

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JOÃO PAULO DE CAMPOS DA COSTA

Desenvolvimento de sistema de irradiação por feixe de elétrons e sua aplicação  
na modificação de materiais semicondutores e não-metálicos.

São Carlos

2023



JOÃO PAULO DE CAMPOS DA COSTA

Desenvolvimento de sistema de irradiação por feixe de elétrons e sua aplicação na modificação de materiais semicondutores e não-metálicos.

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Processamento de Sinais e Instrumentação

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Pereira do Carmo

Coorientador: Elson Longo da Silva

Trata-se da versão corrigida da tese. A versão original se encontra disponível na EESC/USP que aloja o Programa de Pós-Graduação de Engenharia Elétrica.

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

D837d de Campos da Costa, João Paulo  
Desenvolvimento de sistema de irradiação por  
feixe de elétrons e sua aplicação na modificação de  
materiais semicondutores e não-metálicos. / João Paulo  
de Campos da Costa; orientador João Paulo Pereira do  
Carmo; coorientador Elson Longo da Silva. São Carlos,  
2023.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Elétrica e Área de Concentração em  
Processamento de Sinais e Instrumentação -- Escola de  
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,  
2023.

1. Irradiação por feixe de elétrons. 2.  
semicondutores. 3. materiais não-metálicos. I. Título.

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JOÃO PAULO DE CAMPOS DA COSTA**.

Título da tese: "Desenvolvimento de sistema de irradiação por feixe de elétrons e sua aplicação na modificação de materiais semicondutores e não-metálicos".

Data da defesa: 08/02/2023.

### Comissão Julgadora

### Resultado

Prof. Dr. **Emiliano Rezende Martins**  
(Presidente Designado)  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADO

Prof. Titular **Antonio Carlos Seabra**  
(Escola Politécnica/EP-USP)

APROVADO

Prof. Dr. **Paulo Mateus Mendes**  
(Universidade do Minho/Portugal)

APROVADO

Prof. Dr. **Marco Roberto Cavallari**  
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Prof. Associado **Adenilson José Chiquito**  
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica:  
Prof. Dr. **João Bosco Augusto London Junior**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:  
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**



*Dedico este trabalho aos meus pais, por serem meu alicerce e inspiração, sempre ao meu lado me incentivando, e dando força para realizar meus sonhos, não importa o quão grandes eles pareçam ser, e por todo carinho e amor. Aos meus irmãos pela amizade, amor e carinho. À minha querida e linda esposa por seu grande amor, carinho, amizade e cumplicidade, que sempre me motivou e caminhou ao meu lado na realização dos meus sonhos.*





## AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida, e me dar capacidade, conhecimento e sabedoria para superar os desafios na realização deste trabalho.

Ao meu orientador Professor Dr. João Paulo Pereira do Carmo, pela amizade e companheirismo, oportunidade de aprender com os seus conhecimentos; pela confiança, incentivo e motivação.

Ao meu coorientador Professor Dr. Elson Longo, grande amigo e companheiro, sempre me incentivando, encorajando e acreditando na minha capacidade. Pelas grandes discussões, apoio e ajuda no entendimento da ciência complexa que foi o desenvolvimento deste projeto

À Professora Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Zaghete, por todo o ensinamento, carinho e companheirismo. Grande mentora que me incentivou a trilhar o caminho acadêmico desde a minha graduação.

Ao Prof. Dr. Juan Andrés, Prof. Dr. Miguel San-Miguel e Dr. Jefferson Bettini por todo ensinamento, amizade e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Adenilson Chiquito, que sempre me incentivou e se dispôs a contribuir para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento pessoal.

Ao Dr. Leonélio, grande amigo e companheiro, que contribuiu para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Dr. Donald Ingber pela oportunidade e pelo aprendizado no desenvolvimento de novas tecnologias na Universidade de Harvard – Boston/EUA

Aos amigos e colegas do Wyss Institute da Universidade de Harvard, Dr. Pawan Jolly, Dra. Adama Sesay, Dr. Mohamed Yafia, Dr. Joshua Rainbow, Dr. Sanjay Sharma, Dr. Nooralhuda Arkan, Dr. Hani Sallum, Dr. Geoffrey Lansberry e Dra. Girija Goyal

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Augusto, Rodrigo G., Mateus, Guilherme, Gabriel, Vinicius, Patrick, Tiago, Melkzedekue, Diego, Marcio pela amizade, apoio, alegria e solidariedade.

Aos professores e funcionários da EESC- USP, que contribuíram para a minha formação.

Aos laboratórios do Grupo Metamateriais, do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de São Carlos (EESC) – USP, o Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais – CDMF, UFSCar, e o NanOLaB, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2019/18656-6, 2013/07296-2), pelo apoio financeiro deste trabalho.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente me apoiaram e me ajudaram no dia a dia e no desenvolvimento deste projeto.

*“Não creio que haja uma emoção mais intensa para um inventor do que ver suas criações funcionando. Essa emoção faz você esquecer de comer, de dormir, de tudo.”*

*Nikola Tesla*



## RESUMO

Costa, J.P.C. **Desenvolvimento de sistema de irradiação por feixe de elétrons e sua aplicação na modificação de materiais semicondutores e não-metálicos.** 127p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023

Nos últimos anos, os avanços e desenvolvimentos na área de tecnologia, resultaram em um aumento significativo na demanda por novos materiais cujas propriedades e funções podem ser manipuladas mediante aplicação controlada de luz ou elétrons. Em particular, as interações por feixe de elétrons através da microscopia eletrônica de transmissão com a matéria têm sido extensivamente utilizadas não apenas como plataformas de caracterização de morfologia, estrutura e transformação química, mas também como uma técnica para o processamento e fabricação de novos materiais. No entanto, na área de desenvolvimento e processamento de materiais, ainda há muitos desafios como, por exemplo, tornar a produção escalável e viável com custo-benefício e fácil procedimento de fabricação. Por esse motivo a elaboração e desenvolvimento de um novo equipamento de irradiação por feixe de elétrons passa ser um diferencial para a produção e modificação de materiais. Com isso, as reações poderiam deixar de ser realizadas usando apenas o feixe de elétrons do microscópio eletrônico e ampliar suas aplicações a diversos campos da pesquisa científica como a catálise, fotocatalise, sensores, agentes antimicrobianos, materiais magnéticos, antitumorais, entre outros. Desta forma, caracteriza-se como objetivo central deste projeto o desenvolvimento e a fabricação de um sistema de irradiação por feixe de elétrons com a intenção de obter/modificar, ou induzir novas propriedades mecânicas, físicas e/ou químicas aos materiais semicondutores e não-metálicos. Os resultados obtidos demonstram a relevância e contribuição do equipamento desenvolvido, que passa a agregar um alto valor comercial e tecnológico ao processamento de materiais. Além disso, o equipamento oferece fácil operação e controle dos parâmetros do processo de irradiação, alta precisão, reprodutibilidade e a capacidade de produzir novos materiais e estruturas que não podem ser obtidas pelo métodos convencionais.

Palavras-chave: Irradiação por feixe de elétrons; semicondutores, materiais não-metálicos



## ABSTRACT

Costa, J.P.C. **Development of an electron beam irradiation system and its application in the modification of semiconductor and non-metallic materials.** 127p. Thesis (Doctorate) School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2023

In the last years, advances and developments in technology have resulted in a significant increase in demand for new materials whose properties and functions can be manipulated through controlled application of light or electrons. In particular, electron beam interactions through transmission electron microscopy with matter have been extensively used not only as platforms for characterizing morphology, structure and chemical transformation, but also as a technique for processing and fabrication of new materials. However, it is still a challenge in the field of material processing to make production scalable and viable with a cost-effective and easy manufacturing procedure. For this reason, the elaboration and development of a new electron beam irradiation equipment now adds a differential for the production and modification of materials. In this new irradiation platform, the reactions are no longer performed with the aid of electron microscopes and are applied directly in various fields of scientific research, such as catalysis, photocatalysis, sensors, antimicrobial agents, magnetic materials, antitumor, among others. The main objective of this project is the development and manufacture of a new electron beam irradiation system with the intention of obtaining/modifying, or inducing new mechanical, chemical and processability properties of semiconductor and non-metallic materials. As a result of this irradiation platform, we aim to optimize the final material of interest for scientific and technological applications. The results obtained demonstrate the relevance and contribution of this equipment, which adds a high level of commercial and technological value to materials processing. Additionally, the equipment provides easy operation and control of irradiation process parameters, high precision, reproducibility, and the ability to create novel materials and structures that cannot be obtained by conventional methods.

Keywords: Electron beam irradiation; semiconductor, non-metallic materials





## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### Artigos publicados

1. GABRIEL AUGUSTO GINJA.; **JOÃO PAULO DE CAMPOS DA COSTA**; RODRIGO HENRIQUE GOUNELLA; JOSÉ ENRIQUE EIREZ IZQUIERDO; JOÃO PAULO CARMO; FERNANDO JOSEPETTI FONSECA; MARCO ROBERTO CAVALLARI; OSWALDO HIDEO ANDO JUNIOR; SAMARA SILVA DE SOUZA. A Humidity Sensor Based on Bacterial Nanocellulose Membrane (BNC). IEEE SENSORS JOURNAL, v., p., 2023
2. **COSTA, J. P. C.**; CICHETTO, L.; PAIVA, E.; ARANTES, A N; LONGO, E.; CHIQUITO, A. J.; CARMO, J. P. Graphite-based multi-analyte VOC gas detection on multichannel PCB IDE sensor. IEEE SENSORS JOURNAL, v. 22, p. 1-1, 2022.
3. **DE CAMPOS DA COSTA, JOÃO PAULO**; TEODORO, VINÍCIUS; ASSIS, MARCELO; BETTINI, JEFFERSON; ANDRÉS, JUAN; PEREIRA DO CARMO, JOÃO PAULO; LONGO, ELSON. A scalable electron beam irradiation platform applied for allotropic carbon transformation. CARBON, v. 174, p. 567-580, 2021.
4. ASSIS, MARCELO; DE FOGGI, CAMILA CRISTINA; TEODORO, VINICIUS; **DE CAMPOS DA COSTA, JOÃO PAULO**; SILVA, CARLOS EDUARDO; ROBELDO, THAIANE; CAPERUCCI, PRISCILA FERNANDA; VERGANI, CARLOS EDUARDO; BORRA, RICARDO CARNEIRO; SORRIBES, IVAN; GOUVEIA, AMANDA FERNANDES; SAN-MIGUEL, MIGUEL ANGEL; ANDRÉS, JUAN; LONGO, ELSON. Surface-dependent photocatalytic and biological activities of Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>: Integration of experiment and simulation. APPLIED SURFACE SCIENCE, v. 545, p. 148964, 2021.
5. GOUNELLA, RODRIGO HENRIQUE; GRANADO, TALITA CONTE; **DA COSTA, JOAO PAULO CAMPOS**; CARMO, JOAO PAULO. Optical Filters for Narrow Band Light Adaptation on Imaging Devices. IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, v. 27, p. 1-8, 2021.

6. ASSIS, MARCELO; PONCE, MIGUEL ADOLFO; GOUVEIA, AMANDA FERNANDES; SOUZA, DANIELE; **DA COSTA, JOÃO PAULO DE CAMPOS**; TEODORO, VINÍCIUS; GOBATO, YARA GALVÃO; ANDRÉS, JUAN; MACCHI, CARLOS; SOMOZA, ALBERTO; LONGO, ELSON. Revealing the Nature of Defects in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy: A Joint Experimental and Theoretical Study. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*, v., p., 2021
7. ASSIS, MARCELO; GROppo FILHO, FRANCISCO C.; PIMENTEL, DAYENE S.; ROBELDO, THAIANE; GOUVEIA, AMANDA F.; CASTRO, TASSIA F. D.; FUKUSHIMA, HIRLA C. S.; FOGGI, CAMILA C.; **COSTA, JOÃO P. C.**; BORRA, RICARDO C.; ANDRÉS, JUAN; LONGO, ELSON. Ag Nanoparticles/AgX (X=Cl, Br and I) Composites with Enhanced Photocatalytic Activity and Low Toxicological Effects. *Chemistry Select*, v. 5, p. 4655-4673, 2020.
8. **PAULO DE CAMPOS DA COSTA, JOÃO**; ASSIS, MARCELO; TEODORO, VINÍCIUS; RODRIGUES, ANDRE; CRISTINA DE FOGGI, CAMILA; SANMIGUEL, MIGUEL ANGEL; PEREIRA DO CARMO, JOÃO PAULO; ANDRÉS, JUAN; LONGO, ELSON. Electron beam irradiation for the formation of thick Ag film on Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *RSC Advances*, v. 10, p. 21745-21753, 2020.
9. **DA COSTA, JOAO PAULO DE CAMPOS**; GOUNELLA, RODRIGO HENRIQUE; BASTOS, WAGNER BENICIO; LONGO, ELSON; CARMO, JOAO PAULO. Photovoltaic Sub-Module With Optical Sensor for Angular Measurements of Incident Light. *IEEE SENSORS JOURNAL*, v. 19, p. 3111-3120, 2019.
10. BIASOTTO, Glenda; **COSTA, JOÃO PAULO C.**; COSTA, PAULO I.; ZAGHETE, MARIA A. ZnO nanorods-gold nanoparticle-based biosensor for detecting hepatitis C. *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, v. 125, p. 821, 2019.

11. ASSIS, MARCELO; CARVALHO DE OLIVEIRA, MARISA; MACHADO, THALES RAFAEL; MACEDO, NADIA GUERRA; **COSTA, JOÃO PAULO CAMPOS**; GRACIA, LOURDES; ANDRÉS, JUAN; LONGO, ELSON. In Situ Growth of Bi Nanoparticles on NaBiO<sub>3</sub>,  $\delta$ -, and  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces: Electron Irradiation and Theoretical Insights. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, p. 5023-5030, 2019.
12. **DE CAMPOS DA COSTA, JOAO PAULO**; BASTOS, WAGNER BENICIO; DA COSTA, PAULO INACIO; ZAGHETE, MARIA APARECIDA; LONGO, ELSON; CARMO, JOAO PAULO. Portable Laboratory Platform with Electrochemical Biosensors for Immunodiagnostic of Hepatitis C Virus. *IEEE SENSORS JOURNAL*, v. 19, p. 10701-10709, 2019.

#### Resumos publicados em anais de congressos e participação de eventos

1. JOÃO VICTOR B. GREMASCHI, **JOÃO PAULO DE CAMPOS DA COSTA**, JOSIANE CARNEIRO SOUZA, ELSON LONGO. AgVO<sub>3</sub> irradiado por feixe de elétrons visando a degradação química de ciprofloxacino. In: I SiNMA - I Simpósio de Nanotecnologia Aplicada à Medicina e ao Agronegócio, 2022, São Carlos-SP, Brasil.
2. LUCAS GUERRA CAIRES RODRIGUES, **JOÃO PAULO DE CAMPOS DA COSTA**, JOSIANE CARNEIRO SOUZA, ELSON LONGO. Síntese e caracterização do iodeto de prata irradiado por feixe de elétrons. In: I SiNMA - I Simpósio de Nanotecnologia Aplicada à Medicina e ao Agronegócio, 2022, São Carlos-SP, Brasil.
3. **COSTA, JOÃO PAULO C**; CICHETTO JUNIOR, L.; ANDRES, J.; CHIQUITO, A.; CARMO, JOAO PAULO; LONGO, ELSON. Development of an electron beam irradiation system (EBIS) as a new platform for materials modification. In: e-Mat&Sci2, São Carlos-SP, 2021.
4. **COSTA, J.P.C.**; BASTOS, W. B.; COSTA, P.I; LONGO, E.; ZAGHETE, M. A.; CARMO, J. P. Miniaturized wireless system for hepatitis C detection. In: ACS National meeting, Orlando-FL, US, 2019.
5. CICHETTO JUNIOR, L.; **COSTA, JOÃO P. C.**; ARAUJO, E. P.; CARMO, J. P.; ANDRÉS, JUAN; LONGO, E.; CHIQUITO, A. Sensitivity amplification of the SnO<sub>2</sub>

- nanowires applied as gas sensor by electron beam irradiation (EBI) technique. In: e-Mat&Sci2, São Carlos-SP, 2021.
6. **COSTA, J.P.C** ; TEODORO, V.; ASSIS, M.; BETTINI, J.; GRACIA, L.; ANDRES, J.; CARMO, J. P.; LONGO, E. Iron implantation as catalyst for oriented graphitic structures by developed Electron Beam Irradiation System (EBIS). In: XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú-SC. XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019.
  7. ROSA, I. L. V.; ASSIS, MARCELO DE; TEODORO, V.; FOGGI, C. C.; **COSTA, J.P.C.**; ROBELDO, T. A.; SORRIBES, I.; VERGANI, C. E.; SILVA, C. E.; SANMIGUEL, M. A.; ANDRES, J.; LONGO, E. Facet-Dependent Photocatalytic and Microbiological Activities of Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>: Integration of Experiment and Simulation. In: XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú-SC. XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019.
  8. ASSIS, M.; ROBELDO, T. A.; GOUVEIA, A. F.; FOGGI, C. C.; CASTRO, T. F. D.; BORRA, R. C.; **COSTA, J.P.C.**; ANDRES, J.; LONGO, E. Synthesis of Ag nanoparticles/AgX (X=Cl, Br, and I) heterostructures via electron beam. A novel material with enhanced photocatalytic and toxicological activity. In: XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú-SC. XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Representação esquemática do sistema de irradiação utilizados em microscópios de (a) varredura (b) transmissão, e a vista em detalhes dos principais componentes que constituem um canhão de elétrons convencional..... 7
- Figura 2 - Representação esquemática de um canhão de elétrons contendo os eletrodos de extração, focalização e aceleração dos elétrons emitidos pelo cátodo. .... 10
- Figura 3 - Interação dos feixes de elétrons com a matéria produzindo (a) elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados, (c) elétrons Auger, e as radiações X características do material alvo..... 11
- Figura 4 - Representação esquemática do sistema de irradiação por feixe de elétrons (EBIS) desenvolvido, mostrando os principais componentes utilizados para a automação do processo de irradiação. O sistema EBI é composto por três ânodos de aceleração, módulo de injeção de gás, controle de vácuo e sistema de proteção contra radiação ionizante durante o processo de irradiação..... 14
- Figura 5 - (a) Vista expandida dos principais componentes que compõem o cátodo do canhão de elétrons, e (b) o filamento termiônico de tungstênio utilizado para a geração e emissão de elétrons, modelo JEOL tipo K ..... 15
- Figura 6 - Canhão de elétrons desenvolvido mostrando (a) os componentes utilizados para a montagem do tubo de aceleração, e (b) o esquemático elétrico da conexão dos eletrodos (catodo e anodos) com a fonte de alimentação de alta tensão..... 17
- Figura 7 - Design do canhão elétrons mostrando (a) a montagem completa com os respectivos eletrodos, e (b) a vista explodida dos componentes que constituem o sistema..... 18
- Figura 8 - (a) Vista isométrica da câmara de vácuo e (b) vista explodida mostrando os principais componentes e peças projetadas para a montagem do sistema de irradiação. .... 19
- Figura 9 - (a) vista isométrica da base de irradiação de amostras exibindo as duas peças principais projetadas, a (b) vista explodida da base de inox mostrando em detalhes a parte interna onde é inserido o elemento resistivo para o aquecimento do material, e os detalhes do suporte de teflon com o pino de ajuste de altura da base de inox, (c) elemento de aquecimento por lâmpada halógena, e (d) controlador de temperatura do porta amostras. .... 20

Figura 10 - Porta amostras para irradiação de até 9 materiais simultâneos (esquerda) e para irradiação em larga escala (direita).....	21
Figura 11 - Primeiro protótipo desenvolvido do sistema de irradiação por feixe de elétrons mostrando (a) a fabricação de todas as peças que compõem o sistema de irradiação e (b) montagem do primeiro protótipo e o primeiro feixe de elétrons obtido .....	22
Figura 12 - Segundo protótipo desenvolvido do sistema de vácuo mostrando em detalhes (a) a nova conexão mecânica projetada e fabricada contendo a válvula gaveta de segurança, a janela de inspeção de particulados e a bomba turbo de alta vazão (b) o conector de 10 vias para medidas elétricas e futuras implementações de automação do sistema de irradiação por feixe de elétrons (c) os componentes principais do sistema de vácuo: 1- bomba mecânica de alto vácuo, 2- válvula diafragma (back valve), 3- válvula gavetas, 4- bomba turbo molecular, 5- válvula diafragma (rough valve), 6,7 medidores de baixo e alto vácuo, respectivamente (d) montagem do painel de controle do vácuo e automação .....	24
Figura 13 - (a) Controlador de fluxo de massa digital - Dwyer, (b) Esquemático da ligação e montagem da linha de gases juntamente com o controle por válvula para o estudo de diferentes atmosferas redutivas, oxidativas e/ou inertes na obtenção de novos materiais irradiados pelo sistema desenvolvido. ....	25
Figura 14 - Design e projeto da fonte de alta tensão exibindo as conexões de alimentação do filamento e do canhão de elétrons, bem como os componentes para ativar o sistema de alta tensão, leitura da tensão aplicada e sistema de refrigeração e exaustão da fonte .....	26
Figura 15 - Circuito elétrico e eletrônico da fonte de alta tensão projetada para o sistema de irradiação .....	27
Figura 16 - Primeiro protótipo da fonte de alta tensão projetada e construída e sua calibração utilizando ponta de prova comercial FLUKE .....	29
Figura 17 - Projeto da fonte alta tensão (segundo protótipo) mostrando em detalhes o sistema de controle individual dos anodos de aceleração (flyback+ZVS driver), módulos divisores de tensão, módulos PWM independentes de controle, bem como os principais componentes utilizados para a automação do equipamento .....	30

Figura 18 - Montagem final do segundo protótipo da fonte de alta tensão mostrando em detalhes a vista (a) frontal, (b) posterior, (c) superior, (d) lateral esquerda, (e) lateral direita, e a (f) fonte de tensão ligada mostrando o painel de controle e display de corrente e da tensão aplicada aos anodos de aceleração e sistema de temporização controlado manualmente/remotamente através da chave seletora .....	31
Figura 19 - (a) Caixa blindada de chumbo contra radiações ionizantes (b) Contador Geiger sem fio com comunicação para dispositivos móveis.....	32
Figura 20 - (a) montagem do sistema final de irradiação por feixe de elétrons exibindo os componentes projetados para este sistema: 1 – câmara de irradiação por feixe de elétrons, 2- módulos de injeção de gases, 3- contador Geiger, 4- sensor magnético de operação do feixe, 5- caixa blindada de chumbo contra radiações ionizantes, 6- cilindros de gases para atmosfera controlada (N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> e Ar); 7,8 controladores de monitoramento de baixo e alto vácuo, respectivamente, 9 – controlador de aquecimento do porta amostras, 10- botoeira de emergência, 11- válvulas diafragma (rough e back valve), 12- Chave geral de alimentação do sistema, 13- botões de ativação da bomba mecânica e da bomba turbo molecular, 14- LEDs indicadores de processo e operação,15- Fonte de alta tensão (b) sistema de irradiação por feixe de elétrons montado e em operação. ....	33
Figura 21 - Modulo de controle e automação do sistema de irradiação por feixe de elétrons. ....	34
Figura 22 - Principais componentes eletrônicos e descrição dos terminais de saída (pinout) do módulo de controle e automação .....	36
Figura 23 - Software de controle e automação do processo do sistema de irradiação por feixe de elétrons (a) painel de interface para o usuário (b) parte do diagrama em blocos do código desenvolvido em LabView .....	38
Figura 24 - Imagens de FE-SEM da superfície das pastilhas na magnificação de (a – e) 10KX e (f – j) 20KX, e (k – o), seção transversal de todas as amostras com diferentes tempos de irradiação 1, 2, 4 e 8 min, respectivamente. ....	42
Figura 25 - Padrões de DRX das amostras irradiadas por diferentes tempos .....	44
Figura 26 - Espectros Raman das amostras irradiadas por tempos diferentes.....	46
Figura 27 - (a) Espectro XPS (b–f) e espectros de alta resolução Ag 3d das amostras.....	47

Figura 28 - (a) Concentração de $Ag^+$ e $Ag^0$ para todas as amostras, (b) equação e curva linear da formação de $Ag^0$ e redução de $Ag^+$ para as amostras irradiadas .....	48
Figura 29 - Imagens FE-SEM da superfície e seção transversal das pastilhas de grafite (a – b) e irradiadas por feixe de elétrons para diferentes tempos de dose de exposição: (c – d) 2 min, (e – f) 4 min, (g –h) 8 min, (i – j) 16 min e (k – l) 32 min, respectivamente. ....	52
Figura 30 - Imagens FE-SEM (a – b) das partículas em formato de bastão da amostra irradiada por 32min e respectiva ampliação na base da estrutura da partícula, (c) vista inferior da estrutura em forma de bastão e (d) uma região fragmentada que corresponde ao base das partículas em forma de bastão e respectiva medida da largura média. ....	53
Figura 31 - Reconstrução 3D da superfície das pastilhas com as respectivas alturas (A) e larguras (L) para cada amostra irradiada (a) 0min; (b) 2min; (c) 4min; (d) 8min; (e) 16min e (f) 32min. ....	54
Figura 32 - Média dos comprimentos e largura (n = 10) das estruturas semelhantes a bastão obtida para cada pastilha em função do tempo de irradiação.....	55
Figura 33 - (a) Imagens FIB-SEM da área da pastilha selecionada para o corte transversal; imagens dos bastões cortados por feixe de íons de gálio com profundidade de corte de (b) 0,5 $\mu m$ , (c) 1,0 $\mu m$ e (d) 3,0 $\mu m$ , respectivamente, e (e) a área analisada a partir da soma de todos os dados de raios-X coletados durante a aquisição EDS.....	56
Figura 34 - (a) padrões de DRX das pastilhas de grafite irradiadas por feixe de elétrons na faixa de 28–90 °, e (b) 10-110 ° .....	57
Figura 35 - Imagens TEM (a) da partícula semelhante a bastão da amostra G-32 com comprimento médio de partícula; e padrões SAED da (b) base, (c) meio e (d) topo da partícula .....	58
Figura 36 - Imagens HRTEM da (a) região de superfície da parte superior da partícula semelhante a bastão irradiada por feixe de elétrons por 32 min e seu FFT correspondente, e (b) a região escura correspondente à magnetita policristalina dispersa na estrutura. ....	59
Figura 37 - HAADF e imagens de mapeamento EDS da partícula semelhante a bastão da amostra de 32min mostrando os elementos da soma de todos os dados coletados por raios-X durante a análise.....	60



Figura 38 - Imagens TEM da amostra irradiada por 2min com correspondente (a) FFT da região marcada com linhas amarelas e (b – c) respectiva ampliação mostrando as partículas gigantes de fulereno. ....	61
Figura 39 - (a) espectros Micro Raman de todas as amostras, (b) razão ID/IG em função do tempo de irradiação por feixe de elétrons. ....	63
Figura 40 - (a) Espectros XPS de todas as amostras e (b) Conteúdo elementar da composição da superfície. ....	65
Figura 41 - (a) detalhes do sensor IDE de 4 canais projetado e desenvolvido (b) processo de fabricação da microcâmara PDMS através de molde impresso em 3D. (c) Representação esquemática da montagem experimental que fazem parte da instrumentação desenvolvida para leitura e aquisição de sinais amperométricos dos sensores interdigitais .....	70
Figura 42 - (a) Imagem de MEV do filme de grafite depositado no sensor IDE, e respectivos (b) padrão DRX e (c) espectros Raman. ....	72
Figura 43 - Curva de calibração para: (a) todos os gases mostrando o padrão de corrente de resposta (n=4); (b) sensibilidade do sensor a 200 ppm; (c) resposta do sensor para todos os gases em diferentes concentrações de ppm; (d) teste de reprodutibilidade realizado para todos os sensores em um ciclo de 200 ppm; (e) teste de estabilidade de longo prazo realizado após 6 meses para todos os sensores em um ciclo de 200 ppm; e (f) sensibilidade do sensor a 200ppm com 15s de ciclo de gás e 30s de recuperação sob N <sub>2</sub> . ....	74
Figura 44 – (a) Variação da corrente de detecção do gás acetona variando a concentração em ppm e o tempo de irradiação (b) teste de reprodutibilidade do sensor aplicado na detecção do gás acetona para os diferentes tempos de irradiação em um ciclo de 200 ppm. ....	76



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da curva de ajuste para a equação 6 para diferentes VOCs.....	75
--	----



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Alternate Current
ADC	Analog To Digital Converter
AT	Alta Tensão
BEI	Backscattered Electron Imaging
BT	Baixa Tensão
CAD	computer-aided design
CAS	Chemical Abstracts Service
CCJDR	Centro De Computação John David Rogers
CDMF	Centro De Desenvolvimento De Materiais Funcionais
CENAPAD	Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo
Ch	Channel
CNC	Computer Numerical Control
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CRT	Cathode-Ray Tube
DAC	Digital To Analog Converter
DC	Direct Current
DRX	Difração De Raio X
EBI	Electron Beam Irradiation
EBIS	Electron Beam Irradiation System
ECAD	Electrical computer-aided design
EDS	Energy-Dispersive Spectroscopy
EMI	Electromagnetic Interference
ENIG	Electroless nickel immersion gold
eV	Electron Volt
FEG-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
FIB	Focused Ion Beam
FFT	Fast Fourier Transform
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
HV	High Voltage
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ID	Intensidade Banda D
IDE	Interdigitated Electrodes
IG	Intensidade Banda G
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Light-Emitting Diode
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MDF	medium-density fiberboard
NTC	Negative Temperature Coefficient
PCI	Placa de Circuito Impresso
PDMS	Polidimetilsiloxano

PID	proportional–integral–derivative
PWM	Pulse width modulation
SAED	Selected area diffraction
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute
SEI	Secondary Electrons Imaging
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMD	Surface Mount Technology
TEM	Transmission Electron Microscopy
VOC	Volatile Organic Compounds
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZVS	Zero Voltage Switching

# Sumário

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Irradiação por feixe de elétrons: perspectivas futuras .....	1
1.2. Motivação .....	2
1.3. Objetivo .....	3
1.4. Organização da tese .....	4
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>5</b>
<b>Irradiação por feixe de elétrons: estado da arte</b> .....	<b>5</b>
2.1. Introdução .....	5
2.2. EBI: história e definição .....	5
2.3 Componentes de um canhão de elétrons e princípio de funcionamento.....	6
2.3.1. Cátodo.....	7
2.3.2. Cilindro <i>Wehnelt</i> ou grade de controle .....	8
2.3.3. Anodo e eletrodos de extração e focalização.....	9
2.4. Interação elétron com a matéria.....	10
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>13</b>
<b>Desenvolvimento do sistema de irradiação por feixe de elétrons</b> .....	<b>13</b>
3.1. Introdução .....	13
3.2 Projeto e construção do sistema de irradiação por feixe de elétrons .....	13
3.2.1 Canhão de elétrons.....	14
3.2.1.1 Cátodo.....	14
3.2.1.2 Filamento de tungstênio .....	15
3.2.1.3 Os anodos de aceleração.....	16
3.2.1.4 Montagem do canhão de elétrons .....	17
3.2.2 Câmara de irradiação .....	18
3.2.2.1 Base de irradiação de amostras.....	19
3.2.2.2 Porta amostra para irradiação em larga escala.....	21
3.2.3 Sistema de vácuo .....	21
3.2.3.1 Sistema de vácuo (primeiro protótipo) .....	22
3.2.3.2 Sistema de vácuo (segundo protótipo) .....	23
3.2.4 Sistema de gases para atmosfera controlada.....	25
3.2.5 Fonte de alimentação de alta tensão (primeiro protótipo) .....	26
3.2.5.1 Componentes e circuito eletrônico da fonte de alta tensão .....	26
3.2.5.2 Fonte de alimentação de alta tensão (segundo protótipo) .....	29
3.2.6 Sistema de proteção contra radiações ionizantes.....	31
3.2.7 Mesa de sustentação e montagem final do sistema de irradiação.....	32
3.2.8 Automação do processo de irradiação por feixe de elétrons. ....	34
3.2.8.1 Modulo de controle (Hardware) .....	34
3.2.8.2. Interface gráfica de controle (Software).....	37
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>39</b>
<b>Irradiação por feixe de elétrons para a formação de filme espesso de Ag em semicondutor de Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> .....	<b>39</b>
4.1 Introdução .....	39
4.2 Objetivo .....	39
4.3 Materiais e métodos.....	40
4.3.1 Síntese Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e preparação das pastilhas.....	40
4.3.2 Parâmetros para a irradiação.....	40

4.3.3	Caracterizações estruturais do material irradiado.....	40
4.4	Resultados e Discussão.....	41
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM) .....	41
4.4.2	Difração de raios X (DRX).....	44
4.4.3	Espectroscopia de espalhamento Micro Raman .....	45
4.4.4	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). .....	46
4.5	Conclusão .....	48
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>.....</b>	<b>49</b>
<b>Irradiação por feixe de elétrons aplicado para transformação de carbono alotrópico...</b>	<b>.....</b>	<b>49</b>
5.1	Introdução.....	49
5.2	Objetivo .....	49
5.3	Materiais e métodos.....	50
5.3.1	Preparação das pastilhas de grafite.....	50
5.3.2	Irradiação por feixe de elétrons .....	50
5.3.3	Caracterização .....	50
5.4	Resultado e Discussão .....	51
5.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM) e reconstrução de superfície 3D..	51
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura por feixe de íons focados (FIB-SEM).....	55
5.4.3	Difração de raios-X (DRX) .....	56
5.4.4	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	58
5.4.5	Espectroscopia de espalhamento Micro Raman .....	63
5.4.6	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) .....	65
5.5	Conclusão .....	66
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>.....</b>	<b>67</b>
<b>Deteção de gases orgânicos voláteis (VOC) em sensores multiplexados utilizando grafite como material sensor com e sem a modificação por feixe de elétrons .....</b>	<b>.....</b>	<b>67</b>
6.1	Introdução.....	67
6.2	Objetivo .....	68
6.3	Materiais e métodos.....	68
6.3.1	Fabricação de sensores interdigitados multiplexados para caracterização de gases	68
6.3.2	Projeto e fabricação da microcâmara de gás (PDMS).....	69
6.3.4	Desenvolvimento de instrumentação para leitura/aquisição dos sinais dos sensores IDE e controle de temperatura.....	69
6.3.6	Deposição do filme de grafite no sensor IDE.....	71
6.3.7	Caracterização .....	71
6.4	Resultado e Discussão .....	72
6.4.1	Caracterização da estrutura e morfologia .....	72
6.4.2	Caracterização elétrica do sensor sem irradiar .....	73
6.4.3	Caracterização elétrica do sensor irradiado .....	75
6.4.4	Mecanismo do sensor de gás .....	76
6.5	Conclusão .....	77
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>.....</b>	<b>79</b>
<b>Conclusão e perspectiva do trabalho .....</b>	<b>.....</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>.....</b>	<b>83</b>



# CAPÍTULO 1

## Introdução

Este capítulo apresenta a relevância da pesquisa para o desenvolvimento de um sistema de irradiação por feixe de elétrons e sua aplicação em materiais semicondutores e não-metálicos, evidenciando os principais fatores limitantes da técnica atual empregada para a sua modificação, bem como o impacto que podem apresentar para diferentes áreas de aplicação.

### 1.1. Irradiação por feixe de elétrons: perspectivas futuras

A ciência e a tecnologia estão avançando concomitantemente e uma nova classe de fenômenos pode contribuir para o desenvolvimento de novas capacidades tecnológicas. O desenvolvimento de materiais cujas propriedades e funções podem ser manipuladas mediante aplicação controlada de luz ou elétrons se constitui em relevante contribuição da área da nanotecnologia nos dias atuais[1].

Os principais avanços tecnológicos, em grande parte impulsionados pela descoberta de novos materiais multifuncionais, são resultantes da combinação de diferentes propriedades físicas e químicas. Tais materiais multifuncionais possuem grande potencial para direcionar e acelerar o desenvolvimento de pesquisa em disciplinas como química, engenharia, ciência dos materiais e nanotecnologia. Neste cenário, materiais conhecidos e comumente utilizados podem apresentar novas propriedades e provocar aplicações inovadoras[2–4].

Em particular, as interações pela irradiação por feixe de elétrons (*Electron Beam Irradiation* - EBI) através da microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) com a matéria, tem sido extensivamente utilizada para manipulação superficial nos níveis micro e nano-escala, não apenas como plataformas de caracterização de morfologia, estrutura e transformação química, mas também como uma técnica para o processamento e fabricação de materiais[5–9].

A tecnologia de processamento de materiais utilizando o feixe elétrons, possui características de alta precisão, capacidade de controle e ajuste de parâmetros, como dose de elétrons, energia, tempo de exposição, ângulo de incidência no local especificado com concentração designada, etc. Esta técnica permite adaptar as propriedades dos materiais, sendo esta uma capacidade importante para o desenvolvimento de novas estruturas, especialmente, para aquelas que não podem ser fabricadas e/ou sintetizadas utilizando métodos químicos e

físicos convencionais[10–12].

Uma grande vantagem deste método de síntese é que ele atende aos objetivos da "química verde", por sua independência de precursores químicos como substâncias metal-orgânicas, evitando assim o uso de agentes redutores químicos tóxicos e surfactantes, ou subprodutos que possivelmente adsorvem na superfície do material[11,13].

Portanto, entender as propriedades derivadas da interação do elétron-matéria é fundamental para a síntese e modificação de novos materiais e estruturas em nano escala. Obter uma compreensão mais fundamental desses processos ajudará a obter mais informações sobre o comportamento desses materiais sob a irradiação por feixe de elétrons, e o vislumbre para novas possibilidades de aplicação.

### 1.2. Motivação

Recentemente, pesquisas tem demonstrado que a irradiação por feixe de elétrons utilizando TEM e/ou microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM) constitui uma plataforma direta para a formação de nanopartículas (NPs) de prata (Ag) na superfície de diferentes materiais semicondutores à base de prata, como  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ [14–17],  $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ [18,19],  $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ [20,21],  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ [22],  $\text{Ag-AgVO}_3$ [23] e  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ [24], com propriedades e/ou efeitos bactericidas, antifúngicos e antitumorais promissores[25,26].

As propriedades obtidas nestes materiais, reside no fato de que a irradiação por feixe de elétrons em compostos semicondutores complexos contendo cátions metálicos, leva à formação e crescimento de NPs metálicas, obtendo assim uma homojunção entre as regiões irradiada e não irradiada do material.

A irradiação de materiais não-metálicos, como o carbono, permite a sua transformação alotrópica e a obtenção de estruturas como o grafite[27], grafeno[28], fulereno[29] e nanotubos de carbono[30], os quais possuem um alto interesse científico e tecnológico, devido a suas excelentes propriedades elétricas, térmicas, mecânicas, ópticas e magnéticas.

Desta forma, selecionando a dose de elétrons e a potência de irradiação do material de interesse (levando em conta suas características físicas e químicas), pode-se controlar a forma, profundidade e largura da homojunção e produzir materiais inovadores com importantes aplicações tecnológicas.

Na área de processamento de materiais alguns desafios são: tornar a produção escalável, viável em relação ao seu custo-benefício e menor dificuldade durante o processo de fabricação.

Por este motivo, a elaboração e desenvolvimento de um novo equipamento de irradiação

por feixe de elétrons (EBI) passa a ser um diferencial para a produção e modificação desses materiais. Assim, as reações com EBI deixam de ser realizadas apenas nos microscópios eletrônicos e podem começar a ser aplicadas em diversos campos da pesquisa como a catálise, fotocatalise, sensores, agentes antimicrobianos, materiais magnéticos, antitumorais, entre outros. O equipamento EBI desenvolvido visa tornar escalável e viável a produção desses novos materiais, além de oferecer vantagens inerentes aos métodos convencionais por exemplo, equipamentos TEM e SEM.

A novidade do presente projeto é o desenvolvimento de um novo equipamento de irradiação por feixe de elétrons que permitirá a produção/modificação de materiais semicondutores e não-metálicos. O diferencial do presente projeto é o estreito contato e interação com a teoria e simulações associadas aos experimentos através dos grupos computacionais da Universidade de Jaume I (Espanha), Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP), Centro de Computação John David Rogers (CCJDR-UNICAMP) e CENAPAD-RJ (SDumont). Para tanto, um esforço complementar para modelar tais novos materiais foi realizado concomitantemente, a fim de guiar/compreender as propriedades das estruturas recém-desenvolvidas, uma vez que a compreensão fundamental dos processos que as simulações computacionais podem agregar é de grande importância e podem encurtar o tempo do desenvolvimento de novos materiais.

### 1.3. Objetivo

*Desenvolvimento de sistema de irradiação por feixe de elétrons e sua aplicação na modificação de materiais semicondutores e não-metálicos*, abrangendo desde a concepção, desenvolvimento e fabricação do equipamento, até a sua aplicação na modificação e obtenção de novos materiais. Para alcançar o objetivo principal deste projeto as seguintes etapas foram necessárias:

1. Desenvolver e fabricar um novo equipamento para a irradiação por feixe de elétrons aplicado na modificação e obtenção de novos materiais como substituição aos métodos convencionais utilizados FEG-SEM e TEM.
2. Caracterizar as estruturas morfológicamente e estruturalmente desses novos materiais em função da dose de irradiação.
3. Correlacionar as propriedades finais dos materiais não-metálicos e semicondutores modificados pelo feixe de elétrons com as características das interfaces formadas entre a superfície e o *bulk* do material.

### **1.4. Organização da tese**

Este primeiro capítulo consiste na contextualização sobre a importância do desenvolvimento de um equipamento para irradiação por feixe de elétrons e sua aplicação na modificação e desenvolvimento de novos materiais com a possibilidade de aplicação inovadora na área de fotocatalise, fotodegradação e sensores, além de fazer um resumo das motivações e objetivos do trabalho proposto. O capítulo 2 expõe os conceitos associados no desenvolvimento de um sistema de irradiação por feixe de elétrons, uma breve revisão sobre o estado da arte, bem como as interações com a matéria que este processo pode promover. O capítulo 3 descreve em detalhes os procedimentos experimentais utilizados na fabricação do sistema de elétrons, bem como a manufatura das partes mecânicas, e a instrumentação utilizada para a fabricação da fonte de alta tensão. Os capítulos 4 e 5, consistem nos resultados promissores obtidos pelo sistema de irradiação aplicados na modificação do semicondutor  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e do grafite, respectivamente. O capítulo 6 apresenta a aplicação tecnológica do grafite irradiado e não irradiado como material sensor para detecção multiplexada de gases voláteis. Por fim, o capítulo 7 consiste nas conclusões e perspectivas futuras do trabalho proposto.

# CAPÍTULO 2

## Irradiação por feixe de elétrons: estado da arte

### 2.1. Introdução

Neste capítulo será contextualizado o estado da arte de sistemas por feixe de elétrons, os princípios fundamentais do seu funcionamento, bem como os principais parâmetros que afetam o seu projeto e os efeitos causados pela interação elétron-matéria.

### 2.2. EBI: história e definição

A origem da tecnologia de irradiação por feixe de elétrons remonta aos estudos iniciais dos cientistas que buscavam compreender a interação dos elétrons com a matéria, assim como os conceitos de eletrostática e indução eletromagnética estabelecidos por Faraday no começo do século XIX. Essas pesquisas e descobertas foram realizadas por meio dos tubos de raios catódicos (CRT - *Cathode ray tube* – CRT), desenvolvido por *William Crookes*[31–33]. Uma das mais importantes descobertas feitas na época, foram os raios-X por *Wilhelm Roentgen* em 1895, dando um grande passo para a área de modificação, caracterização e análise de materiais[34,35].

Dentre os eventos que culminaram para o desenvolvimento e aplicação do feixe de elétrons em microscópio eletrônico, destacam-se as seguintes contribuições: *Wehnelt* em 1903, o qual dizia que um feixe de elétrons poderia ser concentrado por meio de um campo eletrostático, a demonstração por *De Broglie* em 1924 de que um elétron poderia ser considerado como uma onda, e os grandes avanços feitos por *H. Bush* em 1926 sobre a teoria das lentes eletromagnéticas para focalização do feixe de elétrons, o qual estabeleceu os fundamentos da óptica eletrônica[36].

Diante destes conceitos estabelecidos na época, o engenheiro eletricista *Max Knoll*, juntamente com o físico *Ernst Ruska*, em 1931[37], construíram o primeiro microscópio eletrônico baseado em um tubo de raios catódicos, com o princípio de focalização do feixe de elétrons através de lentes eletrostáticas e eletromagnéticas[36].

Com a evolução da eletrônica, instrumentação e circuitos de alta tensão, melhoramentos foram aplicados para a redução/colimação do feixe de elétrons, bem como na redução do sinal

ruido, por meio da estabilização do gerador de alta tensão utilizado nos microscópios eletrônicos, sendo possível obter imagens de alta resolução.

Somente em 1965 foi então construído o primeiro microscópio eletrônico comercial pela *Cambridge Scientific Instrument*[38]. Desde então, muitos avanços têm sido feitos, principalmente, em relação às fontes de elétrons ou canhão de elétrons, a parte eletrônica e computacional, e as lentes eletrostáticas e eletromagnéticas.

Por definição, um sistema de irradiação por feixe de elétrons é composto por um canhão de elétrons inserido em uma coluna ou tubo evacuado, o qual gera um fluxo de elétrons, através de emissão termiônica, que são acelerados em direção ao alvo/material através da aplicação de uma alta tensão entre dois eletrodos, o cátodo e o ânodo, podendo ser focalizados e energizados por campos elétricos e magnéticos[39].

Assim, o projeto para a modificação de materiais semicondutores e não-metálicos proposto por este trabalho é baseado no desenvolvimento de um canhão de elétrons com alta tensão de aceleração e corrente de emissão de elétrons.

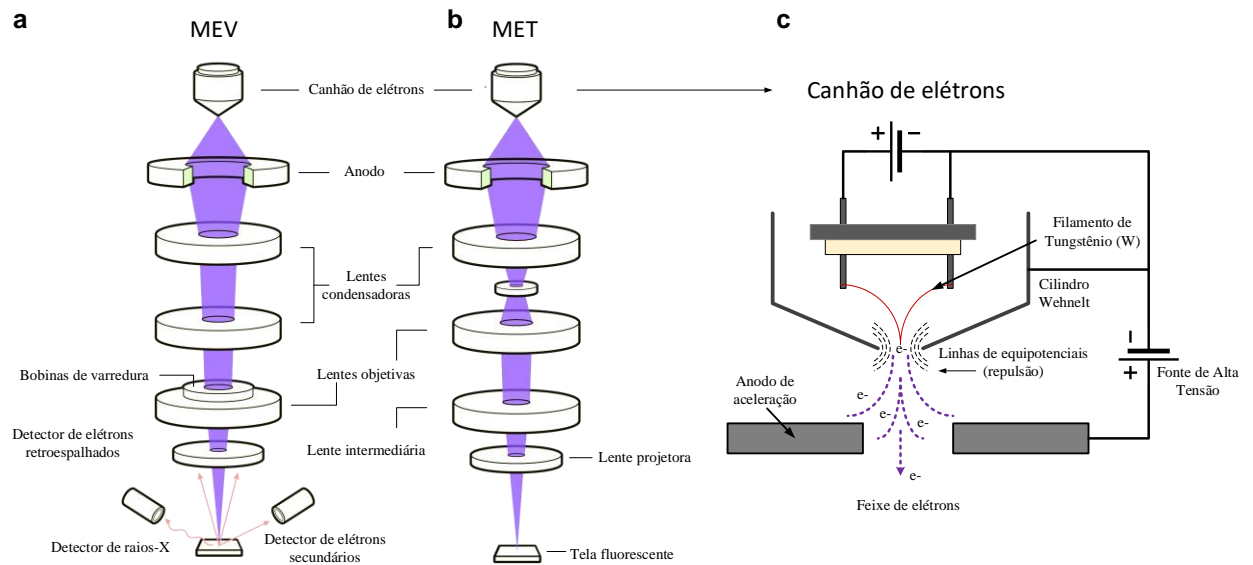
### **2.3 Componentes de um canhão de elétrons e princípio de funcionamento**

Existem diversos tipos de canhões de elétrons que são fabricados de acordo com a aplicação desejada, podendo-se variar nestes a corrente, a potência e a tensão de aceleração. De modo geral, um canhão de elétrons é composto por três eletrodos: o catodo, a grade de controle (*Wehnelt*) e o ânodo de aceleração.

Nestes dispositivos o cátodo (filamento) é responsável por gerar uma densidade de elétrons de alta energia, denominado emissão termiônica. Estes elétrons são acelerados por um campo elétrico enquanto percorrem uma estrutura (tubo/coluna) de aceleração constituída por eletrodos metálicos cilíndricos (anodos) com uma abertura central, conectados a uma fonte de alta tensão. Em microscópios eletrônicos são utilizadas lentes condensadoras eletrostáticas e eletromagnéticas, com o intuito de focalizar e colimar o feixe de elétrons para atingir a amostra. Estes elementos são descritos em detalhes nas próximas seções.

A Figura 1 ilustra um canhão de elétrons utilizado em microscópios eletrônicos de transmissão e varredura, mostrando como são dispostas as lentes colimadoras e deflectoras para a focalização e geração da imagem, bem como os principais componentes que constituem um canhão de elétrons convencional.

Figura 1 - Representação esquemática do sistema de irradiação utilizados em microscópios de (a) varredura (b) transmissão, e a vista em detalhes dos principais componentes que constituem um canhão de elétrons convencional



Fonte: Elaborado pelo autor, modificado das referências [40,41]

### 2.3.1. Cátodo

Em um canhão de elétrons o cátodo é, geralmente, constituído por uma fonte emissora termiônica, e um filamento de tungstênio em formato de “V”, o qual é comumente utilizado devido às suas propriedades de alto ponto de fusão ( $3422^{\circ}\text{C}$ ), baixa pressão de vapor em altas temperaturas de operação ( $2800\text{K}$ ) e maior resistência mecânica. Sendo assim, é possível obter uma boa emissão de elétrons, com alta densidade de corrente, em temperatura bem abaixo da temperatura de fusão do filamento [42]. Além disso, o tungstênio possui um baixo custo quando comparado com outros filamentos utilizados em microscópios eletrônicos, como o Hexaboreto de Lantâneo -  $\text{LaB}_6$ , e o canhão de emissão de campo (*Field Emission Gun* – FEG). No caso do FEG, o filamento é composto de monocristal de tungstênio revestido com uma camada de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) [42].

Para a emissão dos elétrons, o filamento é alimentado por uma fonte de tensão contínua, com o intuito de vencer a função trabalho do material. Em outras palavras, quando o filamento é alimentado, ocorre aquecimento térmico deste metal, onde os elétrons orbitais externos ganham energia suficiente para superar a barreira da função trabalho ( $\Phi$ ) e escapar do metal [43–45]. Portanto, a função trabalho é definida como a quantidade mínima de energia necessária

para remover um elétron do cristal (ou do nível de Fermi do material), geralmente um metal, e pode ser expresso pela equação[42,46].

$$\Phi = E_v - E_f \quad (1),$$

onde,  $E_v$  é a quantidade total de energia necessária para remover um elétron do estado de energia livre mais baixo,  $E_f$  é o estado de energia livre mais alto de um elétron no material, e  $\Phi$  é a função trabalho ou trabalho necessário para atingir essa diferença. Quando os elétrons então superam essa barreira, uma corrente com densidade  $j$  é emitida de acordo com a lei de *Richardson- Dushman*[46]:

$$j = A.T^2 e^{-\frac{\Phi}{KT}} \quad (2),$$

onde  $j$  é a densidade de corrente termiônica gerada ( $A/m^2$ ),  $A$  é a constante de *Richardson-Dushman* ( $1,2.10^6 A/m^2 K^2$ ),  $T$  é a temperatura do filamento (K),  $K$  é a constante de *Boltzmann* ( $1,373.10^{-23} J/K$ ), e  $\Phi$  é a função trabalho necessária para extrair o elétron do metal (eV).

A densidade de corrente gerada e emitida pelo feixe pode sofrer desvios durante o percurso dentro do tubo ou coluna de aceleração, resultando na redução da corrente do feixe. Por este motivo, deve-se levar em conta a divergência do feixe, onde o brilho é utilizado como critério para indicar o desempenho de um canhão de elétrons. Sendo assim, o cálculo teórico do brilho ( $\beta$ ) de uma fonte de elétrons é definido em termos do número total de elétrons emitidos por uma unidade de área, expressa pela equação[47]:

$$\beta = \frac{j e V}{\pi K T} \quad (3),$$

onde  $j$  é a densidade de corrente na fonte de elétrons,  $V$  é a tensão de aceleração,  $e$  é a carga elétrica em coulomb ( $1,6.10^{-19} C$ ) e os outros símbolos da equação têm seus significados usuais.

### 2.3.2. Cilindro *Wehnelt* ou grade de controle

O filamento de tungstênio é inserido em um cilindro de *Wehnelt* (grade de controle), que tem como função focalizar e controlar o feixe de elétrons produzido pelo filamento. Essa grade catódica funciona como um eletrodo adicional que é polarizado negativamente em relação ao filamento. Sendo assim, como os elétrons gerados pelo filamento são cargas negativas e o cilindro é também alimentado negativamente, os elétrons emitidos serão repelidos (linhas equipotenciais) pelo *Wehnelt* e guiados pelo campo eletrostático gerado, onde o único caminho possível para sua ejeção é uma abertura (orifício) disposto na parte cônica deste cilindro (Figura 1c). A importância deste cilindro ao redor do filamento é impedir que os elétrons emitidos pela



fonte se espalhem em todas as direções, o que iria reduzir a corrente e impedir o direcionamento do feixe na coluna de aceleração[47].

### 2.3.3. Ânodo e eletrodos de extração e focalização

Os elétrons gerados e focalizados pelo cilindro de *Wehnelt* são então acelerados através de um anodo, no qual é aplicado uma alta tensão (kV) positiva em relação ao cátodo, sendo a velocidade final de aceleração ( $v_a$ ) dos elétrons definida pela equação[48]:

$$v_a = \sqrt{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot V \quad (4),$$

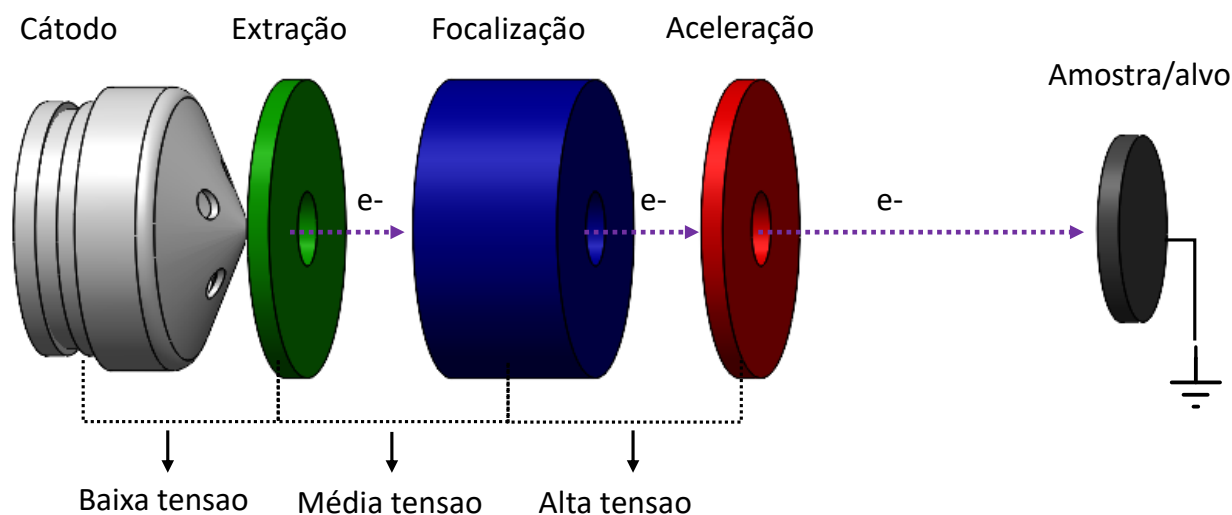
onde  $e$  é a carga elétrica em coulomb,  $m$  é a massa do elétron, e  $V$  é a tensão de aceleração.

O eletrodo de aceleração ou ânodo, consiste em uma peça circular com uma abertura central focalizadora onde o feixe irá percorrer. Em canhões de elétrons de raios catódicos e em microscópios eletrônicos de emissão de campo (FE-SEM) são inseridos os eletrodos de extração e de focalização, onde o eletrodo de extração é responsável por extrair os elétrons emitidos pelo filamento, e fornecer um primeiro impulso (aceleração) para que estes possam ser acelerados pelo anodo de alta tensão.

Durante esse percurso, parte dos elétrons podem ser dispersos, e por este motivo, é inserido o eletrodo de focalização entre o eletrodo de extração e o de aceleração, com a finalidade de se criar um campo eletrostático de alta intensidade para agregar/concentrar esses elétrons em forma de um feixe. A Figura 2 ilustra o esquema de um canhão de elétrons contendo os eletrodos de extração, focalização e aceleração, bem como as tensões nele aplicado.

Portanto, após passar pelo anodo de aceleração, os elétrons avançam com velocidade constante em linha reta, colidindo e desacelerando no alvo/material de interesse, e como consequência, produzem emissão secundária e raios-X. Todavia, para que ocorra todo esse processo, é necessário a extração do vácuo no interior da coluna por meio de bombas difusoras e/ou turbo moleculares, de modo com que os elétrons não sofram interações com outras partículas e moléculas do ar.

Figura 2 - Representação esquemática de um canhão de elétrons contendo os eletrodos de extração, focalização e aceleração dos elétrons emitidos pelo cátodo.



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 2.4. Interação elétron com a matéria

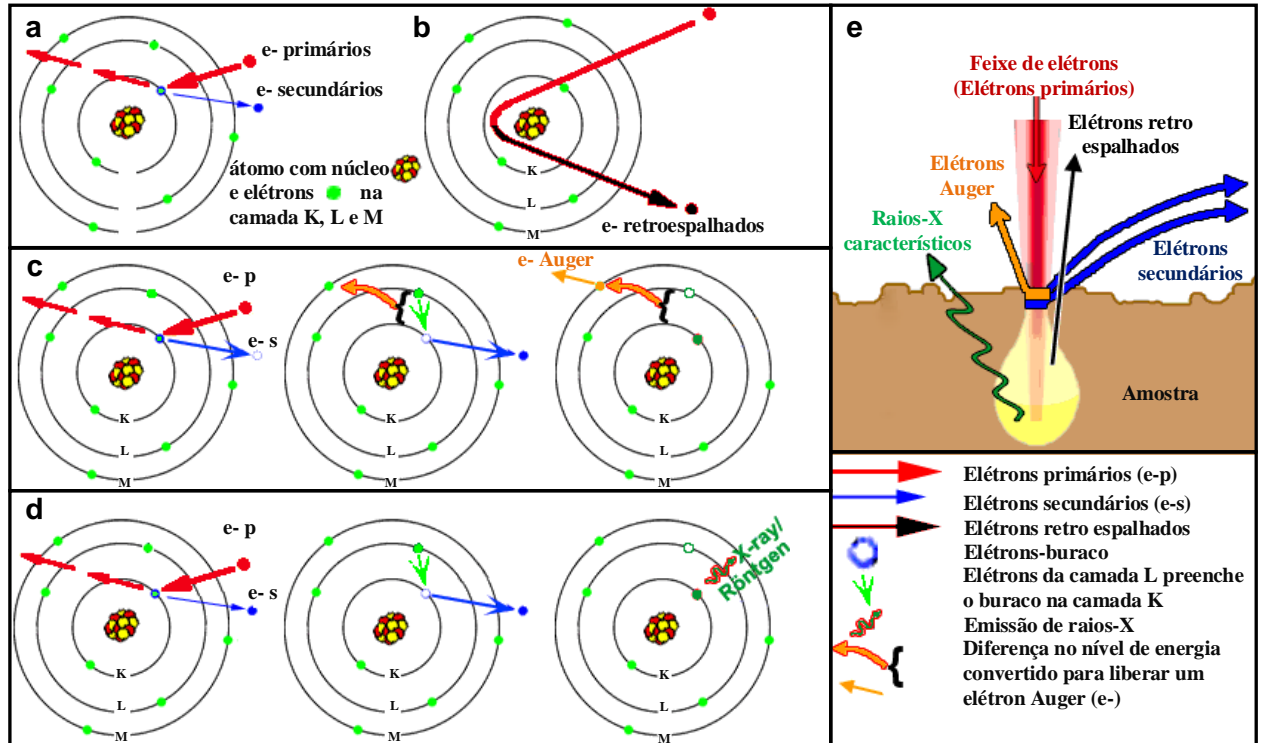
Os efeitos da irradiação por feixe de elétrons durante uma análise por microscopia eletrônica, podem promover o carregamento (acumulação de elétrons) e efeitos de aberração na imagem quando os parâmetros de tensão de aceleração e corrente não são bem ajustados. Estes efeitos são considerados como indesejáveis na caracterização de amostras e devem ser evitados[49–51]. Entretanto, estudos recentes, os quais observaram mais a fundo tais efeitos sobre a modificação morfológica de materiais semicondutores e nanopartículas, trouxeram um novo olhar para o uso da irradiação por feixe de elétrons, não só como uma técnica de análise e caracterização, mas como técnica de síntese e modificação estrutural de materiais, com um alto potencial tecnológico de aplicação na área científica e industrial[52–54].

Quando os elétrons são emitidos e acelerados em alta velocidade em direção a um alvo ou material, eles podem causar deslocamentos atômicos, excitação, ionização e aquecimento do material. Essas interações podem levar a modificações morfológicas e estruturais no material, tais como a formação de defeitos, vacâncias, reações químicas, entre outras alterações[55,56]. A ocorrência dessas alterações está diretamente relacionada à energia do feixe, corrente de emissão, massa dos elétrons primários, bem como às propriedades físico-químicas do material-alvo[56].

Sendo assim, quando os elétrons acelerados interagem com os elétrons das camadas do átomo do material alvo, produzem os elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, e radiações provenientes da desaceleração como, os raios X de *Bremsstrahlung*, e os

raios X característicos do material, seguido pelo aquecimento induzido pela dispersão destes fenômenos no material[57]. A Figura 3e ilustra esses diferentes fenômenos gerados durante a colisão do feixe de elétrons com o material alvo.

Figura 3 - Interação dos feixes de elétrons com a matéria produzindo: (a) elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados, (c) elétrons Auger, e as radiações X características do material alvo.



Fonte: Elaborado pelo autor, modificada da referência [58]

Conforme pode ser observado na Figura 3a, em um primeiro momento, os elétrons emitidos pelo canhão (elétrons primários) se chocam com os elétrons do átomo da amostra, ejetando assim, os elétrons da camada mais interna. Estes elétrons ejetados podem ser detectados e convertidos para reconstruir a imagem topográfica e morfológica da amostra em microscopia eletrônica, sendo estes denominados de elétrons secundários (SEI - *Secondary Electrons Imaging*)[42,58].

Ainda, o elétron primário também pode ser refletido pelo átomo da amostra de acordo com o seu número atômico (Figura 3b). Esses elétrons são denominados de elétrons retroespalhados (BEI - *Backscattered Electron Imaging*), os quais conservam a energia da incidência, mas seu trajeto é modificado/desviado devido a sua interação com o material alvo. Esse tipo de elétron é também utilizado para gerar uma imagem topográfica da superfície com contraste que carregam informações sobre as diferenças no número atômico da amostra/alvo[58].

Além destes, outro elétron emitido durante essa colisão, denominado de elétron Auger, é utilizado em sistemas de caracterização para informar a composição química de forma quantitativa e qualitativa da camada mais externa da superfície da amostra (*X-ray photoelectron spectroscopy* e *Auger electron spectroscopy*)[59]. A emissão deste elétron ocorre a partir de um outro na camada interna do material. Isto ocorre quando a energia liberada ao preencher um estado não ocupado na camada K por um elétron da camada L é usada para ejetar um elétron da camada M, denominado então de elétron Auger (Figura 3c).

As radiações X geradas durante a irradiação por feixe de elétrons, ocorrem quando os elétrons primários se chocam com elétrons da camada mais interna (camada K) dos átomos do material, os deslocando e provocando a sua ejeção. Assim, a camada de energia que este elétron ocupava fica vaga, ocasionando a ionização. Com isto, para o átomo se estabilizar, um elétron de uma camada mais externa migra para a o estado não ocupado da camada mais interna, liberando neste processo uma quantidade de fótons na forma de raios-X (Figura 3d).[60,61]

Esse fenômeno é chamado de radiação característica, pois a energia liberada é particular das camadas de cada material e de seu respectivo número atômico, enquanto a radiação por freamento *Bremsstrahlung*, ocorre quando as partículas aceleradas são freadas bruscamente contra a amostra, formando um espectro contínuo denominado radiação de freamento. Esse tipo de radiação pode ser coletado através de um detector específico (EDS – *Energy-dispersive spectroscopy*) para a quantificação elementar da amostra[62,63].

Esses fenômenos gerados pela interação do feixe com a amostra/alvo, além de serem utilizados para caracterização e análise elementar, contribuem para a modificação estrutural e morfológica de materiais quando irradiados com alta tensão(kV) e corrente(mA). De forma que, quanto maior a tensão de aceleração, maior será a penetração dos elétrons na amostra, e quanto maior a corrente aplicada, maior a quantidade de elétrons que será gerado e que irão interagir com a amostra.

## CAPÍTULO 3

### **Desenvolvimento do sistema de irradiação por feixe de elétrons**

#### **3.1. Introdução**

Neste capítulo serão descritos os procedimentos e materiais utilizados na confecção do canhão de elétrons, da câmara de irradiação, sistema de vácuo, injeção de gases e da fonte de alta tensão, bem como os componentes eletrônicos e módulos utilizados para a instrumentação e automação do sistema proposto.

#### **3.2 Projeto e construção do sistema de irradiação por feixe de elétrons**

O desenvolvimento do sistema de irradiação por feixe de elétrons (EBIS – *electron beam irradiation system*) tem como pressuposto o projeto e a fabricação de partes mecânicas, *hardwares* e *softwares* que permitam alta precisão e controle de parâmetros para garantir a reprodutibilidade e uma irradiação controlada na modificação dos materiais, ampliando as possibilidades de aplicações do dispositivo final.

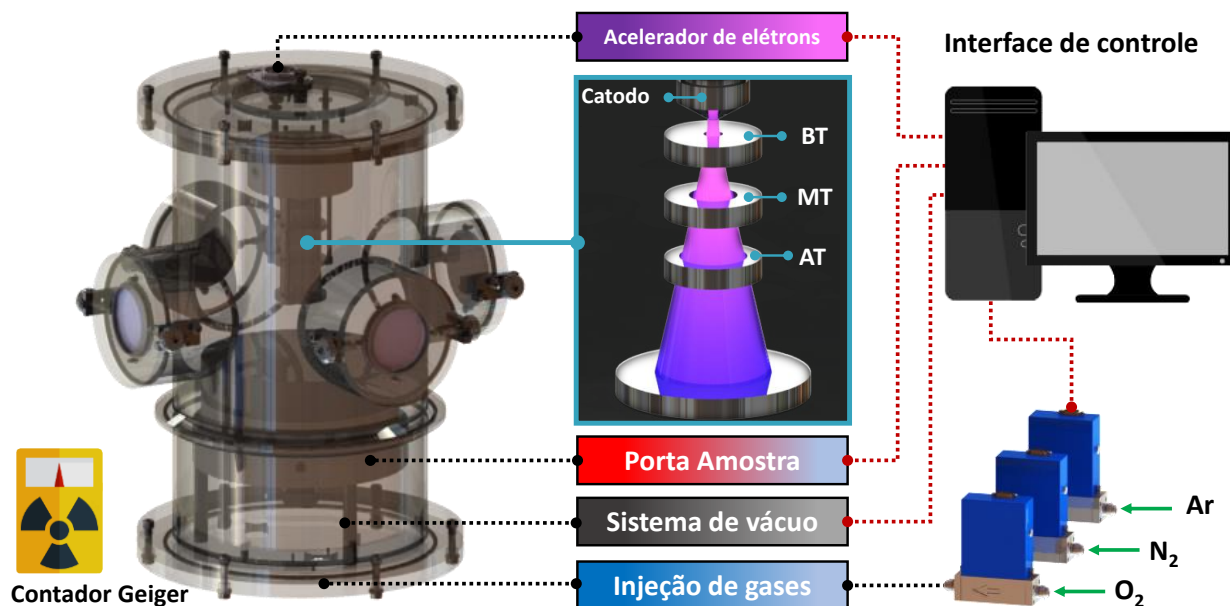
Neste sentido, o EBIS foi projetado para operar numa faixa de aceleração de 10kV a 24kV, primeiro protótipo, e de 10kV a 80kV, segundo protótipo, com uma alta densidade de corrente para a rápida modificação de materiais. Além disso, o sistema foi projetado com uma maior área de irradiação para que seja possível a produção em larga escala dos materiais modificados, viabilizando a sua aplicação tecnológica e científica em diferentes áreas de atuação.

O sistema desenvolvido é constituído por um canhão de elétrons, um sistema de extração a vácuo da câmara, sistema para injeção de gases, e uma fonte de alimentação de alta tensão. Este desenvolvimento oferece várias vantagens inerentes aos métodos convencionais (por exemplo, equipamentos TEM e SEM) como tamanho compacto, baixo custo de fabricação, facilidade e operação segura com alta taxa de reprodutibilidade, que possibilita estudar os efeitos da dose de irradiação em diferentes tipos de materiais.

A Figura 4 ilustra um esquemático do sistema para irradiação por feixe de elétrons desenvolvido neste projeto.

Figura 4 - Representação esquemática do sistema de irradiação por feixe de elétrons (EBIS) desenvolvido, mostrando os principais componentes utilizados para a automação do processo de irradiação. O sistema EBI é composto por três ânodos de aceleração, módulo de injeção de gás, controle de vácuo e sistema de proteção contra radiação ionizante durante o processo de irradiação.

### Sistema de Irradiação por Feixe de Elétrons



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 3.2.1 Canhão de elétrons

O canhão de elétrons fabricado neste projeto é composto basicamente por um filamento metálico emissor de elétrons, uma grade focalizadora e um conjunto de ânodos de aceleração (baixa, média e alta tensão). A montagem do canhão de elétrons é feita no flange de inox, que foi projetado para fixação interna da haste de ajuste do canhão de elétrons, o suporte de teflon para o cátodo, a grade de controle, o filamento e os ânodos de aceleração. Os componentes e as peças do sistema serão descritos em detalhes nas próximas seções.

##### 3.2.1.1 Cátodo

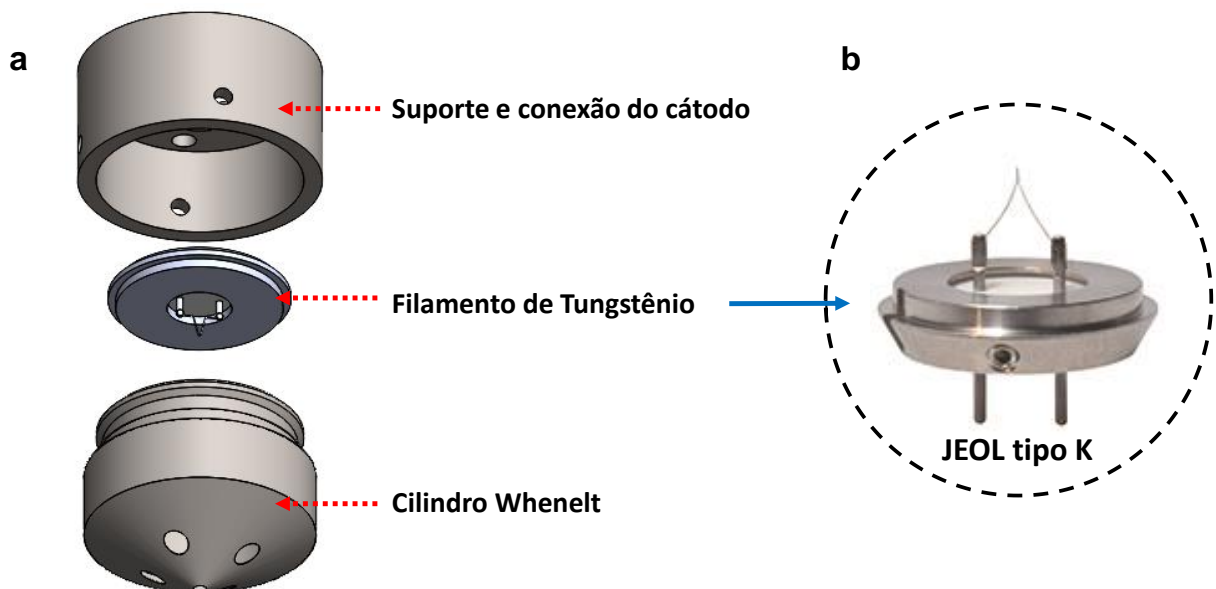
O projeto do cátodo implementado neste trabalho é composto por um filamento emissor de elétrons de tungstênio e uma grade de controle (cilindro de *Wehnelt*). O projeto e fabricação do cilindro de *Wehnelt* foi baseado no modelo comercial utilizado em microscópios eletrônicos da JEOL. O cátodo foi fabricado através de usinagem CNC (Microtube) e possui um formato côncavo para que os elétrons possam ser focalizados em uma abertura (orifício) de 1,5mm de diâmetro em direção aos eletrodos de aceleração. A vantagem da utilização de cátodos em formato côncavo é que contribui para um aumento significativo no brilho e vida útil do

filamento, em consequência da melhor focalização e a redução da contaminação ou corrosão por processos de ionização que podem ocorrer durante a aceleração.

### 3.2.1.2 Filamento de tungstênio

A geração e emissão de elétrons pelo sistema desenvolvido é baseado em um filamento de tungstênio comercial não toriado (Figura 5b) para microscópios eletrônicos de varredura (modelo JEOL tipo K), adquirido da empresa TED PELLA, INC[64]. O filamento possui um diâmetro de 0.127mm e um ângulo de  $18^\circ$ , com temperatura de operação de 2500K a 2800K, montado em uma base de alumina e fixado em duas hastes de tungstênio por meio de solda a ponto. Os terminais do filamento são espaçados a uma distância centro a centro de 8mm e possui uma resistência nominal de  $50\Omega$  (a frio). Esse filamento foi inserido e ajustado a 1mm de distância da abertura do cilindro de *Wehnelt*.

Figura 5 - (a) Vista expandida dos principais componentes que compõem o cátodo do canhão de elétrons, e (b) o filamento termiônico de tungstênio utilizado para a geração e emissão de elétrons, modelo JEOL tipo K



Fonte: Elaborado pelo autor

Para preservar e aumentar a vida útil do filamento, parâmetros como pressão de trabalho e corrente de alimentação devem ser bem definidos. Portanto, a pressão base sugerida pela fabricante, deve ser de aproximadamente  $10^{-4}$  mbar.

Um módulo de controle de corrente e tensão ajustável modelo X14015[65], foi utilizado para a alimentação do filamento, onde os valores de tensão e corrente foram ajustados em 5V e 2A, respectivamente. As conexões de alimentação do filamento, bem como dos eletrodos de

extração, focalização e aceleração para o meio externo, foram feitas através de um conector *feedthrough* de 8 vias disposto na base de fixação (flange) do canhão de elétrons. O esquema da montagem do filamento no cátodo é representado na Figura 5a.

### 3.2.1.3 Os ânodos de aceleração

Por se tratar de um design mais simples comparado com a grade de controle do cátodo, estes anodos foram fabricados por processo de corte a laser (Dalmaq) em uma chapa metálica de aço inoxidável 304, com 45mm de diâmetro e 5mm de espessura. Cada acelerador foi projetado com uma abertura específica para a focalização, e permitir a maior concentração de elétrons acelerados. Desta forma, o primeiro anodo de baixa tensão de aceleração, utilizado como o eletrodo de extração de elétrons gerados pelo filamento, possui uma abertura focal de 5mm, seguido pelos eletrodos de média e alta tensão com diâmetros de focalização de 10 e 20mm, respectivamente.

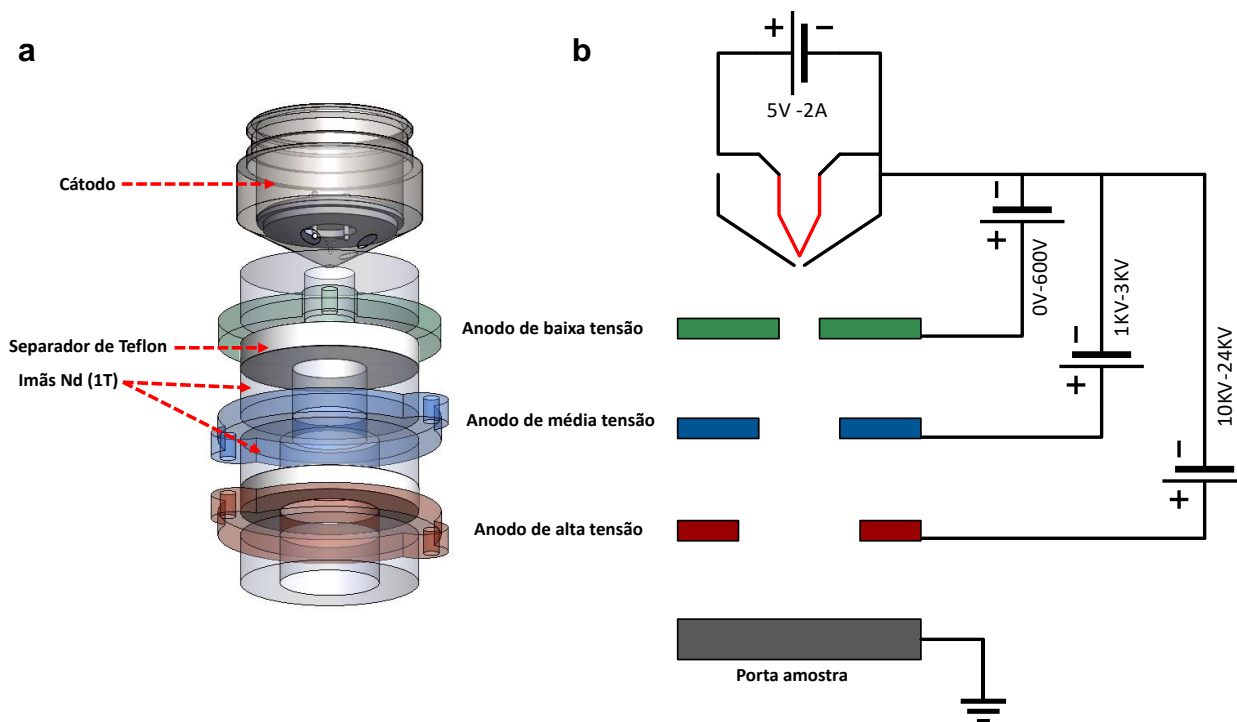
Com o intuito de obter uma maior concentração e qualidade dos elétrons gerados pelo filamento durante o percurso de aceleração, ímãs de neodímio com alto campo magnético (1T) foram inseridos entre os eletrodos de aceleração, separados por discos isolantes de alta tensão usinados em teflon, formando assim um tubo de aceleração. Além disso, um sistema composto por hastes e isolados através da utilização de tubos de teflon foi confeccionado para fixar o catodo e os eletrodos de aceleração.

Os eletrodos foram dispostos de forma que a abertura do feixe é controlada através da variação da tensão aplicada no anodo de alta tensão. Ao alterar as tensões de aceleração de cada anodo, é possível manter o diâmetro do feixe para diferentes energias de elétrons.

Considerando que o propósito deste canhão de elétrons é gerar e irradiar elétrons em uma área extensa visando a produção e modificação em escala de materiais não metálicos e semicondutores, optou-se por não incluir bobinas de deflexão do feixe (*Helmholtz*). A Figura 6 ilustra o projeto dos principais componentes do canhão de elétrons desenvolvido, bem como o esquemático da tensão de aceleração aplicada a cada um deles.



Figura 6 - Canhão de elétrons desenvolvido mostrando (a) os componentes utilizados para a montagem do tubo de aceleração, e (b) o esquemático elétrico da conexão dos eletrodos (catodo e anodos) com a fonte de alimentação de alta tensão.



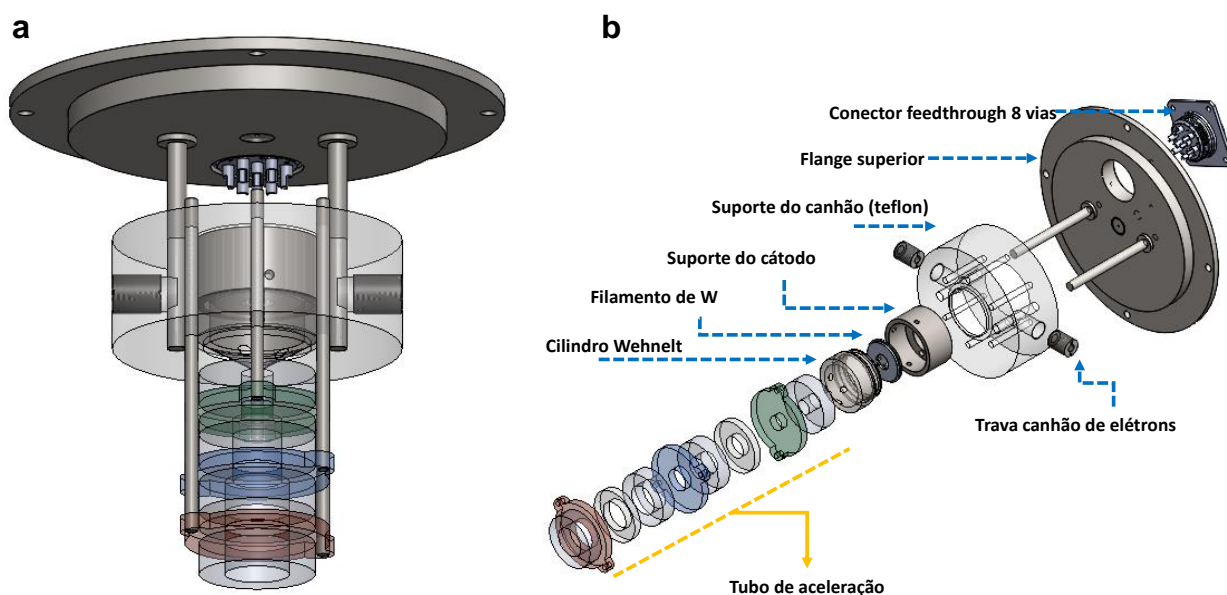
Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.1.4 Montagem do canhão de elétrons

A montagem do canhão de elétrons é feita no flange de inox, que foi projetado para fixação interna das hastes de ajuste e posicionamento do canhão de elétrons, o suporte de teflon para o cátodo, a grade de controle, o filamento e os anodos de aceleração. Desta forma, quaisquer modificações ou futuras implementações no canhão, bem como a troca do filamento tornam-se acessíveis pelo operador.

As hastes de aço inoxidável revestidas por tubos de isolamento de alta tensão são utilizadas para fixar os ânodos de aceleração, enquanto o cátodo, composto pelo cilindro de *Wehnelt* e pelo filamento, é inserido e fixado na parte interna da peça suporte de teflon. A distância do canhão de elétrons pode ser ajustada através dos pinos de travamento da estrutura dispostos na parte externa da peça de teflon. A Figura 7a, b ilustra a montagem do canhão de elétrons e a vista explodida dos componentes.

Figura 7 - Design do canhão elétrons mostrando (a) a montagem completa com os respectivos eletrodos, e (b) a vista explodida dos componentes que constituem o sistema.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.2 Câmara de irradiação

A câmara de vácuo do sistema de irradiação por feixe de elétrons é composta basicamente por duas peças: o tubo central com as janelas ópticas, e a base.

O tubo central é constituído por um cilindro de aço inox 304 nas dimensões de 250mm x 220mm x 4mm (altura x diâmetro x espessura), polido internamente por processos mecânicos seguido por eletro polimento, com a finalidade de reduzir a sua rugosidade e permitir a rápida extração de vácuo pelas bombas moleculares e mecânicas. A parte externa do tubo central foi jateada para remover as impurezas da superfície e aumentar a resistência à corrosão nas partes onde houve a solda das janelas de inspeção. A parte superior do tubo central é conectada a um flange para a fixação do canhão de elétrons.

O projeto do tubo principal foi otimizado para futuras implementações de sistemas de leitura da temperatura do feixe, corrente (*Faraday cup*), bem como do potencial gerado durante a aceleração pelos anodos (sonda *Langmuir*).

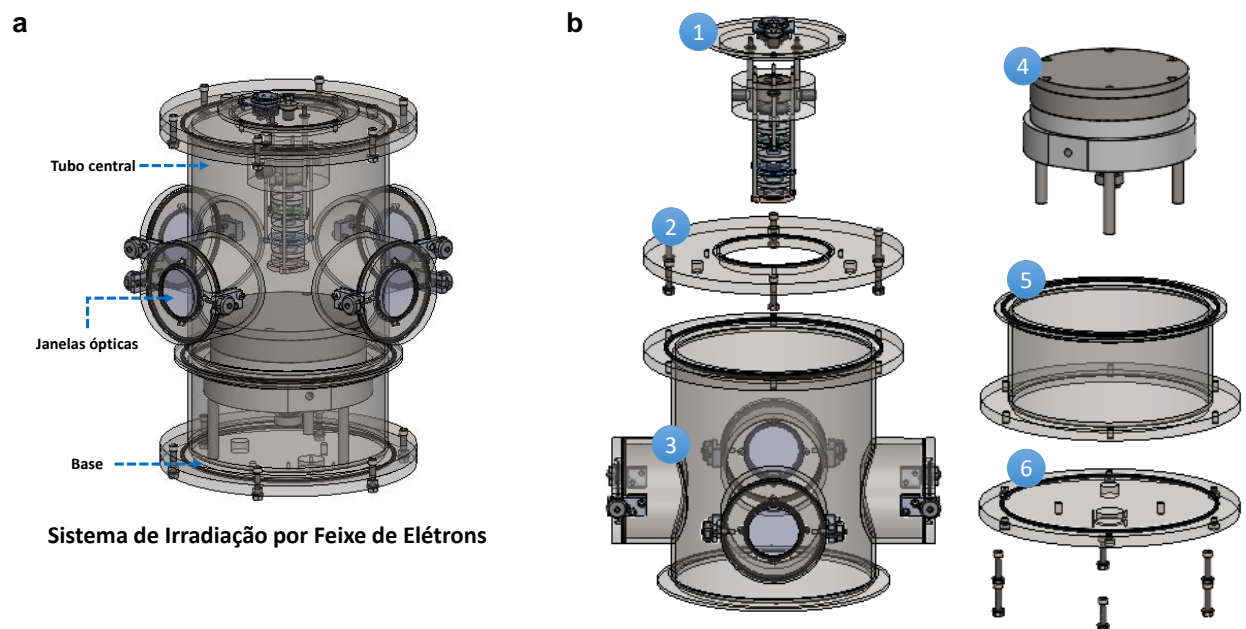
As quatro janelas ópticas do sistema de elétrons foram projetadas para facilitar a inserção de amostras, inspeção interna, e a conexão de instrumento de leitura/medida elétrica e de pressão, sendo composta por tubos de aço inoxidável soldados no tubo central, posicionados 90°C em relação ao eixo com diâmetro de 115mm x 70mm de comprimento. O travamento das janelas é feito através de manípulo lateral projetado para facilitar a abertura rápida da câmara

para inserção de amostras (Figura 8a).

A base da câmara de vácuo foi projetada para incluir e fixar a base de irradiação das amostras, as conexões de vácuo, entrada de gases, controle de temperatura e aquecimento, e aterramento da base de irradiação de amostra. Essa peça foi projetada para admitir a instalação e/ou modificação do sistema de entrada de gases, conectores elétricos e de vácuo, caso modificações futuras sejam necessárias. Deste modo, a base do tubo central é fixada a um flange, onde foram especificadas as entradas dos componentes descritos.

A Figura 8b apresenta a vista explodida do sistema desenvolvido e detalhes da montagem, com os principais componentes 1- canhão de elétrons, 2- flange superior da câmara de vácuo, 3- tubo central, 4- base de irradiação de amostras, 5- base da câmara de vácuo, e 6- flange inferior para conexão com sistema de vácuo e injeção de gases.

Figura 8 - (a) Vista isométrica da câmara de vácuo e (b) vista explodida mostrando os principais componentes e peças projetadas para a montagem do sistema de irradiação.



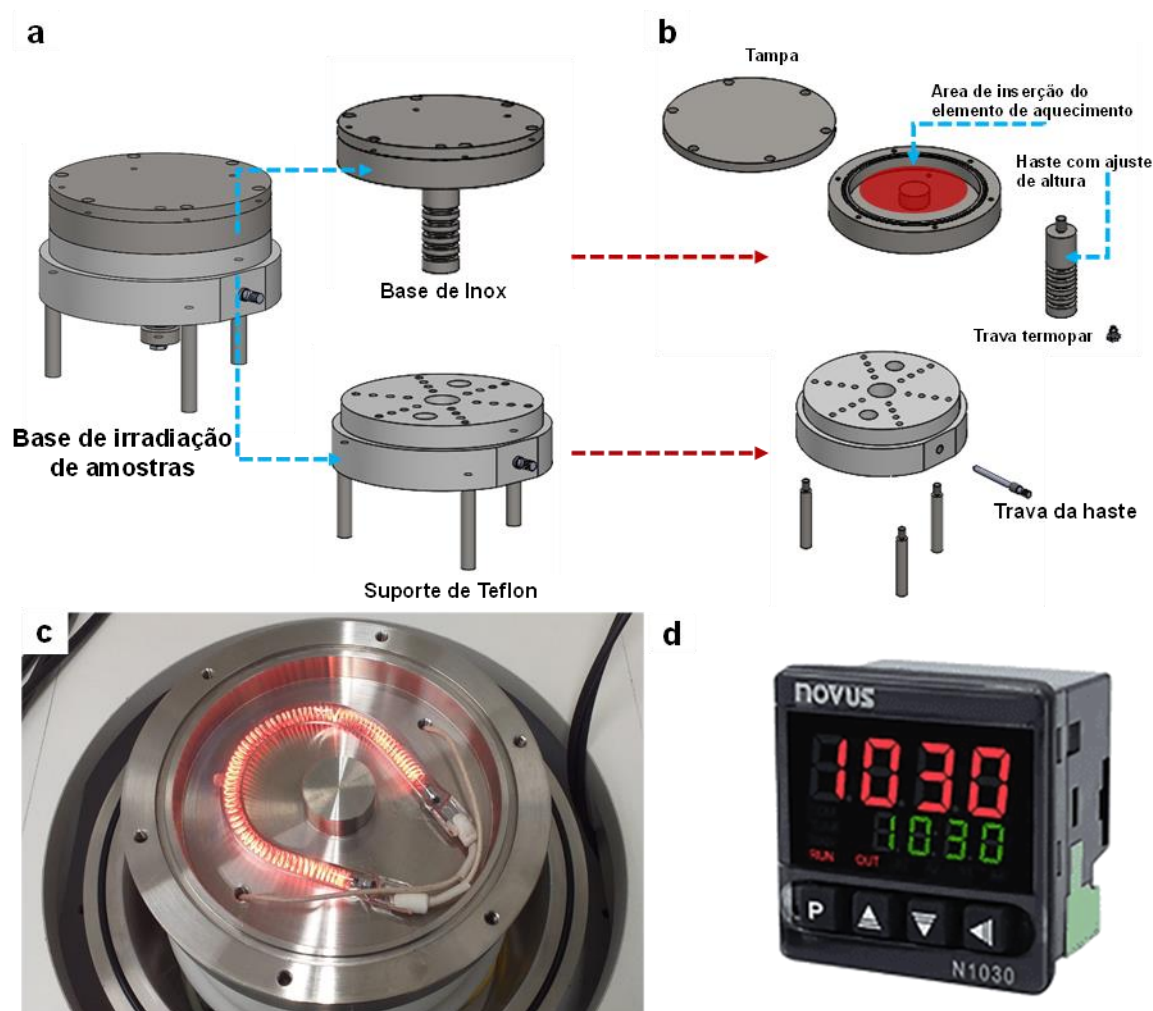
Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.2.1 Base de irradiação de amostras

A base de irradiação de amostras é dividida em duas partes: a peça central fabricada em aço inox, e o suporte em Teflon. A peça central em inox foi projetada com entradas para conexão de sistemas de refrigeração e aquecimento do substrato, medida em tempo real da temperatura e aterramento do circuito de alta tensão com diâmetro de 170mm por 125mm de altura. A altura da base de irradiação de amostras pode ser ajustada manualmente por cinco passos de 10mm através do pino de travamento da haste, posicionado no suporte de teflon. Neste sentido, estudos de variação da distância em relação ao feixe de irradiação podem ser

implementados. A conexão do termopar tipo K e do pino de aterramento foi instalado na parte interna da base de inox como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - (a) Vista isométrica da base de irradiação de amostras exibindo as duas peças principais projetadas, a (b) vista explodida da base de inox mostrando em detalhes a parte interna onde é inserido o elemento resistivo para o aquecimento do material, e os detalhes do suporte de teflon com o pino de ajuste de altura da base de inox, (c) elemento de aquecimento por lâmpada halógena, e (d) controlador de temperatura do porta amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

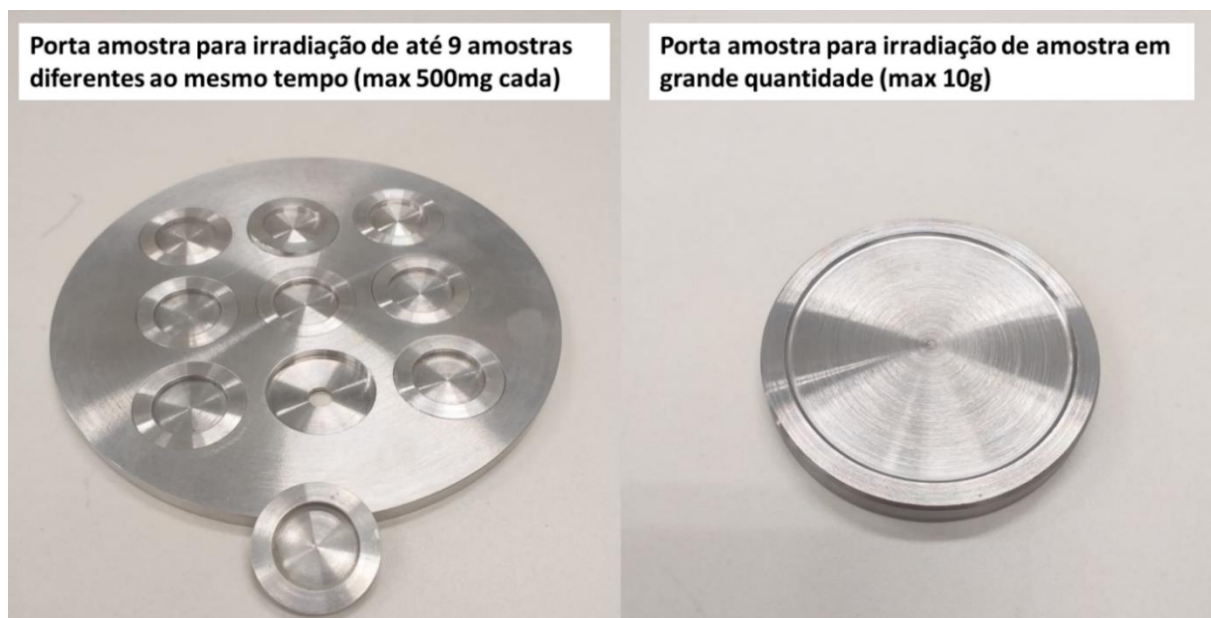
O suporte da base de irradiação de amostras foi fabricado em teflon para isolar a peça e evitar possível descarregamento do feixe durante o processo de aceleração nas paredes da câmara de vácuo. Essa peça é constituída de pinos laterais de travamento da haste opostos entre si, bem como os pinos de sustentação da base que são fixados na base do tubo central. A Figura 9c ilustra em detalhes a base desenvolvida de irradiação de amostras e o sistema de aquecimento por lâmpada halógena de 1300W em um tubo de vidro de quartzo para atingir temperaturas de até 600°C durante os processos de irradiação (Figura 9d). Para o aquecimento controlado

durante os processos de irradiação da amostra foi utilizado o controlador de temperatura NOVUS (modelo N1030), que possui capacidade de definição de rampas e patamares, além de ajuste fino da temperatura através de lógica PID de alto desempenho, o qual permite obter confiabilidade e precisão da temperatura durante experimentos de aquecimento da amostra ou substrato (Figura 9)[66].

### 3.2.2.2 Porta amostra para irradiação em larga escala

Para a irradiação simultânea de diferentes materiais (pós) e em grandes quantidades, foram projetados e confeccionados porta amostras específicos para serem acoplados ao sistema de irradiação. A Figura 10 mostra em detalhes os porta amostras projetados e fabricados em alumínio e aço inoxidável para irradiação de diferentes materiais (semicondutores e não-metálicos).

Figura 10 - Porta amostras para irradiação de até 9 materiais simultâneos (esquerda) e para irradiação em larga escala (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2.3 Sistema de vácuo

Para o correto funcionamento do sistema e garantia do tempo de vida útil do filamento de tungstênio, o projeto de um sistema de extração de vácuo é primordial no desenvolvimento de sistemas de feixe de elétrons, bem como garantir a reprodutibilidade dos materiais que serão modificados. Por este motivo, as próximas seções irão apresentar os desenvolvimentos e modificações da parte mecânica para a rápida extração do vácuo na câmara, bem como a



implementação de sistema de proteção das bombas turbo moleculares.

### 3.2.3.1 Sistema de vácuo (primeiro protótipo)

O primeiro sistema de vácuo utilizado neste projeto foi composto por uma bomba turbo molecular acoplada a uma bomba mecânica. A bomba mecânica é utilizada em duplo estágio: o primeiro, durante a limpeza primária ou pré vácuo da linha e da câmara de irradiação, a uma pressão de aproximadamente  $10^{-3}$  mbar, e o segundo estágio, quando atua na exaustão da bomba turbo. Em outros termos, a partir da menor pressão alcançada pela bomba mecânica no primeiro estágio de extração do vácuo da câmara, a bomba turbo entra em funcionamento, sendo responsável pela diminuição da pressão no interior da câmara até aproximadamente  $10^{-7}$  mbar (pressão de base do sistema de irradiação), e a bomba mecânica passa a trabalhar em série com a bomba turbo molecular. A Figura 11a,b demonstra o desenvolvimento e fabricação das peças do primeiro protótipo do sistema de irradiação e o primeiro feixe de elétrons obtido.

Figura 11 - Primeiro protótipo desenvolvido do sistema de irradiação por feixe de elétrons mostrando (a) a fabricação de todas as peças que compõem o sistema de irradiação e (b) montagem do primeiro protótipo e o primeiro feixe de elétrons obtido



Fonte: Elaborado pelo autor

Para os primeiros experimentos foi utilizada uma estação de vácuo da Edwards (modelo T-85) contendo uma bomba mecânica e uma turbo integrada com sistemas de leitura e medição do vácuo, e uma capacidade de bombeamento de 47L/s. A pressão do sistema foi monitorada e

controlada por meio de um medidor de ampla faixa de aquisição de pressão entre  $1 \times 10^{-9}$  mbar da Edwards (modelo WRG-S-NW25) instalados na linha principal de vácuo. O interesse de utilizar essas estações de bombeamento é que possuem o sistema automatizado de controle e ativação da bomba turbo. O sistema de vácuo baseados em bombas turbo moleculares também possuem um sistema de controle da abertura da válvula de quebra do vácuo (*vent-solenoid*), sendo um dos elementos essenciais e de proteção destes sistemas, pois a abertura incorreta de uma válvula durante o processo de pré vácuo pode destruir as paletas da turbina da bomba turbo molecular.

### 3.2.3.2 Sistema de vácuo (segundo protótipo)

Devido ao grande volume interno da câmara e a capacidade de bombeamento que a estação de vácuo da Edwards T-85 possui, foi necessário modificar o sistema mecânico e de vácuo de modo a garantir melhores resultados (rápida extração do vácuo) e robustez no sistema desenvolvido. Assim como, evitar possíveis contaminações por amostras e materiais nanoparticulados no sistema de vácuo. Portanto, um novo projeto mecânico foi fabricado contendo válvulas diafragma e uma válvula gaveta acoplada a bomba turbo molecular de alta capacidade de bombeamento para o volume da câmara projetado.

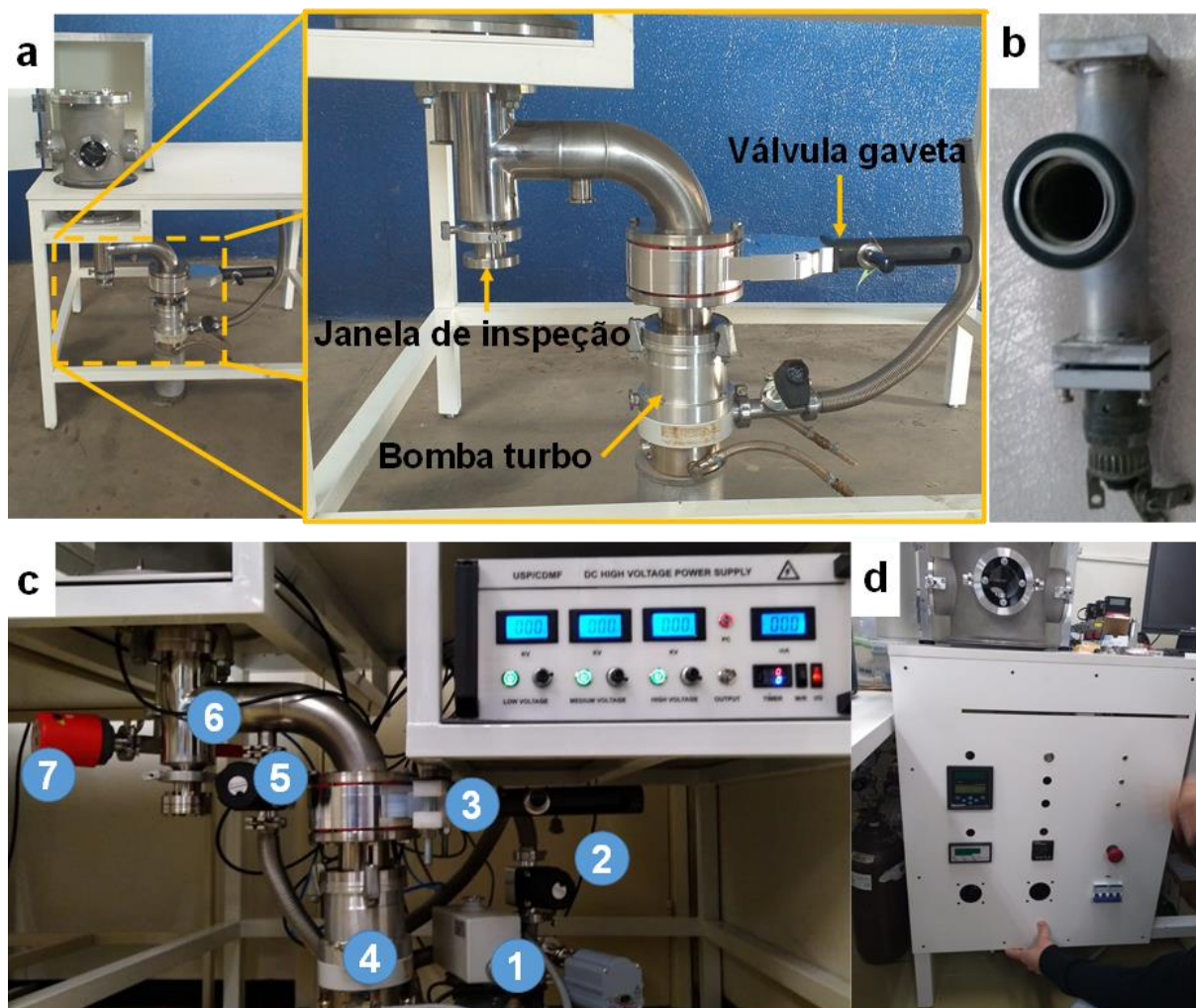
Para a rápida extração de vácuo da câmara de irradiação foram utilizados uma bomba mecânica Pfeiffer Balzers (modelo DUO 016B) e uma bomba turbo molecular da Pfeiffer (modelo TMH-260) com um driver de controle de aceleração (TCP120) e capacidade de bombeamento de 210L/s.

As válvulas diafragma Edwards SP16K foram utilizadas para isolar os processos de pré vácuo (*Rough Valve*) conectado na linha primária e câmara de irradiação, e a de alto vácuo conectado na saída da bomba turbo molecular (*Back Valve*). Com o intuito de proporcionar proteção ao sistema e permitir a troca rápida de amostras sem a necessidade de desacelerar a bomba turbo, foi incorporada ao sistema uma válvula gaveta conectada à bomba turbo molecular. Além disso, foram adicionadas janelas de inspeção e armadilhas (peneiras) com o objetivo de prevenir a queda de materiais nanoparticulados na base do sistema de irradiação e sua possível sucção pela bomba, o que comprometeria sua efetividade.

A aquisição dos valores de pressão da linha primária quanto da linha da câmara de irradiação é realizado por meio de medidores de baixo ( $10^{-4}$  mbar) e alto ( $10^{-9}$  mbar) vácuo Edwards Pirani (modelo APG100-XM). O monitoramento do vácuo é feito por dois controladores, o Kurt J Lesker (modelo KPDR900) utilizado para adquirir os valores de pressão

da linha primária do sistema de vácuo até  $10^{-4}$  mbar, e o controlador EDWARDS (modelo D39590000) para o monitoramento da pressão da câmara de irradiação até  $10^{-9}$  mbar.

Figura 12 - Segundo protótipo desenvolvido do sistema de vácuo mostrando em detalhes (a) a nova conexão mecânica projetada e fabricada contendo a válvula gaveta de segurança, a janela de inspeção de particulados e a bomba turbo de alta vazão (b) o conector de 10 vias para medidas elétricas e futuras implementações de automação do sistema de irradiação por feixe de elétrons (c) os componentes principais do sistema de vácuo: 1- bomba mecânica de alto vácuo, 2- válvula diafragma (*back valve*), 3- válvula gavetas, 4- bomba turbo molecular, 5- válvula diafragma (*rough valve*), 6,7 medidores de baixo e alto vácuo, respectivamente (d) montagem do painel de controle do vácuo e automação



Fonte: Elaborado pelo autor

Para a conexão de cabos elétricos e realização de medidas *in-situ* durante os processos de irradiação foi utilizado um conector 10 vias para alto vácuo da Amphenol (modelo MIL-DTL-26482). Além do sistema hermético de vedação para alto vácuo que o conector possui, este foi escolhido devido fornecer proteção contra interferências eletromagnéticas (EMI - *Electromagnetic interference*) para circuitos sensíveis de aquisição. Cada circuito é filtrado individualmente dentro do conector, eliminando a necessidade de filtros e de circuitos externos. Dessa forma, é possível utilizar o sistema para implementação de medidas multiplexadas dentro

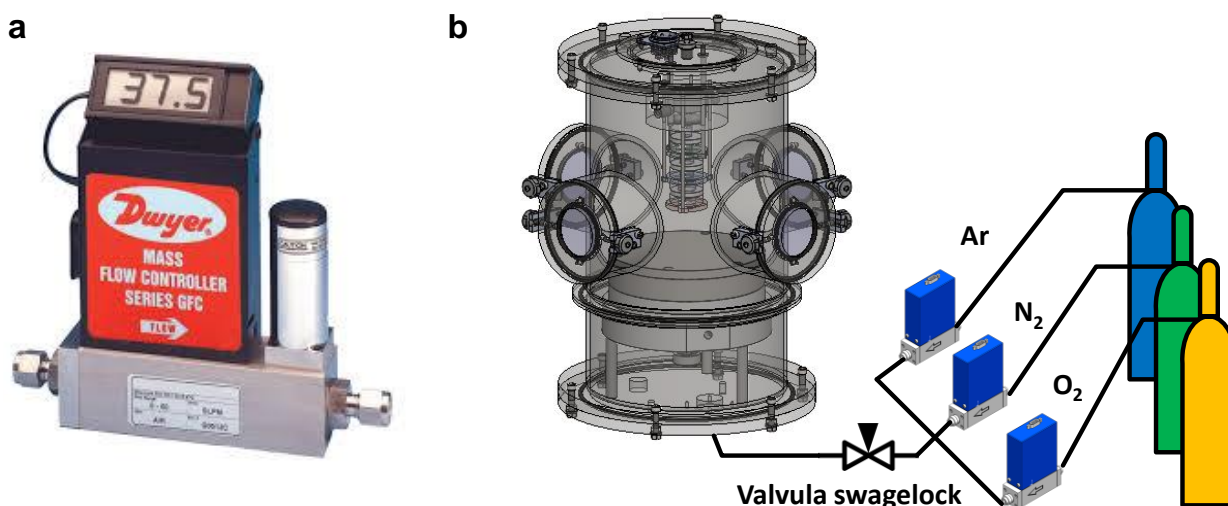


do sistema de irradiação por feixe de elétrons, além de implementar sistemas futuros de automação da movimentação do substrato durante o processo de irradiação. A Figura 12 mostra em detalhes a parte mecânica projetada e fabricada e detalhes da montagem do sistema de extração de vácuo.

### 3.2.4 Sistema de gases para atmosfera controlada

A câmara de irradiação foi projetada para obter a flexibilidade de trabalhar com a irradiação dos materiais somente com o vácuo e com atmosferas inertes e/ou redutoras através da injeção de até três tipos de gases ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar). Com isso, pode-se realizar o estudo e análises da contribuição de diferentes atmosferas na modificação destes materiais, bem como permitir a reprodutibilidade da irradiação. O sistema de injeção de gases é monitorado por meio de controladores de fluxo de massa (*Dwyer* – modelo GFC), conectados a uma linha com derivação para a câmara de vácuo por meio de uma válvula de precisão (*Swagelock*), de modo a evitar vazamento dos gases para dentro da câmara e reduzir o vácuo necessário para operação. Com este sistema é possível controlar precisamente a entrada dos gases, bem como realizar a mixagem dos diferentes gases dentro da câmara. Na montagem, três controladores de fluxo de massa digital foram adquiridos para cada tipo de gás. Desta forma, é possível inserir e controlar precisamente a taxa de fluxo de gás por minuto (SCCM – *Standard Cubic Centimeters per Minute*) para as reações de interesse. A Figura 13a, b exibe o medidor de fluxo digital adquirido e o esquema de ligação dos gases projetado para a câmara de irradiação, respectivamente.

Figura 13 - (a) Controlador de fluxo de massa digital - *Dwyer*, (b) Esquemático da ligação e montagem da linha de gases juntamente com o controle por válvula para o estudo de diferentes atmosferas redutivas, oxidativas e/ou inertes na obtenção de novos materiais irradiados pelo sistema desenvolvido.

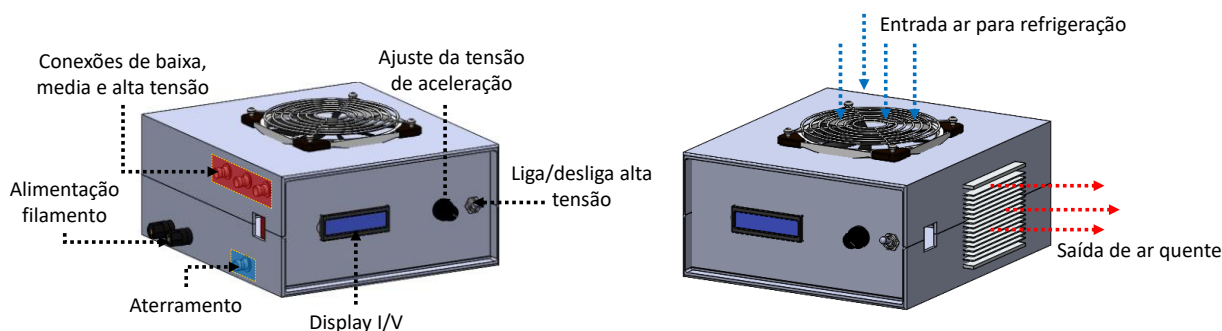


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.5 Fonte de alimentação de alta tensão (primeiro protótipo)

A fonte de alta tensão foi projetada e construída especialmente para este sistema de irradiação, de modo a fornecer tensão contínua ajustável para a alimentação do filamento e do canhão de elétrons na faixa de 10kV a 24kV. Os principais componentes eletrônicos utilizados para a fabricação da fonte foram: fonte chaveada estabilizada, conversor regulador de tensão e corrente ajustável, módulo controlador PWM, ZVS driver para transformadores *flyback* DC, voltímetro/amperímetro digital, resistor *shunt*, coolers para refrigeração e exaustão da fonte, transformador *flyback* de corrente contínua. O design e projeto da fonte de alta tensão é demonstrado na Figura 14.

Figura 14 - Design e projeto da fonte de alta tensão exibindo as conexões de alimentação do filamento e do canhão de elétrons, bem como os componentes para ativar o sistema de alta tensão, leitura da tensão aplicada e sistema de refrigeração e exaustão da fonte



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 3.2.5.1 Componentes e circuito eletrônico da fonte de alta tensão

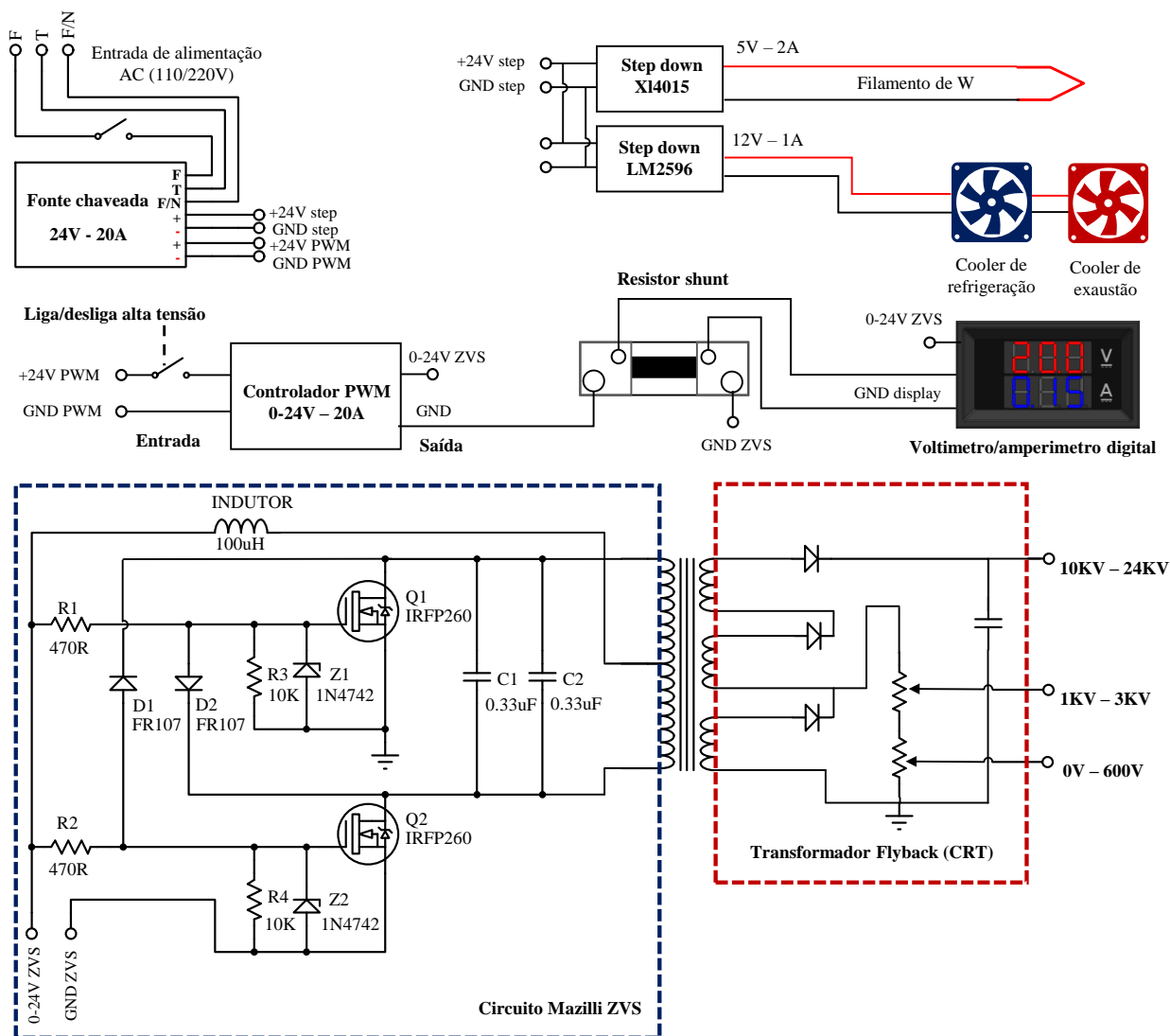
A entrada do circuito de alimentação AC (110/220V) é conectada a uma fonte chaveada de corrente contínua bivolt de 24V e 20A, e frequência de operação de 50 a 60Hz. A escolha da fonte chaveada estabilizada para o sistema proposto foi em decorrência da utilização de filtros especiais contra interferências eletromagnéticas, ruídos e transiente provenientes da rede que podem interferir no circuito da fonte de alta tensão, bem como circuitos protetores contra curto-circuito e proteção por aquecimento, que atuam caso o circuito gerador de alta tensão sobrecarregar o circuito eletrônico. A Figura 15 ilustra em detalhes o circuito eletrônico projetado para a fonte de alimentação do sistema de irradiação por feixe de elétrons.

As saídas da fonte chaveada são conectadas a três componentes eletrônicos, o módulo controlador PWM, e os módulos conversores/reguladores e abaixador de tensão “*step down*”, que tem como principal função converter um nível de tensão inicial(24V) em um nível secundário (5V e 12V) para a alimentação do filamento e dos *coolers* de refrigeração e exaustão da fonte.

Dois módulos conversores e reguladores de tensão foram utilizados para a alimentar o filamento e o sistema de refrigeração e a exaustão da fonte. Para o ajuste adequado da alimentação do filamento, foi adquirido o módulo XL4015[65] que é um conversor DC/DC com ajuste integrado de tensão e corrente operando a uma frequência fixa de 180 KHz, capaz de suprir uma carga de até 5A com alta eficiência. O módulo XL4015 foi ajustado com tensão de 5V e corrente 2A, respectivamente.

Para fornecer a alimentação dos *coolers* de refrigeração e exaustão da fonte de alta tensão, o módulo LM2596, que é um regulador de comutação abaixador capaz de acionar cargas de até 3A, foi utilizado e ajustado em 12V e corrente de 1A. O sistema de refrigeração é de extrema importância para impedir o aumento da temperatura interna proveniente do rápido chaveamento dos transistores de efeito de campo MOSFET.

Figura 15 - Circuito elétrico e eletrônico da fonte de alta tensão projetada para o sistema de irradiação



Fonte: Elaborado pelo autor

A outra saída da fonte chaveada é conectada ao módulo PWM, utilizado para variar a tensão de 0V a 24V que irá alimentar o circuito gerador de alta tensão e manter a corrente estável durante todo o processo de irradiação, de modo a não ser influenciado por outras cargas conectadas à fonte.

Um voltímetro/amperímetro digital com capacidade de leitura de tensão de 0 a 60V e corrente de até 20A, foi inserido no circuito como display de controle para o operador definir a tensão de alimentação do transformador *flyback* de alta tensão, bem como verificar a corrente que está sendo drenada pelo circuito. A medida de corrente do circuito é aferida através de um resistor *shunt* conectado em série com a carga, onde a corrente drenada é determinada pela queda de tensão sobre ele.

Para a geração da alta tensão proposto neste projeto, um transformador *flyback* e um conversor auto oscilante de alta tensão *Mazzilli ZVS (Zero Voltage Switching)*[67] foi utilizado para acionar as bobinas do transformador com uma potência máxima relativamente alta (480W).

Esta técnica, é baseada na operação por modulação de largura de pulso (PWM), com uma fase separada adicional para a temporização PWM. O circuito ZVS é composto por diodos retificadores de recuperação ultrarrápida (FR107), e por um par de transistores MOSFET tipo N (IRFP260) e diodos zener (IN4742) que intensificam a entrada 24VDC de 20A em alta frequência. A tensão de comutação que liga e desliga o MOSFET é feita pelo carregamento e descarregamento de dois capacitores metalizados de polipropileno (MKP) em paralelo de 0,33 $\mu$ F - 1200VDC e um indutor de 100 $\mu$ H.

O transformador utilizado para a conversão em alta tensão pelo circuito auto oscilante é composto por um transformador *flyback* de televisores de tubo de raios catódicos (*Cathode Ray Tube – CRT*), adquirido comercialmente. O transformador *flyback* CRT é composto por um enrolamento primário, o enrolamento secundário de alta tensão e os enrolamentos auxiliares.

O enrolamento primário é conectado ao circuito conversor ZVS através de terminais tipo bloco para suportar a corrente gerada pelo circuito. Os enrolamentos auxiliares do *flyback* são utilizados para gerar tensões específicas, no caso de tubos CRT, para o controle da focalização e brilho. Estes enrolamentos foram utilizados para os diferentes estágios de aceleração dos elétrons (baixa e média tensão).

O enrolamento secundário é equipado com um diodo e um capacitor de alta tensão para retificar a saída de alta tensão. Este enrolamento, assim como todo o corpo do *flyback*, é

protegido por uma resina isolante para operar com tensões de aproximadamente 30kV.

Para a conexão do circuito *Mazilli ZVS* foi necessário o rebobinamento do enrolamento primário do transformador flyback utilizando um fio condutor de cobre de 2,5mm de diâmetro para suportar a alta corrente gerada pelo circuito auto oscilador e permitir o rápido chaveamento dos MOSFETs. Duas bobinas com 5 voltas cada e derivação central foram então conectadas ao circuito ZVS. A Figura 16 demonstra o primeiro protótipo da fonte de alta tensão projetado e o processo de calibração da fonte para fornecer uma tensão de 1:1000, ou seja, para 20VDC aplicado no ZVS, a tensão de saída no transformador *flyback* foi de 20kV.

Figura 16 - Primeiro protótipo da fonte de alta tensão projetada e construída e sua calibração utilizando ponta de prova comercial FLUKE



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.5.2 Fonte de alimentação de alta tensão (segundo protótipo)

Com o intuito de tornar a fonte de aceleração de elétrons mais estável, com controle independente dos aceleradores, e capacidade de maior penetração do feixe de elétrons nos materiais, uma nova fonte de alta tensão foi projetada e construída.

O circuito eletrônico do segundo protótipo da fonte de alta tensão é constituído por 5 módulos individuais de alta tensão para aceleração dos elétrons (*flyback* + *ZVS driver*), sendo três módulos conectados para obter os valores de aceleração a ser aplicado no anodo de alta tensão (10kV a 80kV) e 2 módulos para os aceleradores de média (1kV a 20kV) e baixa tensão (0V a 5kV). Desta forma é possível definir a tensão em cada acelerador de forma controlada e estável, bem como facilitar a automação do processo de irradiação.

Para o projeto da fonte foram utilizados: placas de acrílico de 6 mm, com intuito de isolar e dar robustez ao sistema; e perfis estrutural de alumínio V-SLOT 20x20 (Forseti), como suportes de fixação das placas de acrílico, bem como dos circuitos de alta tensão e do circuito

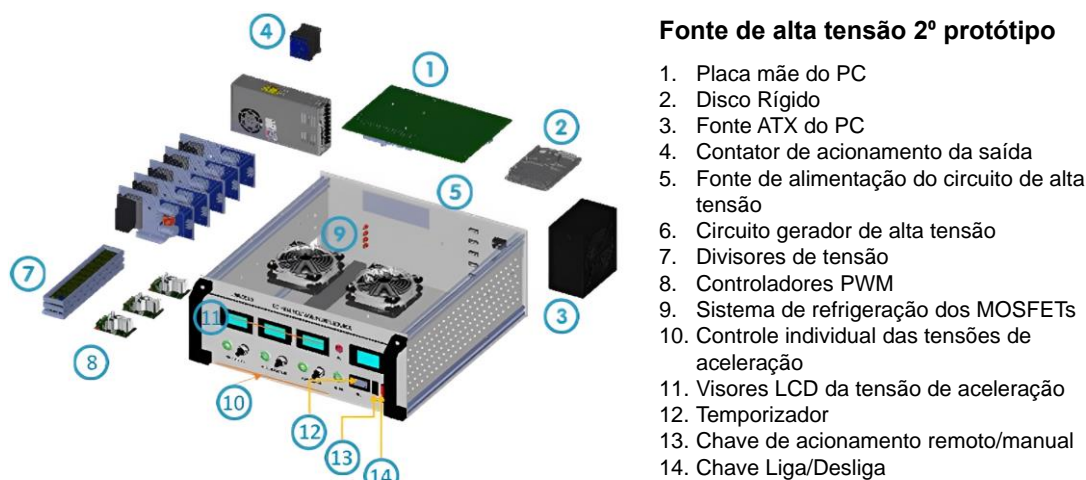
de controle da fonte. O controle manual e remoto da fonte é feito de forma independente por 3 controladores PWM conectados ao circuito de alta tensão de cada anodo de aceleração.

Módulos divisores de alta tensão foram projetados e fabricados para permitir a leitura em tempo real das saídas de tensão de cada modulo *flyback* aplicado aos aceleradores (BT, MT e AT). O circuito do divisor de tensão é composto por resistores de 200M $\Omega$  com tolerância de  $\pm 1\%$  (marca Vishay), conectados de forma a obter a razão de 1:1000 para cada anodo de aceleração. A tensão de saída do circuito divisor de tensão foi calibrada utilizando uma ponta de prova de alta tensão (FLUKE 80K-40) e então conectado aos voltímetros e amperímetros LCD (Modelo 5135di) dispostos no painel frontal da fonte de alta tensão. O circuito dos divisores de tensão foram blindados com resina epóxi de alta tensão para evitar possíveis fugas de corrente para o circuito de controle da fonte.

O segundo protótipo da fonte de alta tensão foi projetado para operar tanto no modo manual, quanto remotamente através de uma chave seletora de 2 vias disposta no painel frontal. No modo manual, o operador passa a controlar a fonte e cada anodo de aceleração de forma independente através dos potenciômetros de precisão alocados no painel frontal, bem como a ativação da saída de alta tensão pelo botão “*output*” e o controle do tempo de irradiação necessário para o material de interesse através do modulo temporizador digital (T2401).

No processo remoto, os valores de tensão aplicado em cada acelerador, temporizador e injeção dos gases são controlados via software através do modulo de automação desenvolvido (item 3.2.8.1). A Figura 17 ilustra os principais componentes do projeto do segundo protótipo da fonte de alta tensão e a Figura 18 demonstra a montagem final da fonte.

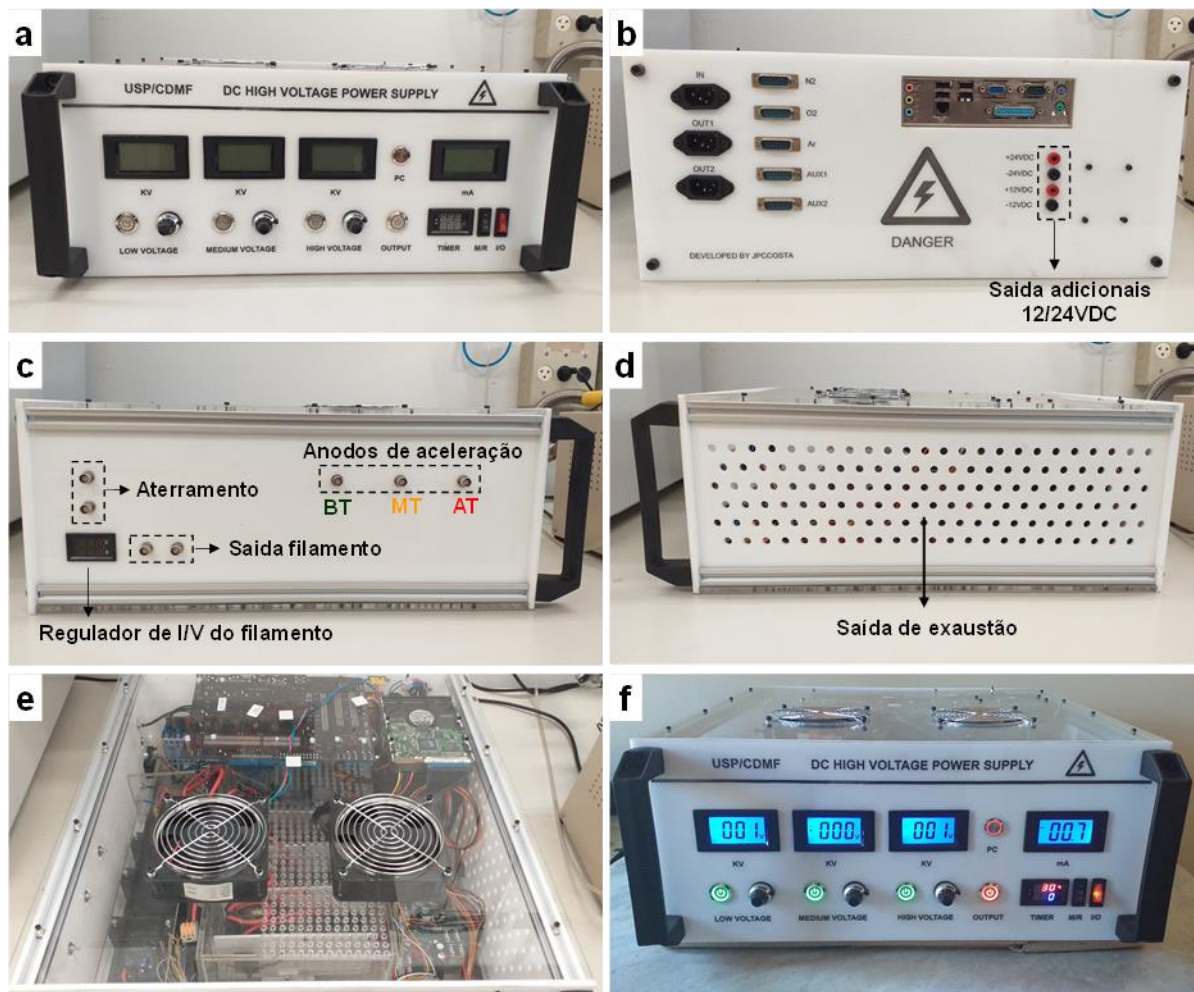
Figura 17 - Projeto da fonte alta tensão (segundo protótipo) mostrando em detalhes o sistema de controle individual dos anodos de aceleração (*flyback+ZVS driver*), módulos divisores de tensão, módulos PWM independentes de controle, bem como os principais componentes utilizados para a automação do equipamento



Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 18 - Montagem final do segundo protótipo da fonte de alta tensão mostrando em detalhes a vista (a) frontal, (b) posterior, (c) lateral direita, (d) lateral esquerda, (e) superior, e a (f) fonte de tensão ligada mostrando o painel de controle e display de corrente e da tensão aplicada aos anodos de aceleração e sistema de temporização controlado manualmente/remotamente através da chave seletora



Fonte: Elaborado pelo autor

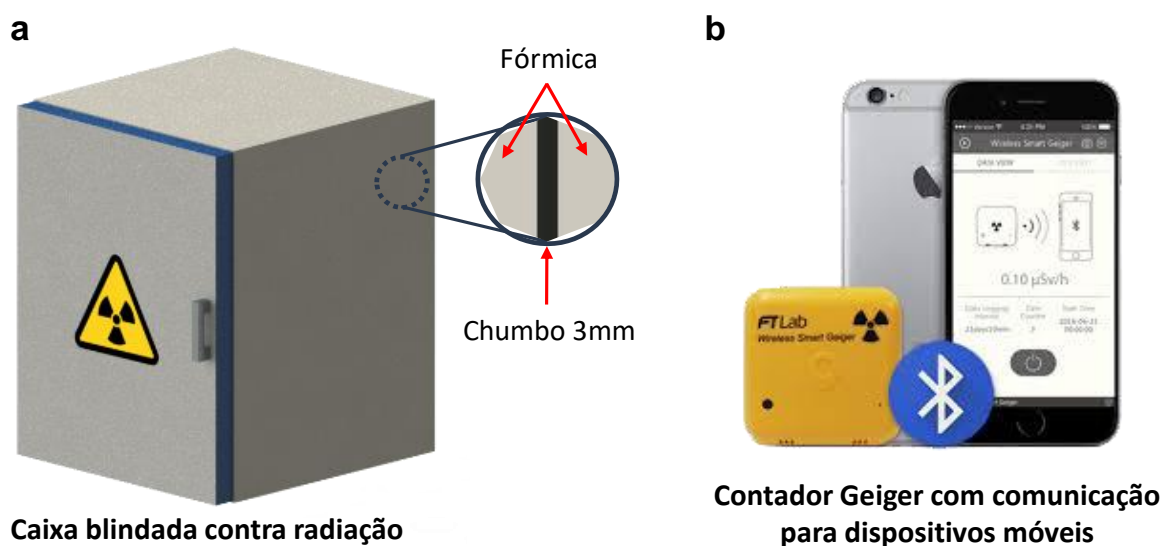
### 3.2.6 Sistema de proteção contra radiações ionizantes

Com o intuito de prevenir qualquer radiação proveniente da desaceleração dos elétrons de alta energia emitidos pelo canhão de elétrons contra o material, sistemas de segurança e proteção para o operador foram projetados. Desta forma, foi implementado um modo de aquisição de imagem em tempo real por meio de uma câmera (Logitech - modelo C920s) fixada na janela de inspeção do tubo principal.

Para determinar a segurança do sistema contra a radiação emitida, um contador Geiger com conexão sem fio para dispositivos móveis (FTLab – modelo BSC 001)[68] foi utilizado para medir as radiações ionizantes (radiação gama e raios-X). Como proteção auxiliar foi projetado e fabricado uma caixa blindada com laminado de chumbo de 3mm de espessura contra

as radiações ionizantes geradas durante o processo de irradiação (GRX). O isolamento com placas de chumbo é necessário porque os raios-X gerados durante o processo de irradiação, é uma das formas de radiação mais fortes que existem capaz de atravessar tecidos, células e causar mutações que podem levar ao câncer. Por este motivo existe uma preocupação adicional com relação aos materiais que serão irradiados e que podem emitir radiação ionizante proveniente da desaceleração dos elétrons de alta energia. A Figura 19 exhibe os componentes de segurança e prevenção contra radiações ionizantes utilizadas no sistema de irradiação.

Figura 19 - (a) Caixa blindada de chumbo contra radiações ionizantes (b) Contador Geiger sem fio com comunicação para dispositivos móveis.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.7 Mesa de sustentação e montagem final do sistema de irradiação

Uma mesa para sustentar o sistema de irradiação por feixe de elétrons foi projetada e confeccionada em metalon galvanizado, e um suporte em MDF para disposição da fonte de alta tensão, controladores de fluxo de massa digital para os diferentes gases que podem ser utilizados durante o processo de irradiação ( $N_2$ ,  $O_2$  e Ar), sistema de segurança e medição de radiações ionizantes, bem como o computador utilizado para a automação do dispositivo.

O projeto da mesa é constituído de um sistema de correção telescópica onde é encaixado a caixa de proteção de chumbo, com o intuito de facilitar a operação e manuseio da câmara. As dimensões da mesa de sustentação para dispor todo o sistema e demais componentes e sistemas de automação é de 90x90x120mm.

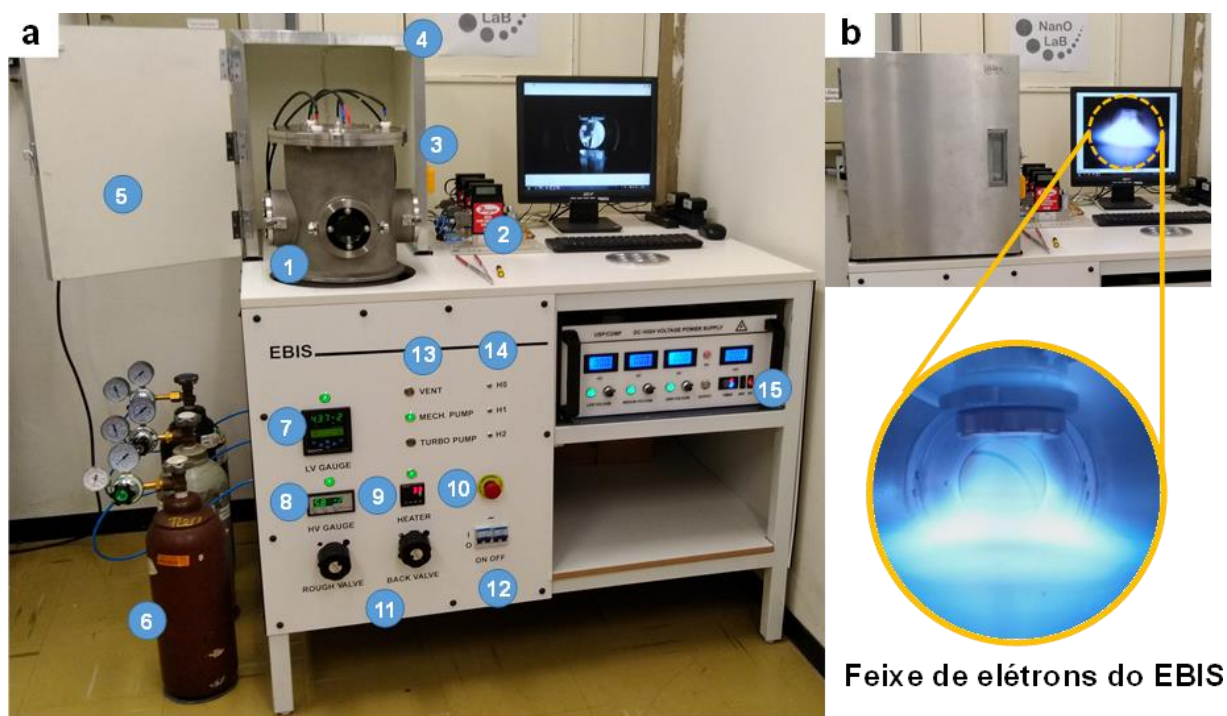
Na parte frontal da mesa foi instalado um painel em MDF onde foram dispostos os controladores de baixo e alto vácuo, as válvulas diafragma, para realizar o processo de vácuo



primário (*rough-valve*) e secundário (*back-valve*) da câmara de irradiação, o controlador de temperatura do porta amostras (Novus -1030), a chave geral de alimentação do sistema, botoeira de emergência, botões de ativação da bomba mecânica e bomba turbo molecular, botão para ventilação da câmara de irradiação, bem como LEDs indicadores de aceleração da bomba turbo (H1 – em aceleração, H2 – velocidade de operação) e do processo de irradiação iniciado (H0).

A montagem final do sistema de irradiação contendo todos os componentes e peças projetadas, bem como o feixe de elétrons gerado são demonstrados na Figura 20a e b, respectivamente.

Figura 20 - (a) montagem do sistema final de irradiação por feixe de elétrons exibindo os componentes projetados para este sistema: 1 – câmara de irradiação por feixe de elétrons, 2- módulos de injeção de gases, 3- contador Geiger, 4- sensor magnético de operação do feixe, 5- caixa blindada de chumbo contra radiações ionizantes, 6- cilindros de gases para atmosfera controlada (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar); 7,8 controladores de monitoramento de baixo e alto vácuo, respectivamente, 9 – controlador de aquecimento do porta amostras, 10- botoeira de emergência, 11- válvulas diafragma (*rough e back valve*), 12- Chave geral de alimentação do sistema, 13- botões de ativação da bomba mecânica e da bomba turbo molecular, 14- LEDs indicadores de processo e operação, 15- Fonte de alta tensão (b) sistema de irradiação por feixe de elétrons montado e em operação.



Fonte: Elaborado pelo autor

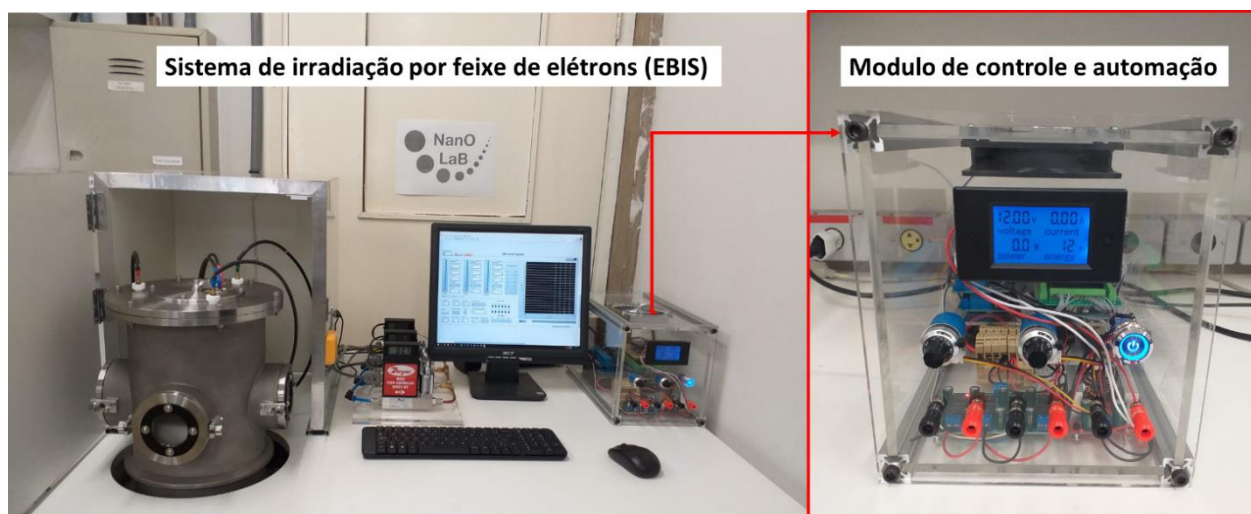
### 3.2.8 Automação do processo de irradiação por feixe de elétrons.

#### 3.2.8.1 Módulo de controle (*Hardware*)

Para a automação do processo de irradiação, foi desenvolvido um módulo de controle externo para os componentes da fonte de alta tensão, constituído por um sistema individual de leitura e aquisição para cada medidor de fluxo digital, leitura de pressão da câmara de vácuo, controle da tensão aplicada aos anodos de aceleração e canais de aquisição de sinais amperométricos. A necessidade de isolar o módulo de controle da fonte de alta tensão, deve-se ao fato da alta frequência gerado pelas bobinas *flybacks* e o circuito ZVS interferirem diretamente nos circuitos digitais de controle e aquisição dos sinais amperométricos.

A Figura 21 mostra detalhes do módulo integrado ao sistema de irradiação.

Figura 21 - Módulo de controle e automação do sistema de irradiação por feixe de elétrons.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O módulo desenvolvido é composto por um microcontrolador Arduino Mega 2560 responsável pelo controle e aquisição dos sinais, uma fonte de corrente/tensão ajustável (10V a 60V e corrente máxima de 15A), , uma saída de 12V – 20A para a alimentação dos controladores de fluxo de massa digital, 2 módulos reles de 8 canais utilizados para a ativação das bombas mecânicas/ turbo molecular, e ativação dos canais de tensão de aceleração nos anodos (BT, MT, AT), e uma placa de interfaceamento para controle dos fluxometro de massa digitais e aquisição de canais de medidas amperométricas de materiais e/ou sensores.

A placa controladora e de interfaceamento (*Shield*) para conexão com o Arduino Mega 2560 foi projetada em software ECAD (*Proteus LabCenter*) e fabricada usando LPKF ProtoMat S63 em um substrato FR4 de PCI (Placa de Circuito Impresso).

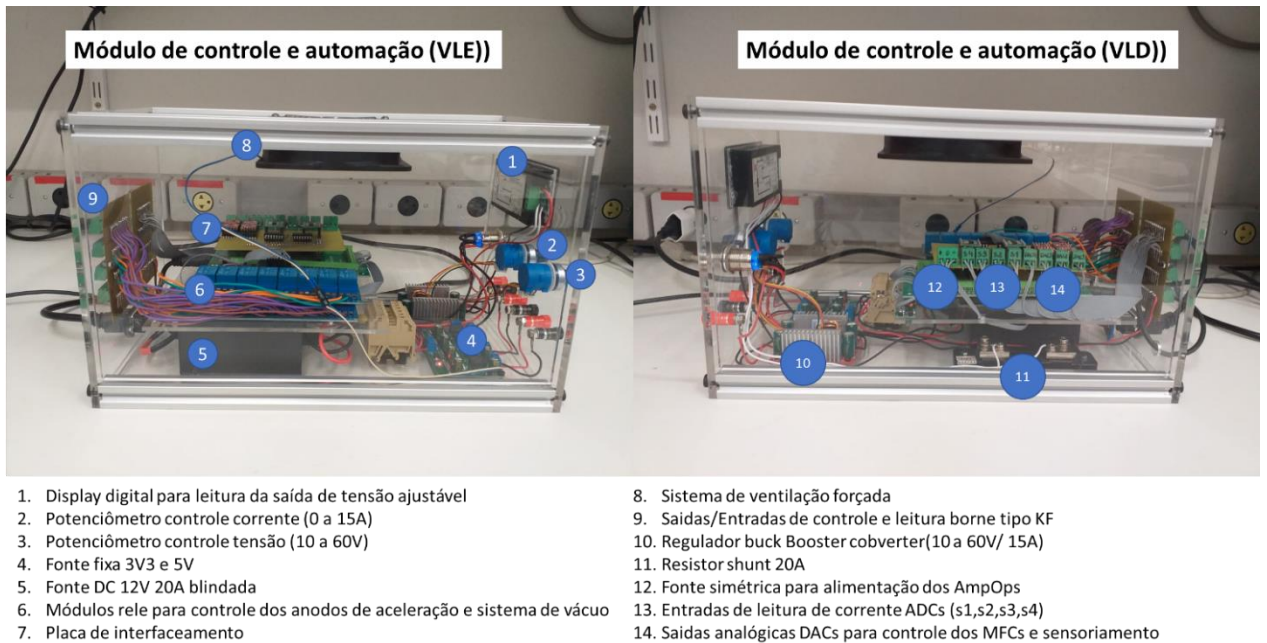
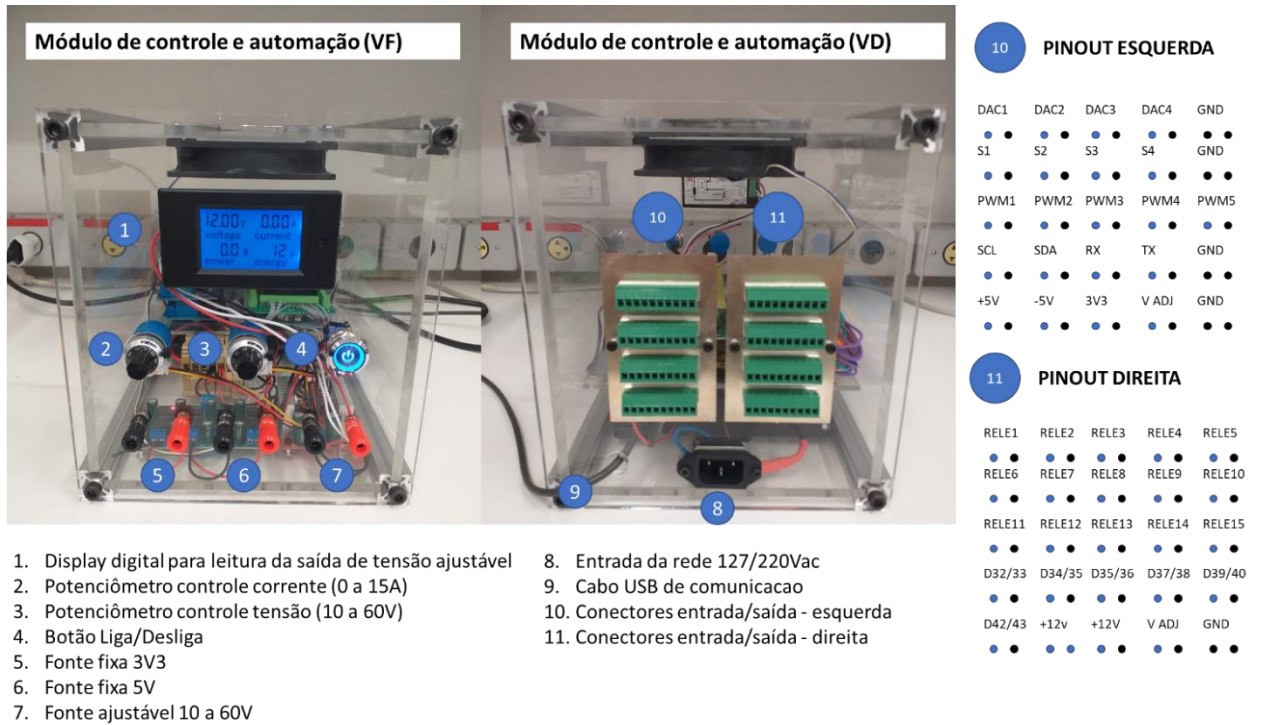
Para proteger o cobre da oxidação e melhorar a soldabilidade dos componentes SMD, uma solução de nitrato de prata foi utilizada. Os componentes passivos (resistores e capacitores) empregados no sistema possuem uma precisão de entre 0,5 a 1,0 % o que permite uma melhor precisão no sinal coletado pelos amplificadores operacionais. Esta placa de interfaceamento é composta por:

- 3 DACs - modelo MCP4728: sendo 3 deles utilizado para o ajuste individual dos controladores de fluxo de massa digital (0-5V convertidos em valores de 0 a 100sccm),
- 1 DAC utilizado para aplicar tensão ( $\pm 5V$ ) aos canais de sensoriamento durante o processo de irradiação (S1, S2, S3 e S4),
- 2 amplificadores operacionais quádruplos- modelo AD8609: operando em modo de transimpedância, responsável por converter a corrente gerada em um sensor ou material durante o processo de irradiação em um valor de tensão proporcional para que possa ser lido pelos conversores ADCs do Arduino Mega;
- 2 *switches* bilaterais quádruplos - modelo CD4066: responsável por selecionar o ganho dos resistores de *feedback* dos amplificadores de transimpedância em uma faixa de leitura de 1 mA, 100  $\mu A$ , 10  $\mu A$ , 1  $\mu A$ .
- 1 circuito integrado ICL7660: responsável pelo controle simétrico da tensão aplicada aos amplificadores operacionais ( $\pm 5V$ ).

Além da placa de interfaceamento para o controle dos gases e aquisição de corrente nos canais de sensoriamento, o módulo é composto por fonte de tensão fixa 3V3, 5V e 12V, e uma fonte ajustável de 10 a 60V para futuras implementações de circuitos de controle do sistema de irradiação. Para facilitar o manuseio das conexões do sistema de irradiação, bem como futuras implementações no módulo de controle, bornes tipo KF com engate rápido foram utilizados.

A Figura 22 ilustra em detalhes os principais componentes eletrônicos que constituem o módulo de automação, bem como a descrição dos terminais de saída.

Figura 22 - Principais componentes eletrônicos e descrição dos terminais de saída (*pinout*) do módulo de controle e automação



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2.8.2. Interface gráfica de controle (*Software*)

Um *software* dedicado para o controle e automação do processo de irradiação foi projetado e desenvolvido com uma interface amigável para o usuário final.

Nesse sentido, o sistema EBI permite que o usuário opere de forma manual ou automática através da chave seletora no painel frontal da fonte de alta tensão (Figura 18) a fim de obter reprodutibilidade na irradiação das amostras.

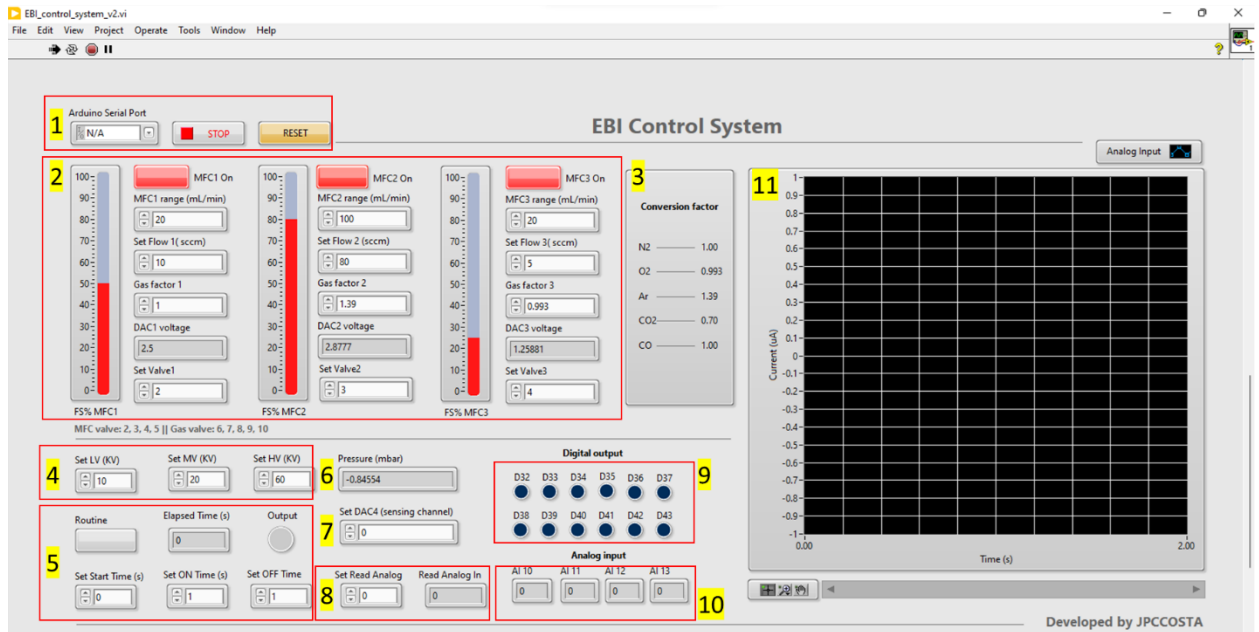
Quando o seletor está no modo R (Remoto) o circuito de alta tensão passa a ser controlado apenas pelo circuito PWM do microcontrolador Arduino Mega 2560, onde o usuário pode determinar a tensão aplicada em cada anodo de aceleração e o tempo de irradiação.

O *software* foi desenvolvido em *LabView*[69] com o modulo *LINX*[70] de integração com a placa Arduino e a interface de programação ArduinoIDE. A Figura 23a apresenta em parte dos blocos do código desenvolvido em *LabView* e a Figura 23b os detalhes da frente do painel de interface de controle para o usuário composta por:

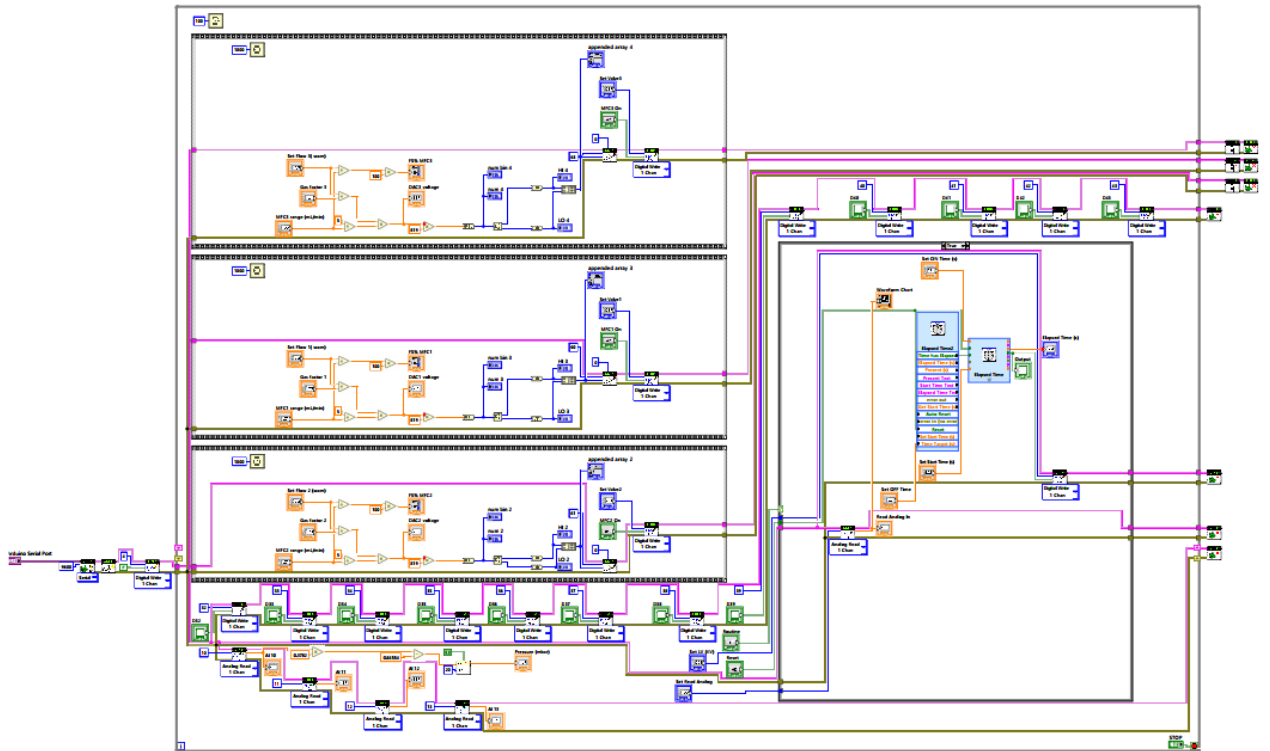
- 1 – Seleção da porta de comunicação do Arduino (COM PORT) e botões para desativar (STOP) e resetar o *software* (RESET),
- 2 – Controle do MFC1, 2 e 3: Botão de ativação do fluxometro digital, definição da escala, definição da vazão em SCCM, fator de conversão para cada gás, ativação de válvula de purga, leitura do valor de tensão aplicado pelo DAC,
- 3 – Tabela com valores de conversão para os diferentes gases que podem ser inseridos no medidor de fluxo digital, para a correta e precisa injeção dos gases na câmara de irradiação,
- 4 – Controle da tensão aplicada aos anodos de baixa (LV), média (MV) e alta tensão (HV),
- 5 – Controle de rotina de irradiação, leitura do tempo, indicação da saída do relé, seletores de tempo de início (Start Time), em nível alto (ON Time) e nível baixo (OFF Time),
- 6 – Leitura da pressão interna da câmara de irradiação
- 7 – Define o canal de sensoriamento (DAC)
- 8 – Define canal de leitura e aquisição dos sinais amperométricos (ADCs)
- 9 – 12 saídas digitais I/O de controle para futuras implementações
- 10 – 4 canais de leitura analógica em tempo real (ADCs)
- 11 – Gráfico de leitura em tempo real do sinal analógico ADC



Figura 23 - Software de controle e automação do processo do sistema de irradiação por feixe de elétrons (a) painel de interface para o usuário (b) parte do diagrama em blocos do código desenvolvido em *LabView*



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

## CAPÍTULO 4

### **Irradiação por feixe de elétrons para a formação de filme espesso de Ag em semicondutor de $\text{Ag}_3\text{PO}_4$**

#### **4.1 Introdução**

O semicondutor fosfato de prata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) tem atraído considerável interesse da comunidade científica e de setores de desenvolvimento tecnológico nos últimos anos, devido as diferentes e inovadoras aplicações provenientes das suas propriedades ópticas[71], fotoelétricas[72], fotocatalíticas[73] e antibactericidas[74].

Botelho et al[75], relataram o aumento dessas propriedades em virtude do crescimento aleatório de estruturas de prata induzidos pelo feixe de alta energia utilizando microscópio eletrônico de varredura. O excesso de elétrons nessas estruturas favoreceu o surgimento de defeitos superficiais, capaz de estimular a nucleação e o crescimento de filamentos metálicos de Ag.

Portanto, este estudo apresenta a modificação provocada pela irradiação por feixe de elétrons no semicondutor  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , utilizando o sistema de irradiação por feixe de elétrons desenvolvido. Através da tensão de aceleração e da corrente utilizada neste experimento, a formação de um filme espesso de Ag na superfície do semicondutor  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  é realizada pela primeira vez sem a utilização de agentes redutores ou solventes.

Os resultados foram analisados por várias técnicas caracterização (difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X), confirmando que a interação desse material com o feixe de elétrons possibilitou a migração dos cátions de Ag da rede cristalina do fosfato de prata para a sua superfície, com a concomitante formação do filme espesso de prata metálica. Assim, esta estratégia abre um caminho para um processo de fabricação de baixo custo e altamente escalável de materiais multifuncionais inovadores.

#### **4.2 Objetivo**

Induzir e estudar a modificação do fosfato de prata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) irradiado pelo sistema de feixe de elétrons de alta energia desenvolvido.

### 4.3 Material e Métodos

#### 4.3.1 Síntese $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e preparação das pastilhas

Os semicondutores  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  foram sintetizados por coprecipitação a  $60^\circ\text{C}$ . Primeiro, 3mmol de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , Cennabras, 98%) e 1mmol de fosfato de hidrogênio diamônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Alfa-Aesar, 98%) foram dissolvidos em 50mL de água destilada e 50mL de etanol em dois béqueres. Após a dissolução, a solução de  $\text{AgNO}_3$  foi adicionada à solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  e misturada por 20min sob agitação magnética. O precipitado amarelo foi lavado até o pH neutro ser alcançado e seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$ . O pó de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  obtido, foi então prensado a frio a uma pressão de aproximadamente 500MPa em pastilhas circulares com diâmetros e espessuras de 5mm e 1mm, respectivamente. Três pastilhas foram preparadas para cada irradiação para avaliar a reprodutibilidade do sistema desenvolvido e seu uso nas técnicas de caracterização.

#### 4.3.2 Parâmetros para a irradiação

As pastilhas de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  foram submetidas à irradiação pelo equipamento desenvolvido, sendo definido as tensões de aceleração dos anodos: baixa tensão 600V, média tensão 3kV, alta tensão 18kV e corrente de 15mA para tempos de 1, 2, 4 e 8min. Os diferentes tempos de irradiação foram estabelecidos para observar as interações dos elétrons no crescimento da prata metálica na superfície das pastilhas de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Todo o experimento de irradiação foi realizado sob vácuo de  $10^{-3}$ mTorr.

#### 4.3.3 Caracterizações estruturais do material irradiado

O material semicondutor de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sintetizado foi avaliado por diferentes técnicas de caracterização em colaboração com o Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF), com o objetivo de analisar os defeitos estruturais provocados pela irradiação. Neste estudo as pastilhas de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  foram submetidas às técnicas de análise e caracterização por Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM - *Field Emission Scanning Electron Microscope*), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de espalhamento Micro-Raman e Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).



## 4.4 Resultados e Discussão

### 4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM)

A Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada a fim de investigar as características morfológicas das pastilhas irradiadas em função da dose total de elétrons em diferentes tempos de irradiação, através de um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo FEI (Modelo Inspect F50) operando a 5kV. Neste estudo, as amostras foram cortadas mecanicamente para as medidas de seção transversal, uma vez que o corte da camada relativamente espessa obtida de prata por técnicas mais avançadas como o *Focused Ion Beam* (FIB), iria induzir o crescimento de prata, amorfização e deposição de íons de gálio durante processo de corte, modificando a estrutura do material[76–79].

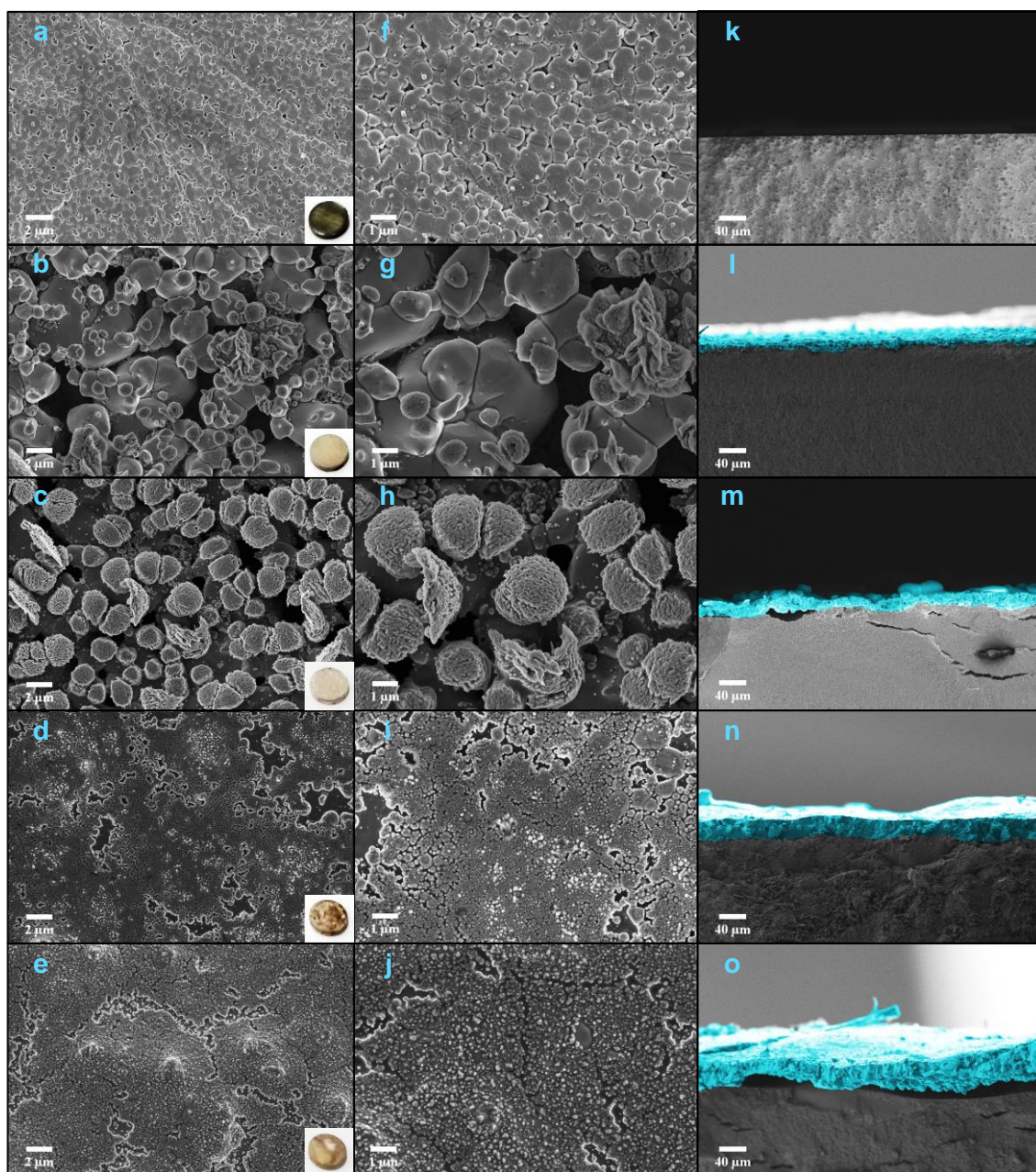
As imagens da superfície das pastilhas de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  são apresentadas na Figura 24 em duas magnificações de 10KX (a-e) e 20KX (f-j), bem como a seção transversal para cada amostra irradiada (k-o). O tamanho médio das partículas da pastilha de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sem irradiação foi de  $0.798\mu\text{m}$  apresentando uma alta compactação. Após a irradiação das pastilhas por um tempo de 1min (Figura 24b), foram observados um aumento do tamanho das partículas.

Diante dessas alterações, os processos de difusão podem ser favorecidos devido às alterações eletrônicas e estruturais do material, provocando processos de sinterização. Portanto, de acordo com *Chernyavskii*, o transporte de massa em altas temperaturas é acelerado em estruturas iônicas devido ao aquecimento e sinterização por feixe de elétrons [80].

A taxa de sinterização no sistema de elétrons depende da tensão, da corrente de aceleração e do vácuo utilizado no equipamento. Desta forma, com o aumento do tempo de irradiação, a formação de novas estruturas (Figura 24c, h) e uma camada sinterizada na superfície da pastilha de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  foi observado (Figura 24n, o).

Quando a pastilha de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  foi irradiada por 1min, uma camada espessa ( $6,9\mu\text{m}$ ) foi formada em sua superfície, cuja espessura aumentou com o tempo de irradiação ( $19,5\mu\text{m}$ ,  $27,3\mu\text{m}$  e  $38,5\mu\text{m}$  para os tempos de 2, 4 e 8 min, respectivamente). Assim, a profundidade de penetração e a intensidade de modificação na superfície da pastilha são influenciadas pelos parâmetros do equipamento e pelo tempo de irradiação.

Figura 24 - Imagens de FE-SEM da superfície das pastilhas na magnificação de (a – e) 10kX e (f – j) 20kX, e (k – o), seção transversal de todas as amostras com diferentes tempos de irradiação 0, 1, 2, 4 e 8 min, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para estimar a profundidade de penetração do feixe de elétrons incidente (18keV) através das camadas formadas de Ag, os valores calculados podem ser obtidos pela equação de *Kanaya-Okayama*[81], geralmente empregada em microscopia eletrônica, sendo:

$$R = \frac{0.0276 \cdot A \cdot E_0^n}{(Z^{0.89} \cdot \rho)} \mu m \quad (5),$$

onde  $R$  é o valor da profundidade de penetração do feixe de elétrons,  $A$  é o peso atômico do

material em g/mol,  $n$  é uma constante definida em 1.35 quando a energia do feixe é menor que 5KeV e 1.67 quando é maior que 5KeV,  $E_0$  é a tensão do feixe em kV,  $Z$  é o número atômico do material, e  $r$  é a densidade do material dada em g/cm<sup>2</sup>.

Apesar do processo de sinterização da camada de Ag por irradiação com feixe de elétrons ter ocorrido, pode-se observar nas imagens de microscopia, espaços vazios entre as nanopartículas. Como o feixe de elétrons passa por uma camada formada por nanopartículas e, portanto, poros, a densidade aparente deve ser considerada para o cálculo, pois leva em conta o espaço vazio entre as nanopartículas, em contraste com a densidade real.

Portanto, de acordo com a equação (5), considerando a energia do feixe de elétrons de 18kV, o peso e o número atômico dos átomos de prata e a densidade aparente da prata em vez da densidade real, o valor estimado da profundidade de penetração do feixe de elétrons em nosso caso é 38,7 $\mu$ m.

Um fenômeno comum que ocorre na interação do feixe de elétrons de alta energia com a matéria, é a produção de raios-X de *Bremsstrahlung*, como consequência da desaceleração dos elétrons pela interação com o campo elétrico do núcleo e a camada eletrônica dos átomos do Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Porém, considerando uma desaceleração parcial da energia cinética ou mesmo a energia cinética total (limite de *Duane-Hunt*)[82], os fótons de raios-X produzidos provocariam o efeito fotoelétrico nos átomos de P e O, e poderiam reduzir íons prata (Ag<sup>+</sup>). No entanto, devido à espessa camada de Ag formada, a desaceleração do feixe de elétrons estaria perto do limite de *Duane-Hunt*[82], produzindo raios-X de *Bremsstrahlung* de cerca de 18keV e, portanto, fotoelétrons com energias ligeiramente inferiores a 18kV.

Desta forma, o caminho livre médio desses fotoelétrons seria de aproximadamente 1nm, que é uma distância relativamente curta para que a mobilidade de um elétron produza uma camada espessa de Ag. Sendo assim, um possível mecanismo para a formação da camada espessa que obtivemos nesse estudo foi devido a injeção de elétrons adicionais na estrutura eletrônica da Ag pela irradiação por feixe de elétrons de alta energia produzido pelo equipamento desenvolvido.

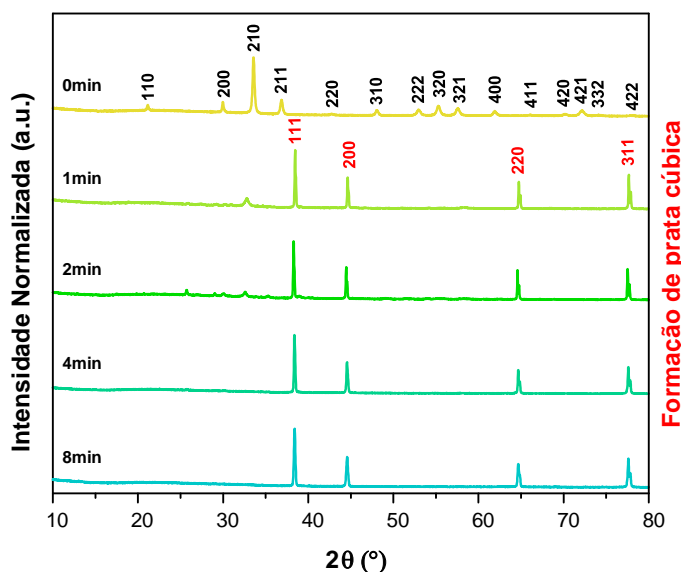
A redução dos íons prata (Ag<sup>+</sup>) para a formação de nanopartículas ou camadas de prata metálica (Ag<sup>0</sup>) tem sido estudada por diversos métodos, como irradiação de fótons[83,84], irradiação de elétrons[85] e o uso de agentes redutores[86,87]. No que diz respeito à formação de nanopartículas ou camadas metálicas de Ag por luz visível ou irradiação ultravioleta, conforme amplamente relatado por diversos trabalhos, o processo de fotorredução da Ag<sup>+</sup> é

geralmente realizado em meio aquoso e comumente requer o uso de aditivos[88]. Nesses processos, o mecanismo de fotorredução surge de reações redox que ocorrem na interface sólido-líquido, em que o meio líquido fornece elétrons para a estruturas do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  por reações oxidativas. No sistema desenvolvido, foi possível a redução da prata somente pela irradiação de elétrons de alta energia produzido pelo equipamento.

#### 4.4.2 Difração de raios X (DRX)

A estrutura cristalina e a ordenação de longo alcance de todas as pastilhas preparadas foram caracterizadas por difração de raios-X em um difratômetro D/Max-2500PC (Rigaku, Japão) usando radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), na faixa de  $10 - 110^\circ 2\theta$  e uma taxa de varredura de  $0,5^\circ\text{min}^{-1}$ . Os padrões de raios-X são mostrados na Figura 25, que confirmam as estruturas cristalinas das amostras.

Figura 25 - Padrões de DRX das amostras irradiadas por diferentes tempos



Fonte: Elaborado pelo autor

Os padrões de raios-X obtidos indicam que os cristais de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  não irradiados possuem uma estrutura cúbica com um grupo espacial de  $P43n$  com duas moléculas por célula unitária ( $Z = 2$ ), sem fases secundárias/contaminação (*Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) nº 14000). Esta estrutura possui dois tipos de coordenação local para os átomos Ag e P, correspondendo a clusters tetraédricos distorcidos de  $[\text{AgO}_4]$  e  $[\text{PO}_4]$ , respectivamente.

Quando as pastilhas foram irradiadas por 1min, foi observada a formação de uma fase adicional de Ag metálica, correspondendo a Ag cúbica ( $a = 4,085 \text{ \AA}$ ) com o grupo espacial de  $Fm3n$  e quatro moléculas por célula unitária ( $Z = 4$ ) (ICSD no. 44387). Com o aumento do

tempo de irradiação, foi observado uma diminuição no conteúdo da fase  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e aumento no conteúdo de Ag metálica, produzindo apenas Ag metálica após 4min de irradiação.

As imagens de FE-SEM são consistentes com os resultados de DRX e explicam a formação (em nível atômico) das camadas de prata na superfície das pastilhas de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  provocadas pela irradiação, como os distúrbios estruturais e eletrônicos induzidos que estão associados à redução dos cátions de prata dos aglomerados de  $\text{AgO}_4$  do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  seguido pela formação de Ag metálica.

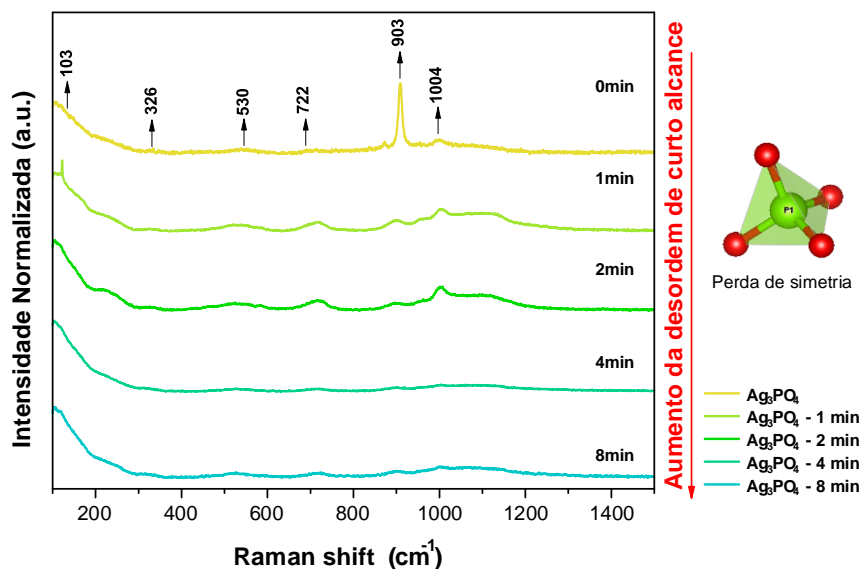
#### 4.4.3 Espectroscopia de espalhamento Micro Raman

Medidas de espectroscopia de espalhamento Micro Raman foram utilizadas a fim de investigar e complementar os resultados de DRX para avaliar a ordem/desordem estrutural de curto alcance das pastilhas de fosfato de prata puro e irradiado, usando um espectrômetro Bruker (modelo Senterra) com um laser de excitação de 785nm (comprimento de onda) operando a uma potência de 50mW.

Os espectros obtidos de todas as amostras são mostrados na Figura 26, onde foi observado os modos vibracionais do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  em 103, 326, 530, 722, 903 e 1004 $\text{cm}^{-1}$ . O modo em 103 $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao modo E de translação/rotação do cluster  $[\text{PO}_4]$ [89]. O modo em 326 $\text{cm}^{-1}$  está relacionado à flexão da ligação P – O[90]. O modo em 530  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado à curvatura assimétrica da transição T2 no cluster  $[\text{PO}_4]$ [89]. Os modos em 722 (T2), 903 (A1) e 1004 (T2)  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados ao alongamento das ligações O – P – O; os dois primeiros correspondem a movimentos simétricos, enquanto os últimos correspondem a movimentos assimétricos[89].

Com o aumento do tempo de irradiação, o número de modos Raman foi reduzido devido à perda de simetria dos clusters de  $[\text{PO}_4]$  do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Isso é atribuído à desestabilização do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  em direção à formação da prata metálica. Portanto, além dos resultados de DRX e das imagens FE-SEM; os espectros Raman mostraram que a irradiação por feixe de elétrons alterou consideravelmente a ordem inicial do sistema para longo, médio e curto alcance. Esse distúrbio é atribuído à interação dos elétrons com o  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , que aumentou as distâncias da ligação Ag – O no cluster  $[\text{AgO}_4]$  até que o excesso de elétrons pudesse formar a prata metálica na superfície do semicondutor[89].

Figura 26 - Espectros Raman das amostras irradiadas por tempos diferentes



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).

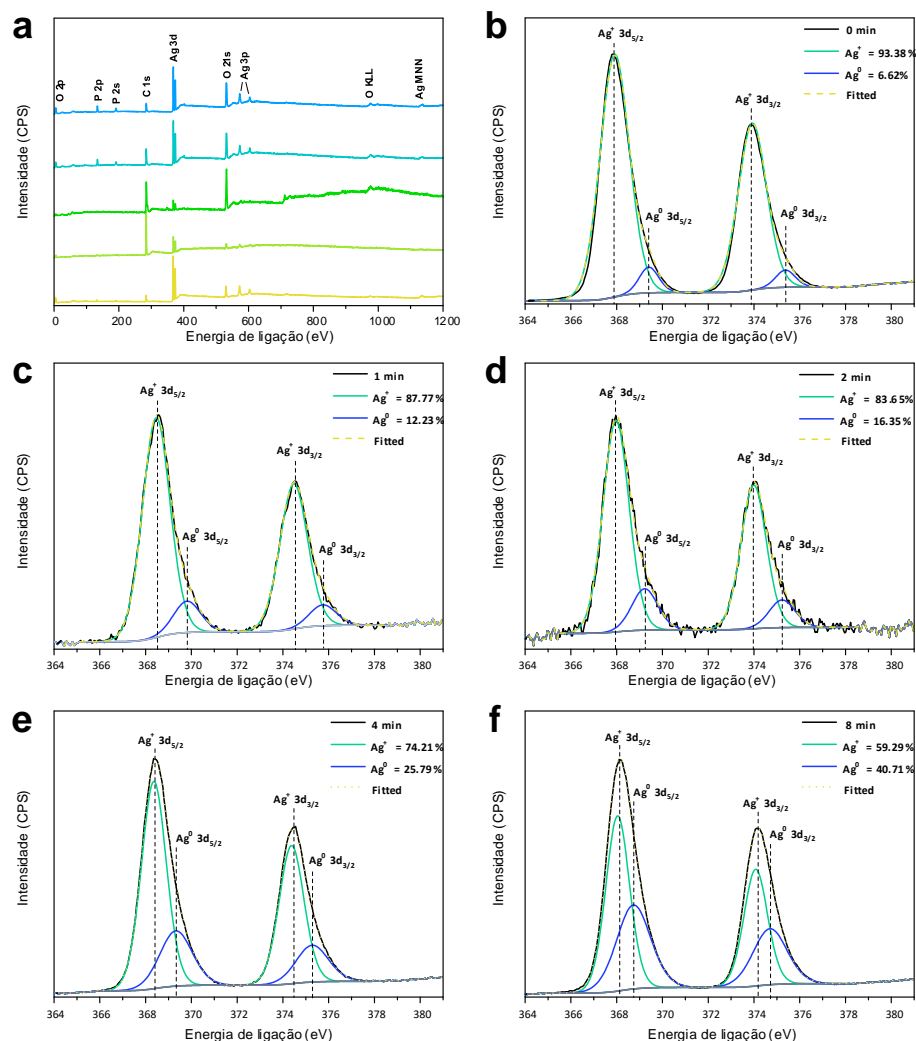
Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (Scienta Omicron ESCA +, Alemanha) foram realizadas para determinar a composição elementar da superfície de todas as pastilhas, utilizando radiação monocromática de Al K  $\alpha$  (1486,7eV). As energias de ligação de todos os elementos foram calibradas por referência ao pico C 1s em 284,8eV.

O propósito desta análise foi de investigar as mudanças nas energias de ligação resultantes da irradiação de elétrons e determinar os estados de valência, incluindo oxidação e redução, presentes na superfície da amostra.

Os picos de energia de ligação Ag, P e O foram observados para todas as amostras (Figura 27a), além dos picos relacionados ao C atribuídos ao instrumento XPS. Não foram identificados picos relacionados a outros elementos, o que confirma que os materiais eram compostos apenas por Ag, P e O. A Figura 27b-f mostra os espectros de alta resolução de Ag na região 3d contendo Ag 3d 3/2 (373,93eV) e Ag 3d 5/2 (367,91eV).



Figura 27 - (a) Espectro XPS (b–f) e espectros de alta resolução Ag 3d das amostras



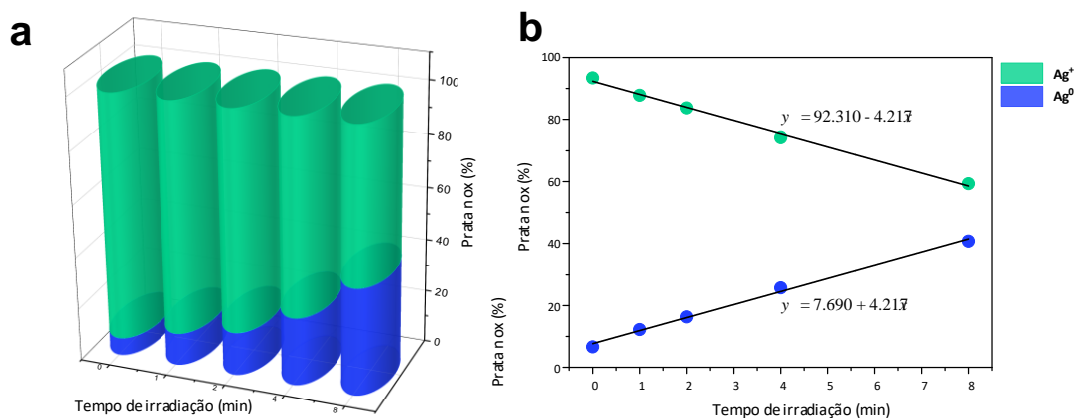
Fonte: Elaborado pelo autor

Para cada pico a deconvolução produziu dois componentes, indicando dois estados de oxidação diferentes. Para  $Ag^0$  os picos foram observados em 375,37 e 369,41 eV, correspondendo aos acoplamentos spin-órbita 3d 3/2 e 3d 5/2, respectivamente. Para  $Ag^+$ , os picos foram observados em 373,93 e 367,91 eV correspondentes aos acoplamentos spin-órbita 3d 3/2 e 3d 5/2, respectivamente. Os espectros de alta resolução da prata foram usados para quantificar as quantidades de  $Ag^0$  e  $Ag^+$  nas superfícies das pastilhas, conforme mostrado na Figura 28a.

Uma pequena quantidade de  $Ag^0$  foi observada no  $Ag_3PO_4$  obtido sem irradiação, pois qualquer tipo de radiação eletromagnética pode reduzir a formação da Ag no semiconductor  $Ag_3PO_4$ . Após a irradiação do material com elétrons, um aumento linear no conteúdo de  $Ag^0$  e uma diminuição linear no conteúdo de  $Ag^+$  (Figura 28b) foram observados, os quais foram usados para obter as equações de formação de ambos em função do tempo. Com base nesses

resultados, pode-se estimar a relação entre o tempo e a razão entre  $\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+$  na pastilhas de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , possibilitando um controle fino da composição superficial.

Figura 28 - (a) Concentração de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Ag}^0$  para todas as amostras, (b) equação e curva linear da formação de  $\text{Ag}^0$  e redução de  $\text{Ag}^+$  para as amostras irradiadas



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.5 Conclusão

A síntese do filme espesso de Ag pelo sistema de irradiação desenvolvido no semicondutor  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , foi realizado pela primeira vez sem agentes redutores ou solventes. A interação desse material com o feixe de elétrons possibilitou a migração dos cátions de Ag da rede cristalina do fosfato de prata para a sua superfície, com a concomitante formação do filme espesso de prata metálica.

Os resultados de análise e caracterização pelas diferentes técnicas, forneceram informações importantes sobre as estruturas do filme espesso formado e demonstraram a adequação do método de processamento empregado para a sua formação no semicondutor  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

O efeito da formação da camada de Ag induzida por feixe de elétrons por tempo de irradiação na superfície do semicondutor, deve ser considerado em estudos no campo da fotoeletroquímica, uma vez que o material foi obtido sem a adição de solventes ou reagentes, que muitas vezes causam a contaminação e reprodutibilidade do material para a sua aplicação tecnológica.

Sendo assim, esta estratégia abre um caminho para um processo de fabricação de baixo custo e altamente escalável de materiais inovadores.



## CAPÍTULO 5

# **Irradiação por feixe de elétrons aplicado para transformação de carbono alotrópico**

### **5.1 Introdução**

Estudos recentes têm demonstrado uma crescente demanda no desenvolvimento de materiais baseados em carbono devido às suas excelentes propriedades aplicadas na área tecnológica. Contudo, é necessário novos desenvolvimentos na área de síntese destes materiais com o intuito de garantir sua reprodutibilidade e reduzir o uso de reagentes e solventes que muitas vezes é o principal fator da contaminação ou geração de fases secundárias, como na fabricação do grafeno e nanotubos de carbono.

A irradiação por feixe de elétrons nessas estruturas, tem sido utilizada com o intuito de resolver estes problemas e facilitar a produção em larga escala destes materiais. Deste modo, este estudo relata pela primeira vez uma nova estratégia de transformação alotrópica de carbono através da irradiação por feixe de elétrons utilizando o sistema desenvolvido.

A irradiação de elétrons em pastilhas de grafite resultou em uma cobertura de sua superfície com partículas semelhantes a bastões, compostas por diferentes formas alotrópicas de carbono. Além disso, o sistema desenvolvido permitiu a implantação do Fe como material catalítico através da pulverização catódica do ânodo de aceleração de alta tensão durante o processo de EBI em consequência da alta tensão e corrente definida para este estudo.

Foi observado por meio de diferentes técnicas de caracterização que as partículas obtidas são preferencialmente compostas por grafite altamente orientado em sua base, grafite policristalino em seu meio e nanopartículas de magnetita em seu topo.

### **5.2 Objetivo**

Induzir a transformação alotrópica do carbono através da irradiação por feixe de elétrons com o intuito de obter um material com alta capacidade tecnológica e facilidade para produção.

### **5.3 Material e Métodos**

#### **5.3.1 Preparação das pastilhas de grafite**

O pó de grafite comercial foi adquirido, e 20mg para cada pastilha foi prensado a frio a uma pressão de aproximadamente 500MPa em um molde com um diâmetro de 5mm, resultando em pastilhas circulares de 1mm de espessura. Três pastilhas foram preparadas para cada tempo de irradiação do feixe de elétrons, a fim de garantir a reprodutibilidade do sistema desenvolvido e sua utilização nas técnicas de caracterização.

#### **5.3.2 Irradiação por feixe de elétrons**

As pastilhas de grafite foram submetidas a um processo de irradiação pelo sistema portátil de irradiação por feixe de elétrons desenvolvido a uma tensão de aceleração de 20kV e corrente de 15mA por 2, 4, 8, 16 e 32min. A irradiação foi realizada sob baixo vácuo ( $10^{-3}$ mTorr). Os diferentes tempos de irradiação do feixe de elétrons foram propostos com o objetivo de observar a interação dos elétrons de alta energia no crescimento de estruturas de carbono em formato de bastão a partir das pastilhas de grafite.

#### **5.3.3 Caracterização**

As pastilhas de grafite puro e as irradiadas pelo sistema, foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização em colaboração com o Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) e com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Brasil (LNNano, CNPEM - Campinas). Neste estudo as pastilhas de grafite foram submetidas às técnicas de análise e caracterização por Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM - *Field Emission Scanning Electron Microscope*), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Espectroscopia de espalhamento Micro-Raman e Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).

## 5.4 Resultado e Discussão

### 5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM) e reconstrução de superfície 3D

A fim de investigar as características morfológicas das pastilhas de grafite irradiadas em função do tempo, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-SEM) em um microscópio FEI (Model Inspect F50). A Figura 29 mostra as imagens FE-SEM da superfície e seção transversal da pastilha pura e irradiadas por feixe de elétrons em diferentes tempos de irradiação (2, 4, 8, 16 e 32 min).

Como pode ser observado na Figura 29a, a superfície da pastilha de grafite pura é composta por placas contendo algumas centenas de nanômetros, resultando em uma superfície plana e compacta. Essas características foram confirmadas pela imagem em corte transversal na Figura 29b.

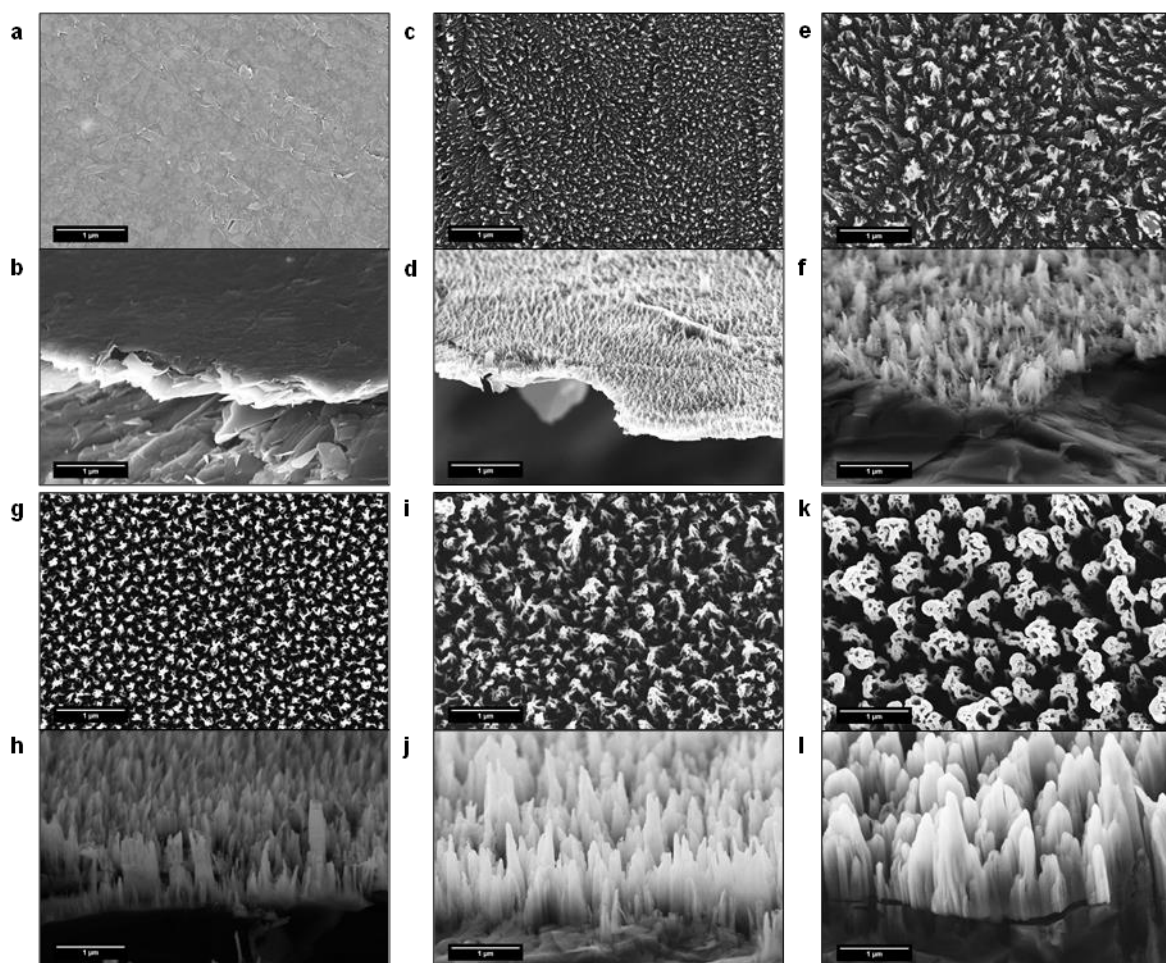
À medida que as pastilhas de grafite foram expostas à irradiação por feixe de elétrons por 2min, uma estrutura em formato de bastão cresceu em toda a sua superfície (Figura 29c – d). Com o aumento do tempo de irradiação, essas estruturas em formato de bastões também foram observadas em toda a superfície das pastilhas de grafite. Porém, houve aumento do comprimento dessas hastes em função do tempo de irradiação.

Uma possível explicação para essa transformação morfológica observada, é devido a capacidade de reconstrução que o carbono possui sob irradiação por feixe de elétrons[27,28,91,92]. O grafite que é formado por placas estáveis de carbono  $sp^2$ , ou seja, três ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ [93], possuem uma estrutura que pode receber elétrons e sofrer modificações estruturais por meio da interação com uma fonte de feixe de elétrons.

Desta forma, quando um feixe de elétrons atinge a superfície do grafite, ocorrem choques inelásticos que modificam as ligações e os ângulos dessa estrutura, formando ligações de carbono  $sp^3$ . Como consequência, ocorre a formação de uma estrutura semelhante a uma molécula de fulereno[29,92,94]. Esta molécula pode se transformar em uma estrutura de nanotubo de carbono[91,95–97] e conseqüentemente por processo de coalescência e sinterização induzida pelo feixe, formar as estruturas tipo bastão obtidas neste estudo.

Nas imagens de corte transversal é possível observar que esses bastões cresceram acima das placas de grafite. Além disso, um aumento na espessura do bastão foi verificado com o aumento do tempo de irradiação. Este efeito ficou mais evidente nas pastilhas irradiadas por 32 min (Figura 29k-l), quando ocorreu um processo de sinterização dos bastões.

Figura 29 - Imagens FE-SEM da superfície e seção transversal das pastilhas de grafite (a – b) e irradiadas por feixe de elétrons para diferentes tempos de dose de exposição: (c – d) 2 min, (e – f) 4 min, (g – h) 8 min, (i – j) 16 min e (k – l) 32 min, respectivamente.



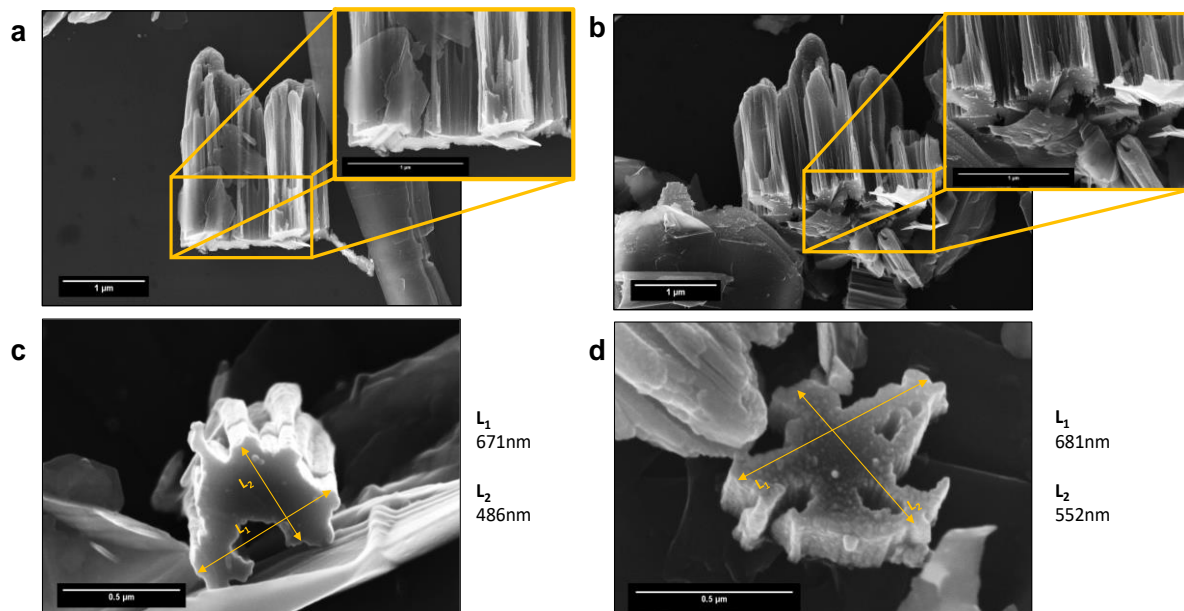
Fonte: Elaborado pelo autor

Com o objetivo de analisar as estruturas obtidas em formato de bastão, a pastilha irradiada por 32min, que apresentou os bastões mais longos, foi imersa em um béquer contendo álcool isopropílico, e posteriormente submetido a um banho ultrassônico (40KHz) por 2min para remover uma fração desses bastões da superfície da pastilha.

A Figura 30 exibe as imagens de FE-SEM dos bastões retirados, onde é possível observar que são compostos por placas dispostas verticalmente fixadas a placas horizontais na superfície da pastilha.

Na região fragmentada, correspondente à base do bastão na Figura 30c e d, foi possível identificar um deslizamento das camadas de grafite originadas das placas de grafite puro, onde os bastões começaram a crescer. Como resultado, há um aumento na largura da haste em relação aos tempos de irradiação mais curtos.

Figura 30 - Imagens FE-SEM (a – b) das partículas em formato de bastão da amostra irradiada por 32min e respectiva ampliação na base da estrutura da partícula, (c) vista inferior da estrutura em forma de bastão e (d) uma região fragmentada que corresponde ao base das partículas em forma de bastão e respectiva medida da largura média.



Fonte: Elaborado pelo autor

Outra característica dos bastões é a diferença na estrutura morfológica entre a base e o topo. Observa-se claramente que o topo é uma região de diâmetro e estrutura menores que a base, e possui um formato pontiagudo. De acordo com isso, espera-se que ambas as regiões tenham comportamentos físico-químicos diferentes[98].

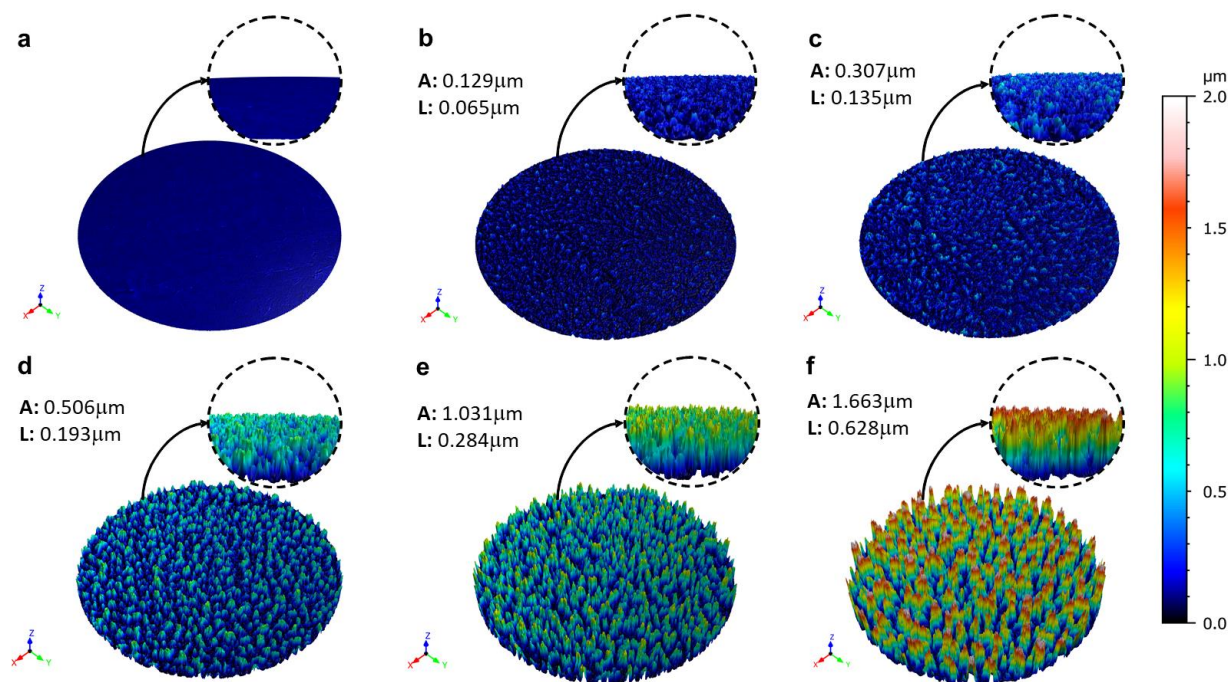
Embora vários trabalhos tenham estudado o efeito da irradiação por feixe de elétrons em amostras de grafite, o estudo de estruturas morfológicas semelhantes a bastões, como as obtidas neste trabalho, é totalmente inovadora. Ressalta-se que três parâmetros foram utilizados: a alta densidade de elétrons no grafite, o baixo vácuo com existência de baixa densidade de oxigênio e a presença de óxido de ferro atuando como catalisador para a formação de fulerenos e nanotubos de carbono.

As imagens coletadas pelo FE-SEM foram analisadas e tratadas com o software Mountains Map Universal, Digital Surf versão 8.0 (Digital Surf, Besançon, França) para gerar a reconstrução 3D da topografia da superfície de todas as amostras. Esta técnica consiste em sobrepor duas imagens da amostra, capturadas em ângulos diferentes (0° e 5°) para obter a projeção da profundidade da imagem.

A Figura 31 mostra a vista isométrica e em corte transversal da topografia da superfície 3D das pastilhas de carbono pura e irradiadas por feixe de elétrons (para 2, 4, 8, 16 e 32 min),

onde é possível observar como a formação e o crescimento dessas microestruturas ocorreram, bem como suas características topográficas de acordo com a dose de irradiação.

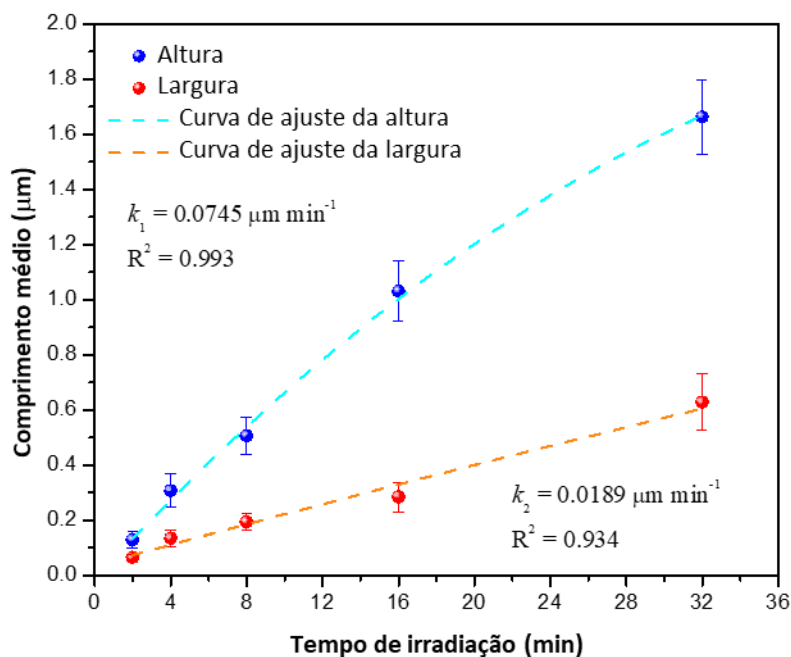
Figura 31 - Reconstrução 3D da superfície das pastilhas com as respectivas alturas (A) e larguras (L) para cada amostra irradiada (a) 0min; (b) 2min; (c) 4min; (d) 8min; (e) 16min e (f) 32min.



Fonte: Elaborado pelo autor

A fim de verificar uma tendência na transformação do grafite e no crescimento dessas estruturas em formato de bastão, os comprimentos médios ( $n=10$ ) dos bastões dessas pastilhas foram plotados em função do tempo de irradiação (Figura 32). Podemos observar que a altura e a largura dos bastões aumentaram com o tempo de irradiação, a qual foi ajustada com uma função polinomial. Assim, a constante de taxa da altura ( $k_1$ ) e da largura ( $k_2$ ) para o crescimento dessas estruturas em função do tempo de irradiação do feixe de elétrons, foi obtida pelo coeficiente angular do ajuste polinomial, sendo  $74,5\text{nm min}^{-1}$  e  $18,9\text{nm min}^{-1}$  respectivamente.

Figura 32 - Média dos comprimentos e largura (n = 10) das estruturas semelhantes a bastão obtida para cada pastilha em função do tempo de irradiação



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por feixe de íons focados (FIB-SEM)

Um microscópio *Focused Ion Beam* (FIB) FEI Nova 600 Nano Lab com fontes de íons de gálio foi utilizado na caracterização e para os cortes transversais da estrutura do grafite.

Para realizar as medidas, a pastilha de grafite irradiada por feixe de elétrons por 32min foi fixada ao porta amostra com fita de carbono e inserido na câmara. O porta amostra foi então inclinado em um ângulo de 52° e colocado a uma distância de trabalho de 5mm. Uma tensão de 16kV e uma corrente de 0.24nA foram estabelecidas para o corte transversal em uma área circular com diâmetro de 6mm, na qual as etapas de corte foram realizadas de 100 em 100nm para observar e compreender o mecanismo de crescimento dessas estruturas.

A técnica SEM-EDS foi utilizada especificamente na caracterização da estrutura para determinar a composição química (qualitativa) do material. A análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) foi realizada usando um detector *X-Max Silicon Drift Detector* (SDD) da Oxford Instruments, com uma tensão de aceleração de 10kV para coletar os elementos constituintes das estruturas obtidas pela irradiação.

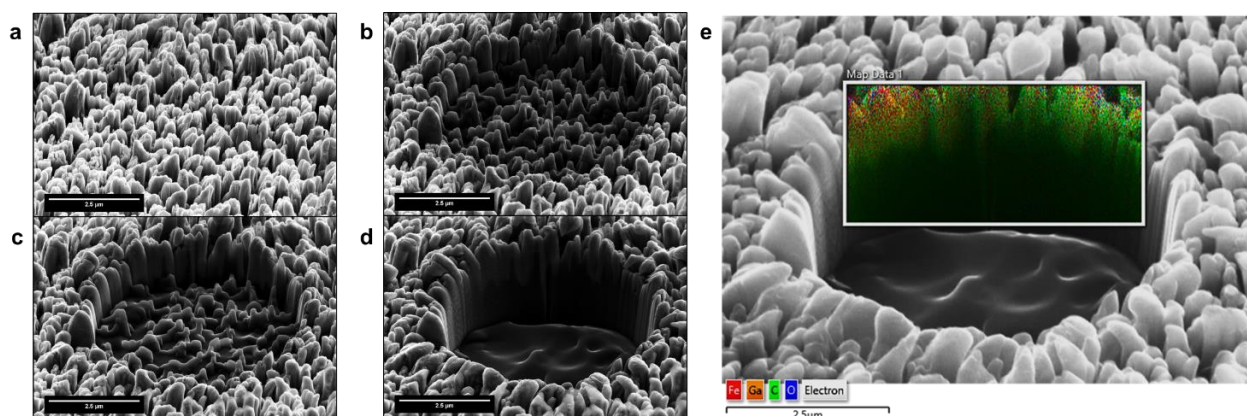
A Figura 33 exibe imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da área da pastilha de 32min selecionada para o corte de seção transversal. A Figura 33a mostra a superfície da pastilha irradiado por 32 min e a Figura 33b – d exibe os bastões cortados pelo



feixe de íons de gálio com uma profundidade de 0,5, 1,0 e 3,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

A análise SEM-EDS foi realizada na área selecionada da seção transversal cortada por feixe de íons de gálio, representada pela Figura 33e. Foi constatado a presença de carbono (79,7%  $\sigma$  0,2), ferro (6,1%  $\sigma$  0,1), oxigênio (4,5%  $\sigma$  0,1) e gálio (9,7%  $\sigma$  0,1) ao longo das hastes após o corte feito pelo FIB.

Figura 33 - (a) Imagens FIB-SEM da área da pastilha selecionada para o corte transversal; imagens dos bastões cortados por feixe de íons de gálio com profundidade de corte de (b) 0,5  $\mu\text{m}$ , (c) 1,0  $\mu\text{m}$  e (d) 3,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente, e (e) a área analisada a partir da soma de todos os dados de raios-X coletados durante a aquisição EDS.



Fonte: Elaborado pelo autor

No entanto, a análise de EDS indicou uma proporção maior de oxigênio na parte superior desses bastões em comparação com o meio e a sua base, que pode ser decorrente dos processos de hibridação induzidos pelo feixe de elétrons. A proporção de oxigênio no topo destes bastões se deve à alta superfície de exposição e, conseqüentemente, à alta superfície de interação com o  $\text{O}_2$  do ar em comparação com o meio e a base da estrutura. Dessa forma, quando o feixe de elétrons irradia as pastilhas de grafite, transforma o carbono  $\text{sp}^2$  coberto de grafite puro em grafite orientado, seguido por um processo de amorfização do carbono  $\text{sp}^3$ .

A análise EDS deu suporte aos processos de transformação estrutural e amorfização das camadas de grafite provocada pela irradiação de elétrons de alta energia e a formação de carbono ligado ao oxigênio.

### 5.4.3 Difração de raios-X (DRX)

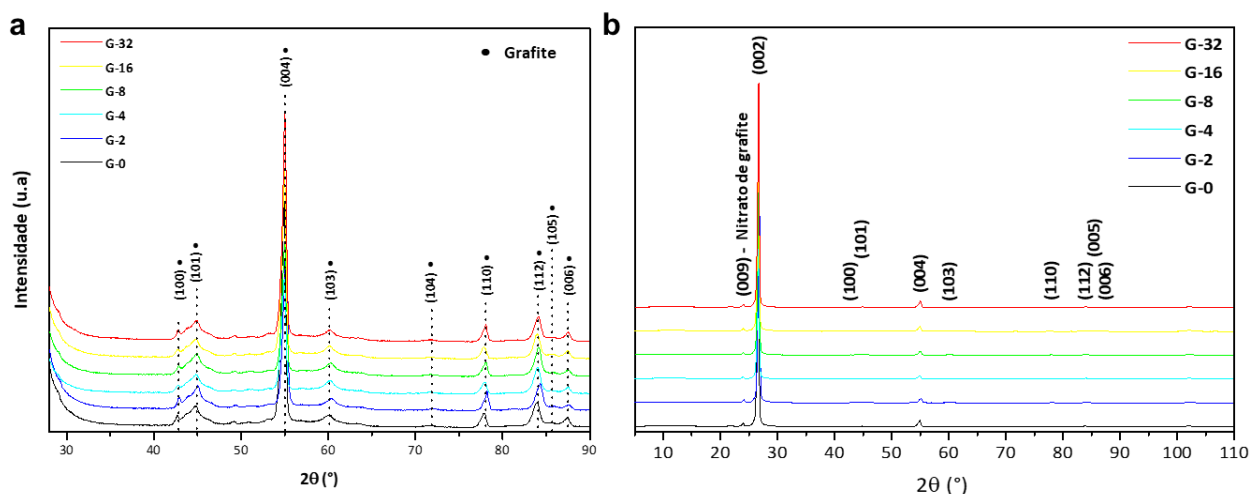
A estrutura cristalina e a ordenação de longo alcance de todas as pastilhas preparadas foram caracterizadas por difração de raios-X em um difratômetro D/Max-2500PC (Rigaku, Japão) usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) na faixa de  $10 - 110^\circ 2\theta$  a uma taxa de varredura



de  $0.5^\circ\text{min}^{-1}$ .

A Figura 34a e b mostra os padrões de DRX das pastilhas pura e irradiadas por feixe de elétrons. Como observado, todos os padrões de DRX estão em concordância com a estrutura do grafite hexagonal, de acordo com a base de dados ICSD No. 76767. Os picos bem definidos para todas as amostras indicam um alto grau de cristalinidade em longo alcance e um empacotamento organizado de camadas de carbono  $sp^2$ .

Figura 34 - (a) padrões de DRX das pastilhas de grafite irradiadas por feixe de elétrons na faixa de  $28-90^\circ$ , e (b)  $10-110^\circ$ .



Fonte: Elaborado pelo autor

Os picos localizados a  $26,60^\circ$ ,  $42,67^\circ$ ,  $44,82^\circ$ ,  $54,92^\circ$ ,  $60,10^\circ$ ,  $77,89^\circ$ ,  $83,93^\circ$ ,  $85,59^\circ$  e  $87,43^\circ$  correspondem à reflexão de (002), (100), (101), (004), (103), (110), (112), (005) e (006) dos planos da estrutura de grafite, respectivamente. No entanto, ao considerar os bastões mais longos crescidos por irradiação de feixe de elétrons, ou seja, a pastilha irradiada por 32min, a espessura da superfície modificada é muito pequena em comparação com a de toda a pastilha.

Sendo assim, as intensidades de reflexões dos planos de grafite hexagonal observadas, são relativamente altas devido à grande quantidade de grafite puro presente no interior das pastilhas, onde quaisquer modificações estruturais na superfície dos bastões não puderam ser detectadas pelos padrões de DRX, devido a intensidade muito baixa em comparação com o corpo (*bulk*) da pastilha. Por este motivo, outras técnicas de caracterização foram utilizadas para analisar a transformação destes bastões na superfície da pastilha.

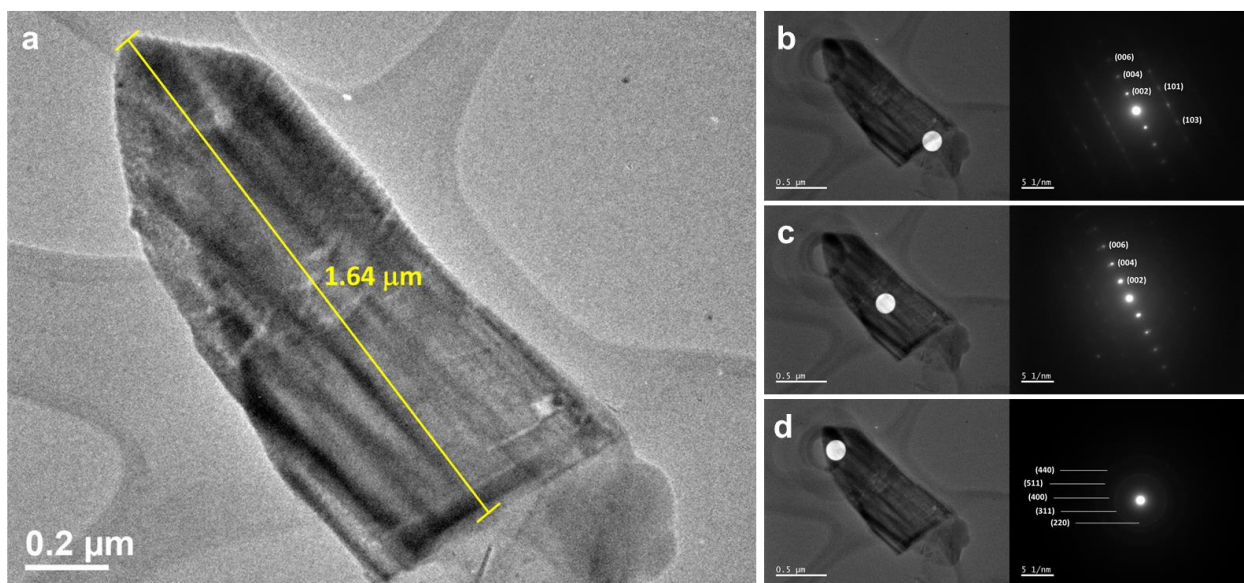
#### 5.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Análises de microscopia eletrônica de transmissão foram conduzidas a fim de determinar e compreender as propriedades estruturais das estruturas em formato de bastão obtidas por irradiação com feixe de elétrons usando um JEOL JEM 2100F.

A Figura 35a mostra a imagem TEM de uma partícula semelhante a um bastão retirada da pastilha irradiada por 32min, onde um comprimento estimado de  $1,64\mu\text{m}$  pode ser visto, o que está em boa concordância com o comprimento médio de partícula obtido pela análise por FE-SEM.

A fim de explorar essa estrutura, medidas de difração de elétrons de área selecionada (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*) foram realizadas no topo, no meio e na base dos bastões. A Figura 35b – d exibe as imagens de TEM das estruturas com a área selecionada para os padrões de difração de elétrons junto com seus planos cristalinos correspondentes.

Figura 35 - Imagens TEM (a) da partícula semelhante a bastão da amostra G-32 com comprimento médio de partícula; e padrões SAED da (b) base, (c) meio e (d) topo da partícula



Fonte: Elaborado pelo autor

Os padrões de difração de elétrons da base do bastão indicaram a presença de grafite monocristalino bem ordenado como a estrutura única que compõe esta região, bem como um crescimento orientado na direção (002). O plano (002) foi identificado como o plano cristalino mais intenso na estrutura do grafite, com uma distância interplanar de  $3,39\text{\AA}$ , o que está em concordância com a ICSD nº 76767.

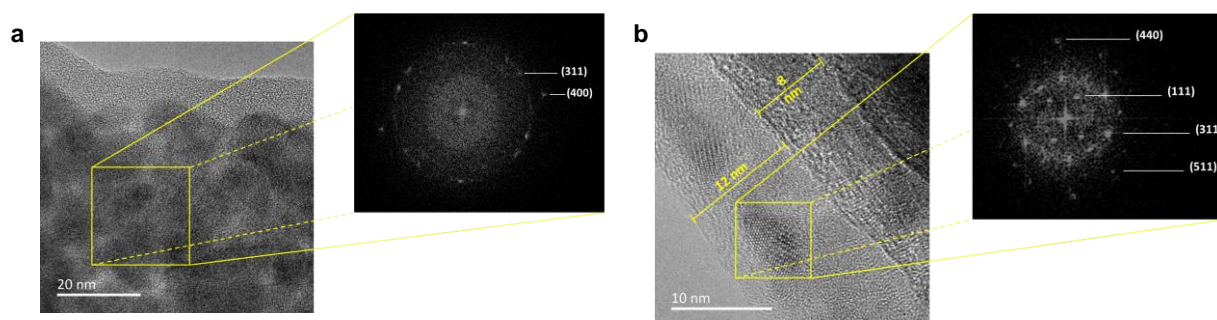
A análise SAED do meio do bastão também mostrou a presença de grafite

monocristalino com um alto grau de orientação na direção (002) em comparação com a base (Figura 35d), o que também pode estar relacionado à redução da espessura da amostra.

No entanto, a análise SAED do topo da partícula em forma de bastão mostrou um padrão de difração diferente em comparação com as demais regiões (meio e base). Conforme esperado neste estudo, o óxido de ferro presente na estrutura foi identificado como o elemento que compõe a partícula. De acordo com os resultados do SAED, os padrões de difração indicaram a presença de Fe na forma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) estrutura cúbica com grupo espacial Fd-3m, que está de acordo com o ICSD nº 633020.

A Figura 36a exibe uma região de superfície da parte superior da partícula irradiada por feixe de elétrons por 32min e seu FFT correspondente da área selecionada. De acordo com a análise FFT, esta região é composta principalmente por partículas de magnetita policristalina ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), corroborando os resultados do SAED, e por uma camada mais externa de carbono amorfo.

Figura 36 - Imagens HRTEM da (a) região de superfície da parte superior da partícula semelhante a bastão irradiada por feixe de elétrons por 32 min e seu FFT correspondente, e (b) a região escura correspondente à magnetita policristalina dispersa na estrutura.



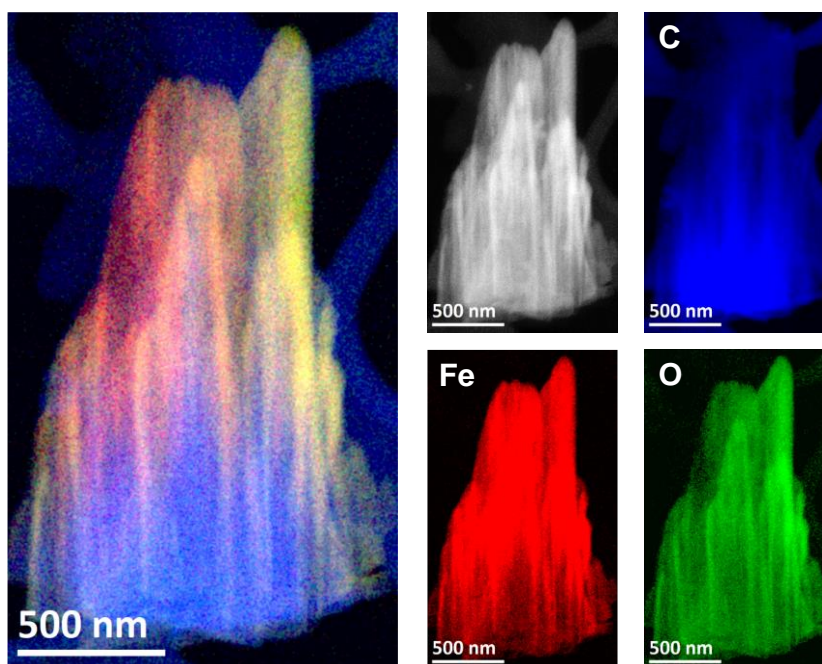
Fonte: Elaborado pelo autor

Ainda na região da superfície do topo desta partícula em forma de bastão, uma região escura correspondente à região de magnetita policristalina dispersa também pode ser observada na Figura 36b, com uma camada de aproximadamente 8nm de espessura e outra (camada mais externa) de aproximadamente 12nm. De acordo com a análise FFT, esta camada mais externa é composta de carbono amorfo com partículas de magnetita embutidas.

A camada de 8nm de espessura é vista como um nanotubo de carbono de paredes múltiplas, com diâmetro semelhante ao obtido por *Wirth et al.*, que era de aproximadamente 10nm[99]. Além da contribuição do Fe como elemento catalítico para o crescimento do fulereno, o óxido de ferro também foi relatado como um material catalítico para o crescimento de nanotubos de carbono[99–101].

As medidas de EDS com tensão de 200kV foram realizadas para identificar e quantificar a composição elementar das partículas semelhantes a bastões obtidas neste estudo. A Figura 37 mostra o mapeamento EDS de uma partícula da pastilha de grafite irradiado por feixe de elétrons por 32 min. Uma maior proporção de carbono (distribuição azul) pode ser observada na base da estrutura em forma de bastão, com um gradiente de concentração ( $73,81\% \pm 0,04$ ) diminuindo em direção ao topo da partícula. A distribuição do ferro apresenta comportamento oposto ao do carbono, marcado pela distribuição em vermelho, o que indica maior proporção ( $14,01\% \pm 0,03$ ) no topo da partícula em forma de bastão, com gradiente de concentração decrescente em direção à base.

Figura 37 - HAADF e imagens de mapeamento EDS da partícula semelhante a bastão da amostra de 32min mostrando os elementos da soma de todos os dados coletados por raios-X durante a análise.



Fonte: Elaborado pelo autor

Como esperado, a presença de oxigênio ( $12,18\% \pm 0,04$ ) pode ser observada em toda a partícula devido a sua contribuição para a formação das partículas de magnetita e da camada de carbono amorfo em sua superfície mais externa. A Figura 37 também mostra a imagem de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF - *High-Angle Annular Dark-Field*) da partícula e a sobreposição das três cores. Portanto, a análise EDS comprovou a distribuição estrutural observada pela análise SAED de toda a partícula semelhante a um bastão.

Um possível mecanismo para a formação dessas partículas semelhantes a bastões é o aparecimento de vários nanotubos de carbono com múltiplas paredes que posteriormente passam por um processo de desenrolamento de suas múltiplas paredes em paredes simples para

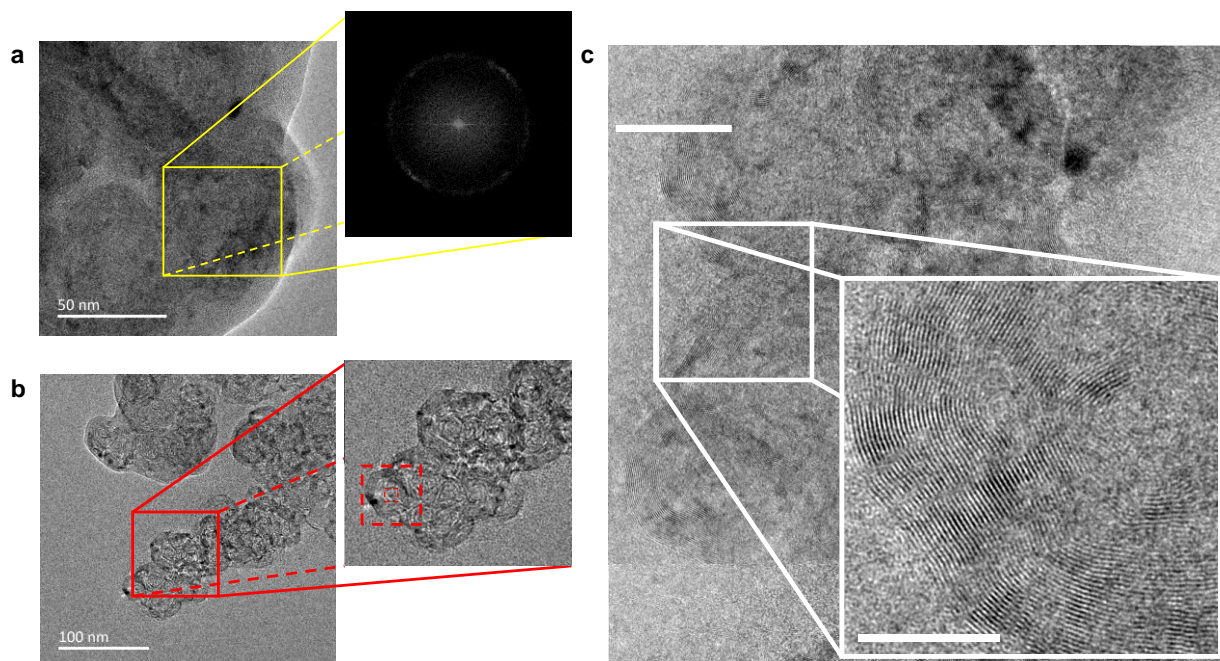


evoluir para a estrutura principal com formato de bastão, aumentando assim o diâmetro da partícula.

Para obter uma melhor compreensão do mecanismo de formação das partículas de grafite/magnetita na estrutura do bastão, a análise TEM foi realizada na pastilha de grafite irradiada por 2min. A retirada das partículas em forma de bastão da superfície seguiu o mesmo procedimento descrito para as amostras irradiadas por 32min.

A Figura 38a mostra a imagem TEM de uma partícula irradiada por 2min e a correspondente transformada Fourier (FFT) da área selecionada em linhas amarelas. A análise FFT indicou a presença de grafite policristalino e carbono amorfo, de acordo com o plano (002) tendo uma distância interplanar de 3,40 Å.

Figura 38 - Imagens TEM da amostra irradiada por 2min com correspondente (a) FFT da região marcada com linhas amarelas e (b – c) respectiva ampliação mostrando as partículas gigantes de fulereno.



Fonte: Elaborado pelo autor

Nenhuma partícula cristalina de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foi observada na amostra de grafite irradiada por feixe de elétrons por 2min, que pode ser explicado por causa do tempo relativamente curto de irradiação, onde esses aglomerados não tinham energia e tempo suficientes para se organizar e formar a estrutura cristalina da magnetita. No entanto, estruturas morfológicas no formato de esferas aglomeradas (fulerenos) foram observadas nas estruturas irradiadas por 2min, conforme mostrado nas Figura 38b-c.

É bem conhecido que as moléculas de fulereno podem formar estruturas de múltiplas camadas por sua auto encapsulação, resultando em uma cadeia de fulerenos[94,102–106].

Assim, as estruturas resultantes desse aumento no tamanho dos fulerenos podem ser chamadas de fulereno gigante ou fulereno tipo cebola (*onion-like fullerenes*).

Atualmente, existe uma família de fulerenos que são classificados pela quantidade de ligação de carbonos em sua estrutura[104,106–109]. O fulereno  $C_{60}$  é o mais comum e estável da família de fulerenos, devido à sua distribuição simétrica de deformações alcançada por sua forma esférica, além de ser o menor fulereno cujos pentágonos não possuem outros pentágonos adjacentes compartilhando átomos de carbono[102,107–109].

De acordo com Ugarte[102], a irradiação por feixe de elétrons em pó de carbono (*soot* ou *black carbon*) e partículas de grafite através de microscópio eletrônico de transmissão (300kV) induz a formação dessas partículas semelhantes a cebola, onde relatou que as partículas obtidas pela irradiação são compostas por moléculas  $C_{60}$  no interior e com um subsequente enrolamento das camadas gráficas acima desta molécula para formar uma partícula multicamadas com um diâmetro aproximado de 47nm.

Iijima relatou que a forma de um fulereno de múltiplas camadas nem sempre é perfeitamente esférica, podendo aparecer como uma partícula irregular nas cascas e bordas devido à existência de aglomerados de carbono de outro tamanho pertencentes à família dos fulerenos[110].

As esferas aglomeradas observadas na amostra irradiada por 2min fornecem evidências de formação da cadeia de fulereno (fulereno gigante). Na região ampliada da Figura 38b, foi observado que as partículas apresentam um formato quase esférico com algumas bordas truncadas, indicando a presença de uma cadeia gigante de fulerenos. As partículas quase esféricas obtidas neste estudo possuem diâmetros diferentes de alguns nanômetros, sendo que a partícula marcada com um retângulo pontilhado em vermelho possui um diâmetro de aproximadamente 29.5nm.

Desta forma, a irradiação por feixe de elétrons através do sistema desenvolvido foi capaz de induzir o processo de coalescência do fulereno, resultando em estruturas estendidas e nanotubos de carbono[91,95,96]. Esse fenômeno pode ser observado no retângulo vermelho na Figura 38b e na imagem interna correspondente, na qual dois fulerenos gigantes começam a se juntar para formar uma estrutura de carbono alongada.

Como o tempo de irradiação foi de apenas 2min (dose de elétrons relativamente baixa), o processo de coalescência das estruturas do fulereno foi incompleto[91], sendo possível observar apenas a etapa inicial das estruturas alongadas de carbono.

A Figura 38b também mostra que algumas regiões mais escuras estão presentes no

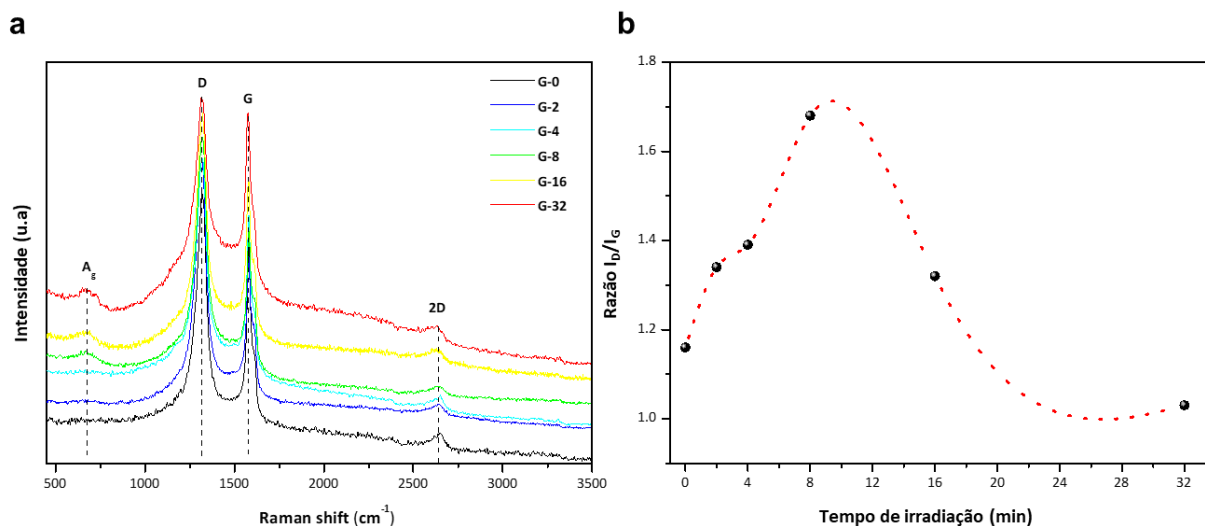
fulereno gigante obtido, principalmente na borda das partículas, conforme observado no retângulo com linha pontilhada vermelha. Essas partículas mais escuras são possivelmente o Fe metálico, que é o principal responsável pelo crescimento catalítico das estruturas do fulereno.

#### 5.4.5 Espectroscopia de espalhamento Micro Raman

A espectroscopia de espalhamento Micro Raman foi utilizada para investigar a ordenação estrutural de curto alcance das pastilhas de grafite puro e irradiado usando um espectrômetro Bruker (modelo Senterra) com um laser de excitação de 785nm (comprimento de onda) e potência operacional de 50mW.

Os espectros Raman das estruturas gráficas são apresentados na Figura 39a, onde é possível observar uma banda Raman característica localizada a aproximadamente  $1580\text{cm}^{-1}$ , chamada banda G. Esta banda surge do espalhamento Raman por modos vibracionais duplamente degenerados, ou seja, em plano óptico transversal e fônons longitudinais no plano no centro da zona de Brillouin[111–113]. Outra banda característica das estruturas gráficas é a chamada banda D, que surge de fônons ópticos transversais próximos da zona de ponto crítico K de Brillouin.

Figura 39 - (a) espectros Micro Raman de todas as amostras, (b) razão  $I_D/I_G$  em função do tempo de irradiação por feixe de elétrons.



Fonte: Elaborado pelo autor

Este modo vibracional está relacionado ao modo de respiração dos anéis de seis átomos do grafite, grafeno e estruturas de óxido de grafeno localizadas em aproximadamente  $1350\text{cm}^{-1}$  [113][85, 86].

Para o aparecimento desta banda D, é necessária uma ativação por defeitos, como desordem estrutural, vacâncias, deformação e efeito de borda[112–114]. Outra banda localizada a aproximadamente  $2700\text{cm}^{-1}$  relacionada à ressonância dupla da banda D também foi observada para todas as amostras[113,115,116]. Os espectros das pastilhas de grafite irradiadas por feixe de elétrons mostraram intensidades significativas de ambas as bandas D e G.

As amostras irradiadas por 8min e tempos superiores mostraram o surgimento de uma banda localizada a aproximadamente  $690\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao modo Ag da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sendo a banda Raman mais intensa característica desta estrutura[117,118]. Esta observação corroborou com a análise HRTEM (*High-resolution transmission electron microscopy*), na qual nenhuma estrutura cristalina de magnetita foi observada em tempos de irradiação menores.

O aparecimento da desordem induzida da banda D para a amostra de grafite pura possivelmente se origina dos efeitos de borda associados à orientação aleatória das folhas de grafite das pastilhas prensadas.

Para avaliar o grau de desordem das amostras puras e irradiadas por espectroscopia Raman, uma análise da razão ID/IG foi plotada e demonstrada na Figura 39b, onde ID e IG são as intensidades das bandas Raman D e G, respectivamente[119–121].

Conforme observado, ao aumentar o tempo de irradiação para 8min, a proporção ID/IG aumenta significativamente e depois diminui com tempos de irradiação maiores.

Uma vez que a irradiação por feixe de elétrons induz a esfoliação das folhas de grafite para formar fulereno e posteriormente os nanotubos de carbono, seria de se esperar uma grande proporção de bordas por volume nos tempos iniciais de irradiação em comparação com a pastilha de grafite puro. Isso é confirmado pela análise HRTEM da amostra irradiada por 2 min, que revelou a presença de partículas de fulereno gigante e grafite policristalino.

Porém, ao aumentar o tempo de irradiação, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas gerados a partir do fulereno gigante começam a se desenrolar para formar uma estrutura empacotada, o grafite orientado, cuja presença foi observada durante a análise de SAED.

Os resultados indicam que este grafite orientado contribui para a diminuição das intensidades da banda D em relação à banda G, uma vez que a desordem estrutural é menor do que na estrutura policristalina.

Em um material policristalino, a densidade de bordas por volume é maior do que em um material altamente orientado e monocristalino, resultando assim em uma diminuição da



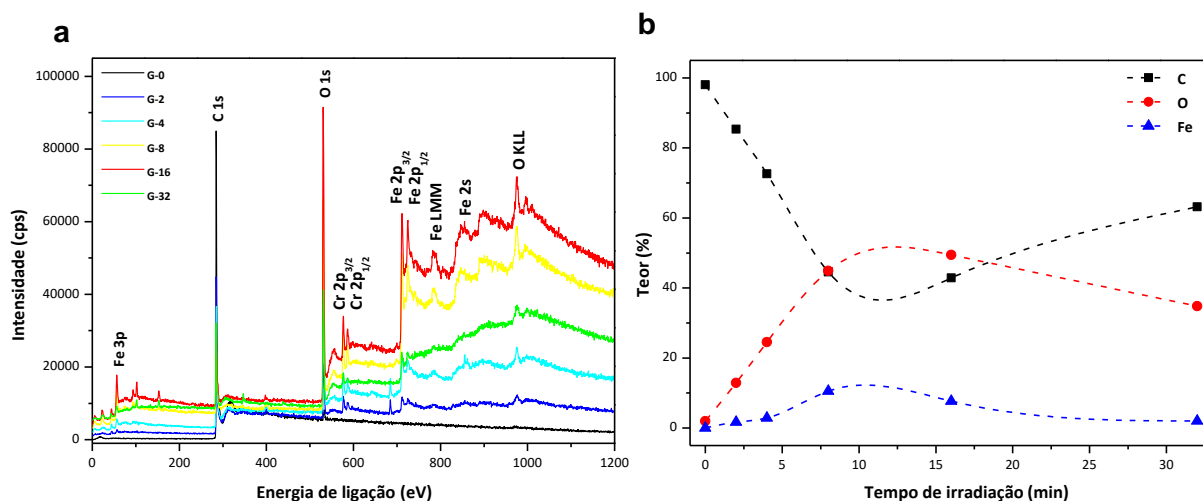
Razão ID/IG em tempos maiores de irradiação. Com isso, a maior proporção de grafite orientado observado na amostra irradiada por 32min, resultou na diminuição da intensidade da banda D em relação à banda G.

#### 5.4.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X foram realizadas para determinar a composição elementar da superfície de todas as amostras usando um espectrômetro XPS Scienta Omicron ESCA + (Alemanha) com radiação monocromática Al K  $\alpha$  de 1486,7eV. As energias de ligação de todos os elementos foram calibradas com referência ao pico C 1 s em 284,8eV.

A Figura 40a mostra os espectros de XPS das amostras puras e irradiadas por feixe de elétrons. Como esperado, a análise da superfície do grafite puro indicou apenas a presença de carbono com uma proporção menor de oxigênio, enquanto as irradiadas por feixe de elétrons revelaram a presença desses elementos juntamente com ferro. A Figura 40b mostra o teor percentual elementar da composição da superfície em função do tempo de irradiação por feixe de elétrons para todas as amostras.

Figura 40 - (a) Espectros XPS de todas as amostras e (b) Conteúdo elementar da composição da superfície.



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao aumentar o tempo de irradiação, o teor de ferro aumenta até 8min de irradiação, evidenciando a presença de ferro na região superficial, possivelmente na borda das estruturas gigantes de fulereno. Acima de 8min de irradiação, o teor de ferro diminui ligeiramente, possivelmente indicando a difusão das partículas de magnetita para a maior parte das partículas semelhantes a bastões, conforme observado pela análise HRTEM.

Além disso, o teor de oxigênio aumenta em até 16min de irradiação, indicando a formação de estruturas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{C sp}^3$  amorfo com orbitais híbridos. É possível notar que o aumento do teor de oxigênio é abrupto até 8min da irradiação, quando ocorreu o surgimento da banda Ag Raman da magnetita, confirmando a formação das partículas de magnetita.

Junto com a diminuição do teor de ferro em tempos de irradiação maiores, o teor de oxigênio também diminui por conta da difusão de magnetita para a maior parte das partículas em formato de bastão. No entanto, o teor de oxigênio ainda está presente na região superficial da amostra irradiada por 32min devido à presença de  $\text{C sp}^3$  em sua camada mais externa, conforme observado pela análise de HRTEM.

### 5.5. Conclusão

O sistema desenvolvido para irradiação por feixe de elétrons permitiu obter e estudar as transformações morfológicas e alotrópicas da estrutura do carbono, bem como a implementação do Fe como material catalítico para a nucleação do fulereno quando utilizado tempos maiores de irradiação e tensão de aceleração de 20kV, direcionando a catálise para crescimento orientado de grafite monocristalino e a formação de partículas de magnetita embutidas nas estruturas do carbono.

A irradiação com feixe de elétrons induziu o processo de enrolamento das camadas de grafite sobre o fulereno para formar as estruturas de carbono em formato de bastão, com coalescência sequencial induzida. Além disso, as nanopartículas de magnetita foram observadas incorporadas no topo das partículas semelhantes a bastões.

O uso do equipamento desenvolvido mostrou-se versátil na obtenção dessas estruturas, com a capacidade de modificar e induzir novas morfologias que podem trazer aplicações tecnológicas importantes.

Portanto, o presente experimento agora permite realizar um estudo mais detalhado da interação dos elétrons nas transformações alotrópicas do carbono.

## CAPÍTULO 6

### **Detecção de gases orgânicos voláteis (VOC) em sensores multiplexados utilizando grafite como material sensor com e sem a modificação por feixe de elétrons**

#### **6.1. Introdução**

Nos últimos anos, um aumento substancial na emissão de gases levou ao desenvolvimento de sensores de gás altamente sensíveis e seletivos capazes de detectar baixas concentrações (parte por milhão, ppm) de gases poluentes, inflamáveis e perigosos[122–127]. Em particular, gases tóxicos de compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds - VOC*), tendem a ser de interesse dos setores da medicina, automotivo e petrolífero para monitoramento e prevenção da exposição individual[128–132].

Em relação aos dispositivos eletrônicos de sensoriamento de gás, vários materiais como camadas ativas de detecção têm sido relatados e, entre eles, materiais semicondutores e óxidos metálicos são comumente empregados[133]. No entanto, continua sendo um desafio garantir sua reprodutibilidade, sensibilidade, seletividade, operabilidade em temperatura ambiente e baixos custos de fabricação para aplicações comerciais[134,135].

Estudos recentes mostraram que materiais sensores baseados em estruturas de carbono do tipo  $sp^2$ , como grafeno, óxido de grafeno, grafeno reduzido e nanotubos de carbono, são candidatos promissores para o desenvolvimento de sensores de gás altamente sensíveis, de baixo custo e altamente seletivos para aplicações em temperatura ambiente, devido às suas propriedades físico-químicas, como alta condutividade, estabilidade química e térmica[136–139]. No entanto, dispositivos à base de grafite como detecção de gases têm sido pouco relatado.

Neste estudo, apresentamos uma aplicação tecnológica e o desenvolvimento de um sensor de gás para detecção de compostos orgânico volátil (VOCs) baseado em grafite como material sensor e o aprimoramento de sua propriedade sensora quando exposto a diferentes tempos de irradiação. Além disso, demonstramos como projetamos e fabricamos sensores interdigitais (IDE) multiplexados com circuito de aquecimento integrado e elemento termistor, deposição do material sensor por método spray, bem como a microcâmara de 55 $\mu$ L em PDMS, que contribuiu para a detecção rápida de gases.

## 6.2 Objetivo

Projetar e construir um sistema para estudo de gases VOC em sensores multiplexados utilizando como material sensor o grafite e investigar o aprimoramento da propriedade sensora após modificação por feixe de elétrons.

## 6.3 Material e Métodos

### 6.3.1 Fabricação de sensores interdigitados multiplexados para caracterização de gases

Sensores constituídos de eletrodos interdigitados (IDE – *interdigitated electrodes*) foram projetados usando software ECAD (*Proteus LabCenter*) e fabricados usando LPKF ProtoMat S63 em um substrato FR4 de PCI (Placa de Circuito Impresso) revestido de cobre de dupla face (modelo *Kingboard KB6167F*).

O substrato FR4 foi selecionado devido às suas propriedades elétricas, mecânicas e químicas, que se mantêm estáveis até 175° C, o que o torna viável para aplicações em materiais não metálicos e semicondutores, onde se faz necessário o processo de aquecimento para evaporar impurezas que se depositam no material sensor durante os processos de ciclagem de gases, ou mesmo pelos processos adsorptivos que afetam a reprodutibilidade do sensor.

Os eletrodos interdigitados do sensor foram revestidos com ouro por processo químico (ENIG, conforme IPC-4552) com o intuito de garantir resistência à corrosão e a reprodutibilidade do sensor para experimentos com gases. As conexões elétricas foram protegidas por uma máscara de solda de resina preta.

A Figura 41(a) mostra uma representação esquemática do sensor multicanal projetado com o circuito de detecção na parte superior e o circuito de aquecimento na parte inferior do substrato PCI. O sensor possui uma dimensão de 23mm X 25mm e espessura de 1,5mm.

Cada canal de detecção (Ch1, Ch2, Ch3 e Ch4) possui uma dimensão de 4,3 mm X 4 mm. A largura e espaçamento dos sensores interdigitados são de 200µm, e o circuito de aquecimento com espaçamento de 400µm entre os eletrodos para uma dissipação de calor uniforme.

O projeto do circuito proposto neste trabalho permite fácil integração com conectores *plug-and-play* com medição simultânea dos sensores de quatro canais, e controle de temperatura comum para o circuito de aquecimento através de um termistor NTC SMD de 47kΩ (*Vishay* modelo - NTCS0805E3).

### 6.3.2 Projeto e fabricação da microcâmara de gás (PDMS)

Com o intuito de aumentar a corrente de detecção de gás e diminuir o tempo de resposta, foi projetado uma microcâmara em PDMS (Polidimetilsiloxano) com um volume de 55  $\mu\text{L}$ .

Para a fabricação da microcâmara PDMS, um molde foi projetado no software CAD 3D (SolidWorks) e impresso em impressora 3D SLA com resina UV transparente de 405 nm. O molde foi curado em 5 minutos com luz UV de 405 nm. Os canais de entrada e saída de gás, alinhamento da microcâmara e travamento na placa do sensor foram fabricados através da inserção de pinos-guia de 1mm de diâmetro e 8mm de comprimento no respectivo local antes da aplicação da resina PDMS.

A solução de PDMS foi preparada misturando os precursores *Sylgard 184* elastômero de silicone (*Dow Corning*) com um agente de cura na proporção de 10:1 em volume, seguido de degaseificação a vácuo por 30 minutos para remover todas as bolhas de ar na mistura.

A mistura de PDMS foi inserida no molde impresso em 3D e curada durante a noite (*overnight*) a 60° C. Após a cura, a microcâmara foi removida do molde. Um tubo cotovelo de aço inoxidável foi adicionado à conexão de entrada e saída de gás e colado com epóxi no topo da microcâmara para evitar qualquer tipo de vazamento.

A conexão ao sistema de injeção de gás foi feita através de um conector de redução de encaixe tubo a tubo (PMK220 210 1, *Nordson Medical*) de 1,6 mm de diâmetro interno. O processo de fabricação da microcâmara é ilustrado na Figura 41(b).

### 6.3.4 Desenvolvimento de instrumentação para leitura/aquisição dos sinais dos sensores IDE e controle de temperatura

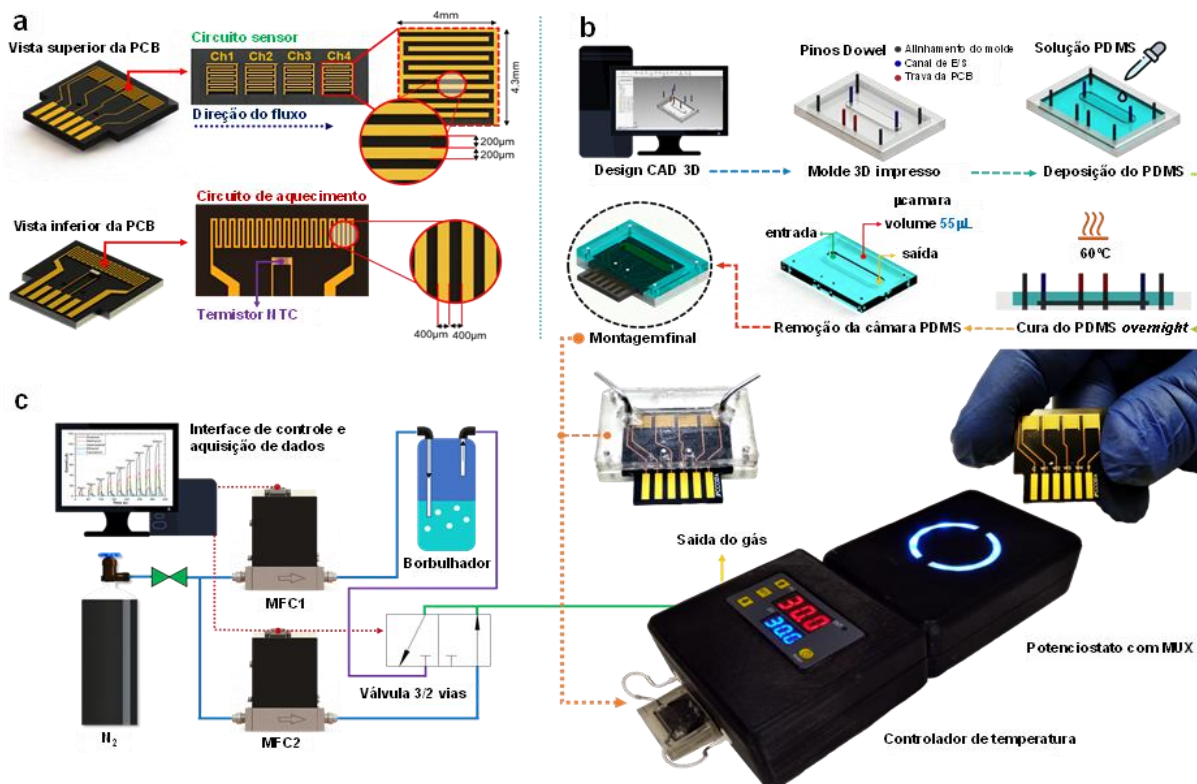
O sensor IDE desenvolvido e montado com a microcâmara, foi conectado ao sistema de medição e controle através de um conector de 12 pinos (modelo 5650118 3, TE Connectivity AMP Connectors).

Para a aquisição do sinal amperométrico durante os processos de adsorção e dessorção de gases foi modificado um potenciostato portátil desenvolvido por nosso grupo [140], com uma placa multiplexadora (CD74HC4067), para adquirir simultaneamente a corrente de cada sensor.

A técnica de cronoamperometria foi empregada estabelecendo uma tensão fixa de 2V e a corrente de resposta foi registrada simultaneamente com um intervalo de 250ms durante 400s. O sistema de aquecimento desenvolvido consiste em um controlador de temperatura modelo W3230 conectado ao circuito de aquecimento na parte inferior do sensor IDE e sua temperatura

é controlada pelo termistor NTC localizado no centro da placa inferior. A temperatura do circuito de aquecimento foi fixada em 30°C para todos os experimentos.

Figura 41 - (a) detalhes do sensor IDE de 4 canais projetado e desenvolvido (b) processo de fabricação da microcâmara PDMS através de molde impresso em 3D. (c) Representação esquemática da montagem experimental que fazem parte da instrumentação desenvolvida para leitura e aquisição de sinais amperométricos dos sensores interdigitais



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 6.3.5 Sistema de injeção de gases orgânicos voláteis

O sistema de injeção gases é controlado por meio de fluxometro de massa digital MKS 1149 (faixa máxima de 200sccm/N<sub>2</sub>) e cilindro de Nitrogênio (N<sub>2</sub>) (O<sub>2</sub> impureza < 1 PPM), que foi conectado em duas linhas diferentes, a Linha 1 e Linha 2. A Linha 1 foi utilizada para a injeção de N<sub>2</sub>, para remover gases indesejáveis, e a Linha 2 para a injeção dos gases VOCs [141].

A injeção do gás de limpeza e do gás alvo é realizado por uma válvula de 3/2 vias controlada automaticamente pelo *software* desenvolvido em *LabView*, que permite o controle preciso da injeção de gás e do tempo de recuperação para todos os experimentos, garantindo assim a reprodutibilidade e repetibilidade do sistema.

Os gases VOC foram injetados na microcâmara e a mudança na corrente do sensor foi observada em função do tempo de exposição.

Gases alvo à base de acetona, metanol, isopropanol, etanol e clorofórmio foram introduzidos em diferentes concentrações variando de 40 ppm a 200 ppm (etapa de 20 ppm) para avaliar a sensibilidade e seletividade dos sensores de gás desenvolvidos. A concentração dos gases alvo foi estimada de acordo com de Araújo, E.P. et al[141].

A exposição ao gás foi definida como fluindo por 15s, considerado como gás VOC na microcâmara e, para os 30s seguintes, apenas N<sub>2</sub> na microcâmara, com extensão total de 45s.

Foi considerado como tempo de subida, o tempo necessário para o sensor atingir 90% da resposta máxima sob exposição ao gás alvo, e tempo de recuperação como o necessário para o sensor atingir 90% da corrente de linha de base original após a remoção de gás de teste [142].

A Figura 41(c) ilustra a configuração experimental empregada neste trabalho.

### **6.3.6 Deposição do filme de grafite no sensor IDE**

Um spray comercial composto de grafite condutor (CAS 7782-42-5) e álcool isopropílico foi adquirido da Henkel (Bonderite L-Gp G Aerosolized Graphite) para aplicação como filme sensor.

Uma válvula atuadora de spray, controlada automaticamente usando um servo digital sem núcleo (modelo DS3235sg) e um atuador de estágio linear automático para mover o sistema de deposição de spray da esquerda para a direita, foi empregado para garantir que o mesmo processo de deposição fosse aplicado a todos os sensores IDE.

A solução de grafite foi pulverizada a uma distância de 10 cm do eletrodo sensor e foram aplicadas cinco camadas do revestimento, interrompidas por um intervalo de 10 segundos. Uma pequena pausa foi feita entre as pulverizações para garantir que a evaporação do solvente. Além disso, as camadas de sensores depositadas foram secas em uma placa de aquecimento a 100°C por 30 minutos em condições ambientes.

### **6.3.7 Caracterização**

A morfologia do filme de grafite depositado foi investigada com um microscópio eletrônico de varredura SEM JEOL 6510 operando a 20 kV. As medidas de difração de raios X foram realizadas usando radiação CuK $\alpha$  (Rigaku, modelo D/Max-2500PC) em uma faixa de 2 $\theta$  de 20° a 70°, com um passo de 0,02° a uma velocidade de varredura de 2°min<sup>-1</sup>.

Os espectros de micro Raman foram registrados usando o espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin-Yvon) equipado com um detector de dispositivo de carga acoplada e um laser de íons de argônio (Melles Griot) operando a 514,5nm com potência máxima de 200mW e um

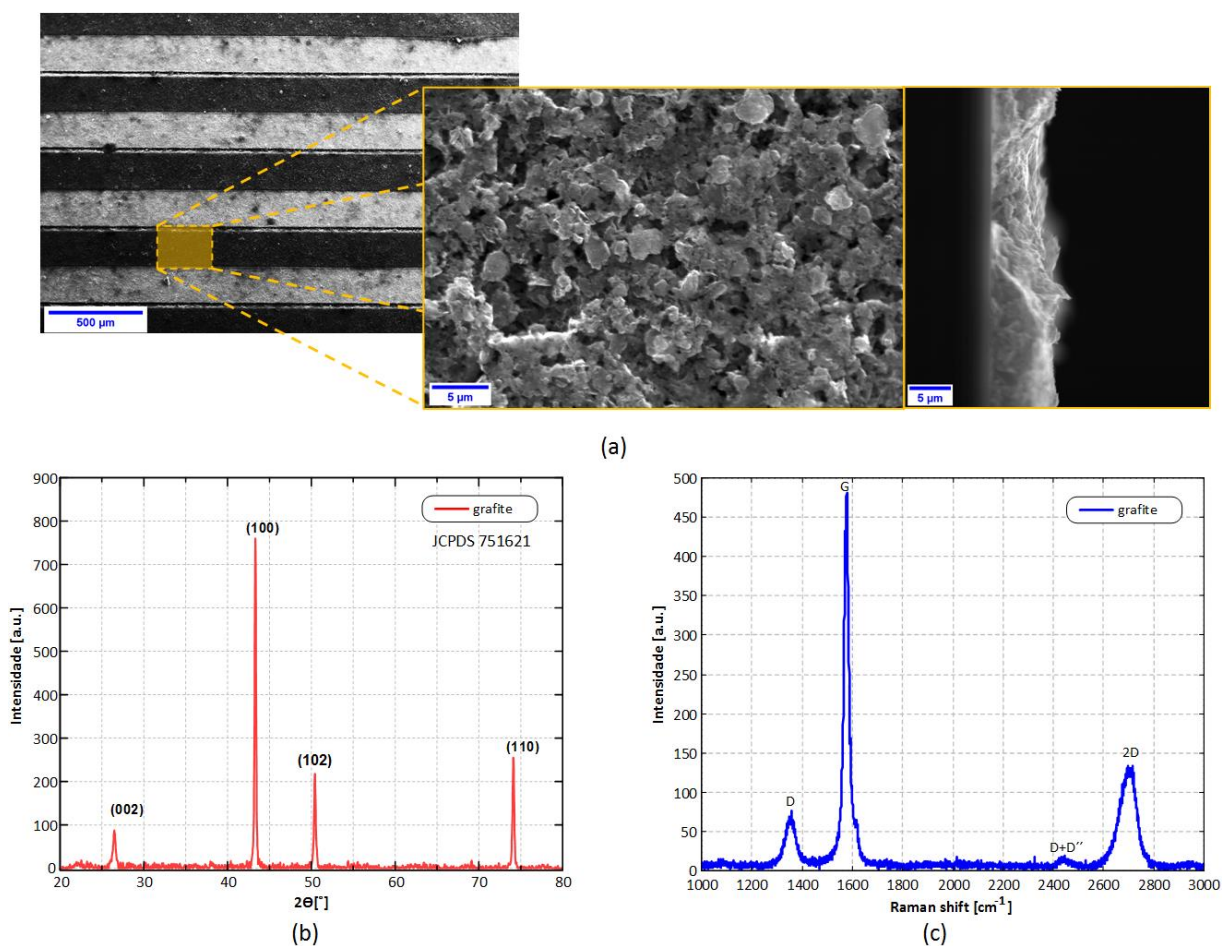
microscópio de fibra.

## 6.4 Resultado e Discussão

### 6.4.1 Caracterização da estrutura e morfologia

A Figura 42(a) mostra as imagens FE-SEM do filme depositado no sensor IDE. Como pode ser observado, o método de deposição por spray permite uma melhor uniformidade das partículas de grafite no sensor IDE. Uma visão ampliada da área selecionada do sensor revela que o grafite é composto por placas aleatórias dispostas em sua superfície, com certa porosidade, o que oferece melhor absorção e adsorção dos gases alvo. A imagem em corte transversal mostra a compactação das partículas de grafite, resultando em uma espessura de aproximadamente  $6\mu\text{m}$ , que foi observada para todos os sensores.

Figura 42 - (a) Imagem de MEV do filme de grafite depositado no sensor IDE, e respectivos (b) padrão DRX e (c) espectros Raman.



Fonte: Elaborado pelo autor.



A Figura 42(b) mostra padrões de DRX dos filmes de grafite depositados nos sensores IDE. Como pode ser observado, todos os padrões de DRX estão de acordo com estruturas de grafite hexagonais com grupos espaciais P63/mmc de acordo com JCPDS no. 751621 [143,144].

Um pico bem definido indica um alto grau de cristalinidade a longo alcance e uma distribuição em camadas de átomos de carbono  $sp^2$ . Os picos localizados em  $26,44^\circ$ ,  $43,32^\circ$  e  $50,44^\circ$ , correspondem à reflexão de (002), (100) e (102) da estrutura de grafite, respectivamente.

Um espectro Raman do filme de grafite depositado no sensor IDE é demonstrado na Figura 42(c). As bandas que dominam o espectro Raman são  $1580\text{cm}^{-1}$ ,  $1350\text{cm}^{-1}$  e  $2700\text{cm}^{-1}$ . A banda localizada em  $1580\text{cm}^{-1}$ , conhecida como banda G, é formada pelo espalhamento Raman de fônons ópticos longitudinais e transversais no centro da zona de *Brillouin* [111,145]. A banda localizada em  $1350\text{cm}^{-1}$ , conhecida como banda D, corresponde ao modo de respiração das estruturas de grafite, grafeno ou óxido de grafeno devido a fônons ópticos transversais no canto K da zona de *Brillouin* [146,147]. Essa banda é gerada em resposta a defeitos como desordem estrutural, vacâncias, tensão e efeitos de borda. Além disso, foi detectada uma banda em  $2700\text{cm}^{-1}$ , que foi associada à dupla ressonância da banda D, conhecida como banda 2D [147].

#### 6.4.2 Caracterização elétrica do sensor sem irradiar

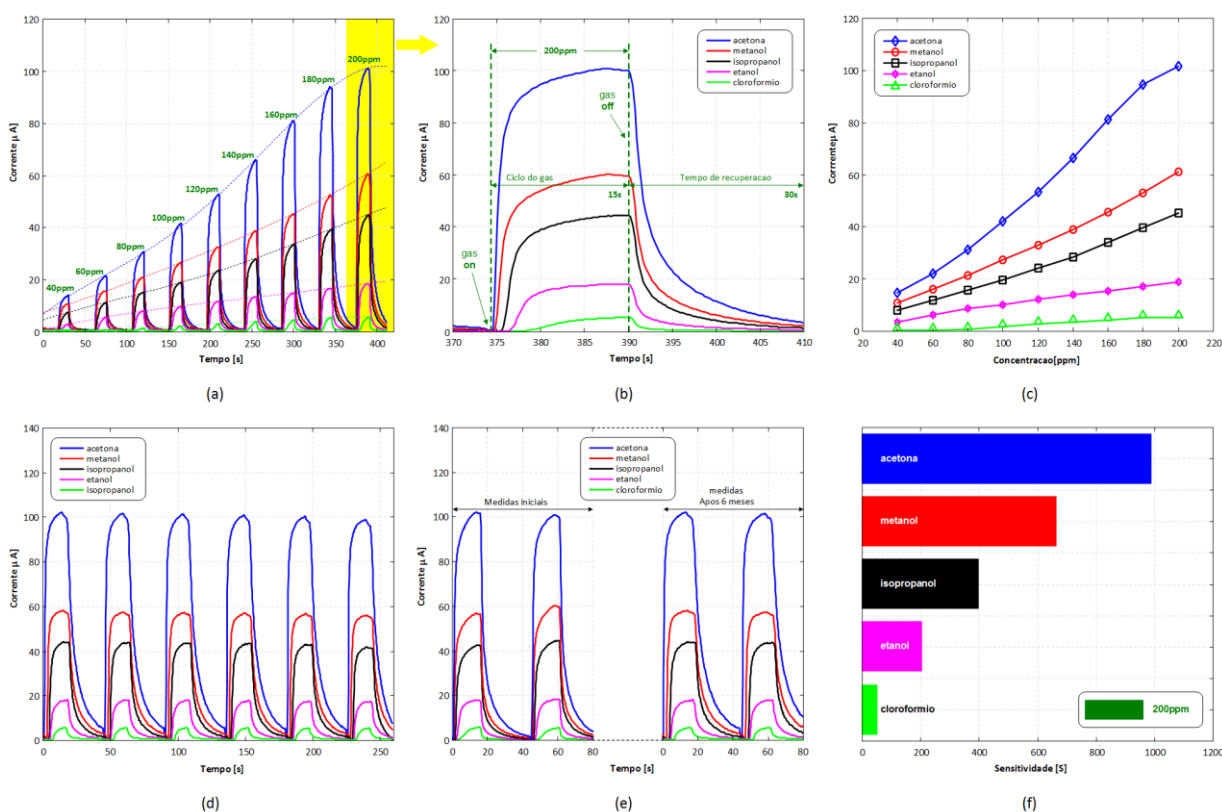
As caracterizações elétricas em função da concentração para os cinco VOCs estudados, operando em temperatura ambiente e sob tensão aplicada de 2V, são apresentadas na Figura 43(a). Cada pico representa uma resposta atual a um aumento da concentração de gás em um passo de 20 ppm ao longo do tempo. Em todas as medições, os intervalos foram estabelecidos como uma condição de “gás ligado” de 15s, onde há um fluxo de VOC alvo, e uma condição de “gás desligado” de 30s, na qual o fluxo de VOC alvo é cessado e uma injeção de  $N_2$  começa a auxiliar o sensor retornar a uma condição de equilíbrio.

Na primeira condição, um aumento de corrente em função do tempo é referido como tempo de subida, enquanto na última, uma diminuição de corrente em função do tempo é designada como tempo de recuperação. Espera-se um comportamento de tempo de subida observado para todos os VOCs, uma vez que está relacionado com a quantidade de moléculas que podem interagir com os elétrons disponíveis na superfície do grafite.

Na Figura 43(b), destacam-se as curvas de subida e recuperação dos VOCs para uma concentração de 200 ppm, onde se pode notar uma clara distinção dos valores atuais para cada

VOC estudado. Tal distinção indica que o mecanismo de adsorção/dessorção de cada VOC pode estar relacionado a níveis eletrônicos específicos na superfície do grafite, ou seja, a afinidade eletrônica a cada tipo de molécula resulta em uma variação de corrente particular.

Figura 43 - Curva de calibração para: (a) todos os gases mostrando o padrão de corrente de resposta ( $n=4$ ); (b) sensibilidade do sensor a 200 ppm; (c) resposta do sensor para todos os gases em diferentes concentrações de ppm; (d) teste de reprodutibilidade realizado para todos os sensores em um ciclo de 200 ppm; (e) teste de estabilidade de longo prazo realizado após 6 meses para todos os sensores em um ciclo de 200 ppm; e (f) sensibilidade do sensor a 200ppm com 15s de ciclo de gás e 30s de recuperação sob  $N_2$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante disso, a Figura 43(c) apresenta uma curva de calibração em função da concentração (ppm) para cada VOC, baseada em quatro sensores estudados neste experimento. Vale ressaltar que mesmo em baixas concentrações (40 ppm), há uma clara resposta distinta entre os gases. Em concentrações mais altas, todos os VOCs apresentaram valores de corrente elevados, principalmente acetona. No entanto, para o clorofórmio, esse comportamento foi observado apenas na faixa de 80 a 180 ppm, demonstrando também uma clara tendência de saturação acima de 180 ppm.

A Figura 43(d-e) mostra o teste de reprodutibilidade e estabilidade a longo prazo realizado em um ciclo de 200 ppm para todos os gases após 6 meses dos experimentos iniciais, respectivamente. A Figura 43(f) representa a sensibilidade do sensor para cada VOC em um

ciclo de 200 ppm. Uma análise da Figura 43(b) indica que a corrente medida para os ciclos de adsorção e taxa de recuperação para diferentes compostos pode ser modelada usando equações exponenciais e constantes de tempo [148]. As equações obtidas através do ajuste dos dados experimentais são dadas por:

$$I(t) = I_{\Delta} \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} + I_0 \quad (6)$$

onde  $\tau$  [s] é a constante de tempo mencionada anteriormente e  $I_{\Delta}$  [A] é a diferença de corrente em relação à corrente inicial  $I_0$  [A].

A Tabela I apresenta o resultado do tempo de subida para todos os gases que permaneceu abaixo de 6s, sendo sintomático da rápida resposta do sensor desenvolvido. A constante de tempo de recuperação também foi avaliada e para todos os gases permaneceu abaixo de 3s.

Tabela 1 - Dados da curva de ajuste para a equação 6 para diferentes VOCs

Gás [Ciclo de 200ppm]	Sequência de detecção		Sequência de recuperação	
	$\tau$ [s]	$R^2$ [%]	$\tau$ [s]	$R^2$ [%]
Acetona	0.92	99.11	2.62	98.99
Metanol	1.36	98.71	2.26	98.72
Isopropanol	1.56	99.17	2.12	98.71
Etanol	2.06	99.47	1.69	98.23
Clorofórmio	5.96	99.48	1.2	98.73

### 6.4.3 Caracterização elétrica do sensor irradiado

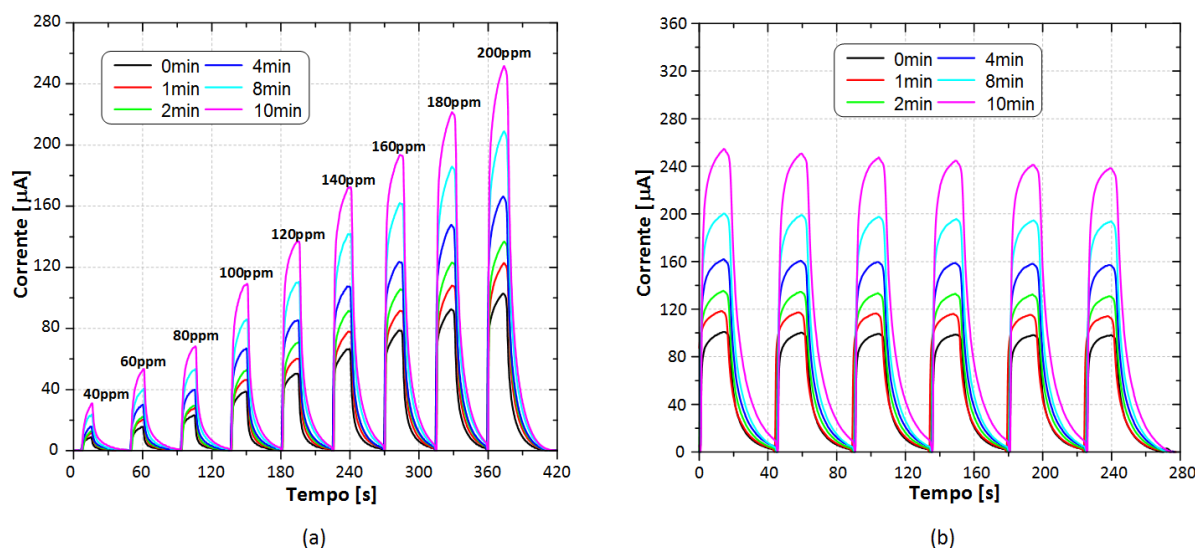
Com o intuito de verificar o aprimoramento das propriedades do grafite modificado por feixe de elétrons e aplicado como material sensor de gás, foi definido como o gás alvo a acetona, por este apresentar resultados significativos nos ensaios preliminares de reprodutibilidade e repetibilidade do sensor interdigital confeccionado.

Para isso, o sensor foi submetido a um processo de irradiação pelo sistema de irradiação por feixe de elétrons a uma tensão de aceleração de 20kV e corrente de 15mA por 0min, 1min, 2min, 4min, 8min e 10min. A irradiação foi realizada em atmosfera de Argônio ( $10^{-3}$ mTorr).

Os diferentes tempos de irradiação do feixe de elétrons foram propostos com o objetivo de observar a interação dos elétrons de alta energia no aprimoramento da propriedade

sensora de gases voláteis do material grafite. A Figura 44a, mostra os resultados da corrente de resposta para os diferentes tempos de irradiação por feixe de elétrons aplicado ao grafite e concentrações em ppm do gás acetona.

Figura 44 – (a) Variação da corrente de detecção do gás acetona variando a concentração em ppm e o tempo de irradiação (b) teste de reprodutibilidade do sensor aplicado na detecção do gás acetona para os diferentes tempos de irradiação em um ciclo de 200 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 44b, a irradiação por feixe de elétrons tem um efeito crítico no aprimoramento das propriedades elétricas do grafite aplicado na detecção do gás acetona, e isso pode ser atribuído às modificações e defeitos estruturais provocadas pela irradiação. Em particular, as resposta do sensor não irradiado (0min) e do sensor irradiado a 10min, apresentou uma corrente de detecção de 100,7uA e 254,1uA, respectivamente. Ou seja, um ganho de aproximadamente 152% em relação ao material não irradiado. Desta forma, este estudo corrobora com a relevante importância da irradiação por feixe de elétrons na modificação e aprimoramento de materiais que possuem um alto valor tecnológico e científico.

#### 6.4.4 Mecanismo do sensor de gás

A interação de moléculas orgânicas (gases)/grafite pode ser então analisada em termos da estrutura lamelar do grafite com ligações do tipo sigma  $sp^3$  formando um plano, ligações perpendicularmente do tipo pi (elétrons fracamente ligados à estrutura do grafite).

Esta nuvem eletrônica de elétrons pode interagir com os gases que têm momento de dipolo elétrico ou magnético. Desta forma, o clorofórmio não possui estrutura eletrônica simétrica, logo sem dipolo permanente, interage fracamente por intermédio dos dipolos induzidos, por isso adsorve em menor quantidade no grafite.

Por outro lado, a acetona possui dipolo permanente devido aos elétrons pi do oxigênio, que induz uma forte interação com a estrutura do grafite. Além disso, o gás metanol, isopropanol e etanol podem se intercalar entre as lamelas, formando uma heteroestrutura grafite/grafeno [149]. Esses defeitos e as polaridades das moléculas intercaladas na estrutura do grafite alteram seu *band gap*, tornando-o mais condutor.

Os resultados experimentais obtidos confirmaram que as diferentes moléculas, com diferentes níveis de polarização, levaram a uma variação na condutividade, conforme Figura 43(a).

Após o processo de irradiação por feixe de elétrons, foi observado o aprimoramento das propriedades de detecção do gás acetona, variando a dose aplicada a este. Este efeito, pode ser atribuído à formação de novas fases alotrópicas do carbono, como nanotubos multicamadas, *buckyballs*, estruturas semelhantes ao grafeno etc.

Desta forma, os choques inelásticos promovidos durante a desaceleração dos elétrons no material, promoveram a geração de defeitos, vacâncias e espécies reativas de oxigênio que modificaram as ligações e os ângulos dessa estrutura, interagindo com os elétrons sigma e pi na superfície do grafite. Conseqüentemente, houve um aumento de locais de adsorção (como descrito no capítulo 5) das moléculas de gás e um aumento em sua propriedade sensora.

## 6.5 Conclusão

Neste estudo, relatamos um sensor de gás multiplexado com grafite como material sensor à temperatura ambiente irradiado e não irradiado. Dentre as vantagens do sensor proposto neste trabalho está a facilidade de fabricação de sensores IDE utilizando a tecnologia PCB, a redução do tempo de detecção de gás através do projeto e fabricação de uma microcâmara em PDMS, e a deposição do material do sensor pelo método *spray*.

O material de detecção demonstrou ser capaz de discriminar facilmente gases VOC orgânicos específicos, como acetona, metanol, isopropanol, etanol e clorofórmio, à temperatura ambiente.

O mecanismo do sensor de gás sugere que o aumento na detecção pode ser atribuído à polaridade das moléculas de gás que estão adsorvendo na superfície do grafite. Além disso, os sensores mostraram alta estabilidade e reprodutibilidade após 6 meses dos experimentos iniciais.

O sensor de grafite irradiado em diferentes tempos e aplicado na detecção do gás acetona, apresentou um aprimoramento de suas propriedades elétricas, o que pode ser observado nos resultados de comparação com e sem a irradiação (Figura 44).

A modificação promovida pela irradiação por feixe de elétrons, resulta principalmente na criação de defeitos e a geração de grupos funcionais na superfície do material.

Esses resultados inovadores, demonstram a importância e a contribuição desta técnica para a modificação e aprimoramento das propriedades elétricas de materiais não-metálicos, como o grafite, aplicado na detecção de gases voláteis.

# CAPÍTULO 7

## Conclusão e perspectiva do trabalho

O projeto proposto teve como o objetivo central o desenvolvimento de um sistema de irradiação por feixe de elétrons e sua aplicação na modificação de materiais semicondutores e não-metálicos, englobando o projeto e fabricação das partes mecânicas e elétricas que constituem um sistema de aceleração de elétrons.

Durante o desenvolvimento do equipamento, dois protótipos do sistema de vácuo e da fonte de alta tensão de aceleração foram fabricados, sendo que o segundo foi o que proporcionou melhor controle dos parâmetros de pressão interna da câmara, rápida extração do vácuo, maior valor de bombeamento (210L/s), robustez contra eventuais contaminações de amostras e materiais nanoparticulados nas bombas mecânicas e na turbo molecular.

Também, a fonte de alta tensão e o modulo de automação desenvolvidos no segundo protótipo, foram os que permitiram estabelecer um melhor controle dos processos e protocolos de reprodutibilidade do material a ser irradiado, como o ajuste e aquisição em tempo real da tensão aplicada em cada anodo de aceleração, tempo de irradiação, controle da atmosfera da câmara através da injeção e/ou mistura de diferentes gases, e o controle manual e automático do processo de irradiação.

A aquisição de medidas elétricas *in-situ* de materiais e/ou sensores, foram implementadas através de conectores especiais, permitindo sua aplicação em medidas multiplexadas e futuras implementações de sistemas de automação.

Ainda, a capacidade de aquecimento das amostras com as lâmpadas halógenas, em até 600°C viabilizou a implementação de estudos de interação do feixe e processos de coalescência do material sob irradiação.

O sistema de proteção contra radiações ionizantes implementados no EBIS, permitiu obter uma melhor segurança e operabilidade para o usuário final e, além disso, o desenvolvimento e fabricação do porta amostras, permitiu a irradiação simultânea de diferentes materiais, bem como a irradiação em larga escala.

O sistema desenvolvido foi calibrado e validado através da irradiação de materiais semicondutores e não metálicos, o  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e grafite. A interação do feixe de elétrons com o semicondutor  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  em diferentes tempos de irradiação, induziu a formação de um filme espesso de prata pela primeira vez sem a necessidade de agentes redutores ou solventes. O feixe

de elétrons possibilitou a migração dos cátions Ag da rede cristalina do fosfato de prata para a sua superfície, onde ocorreu a redução dos cátions Ag carregados positivamente nas espécies metálicas. Esses resultados forneceram informações valiosas sobre as estruturas do filme espesso de Ag formado e demonstraram a adequação do método de processamento empregado para a formação de filmes de forma controlada.

No grafite, irradiado em diferentes tempos, permitiu obter e estudar as transformações morfológicas e alotrópicas do carbono. Sendo observado a indução de processos de enrolamentos de suas camadas para a formação de fulerenos, nanotubos de carbono multicamadas e a coalescência sequencial para a formação de uma estrutura em formato de bastão que foi relatado pela primeira vez na literatura.

Partindo da estrutura de grafite irradiada e visando uma aplicação tecnológica do sistema EBIS, sensores multiplexados para detecção de gases voláteis foram desenvolvidos e a propriedade do grafite foi investigada em relação ao tempo de exposição ao feixe.

Um aumento das propriedades elétricas do grafite aplicado como sensor de gás acetona, foram observados para os tempos de irradiação. Este aumento significativo em relação a amostra não irradiada, pode ser explicado pela geração de defeitos, vacâncias e espécies reativas de oxigênio que modificaram as ligações e os ângulos da estrutura do grafite (formação de fases alotrópicas do carbono). Desta forma esses defeitos e as polaridades das moléculas de gás intercaladas na estrutura do grafite alteraram seu *band gap*, tornando-o mais condutor.

Os resultados obtidos neste projeto demonstraram a importância e a contribuição do desenvolvimento deste equipamento para a modificação e aprimoramento de diferentes materiais. Assim, o sistema passa a agregar um alto valor tecnológico e comercial para o desenvolvimento de novos materiais e estruturas que não podem ser obtidas pelos métodos convencionais (TEM e SEM), com alta precisão, reprodutibilidade e a capacidade de produção em larga escala. Além disso, o equipamento EBIS apresentou um custo significativamente baixo, em torno de US\$40 mil, em comparação com as tecnologias por feixe de elétrons atuais que podem variar entre US\$500 mil e US\$ 3 milhões, tornando possível a produção escalável e viável destes novos materiais.



## **Perspectivas futuras**

Sugere-se que em trabalhos futuros cujas temáticas se relacionem a este projeto, se busque o aperfeiçoamento dos processos de irradiação e o estudo de diferentes materiais irradiados, visando aplicações tecnológicas em diferentes áreas, como por exemplo, o aprimoramento de biossensores para diagnóstico médico por meio do aumento da sensibilidade na detecção promovida pela interação do feixe de elétrons com o material, aumento ou a indução de propriedades de materiais utilizados para a degradação de corantes e poluentes, revestimento de superfícies com materiais modificados por irradiação de elétrons, bem como desenvolvimento de estruturas e morfologias que ainda não foram relatados na literatura, entre outros.



## REFERÊNCIAS

- [1] WANG, G. Nanotechnology: The New Features. **arXiv**, 8 Dez. 2018.
- [2] BENEDICT, C. J. et al. A systematic study on the effect of electron beam irradiation on structural, electrical, thermo-electric power and magnetic property of LaCoO<sub>3</sub>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 397, p. 145–151, 1 Jan. 2016.
- [3] CHRISTOPHER, B. et al. Electrical, thermal and magnetic studies on 7.5 MeV electron beam irradiated PrCoO<sub>3</sub> polycrystalline samples. **Physica B: Condensed Matter**, v. 540, p. 26–32, 1 Jul. 2018.
- [4] JIANG, N. et al. Atom-by-atom fabrication by electron beam via induced phase transformations. **MRS Bulletin**, v. 42, n. 9, p. 653–659, 1 Set. 2017.
- [5] LIU, H. et al. Atomic-scale observation of a two-stage oxidation process in Cu<sub>2</sub>O. **Nano Research**, 2017.
- [6] HUANG, C. W. et al. Revealing controllable nanowire transformation through cationic exchange for RRAM application. **Nano Letters**, v. 14, n. 5, p. 2759–2763, 14 Maio 2014.
- [7] HSIEH, T.-H. et al. Observing Growth of Nanostructured ZnO in Liquid. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 12, p. 4507–4511, Jun. 2016.
- [8] CHENG, G. et al. In situ observation of nanotwins formation through twin terrace growth in pulse electrodeposited Cu films. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 1 Dez. 2017.
- [9] JESSE, S. et al. Directing Matter: Toward Atomic-Scale 3D Nanofabrication. **ACS Nano**, v. 10, n. 6, p. 5600–5618, Jun. 2016.
- [10] KALININ, S. V.; PENNYCOOK, S. J. Single-atom fabrication with electron and ion beams: From surfaces and two-dimensional materials toward three-dimensional atom-by-atom assembly. **MRS Bulletin**, v. 42, n. 09, p. 637–643, Set. 2017.
- [11] LIU, X. et al. Top-down fabrication of sub-nanometre semiconducting nanoribbons derived from molybdenum disulfide sheets. **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 1776, Dez. 2013.
- [12] TOTH, M. et al. Continuum models of focused electron beam induced processing. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 1518–1540, 14 Jul. 2015.
- [13] XU, T. et al. Size-Dependent Evolution of Graphene Nanopores Under Thermal Excitation. **Small**, v. 8, n. 22, p. 3422–3426, 19 Nov. 2012.
- [14] PEREIRA, W. DA S. et al. Elucidating the real-time Ag nanoparticle growth on  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> during electron beam irradiation: experimental evidence and theoretical insights. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 7, p. 5352–5359, Fev. 2015.

- [15] LONGO, E. et al. Toward an Understanding of the Growth of Ag Filaments on  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and Their Photoluminescent Properties: A Combined Experimental and Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 2, p. 1229–1239, Jan. 2014.
- [16] LONGO, E. et al. Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> crystals. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1676, Dez. 2013.
- [17] LONGO, E. et al. In situ Transmission Electron Microscopy observation of Ag nanocrystal evolution by surfactant free electron-driven synthesis. **SCIENTIFIC REPORTS**, v. 6, Mar. 2016.
- [18] ROCA, R. A. et al. Formation of Ag Nanoparticles on beta-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> through Electron Beam Irradiation: A Synergetic Computational and Experimental Study. **INORGANIC CHEMISTRY**, v. 55, n. 17, p. 8661–8671, 2016.
- [19] ROCA, R. A. et al. Formation of Ag nanoparticles on metastable beta-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> microcrystals induced by electron irradiation. **CHEMICAL PHYSICS LETTERS**, v. 644, p. 68–72, Jan. 2016.
- [20] FABBRO, M. T. et al. Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of beta-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and first-principles calculations. **SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS**, v. 16, n. 6, 2015.
- [21] ANDRES, J. et al. A Combined Experimental and Theoretical Study on the Formation of Ag Filaments on beta-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> Induced by Electron Irradiation. **PARTICLE & PARTICLE SYSTEMS CHARACTERIZATION**, v. 32, n. 6, p. 646–651, Jun. 2015.
- [22] BOTELHO, G. et al. Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6293–6306, Mar. 2015.
- [23] OLIVEIRA, R. C. DE et al. An Experimental and Computational Study of beta-AgVO<sub>3</sub>: Optical Properties and Formation of Ag Nanoparticles. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C**, v. 120, n. 22, p. 12254–12264, Jun. 2016.
- [24] FABBRO, M. T. et al. Understanding the formation and growth of Ag nanoparticles on silver chromate induced by electron irradiation in electron microscope: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 239, p. 220–227, 1 Jul. 2016.
- [25] ASSIS, M. et al. Ag Nanoparticles/ $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> Composite Formed by Electron Beam and Femtosecond Irradiation as Potent Antifungal and Antitumor Agents. **Scientific Reports**, v. 9,

n. 1, p. 1–15, 1 Dez. 2019.

[26] MACEDO, N. G. et al. Tailoring the Bactericidal Activity of Ag Nanoparticles/ $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> Composite Induced by Electron Beam and Femtosecond Laser Irradiation: Integration of Experiment and Computational Modeling. **ACS Applied Bio Materials**, v. 2, n. 2, p. 824–837, Fev. 2019.

[27] MIRONOV, B. E. et al. Electron irradiation of nuclear graphite studied by transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. **Carbon**, v. 83, p. 106–117, 1 Mar. 2015.

[28] GONZALEZ-MARTINEZ, I. G. et al. Rapid synthesis of pristine graphene inside a transmission electron microscope using gold as catalyst. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 1 Dez. 2019.

[29] GOLBERG, D. et al. Fullerene and onion formation under electron irradiation of boron-doped graphite. **Carbon**, v. 37, n. 2, p. 293–299, 1 Fev. 1999.

[30] KHAN, I. et al. Electron-beam-induced uniform elongation of multi-walled carbon nanotube. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 9, p. 1–8, 1 Set. 2019.

[31] BECHTDD, J. **All About CRT's**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[http://hparchive.com/Bench\\_Briefs/HP-Bench-Briefs-1981-03-05.pdf](http://hparchive.com/Bench_Briefs/HP-Bench-Briefs-1981-03-05.pdf)>. Acesso em: 26 fev. 2021.

[32] CRTS, N. L.-F. **DISPLAYS AND**; 1985, UNDEFINED. The challenge of the cathode-ray tube. **Springer**, [s.d.].

[33] MAGAZINE, M. G.-I. I. E.; 2012, UNDEFINED. The age of vacuum tubes: Early devices and the rise of radio communications. **ieeexplore.ieee.org**, [s.d.].

[34] GLASSER, O. **Wilhelm Conrad Röntgen and the early history of the Roentgen rays**. [s.l: s.n.].

[35] LIMA, R. D. S.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. **X-rays: Fascination, fear and science** **Quimica Nova** Sociedade Brasileira de Química, , 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000100044&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100044&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 25 fev. 2021

[36] TAO, Y. **A Historical Investigation of the Debates on the Invention and Invention Rights of Electron Microscope**. Atlantis Press, 1 Jul. 2018 Disponível em: <<https://www.atlantis-press.com/proceedings/iccessh-18/25898208>>. Acesso em: 25 fev. 2021

[37] KNOLL, M.; RUSKA, E. Das Elektronenmikroskop. **Zeitschrift für Physik**, v. 78, n. 5–6, p. 318–339, Maio 1932.

- [38] MCMULLAN, D. Scanning electron microscopy 1928-1965. **Scanning**, v. 17, n. 3, p. 175–185, 7 Dez. 2006.
- [39] **What is Electron Gun? - Definition, Working & Construction - Circuit Globe.** Disponível em: <<https://circuitglobe.com/electron-gun.html>>. Acesso em: 26 fev. 2021.
- [40] PAREDES, A. M. Microscopy: Transmission Electron Microscopy. In: **Encyclopedia of Food Microbiology: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014. p. 711–720.
- [41] **SEM vs TEM | Technology Networks.** Disponível em: <<https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>>. Acesso em: 26 fev. 2021.
- [42] UL-HAMID, A. **A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-98482-7.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2021.
- [43] HOSEINZADE, M.; SADIGHZADEH, A. **Design and numerical simulation of thermionic electron gun**. [s.l.: s.n.].
- [44] **O efeito termoiônico: uma nova proposta experimental.** Disponível em: <[https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172001000400005](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172001000400005)>. Acesso em: 26 fev. 2021.
- [45] ELECTRICAL4U. Thermionic Emission: Definition & Applications . <https://www.electrical4u.com/>, [s.d.].
- [46] ANDRADE, N. S. DE et al. Investigação teórica e experimental do efeito termiônico. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 35, n. 1, p. 01–06, Mar. 2013.
- [47] ERDMAN, N.; BELL, D. C.; REICHEL, R. Scanning electron microscopy. In: **Springer Handbooks**. [s.l.] Springer, 2019. p. 229–318.
- [48] **Acceleration process.** Disponível em: <<https://virtuelle-experimente.de/en/kanone/klassisch/beschleunigungsphase.php>>. Acesso em: 26 fev. 2021.
- [49] EGERTON, R. F. et al. Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM. **Ultramicroscopy**, v. 110, n. 8, p. 991–997, 1 Jul. 2010.
- [50] EGERTON, R. F. Mechanisms of radiation damage in beam-sensitive specimens, for TEM accelerating voltages between 10 and 300 kV. **Microscopy Research and Technique**, v. 75, n. 11, p. 1550–1556, 1 Nov. 2012.
- [51] EGERTON, R. F.; LI, P.; MALAC, M. **Radiation damage in the TEM and SEM.** Micron. **Anais...Pergamon**, 1 Ago. 2004
- [52] SCZANCOSKI, J. C. et al. Atomic Diffusion Induced by Electron-Beam Irradiation: An

in Situ Study of Ag Structures Grown from  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. **Crystal Growth and Design**, v. 19, n. 1, p. 106–115, 2 Jan. 2019.

[53] ZHANG, M. et al. Electron Beam Irradiation as a General Approach for the Rapid Synthesis of Covalent Organic Frameworks under Ambient Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 20, p. 9169–9174, 20 Maio 2020.

[54] KIM, J. J. et al. Effect of Electron-Beam Irradiation on Organic Semiconductor and Its Application for Transistor-Based Dosimeters. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 30, p. 19192–19196, 3 Ago. 2016.

[55] GONZALEZ-MARTINEZ, I. G. et al. **Electron-beam induced synthesis of nanostructures: A review** *Nanoscale* Royal Society of Chemistry, , 14 Jun. 2016. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/nr/c6nr01941b>>. Acesso em: 26 fev. 2021

[56] EDUARDO FABRIM, Z. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/180871>>. Acesso em: 26 fev. 2021.

[57] GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.** [s.l: s.n.].

[58] **EDS SEM.** Disponível em: <<https://www.vcbio.science.ru.nl/en/feSEM/eds/>>. Acesso em: 25 fev. 2021.

[59] **Surface analysis - X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy** | **Britannica.** Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/surface-analysis/X-ray-photoelectron-spectroscopy-and-Auger-electron-spectroscopy>>. Acesso em: 26 fev. 2021.

[60] KOJOROSCHI DE MENEZES, K.; ALEGRE, P. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL-INSTITUTO DE FÍSICA-UFRGS Interação da Radiação com a Matéria-Aceleradores e Proteção Radiológica.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/139411>>. Acesso em: 26 fev. 2021.

[61] TAUHATA, L. et al. **RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA: FUNDAMENTOS** **INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR RIO DE JANEIRO 5ª Revisão-Agosto/2003.** [s.l: s.n.].

[62] CHEMISTRY, F. K.-L. OF I.; ZURICH, E.; 2011, UNDEFINED. **Properties of electrons, their interactions with matter and applications in electron microscopy** **microscopy.ethz.ch.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <[www.microscopy.ethz.ch](http://www.microscopy.ethz.ch)>.

Acesso em: 26 fev. 2021.

[63] ROBERTO COSTA -IFUSP, P. **Produção de raios X** [disciplinas.usp.br](http://disciplinas.usp.br). [s.l: s.n.].

Disponível em:

<[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/2872269/mod\\_resource/content/1/Radiação de freamento e RX característicos.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/2872269/mod_resource/content/1/Radiação_de_freamento_e_RX_caracteristicos.pdf)>. Acesso em: 26 fev. 2021.

[64] **Tungsten Filaments for Electron Microscopes**. Disponível em:

<[https://www.tedpella.com/apertures-and-filaments\\_html/tungsten-filaments.htm](https://www.tedpella.com/apertures-and-filaments_html/tungsten-filaments.htm)>. Acesso em: 19 fev. 2021.

[65] **XL4015 Step-Down DC Module with CV/CC Control**. Disponível em:

<<https://www.electroschematics.com/dc-module/>>. Acesso em: 19 fev. 2021.

[66] **Controlador de Temperatura N1030 - Controladores de temperatura digital - Controladores, Transmissores, Data Logger, Termostatos, Indicadores e Sensores - Automação Industrial**. Disponível em:

<[https://www.novus.com.br/site/default.asp?Idioma=55&TroncoID=508083&SecaoID=547383&SubsecaoID=727292&Template=../catalogos/layout\\_produto.asp&ProdutoID=637294](https://www.novus.com.br/site/default.asp?Idioma=55&TroncoID=508083&SecaoID=547383&SubsecaoID=727292&Template=../catalogos/layout_produto.asp&ProdutoID=637294)>. Acesso em: 20 nov. 2022.

[67] HAPIDIN, D. A. et al. **Design and Development of a Series-configuration Mazzilli Zero Voltage Switching Flyback Converter as a High-voltage Power Supply for Needleless Electrospinning**. Procedia Engineering. Anais...Elsevier Ltd, 1 Jan. 2017

[68] **Wireless Geiger Counter (BSC-001) – Smartflab**. Disponível em:

<<http://allsmartlab.com/eng/wireless-geiger-counter-bsc-001/>>. Acesso em: 19 fev. 2021.

[69] **What is LabVIEW? Graphical Programming for Test & Measurement - NI**.

Disponível em: <[https://www.ni.com/pt-br/shop/labview.html?cid=Paid\\_Search-7013q000001UgkyAAC-Consideration-GoogleSearch\\_102713974073&s\\_kwcid=AL!6304!3!449107487676!e!!g!!labview&gclid=CjwKCAjwy\\_aUBhACEiwA2IHHQHJUvuvSv0K-](https://www.ni.com/pt-br/shop/labview.html?cid=Paid_Search-7013q000001UgkyAAC-Consideration-GoogleSearch_102713974073&s_kwcid=AL!6304!3!449107487676!e!!g!!labview&gclid=CjwKCAjwy_aUBhACEiwA2IHHQHJUvuvSv0K-8hdxzAjdZ0r_2bFmbrK4UQLy6CwTuYN8D1bdV-BwmBoC3r4QAvD_BwE)

[8hdxzAjdZ0r\\_2bFmbrK4UQLy6CwTuYN8D1bdV-BwmBoC3r4QAvD\\_BwE](https://www.ni.com/pt-br/shop/labview.html?cid=Paid_Search-7013q000001UgkyAAC-Consideration-GoogleSearch_102713974073&s_kwcid=AL!6304!3!449107487676!e!!g!!labview&gclid=CjwKCAjwy_aUBhACEiwA2IHHQHJUvuvSv0K-8hdxzAjdZ0r_2bFmbrK4UQLy6CwTuYN8D1bdV-BwmBoC3r4QAvD_BwE)>. Acesso em: 6 jun. 2022.

[70] **Getting Started with LINX [LabVIEW MakerHub]**. Disponível em:

<[https://www.labviewmakerhub.com/doku.php?id=learn:tutorials:libraries:linx:getting\\_started](https://www.labviewmakerhub.com/doku.php?id=learn:tutorials:libraries:linx:getting_started)>. Acesso em: 6 jun. 2022.

[71] BOTELHO, G. et al. Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Microcrystals: An Experimental and Theoretical Investigation. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 2, p.



202–212, 1 Fev. 2016.

[72] TRENCH, A. B. et al. Connecting structural, optical, and electronic properties and photocatalytic activity of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:Mo complemented by DFT calculations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p. 198–211, 15 Dez. 2018.

[73] YAN, T. et al. Improving the photocatalytic performance of silver phosphate by thermal annealing: Influence of acetate species. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, p. 436–445, 25 Set. 2016.

[74] LIU, J. K. et al. Controlled synthesis of silver phosphate crystals with high photocatalytic activity and bacteriostatic activity. **CrystEngComm**, v. 14, n. 24, p. 8714–8721, 21 Dez. 2012.

[75] BOTELHO, G. et al. Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6293–6306, 19 Mar. 2015.

[76] MUÑOZ-TABARES, J. A.; ANGLADA, M.; REYES-GASGA, J. Deposition of metallic gallium on re-crystallized ceramic material during focused ion beam milling. **Materials Characterization**, v. 86, p. 92–96, 1 Dez. 2013.

[77] LEHRER, C. et al. **Defects and gallium-contamination during focused ion beam micro machining**. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 10 Jul. 2003

[78] HUH, Y.; HONG, K. J.; SHIN, K. S. Amorphization induced by focused ion beam milling in metallic and electronic materials. **Microscopy and Microanalysis**, v. 19, n. SUPPL. 5, p. 33–37, Ago. 2013.

[79] LI, J. **The focused-ion-beam microscope - More than a precision ion milling machine** **JOM** Springer, Mar. 2006. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-006-0156-z>>. Acesso em: 19 fev. 2021

[80] SURZHIKOV, A. P. et al. Sintering of zirconia ceramics by intense high-energy electron beam. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13888–13892, 1 Set. 2016.

[81] **Penetration depth of energetic incident electrons in materials**. Disponível em: <<https://www.globalsino.com/EM/page4795.html>>. Acesso em: 19 fev. 2021.

[82] LIPOVKA, A.; CARDENAS, I. Duane -- Hunt relation improved. v. 1, n. 5, p. 101–108, 9 Jun. 2015.

[83] MCCOY, D. E. et al. Structural absorption by barbule microstructures of super black bird of paradise feathers. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 1 Dez. 2018.

[84] JING, Y. et al. Synthesis of Ag and AgCl co-doped ZIF-8 hybrid photocatalysts with enhanced photocatalytic activity through a synergistic effect. **RSC Advances**, v. 10, n. 2, p.

698–704, 2 Jan. 2019.

[85] LI, J.; LEONARD DEEPAK, F. In situ generation of sub-10 nm silver nanowires under electron beam irradiation in a TEM. **Chemical Communications**, v. 56, n. 35, p. 4765–4768, 2 Maio 2020.

[86] AMIRI, M. et al. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Ag Z-scheme heterojunction as a new plasmonic visible-light-driven photocatalyst: Performance evaluation and mechanism study. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 1275–1284, 14 Jan. 2019.

[87] CHEN, F. et al. Highly efficient Z-scheme structured visible-light photocatalyst constructed by selective doping of Ag@AgBr and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> separately on {010} and {110} facets of BiVO<sub>4</sub>: Pre-separation channel and hole-sink effects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 250, p. 31–41, 5 Ago. 2019.

[88] XU, J. et al. Enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation and disinfection activities of oxidized porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by loading Ag nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 332, p. 227–235, 15 Jul. 2019.

[89] OLIVEIRA, R. C. DE et al. An Experimental and Computational Study of  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>: Optical Properties and Formation of Ag Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 22, p. 12254–12264, 9 Jun. 2016.

[90] NOVITA, D. I.; BOOLCHAND, P. Synthesis and structural characterization of dry AgP<sub>3</sub>O<sub>7</sub> glass by Raman scattering, infrared reflectance, and modulated differential scanning calorimetry. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 18, p. 184205, 28 Nov. 2007.

[91] TERRONES, M. **Transmission electron microscopy: Visualizing fullerene chemistry** *Nature Chemistry*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[www.nature.com/naturechemistry](http://www.nature.com/naturechemistry)>. Acesso em: 19 fev. 2021.

[92] CHUVILIN, A. et al. Direct transformation of graphene to fullerene. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 450–453, 9 Jun. 2010.

[93] BUADES, B. et al. Dispersive soft x-ray absorption fine-structure spectroscopy in graphite with an attosecond pulse. **Optica**, v. 5, n. 5, p. 502, 20 Maio 2018.

[94] UGARTE, D. Formation mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment. **Chemical Physics Letters**, v. 207, n. 4–6, p. 473–479, 28 Maio 1993.

[95] PFEIFFER, R. et al. Dynamics of carbon nanotube growth from fullerenes. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2428–2434, Ago. 2007.

[96] HERNÁNDEZ, E. et al. Fullerene coalescence in nanopeapods: A path to novel tubular

- carbon. **Nano Letters**, v. 3, n. 8, p. 1037–1042, 1 Ago. 2003.
- [97] LI, X.; YANG, W.; LIU, B. Fullerene coalescence into metallic heterostructures in boron nitride nanotubes: A molecular dynamics study. **Nano Letters**, v. 7, n. 12, p. 3709–3715, Dez. 2007.
- [98] WALLE, A. VAN DE. A complete representation of structure-property relationships in crystals. **Nature Materials**, v. 7, n. 6, p. 455–458, 18 Maio 2008.
- [99] WIRTH, C. T. et al. The phase of iron catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 24, p. 4633–4640, 21 Dez. 2012.
- [100] SHARMA, R. et al. Site-Specific Fabrication of Fe Particles for Carbon Nanotube Growth. **Nano Letters**, v. 9, n. 2, p. 689–694, 11 Fev. 2009.
- [101] MOREL, M. et al. Mineral magnetite as precursor in the synthesis of multi-walled carbon nanotubes and their capabilities of hydrogen adsorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 45, p. 15540–15548, 7 Dez. 2015.
- [102] UGARTE, D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 707–709, 1992.
- [103] MORDKOVICH, V. Z. et al. **Synthesis of multishell fullerenes by laser vaporization of composite carbon targets**. Physics of the Solid State. **Anais...Springer**, 1 Apr. 2002Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 19 fev. 2021
- [104] ZHANG, Q. L. et al. **P|yS;CQ| CHemiStf/ &copy; LETTERS Reactivity of Large Carbon Clusters: Spheroidal Carbon Shells and Their Possible Relevance to the Formation and Morphology of Soot Introduction In an initial paper on the vaporization products of graphite we have presented evidence for the formation of a remarkably stable Qo cluster.1 We proposed that the stability arises from the ability**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 19 fev. 2021.
- [105] LANGLET, R. et al. Dipole polarizability of onion-like carbons and electromagnetic properties of their composites. **Nanotechnology**, v. 19, n. 11, p. 115706, 18 Fev. 2008.
- [106] CAMISASCA, A.; GIORDANI, S. **Carbon nano-onions in biomedical applications: Promising theranostic agents** **Inorganica Chimica Acta** Elsevier S.A., , 1 Nov. 2017.
- [107] MARTIN, J. W. et al. Giant fullerene formation through thermal treatment of fullerene soot. **Carbon**, v. 125, p. 132–138, 1 Dez. 2017.
- [108] KROTO, H. Space, stars, C60, and soot. **Science**, v. 242, n. 4882, p. 1139–1145, 25 Nov. 1988.
- [109] KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163,

1985.

[110] IJIMA, S. The 60-carbon cluster has been revealed! **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 13, p. 3466–3467, 1987.

[111] WU, J. BIN et al. **Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices** **Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry, , 7 Mar. 2018. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/cs/c6cs00915h>>. Acesso em: 19 fev. 2021

[112] MALARD, L. M. et al. **Raman spectroscopy in graphene** **Physics Reports** North-Holland, , 1 Abril. 2009.

[113] ROSCHER, S.; HOFFMANN, R.; AMBACHER, O. Determination of the graphene-graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 9, p. 1180–1191, 7 Mar. 2019.

[114] WANG, S. et al. The role of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybrid carbon regulation in the nonlinear optical properties of graphene oxide materials. **RSC Advances**, v. 7, n. 84, p. 53643–53652, 22 Nov. 2017.

[115] JOSEPH, D. et al. A direct route towards preparing pH-sensitive graphene nanosheets with anti-cancer activity. **RSC Advances**, v. 4, n. 8, p. 4085–4093, 16 Dez. 2014.

[116] YE, D. et al. Patterned graphene functionalization via mask-free scanning of micro-plasma jet under ambient condition. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 10, p. 103105, 10 Mar. 2014.

[117] GASPAROV, L. V. et al. **Electronic Raman scattering in magnetite**. Journal of Applied Physics. **Anais**. American Institute of Physics AIP, 19 Maio 2007 Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2709762>>. Acesso em: 19 fev. 2021

[118] JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 10, p. 2804–2812, 27 Out. 2010.

[119] FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 15 Maio 2000.

[120] LUCCHESI, M. M. et al. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. **Carbon**, v. 48, n. 5, p. 1592–1597, 1 Abril. 2010.

[121] TEWELDEBRHAN, D.; BALANDIN, A. A. Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 1, p. 013101, 5 Jan. 2009.

- [122] PANDEY, S. Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 4, p. 431–453, 1 Dez. 2016.
- [123] ALAGH, A. et al. An Ultrasensitive Room-Temperature HS Gas Sensor Based on 3D Assembly of CuO Decorated WS Nanomaterial. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 19, p. 21212–21220, 1 Out. 2021.
- [124] YUAN, Z. et al. Research of Low-Power MEMS-Based Micro Hotplates Gas Sensor: A Review. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 17, p. 18368–18380, 1 Set. 2021.
- [125] BHATTACHARYYA, P.; ACHARYYA, D. Impact of Device Configurations on Sensing Performance of WS<sub>2</sub>-Based Gas Sensors: A Review. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 20, p. 22414–22425, 15 Out. 2021.
- [126] GURUSAMY, J. T. et al. MEMS based hydrogen sensing with parts-per-billion resolution. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 281, p. 335–342, 15 Fev. 2019.
- [127] DONG, L. et al. A Characterization of the Performance of Gas Sensor Based on Heater in Different Gas Flow Rate Environments. **IEEE Transactions on Industrial Informatics**, v. 16, n. 10, p. 6281–6290, 1 Out. 2020.
- [128] MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15119–15141, 1 Nov. 2016.
- [129] SAPPATI, K. K.; BHADRA, S. Printed Acoustic Sensor for Low Concentration Volatile Organic Compound Monitoring. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 8, p. 9808–9818, 15 Abril. 2021.
- [130] PATHAK, A. K.; VIPHAVAKIT, C. VOC Biomarker Monitoring for Diabetes through Exhaled Breath Using Ag/P-TiO<sub>2</sub> Composite Plasmonic Sensor. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 20, p. 22631–22637, 15 Out. 2021.
- [131] CHEN, Z. et al. Concentration Estimator of Mixed VOC Gases Using Sensor Array with Neural Networks and Decision Tree Learning. **IEEE Sensors Journal**, v. 17, n. 6, p. 1884–1892, 15 Mar. 2017.
- [132] MILLER, T. C. et al. Electronic Nose with Detection Method for Alcohol, Acetone, and Carbon Monoxide in Coronavirus Disease 2019 Breath Simulation Model. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 14, p. 15935–15943, 15 Jul. 2021.
- [133] WANG, D.; ZHANG, D.; MI, Q. A high-performance room temperature benzene gas sensor based on CoTiO<sub>3</sub> covered TiO<sub>2</sub> nanospheres decorated with Pd nanoparticles. **Sensors**

**and Actuators B: Chemical**, v. 350, p. 130830, 1 Jan. 2022.

[134] NIKOLIC, M. V. et al. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 20, n. 22, p. 1–31, 2 Nov. 2020.

[135] TOMIĆ, M. et al. VOCs Sensing by Metal Oxides, Conductive Polymers, and Carbon-Based Materials. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 1–34, 1 Feb. 2021.

[136] DARIYAL, P. et al. Recent trends in gas sensing via carbon nanomaterials: outlook and challenges. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 23, p. 6514–6544, 23 Nov. 2021.

[137] SACCO, L. et al. Ultra-sensitive NO<sub>2</sub> gas sensors based on single-wall carbon nanotube field effect transistors: Monitoring from ppm to ppb level. **Carbon**, v. 157, p. 631–639, 1 Feb. 2020.

[138] MOHAMMAD YUSOF, N.; IBRAHIM, S.; ROZALI, S. Advances on graphene-based gas sensors for acetone detection based on its physical and chemical attributes. **Journal of Materials Research 2021 37:2**, v. 37, n. 2, p. 405–423, 16 Jan. 2022.

[139] TANGUY, N. R. et al. Flexible, robust, and high-performance gas sensors based on lignocellulosic nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 278, p. 118920, 15 Feb. 2022.

[140] CAMPOS DA COSTA, J. P. DE et al. Portable Laboratory Platform with Electrochemical Biosensors for Immunodiagnostic of Hepatitis C Virus. **IEEE Sensors Journal**, v. 19, n. 22, p. 10701–10709, 15 Nov. 2019.

[141] ARAÚJO, E. P. DE et al. A label-free Acetone based SnO<sub>2</sub> nanowire network sensor at room temperature. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 128, n. 5, p. 1–8, 1 Maio 2022.

[142] BHOWMICK, T. et al. Multilayered and Chemiresistive Thin and Thick Film Gas Sensors for Air Quality Monitoring. **Multilayer Thin Films - Versatile Applications for Materials Engineering**, 15 Jan. 2020.

[143] LI, Z. Q. et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, n. 8, p. 1686–1695, 1 Jul. 2007.

[144] LEE, W. J. et al. Graphite Felt Modified by Atomic Layer Deposition with TiO<sub>2</sub> Nanocoating Exhibits Super-Hydrophilicity, Low Charge-Transform Resistance, and High Electrochemical Activity. **Nanomaterials 2020, Vol. 10, Page 1710**, v. 10, n. 9, p. 1710, 29 Ago. 2020.

[145] ZÓLYOMI, V.; KOLTAI, J.; KÜRTI, J. Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene. **physica status solidi (b)**, v. 248, n. 11, p. 2435–2444, 1 Nov. 2011.

[146] BRIGHT, V. M.; KOLESAR, E. S.; HAUSCHILD, N. T. Investigation of the sensitivity,

selectivity, and reversibility of the chemically-sensitive field-effect transistor (CHEMFET) to detect NO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>PO<sub>3</sub>, and BF<sub>3</sub>. p. 342–349, 17 Dez. 2002.

[147] ROSCHER, S.; HOFFMANN, R.; AMBACHER, O. Determination of the graphene–graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 9, p. 1224–1228, 28 Feb. 2019.

[148] KHORSAND KAZEMI, K. et al. Low-Profile Planar Antenna Sensor Based on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Membrane for VOC and Humidity Monitoring. **Advanced Materials Interfaces**, v. 9, n. 13, p. 2102411, 1 Maio 2022.

[149] SCHRÖDER, E. Methanol adsorption on graphene. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.