entre H^+ e moléculas de O_2 presentes no ar seco e a subsequente formação de moléculas de H_2O , como sugerido em [38]. A dessorção do hidrogênio em forma de moléculas de água provoca a escassez de íons H^+ na superfície catalítica reduzindo a quantidade de cargas disponíveis para a formação da camada de dipolo elétrico.

Nas imagens químicas nota-se também que o filme de Pd não apresenta a mesma intensidade de resposta ao longo de todo seu comprimento. É importante considerar que o eletrodo de polarização do sensor está soldado na pá de Pd do lado direito da imagem (Fig. 21). Então, a variação de intensidade ao longo do eletrodo de Pd sugere a existência de uma queda de potencial ao longo do comprimento do filme de Pd, sobretudo na convergência central do cata-vento onde o filme sofre um estreitamento. Como consequência, a largura da camada de depleção não será uniforme ao longo do filme de Pd. Portanto, justificando-se a não homogeneidade do perfil de intensidades no filme de Pd.

Em termos qualitativos, as imagens químicas de H_2 e NH_3 em ar seco não mostraram diferenças significativas em seus padrões quando se utilizou ar seco como gás de arraste, de modo que as diferenças entre as imagens químicas para o H_2 e NH_3 foram apenas em intensidade (Figuras 35 e 36).

No entanto, quando se utilizou N_2 como gás de arraste, observou-se clara diferença de padrões para H_2 (Fig. 37) e NH_3 (Fig.38). Na imagem química para o gás de H_2 (Fig. 37) observa-se que toda a área do filme de Pd apresenta contraste na imagem química, observa-se também que o filme de Pt foi sensível ao gás de H_2 . Por outro lado, no caso da amônia, apenas a “pá” de Pt inferior e a pá de Pd da direita (onde está ligado o eletrodo de polarização) respondeu ao estímulo químico. Isso mostra

um alto grau de seletividade entre H_2 e NH_3 para este sensor, pois os padrões de imagem gerados são muito diferentes para estes gases. Pode-se concluir que a diferença de padrões está associada, sobretudo, a geometria da porta do sensor e como ela foi polarizada. Devido à queda de potencial ao longo do metal, especialmente na convergência central do “cata-vento” onde o filme sofre um estreitamento, temos intensidades de resposta diferentes para H_2 e NH_3 . Portanto, nota-se a influência da geometria de porta na sensibilidade e seletividade do sensor. Além disso, as imagens químicas do NH_3 em N_2 mostram claramente que as bordas dos eletrodos de Pd e Pt são regiões com elevado efeito catalítico para a reação com este gás.

Na região de área da pá superior do filme de Pt as imagens químicas mostram que a resposta do sensor aos gases foi desprezível se comparada com as demais regiões. Após alguns testes de continuidade elétrica em microprovador, verificou-se que isso ocorreu devido à descontinuidade do metal. Imagens de microscópio óptico deste filme revelaram a existência de fissuras por todo o filme de Pt, como mostra a Figura 39. Isso justifica a ausência ou pouca intensidade de resposta em algumas regiões da porta de Pt. Apenas o filme de Pt apresentou tais fissuras. Isso pode estar relacionado com sua baixa espessura (7 nm).

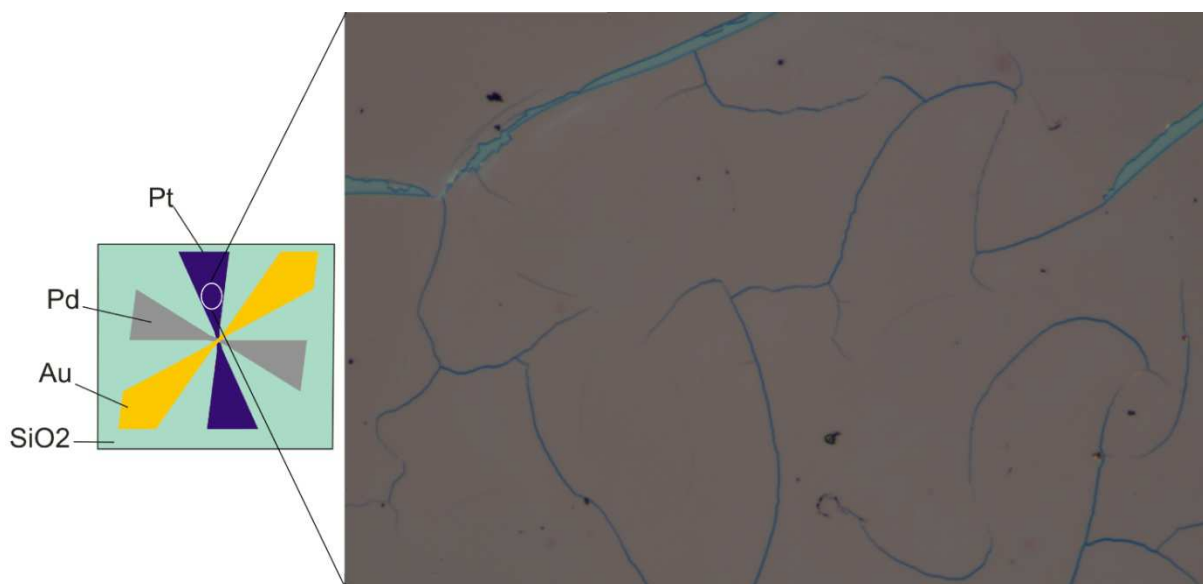


Figura 39 - Fotografia de microscópio de uma região do filme de Pt. As fissuras podem dificultar a polarização da porta.

As imagens químicas apresentadas nas Figuras 35 a 38 mostraram que regiões livres de filmes metálicos (SiO_2 exposto) junto à borda dos eletrodos são muito reati-

vas e apresentam elevada intensidade de fotocorrente induzida. Este fenômeno acontece principalmente na região entre os eletrodos de Pd e Pt. A literatura sugere que este evento acontece pelo efeito de transbordamento de íons H^+ sobre a área do SiO_2 [33]. A Figura 40 corresponde à imagem química em perspectiva de 1500 ppm de H_2 em N_2 , esta imagem mostra que a intensidade de fotocorrente é elevada na região das bordas da porta metálica. Nesta figura pode-se notar o efeito causado pelo transbordamento de hidrogênio sobre o óxido descoberto (área no interior do círculo). O transbordamento de hidrogênio pode ser entendido como a difusão dos íons H^+ da região do metal para o óxido descoberto. A presença destas cargas sobre a superfície do óxido promoveu o alargamento da região de carga espacial abaixo delas e, portanto, aumentou o valor do parâmetro u nestas regiões.

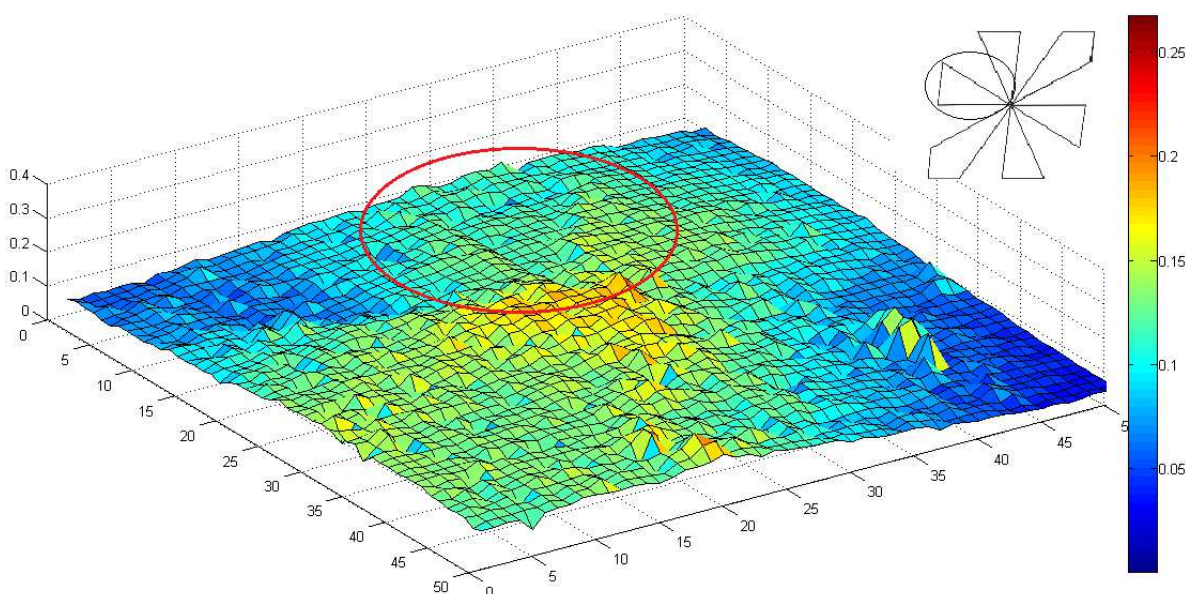


Figura 40 - Imagem química em perspectiva de 1500 ppm de H_2 em N_2 . A área circulada destaca a detecção de H_2 junto às bordas do filme de Pd.

O alto relevo na imagem química dentro da área circulada em vermelho se assemelha ao contorno (borda) do filme de paládio (Fig.40). A partir destes resultados, confirma-se que as regiões de borda das portas metálicas são as áreas mais sensíveis do sensor.

7.3 Análise de dessorção de íons de H^+ no sensor MOS.

Com o propósito de analisar a dessorção de íons H^+ , foram realizados ensaios de dessorção em ambiente de ar seco e N_2 na seguinte ordem:

- Exposição do sensor ao ar seco durante 5 min. em vazão de 1 L/min.;
- Exposição do sensor a 1000 ppm de H₂ em N₂ durante 1 min. em vazão de 1L/min.;
- Dessorção em ar seco ou N₂ durante 30 min.;
- Geração da imagem química.

As imagens químicas geradas correspondentemente aos processos de dessorção em ar seco e N₂ estão ilustradas na Fig. 41 (a) e (b), respectivamente.

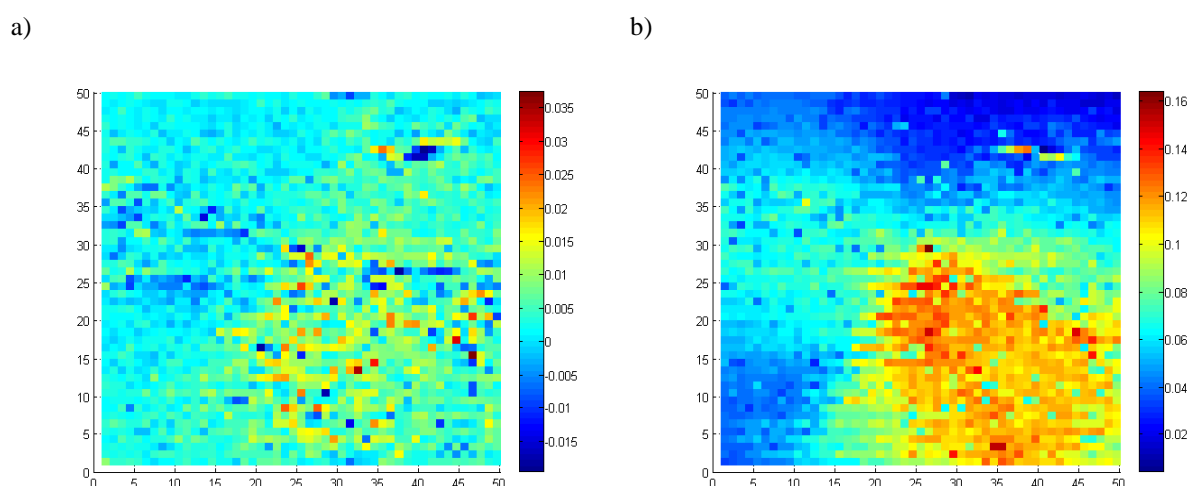


Figura 41 - Imagens químicas obtidas após a dessorção de 1000 ppm de H₂ (a) em ar seco e (b) em N₂.

A imagem da Figura 41(a) mostra que a dessorção dos íons de H⁺ em ar seco foi eficiente, pois as cores dos pixels correspondem a valores de μ próximos de zero. Na dessorção com N₂ (Figura 41(b)) para o mesmo intervalo de tempo, a concentração de íons de H⁺ absorvidos continua elevada. Estes resultados sugerem que em ambiente de ar seco - com aproximadamente 20% de O₂ - ocorre a formação de moléculas de H₂O facilitando a dessorção dos íons H⁺. Se por um lado esta reação compromete a resposta do sensor, por outro, facilita sua recuperação para a condição inicial.

8 CONCLUSÕES

O sensor MOS proposto neste trabalho com porta em forma de cata-vento composta por Pd, Au e Pt mostrou ter alta sensibilidade a moléculas ricas em átomos de H, como os gases H_2 e NH_3 .

As medidas de capacitância mostraram que pode utilizar-se como parâmetro de resposta a variação de tensão de banda plana do capacitor MOS ou variação de capacitância para um valor fixo de tensão de polarização. Neste último caso, a máxima sensibilidade foi observada quando o sensor MOS é polarizado em um valor próximo da tensão de banda plana e na região de depleção. O comportamento destes parâmetros mostrou que o sensor tem uma resposta não linear em função da concentração de H_2 e NH_3 . Este comportamento é semelhante à curva de adsorção de Langmuir sugerindo que o processo de adsorção dos íons H^+ na interface metal/ SiO_2 segue a lei da isoterma de Langmuir. Assim, as medidas de capacitância do sensor MOS mostraram elevada sensibilidade quando o dispositivo é polarizado com um potencial próximo da banda plana na região de depleção. Isto acontece porque quando o dispositivo está na condição de depleção, a largura da região de carga espacial é facilmente modulável pelas cargas iônica de hidrogênio na interface metal/óxido.

O sensor MOS cuja porta foi projetada com diferentes metais catalíticos (Au, Pd, Pt) e uma geometria de cata-vento mostrou-se eficiente na geração de imagens químicas através da resposta de fotocorrente induzida localmente. O dispositivo apresentou máxima sensibilidade para fotocorrente induzida quando foi polarizado em estado de depleção, longe da condição de banda plana e da condição de inversão. Este valor de tensão de polarização satisfaz as duas condições necessárias para obter a máxima sensibilidade de resposta: (i) camada de depleção profunda para nela serem gerados mais pares de portadores que contribuam com a corrente externa; e (ii) camada de depleção flexível para ser modulada por quaisquer agentes externos, como gases de ensaio.

A sensibilidade do sensor para H_2 depende fortemente das características do gás de arraste utilizado. Isso foi observado tanto nas imagens químicas quanto nas medidas de capacitância. No caso do H_2 , o sensor mostrou ser mais sensível quando o gás

de arraste foi o N_2 , se comparado com os resultados obtidos em ar seco. Nas medidas de capacitância, os resultados para NH_3 não mostraram diferenças significativas em relação ao gás de arraste utilizado. Entretanto, as imagens químicas para NH_3 mostraram maior sensibilidade quando o N_2 foi utilizado como gás transportador. A baixa sensibilidade do sensor em ambiente de ar seco sugere uma possível associação do oxigênio do ar com o hidrogênio atômico presente na superfície do sensor, formando moléculas de água.

Por outro lado, o processo de dessorção dos íons H^+ da superfície ativa do sensor é mais eficiente em uma atmosfera de ar seco do que em N_2 , isto está relacionado diretamente à possível reação do oxigênio do ar seco com os íons de H^+ . Neste caso, esta reação é favorável à recuperação rápida do sensor, contudo, a mesma reação é desfavorável na detecção dos gases de teste.

Os resultados das imagens químicas mostraram que a resposta em fotocorrente induzida é mais sensível junto às bordas dos filmes de porta devido ao transbordamento de hidrogênio sobre o óxido descoberto, como sugerido em [33]. Este transbordamento, portanto, promove o alargamento da região de carga espacial abaixo das cargas H^+ sobre o óxido e o conseqüente aumento da área sensível.

A diferença de padrões de imagem para H_2 e NH_3 foi notória quando se utilizou N_2 como gás transportador. Esta diferença de padrões está fortemente relacionada com o tipo de geometria utilizado nos eletrodos de porta do sensor. A geometria da porta do sensor em forma de cata-vento promoveu uma queda de potencial ao longo do filme. Desta forma, cada região do filme apresentou um potencial diferente e, portanto, uma camada de depleção também diferente. Esta característica contribuiu para a diferença de padrões observada entre H_2 e NH_3 em ambiente de N_2 .

9 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados mostraram que os filmes metálicos mais finos apresentaram muitas fissuras, o que dificultou a polarização. Logo, sensores dotados de eletrodos auxiliares em forma de grade auxiliariam a polarização de toda a superfície de forma homogênea, mesmo em portas ativas descontínuas. Outra possibilidade seria projetar sensores com diferentes geometrias de filme metálico, pois nas imagens químicas geradas observou-se a influência da forma da porta na resposta aos gases.

Lentes objetivas poderão ser acopladas à fonte de luz a fim de melhorar a resolução das imagens químicas, e desta forma, focalizar o feixe de laser reduzindo seu diâmetro para apenas alguns micrômetros. Em paralelo, o posicionador XY pode ser atuado por motores de passo utilizando-se *encoders* como sensores de posição. Isso aumentaria a precisão do posicionamento e possibilitaria a execução de varreduras com menor tamanho de passo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LUNDSTRÖM, I. et al. **A hydrogen sensitive Pd-gate MOS transistor.** Journal of Applied Physics, v. 46, p. 3876-3881, 1975.
- [2] WINQUIST, F. et al. **Modified palladium metal-oxide-semiconductor structures with increased ammonia gas sensitivity.** Applied Physics Letters, v. 43, n. 9, p. 839, 1983.
- [3] LÖFDAHL, M.; ERIKSSON, M.; LUNDSTRÖM, I. **Chemical images.** Sensors and Actuators B, v. 70, p. 77-82, 2000.
- [4] LUNDSTRÖM, I.; SUNDGREN, H.; WINQUIST, F. **Generation of response maps of gas mixtures.** Journal of Applied Physics, v. 74, n.11, p. 6953-6961, Dec. 1993.
- [5] SHIVARAMAN, M. S. **Detection of H₂S with Pd-gate MOS field-effect transistors.** Journal of Applied Physics, v. 47, n. 8, p. 3592-3593, Aug. 1976.
- [6] FILIPPINI, D.; GUNNARSSON, J.; LUNDSTRÖM, I. **Chemical image generation with a grid-gate device.** Journal of Applied Physics, v. 96, n. 12, p. 7583-7590, Dec. 2004.
- [7] FILIPPINI, D. et al. **Field-effect NO₂ sensors with group 1B metal Gates.** Sensors and Actuators B, v. 81, p. 83-87, Aug. 2001.
- [8] HUGHES, R. C. et al. **Thin-film palladium and silver alloys and layers for metal-insulator-semiconductor sensor.** Journal of Applied Physics, v. 62, n. 3, p. 1074-1083, Aug. 1987.
- [9] HUGHES, R. C.; SCHUBERT, W. K. **Thin films of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentrations.** Journal of Applied Physics, v. 71, n. 1, p. 542-544, Jan. 1992.
- [10] ENGSTRÖM, O.; CARLSSON, A. **Scanned light pulse technique for the investigation of insulator semiconductor interfaces.** J. Appl. Phys. Linköping, v. 54, n. 9, p. 5245-5251, 1983.
- [11] KLINGVALL, R. et al. **A Combinatorial Approach for Field-Effect Gas Sensor Research and Development.** IEEE Sensors Journal, v. 5, n. 5, p. 995-1003, Oct. 2005.
- [12] LUNDSTRÖM, I. et al. **Artificial olfactory images from a chemical sensor using a light-pulse technique.** Nature, v. 352, p. 47-50, July 1991.

- [13] FILIPPINI, D.; LUNDSTRÖM, I. **Distinctive photocurrent chemical images on bare SiO₂ between continuous metal gates.** Sensors and Actuators B, v. 95, p. 116-122, 2003.
- [14] FILIPPINI, D.; LUNDSTRÖM, I. **Chemical images generated by large area homogeneous illumination of metal – insulator – semiconductor structures.** Applied Physics Letters, v. 82, n. 21, p. 3791-3793, May 2003.
- [15] UCHIDA, H.; FILIPPINI, D.; LUNDSTRÖM, I. **Unsupervised scanning light pulse technique for chemical sensing.** Sensors and Actuators B, v. 103, p. 225-232, May 2004.
- [16] LITOVCHENKO, V. G. **Microelectronics MIS gas-sensitive structures with enhanced stability.** 2nd International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, Smolenice Castle, p. 347-350, Oct. 1998.
- [17] LÖFDAHL, M.; LUNDSTRÖM, I. **Monitoring of hydrogen consumption along a palladium surface by using a scanning light pulse technique.** Journal of Applied Physics, v. 86, n. 2, p. 1106-1113, July 1999.
- [18] EKLÖV, T.; SUNDGREN, H.; LUNDSTRÖM, I. **Distributed chemical sensing.** Sensors and Actuators B, v. 45, p. 71-77, Aug. 1997.
- [19] EKLÖV, T.; LUNDSTRÖM, I. **Distributed sensor system for quantification of individual components in a multiple gas mixture.** Analytical Chemistry, v. 71, n. 16, p. 3544-3550, Aug. 1999.
- [20] SPETZ, A.; ARMGARTH, M.; LUNDSTRÖM, I. **Optimization of ammonia-sensitive metal-oxide-semiconductor structures with platinum gates.** Sensors and Actuators, v. 11, p. 349-365, 1987.
- [21] SBERVEGLIERI, G. et al. **Recent Progress on gas sensors based on semiconducting thin films.** IEEE, Bologna, p. 65-72, 1999.
- [22] KLINGVALL, R.; ERIKSSON, M.; LUNDSTRÖM, I. **UV-SLPT for Gas Sensor Research on MISiC Devices.** IEEE Sensors Journal, v. 7, n. 4, p. 592-599, Apr. 2007.
- [23] KLINGVALL, R.; LUNDSTRÖM, I.; ERIKSSON, M. **Sub ppm Detection of Hydrogen.** IEEE Sensors Journal, v. 8, n. 3, p. 301-307, Mar. 2008.
- [24] PETERSSON, H.; KLINGVALL, R.; HOLMBERG, M. **Sensor array optimization using variable selection and a Scanning Light Pulse Technique.** Sensors and Actuators B, v. 142, p. 435-445, May 2009.
- [25] KLINGVALL, R. et al. **2D-evaluation of the gas response of a RhPd-MIS Device.** Applied Sensor Sweden AB, Linköping, p. 1114-1115, 2003.

- [26] YOSHINOBU, T. et al. **Chemical imaging sensor and its application to biological systems.** *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 259-263, Mar. 2001.
- [27] LUNDSTRÖM, I. et al. **From hydrogen sensors to olfactory images: twenty years with catalytic field-effect devices.** *Sensors and Actuators B*, v. 13, n. 14, p. 16-23, 1993.
- [28] NICOLLIAN, E. H.; BREWS, J. R. **MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology.** Murray Hill – NJ: John Wiley & Sons, 1982. 906 p.
- [29] FOGELBERG, J. et al. **Kinetic modeling of hydrogen adsorption/absorption in thin films on hydrogen-sensitive field-effect devices: Observation of large hydrogen-induced dipoles at the Pd-SiO₂ interface.** *J. Appl. Phys.*, v. 78, n.2, p. 988-996, July 1995.
- [30] HELLSING, B.; KASEMO, B.; ZHDANOV, V. P. **Kinetics of the hydrogen: oxygen reaction on platinum.** *Journal of Catalysis*, v. 132, p. 210-228, 1991.
- [31] SPETZ, A.; ARMGARTH, M.; LUNDSTRÖM, I. **Hydrogen and ammonia response of metal-silicon dioxide-silicon structures with thin platinum gates.** *Journal Applied Physics*, v. 64, n. 3, p. 1274-1283, Aug. 1988.
- [32] LÖFDAHL, M. et al. **Gas response dependence on gate metal morphology of field-effect devices.** *Sensors and Actuators B*, v. 80, p. 183-192, 2001.
- [33] HOLMBERG, M.; LUNDSTRÖM, I. **A new method for the detection of hydrogen spillover.** *Applied Surface Science*, n. 93, p. 67-76, 1996.
- [34] LUNDSTRÖM, I. et al. **Twenty-five years of field effect gas sensor research in Linköping.** *Sensors and Actuators B*, v. 121, p. 247-262, Nov. 2006.
- [35] BRAGA, M. S.; SALCEDO, W. J.; FERNANDEZ, F. J. R. **Image sensor for detection of gases: Development of MOS device as a chemical image sensor for the detection and classification of gases through the scanning light pulse technique.** Frankfurt: VDM Verlag Dr. Müller, 2010. 108 p. ISBN-13: 978-3639256482.
- [36] ARMGARTH, M.; NYLANDER, C. **Blister formation in Pd Gate MIS hydrogen sensors.** *IEEE Electron Device Letters*, v. EDL-3, n. 12, p. 384-386, Dec. 1982.
- [37] FILIPPINI, D.; LUNDSTRÖM, I. **Gap-gate field effect gas sensing device for chemical image generation.** *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 15, p. 2946-2948, Apr. 2004.
- [38] JOHANSSON, M.; EKEDAHL, L.-G. **The water formation rate on platinum and palladium as a function of the surface hydrogen pressure**

from three-dimension hydrogen pressure distributions. Appl. Surf. Sci., v. 180, n. 27, p. 27-35, 2001.

- [39] ERIKSSON, M.; SALOMONSSON, A.; LUNDSTRÖM, I. **The influence of the insulator surface properties on the hydrogen response of field-effect gas sensors.** Journal of Applied Physics, v. 98, n. 034903, p. 1-5, Aug. 2005.
- [40] LUNDSTRÖM, I.; SHIVARAMAN, M.; SVENSSON, C.A **hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor.** Journal of Applied Physics, v. 46, n. 9, p. 3876-3881, Sep. 1975.
- [41] DOBOS, K.; STROTMAN, R.; ZIMMER, G. **Performance of gas-sensitive Pd-gate MOSFETs with SiO₂ and Si₃N₄ gate insulators.** Sensors and Actuators, v. 4, p. 593-598, 1983.
- [42] ERIKSSON, M.; EKEDAHL, L.-G. **The influence of CO on the response of hydrogen sensitive Pd-MOS devices.** Sensors and Actuators B, v. 42, p. 217-223, 1997.
- [43] ERIKSSON, M.; EKEDAHL, L.-G. **The influence of CO on the response of hydrogen sensitive Pd-MOS devices.** Sensors and Actuators B, v. 42, p. 217-223, 1997.
- [44] ERIKSSON, M.; EKEDAHL, L.-G. **Real time measurements of hydrogen desorption and absorption during CO exposures of Pd: hydrogen sticking and dissolution.** Applied Surface Science, v. 133, p. 89-97, 1998.
- [45] FILIPPINI, D.; LUNDSTRÖM, I. **Hydrogen detection on bare SiO₂ between metal gates.** Journal of Applied Physics, v. 91, n. 6, p. 3896-3903, Mar. 2002.
- [46] WOLF, H. F. **Silicon semiconductor data.** Pergamon Press, v. 9, p. 523-602, 1969.
- [47] KHANNA, V. K. **Carrier lifetimes and recombination: generation mechanisms in semiconductor device physics.** European Journal of Physics, v. 25, p. 221-237, Jan. 2004.
- [48] SANTOS, D. S.; MATOS, K. R. M. **Automação de um sistema de obtenção de imagens químicas através da técnica de escaneamento por luz pulsada.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no IFSP em Cubatão, 2007. Não publicado
- [49] MICHAELSON, H. B. **The work function of the elements and its periodicity.** Journal of Applied Physics, v. 48, n. 11, p. 4729-4733, Nov. 1977.
- [50] GROVE, A. S. **Physics and Technology of Semiconductor Devices.** Palo Alto: Jonh Wiley and Sons, Feb. 1967. 366 p.

ANEXO – Circuito de acionamento do posicionador XY

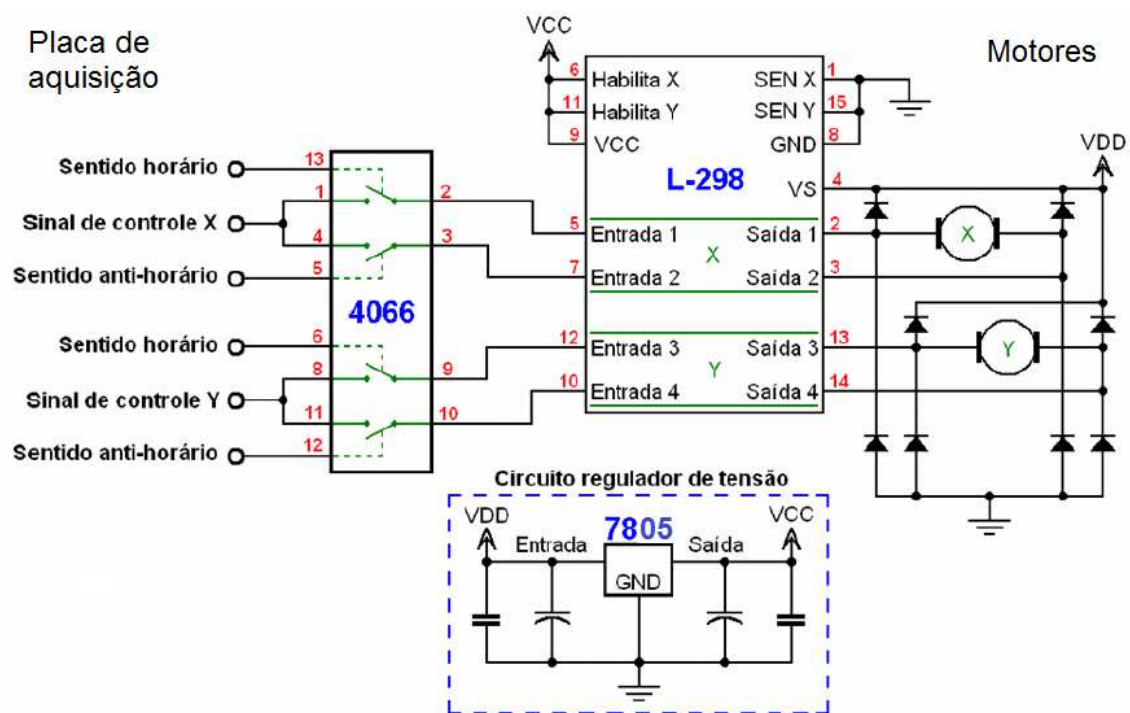


Figura 42 - Circuito de controle para acionamento dos motores X e Y [48].

APÊNDICE A - Funções dos pinos para comunicação entre o módulo de interface e a placa de aquisição de dados.

Pino	Função	Pino	Função	Pino	Função	Pino	Função	Pino	Função
1	Saída analógica C1	6	Saída analógica C2	11	Saída analógica C3	16	Saída analógica C4	21	Não conectado
2	Fechar válvula C1	7	Fechar válvula C2	12	Fechar válvula C3	17	Fechar válvula C4	22	Não conectado
3	Abrir válvula C1	8	Abrir válvula C2	13	Abrir válvula C3	18	Abrir válvula C4	23	Não conectado
4	Set Point C1	9	Set point C2	14	Set point C3	19	Set point C4	24	Não conectado
5	Terra C1	10	Terra C2	15	Terra C3	20	Terra C4	25	Não conectado

APÊNDICE B – Imagem de referência.

Utilizando-se o sensor MOS e o arranjo experimental desenvolvidos no presente trabalho, construiu-se uma imagem por meio da TELP correspondente a uma atmosfera de ar seco puro. Esta imagem não corresponde à diferença entre as imagens de gás de teste e de referência (imagem diferença), onde os contrastes são oriundos do estímulo químico. Neste caso, a imagem da Figura 43 é uma “imagem absoluta” gerada quando o sensor foi exposto ao gás de referência.

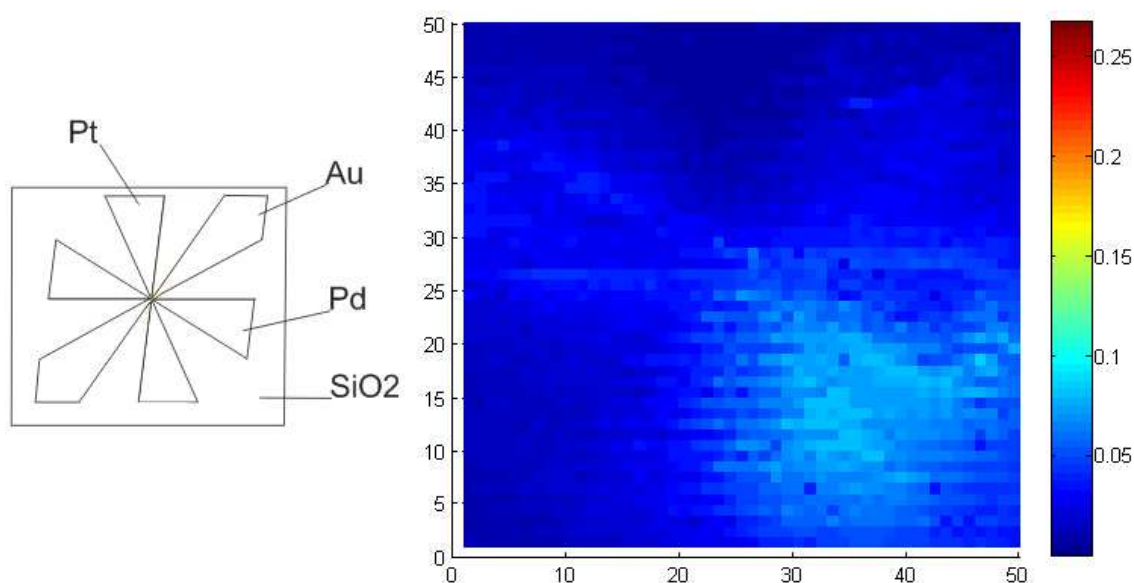


Figura 43 – Imagem de referência gerada em ar seco.

A imagem gerada para N₂ é semelhante à gerada para ar seco.