

UNESP  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETA

RENATA LOPES GONÇALVES DE SOUZA

**Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxido semicondutor
nanoestruturado.**

Guaratinguetá

2015

Renata Lopes Gonçalves de Souza

**Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxido semicondutor
nanoestruturado.**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões.

Guaratinguetá

2015

S725d	Souza, Renata Lopes Gonçalves de Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxido semicondutor nanoestruturado / Renata Lopes Gonçalves de Souza – Guaratinguetá, 2015. 51 f : il. Bibliografia: f. 47-51 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões 1. Filmes finos 2. Detectores químicos 3. Óxido estânico 4. Materiais nanoestruturados I. Título CDU 539.23
-------	---

RENATA LOPES GONÇALVES DE SOUZA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **"GRADUADO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS"**

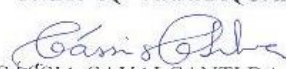
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.


Prof.^o Dr.^o MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador/UNESP-FEG


Pós Doutoranda MARIA GABRIELA ARAUJO RANIERI
UNESP-IQ - ARARAQUARA


Doutoranda CÁSSIA CAVALCANTI DA SILVA
UNESP-FEG

Dezembro de 2015

SOUZA, R. L. G. **Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxido semicondutor nanoestruturado**. 2015. 51 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar nanomateriais semicondutores unidimensionais crescidos via fase vapor de sistemas óxidos de grande interesse tecnológico para aplicações em sensores de gases. O material utilizado foi o óxido de estanho (SnO_2) devido às suas propriedades funcionais, e o método de crescimento foi o dos precursores poliméricos. Os filmes dos nanomateriais foram crescidos sobre substratos de alumina, depositados através da técnica de spin coating, seguido de tratamento térmico a 300°C por 1h e 650°C por 2h. Posteriormente o desempenho dos filmes sensores (sensibilidade, velocidade de resposta, seletividade, estabilidade) será avaliado em uma câmara hermética com atmosfera e temperatura controladas. Os materiais sintetizados tiveram suas propriedades estruturais e morfológicas caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difração de raios-X (XRD). Procurou-se investigar a influência das diferentes condições de obtenção dos filmes (variação do número de camadas) nas propriedades estruturais e microestruturais dos nanomateriais de óxidos semicondutores. O método de síntese mostrou-se bastante eficaz, gerando filmes com microestrutura definida, uniformidade das nanopartículas e um alto nível de porosidade, o que torna o material viável para a aplicabilidade final.

SOUZA, R. L. G. **Development of gas sensors from semiconducting nanostructured oxide**. 2015. 51 f. Graduate Work (Graduate in Materials Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

The present work aims to study one-dimensional nanomaterials semiconductors grown via by phase systems Grande oxides Technological Interest for applications in gas sensors. The Used material was tin oxide (SnO_2) for their functional properties, and the grow method was the Polymeric Precursors. The films grown were the nanomaterials about substrates of alumina, deposited via spin coating technique, followed by heat treatment at 300C for 1 hour and 650C for 2 hours. Later the films of Performance sensors (sensitivity, speed response, selectivity, and stability) will be in avaliated in a hermetic chamber with controlled atmosphere and temperature. The synthesized materials were its structural and morphological properties characterized in atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (not have this result with Me). We sought to investigate one influence of different conditions for obtaining films (Variation Layers number) in structural and microstructural properties of semiconductors oxides. The synthesis method proved very effective, generating films with micro definitely, uniformity of the nanoparticles and hum high level of porosity, what makes the material of a viable final paragraph applicability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Célula unitária da estrutura cristalina do SnO ₂ mostrando a distribuição dos átomos de Sn ⁴⁺ na rede do SnO ₂ sendo que os: círculos grandes representam átomos de oxigênio e os pequenos representam o estanho com parâmetros de rede. $a = b = 4,737\text{\AA}$ e $c = 3,188\text{\AA}$	8
Figura 2 - Vários tipos de nanomateriais. (A) esferas e clusters 0D; (B) nanofibras e fios 1D; (C) filmes, placas e redes 2D.....	11
Figura 3 - Esquema de formação da camada de Debye nas partículas de óxidos semicondutores do tipo <i>n</i> . As espécies O ⁻ são liberadas somente a temperaturas maiores do que 520°C.	17
Figura 4- Influência do tamanho de partícula na condutividade.	18
Figura 5- Esquema das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos.	19
Figura 6 - Estágios de (a) deposição, (b) aceleração, (c) fluxo viscoso e (d) evaporação, constituintes da técnica de <i>spin-coating</i>	20
Figura 7- Equipamento spin coating onde foram depositados os filmes.....	25
Figura 8 – Tamanho do substrato com trilha resistiva em comparação a uma haste flexível.	25
Figura 9- a) Análise Termogravimétrica (TG) da resina precursora – Atmosfera: ar sintético. b) Análise DSC da resina precursora.....	30
Figura 10- Gráfico de Tensão de Cisalhamento x Taxa de Cisalhamento para solução de citrato de Sn obtida pelo método dos precursores poliméricos.	31
Figura 11– Difração de raios X para filme com 5 camadas.	32
Figura 12 – Difração de raios X para filme 10 camadas.	33
Figura 13– Difração de raios X para filme 15 camadas.	33
Figura 14 - FEG-SEM de filme fino de SnO ₂ com 5 camadas, tratados termicamente a 350°C por 1 hora a 650 °C por 2 h.	34
Figura 15- FEG-SEM de filme fino de SnO ₂ com 10 camadas, tratados termicamente a 350°C por 1 hora e 650 °C por 2 horas.....	35
Figura 16 - FEG-SEM de filme fino de SnO ₂ com 15 camadas, tratados termicamente a 350°C por 1 hora e 650 °C por 2 horas.....	35
Figura 17 - Topografia do filme de SnO ₂ com 5 camadas.....	37
Figura 18- Topografia do filme de SnO ₂ com 10 camadas.....	37
Figura 19- Topografia do filme de SnO ₂ com 15 camadas.....	38
Figura 20- Variação da rugosidade com o número de camadas.	38
Figura 21– Curva I-V filme 5 camadas.	39
Figura 22– Curva I-V filme 10 camadas.	40
Figura 23– Curva I-V filme 15 camadas.	40
Figura 24- FEG-SEM de filme fino de SnO ₂ de 10 camadas com surfactante, tratados termicamente a 350°C por 1 hora 600 °C por 2 horas.	41
Figura 25– DRX filme 10 camadas com surfactante.....	41
Figura 26 – Mudanças na reposta sensora do filme fino de SnO ₂ , medidas a 300°C.....	43

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	8
1.1 ÓXIDO DE ESTANHO	8
1.2 NANOTECNOLOGIA.....	10
1.3 SENSORES DE GASES	12
1.4 MÉTODO DE SÍNTESE.....	18
1.4.1 Método dos precursores poliméricos	18
1.5 METODO DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES	19
1.5.1 Deposição por spin-coating.....	19
2. OBJETIVOS	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS (PMM)	23
3.1.1 Determinação da viscosidade da solução.....	23
3.1.2 Limpeza dos substratos	24
3.1.3 Deposição dos filmes (spin-coating)	24
3.1.4 – Tratamento térmico.....	25
3.1.5 – Utilização de Surfactante na estrutura	25
3.2 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	26
3.2.1 Análise Termogravimétrica/Térmica Diferencial (TG/DSC)	26
3.2.2 Difração de raios X (DRX).....	26
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-MEV).....	27
3.2.4 Microscopia de força atômica (MFA).....	27
3.2.5 Curva tensão corrente	28
3.2.6 Medidas elétricas de sensibilidade	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 MATERIAL PRECURSOR (CITRATO DE ESTANHO $C_6H_6O_8Sn_2$)	29
4.1.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	29
4.1.2 Ajuste de viscosidade da resina	30
4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)	31
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV/MEV).....	34
4.1.5 Microscopia de força atômica (MFA).....	36
4.1.6 – Curva característica tensão – corrente.....	39
4.1.7 Resultados filme com surfactante	40

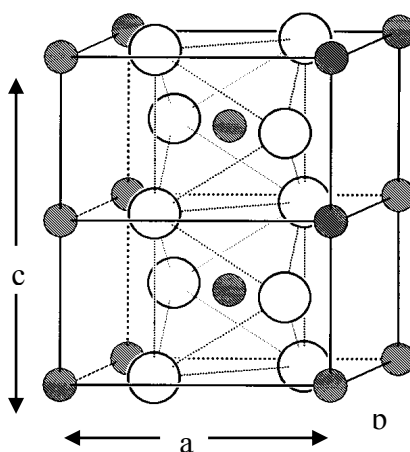
4.1.8 Medidas elétricas de sensibilidade	42
5. CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	46

1.INTRODUÇÃO

1.1 ÓXIDO DE ESTANHO

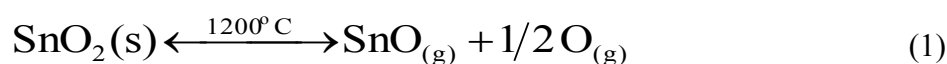
O SnO_2 apresenta uma estrutura cristalina tetragonal semelhante ao rutilo (<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>), estando cada átomo de estanho coordenado octaetricamente pelos oxigênios. Sua estrutura é mostrada na Figura 1.

Figura 1- Célula unitária da estrutura cristalina do SnO_2 mostrando a distribuição dos átomos de Sn^{4+} na rede do SnO_2 sendo que os: círculos grandes representam átomos de oxigênio e os pequenos representam o estanho com parâmetros de rede. $a = b = 4,737\text{\AA}$ e $c = 3,188\text{\AA}$.



Fonte: (YAO, et al., 2002) (HUANG, et al., 2001)

Este óxido é caracterizado por exibir uma baixa densificação durante a sinterização (SAJANLAL, 2011) que pode ser explicada pela equação 1:



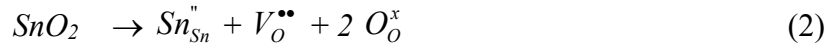
Ou seja, a elevada pressão parcial do SnO_2 em temperaturas acima de 1200°C , inibe a sua densificação por um mecanismo de evaporação - condensação, no entanto, durante sinterização ocorre crescimento de grãos.

O SnO_2 é um semicondutor do tipo n (<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>) e tem sido utilizado em um grande número de aplicações tecnológicas tais como eletrodos para fornos na indústria de vidro (VAYSSIERES, 2001), filmes condutores transparentes eletrodos (PAN, et al., 2001) e sensores de gases (HUANG, et al., 2001) (YAO, et al., 2002) baseadas nas investigações das propriedades elétricas (GOVENDER, et al., 2004) e ópticas desse óxido. As propriedades sensoras do SnO_2 estão relacionadas à grande área superficial resultante da baixa densificação desse óxido quando puro (SAJANLAL, 2011) (VAYSSIERES, 2001) (HUANG, et al., 2001) (YAO, et al., 2002) (GOVENDER, et al., 2004). Supõe-se que essa baixa densificação seja devida à predominância de mecanismos não densificantes, como evaporação-condensação.

Os semicondutores como o SnO_2 por exemplo, têm uma estrutura em que a banda de valência está completa e é separada por um intervalo de energias, não muito grande (entre 0,5 e 3,5 eV) da banda de condução, a qual está vazia. A condutividade do semicondutor aumenta, excitando os elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando buracos na banda de valência; os elétrons passam a conduzir na banda de condução e os buracos na banda de valência. Este processo origina um número igual de portadores de carga positiva e negativa, que é uma característica da condutividade intrínseca.

Os semicondutores podem apresentar uma condução resultante da incorporação de átomos dopantes ou impurezas com maior ou menor valência em relação à valência do átomo da matriz, resultando em uma condutividade extrínseca. Quando introduzimos um dopante com valência superior à da matriz, o dopante comporta-se como um fornecedor ou doador de elétrons e neste caso tem-se um semicondutor extrínseco com excesso de elétrons ou semicondutor do tipo n. (FILHO, 2003).

O SnO_2 tem seus níveis eletrônicos doadores próximos à banda de condução; estes níveis são formados por vacâncias de oxigênio $V_O^{\bullet\bullet}$ ou por átomos de estanho intersticiais $Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, que atuam como doadores de elétrons para o SnO_2 puro (SEIYAMA, et al., 1956). Com um intervalo de energia de 3,6 eV, este óxido apresenta condutividade devido à presença de defeitos puntiformes em sua estrutura ocasionados por agitação térmica, pela adição de impurezas, bem como por uma variação na estequiometria metal/ânion resultante de processos de oxidação ou redução. As equações 2 e 3 representam as reações de defeitos neste sistema:



A notação utilizada foi a de Kroger & Vink (KAUR, et al., 2007).

1.2 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia, termo cunhado por Norio Taniguchi (<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>) em 1957, é resultado da manipulação da matéria em escala nanométrica, a qual está compreendida entre 0,1 e 100 nanômetros (nm). Em se tratando da nanoescala, observam-se novos aspectos não presentes na macroescala gerando importantes mudanças de comportamento, não apenas pela ordem de magnitude da redução de tamanho, mas também por fenômenos intrínsecos observados ou que se tornam predominantes e que não necessariamente eram previsíveis no mundo macro.

Dois aspectos, das forças eletrostáticas, que se tornam relevantes na nanotecnologia são as forças de *Van der Waals* e o movimento *Browniano*, em detrimento da influência da atração gravitacional, que combinados podem resultar na formação de aglomerados (CAO, et al., 2004). Como a maioria dos materiais é anisotrópica, sua distribuição não uniforme de cargas gera campos elétricos assimétricos, permitindo a atração ou repulsão de outras espécies. O movimento *browniano* ocorre em moléculas ou partículas cuja influência da gravidade é desprezível, fazendo com que não permaneçam estáticas.

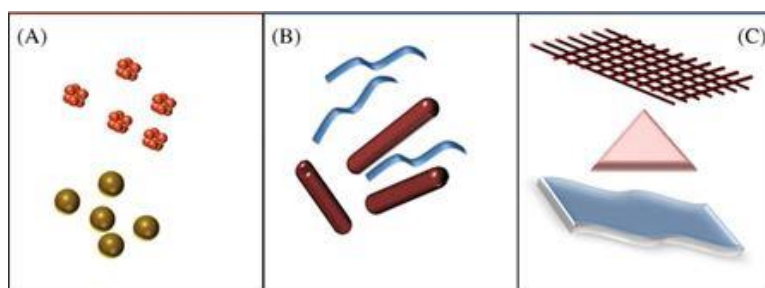
Quando comparado às macroestruturas, maiores proporções de átomos ou moléculas constituintes encontram-se na superfície dos nanomateriais, levando a uma área superficial elevada, a qual pode influenciar em sua reatividade, dureza, bem como nas propriedades optoeletrônicas, magnéticas e catalíticas.

O movimento restrito de elétrons, buracos, éxcitons, fônons e plasmons, com relação à forma física do material caracterizam-se como a razão para a mudança nas propriedades de nanosistemas típicos, tal como a alteração de cor devido ao confinamento eletrônico e consequente mudança nos níveis eletrônicos.

Adicionalmente aos fatores supracitados, observam-se os efeitos induzidos pela miniaturização dos materiais, em escala nanométrica, os quais são: efeitos de tamanho, relacionados à quantização dos níveis eletrônicos, e os efeitos induzidos pelo aumento da área superficial, os quais provocam significativo aumento em sua reatividade (MATTOSO, 2008). Uma área de superfície elevada fornece numerosos sítios atômicos para adsorção de moléculas, tornando as nanoestruturas materiais atrativos para sensoriamento de gás.

No caso de materiais isotrópicos, zero dimensionais (0D), devido ao confinamento dos elétrons ser semelhante nas três dimensões, as propriedades serão as mesmas independentemente da direção, e aprimorá-las torna-se mais difícil se comparado à materiais que apresentam propriedades físico-químicas anisotrópicas, sendo classificados como nanoestruturas unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D) (SAJANLAL, 2011), as quais podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2 - Vários tipos de nanomateriais. (A) esferas e clusters 0D; (B) nanofibras e fios 1D; (C) filmes, placas e redes 2D.



Fonte: (<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>).

Tais nanoestruturas podem ser sintetizadas por diversas técnicas, tais como métodos químicos (VAYSSIERES, 2001), deposição física ou química de vapor (PAN, et al., 2001) (HUANG, et al., 2001) (YAO, et al., 2002), etc. Métodos químicos tem se mostrado bastante atraentes por gerarem custos relativamente baixos, devido à utilização de temperaturas pouco elevadas, além de serem compatíveis com substratos orgânicos flexíveis e não necessitarem de partículas metálicas como catalisadores. Estes ainda apresentam uma variedade de parâmetros que podem ser alterados para controlar de forma eficaz a morfologia e as propriedades do produto final (GOVENDER, et al., 2004) (XU, et al., 2009).

Em 1994, a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) publicou um artigo com uma série de recomendações acerca da terminologia, preparação e caracterização de

nanoestruturas 2D. Denomina-se filme fino uma fina camada de um dado material produzido sobre uma base sólida, denominado substrato. Contudo não é a espessura de um filme que o define, mas sim a microestrutura resultante, juntamente com a sua aplicação.

Normalmente as propriedades do material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma de “bulk”. As propriedades dos filmes são altamente dependentes dos materiais envolvidos, da viscosidade da resina, do processo de deposição, número de camadas, tratamento térmico. Deve-se levar em consideração também as interações entre a interface do substrato e do material a ser depositado.

Em 1952, Brattain e Bardeen relataram pela primeira vez um sensor de gás baseado em dispositivo semicondutor de germânio, o qual interagiu com diversos fluidos, apresentando resposta ótima para o gás ozônio, o qual é utilizado em diversas aplicações tecnológicas, tais como na indústria alimentícia, no tratamento de água potável, na medicina, etc (ZHU, et al., 2003). Anos mais tarde, em 1956, Seiyama preparou filmes de óxido de zinco (ZnO) por evaporação térmica e verificou que este respondia como sensor para os gases tolueno, éter etílico, álcool etílico, benzeno, propano e dióxido de carbono (SEIYAMA, et al., 1956). Hoje, muitos estudos sobre tal material estão em andamento, visando melhorar o desempenho dos dispositivos comerciais de sensores de óxidos semicondutores, ampliando a sensibilidade à outros gases, tais como ozônio e monóxido de carbono.

1.3 SENSORES DE GASES

Os sensores de gás existentes operam com princípios de detecção baseados em diferentes tipos de medidas. Um sensor químico de gás é constituído por um dispositivo capaz de fornecer uma variação elétrica em resposta a uma mudança na pressão parcial de gás. Usualmente é composto por duas partes que são o elemento de detecção e o transdutor. O elemento de detecção é o material capaz de modificar suas propriedades químicas em função da concentração do gás no ambiente enquanto o transdutor transforma este sinal químico em um sinal elétrico (KAUR, et al., 2007) (CHACKO, et al., 2006).

Um sensor de gás com alto grau de desempenho deve possuir um conjunto de características essenciais:

- Adsorção de gás reversível: Caso este critério não seja atendido, o sensor não apresentará reprodutibilidade, sendo “envenenado” após sua primeira aplicação.
- Sensibilidade alta: Interação entre o material e o gás deve ser fraca para que não haja mudanças na composição do elemento detector após dessorção do gás.
- Seletividade alta: O material deve responder, preferencialmente, para um número mínimo de gases, sendo o critério mais difícil de ser satisfeito devido à necessidade de um estudo minucioso, avaliado pelas concentrações parciais de cada gás na mistura, conferindo-se a resposta da mistura com os valores encontrados para cada gás individualmente.
- Tempo de resposta curto: Tempo necessário para atingir 90% da resposta final, com relação ao gás de interesse, quando o material opera na temperatura de maior sensibilidade. Esta porcentagem pode variar (DELIANG, et al., 2004).
- Estabilidade e reprodutibilidade: A estabilidade em longo prazo está relacionada à estrutura e tamanho das partículas do material.

Suas aplicações estão relacionadas aos mais diversos campos da ciência, tais como na utilização em detectores de gás para alarmes domésticos, no controle da qualidade do ar em sistemas de ventilação e exaustão, no setor industrial, como ferramenta de segurança ou para controle de processos com atmosfera específica, além da utilização em bafômetros.

A vantagem dos sensores de estado sólido sobre os demais sensores está na sua miniaturização, aliada à facilidade de uso e dependência linear do sinal com a concentração, com um mecanismo de resposta baseado na variação da condutividade elétrica do elemento detector, quando o sensor é submetido a uma diferença de potencial na presença do(s) gás(es), sendo que o valor da corrente é diretamente proporcional à concentração deste (KAUR, et al., 2007) (CHACKO, et al., 2006). Por se tratar de uma reação de superfície, espera-se que o uso de materiais nanoestruturados melhore as propriedades, quando usados como sensores.

Em escala de laboratório, testes mostram que a utilização dos nanomateriais pode tornar os dispositivos mais rápidos (ARNOLD, et al., 2003), sensíveis (COMINI, et al., 2002) e ainda com um consumo menor de energia (GUDIENSEN, 2002), tornando-os essenciais em uma época em que o desempenho e, principalmente, o consumo de energia dos dispositivos tornaram-se parâmetros cada vez mais críticos.

O mecanismo de funcionamento desses sensores é baseado em mudanças de resistividade do material devido à interação entre semicondutor e as espécies de oxigênio adsorvidas na

superfície. O tempo de resposta dos sensores é uma função do comprimento do percurso de difusão dos gases na região entre os eletrodos e estratégias para diminuí-lo incluem o controle da estrutura dos poros e a redução das dimensões, para aumentar a área de superfície, usando métodos de fabricação de nanoestruturas ou filmes finos (SHUKLA, 2005) (WURZINGER, et al., 2004) (COMINI, et al., 2000) (DOLBEC, 2002). Filmes porosos nanoestruturados obtidos por alguns desses métodos exibem sensibilidade muito superior devido à grande área de superfície que colabora para o aumento da interação entre os gases e o material (SALEHI, 2002) (RUE, et al., 2004) (JIAO, 2003).

Em temperaturas usuais de operação, entre 200 e 400 °C, os elétrons podem ser excitados termicamente, e ao invés de passarem da banda de valência para a banda de condução, são rearranjados gerando oxigênio com cargas -1 ou -2, na superfície do material, modificando sua resistividade na camada superficial. A quantidade de espécies adsorvidas é diretamente proporcional à concentração do gás no ambiente de análise, respondendo proporcionalmente a uma variação na resistividade (KAUR, et al., 2007) (CHACKO, et al., 2006) (CARICATO, et al., 2009) (STARKE, et al., 2003).

As medidas que avaliam a qualidade de um sensor de gás estão listadas nas equações de 4 – 8:

$$\text{sinal do detector} \quad (S): S_{\text{red}} = \frac{R_o}{R} = \frac{G}{G_o} \geq 1; S_{\text{ox}} = \frac{R}{R_o} = \frac{G_o}{G} \geq 1; \quad (4)$$

$$\text{sensibilidade} \quad (m): m_{\text{red}}(c) = -\frac{\partial R}{\partial c} = \frac{\partial G}{\partial c}; m_{\text{ox}}(c) = \frac{\partial R}{\partial c} = -\frac{\partial G}{\partial c}; \quad (5)$$

$$\text{tempo de resposta} \quad (t_{\text{resp}}): (t_{90\%}(R_{\text{gás}} - R_0)) - t_{R_0}; \quad (6)$$

$$\text{tempo de recuperação} \quad (t_{\text{rec}}): (t_{10\%}(R_{\text{gás}} - R_0)) - t_{R_{\text{gás}}} \quad (7)$$

$$\text{seletividade} \quad (m_i): m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{S_i}{S_j} \quad (8)$$

Em sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores, a resistência do sensor (R) ou a condutância (G) são tipicamente escolhidos como a resposta do sensor. A concentração do gás (c) é geralmente especificada como sendo o estímulo do sensor.

O sinal (S) do sensor é utilizado para criar uma relação entre a resposta do sensor (R ou G) e a resposta zero (R_0 ou G_0) na ausência do estímulo. A resposta (R), por outro lado, geralmente está relacionada à resistência em uma atmosfera composta por um gás de transporte e de uma concentração definida de gás teste (analito). Para sensores baseados em óxidos semicondutores, tipo- n , são considerados dois casos: (1) gases redutores, que diminuem a resistência e (2) gases oxidantes, que aumentam a resistência.

A sensibilidade (m) descreve a mudança na resposta do sensor (R ou G) devido a uma mudança específica no estímulo c (concentração de gases). Quanto maior o valor da sensibilidade, mais significativo é a mudança na resposta do sensor (R ou G), iniciado por uma pequena mudança na concentração do gás.

Duas medidas são normalmente utilizadas para medir a velocidade de resposta do sensor. O primeiro é chamado tempo de resposta (t_{resp}) que se refere ao tempo necessário para chegar a 90% de uma resposta estável do sensor (patamar), após um aumento gradual do estímulo (gás). Portanto, ele mede o tempo mínimo necessário para uma medida de estímulo. A segunda medida é o tempo de recuperação (t_{rec}) ou tempo de decaimento, que se refere ao tempo que o sensor necessita para a resposta do sensor retomar a zero (R_0) após a remoção do estímulo, ou seja, o tempo que o sensor precisa para recuperar o efeito do estímulo precedente. No caso de um sensor semicondutor óxido metálico, a velocidade da resposta do sensor de gás será determinada pela progressão da interação do gás, que ocorre na superfície do óxido. Assim, quando um estado de equilíbrio na superfície do semicondutor for alcançado, a resposta do sensor atinge o seu valor de equilíbrio. Com isso, a velocidade da resposta do sensor depende muito das reais condições que a medida será executada, tais como a temperatura de operação T , a umidade relativa do ambiente (UR), as concentrações do gás (c) e o estado da mistura dos gases.

Os sensores de gás são normalmente sensíveis a mais de um estímulo e geralmente apresentam sensibilidades cruzadas. A seletividade é uma medida para avaliar a especificidade de um sensor, comparando os efeitos de diferentes gases em um sensor.

SCANLON e colaboradores (SCANLON, et al., 2007) propuseram um modelo que descrevesse o princípio de transdução em óxidos semicondutores. O modelo está

fundamentalmente baseado na reação entre as diferentes espécies de oxigênio adsorvido na superfície do semiconductor e o gás que entra em contato com esta superfície.

Sob condições ambientais, a camada de óxido adsorve oxigênio, removendo assim elétrons da sua banda de condução, de acordo com a equação 9.



A introdução de uma substância gasosa (R) (agente redutor) inicia a difusão dentro do semiconductor, seguido de reação com oxigênio da superfície, o qual libera os elétrons aprisionados, de acordo com a equação 10.

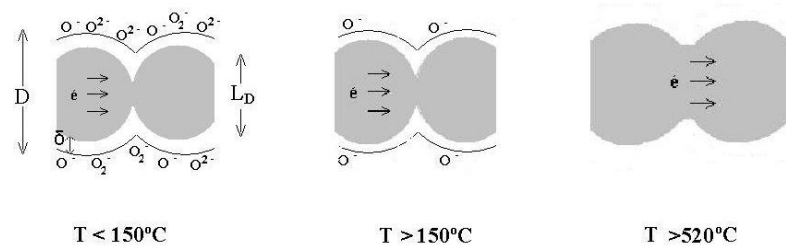


Os elétrons liberados voltam à banda de condução do semiconductor modificando sua condutividade elétrica. Isto é, quando o sensor é aquecido a altas temperaturas, em torno de 400°C, sem a presença de oxigênio, elétrons livres fluem facilmente através das fronteiras de grãos do óxido de zinco. Em ar limpo, o oxigênio, o qual captura elétrons livres por eletro-afinidade, é adsorvido sobre a superfície do SnO₂ formando uma barreira de potencial, a qual restringe o fluxo de elétrons causando aumento da resistência.

Ao ser exposto à atmosfera contendo gases redutores (gases combustíveis, CO, etc), a superfície do óxido de zinco adsorve estas moléculas causando oxidação. Isto diminui a barreira de potencial permitindo o fluxo de elétrons mais facilmente, diminuindo deste modo a resistência elétrica do sensor, para semicondutores tipo *n*. Para semicondutores tipo *p* é esperado um aumento na resistividade elétrica quando moléculas redutoras se combinam com os íons oxigênio na superfície. A região onde o movimento dos portadores de carga está perturbado por estes centros, pode ser expressa pela camada de Debye (δ), observada na

Figura 3 (YANG, et al., 1996) (ZHANG, et al., 2002) (ZHANG, 2002) (GIVARGIZOV, 1975) (DAI, et al., 2002) (YANG, et al., 1997) (LEITE, et al., 2002) (ORLANDI, et al., 2005) (SHI, et al., 2001) (WANG, et al., 2001) (STERN, et al., 2010) (VASCONCELOS, 2010).

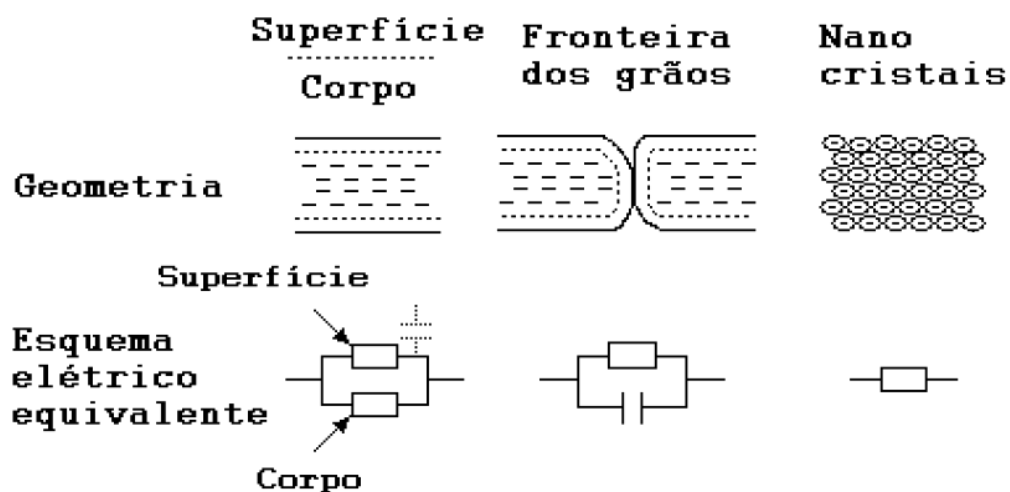
Figura 3 - Esquema de formação da camada de Debye nas partículas de óxidos semicondutores do tipo n . As espécies O^- são liberadas somente a temperaturas maiores do que 520°C .



Fonte: (<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>).

A baixa conectividade entre as partículas dificulta o transporte de cargas pelo material, além dos contornos de grãos, os quais constituem barreiras de potencial dificultando a passagem da corrente elétrica pelo material sensor. Materiais em *bulk* apresentam duas resistências, a superficial e a resistência no corpo do material, além de que, na região de fronteira entre os grãos, os elétrons encontram dificuldade para a passagem ao outro grão, constituindo uma barreira de potencial na qual os elétrons tem que transpor. No caso de nanoestruturas (0D), o material assume somente as propriedades de superfície e apresenta uma única resistência, além de apresentar maior área superficial o que possibilita maior adsorção de espécies de oxigênio na superfície do sensor, tornando-o mais sensível e minimizando a diferença de condutividade entre a superfície e corpo do material, exemplificado na Figura 4 (DAI, et al., 2002).

Figura 4- Influência do tamanho de partícula na condutividade.



Fonte: (<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>).

1.4 MÉTODO DE SÍNTESE

1.4.1 Método dos precursores poliméricos

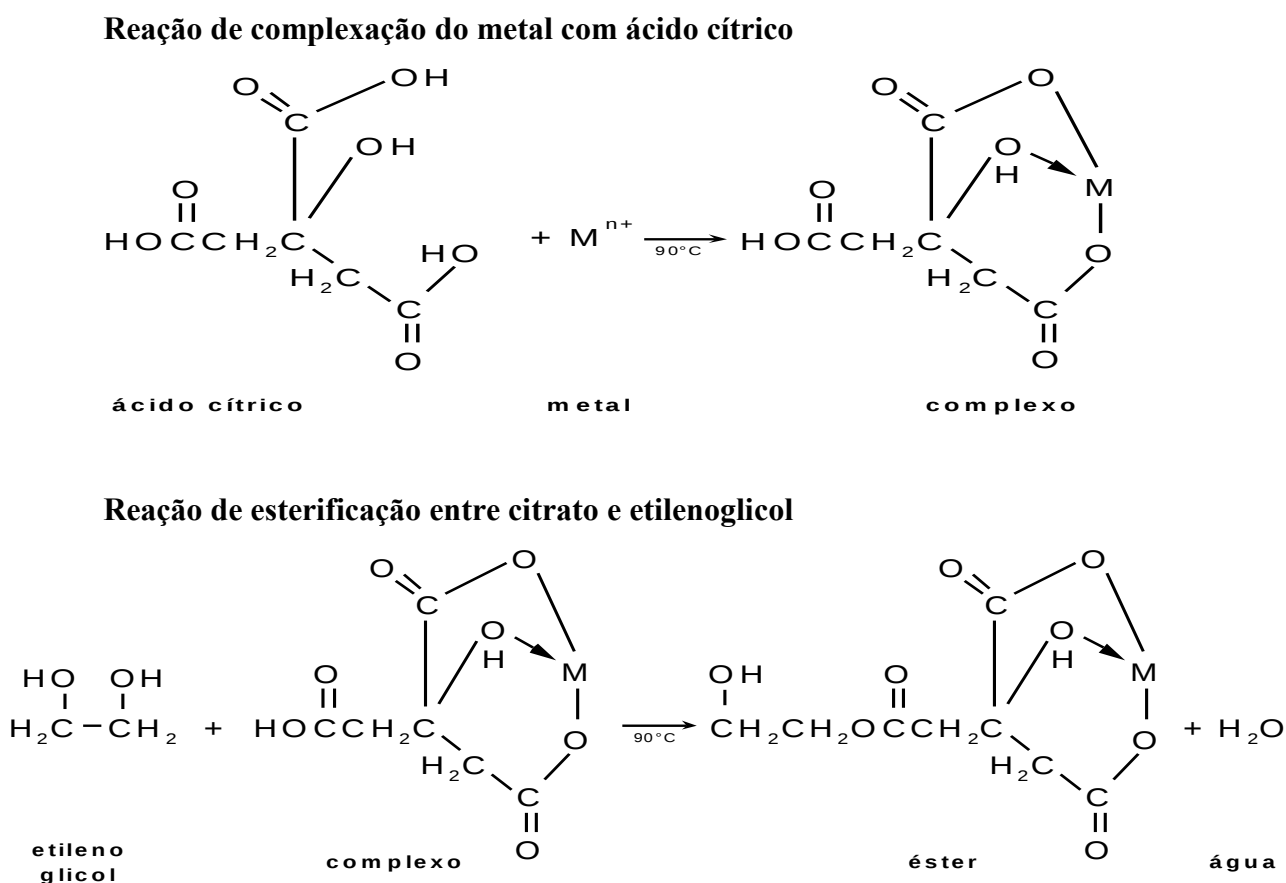
Um método que vem sendo muito estudado é o método dos precursores poliméricos ou método Pechini. Este método tem sido aplicado com êxito na obtenção de filmes finos e é baseado na capacidade que certos ácidos fracos têm para formar quelatos de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais em solução aquosa). A solução do sal no ácido é misturada com um álcool polihidroxilado (normalmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70°C a 120°C), até que seja obtida uma solução translúcida (WEBER, et al., 2001).

Durante o aquecimento, ocorre a esterificação, o álcool esterifica as moléculas complexas e as não complexas do ácido, gerando água que por sua vez é removida. Já que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a polimerização com os cátions quelatos distribuídos atômicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Os resíduos orgânicos podem ser removidos pela calcinação da mistura no intervalo entre 300 e 400°C (PECHINI, 1966).

Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico como ilustra no esquema da Figura 5. Os íons metálicos de interesse são fornecidos

por vários sais inorgânicos. Este método permite a redução de custos, controle da estequiometria e produção em grande escala (BIASOTO, 2010).

Figura 5- Esquema das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos.



Fonte: (MATTOSO, 2008).

1.5 METODO DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES

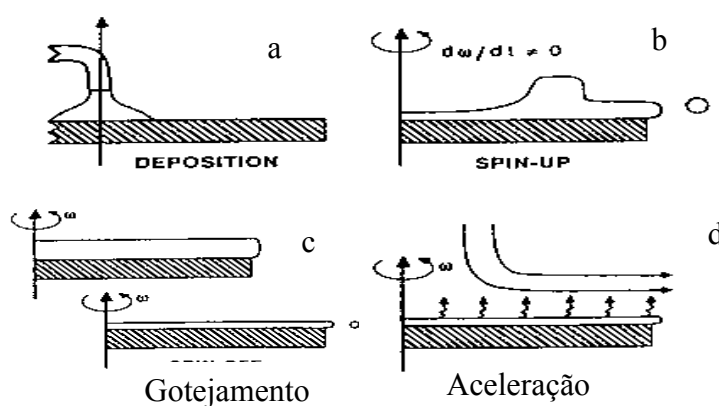
1.5.1 Deposição por spin-coating

Para a deposição de filmes das soluções obtidas pelo método Pechini, utiliza-se a técnica de *spin-coating*, a qual consiste de um processo simples para deposição rápida de revestimentos ou filmes finos em substratos relativamente planos. O substrato a ser recoberto é

segurado por dispositivo elétrico rotativo, com auxílio de vácuo para fixar o substrato, e a solução é gotejada em uma das faces deste. O ato de girar causa um espalhamento da solução formando um revestimento uniforme do material escolhido na superfície do substrato. A física da rotação do substrato leva a uma condição de escoamento de fluido em que a aceleração rotacional é exatamente balanceada pelo arraste viscoso provocado na solução, tendo sido primeiramente descrita por Emslie, Bonnie e Peck (EBP) (EMSLIE, et al., 1958).

Quanto aos estágios relacionados à técnica, os quais podem ser observados na Figura 6, primeiramente temos a deposição da solução sobre o substrato fornecendo geralmente um excesso substancial de solução, comparado à quantidade realmente necessária para obtenção da espessura final do filme. Uma questão importante a ser considerada neste estágio, é se a solução molha completamente a superfície do substrato. O segundo estágio relaciona-se à aceleração do substrato até sua velocidade de rotação desejada, geralmente caracterizada por remoção rápida do fluido da superfície do substrato, devido ao movimento rotacional. Em seguida, tem-se a rotação do substrato com velocidade constante, atingindo predominância das forças de fluxo viscoso sob o comportamento do mesmo, causando redução de sua espessura. No quarto estágio, temos a predominância da evaporação do solvente no comportamento do fluido, quando a espessura atinge um ponto no qual efeitos de viscosidade são mínimos (BIRNIE, 2004).

Figura 6 - Estágios de (a) deposição, (b) aceleração, (c) fluxo viscoso e (d) evaporação, constituintes da técnica de *spin-coating*.



Fonte: (<http://www.coatings.rutgers.edu/KeyStages.htm>)

A espessura do filme obtido é diretamente dependente da velocidade e do tempo de rotação do substrato, de densidade da solução, da sua viscosidade, etc. Sendo que velocidades de rotação maiores geram filmes com menor espessura enquanto que velocidades reduzidas tendem a espalhar menos a solução sobre o substrato, gerando filmes mais espessos.

Portanto, esta técnica apresenta diversas vantagens em operações de revestimento e deposição de filmes, permitindo a alteração da espessura por simples alteração da velocidade de rotação, além de ser um sistema de baixo custo e de fácil operação, tendo sido utilizado por várias décadas na manufatura de circuitos integrados, dispositivos de células fotovoltaicas, sensores, revestimentos antirreflexo, etc (SAHU, et al., 2009).

2. OBJETIVOS

- Investigar a influência do número de camadas na resposta dos filmes finos de óxidos semicondutores, nas propriedades estruturais e morfológicas dos filmes obtidos
- Analisar a influência do surfactante nas características estruturais e morfológicas dos filmes, bem como o desempenho dos sensores através de medidas da sensibilidade, velocidade de resposta, seletividade e estabilidade.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS (PMM)

Preparou-se uma solução, utilizando-se como precursor dicloreto de estanho dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Em outro béquer, dissolveu-se ácido cítrico em etilenoglicol, sob agitação e aquecimento em torno de 90°C . Adicionou-se a solução precursora de acetato ao etilenoglicol dissolvido em ácido cítrico, para formação da resina, com razão molar entre metal: ácido cítrico, etilenoglicol de 1:4:16 (FOSCHINI, et al., 2013). O pH da solução resultante foi ajustado entre 4 e 5, a fim de evitar precipitação dos íons.

Tabela 1. Tabela dos reagentes utilizados.

Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
Dicloreto de Estanho Di-Hidratado	99,5	Synth	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Etilenoglicol	99,5	Synth	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Ácido cítrico	99,5	Synth	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Autor.

3.1.1 Determinação da viscosidade da solução

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é uma medida da resistência interna ou fricção interna de uma substância ao fluxo quando submetido a uma tensão. Quanto maior essa resistência interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia, então maior será o seu coeficiente de viscosidade (η). Este parâmetro é crítico para deposição de filmes finos, pois irá influenciar na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. Vale a pena ressaltar que a viscosidade ideal para deposição de filmes livres de trincas, ilhas e heterogeneidades a partir de solução orgânica de citratos está entre cinco (5) e quarenta e cinco (45) mPa.s (FOSCHINI, et al., 2013). Com espessuras elevadas é possível induzir trincas no filme durante tratamento térmico, fazendo-se necessário o controle deste parâmetro.

Para o ajuste da viscosidade, utilizou-se o reômetro Brookfield DV III. Seguindo as recomendações do fabricante, introduziu-se uma quantidade mínima de cinco (5) ml dentro da cápsula, na qual se coloca um “spindle” (espécie de agitador que movimenta a solução) e realiza a leitura de dados. Para a realização das medidas utilizou-se o spindle-SC4-18 com uma velocidade de rotação de 100 rpm e temperatura de 25°C.

3.1.2 Limpeza dos substratos

Realiza-se limpeza dos substratos da seguinte maneira:

- a) imersão dos substratos em solução detergente por 20 minutos no banho de ultrassom;
- b) enxágue com água deionizada em abundância, seguido de banho de ultrassom com álcool etílico durante 20 minutos;
- c) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultrassom com água deionizada durante 20 minutos;
- d) foram aquecidos a 100 °C em chapa aquecedora

3.1.3 Deposição dos filmes (spin-coating)

A técnica de deposição utilizada foi “Spin-Coating” com multicamadas, a qual consiste em gotejar a solução sobre o substrato, espalhando-a uniformemente em sua superfície devido à rotação aplicada na peça. Utilizou-se o spin-coater KW-4B (Chemat Technology), visto na Figura 7. Parâmetros foram ajustados com velocidade de rotação em 5000 rpm durante 30 s, realizando-se a deposição sobre substratos de alumina (Al_2O_3), onde eletrodos de ouro interdigitais (100 μm , espaçados por 200 μm) foram pulverizados à temperatura ambiente na superfície do filme para caracterização sensora.

Figura 7- Equipamento spin coating onde foram depositados os filmes.



Fonte: Autor.

Figura 8 – Tamanho do substrato com trilha resistiva em comparação a uma haste flexível.



Fonte: Autor.

3.1.4 – Tratamento térmico

Os filmes foram calcinados em forno convencional, sob atmosfera de ar estático, a 300°C por 1 hora e 650°C por 2 horas, antes de determinação das propriedades. A deposição e posterior calcinação fora repetida três vezes, de forma subsequente, a fim de que fosse formado um filme com tripla camada a cada tratamento térmico. O procedimento foi repetido até que os filmes estivessem com o número de camadas desejado (5, 10 e 15).

3.1.5 – Utilização de Surfactante na estrutura

Após a verificação do filme com o número ótimo de camadas, depositou-se um novo

filme com a adição de um surfactante, HMTA, a fim de verificar sua influência na formação da estrutura cristalina e na morfologia do filme.

O HMTA (hexametenotetramina) é um importante derivado do formaldeído. É obtida industrialmente através da reação do formaldeído com amônia. Apresenta-se na forma de sólido cristalino, incolor, higroscópico, e leve odor de amina.

3.2 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Análise Termogravimétrica/Térmica Diferencial (TG/DSC)

A técnica de TG mede variação de massa da amostra em função da temperatura, a uma taxa de aquecimento controlada, permitindo acompanhar o comportamento térmico das amostras por reações que envolvam variação de massa enquanto que a DTA mede diferença de temperatura entre amostra e referência, quando aquecidas à uma razão de aquecimento programada. Os resultados são apresentados pela curva termogravimétrica (TG/DTA), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos. Fez-se estudo da resina precursora a fim de acompanhar as reações de decomposição de matéria e formação do óxido cerâmico. O equipamento utilizado foi o Netszch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2 (Unesp-Instituto de Química). O padrão utilizado foi a alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de 5°C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm³/min.

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para ocorrência do fenômeno de difração está relacionada às estruturas cristalinas, as quais apresentam dimensões, das células unitárias, da mesma ordem do comprimento de onda característico dos raios-x. Devido ao espaçamento interplanar d , os raios

provenientes da estrutura, em direção aos sensores, sofrem uma defasagem, responsável por gerar o fenômeno de interferência, que é construtiva segundo a equação 11:

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (11)$$

Esta é a lei fundamental da cristalografia de raios-X, conhecida como Lei de Bragg, onde n corresponde aos padrões (primário, secundário, etc) de interferência, d a distância interplanar, λ o comprimento de onda do feixe incidente e θ o ângulo de difração.

A difratometria de raios-X foi utilizada para a identificação das fases formadas no tratamento térmico dos filmes. Utilizou-se um difratômetro de raios-X (Rigaku-DMax/2500C, Japão) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara), com velocidade de varredura de $0,2^\circ/\text{min}$, de 20° a 80° .

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-MEV)

Na microscopia por emissão de campo, um fio cristalino de tungstênio com uma extremidade pontiaguda é utilizada como fonte de elétrons. Nestes sistemas, um forte campo elétrico se forma na ponta fazendo com que os elétrons sejam arrastados em direção ao anodo. Existem três tipos de FEG, sendo elas as fontes de emissão a frio (1), as quais operam a temperatura ambiente, as fontes de emissão a quente (2), operando em temperaturas mais elevadas, reduzindo a absorção de gases na ponta além de estabilizar a emissão do feixe eletrônico, além das fontes de emissão Schotky (3).

Para análise dos filmes obtidos spin-coating, utilizou-se de um FEG-VP Zeiss Supra 35. A espessura dos filmes calcinados fora determinada com MEV (Topcom SM-300), localizado no IQ – Araraquara com base na imagem da seção transversal, obtida com sinal de elétrons retro-espalhados (BSE).

3.2.4 Microscopia de força atômica (MFA)

Obtêm-se resoluções atômicas, monitorando pequenas forças aplicadas sobre uma superfície, utilizando uma sonda montada em cantilever, o qual atua como mola, realizando leitura topográfica da amostra, em três modos distintos: (1) contato, no qual a sonda mantém

contato constante com a superfície da amostra, (2) contato intermitente, no qual a sonda oscila com certa amplitude sobre a superfície da amostra, e (3) não contato (KESTENBACH, et al., 1994). Esta técnica permite análise tridimensional da amostra, possibilitando a quantificação de parâmetros relacionados à rugosidade, com detalhes da microestrutura. A profundidade de campo obtida por MFA é da ordem de 10 μm e, com uma resolução lateral da ordem de 10 a 20 Å, fazem com que a técnica seja preferida na determinação da rugosidade em filmes.

As micrografias foram obtidas em áreas de 1 μm^2 , com equipamento Nanoscope III, no IFSC (Instituto de Física de São Carlos) - SP.

3.2.5 Curva tensão corrente

Curva característica corrente-tensão (curva característica I-V) representa a relação entre a tensão aplicada e a corrente fluindo através de um componente, circuito ou material. Em geral, a descrição completa do comportamento do componente demanda um grupo de curvas que descrevem sua operação em diferentes regimes de operação (intervalo de tensão/corrente analisado, frequência de operação, temperatura de operação, etc). São geralmente utilizadas como uma ferramenta para determinar e entender o comportamento de um componente ou dispositivo e que podem ser utilizadas para modelar matematicamente o comportamento do dispositivo dentro de um circuito elétrico.

3.2.6 Medidas elétricas de sensibilidade

Para as medidas sensoras do SnO_2 depositado por *spin-coating*, utilizou-se da técnica de sonda dupla com corrente contínua, com auxílio de um controlador de fluxo de massa, para controle da concentração de gás monóxido de carbono (CO). Estas medidas foram realizadas no Instituto de Química, IQ - UNESP/Araraquara.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

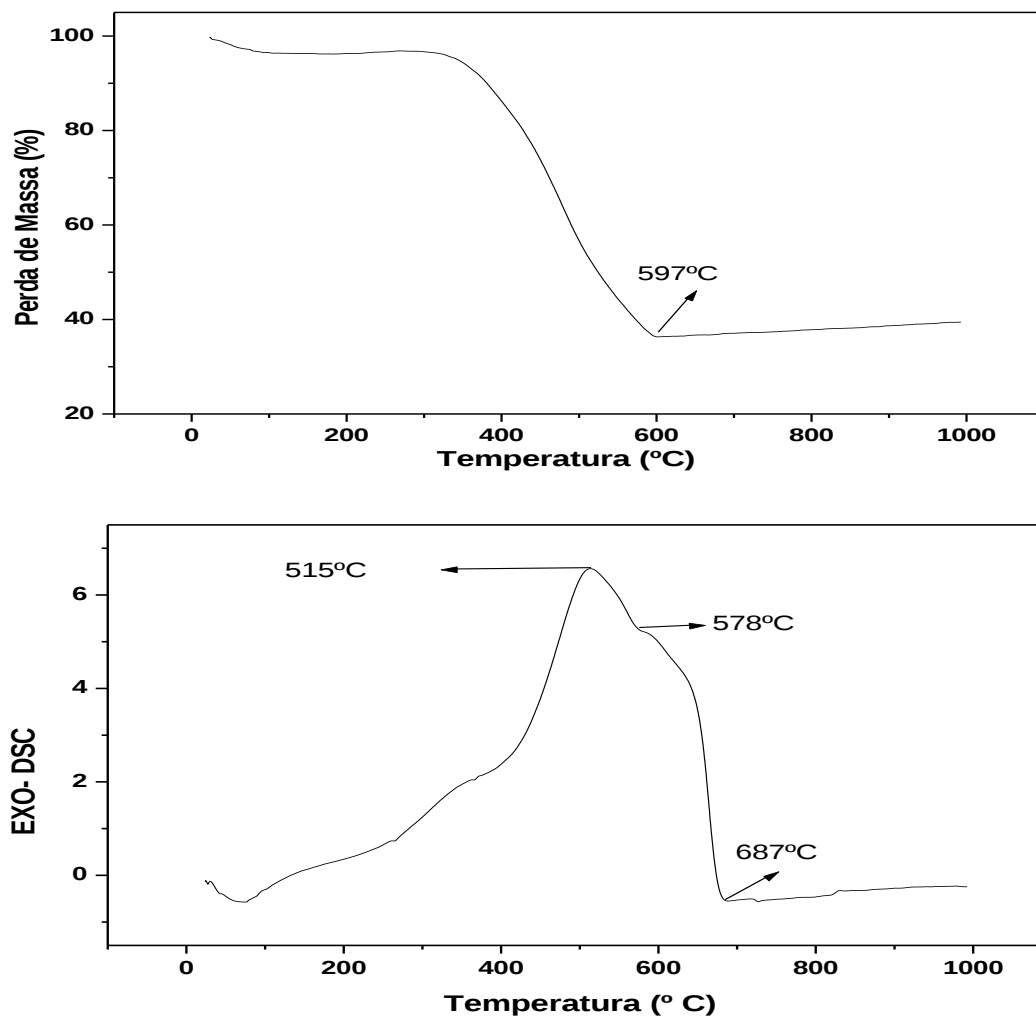
4.1 MATERIAL PRECURSOR (CITRATO DE ESTANHO $C_6H_6O_8Sn_2$)

4.1.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Inicialmente, fizeram-se as análises térmicas do material precursor utilizado neste estudo. A Figura 9-a e Figura 9-b mostram as curvas TG/DSC obtidas da temperatura ambiente até 1200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Nesta figura, dois estágios de perda de massa podem ser observados.

O primeiro estágio, da temperatura ambiente até em torno de 275°C está relacionado à eliminação de água produzida durante a reação de esterificação, além do etilenoglicol em excesso. O segundo estágio, de 275°C a 460°C corresponde à quebra das cadeias poliméricas formadas pela reação de poliesterificação, além da volatilização de compostos orgânicos. Acima de 597 °C nenhum traço de perda de massa é detectado, uma vez que a decomposição do material orgânico esteja completa. Primeiramente, realizou-se análise termogravimétrica a fim de verificar qual a temperatura em que ocorre a degradação da estrutura polimérica do precursor e consequente formação do óxido de estanho. Verificou-se que essa temperatura ocorre aproximadamente a 600°C, e a partir dessa informação desenvolveu-se todo o restante dos experimentos.

Figura 9- a) Análise Termogravimétrica (TG) da resina precursora – Atmosfera: ar sintético.
b) Análise DSC da resina precursora.



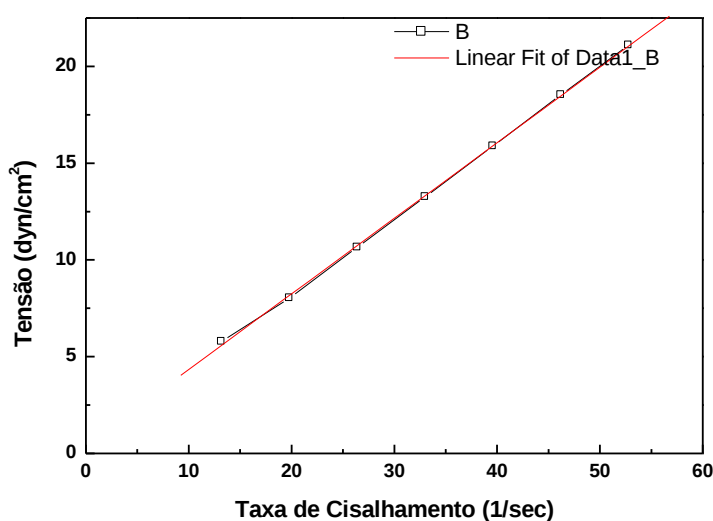
Fonte: Autor.

4.1.2 Ajuste de viscosidade da resina

A viscosidade da solução de citrate de estanho foi determinada pelo viscosímetro Brookfield DVIII, com pH mantido entre 4-5 para evitar precipitação dos íons. Sua leitura é feita entre um intervalo de rotação na qual a tensão de cisalhamento esteja entre 20% e 80%, para que sejam tomados pontos de boa confiabilidade. A partir dos dados coletados constrói-se um gráfico da tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento (Figura 10) e a viscosidade pôde então ser obtida pelo coeficiente angular da curva.

A viscosidade da solução polimérica foi ajustada, sendo sua magnitude próximo de 40,0 mPa.s. O ajuste da viscosidade pôde ser realizado gotejando-se água destilada para redução ou pelo aquecimento controlado da solução para evaporação de água, quando esta se encontra abaixo do valor desejado. O gráfico e o valor ajustado da viscosidade estão na Figura 10 e Tabela 2, respectivamente

Figura 10- Gráfico de Tensão de Cisalhamento x Taxa de Cisalhamento para solução de citrato de Sn obtida pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: Autor.

Tabela 2- Viscosidade e pH da solução de SnO₂, medidos a 25°C.

Resina	pH	η (mPa.s)
Citrato de Estanho	4-5	39,05

Fonte: Autor.

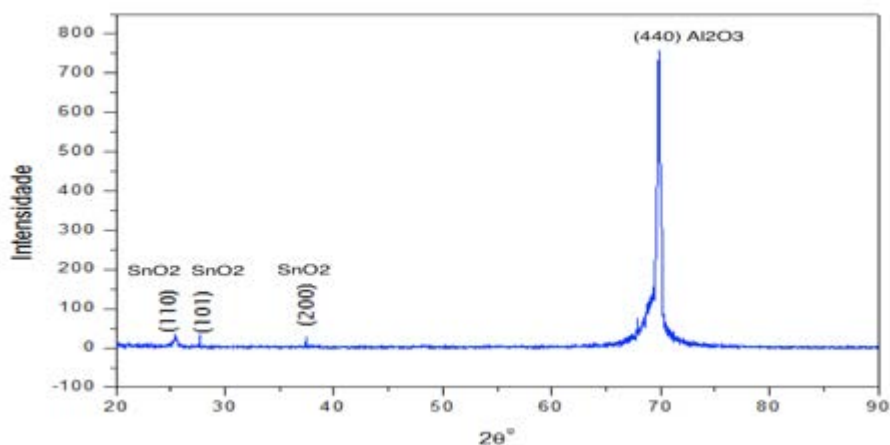
4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 11,12 e 13 mostram o resultado das análises de DRX do filme de SnO₂. Nota-se o início do processo de cristalização do filme com a presença de poucas reflexões

características da fase tetragonal referente a estrutura rutilo, característica dos resultados de difração do SnO_2 .

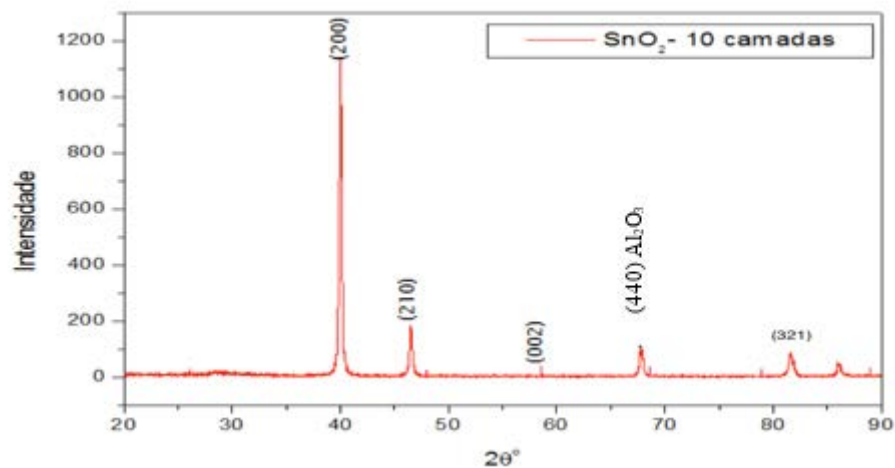
De acordo com os resultados, verifica-se que não há formação da rede cristalina no filme de 5 camadas, uma vez que apenas o pico referente ao substrato (Al_2O_3) está presente no gráfico. Os filmes de 10 e 15 camadas apresentaram picos bem definidos demonstrando a cristalinidade do material, entretanto, visando o gasto de energia e tempo para a preparação dos filmes, concluímos que a solução ótima seria trabalhar com a amostra de 10 camadas, que apresenta cristalinidade relevante com um menor custo envolvido.

Figura 11– Difração de raios X para filme com 5 camadas.



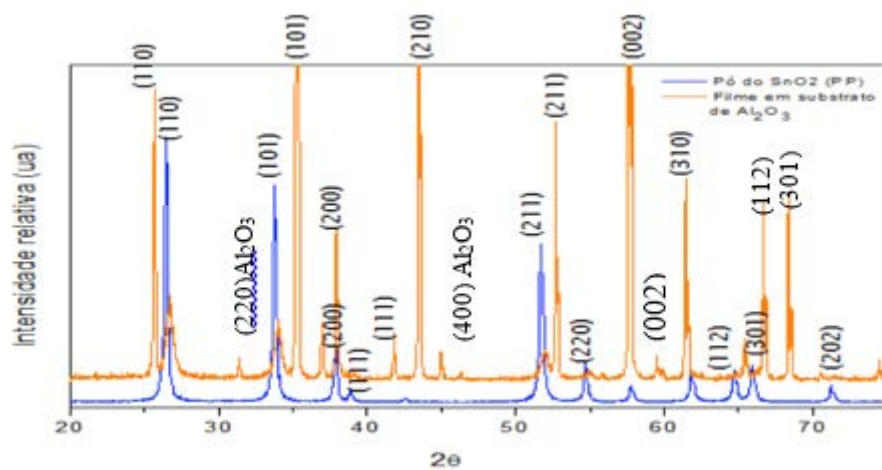
Fonte: Autor.

Figura 12 – Difração de raios X para filme 10 camadas.



Fonte: Autor.

Figura 13– Difração de raios X para filme 15 camadas.



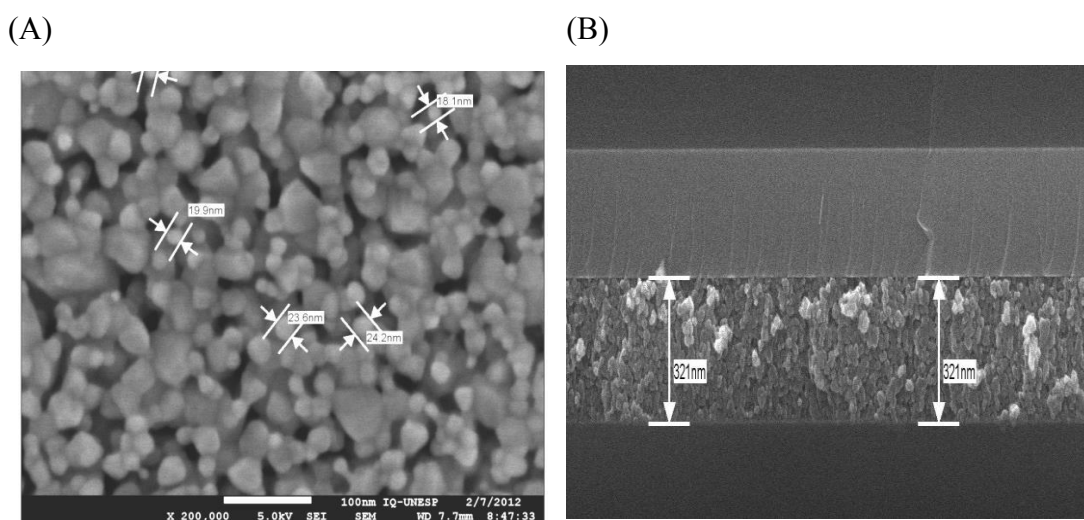
Fonte: Autor.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV/MEV)

Para análise morfológica superficial e quantificação da espessura do filme obtido, utilizaram-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura, as quais podem ser observadas nas Figuras 14,15 e 16. Estudos morfológicos revelaram que os grãos orientados aleatoriamente, estão em escala nanométrica, como pode ser visto nas Figuras 14,15 e 16, o que é vantajoso para aplicações em sensoriamento de gás. Podem-se observar a formação de aglomerados os quais dão espaço ao surgimento de poros na estrutura do filme depositado, facilitando a difusão dos gases e o transporte de massa, melhorando sua propriedade sensora [45].

O composto SnO_2 consiste de uma estrutura não estequiométrica, a qual contém vacâncias de oxigênio no bulk e superficiais, as quais atuam como estados doadores e aceitadores (CHEN, et al., 2006), permitindo a adsorção de oxigênio. Quando uma molécula de oxigênio é adsorvida, na superfície ou nos contornos de grão do filme de SnO_2 , extrai elétrons do semicondutor reduzindo portanto, a concentração de elétrons e promovendo um aumento na resistividade do filme, possibilitando a medida sensora (DEVI, et al., 2006).

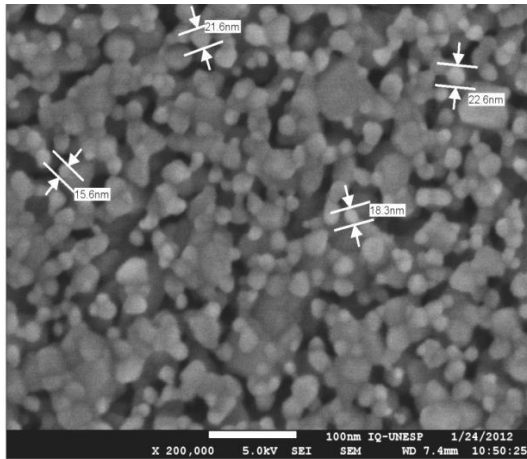
Figura 14 - FEG-SEM de filme fino de SnO_2 com 5 camadas, tratados termicamente a 350°C por 1 hora a 650°C por 2 h.



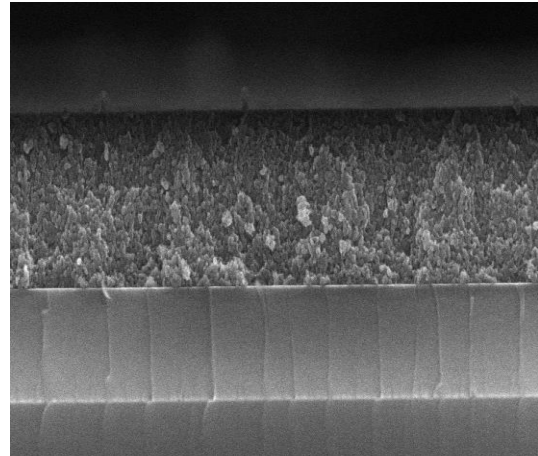
Fonte: Autor

Figura 15- FEG-SEM de filme fino de SnO_2 com 10 camadas, tratados termicamente a 350°C por 1 hora e 650°C por 2 horas.

(A)



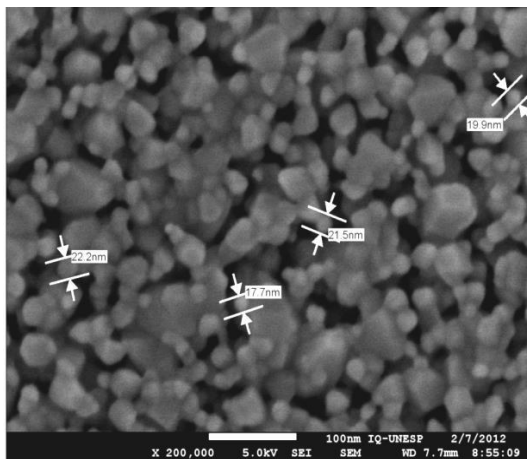
(B)



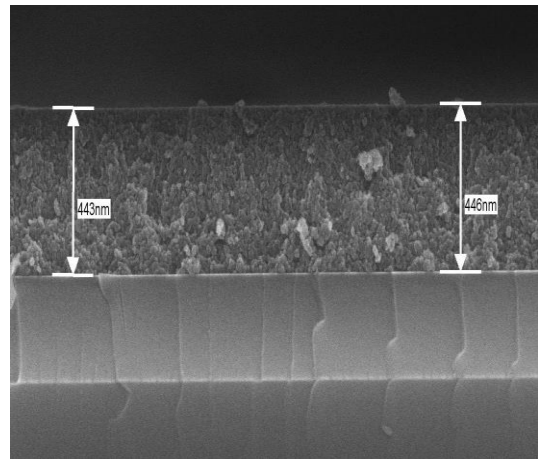
Fonte: Autor.

Figura 16 - FEG-SEM de filme fino de SnO_2 com 15 camadas, tratados termicamente a 350°C por 1 hora e 650°C por 2 horas.

(A)



(B)



Fonte: Autor

A Tabela 3 apresenta os valores de espessura e os desvios padrões para cada uma das camadas.

Tabela 3- Tamanho médio das partículas por camada dos filmes.

FILME	TAMANHO MÉDIO PARTICULA(nm)	Desvio padrão
5 Camadas	19,52	3,34
10 Camadas	21,45	2,54
15 Camadas	20,32	1,73

Fonte: Autor.

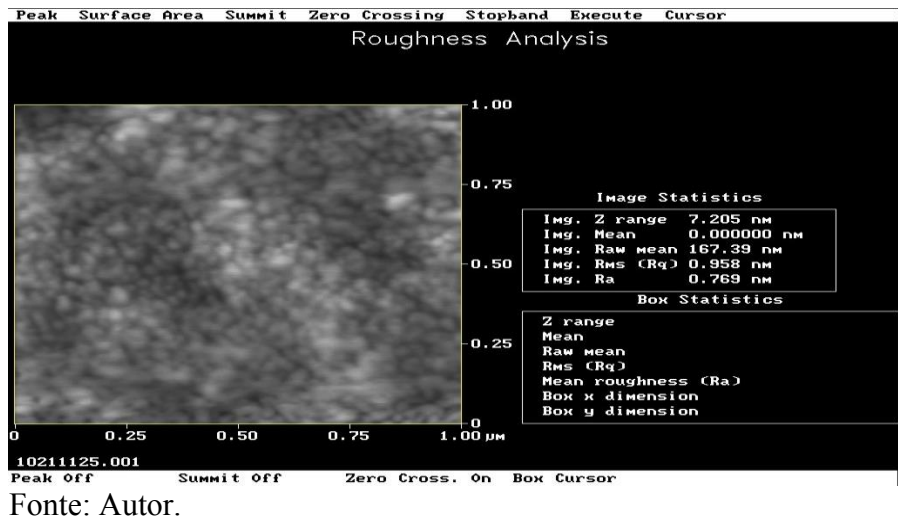
Para caracterizar os filmes com relação a sua porosidade, propriedade diretamente relacionada a área superficial e consequentemente muito importante na aplicação em sensores de gases, realizou-se análise FE-SEM. E assim foi possível verificar o alto nível de porosidade do óxido em questão, demonstrando sua viabilidade nesse tipo de aplicação.

4.1.5 Microscopia de força atômica (MFA)

As Figuras 16,17 e 18 ilustram a topografia do filme de SnO₂ tratado termicamente a 650 °C por 2 horas com até 3 deposições subsequentes. O filme exibe uma microestrutura heterogênea consistindo de pequenos grãos orientados aleatoriamente, além da presença de aglomerados, os quais são responsáveis pela origem à porosidade em sua estrutura.

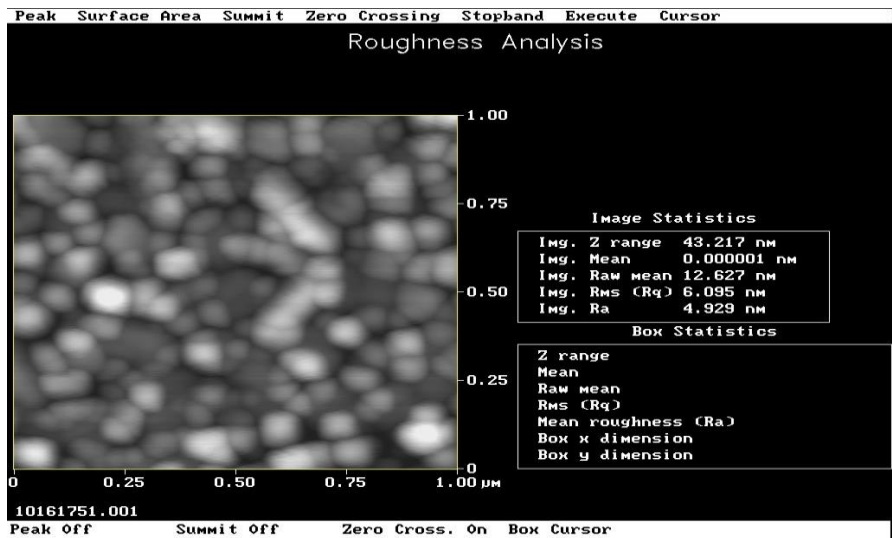
Observa-se também, para o filme de 15 camadas, o formato alongado dos grãos que pressupõe a saturação de deposições da resina, uma vez que o grão começa a crescer em outras direções que não a axial. Este é um dos motivos pelo qual o filme de 10 camadas foi escolhido para a análise sensora, em detrimento ao de 15 camadas.

Figura 17 - Topografia do filme de SnO₂ com 5 camadas.



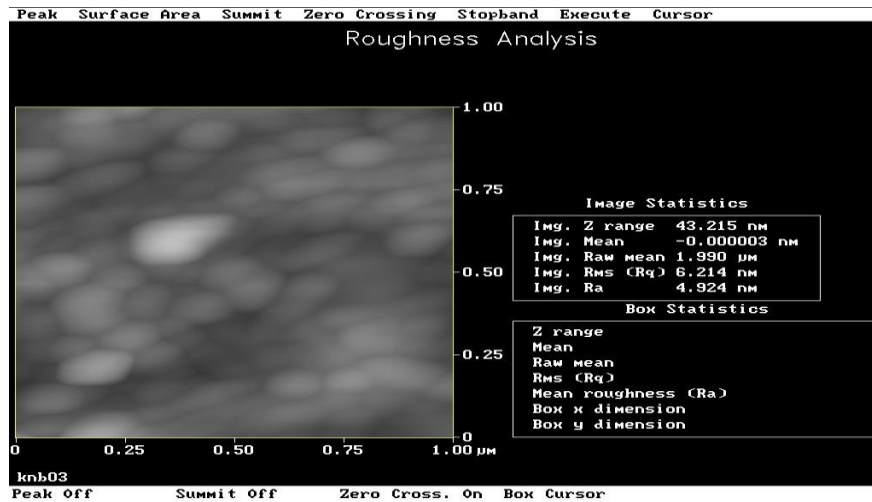
Fonte: Autor.

Figura 18- Topografia do filme de SnO₂ com 10 camadas.



Fonte: Autor.

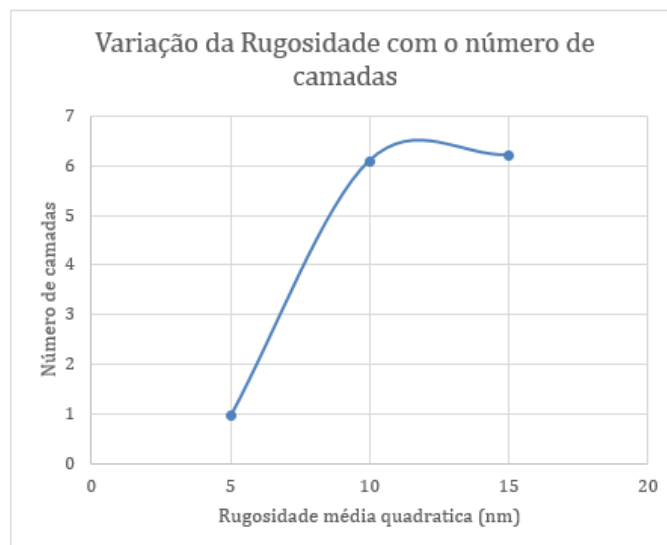
Figura 19- Topografia do filme de SnO₂ com 15 camadas.



Fonte: Autor.

Esta superfície é oriunda do tratamento térmico em atmosfera estática que conduz a uma elevada taxa de nucleação favorecendo o crescimento de grão. Desta forma, devido à alta rugosidade e considerável porosidade espera-se que as propriedades sensoras sejam satisfatórias uma vez que estas dependem fortemente da magnitude e direção de crescimento do tamanho médio de grão e da presença de poros superficiais, através da Figura 20.

Figura 20- Variação da rugosidade com o número de camadas.



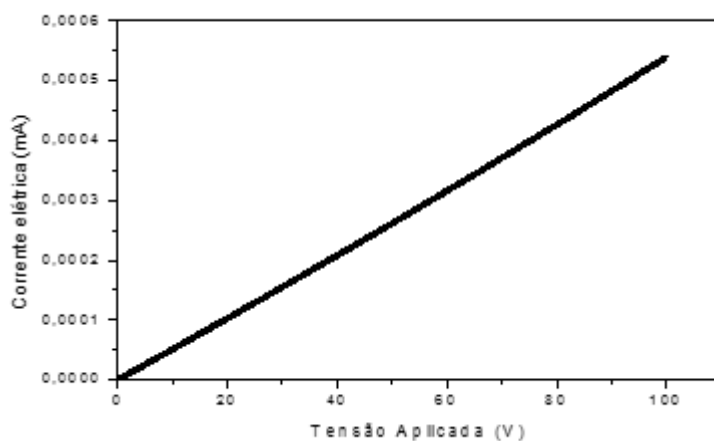
Fonte: Autor.

4.1.6 – Curva característica tensão – corrente

A condutância dos materiais é sem dúvidas um resultado muito importante para análise de aplicabilidade dos mesmos. Neste caso o objetivo desta técnica consistiu em verificar a pureza do material formado, uma vez que caso o material estivesse contaminado este apresentaria curva característica de um varistor (curva não ôhmica). Entretanto as curvas I-V para os filmes de 5, 10 e 15 camadas apresentaram comportamento ôhmico do material, garantindo assim sua pureza. Todos os dispositivos que seguem a lei de ohm apresentam curvas I-V lineares, cuja inclinação da reta é determinada pela resistência elétrica do dispositivo.

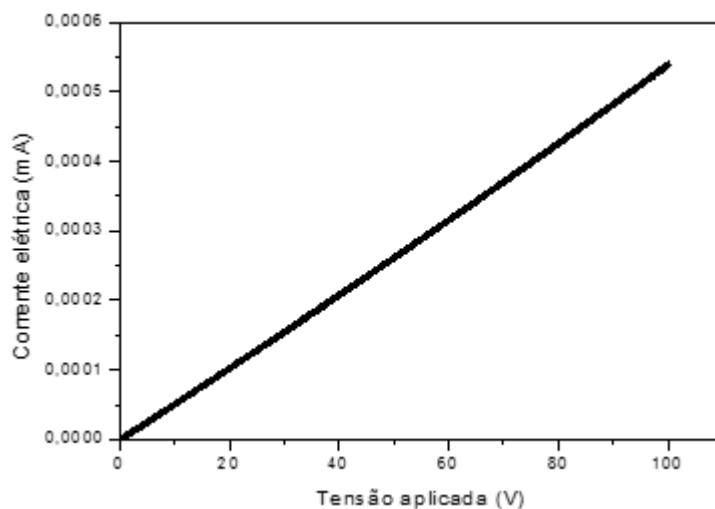
Neste caso, tendo-se um substrato de Al_2O_3 (isolante) foi necessário a introdução de um pequeno filete de platina em contato com o filme para que a medida pudesse ser realizada. O ensaio foi realizado junto ao IQ – Araraquara

Figura 21– Curva I-V filme 5 camadas.



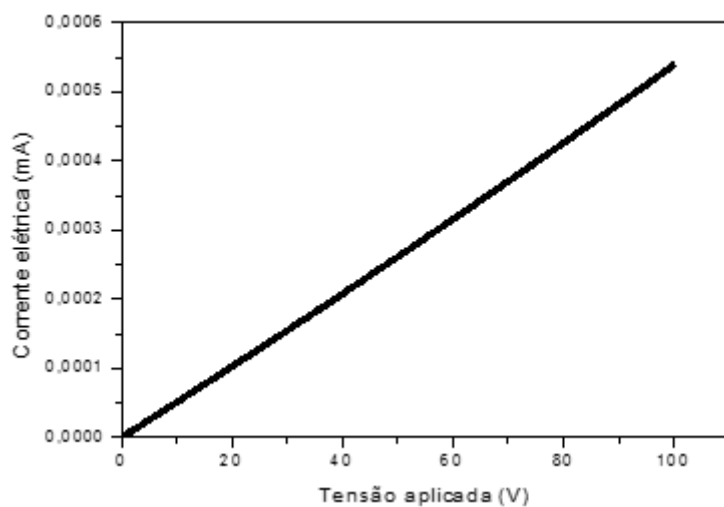
Fonte: Autor.

Figura 22– Curva I-V filme 10 camadas.



Fonte: Autor.

Figura 23– Curva I-V filme 15 camadas.



Fonte: Autor.

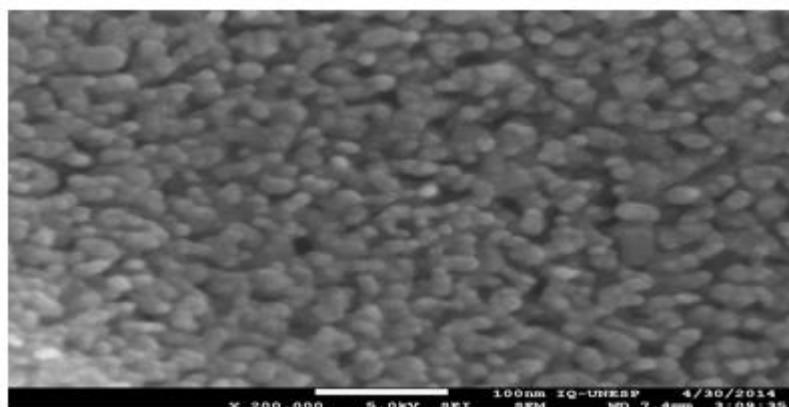
4.1.7 Resultados filme com surfactante

A partir dessa definição do número ótimo de camadas (10), fez-se a deposição de um filme contendo surfactante (HMTA) a fim de verificar sua influência na formação da estrutura desejada e na morfologia final do filme. De acordo com o difratograma de raios X o filme com

10 camadas contendo o surfactante apresentou alto grau de cristalinidade, mostrando mais picos em comparação ao mesmo filme de 10 camadas sem este composto. Dessa forma pode-se concluir que o surfactante acelerou a formação da fase desejada, devido a reação entre o grupo amina deste composto com o grupo carboxila do citrato de estanho, liberando grande quantidade de energia e demonstrando eficiência no processo.

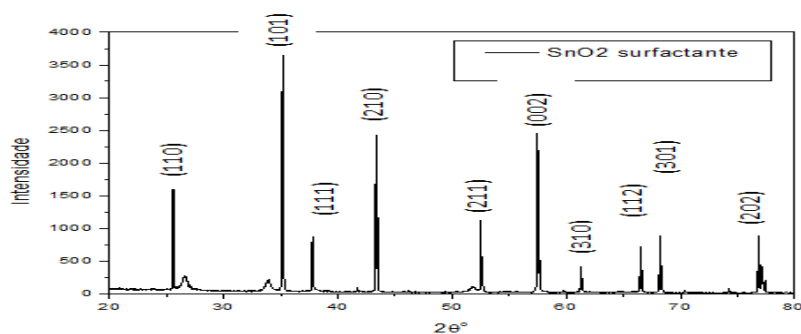
Não foi realizado para este filme a análise de Curva I-V pois a presença do surfactante na estrutura alteraria a corrente de fuga do material, tornando-se assim inválida a medida de tensão-corrente.

Figura 24- FEG-SEM de filme fino de SnO_2 de 10 camadas com surfactante, tratados termicamente a 350°C por 1 hora 600°C por 2 horas.



Fonte: Autor.

Figura 25– DRX filme 10 camadas com surfactante.



Fonte: Autor.

4.1.8 Medidas elétricas de sensibilidade

O sinal do sensor é definido como a relação entre a resposta sensora G (condutância) e a resposta livre de estímulo, denotada G_0 (condutância do gás de arrasto). Neste caso, a resposta sensora está relacionada à condutância de uma atmosfera composta de gás de transporte nitrogênio (N_2), e uma concentração conhecida de gás CO. Observa-se na Figura 26 (a) que o sinal do filme fino eleva-se à medida que o material é exposto a atmosfera de CO, indicando predominância da condutividade tipo- n .

A sensibilidade descreve uma mudança na resposta sensora (G) como resultado das modificações específicas na concentração do gás (c). Uma curva típica pode ser observada na Figura 26 (b), demonstrando a sensibilidade do filme fino de óxido de estanho nanoestruturado, quantificada em função do aumento da concentração de gás, em temperatura usual de operação de 300°C.

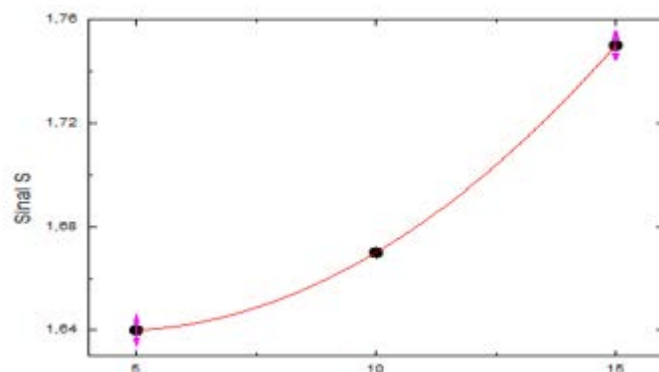
Observa-se na Figura 26 (c) que o contato do gás CO (redutor) com a superfície gera um aumento rápido na condutância, a qual retorna ao seu valor de origem, após introdução de ar “limpo”, condizendo com o comportamento dos portadores de carga tipo- n .

Sugere-se que o oxigênio adsorvido na superfície do filme SnO_2 sofre ionização, dando origem a íons O^- ou O^{2-} , pela captura de elétrons da banda de condução. O aumento na condutância, com o fluxo de CO, está relacionado ao comportamento redutor deste gás, o qual libera elétrons para a banda de condução.

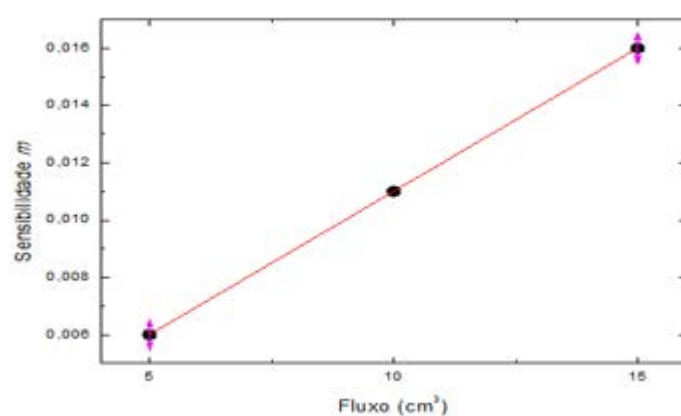
O material exhibe grande sensibilidade ao fluxo de 15 cm^3/min , a 300°C, como observado. Estes resultados confirmam a aplicação deste método no desenvolvimento de filmes finos nanoestruturados para detecção de gás CO. A alta sensibilidade do filme SnO_2 pode ser associada ao tamanho de grão reduzido, o qual fornece uma alta área de superfície para reações do gás-sólido. Deste modo, para o desenvolvimento de um bom sensor de gás CO baseado em SnO_2 , torna-se necessário sintetizar filmes finos com tamanho de grão reduzido aliado à um alto grau de cristalinidade.

Figura 26 – Mudanças na resposta sensora do filme fino de SnO_2 , medidas a 300°C .

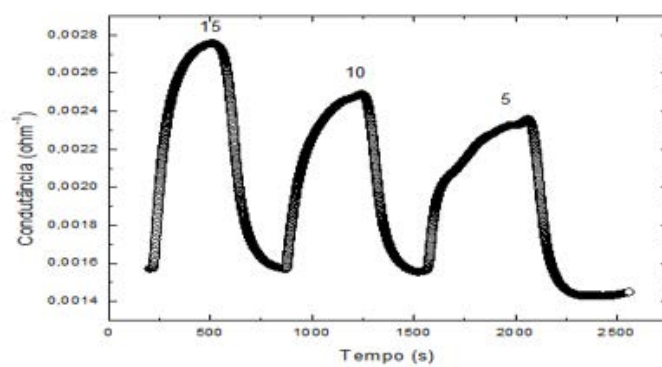
a) Sinal em função do fluxo gasoso



(b) Sensibilidade em função do fluxo;



(c) Condutância vs tempo



Fonte: Autor.

Segundo Silva e seus colaboradores (SILVA, et al., 2014) o resultado da medida de tempo de resposta para o SnO_2 , correspondente a 2s foram melhores em comparação a outros óxidos semicondutores como o In_2O_3 e o Ag_2WO_4 com 60s e 7s de tempo de resposta respectivamente.

O tempo de resposta e o tempo de recuperação do sensor é medido pela faixa do tempo em que se encontra a subida e a descida da curva, respectivamente, em cada pico do gráfico da Figura 26 C.

Seguindo este raciocínio verifica-se que os resultados provenientes deste trabalho comprovam o baixo tempo de resposta e de recuperação para sensores baseados no óxido de estanho, uma vez que o gráfico da Figura 26 demonstra que a curva possui uma inclinação bastante acentuada tanto na subida quanto na descida do processo de detecção sendo inversamente proporcional a inclinação da curva em relação ao tempo.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível sintetizar filmes finos de SnO_2 pelo método dos precursores poliméricos utilizando citrato de estanho como material precursor, sendo os filmes depositados por spin-coating. O método de síntese se mostrou efetivo na obtenção de filmes finos porosos, essenciais para o principal intuito deste trabalho, relacionado ao desempenho dos dispositivos sensores de gases.

Por análises de difração de raios-x (DRX), foi possível verificar que o filme obtido com 10 depósitos está livre de impurezas e que possuem estrutura tetragonal do tipo rutilo.

Neste trabalho, observou-se que ocorreu aumento da condutância na resposta do sensor para o gás monóxido de carbono (CO) evidenciando a semi condutividade tipo-*n* do óxido de estanho (SnO_2).

Através dos estudos de FEG-MEV para os filmes finos com 5, 10 e 15 camadas, calcinados a 300°C por 1 hora e 650°C por 2 horas, observa-se a obtenção de grãos com dimensão nanométrica, formando filmes de espessura da ordem de 320 a 440 nm. Estudos de microscopia de força atômica (MFA) revelam um filme fino de microestrutura heterogênea, com rugosidade aparente (R_a) de aproximadamente 4,9 nm, responsável pela formação de porosidades, ideais para o sensoriamento de gases.

REFERÊNCIAS

ARNOLD, M.S. et al. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts, **Journal of Physical Chemistry B**, 107 [3], 659, 2003.

BIASOTO, G. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas e Filmes Finos de BiFeO₃ Modificado com Samário visando Aplicação em Memórias de Múltiplo Estado**. 2010. 82f. Dissertação (Mestre em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

BIRNIE, D. P. **Spin Coating Technique, Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users**, pp. 49-55, 2004.

CAO, G.; WANG, Y. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications**, 1^a ed., Imperial College Press, 2004.

CARICATO, A. P.; LUCHES, A.; RELLA, R. Nanoparticle thin films for gas sensors prepared by matrix assisted pulsed laser evaporation, **Sensors**, 9 [4], 2682, 2009.

Cartilha sobre nanotecnologia. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

CHACKO, S.; Bushiri, M. J.; Vaidyan, V. K. Photoluminescence studies of spray pyrolytically grown nanostructured tin oxide semiconductor thin films on glass substrates, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 39, 4540, 2006.

CHEN, Y.J. et al. Linear ethanol sensing of SnO₂ nanorods with extremely high sensitivity, **Appl. Phys. Lett.**, 88, 083105–083107, 2006.

COMINI, E. et al. Stable and high sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, **Appl. Phys. Lett.**, 81 [10], 1869, 2002.

COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G.; GUIDI, V. Ti-W-O sputtered thin film as n- or p-type gas sensors, **Sens. Actuators B**, 70 [1-3], 108, 2000.

DAI, Z.R.; PAN, Z.W.; WANG, Z.L. Gallium oxide nanoribbon and nanosheets, **J. Phys. Chem. B**, 106 [5], 902, 2002.

DELIANG, C.; LIAN G. Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO₂ nanoparticles by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process, **J. Colloid Interface Sci.** 279 [1], 137, 2004.

DEVI, G.S. et al. NH₃ gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films, **Anal.Chim. Acta**, 568, 41–46, 2006.

DOLBEC, R. et al. Influence of the nanostructural characteristics on the gas sensing properties of pulsed laser deposited tin oxide thin films, **Sens. Actuators B** [1-3], 93, 566 2003

DOLBEC, R. et al. Microstructure and physical properties of nanostructured tin oxide thin films grown by means of pulsed laser deposition, **Thin Solid Films**, 419 [1-2], 230, 2002.

EMSLIE, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk, **Journal of Applied Physics**, 29, 858, 1958.

FILHO, F. M. **Propriedades varistoras do SnO₂ dopado com ZnO, CoO, Ta₂O₅, Cr₂O₃** . 2003. 29 f. Bioquímica e Tecnologia Química – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

FOSCHINI, C. R. et al. Piezoresponce force microscopy characterization of rare-earth doped BiFeO₃ thin films grown by the soft chemical method, **Ceramics International**, 39, 2185-2195, 2013.

GIVARGIZOV, E.I. Fundamental aspects of VLS growth, **J. Crys. Growth**, 31, 20, 1975.

GOVENDER, K. et al. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 2575–2591, 2004.

GUDIENSEN, M.S. et al. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics, **Nature**, 415 [7], 617, 2002.

HUANG, M. H. et al. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. **Advanced Materials**, v. 13, p. 113-116, 2001.

JIAO, Z. et al. The NO₂ sensing ITO thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, **Sensors**, 3 [8], 285, 2003.

KAUR, J.; KUMAR, R.; BHATNAGAR, M. C. Effect of indium-doped SnO₂ nanoparticles on NO₂ gas sensing properties, **Sens. Actuators B**, 126 [2], 478, 2007.

KESTENBACH, H.; BOTTA, F. W. J. **Microscopia eletrônica de transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.

KHAKANI, M. A. et al. Pulsed laser deposition of nanostructured tin oxide films for gas sensing applications, **Sens. Actuators B**, 77 [1-2], 383, 2001.

LEITE, E.R. et al. Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process, **J. Nanosci. Nanotech**, 2 [2], 1, 2002.

MATTOSO, L. H. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, 1ª ed., Artliber Editora, 2008.

ORLANDI, M.O. et al. Tin-doped indium oxide nanobelts grown by carbothermal reduction method, **Appl. Phys. A**, 80 [1], 23, 2005.

PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANH, Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, v. 291, p. 1947-1949, 2001.

PECHINI, M. P. Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same. US 3231328 (1966)

RUE, G. H.; LEE, D. S.; LEE, D. D. Effects of substrates on properties of tin oxide gas sensors, **Japan. J. Appl. Phys.**, 43 [6A], 3493, 2004.

SAHU, N.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, **Indian J. Phys.**, 83, 493-502, 2009.

SAJANLAL, P. R. et al. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions, **Nano Reviews** 2, p. 5883, 2011.

SALEHI, A., Selectivity enhancement of indium-doped SnO₂ gas sensors, **Thin Solid Films**, 416 [1-2], 260, 2002.

SCANLON, D. O. et al. Surface sensitivity in Li-doping of MgO: A density functional theory study with correction for on-site coulomb interactions, **Journal of Physical Chemistry C**, 111, 7971-7979, 2007

SEIYAMA, T. et al. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films, **Anal. Chem.** v. 28, p. 290, 1956.

SHI, W. S. et al. A general synthetic route to III-V compound semiconductor nanowires, **Adv. Mater.**, 13 [8], 591, 2001.

SHUKLA, S. et al. Inverse-catalyst-effect observed for nanocrystalline-doped tin oxide sensor at lower operating temperatures, **Sens. Actuators B**, 104 [2], 223, 2005.

SILVA, L. F. et al. A novel ozone gas sensor based on one- dimensional (1D) α - Ag_2WO_4 nanostructures, **Nanoscale**, 2014, 6, 4058 – 4062.

STARKE, T. K. H.; COLES, G. S. V. Laser-ablated nanocrystalline SnO_2 material for low-level CO detection, **Sens. Actuators B**, 88, 227, 2003.

STERN, E. et al. Label-free biomarker detection from whole blood, **Nature Nanotechnology**, 5, 138, 2010.

TAK, Y.; YONG, K. Controlled growth of well-aligned ZnO nanorod array using a novel solution method. **Journal Physics Chemistry.B**, v.109, p. 19263–19269, 2005.

VASCONCELOS, Y. Nanotubos na vida real: Novas aplicações para os nanodispositivos de carbono são geradas em Ribeirão Preto, **Revista FAPESP**, n. 169, 74-75, 2010.

VAYSSIERES, L. et al. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, p. 3350-3352, 2001.

WANG, S.; YANG, S. Growth of crystalline Cu_2S nanowire arrays on copper surface: effect of copper surface structure, reagent gas composition, and reaction temperature, **Chem. Mater.**, 13 [12], 4794, 2001.

WEBER, I. T. et al. A study of the $\text{SnO}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ system for an ethanol vapour sensor: a correlation between microstructure and sensor performance, **Sensors and Actuators B**, 72, p. 180-183, 2001.

WURZINGER, O.; REINHARDT, G. CO-sensing properties of doped SnO_2 sensors in H_2 -rich gases, **Sens. Actuators B**, 103 [1-2], 104, 2004.

XU, S. et al. Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments. **ACS Nano**, v. 3, p. 1803–1812, 2009.

YANG, P.D.; LIEBER, C.M. Nanorod-superconductor composites: A pathway to materials with high critical current densities, **Science**, 273, 1836, 1996.

YANG, P.D.; LIEBER, C.M. Nanostructured high-temperature superconductors: creation of strong-pinning columnar defects in nanorod/superconductor composites, **J. Mater. Res.**, 12 [11], 2981, 1997.

YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; WANG, N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. **Applied Physics Letter**, v.81, p. 757-759, 2002.

ZHANG, H. Lithium-assisted self-assembly of aluminum carbide nanowires and nanoribbons, **Nano Letters**, 2 [2], 105, 2002.

ZHANG, Y.J. et al. A simple method to synthesize nanowires, **Chem. Mater.**, 14, 3564 2002.

ZHU, B. L. et al. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles, **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v.14, p. 521, 2003.