

Murilo Pulze Paiva

**Estudo de sensores de componentes orgânicos voláteis (VOCs) à
base de nanofios de óxidos metálicos decorados com
nanopartículas metálicas**

São João da Boa vista

2024

Murilo Pulze Paiva

**Estudo de sensores de componentes orgânicos voláteis (VOCs) à
base de nanofios de óxidos metálicos decorados com
nanopartículas metálicas**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Interunidades, entre o Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba e o Campus de São João da Boa Vista da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre de Amorim

São João da Boa Vista

2024

P149e Paiva, Murilo Pulze
Estudo de sensores de componentes orgânicos voláteis (VOCs) à base de nanofios de óxidos metálicos decorados com nanopartículas metálicas. / Murilo Pulze Paiva. -- São João da Boa Vista, 2024
79 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, São João da Boa Vista
Orientador: Cleber Alexandre de Amorim

1. Biossensores. 2. Nanofios. 3. Condutividade elétrica. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESSA PESQUISA

A pesquisa descrita focaliza o desenvolvimento de sensores avançados para detecção de CO e CO₂ utilizando nanofios de SnO₂ decorados com nanopartículas de ouro. Esta abordagem inovadora busca superar limitações dos sensores comerciais atuais, como alto custo e baixa sensibilidade. A decoração com ouro visa aumentar a sensibilidade e seletividade dos sensores, permitindo a detecção de concentrações menores dos gases e distinguindo-os mais efetivamente de outras substâncias.

Um impacto potencial significativo desta pesquisa está na área de monitoramento de incêndios. Sensores mais sensíveis e acessíveis podem ser integrados em redes para detecção precoce de focos de fogo, aumentando a rapidez de resposta e potencialmente salvando vidas e propriedades. Além disso, os avanços na compreensão da funcionalização de nanomateriais podem abrir caminho para novas tecnologias de sensores aplicáveis a diversos compostos orgânicos voláteis.

A melhoria nos tempos de resposta e recuperação dos dispositivos é crucial para aplicações em que a detecção rápida é essencial, como na segurança industrial e no monitoramento ambiental. Sensores eficientes e de baixo custo também podem ter um impacto significativo na área da saúde, permitindo, por exemplo, diagnósticos mais precisos através da análise de gases expirados.

Em suma, esta pesquisa tem o potencial de contribuir significativamente para o avanço da tecnologia de sensores de gases, com aplicações que vão desde a prevenção de incêndios até melhorias na saúde pública e na segurança ambiental, tornando-se uma adição importante ao campo da nanociência e dos materiais funcionais.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The described research focuses on the development of advanced sensors for detecting CO and CO₂ using SnO₂ nanowires decorated with gold nanoparticles. This innovative approach seeks to overcome limitations of current commercial sensors, such as high cost and low sensitivity. The gold decoration aims to enhance the sensors' sensitivity and selectivity, enabling the detection of lower gas concentrations and more effectively distinguishing them from other substances.

A significant potential impact of this research lies in the area of fire monitoring. More sensitive and accessible sensors can be integrated into networks for early detection of fire outbreaks, increasing response speed and potentially saving lives and property. Additionally, advances in understanding the functionalization of nanomaterials may pave the way for new sensor technologies applicable to various volatile organic compounds.

Improving the devices' response and recovery times is crucial for applications where rapid detection is essential, such as industrial safety and environmental monitoring. Efficient and low-cost sensors can also have a significant impact in the health sector, allowing, for example, more precise diagnostics through the analysis of exhaled gases.

In summary, this research has the potential to contribute significantly to the advancement of gas sensor technology, with applications ranging from fire prevention to improvements in public health and environmental safety, becoming an important addition to the field of nanoscience and functional materials.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo de sensores de componentes orgânicos voláteis (VOCs) à base de nanofios de óxidos metálicos decorados com nanopartículas metálicas

AUTOR: MURILO PULZE PAIVA

ORIENTADOR: CLEBER ALEXANDRE DE AMORIM

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica, área: Sistemas Eletrônicos pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CLEBER ALEXANDRE DE AMORIM (Participação Virtual)
Engenharia Rural / UNESP / Tupã (SP)

Prof. Dr. FLÁVIO JOSÉ DE OLIVEIRA MORAIS (Participação Virtual)
Coordenadoria do Curso de Engenharia de Biossistemas / Faculdade de Ciências e Engenharia de Tupã - UNESP

Prof. Dr. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr - São Carlos

Sorocaba, 24 de julho de 2024

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Cleber Alexandre de Amorim

UNESP – Campus Lageado de Botucatu, Faculdade de Ciências
Agrárias.

Orientador

Prof. Dr. Flávio José de Oliveira Moraes

UNESP – Câmpus de Tupã, Faculdade de Ciências e Engenharia.

Prof. Dr. Adenílson José Chiquito

UFSCAR – Câmpus de São Carlos. Departamento de Física.

São João da Boa Vista

Julho/2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de desenvolver este trabalho, por me abençoar com saúde, capacidade e a disciplina necessária para realizá-lo com excelência.

Nesse momento tão importante de minha vida pessoal e profissional, agradeço minha esposa Camila, minhas filhas Livia e Sofia pelo apoio e compreensão, ao serem privadas de minha companhia e atenção em muitos momentos e pelos incentivos nos momentos difíceis.

Aos meus pais que sempre me incentivaram, que foram fundamentais nas primeiras etapas de meus estudos, dando todo o suporte para que pudesse concluir minha graduação e que nesse momento me apoiam para que tenha sucesso tanto pessoal quanto profissional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cleber Alexandre de Amorim e, sobretudo, um querido e grande amigo, minha eterna gratidão pelo incentivo e apoio, tornando essa trajetória possível. Agradeço a confiança e ajuda em todos os momentos, tornando possível a conclusão desse projeto.

Agradeço aos professores das disciplinas que cursei, por toda a dedicação e ensinamentos que proporcionaram e quero agradecer de forma especial a Prof^a. Maria Glória Caño De Andrade que no início dessa pós-graduação em um momento que pensei em desistir, entrou em contato e com suas palavras me mostrou que seria capaz de seguir com esse projeto.

Aos meus amigos e colegas de trabalho que entenderam a importância desse projeto em minha vida e sempre ajudaram da forma que estava ao alcance de cada um.

As amigadas que construí durante as aulas e que unindo forças fomos capazes de superar muitos desafios.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba/Campus de São João da Boa Vista que tornou possível a realização desse curso, disponibilizando todos os recursos e profissionais necessários para todo desenvolvimento.

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro, sob o processo nº 2019/18963-6 e 2024/00805-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) 305656/2018-0 e 304090/2022-0. E ao apoio institucional do Departamento de Engenharia de Biosistemas da Universidade Estadual Paulista (UNESP), do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e do programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica (PGEE/UNESP).

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um circuito capaz de interrogar sensores baseados em nanofios de SnO₂ para detecção de CO e CO₂. Atualmente, os sensores comerciais apresentam um alto custo ou baixa sensibilidade. Além disso, uma das abordagens deste trabalho é desenvolver um dispositivo que, futuramente, possa servir como uma rede de sensores para monitoramento de focos de incêndio. Para isso, foram testadas duas configurações e geometria dos dispositivos: i) um único nanofio; ii) filme de nanofios. Em ambos os casos, foram testados dispositivos decorados com nanopartículas de paládio, visando melhorar a resposta sensorial dos dispositivos. A resposta elétrica foi analisada quanto às caracterizações corrente-tensão e corrente-tempo em temperatura ambiente e com o dispositivo sob aquecimento, em diferentes concentrações dos gases estudados. Um fator importante para o desenvolvimento de dispositivos sensoriais é a sua sensibilidade. Portanto, será realizado um estudo sobre a funcionalização dos nanofios com base em caracterizações estruturais como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) e microscopia de força atômica (AFM). Espera-se, com isso, obter maior sensibilidade e seletividade dos dispositivos, que serão testados a diferentes temperaturas para identificar os picos de sensibilidade e compará-los com dispositivos descritos na literatura científica. Outro ponto importante a ser analisado é o tempo de resposta e recuperação dos dispositivos, conforme a rapidez e consistência das respostas, cruciais para a segurança e eficácia em muitas aplicações.

Palavras-chave: dióxido de carbono; monóxido de carbono; SnO₂ nanofios; label-free.

ABSTRACT

This work aimed to develop a circuit capable of interrogating sensors based on SnO₂ nanowires for the detection of CO and CO₂. Currently, commercial sensors are either expensive or have low sensitivity. Additionally, one of the approaches of this work is to develop a device that, in the future, could serve as a network of sensors for monitoring fire outbreaks. To achieve this, two configurations and geometries of the devices will be tested: i) a single nanowire; ii) a nanowire film. In both cases, devices decorated with gold nanoparticles will be tested to enhance the sensory response. The electrical response will be analyzed through current-voltage and current-time characterizations at room temperature and with the device under heating, in different concentrations of the studied gases. An important factor in the development of sensory is their sensitivity. Therefore, a study on the functionalization of the nanowires will be conducted based on structural characterizations such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and atomic force microscopy (AFM). The aim is to achieve greater sensitivity and selectivity of the devices, which will be tested at different temperatures to identify the sensitivity peaks and compare them with described in the scientific literature. Another important aspect to be analyzed is the response and recovery time of the devices, as the speed and consistency of responses are crucial for safety and effectiveness in many applications.

Keywords: carbon dioxide; carbon monoxide; SnO₂ nanowires; label-free.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – (a) Imagem mostrando o microscópio eletrônico de varredura utilizada para a obtenção das imagens. Em (b) é apresentado um desenho esquemático dos principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura (REF. (46)).....	26
Figura 2 – Figura esquemática do difratograma de raios-X e a respectiva condição de Bragg (REF (85)).....	28
Figura 3 – A figura ilustra a formação e as características corrente-tensão de contatos metal-semiconductor. Em (a), temos o diagrama de banda de energia de um metal isolado, mostrando o nível de Fermi. Em (b), é apresentado o diagrama de banda de energia de um semiconductor isolado, com a banda de condução (BC), a banda de valência (BV) e o nível de Fermi e a eletroafinidade do semiconductor; enquanto, observa-se o diagrama de banda de energia quando um metal é posto em contato com um semiconductor, resultando no encurvamento das bandas e na formação de uma região de depleção no semiconductor. O quadro (d) mostra as condições do dispositivo sob polarização direta e reversa. O primeiro gráfico à esquerda apresenta a característica corrente-tensão (I-V) de um contato ôhmico, evidenciando uma relação linear entre a corrente e a tensão, o que indica a ausência de uma barreira de potencial significativa. O gráfico do meio mostra a característica I-V de um diodo Schottky, que possui uma junção ôhmica em um lado e uma barreira de Schottky no outro. Este gráfico demonstra corrente significativa sob polarização direta e corrente muito baixa sob polarização reversa. O gráfico à direita ilustra a característica I-V de um dispositivo com duas barreiras de Schottky iguais e diferentes de zero, modelo back-to-back, onde ambas as barreiras afetam a corrente, resultando em uma curva simétrica em relação à tensão aplicada (Figura adaptada (46)).	32
Figura 4 – Processo de crescimento de estruturas unidimensionais (nanofio) pelo mecanismo vapor-sólido-líquido (VLS): (a) deposição do metal catalisador (filme metálico); (b) aplica-se o tratamento térmico ao metal catalisador, ocorrerá a formação das gotas que farão a adsorção de vapores no material a ser crescido; (c) ocorrerá a supersaturação e a precipitação do material e (d) formação dos nanofios/nanofitas (REF (85)).....	35

Figura 5 – Variação das energias livres volumétricas, $\Delta\mu_v$, energia livre superficial, $\Delta\mu_s$ e energia livre total, ΔG , em função do raio do núcleo. (figura adaptada da referência (56))....	37
Figura 6 – (a) imagem do forno utilizado no processo de síntese das amostras crescidas no NanoLab; (b) esquema no qual está indicada a posição do cadinho contendo o material precursor (figura adaptada da referência (85)).	39
Figura 7 – Perfil de variação da temperatura ao longo do tubo de alumina usado na síntese de nanofios, com o forno programado para um patamar de 1250 °C (referência autor).....	39
Figura 8 – Imagem das nanoestruturas obtidas logo após o término da síntese. Inicialmente temos imagens obtidas por meio de um microscópio óptico de um conjunto de nanofitas e microfitas e na sequência foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura mostrando que as nanoestruturas não apresentam a gota catalítica, característica do método de crescimento VLS (referência autor).	41
Figura 9 – Representação esquemática da configuração de crescimento de nanofios, decoração com nanopartículas e caracterização estrutural: (a) perfil do reator de forno tubular com os principais itens para o crescimento de nanofios; o material conforme crescido em substrato Si/SiO ₂ , algumas amostras conforme crescido passaram por um processo de deposição de nanopartículas de paládio (5 nm) e é possível observar uma região branca devido ao suporte da amostra dentro do sistema de revestimento térmico; os substratos com os nanofios após o tratamento térmico são mostrados, e c) esquemático representando a configuração do conjunto usado para detecção de gás, incluindo cilindros de gás, controladores de fluxo de massa, válvulas solenoides, câmara de detecção, cabos de teste, o eletrômetro Keithley 6517-B e em d) uma curva de resposta representativa do sensor (gás oxidante e redutor) (figura adaptada da referência (85)).	43
Figura 10 - Para cada sequência vertical, (a) é apresentada uma imagem típica de FEG-SEM da amostra de nanofios de SnO ₂ como crescida, seguida do respectivo espectro EDX, na qual é possível observar os picos referentes ao estanho e o oxigênio, e por fim uma tabela com as composições do material analisado; em (b) as mesmas análises são realizadas para nanofios de SnO ₂ com uma camada de 5 nm de paládio, enquanto em (c) os resultados são obtidos para uma	

amostra de nanofios de SnO ₂ com uma camada de 50 nm de paládio (referência autor).....	48
Figura 11 – Resposta do sensor para o gás alvo CO em diferentes concentrações a 25 °C; (referência autor).	49
Figura 12 – – Os painéis (a,b) mostram as respostas relativas do sensor para o gás CO nas temperaturas de 50 e 75 °C, respectivamente (referência autor).....	50
Figura 13 – (a) Resposta do sensor para diferentes concentrações de CO entre 136–1360 ppm; (b) Medida semelhante à anterior. No entanto, a concentração foi gradualmente aumentada após cada ciclo (referência autor).	51
Figura 14 – Resposta do sensor para o gás alvo CO ₂ em diferentes concentrações a 25 °C; (referência autor).	52
Figura 15 – Os painéis (a,b) mostram as respostas relativas do sensor para o gás CO ₂ são mostradas a 50 e 75 °C, respectivamente(referência autor).	53
Figura 16 –Em (a) temos a resposta relativa para diferentes concentrações de CO ₂ entre 40–800 ppm, e em (b) uma medida gradual da resposta relativa para o intervalo de concentrações descrito. Todos estão sob o mesmo valor de tensão aplicada de +5 V (referência autor).....	55
Figura 17 – Sensibilidade vs. Condição experimental comparando os resultados obtidos para o dispositivo sensor de CO e CO ₂ (referência autor).....	56
Figura 18 – Tempo de resposta e tempo de recuperação para o dispositivo de detecção do gás CO em (a) e CO ₂ em (b), respectivamente (referência autor).	58
Figura 19 – Nos quadros (a) e (b) temos a resposta relativa vs. contração para CO and CO ₂ , respectivamente. Todos os resultados foram obtidos para 50 °C com e sem nanopartículas de paládio e 75 °C. Legenda: (■) 50 °C; (●) 75 °C; (◆) 50 °C–Pd nanopartículas (referência autor).	61

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Objetivo	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
2	Revisão Bibliográfica.....	18
2.1	SnO ₂	18
2.2	Sensores de gases	19
3	Conceitos teóricos	25
3.1	Caracterização estrutural.....	25
3.1.1	Microscopia eletrônica de varredura	25
3.1.2	Difração de raios-x	27
3.1.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	28
3.2	Formação do Contato Metal-Semicondutor	29
4	Detalhes experimentais.....	34
4.1	Mecanismos de Crescimento de Nanoestruturas.....	34
4.1.1	Vapor-Líquido-Sólido (VLS).....	34
4.1.2	Processo de redução carbotérmica	37
4.2	Crescimento de nanofios de SnO ₂	38
4.2.1	Parâmetros de Sínteses dos nanofios de SnO ₂	40
4.2.2	Construção do dispositivo.....	42
5	Resultados	46
5.1	Sensores de CO e CO ₂	46
5.1.1	Sensores CO.....	48
5.1.1.1	Sensores de rede de nanofios de SnO ₂ testados à temperatura de 25 °C	48
5.1.1.2	Sensores de rede de nanofios de SnO ₂ testados à temperatura de 50 °C e 75 °C.....	49

5.1.1.3	Sensores de rede de nanofios de SnO ₂ decorados com nanopartículas de paládio testados à temperatura de 50 °C.....	51
5.1.2	Sensores CO₂	52
5.1.2.1	Sensores de rede de nanofios de SnO ₂ testados à temperatura de 25 °C	52
5.1.2.2	Sensores de rede de nanofios de SnO ₂ testados à temperatura de 50 °C e 75 °C.....	53
5.1.2.3	Sensores de rede de nanofios de SnO ₂ decorados com nanopartículas de paládio testados à temperatura de 50 °C.....	54
5.1.3	Comparação e discussão sobre os sensores	55
5.1.4	Tempo de resposta e recuperação dos dispositivos	58
6	Conclusões	63
7	REFERÊNCIAS.....	65

1 Introdução

A importância do monitoramento dos níveis de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) é crucial, tanto do ponto de vista da saúde ambiental quanto da saúde humana. O CO é um gás tóxico produzido pela queima incompleta de combustíveis fósseis e pode causar sérios danos à saúde humana, incluindo envenenamento e, em casos extremos, morte. Por ser inodoro e incolor, é difícil de detectar sem o uso de sensores específicos. A exposição prolongada a baixos níveis de CO está associada a problemas de saúde crônicos, como doenças cardíacas e neurológicas (1,2).

O CO₂, por outro lado, é um importante gás de efeito estufa, cujos níveis elevados na atmosfera contribuem significativamente para as mudanças climáticas. Embora não seja tóxico em baixas concentrações, níveis elevados de CO₂ em ambientes fechados podem afetar a qualidade do ar interior, causando sonolência e reduzindo a cognição e a produtividade (3,4).

O papel dos sensores na detecção desses gases é, portanto, de suma importância. Sensores eficientes e sensíveis são fundamentais para o monitoramento ambiental e a prevenção de riscos à saúde. Desenvolvimentos recentes em tecnologia de sensores têm focado na melhoria da sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e estabilidade a longo prazo. Especificamente, os sensores baseados em nanotecnologia, como nanofios de SnO₂, mostraram uma promessa significativa devido à sua alta área superficial e propriedades eletrônicas únicas (5–12).

Além disso, a incorporação de nanopartículas metálicas, como paládio, em sensores de SnO₂ tem sido estudada para aumentar ainda mais a sensibilidade e seletividade dos sensores em relação ao CO e CO₂ (13–16). Estes avanços são essenciais para a detecção oportuna e precisa desses gases, tanto em ambientes internos quanto externos, contribuindo para ambientes mais seguros e um melhor entendimento e gerenciamento das questões ambientais relacionadas às emissões de CO₂.

Assim, o monitoramento preciso e eficiente de CO e CO₂ é vital para a saúde pública e a sustentabilidade ambiental. O desenvolvimento contínuo de sensores avançados e

sensíveis desempenha um papel crítico na detecção e gestão desses gases, impactando diretamente na prevenção de riscos à saúde e na mitigação das mudanças climáticas.

Os sensores de gás, incluindo aqueles para a detecção de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), são dispositivos críticos para uma variedade de aplicações, desde a monitorização ambiental até a segurança industrial e doméstica. Estes sensores operam com base em princípios de detecção química e física, adaptados para identificar especificamente os gases alvo.

Os sensores de CO são frequentemente baseados em princípios eletroquímicos ou semicondutores. Os sensores eletroquímicos funcionam através da oxidação ou redução do CO em uma célula eletroquímica, produzindo uma corrente elétrica proporcional à concentração do gás (17). Já os sensores semicondutores, como os baseados em óxidos metálicos, alteram sua resistência elétrica na presença do gás, permitindo a detecção (18,19).

No caso dos sensores de CO₂, os métodos mais comuns incluem a detecção infravermelha e química. Os sensores infravermelhos medem a absorção de radiação infravermelha pelo CO₂, que é proporcional à sua concentração. Sensores químicos podem utilizar materiais que mudam de cor ou propriedades elétricas na presença de CO₂ (20,21).

Os nanofios de dióxido de estanho (SnO₂) emergiram como um material promissor para a detecção de gases, incluindo CO e CO₂. Esses nanofios possuem uma alta área superficial para volume, o que melhora a adsorção de gases e aumenta a sensibilidade do sensor. Além disso, a estrutura cristalina e as propriedades eletrônicas dos nanofios de SnO₂ contribuem para sua alta reatividade e seletividade na detecção de gases (22–25).

Esses materiais, especialmente quando decorados com nanopartículas de metais como paládio, demonstraram melhorias significativas na sensibilidade e seletividade dos sensores de CO e CO₂ (26,27). Os sensores de CO e CO₂ baseados em nanofios de SnO₂ representam uma importante evolução na detecção de gases, oferecendo maior sensibilidade e seletividade, o que é crucial para aplicações em segurança e monitoramento ambiental.

Os nanofios de SnO₂ têm recebido atenção significativa no campo da detecção de gases devido às suas propriedades únicas, que os tornam materiais ideais para a fabricação de

sensores de alta sensibilidade e seletividade. Estas propriedades incluem uma grande área superficial, alta reatividade química, e excelente condutividade elétrica, aspectos essenciais para a eficácia dos sensores de gás (25,26). A alta área superficial dos nanofios de SnO₂ facilita a interação entre o material sensor e as moléculas de gás no ambiente. Esta característica aumenta a quantidade de sítios de adsorção disponíveis para as moléculas de gás, resultando em uma maior sensibilidade do sensor. Além disso, devido à sua estrutura nanométrica, os nanofios de SnO₂ podem exibir uma resposta rápida às alterações na composição gasosa do ambiente, o que é crucial para aplicações em tempo real (22,24,26).

Pesquisas recentes têm explorado a funcionalização dos nanofios de SnO₂ com nanopartículas metálicas para melhorar ainda mais a sua sensibilidade e seletividade. Por exemplo, a adição de nanopartículas de paládio aos nanofios de SnO₂ evidencia melhorar a detecção de gases como CO e CO₂, um aspecto crucial para a segurança ambiental e humana, como mencionado anteriormente. Estas nanopartículas atuam como catalisadores, aumentando a reatividade dos nanofios de SnO₂ com os gases alvo (25). Além disso, estudos têm focado no desenvolvimento de métodos de síntese que permitam o controle preciso das dimensões e morfologia dos nanofios de SnO₂. Tais avanços são fundamentais para otimizar as propriedades dos sensores e expandir suas aplicações (28,29).

A incorporação de nanopartículas de paládio (Pd) em nanofios de dióxido de estanho (SnO₂) tem se mostrado uma estratégia eficaz para aumentar significativamente a sensibilidade e seletividade dos sensores de gases, particularmente na detecção de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Esta abordagem aproveita as propriedades catalíticas do paládio, juntamente com as características de superfície dos nanofios de SnO₂.

As nanopartículas de Pd aumentam a sensibilidade dos sensores de SnO₂ devido à sua habilidade em catalisar reações de oxidação de gases na superfície do sensor. Especificamente, a presença de Pd altera as propriedades de adsorção e reatividade da superfície do SnO₂, levando a uma resposta mais pronunciada mesmo a baixas concentrações de gases. Além disso, o Pd pode aumentar a seletividade do sensor, permitindo uma distinção mais clara entre diferentes tipos de gases (18,19).

Quando as nanopartículas de Pd são incorporadas em nanofios de SnO₂, elas facilitam a adsorção de oxigênio na superfície do sensor. No caso da detecção de CO, o Pd ajuda na oxidação do CO a CO₂, um processo que altera a resistência elétrica dos nanofios de SnO₂. Esse efeito é amplificado devido à área superficial aumentada dos nanofios, resultando em uma mudança mensurável na condutividade elétrica que é proporcional à concentração de CO no ambiente (30).

Para a detecção de CO₂, o mecanismo é ligeiramente diferente. O Pd pode facilitar a interação entre o CO₂ e o SnO₂, alterando a distribuição eletrônica do material e, conseqüentemente, sua resistência elétrica. Esta mudança na resistência é utilizada para quantificar a presença de CO₂ (31). A adição de nanopartículas de Pd aos nanofios de SnO₂ representa um avanço significativo na tecnologia de sensores de gases, com aplicações potenciais na monitorização ambiental e industrial. Esta abordagem não apenas melhora a sensibilidade e seletividade dos sensores, mas também oferece uma resposta mais rápida e precisa, essencial para a detecção eficaz de gases como CO e CO₂.

Este trabalho concentra-se no desenvolvimento de sensores mais eficientes para a detecção de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) utilizando uma rede de nanofios de dióxido de estanho (SnO₂) puros e decorados com paládio (Pd) em diferentes temperaturas. A utilização de nanofios de SnO₂ decorados com Pd busca melhorar a sensibilidade e a seletividade dos sensores para CO e CO₂. O Pd, sendo um catalisador, pode aumentar a reatividade superficial dos nanofios de SnO₂, melhorando assim a detecção de gases específicos, além de reduzir o limite de detecção dos sensores. Com a superfície otimizada e as propriedades catalíticas do Pd, os nanofios de SnO₂ podem detectar concentrações mais baixas de CO e CO₂, algo fundamental em aplicações que exigem alta precisão.

1.1 Objetivo

1.1.1 *Objetivo Geral*

- i. Estudar a viabilidade da utilização de nanofios de SnO₂ puros e decorados com nanopartículas de paládio na detecção de CO e CO₂.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- i. Crescer nanofios de SnO₂ pelo método VS e VLS
- i.ii. Construir um dispositivo à base de uma rede de nanofios de SnO₂;
- iii. Funcionalização dos nanofios com nanopartículas metálicas de paládio;
- iv. Caracterização dos nanofios funcionalizados e não funcionalizados e seu desempenho como sensor em diferentes temperaturas e concentrações de CO e CO₂;

2 Revisão Bibliográfica

2.1 SnO₂

Os óxidos condutores transparentes (TCOs) são materiais notáveis que combinam alta transparência na região visível do espectro eletromagnético com excelente reflexão de radiação infravermelha, além de apresentarem grandes gaps de energia (>3 eV). Essas características os tornam ideais para uma variedade de aplicações, incluindo células solares (32), sensores de gás (22,33,34), displays, e eletrônica transparente e flexível (35–37). A habilidade destes materiais em manter baixa resistividade elétrica enquanto são altamente transparentes é um fenômeno que tem sido objeto de estudo intensivo, particularmente através do entendimento da estrutura de bandas dos TCOs.

O SnO₂, um dos óxidos condutores mais simples, é um semicondutor do tipo-n que apresenta uma estrutura cristalina tetragonal de tipo rutilo. Nesta estrutura, cada átomo de estanho é circundado por seis átomos de oxigênio em um arranjo octaedral, e cada átomo de oxigênio é rodeado por três átomos de estanho em uma configuração planar. A estrutura de bandas do SnO₂ em estado sólido, obtida através de cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT), revela que o elétron na banda de condução se comporta como um elétron-livre nas direções Γ -X e Γ -M, com um gap de energia observado que varia de 5 a 2,3 eV, dependendo da estequiometria das amostras(38,39). Análises da densidade parcial de estados indicam que as transições entre bandas envolvem excitações do orbital 2p do oxigênio para o orbital s do estanho, com uma largura de bandas de aproximadamente 7 eV, e sugerem uma mistura de estados dentro da banda de valência que confere ao SnO₂ um caráter isolante.

A transparência óptica juntamente com a condutividade elétrica do SnO₂ são atribuídas à presença de níveis doadores superficiais próximos à banda de condução, originados por uma alta concentração de vacâncias de oxigênio. Esses níveis são responsáveis pela absorção apenas na região do infravermelho, mantendo o material transparente no visível. A condutividade elétrica está associada à não-estequiometria natural e aos defeitos intrínsecos relacionados à ausência de oxigênio, com a condutividade variando significativamente com alterações na pressão de oxigênio (40–42).

Estudos mais aprofundados por Kilic e Zunger (43) e por Trani e outros (44) têm explorado a superfície de SnO_2 , observando que a remoção dos átomos de oxigênio da superfície resulta no surgimento de estados eletrônicos significativos que impactam as propriedades ópticas do material. Estes estudos demonstram que a deficiência de oxigênio e a consequente formação de vacâncias não apenas diminuem o gap energético, mas também resultam em localização de portadores na região central da nanoestrutura (45). Essas descobertas sublinham a complexidade dos mecanismos que regem a transparência e a condutividade nos TCOs e destacam a importância dos estudos contínuos sobre a influência dos defeitos na superfície e na estrutura de bandas destes materiais.

2.2 Sensores de gases

Os sensores de gás são dispositivos essenciais em diversas aplicações, desde a segurança doméstica até o monitoramento ambiental e industrial (46). Eles desempenham um papel crucial na detecção de gases perigosos, permitindo a intervenção rápida para evitar acidentes, explosões ou a exposição a substâncias tóxicas. Em ambientes domésticos e industriais, sensores de monóxido de carbono (CO) são fundamentais para prevenir envenenamentos, enquanto sensores que detectam gases inflamáveis, como metano e propano, são vitais para prevenir explosões. No monitoramento ambiental, sensores de dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2) são usados para monitorar a qualidade do ar e estudar mudanças climáticas, além de monitorar gases de efeito estufa críticos para entender e mitigar as mudanças climáticas (47–49). Em processos industriais, sensores de gás são usados para otimizar a combustão, controlar reações químicas e garantir a qualidade do produto, além de garantir um ambiente de trabalho seguro ao monitorar gases tóxicos e inflamáveis em tempo real.

Os óxidos metálicos são amplamente utilizados na fabricação de sensores de gás devido às suas propriedades químicas e físicas favoráveis. Eles são materiais semicondutores que podem alterar suas propriedades elétricas em resposta à adsorção de moléculas de gás, tornando-os ideais para a detecção de gases. Entre os óxidos metálicos mais estudados, destaca-se o dióxido de estanho (SnO_2) (50,51), que é um semicondutor do tipo *n* com um *gap* largo

(~3.6 eV) e alta estabilidade térmica. Suas propriedades elétricas e sua alta estabilidade térmica o tornam um material ideal para sensores de gases operando em ambientes adversos. A operação de sensores baseados em SnO₂ geralmente ocorre a altas temperaturas (200-500 °C), onde a reatividade do material com gases-alvo é maximizada (52,53). A adsorção de oxigênio na superfície do SnO₂ resulta na formação de espécies reativas que interagem com os gases, alterando a resistência elétrica do sensor. Estudos como os de Nunes et al. discutem em detalhes as propriedades, a síntese e as aplicações de sensores de gás baseados em SnO₂ (54).

Além do SnO₂, outros óxidos metálicos, como o óxido de zinco (ZnO), óxido de titânio (TiO₂) e óxido de tungstênio (WO₃), também são amplamente utilizados. O ZnO é um semicondutor do tipo n com uma banda proibida de aproximadamente 3.3 eV, conhecido por sua alta sensibilidade a UV e gases como H₂, CO e NH₃ (55–58). O TiO₂, com uma banda proibida de cerca de 3.2 eV, é resistente à corrosão e utilizado na detecção de NO₂, CO e NH₂. O WO₃, com uma banda proibida de aproximadamente 2.8 eV, é altamente sensível a NO₂ e O₃, sendo usado em sensores ambientais e na detecção de poluentes atmosféricos. Referências importantes como as de Jagadish e Pearton e Parrino et al. fornecem uma visão abrangente sobre as propriedades e aplicações desses óxidos metálicos (59,60).

Com os avanços na nanociência e nanotecnologia, a fabricação de nanofios de SnO₂ tem atraído crescente interesse. Os nanofios possuem uma alta razão superfície-volume, o que aumenta significativamente a área de adsorção de gases e, conseqüentemente, a sensibilidade do sensor. Além disso, os nanofios oferecem propriedades eletrônicas únicas que não são observadas em filmes finos ou partículas volumétricas de SnO₂. Os métodos de síntese de nanofios de SnO₂ incluem a deposição química de vapor (CVD), a síntese hidrotérmica e a litografia por feixe de elétrons, cada um oferecendo controle sobre o tamanho e a morfologia dos nanofios, crucial para otimizar o desempenho do sensor (61,62).

Os nanofios de SnO₂ demonstraram alta sensibilidade e resposta rápida na detecção de CO devido à grande área superficial e à elevada mobilidade eletrônica¹ (26). Os mecanismos

¹ Resultados que serão apresentados nesta dissertação e já publicados.

de detecção envolvem a adsorção de moléculas de CO na superfície dos nanofios, que reagem com espécies de oxigênio adsorvidas (O^- , O_2^-), removendo elétrons da banda de condução do SnO_2 e aumentando a resistência elétrica do sensor. Na detecção de CO_2 , embora a menor reatividade do gás represente um desafio, a funcionalização da superfície dos nanofios com catalisadores, como nanopartículas de Pd e Pt, pode aumentar a sensibilidade e a seletividade. Estes catalisadores facilitam a adsorção e a reação de CO_2 na superfície dos nanofios, resultando em mudanças detectáveis nas propriedades elétricas do sensor (26).

Os sensores de gás baseados em óxidos metálicos, especialmente os que utilizam nanofios de SnO_2 , representam uma área promissora de pesquisa devido à sua alta sensibilidade e resposta rápida a gases perigosos como CO e CO_2 . A revisão das propriedades gerais do SnO_2 , suas vantagens na forma de nanofios e suas aplicações específicas na detecção de CO e CO_2 destaca o potencial desses materiais na criação de sensores mais eficientes e confiáveis. Com a continuação dos avanços na síntese e funcionalização de nanomateriais, espera-se que os sensores de gás baseados em nanofios de SnO_2 desempenhem um papel cada vez mais importante no monitoramento ambiental e na segurança industrial.

Adicionalmente, a integração de nanofios de SnO_2 em dispositivos eletrônicos pode ser facilitada pelo uso de técnicas de litografia avançadas, permitindo a fabricação de sensores em escala micro e nanométrica. A combinação de nanofios de SnO_2 com outras nanoestruturas, como nanotubos de carbono e grafeno, também tem sido explorada para criar sensores híbridos com propriedades aprimoradas (63,64).

Em termos de aplicação prática, os sensores de gás baseados em nanofios de SnO_2 têm sido implementados em sistemas de monitoramento de qualidade do ar, detectores de fumaça e dispositivos de segurança em ambientes industriais. A capacidade de detectar baixos níveis de gases tóxicos e a rápida resposta desses sensores os tornam ideais para aplicações em tempo real (65). Os avanços contínuos na síntese e modificação de nanofios de SnO_2 , juntamente com o desenvolvimento de novas técnicas de fabricação, prometem melhorar ainda mais o desempenho e a aplicabilidade desses sensores.

Os avanços contínuos na síntese e modificação de nanofios de SnO_2 , juntamente

com o desenvolvimento de novas técnicas de fabricação, prometem melhorar ainda mais o desempenho e a aplicabilidade desses sensores. A pesquisa futura pode se concentrar na otimização das condições de operação, na redução do consumo de energia dos sensores e na ampliação da faixa de gases detectáveis, tornando os sensores de nanofios de SnO₂ uma ferramenta indispensável no monitoramento ambiental e na proteção da saúde humana.

A detecção de monóxido de carbono (CO) usando nanofios de SnO₂ tem se mostrado particularmente eficaz devido às suas propriedades únicas. O CO é um gás incolor, inodoro e altamente tóxico, resultante principalmente da combustão incompleta de combustíveis fósseis (66). Devido à sua alta toxicidade e capacidade de ligar-se à hemoglobina no sangue, impedindo o transporte de oxigênio, a exposição ao CO pode ser fatal. Portanto, a detecção precisa e rápida de CO é essencial para a segurança doméstica, industrial e ambiental. Sensores eficientes de CO podem prevenir envenenamentos em ambientes residenciais e garantir a segurança em locais de trabalho onde ocorrem processos de combustão.

Os nanofios de SnO₂ demonstraram uma sensibilidade excepcional na detecção de CO devido à sua alta razão superfície-volume e propriedades eletrônicas únicas (26,67–70). O mecanismo de detecção baseia-se na interação de moléculas de CO com espécies de oxigênio adsorvidas na superfície dos nanofios. Em condições normais de operação, moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície dos nanofios de SnO₂, capturando elétrons da banda de condução e formando espécies de oxigênio ionizadas (O⁻, O₂⁻). Este processo cria uma camada de depleção na superfície, aumentando a resistência elétrica do sensor. Quando CO entra em contato com a superfície do sensor, ele reage com as espécies de oxigênio adsorvidas, liberando elétrons de volta para a banda de condução, reduzindo a camada de depleção e diminuindo a resistência elétrica do sensor, proporcionando um sinal detectável.

Estudos demonstraram a alta eficiência dos nanofios de SnO₂ na detecção de CO. Por exemplo, Kim et al. (71) relataram a síntese de nanofios de SnO₂ por deposição química de vapor e sua aplicação na detecção de CO. Os sensores mostraram alta sensibilidade a baixas concentrações de CO e rápidos tempos de resposta e recuperação. Além disso, a funcionalização da superfície dos nanofios com nanopartículas de Pd e Pt tem sido explorada para aumentar

ainda mais a sensibilidade e a seletividade para CO (10,25–27,72). Estes catalisadores promovem a adsorção e dissociação de CO, melhorando a eficiência da detecção. Estudos práticos demonstraram que sensores de nanofios de SnO₂ funcionalizados com Pd exibem uma resposta aprimorada a baixas concentrações de CO, tornando-os adequados para aplicações em monitoramento de qualidade do ar e segurança industrial (26).

O dióxido de carbono (CO₂) é um gás de efeito estufa e sua concentração na atmosfera está diretamente ligada às mudanças climáticas (73). Além disso, o monitoramento de CO₂ é essencial em ambientes industriais e agrícolas, onde altas concentrações podem ser prejudiciais à saúde humana e ao crescimento das plantas (74,75). Portanto, a detecção precisa e eficiente de CO₂ é crucial para a sustentabilidade ambiental e a segurança industrial. Detectar CO₂ usando sensores semicondutores como os nanofios de SnO₂ apresenta desafios significativos devido à sua menor reatividade química em comparação com outros gases, como CO e NO₂. Isto foi verificado neste estudo, visto que a resposta para o CO₂ foi praticamente a metade daquela apresentada para o CO. A baixa reatividade de CO₂ dificulta a adsorção e a reação na superfície do SnO₂, resultando em uma resposta fraca do sensor. Além disso, a detecção de CO₂ geralmente requer temperaturas de operação mais altas, o que pode limitar a aplicação prática dos sensores.

Para superar os desafios na detecção de CO₂, várias abordagens têm sido exploradas. A modificação da superfície dos nanofios de SnO₂ com catalisadores, como nanopartículas de Pd e Pt, pode aumentar a reatividade do CO₂ na superfície do sensor (76,77). Estes catalisadores facilitam a adsorção e a dissociação das moléculas de CO₂, melhorando a sensibilidade do sensor. Desenvolver sensores que operem eficientemente a baixas temperaturas é uma abordagem desejável para reduzir o consumo de energia e expandir a aplicabilidade dos sensores de CO₂. Pesquisas têm explorado o uso de técnicas de dopagem para reduzir a temperatura de operação dos nanofios de SnO₂ sem comprometer a sensibilidade (78–80).

Os sensores de nanofios de ZnO têm sido comparados com os de SnO₂ na detecção de gases como CO e CO₂. Embora ambos os materiais sejam semicondutores do tipo *n* e tenham

alta sensibilidade, os nanofios de SnO₂ geralmente demonstram melhor desempenho na detecção de CO devido à sua maior reatividade superficial (81). Em contrapartida, os nanofios de ZnO têm mostrado boa sensibilidade a gases como H₂ e NO₂ (82–84), onde a operação a temperaturas ligeiramente mais baixas (150-300 °C) é vantajosa. Os estudos comparativos indicam que a escolha do material do sensor depende do gás-alvo e das condições de operação específicas. Por exemplo, os sensores de ZnO podem ser preferidos para aplicações que exigem operação a temperaturas mais baixas e sensibilidade a gases como H₂, enquanto os nanofios de SnO₂ são mais adequados para a detecção de CO e CO₂ em ambientes onde a alta temperatura de operação não é uma limitação.

A detecção de CO e CO₂ usando nanofios de SnO₂ representa uma abordagem promissora para o desenvolvimento de sensores de gás de alta sensibilidade e resposta rápida. As técnicas de funcionalização e o desenvolvimento de nanoestruturas têm mostrado grande potencial para superar os desafios associados à detecção desses gases, particularmente para CO₂. A comparação entre nanofios de SnO₂ e ZnO destaca as vantagens específicas de cada material, permitindo a otimização dos sensores para diferentes aplicações. Com os avanços contínuos na nanociência e nanotecnologia, espera-se que os sensores baseados em nanofios de SnO₂ desempenhem um papel cada vez mais importante no monitoramento ambiental e na segurança industrial.

3 Conceitos teóricos

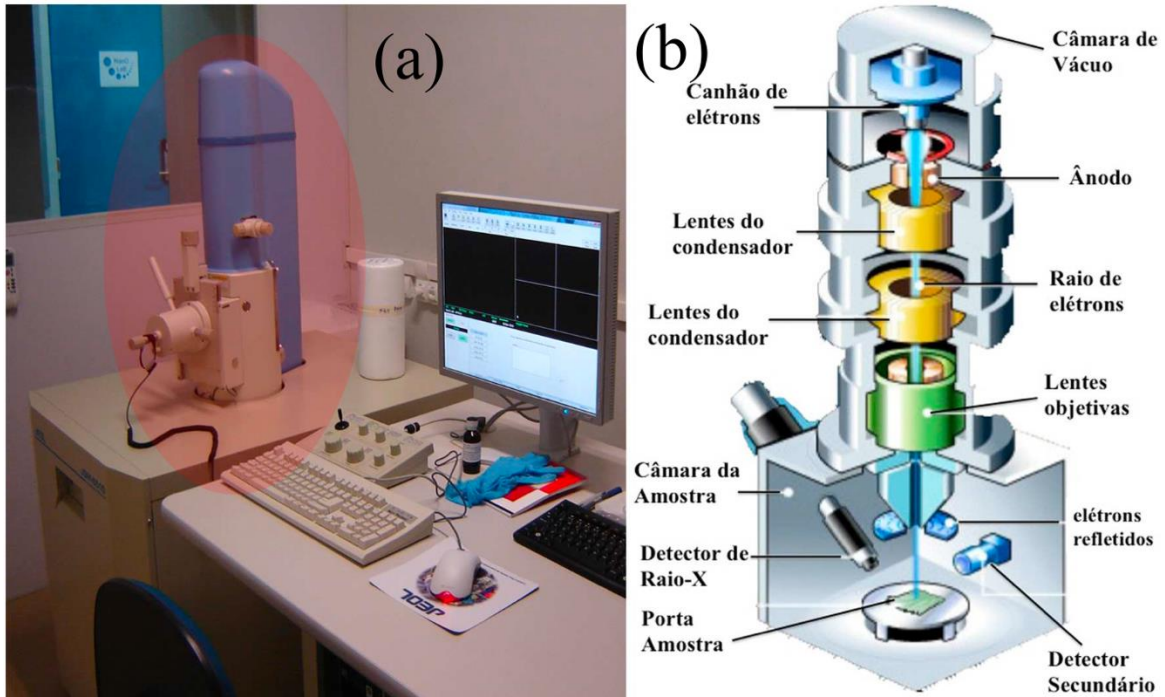
3.1 Caracterização estrutural

As técnicas de caracterização são ferramentas fundamentais na ciência dos materiais, permitindo investigar as propriedades estruturais, químicas e físicas dos materiais em escalas microscópicas e nanométricas. Entre essas técnicas, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Difração de Raios-X (DRX) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) são essenciais para uma ampla gama de aplicações científicas e tecnológicas. A integração dessas metodologias proporciona uma compreensão abrangente das características dos materiais, essencial para o desenvolvimento e aprimoramento de novos produtos e tecnologias.

3.1.1 *Microscopia eletrônica de varredura*

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) opera com base no princípio de utilizar um feixe de elétrons de diâmetro reduzido para escanear sistematicamente a superfície da amostra, seguindo um padrão de linhas sucessivas. A varredura na tela catódica é sincronizada com a do feixe incidente, possibilitada por um sistema de bobinas de deflexão que guia o feixe em uma malha retangular. A interação do feixe com a superfície da amostra gera um sinal de imagem capturado por detectores após a conversão em sinal de vídeo. Geralmente, utiliza-se um filamento de tungstênio como fonte de elétrons, operando em uma faixa de voltagens de aceleração de 1 a 50 kV. A aceleração do feixe ocorre por meio da alta voltagem entre o filamento e o ânodo, sendo posteriormente focalizado na amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas que concentram o feixe em um spot de menos de 4 nm, a Figura 1 mostra o MEV utilizado para a caracterização das amostras e uma figura esquemática dele.

Figura 1 – (a) Imagem mostrando o microscópio eletrônico de varredura utilizado para a obtenção das imagens no laboratório parceiro NanoLab na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Em (b) é apresentado um desenho esquemático dos principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: REF. 46.

As interações do feixe com a amostra resultam na emissão de elétrons e fótons que são capturados pelos detectores. A profundidade máxima de detecção e, conseqüentemente, a resolução espacial, são influenciadas pela energia com que estas partículas ou raios atingem o detector. Elétrons refletidos, que possuem maior energia, são captados por detectores operando em uma faixa de energia superior em comparação aos elétrons secundários, que são detectados em uma faixa de energia menor. A natureza dos sinais captados durante a varredura eletrônica da superfície influencia diretamente as características da imagem formada, que pode variar de acordo com a interação específica entre o feixe de elétrons e o material da amostra.

Os sinais mais utilizados para a formação da imagem no MEV são derivados de elétrons secundários e refletidos. Elétrons secundários são predominantes para revelar a morfologia e topografia das amostras, enquanto os elétrons refletidos fornecem informações úteis sobre os contrastes na composição ou estrutura da amostra. Adicionalmente, elétrons refletidos difratados são empregados na determinação da estrutura cristalina das amostras. A

microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta essencial para a análise da morfologia e homogeneidade das superfícies das amostras, bem como para a estimativa de comprimentos típicos delas. No presente estudo, utilizou-se um microscópio JEOL JSM 6510 para a aquisição das imagens de morfologia geral no laboratório parceiro NanoLab na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Para obtenções de imagens com resoluções superiores, empregou-se um microscópio FEG-SEM Zeiss Supra 35 com fonte de elétrons por emissão de campo, que permite o uso de voltagens de aceleração menores e alcança uma resolução ainda mais elevada no laboratório parceiro NanoLab na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.1.2 Difração de raios-x

A técnica de difração de raios-X é fundamental na caracterização de materiais sólidos, particularmente aqueles em escala nanométrica, por fornecer informações detalhadas sobre a estrutura cristalina. Esta técnica baseia-se no fenômeno do espalhamento dos raios-X, tanto coerente quanto incoerente, pelos elétrons do material analisado. Durante este processo, se duas ondas de raios-X, que estão em fase, encontram um átomo, ocorre interferência. Para que a interferência seja construtiva e resulte em um pico detectável de difração, é necessário que a condição de Bragg seja satisfeita, que se expressa pela fórmula:

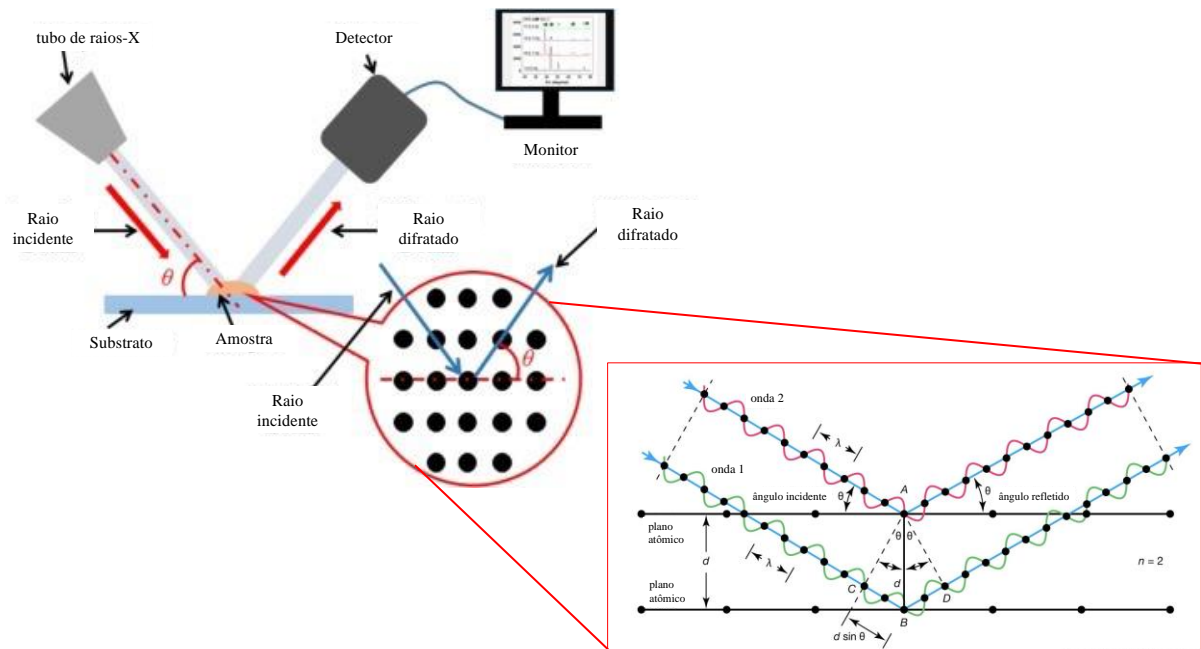
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

onde λ representa o comprimento de onda dos raios-X, d a distância interplanar entre os átomos no cristal e θ o ângulo de incidência dos raios-X em relação ao plano cristalino.

No contexto deste estudo, a difração de raios-X foi aplicada primordialmente para determinar a cristalinidade das amostras e identificar suas principais direções de crescimento cristalino. Utilizando-se da equação de Scherrer, foi possível estimar o tamanho dos cristalitos nas amostras, uma informação valiosa para materiais nanoestruturados. Para a realização das análises, foi empregado um difratômetro Rigaku modelo DMAX 2500PC no laboratório parceiro NanoLab na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A radiação emitida é monocromatizada através de um filtro de níquel, que seleciona predominantemente a linha de emissão $K\alpha$ do cobre, com comprimento de onda de $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. As condições de análise adotadas foram uma varredura angular tipo $\theta - 2\theta$, cobrindo uma faixa de 2θ entre 20° e 75° ,

com um passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1 segundo por passo.

Figura 2 – Figura esquemática do difratograma de raios-X e a respectiva condição de Bragg.



Fonte: Adaptada REF. 85.

A F representa uma figura esquemática de como se obtém o padrão típico de difração de raios-X para uma as amostras analisadas. Toda vez que a condição de Bragg for satisfeita (eq. 1) um pico surgirá no gráfico de intensidade vs. 2θ .

3.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) foi realizada no laboratório parceiro NanoLab na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), consiste em uma técnica analítica essencial para determinar a composição elementar de materiais em escala microscópica. Frequentemente acoplada a microscópios eletrônicos de varredura (MEV), a EDX opera por meio da interação de um feixe de elétrons focalizado com a superfície da amostra. Quando o feixe de elétrons incide sobre os átomos, ele excita os elétrons mais externos, causando uma elevação temporária de seus níveis energéticos. Ao retornarem aos seus níveis de energia originais, os elétrons liberam a energia acumulada na forma de raios-X.

Cada elemento químico na amostra possui um padrão único de emissão de energia de raios-X, que reflete a estrutura energética específica dos seus elétrons. Um detector dentro

da câmara de vácuo do MEV captura esses raios-X, cujas intensidades e energias são indicativas dos elementos presentes. Esta característica torna a EDX extremamente eficaz tanto para análises qualitativas, que identificam quais elementos estão presentes, quanto para quantitativas, que determinam a concentração desses elementos na amostra. O diâmetro reduzido do feixe de elétrons, capaz de focalizar áreas menores que 1 μm , permite a análise detalhada da composição química de áreas minúsculas, incluindo nanoestruturas. Esta precisão é vital para pesquisas em nanotecnologia e em ciências dos materiais, onde a compreensão da composição química em pequena escala é crucial.

No contexto deste estudo específico, a técnica de EDX foi empregada para quantificar a presença de paládio na superfície das amostras. A análise precisa do paládio é fundamental, pois suas propriedades catalíticas e eletrônicas podem ser altamente influenciadas pela sua distribuição e concentração na superfície das nanoestruturas. Portanto, a capacidade de medir a quantidade de paládio incorporada é essencial para avaliar a eficácia do processo de dopagem e para entender as propriedades resultantes das nanoestruturas.

3.2 Formação do Contato Metal-Semicondutor

A formação de um contato metal-semicondutor é crucial para o desempenho de dispositivos eletrônicos, pois afeta a injeção de portadores de carga no semicondutor. Esse contato pode se manifestar como uma barreira de potencial (Schottky) ou como um contato ôhmico, dependendo das propriedades dos materiais envolvidos e das condições de fabricação.

Quando um metal (Figura 3a) entra em contato com um semicondutor (Figura 3b), a diferença entre a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor pode resultar na formação de uma barreira de potencial na interface, conhecida como barreira de Schottky. Esta formação começa com o alinhamento dos níveis de Fermi do metal e do semicondutor quando eles são colocados em contato. Devido à diferença nos níveis de Fermi, os elétrons se moverão do metal para o semicondutor (isso para um semicondutor do tipo-*n*) até que os níveis de Fermi se alinhem, resultando no encurvamento das bandas de energia do semicondutor na região da interface (Figura 3c). Para semicondutores do tipo *n*, este processo cria uma região de depleção onde os elétrons são transferidos para o metal, deixando para trás íons positivos

fixos. Esta região de depleção impede a injeção de elétrons do metal para o semicondutor, formando uma barreira de potencial (ϕ_B) que depende da diferença entre o trabalho de função do metal (86,87).

$$\phi_B = \phi_M - \chi \quad (2)$$

ϕ_M é a função trabalho do metal e χ a afinidade eletrônica do semicondutor.

A corrente através do contato Schottky é dominada pelo processo de emissão térmica de portadores sobre a barreira. Este processo descreve como os portadores, ao ganharem energia térmica suficiente, conseguem superar a barreira de potencial existente na interface. O modelo de corrente de Schottky é matematicamente descrito pela equação de corrente de Schottky (86,87):

$$J = A^*T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

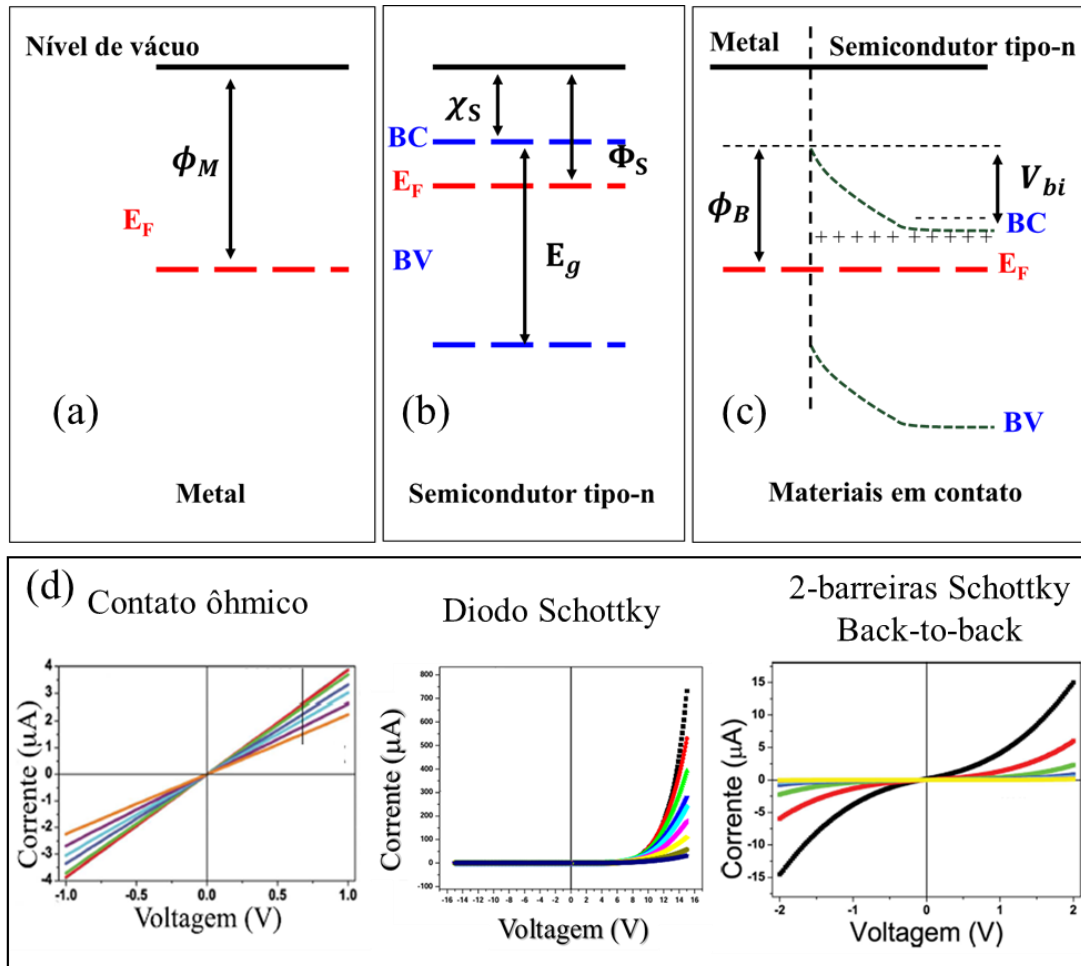
k_B é a constante de Boltzmann, A^* é a constante de Richardson, n é o fator de idealidade – para um diodo ideal este valor é igual a um, os demais símbolos têm seus significados usuais. Este modelo é amplamente utilizado para descrever o comportamento de dispositivos baseados em junções metal-semicondutor, como mostrado em estudos sobre óxidos metálicos nanocristalinos dopados, onde a emissão termiônica e a distribuição estatística das barreiras de Schottky foram analisadas em detalhe (88–91).

Por outro lado, um contato ôhmico é caracterizado pela ausência de uma barreira de potencial significativa, permitindo a livre passagem de portadores de carga através da interface metal-semicondutor. Este tipo de contato é essencial para garantir que a resistência do contato não limite a performance do dispositivo. A formação de contatos ôhmicos pode ser conseguida de várias maneiras, incluindo a dopagem da região do semicondutor em contato com o metal ou o uso de metais com trabalho de função adequado para alinhar as bandas de energia. No entanto, o mais comum observado na caracterização I–V de nanoestruturas é um

comportamento simétrico, com duas barreiras de potencial do tipo Schottky idênticas, nas curvas $I-V$, como mostrado na Figura 3d (85,92).

Quando a região do semiconductor próxima à interface é fortemente dopada, a largura da barreira de potencial diminui, facilitando o tunelamento direto dos portadores através da fina barreira remanescente. Este efeito é especialmente importante em dispositivos que requerem alta eficiência na injeção de portadores, como transistores de efeito de campo e sensores baseados em semicondutores.

Figura 3 – A figura ilustra a formação e as características corrente-tensão de contatos metal-semiconductor. Em (a), temos o diagrama de banda de energia de um metal isolado, mostrando o nível de Fermi. Em (b), é apresentado o diagrama de banda de energia de um semiconductor isolado, com a banda de condução (BC), a banda de valência (BV) e o nível de Fermi e a eletroafinidade do semiconductor; enquanto, observa-se o diagrama de banda de energia quando um metal é posto em contato com um semiconductor, resultando no encurvamento das bandas e na formação de uma região de depleção no semiconductor. O quadro (d) mostra as condições do dispositivo sob polarização direta e reversa. O primeiro gráfico à esquerda apresenta a característica corrente-tensão ($I-V$) de um contato ôhmico, evidenciando uma relação linear entre a corrente e a tensão, o que indica a ausência de uma barreira de potencial significativa. O gráfico do meio mostra a característica $I-V$ de um diodo Schottky, que possui uma junção ôhmica em um lado e uma barreira de Schottky no outro. Este gráfico demonstra corrente significativa sob polarização direta e corrente muito baixa sob polarização reversa. O gráfico à direita ilustra a característica $I-V$ de um dispositivo com duas barreiras de Schottky iguais e diferentes de zero, modelo back-to-back, onde ambas as barreiras afetam a corrente, resultando em uma curva simétrica em relação à tensão aplicada.



Fonte: Figura adaptada REF. 46.

A natureza do contato metal-semicondutor influencia diretamente o desempenho de sensores de gás. Nestes dispositivos baseados em semicondutores, como os que utilizam óxidos metálicos, a sensibilidade e a resposta do sensor dependem da eficiência na injeção e coleta de portadores de carga na interface metal-semicondutor. Um contato Schottky pode limitar a resposta do sensor devido à barreira de potencial, que pode restringir a mobilidade dos portadores de carga, resultando em uma menor sensibilidade e tempos de resposta mais longos. No entanto, a presença de uma barreira Schottky também pode ser vantajosa em certas aplicações de detecção, onde a seletividade e a sensibilidade a pequenas mudanças na concentração de gás são críticas. Por outro lado, contatos ôhmicos favorecem uma resposta rápida e eficiente do sensor, devido à livre passagem de portadores de carga na interface. Isso é especialmente importante para sensores que precisam detectar rapidamente mudanças na concentração de gás e fornecer leituras precisas em tempo real. Portanto, a escolha entre uma

barreira Schottky e um contato ôhmico deve ser cuidadosamente considerada durante o design de sensores de gás, dependendo dos requisitos específicos de sensibilidade, tempo de resposta e seletividade do dispositivo.

4 Detalhes experimentais

Neste capítulo serão apresentados os métodos de crescimento de nanoestruturas como Vapo-Líquido-Sólido (VLS) e Vapor- Sólido (VS). Discutiremos algumas técnicas para caracterização estrutural, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) e difração de raios-X. A partir da utilização das técnicas de investigação e análise, a avaliação dos tamanhos e métodos de crescimentos foram realizadas pela microscopia eletrônica de varredura e a cristalinidade e direção de crescimento das amostras por difração de raios-X. Na sequência será abordado o processo de produção e caracterização elétrica dos dispositivos na presença dos gases monóxido e dióxido de carbono.

4.1 Mecanismos de Crescimento de Nanoestruturas

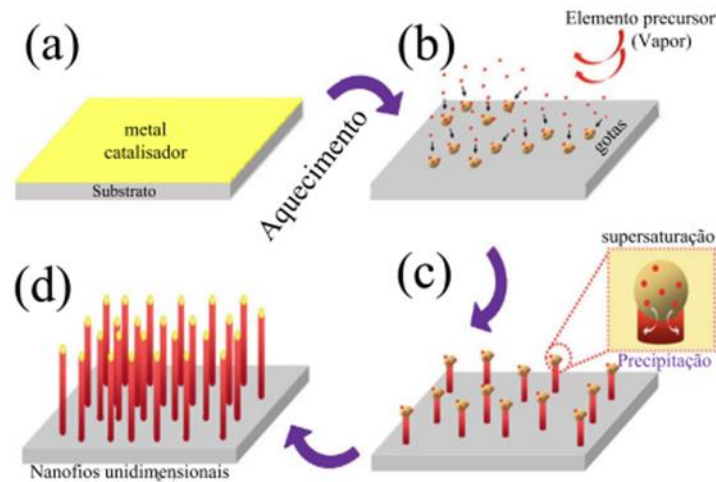
4.1.1 Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

Para a grande maioria das nanoestruturas (nanofios/nanofitas), a técnica de crescimento utilizada envolve os métodos de crescimento por fase vapor, VLS e VS. A principal diferença entre os métodos de crescimento utilizados está na utilização de um metal catalisador no processo VLS, enquanto que não há necessidade da utilização de catalisador metálico no método VS. O estudo do método VLS teve início em 1964 por Wagner e Ellis com a utilização em processos que foi possível realizar o crescimento de nanofios de Si (93).

Um esquema do mecanismo VLS está ilustrado na Figura 4. O primeiro passo para realização desse processo será depositar a camada metálica extremamente fina sobre o substrato (Figura 4a) para que na sequência possa ser realizado o tratamento térmico e assim, ocorra a formação de gotículas do material metálico em forma de esferas, que servirão como catalisadores, adsorvendo os átomos do vapor levando a um estado supersaturado. A saturação pode ocorrer por um processo de diminuição da temperatura do sistema ou pelo excesso de reagentes na atmosfera (Figura 4b). No decorrer do processo ocorrerá a formação da fase sólida (Figura 4c) que acontece com a criação de uma interface líquido-sólido que tem origem com a segregação do excesso de reagentes dissolvidos que geram a precipitação de átomos na gota. Para que se tenha essa formação, a gota catalítica que inicialmente terá alta energia livre de Gibbs deverá sofrer uma minimização dessa energia para que o crescimento e nucleação possa

ocorrer. Este processo continuado, fará com que aconteça o crescimento unidimensional (nanofio).

Figura 4 – Processo de crescimento de estruturas unidimensionais (nanofio) pelo mecanismo vapor-sólido-líquido (VLS): (a) deposição do metal catalisador (filme metálico); (b) aplica-se o tratamento térmico ao metal catalisador, ocorrerá a formação das gotas que farão a adsorção de vapores do material a ser crescido; (c) ocorrerá a supersaturação e a precipitação do material e (d) formação dos nanofios/nanofitas.



Fonte: REF. 85.

O crescimento das nanoestruturas durante o processo terão como ponto essencial a minimização da energia livre de Gibbs que é a força motriz para que ocorra tal crescimento e nucleação. A alteração da energia livre de Gibbs por unidade de volume na fase sólida dependerá da concentração do reagente, ou seja,

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (4)$$

onde C é a concentração do soluto, C_0 é a concentração da solubilidade de equilíbrio, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, Ω é o volume atômico e σ é a saturação definida por $(C - C_0)/C_0$. Não havendo supersaturação, ΔG_v será nula e não ocorrerá supersaturação. Quando $C > C_0$, ΔG_v será negativa e a nucleação ocorrerá de forma espontânea. Assumindo o núcleo esférico de raios r , a mudança na energia livre de Gibbs ou energia volumétrica $\Delta\mu_v$, pode ser descrita por

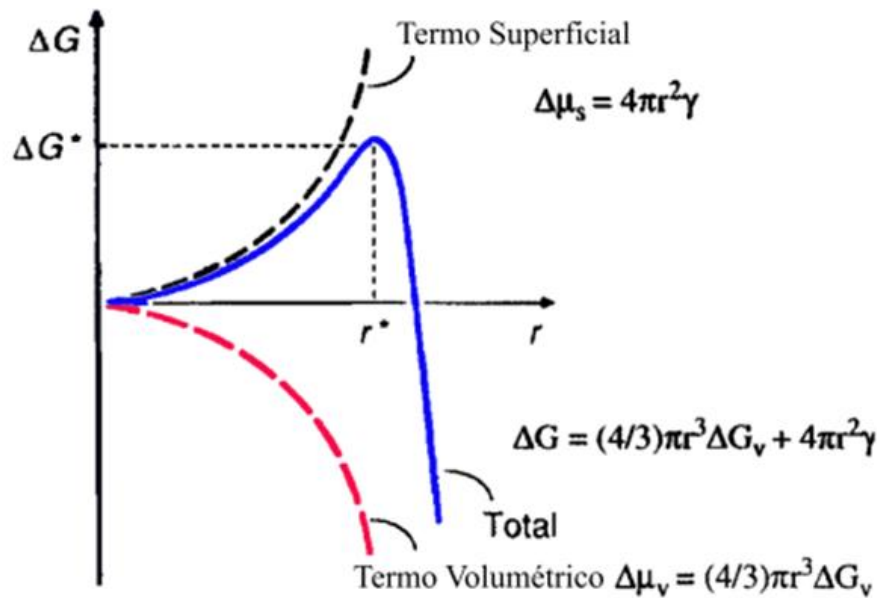
$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (5)$$

onde γ é a energia superficial por unidade de área.

A mudança da energia livre volumétrica, $\Delta\mu_v$, a energia superficial, $\Delta\mu_s$, e a energia livre total ΔG , em função do raio do núcleo, podem ser observados na Figura 5. Nota-se que o núcleo ficará estável somente quando o raio exceder um tamanho crítico r^* , sendo que, um núcleo menor do r^* dissolverá a solução para reduzir a energia livre total e um raio maior que r^* , ficará estável e continuará a crescer.

A nucleação ocorrerá quando a supersaturação atingir um valor acima da solubilidade o que corresponde a barreira de energia para a formação do núcleo. Após o processo inicial, a energia livre de Gibbs diminuirá e a supersaturação deve aumentar favorecendo o crescimento do fio na fase sólida, não ocorrendo a formação de novos núcleos. O processo deve ser contínuo até que a concentração dos reagentes atinja a concentração de equilíbrio. Nesse caso, o crescimento unidimensional é causado pela energia presente na interface líquido-sólido que induz a condensação em um plano preferencial do crescimento do cristal (94).

Figura 5 – Variação das energias livres volumétricas, $\Delta\mu_v$, energia livre superficial, $\Delta\mu_s$, e energia livre total, ΔG , em função do raio do núcleo.



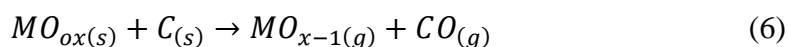
Fonte: figura adaptada REF. 56.

O método apresentado tem como vantagem para o crescimento das estruturas a orientação pela gota formada entre o catalisador e o material a ser depositado e, assim, estruturas monocristalinas serão formadas. Durante todo o processo o diâmetro da gota permanece praticamente inalterado, favorecendo o controle do diâmetro da nanoestrutura. Dessa forma, o processo será moldado pela gota que limitará o crescimento lateral da nanoestrutura. Outro ponto importante e que traz outra vantagem desse método é a possibilidade de controle da posição de crescimento das nanoestruturas. No entanto, também nota-se algumas desvantagens para a aplicação desse método: é necessário a formação de uma gota líquida metálica que serve como solvente para a dissolução do vapor e as nanoestruturas crescidas podem ser contaminadas pelo metal da gota.

4.1.2 Processo de redução carbotérmica

Esse processo consiste em uma técnica de evaporação na qual os materiais de interesse são misturados com uma fonte de carbono (exemplo grafite) e assim, consegue-se uma alteração na temperatura, que diminui para geração do vapor dos precursores, comparado aos métodos convencionais de evaporação. Essa queda de temperatura ocorre devido a adição de

carbono, diminuindo o estado de oxidação dos materiais metálicos envolvidos (MO_{ox}) e assim, ocorrerá um aumento da pressão de vapor destes, favorecendo o processo de redução dos elementos (96,97).

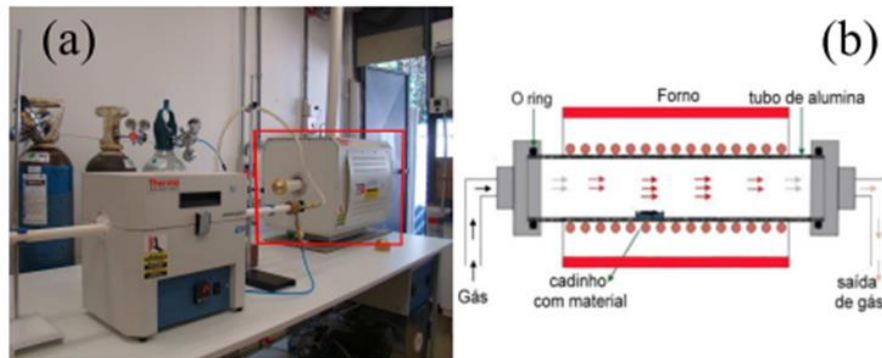


O processo de redução carbotérmica viabiliza uma série de crescimentos de nanoestruturas que antes necessitavam de fornos com altas temperaturas. A fonte de carbono faz com que o SnO_2 se reduza a SnO e Sn , com temperatura de fusão menor que a do seu precursor, com temperatura de síntese de nanoestruturas que cai de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ para $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (98).

4.2 Crescimento de nanofios de SnO_2

As sínteses de nanofios/nanofitas de SnO_2 foram viabilizadas pela associação do método VLS com redução carbotérmica dos óxidos precursores. Os pós precursores utilizados na síntese foram: SnO_2 (Aldrich, 99,99% de pureza) e negro de fumo como fonte de carbono (Union Carbide, 99,99%). Para que o processo aqui estudado seja eficiente é importante a preparação dos pós precursores às sínteses. Mistura-se estes elementos com o agente redutor tornando a mistura o mais homogênea possível, para que haja um na reatividade e na taxa de evaporação/redução dos óxidos. Assim, definidas as proporções estequiométricas de SnO_2 (1:1 em massa – $m_{Total} = 0,6030\text{ g}$) e o agente redutor e pesados os pós em balança de precisão (Modelos Sartorius TE214S) utilizou-se um processo de moagem em moinho de alta energia (Spex Certiprep, modelo 8000 M) e pequenas esferas de zircônio a seco por 120 minutos. A fim de evitar qualquer tipo de contaminação, para cada precursor são utilizados recipientes diferentes para moagem, pesagem e também os tubos de alumina utilizados em cada síntese. O equipamento utilizado para sintetizar o material consiste em um forno do tipo tubular (Lindberg, modelo Blue M), sendo a câmara de síntese constituída por um tubo de alumina com dimensões de $5,0 \times 4,6 \times 100\text{ cm}$ (Figura 6a). Na Figura 6b é mostrado um esquema do processo realizado, a posição do cadinho com o material precursor e conexões utilizadas.

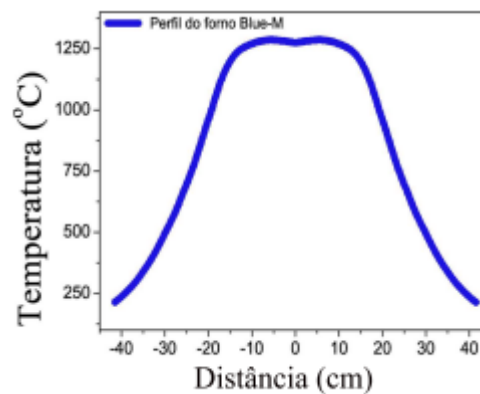
Figura 6 – (a) imagem do forno utilizado no processo de síntese das amostras crescidas realizado no NanoLab; (b) esquema no qual está indicada a posição do cadinho contendo o material precursor.



Fonte: adaptada REF 85.

Para o sucesso da síntese é importante o controle da temperatura durante todo o processo de crescimento e para o controle do processo de deposição das amostras é necessário conhecer o comportamento do forno utilizado. No trabalho foi realizado um mapeamento das regiões quente, onde ocorrer a redução dos óxidos e da região frio, onde ocorre a deposição e crescimento, no tubo de alumina. O perfil da distribuição de temperatura obtida para o sistema é mostrado na Figura 7, considerando a origem no centro do tubo de alumina que coincide com o centro do forno.

Figura 7 – Perfil de variação da temperatura ao longo do tubo de alumina usado na síntese de nanofios, com o forno programado para um patamar de 1250 °C.



Fonte: Autor.

O controle da amostra dentro do tubo tem papel fundamental para a alta eficiência e reprodutibilidade da síntese e assim, não podem ocorrer vazamentos nos sistemas de admissão

de gás quanto na vedação do tubo para que não comprometam o processo.

4.2.1 *Parâmetros de Sínteses dos nanofios de SnO₂*

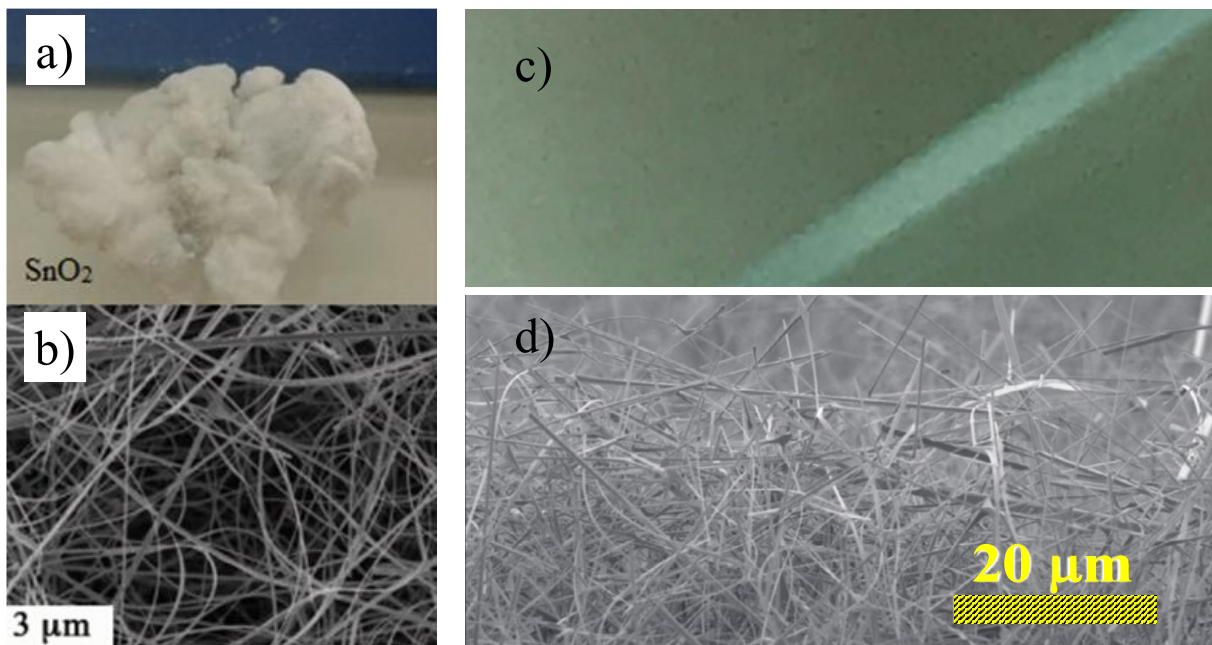
Para síntese de nanofios de SnO₂ foi inserido um cadinho de alumina contendo uma proporção de 95:5 em massa dos pós precursores devidamente misturados, SnO₂ + C, no centro do forno tubular sob uma pressão de 2 psi. Manteve-se um fluxo de 60 sccm de nitrogênio (do inglês *standart centimeter cubic minute*) para direcionar o material da região quente para a região fria, para obter a cristalização do óxido de estanho. Da temperatura ambiente à 550 °C foi mantido um fluxo de nitrogênio para oxigênio e um fluxo de 20 sccm é mantido durante todo o restante da síntese; a temperatura é aumentada até 1150 °C e neste patamar é mantida por 2 horas, produzindo vapor de SnO e CO pelo processo de redução carbotérmica.

Diferentes fases do óxido de estanho foram encontradas (SnO, SnO₂ e Sn₃O₄) e durante o processo de crescimento das nanoestruturas a concentração de oxigênio presente determinará qual das fases é predominante na síntese. As nanoestruturas de SnO₂ foram crescidas pelo método VS, sendo que a formação de nanopartículas de estanho atuam como fontes da anisotropia e rugosidade necessárias ao crescimento dos nanofios. É importante ressaltar que as nanoestruturas de fases estequiométricas e não estequiométricas do óxido de estanho (SnO e Sn₃O₄) podem também ser crescidas utilizando o mesmo método apresentado para a síntese de SnO₂ desde que a atmosfera de síntese, tenha o nível de oxigênio controlado.

A Figura 8 ilustra diferentes morfologias e formas de arranjo dos nanofios de SnO₂ sintetizados pelo método VS e VLS. Na Fa, observa-se uma aglomeração de nanofios e microfios de SnO₂, evidenciando a capacidade do método VLS de produzir fios em diferentes escalas de comprimento e diâmetro. Esta técnica de crescimento de nanofios é amplamente utilizada devido à sua eficiência em produzir estruturas de alta qualidade com controle preciso sobre a morfologia e as dimensões dos fios. Em Fb mostra uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanofios de SnO₂. Esta técnica permite a visualização detalhada das estruturas nanométricas, revelando a alta densidade e a uniformidade dos nanofios crescidos. A escala de 3 μm na imagem fornece uma referência para o tamanho dos nanofios, demonstrando a capacidade do método VLS de produzir nanofios com diâmetros

na faixa de nanômetros a micrômetros. O quadro na Figura 8c apresenta um filme homogêneo de nanofios de SnO₂. Filmes homogêneos são de grande interesse para aplicações em sensores de gás, pois oferecem uma maior área de superfície ativa e uma distribuição uniforme dos nanofios, o que pode melhorar a sensibilidade e a resposta do sensor. A uniformidade do filme é essencial para garantir a repetibilidade e a consistência das medições dos sensores. Por fim, na Figura 8d mostra uma micrografia de MEV do filme de nanofios de SnO₂. A escala de 20 μm na imagem indica a densidade e a cobertura dos nanofios no substrato, confirmando a formação de um filme contínuo e homogêneo. A análise detalhada através de MEV é crucial para entender a morfologia superficial e a distribuição dos nanofios, informações que são fundamentais para otimizar as propriedades dos sensores baseados em nanofios de SnO₂.

Figura 8 – a) Nanofios e microfios de SnO₂ crescidos pelo método VLS (Vapor-Liquid-Solid); (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanofios de SnO₂; (c) Filme homogêneo de nanofios de SnO₂; (d) Imagem de MEV correspondente ao filme de nanofios de SnO₂.



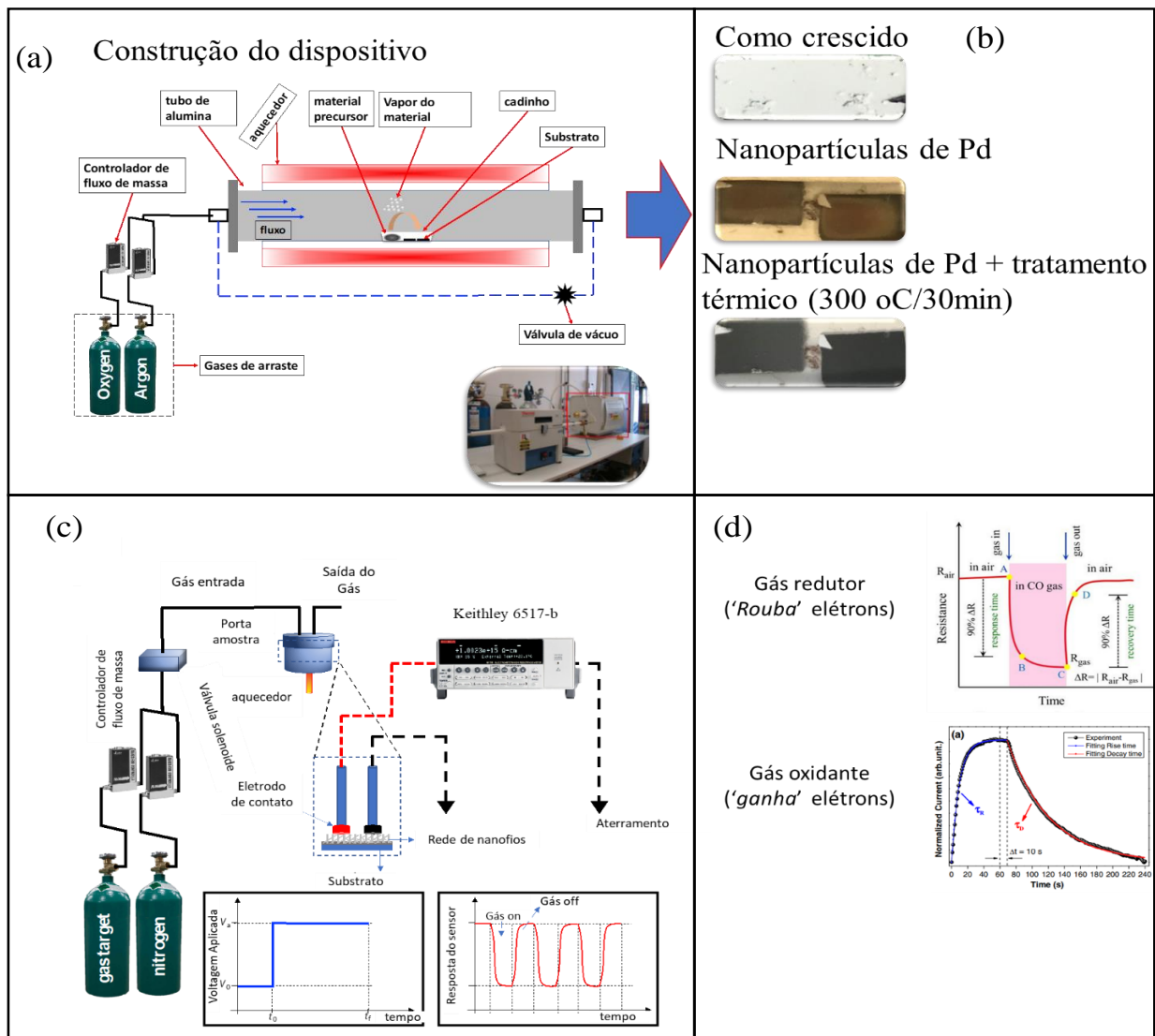
Fonte: Autor.

Técnicas complementares foram utilizadas para caracterizar as amostras quanto à sua estrutura e componentes químicos (difração de raios-X, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia).

4.2.2 Construção do dispositivo

Os nanofios de SnO₂ foram crescidos utilizando o método proposto por Wagner et al., Vapor-Líquido-Sólido (93), e também descrito por Araújo et al.(12). Este método consiste na deposição de uma fina camada metálica de ouro (15 Å) sobre um substrato Si/SiO₂, que servirá como nanoesferas catalisadores. Estes clusters são utilizados como sítios preferenciais para a adsorção dos componentes da fase vapor, levando ao crescimento unidimensional das estruturas. Um total de 0,1 g de pó de estanho (Aldrich, pureza >99,99%) foi colocado em um cadinho de alumina e posicionado no centro de um reator tubular (Lindberg blue M). O sistema é aquecido até 950 °C a uma taxa de 20 °C/min e mantido neste nível por 50 min. O vapor gerado pelo pó precursor é transportado por uma mistura de gás Argônio/Oxigênio (15/8 sccm-Mass Flow MKS 1149) durante todo o tempo de síntese, e a pressão é mantida constante em torno de 350 mbar; um perfil esquemático do processo de crescimento é mostrado na Figura 9a. O material conforme cultivado é mostrado na Figura 9b. Após o crescimento, uma fina camada de paládio (~5 nm) foi depositada por feixe de elétrons sobre os nanofios crescidos, sob alto vácuo (10⁻⁶–10⁻⁷ mbar). Esta evaporação apresentou uma aparência escura em contraste com uma região mais clara sombreada pelo suporte da amostra utilizado no sistema de revestimento térmico (Figura 9b). Após a evaporação do paládio (Figura 9b), estas amostras foram submetidas a um tratamento térmico, 300 °C por 30 min, para produzir as nanopartículas metálicas (Figura 9b).

Figura 9 – Representação esquemática da configuração de crescimento de nanofios, decoração com nanopartículas e caracterização estrutural: (a) perfil do reator de forno tubular com os principais itens para o crescimento de nanofios; o material conforme crescido em substrato Si/SiO₂, algumas amostras conforme crescido passaram por um processo de deposição de nanopartículas de paládio (5 nm) e é possível observar uma região branca devido ao suporte da amostra dentro do sistema de revestimento térmico; os substratos com os nanofios após o tratamento térmico são mostrados, e c) esquemático representando a configuração do conjunto usado para detecção de gás, incluindo cilindros de gás, controladores de fluxo de massa, válvulas solenoides, câmara de detecção, cabos de teste, o eletrômetro Keithley 6517-B e em d) uma curva de resposta representativa do sensor (gás oxidante e redutor).



Fonte: adaptada REF. 85.

Após o crescimento do material, em que os contatos elétricos com os nanofios são auto-montados, os sensores não necessitam de processos de fabricação caros e complicados, como processos de fotolitografia. Ressalto que isso é extremamente importante porque permite o desenvolvimento de dispositivos de forma rápida e a um custo menor quando comparados àqueles que requerem fotolitografia. Tais tipos de dispositivos já foram utilizados em trabalhos anteriores, conforme visto em (12,99–101). Esses dispositivos foram construídos em uma arquitetura metal/nanofios/metal, onde os eletrodos metálicos eram do tipo '*Test Probes Contact Pins*', ou seja, contatos elétricos comerciais, conectados diretamente à câmara de detecção de gás (Figura 9c).

Os gases alvo neste estudo foram CO₂ (40–800 ppm; 99,99% de pureza) e CO (70–1300 ppm; 99,99% de pureza). As diferentes concentrações desejadas foram obtidas purgando o gás em uma câmara hermética de aproximadamente 50 mL com um volume conhecido de gás nitrogênio (99,98% com 10 ppm H₂O) determinado por um controlador de fluxo de massa (Mass Flow MKS 1149). A concentração obtida é uma relação entre os fluxos de nitrogênio (gás de fundo) e o gás alvo (CO e CO₂), controlados por controladores de fluxo de massa e válvulas solenoides, além das massas molares respectivas desses gases. É por isso que os valores de concentração foram tão diferentes uns dos outros. O fluxo final de gás foi mantido a uma taxa de aproximadamente 50 sccm. Anéis de Teflon foram usados nas juntas metálicas da câmara de gás para selá-la contra vazamentos de gás. Experimentos com sensores foram conduzidos sob fluxo de nitrogênio com diferentes condições: *i.* SnO₂ puro, diferentes concentrações de gases alvo, temperaturas de 50 e 75 °C; *ii.* SnO₂ com nanopartículas de paládio, diferentes concentrações de gases alvo e temperaturas de 50 e 75 °C.

A Figura 9d mostra a configuração de caracterização dos sensores de gás alvo. Todas as medições foram feitas sob gás nitrogênio como fundo, ao qual os gases alvo foram misturados. As concentrações medidas foram obtidas usando um controlador de fluxo de massa de um centímetro cúbico por minuto (sccm). A câmara de detecção tem um volume de aproximadamente 25 cm³; acoplado a ela, há um aquecedor onde a temperatura de trabalho pode ser controlada de temperatura ambiente a 300 °C. Conectado à câmara de detecção, dois

pads de conexão fazem contato elétrico com a rede de nanofios. Este processo demonstra a praticidade e rapidez na construção e teste de sensores de gás. A caracterização corrente-tempo foi realizada aplicando uma tensão elétrica de 5,0 V e monitorando a corrente elétrica usando um eletrometro Keithley 6517-B. Finalmente, um modelo esquemático da tensão aplicada é mostrado em $t_0 = 0$; após um tempo específico, o gás alvo é inserido na câmara, e o sensor responde conforme mostrado na curva vermelha. A figura 9, refere-se ao resultado para um gás oxidante (CO). Após $t_1 > 0$, o gás alvo é desligado, e o comportamento do sensor é restaurado. Um fluxo constante de nitrogênio é mantido na câmara onde o gás é continuamente empurrado para a saída de gás.

5 Resultados

5.1 Sensores de CO e CO₂

Os sensores de CO e CO₂ foram construídos através dos dispositivos crescidos com nanofios utilizando o método VLS, o mesmo já descrito anteriormente. Os nanofios de SnO₂ foram caracterizados utilizando os métodos já descritos nas seções anteriores. Nesses dispositivos, a arquitetura adotada foi metal/nanofios/metal, em que os eletrodos metálicos do tipo "Test Probes Contact Pins" (contatos elétricos), foram conectados diretamente à câmara de detecção de gases, este método elimina a necessidade de fotografação/evaporação metálica para a definição dos eletrodos, tornando-os a preparação dos dispositivos mais rápida e menos custosa.

Os gases alvos foram CO₂ (concentração 40–800 ppm; 99.99% pureza) e CO (concentração 70–1300 ppm; 99.99% pureza). As diferentes concentrações foram obtidas inserindo o gás em uma câmara hermética de aproximadamente 50 mL com um volume conhecido de gás nitrogênio (99,98% de pureza com 10 ppm H₂O) utilizando um controlador de fluxo de massa (Mass Flow MKS 1149). A concentração obtida é uma razão entre os fluxos de nitrogênio (gás de arraste) e o gás alvo (CO e CO₂), controlados por controladores de fluxo de massa e válvulas solenoides, além das respectivas massas molares desses gases, este é o motivo das concentrações finais serem um pouco diferente de um gás para outro.

Os experimentos foram realizados, para ambos os gases, nas seguintes condições:

- SnO₂ puro, diferentes concentrações dos gases alvo – T = 25, 50 e 75 °C;
- SnO₂ decorados com nanopartículas de paládio, diferentes concentrações dos gases alvo – T = 50 °C;

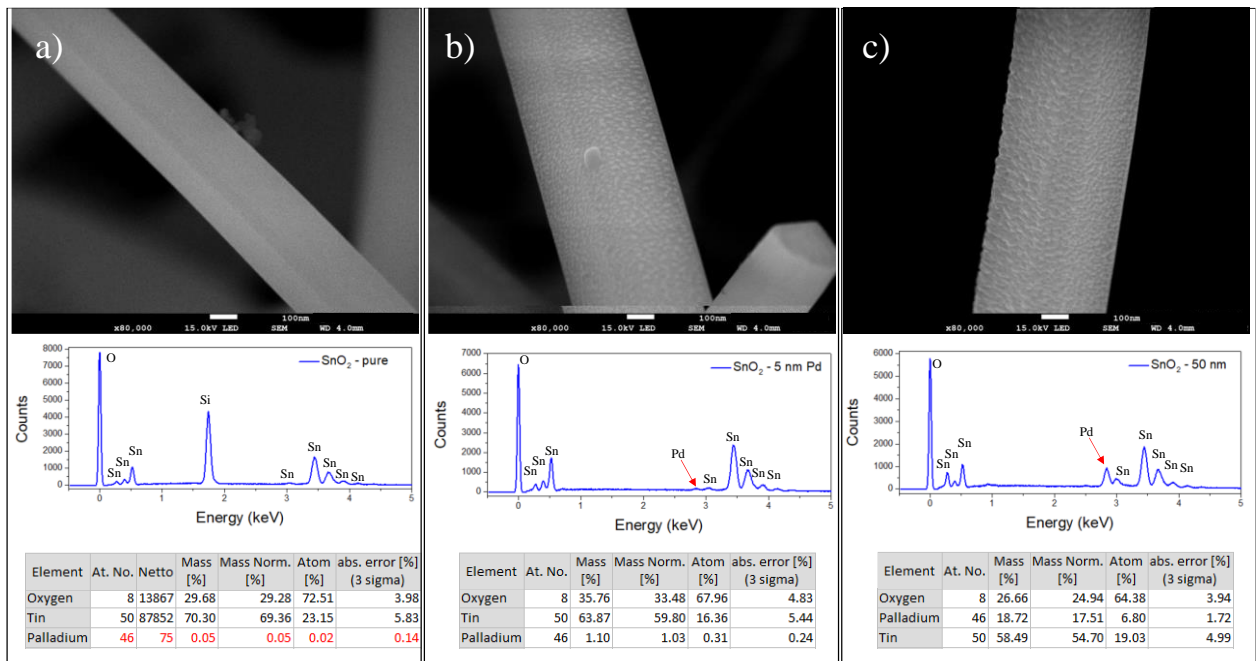
A resposta relativa do sensor reflete a concentração dos gases alvo, e isso pode ser monitorado registrando as mudanças na condutividade da rede nanofios de SnO₂. A resposta relativa dos sensores foi calculada da seguinte forma:

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_E}{R_0} \times 100, \quad (7)$$

onde o índice E refere-se aos valores de resistência sob exposição a gás, enquanto o índice 0 refere-se aos valores de resistência de referência (linha de base) que foram obtidos quando o sensor é exposto apenas ao fluxo de nitrogênio. A equação (3) tem dois aspectos interessantes dependendo do gás exposto. Quando exposto ao CO_2 , um gás redutor (vai transferir elétrons para o sistema dos nanofios), aumentará a corrente da amostra ($S > 0$). Por outro lado, quando expostos a um gás oxidante como o CO , os elétrons serão retirados do sistema dos nanofios, diminuindo a corrente do sensor ($S < 0$). Neste trabalho, definimos o tempo de resposta sendo quando o sensor atinge 90% da variação máxima após a exposição às amostras de gás. Assim, o tempo de recuperação foi definido como o tempo necessário para recuperar 10% do valor inicial da linha de base após a exposição ao gás alvo (102).

A Figura 10 apresenta imagens de FEG-SEM comparando nanofios de SnO_2 puro e decoradas com nanopartículas de paládio (5 e 50 nm). Adicionalmente, são apresentados os espectros EDX para cada um deles e suas respectivas quantificações. A Figura 10a mostra uma micrografia para os nanofios de SnO_2 como crescido; é possível observar um aspecto liso dos nanofios. O espectro EDX é mostrado logo abaixo, o pico de silício é devido a uma resposta do substrato. Os demais picos referem-se apenas ao oxigênio e ao estanho, conforme tabela ao lado da figura. A quantificação mostra que apenas oxigênio e estanho estão presentes, a quantificação do paládio, neste caso, foi forçada apenas para comparação com os demais materiais. Por outro lado, a Figura 10b mostra a micrografia dos nanofios de SnO_2 com evaporação de Pd a 5 nm, seguida de tratamento térmico, conforme descrito anteriormente. Neste caso, já observamos um aspecto diferente na superfície das nanofitas. Vários pontos são formados na superfície, mostrando a presença de nanopartículas de Pd. Esse aspecto é confirmado pelo aparecimento do pico referente ao Pd no espectro EDX em aproximadamente 2,8 keV e pelo percentual de aproximadamente 1% em massa atômica na composição desses nanofios. Finalmente, a Figura 10c apresenta a micrografia de um nanofio de SnO_2 com uma camada de 50 nm de Pd. É possível observar no espectro EDX um pico muito acentuado de paládio, corroborado por uma quantidade de aproximadamente 18% da massa atômica deste material na formação dos nanofios de SnO_2 .

Figura 10 - Para cada sequência vertical, (a) é apresentada uma imagem típica de FEG-SEM da amostra de nanofios de SnO_2 como crescida, seguida do respectivo espectro EDX, na qual é possível observar os picos referentes ao estanho e o oxigênio, e por fim uma tabela com as composições do material analisado; em (b) as mesmas análises são realizadas para nanofios de SnO_2 com uma camada de 5 nm de paládio, enquanto em (c) os resultados são obtidos para uma amostra de nanofios de SnO_2 com uma camada de 50 nm de paládio.



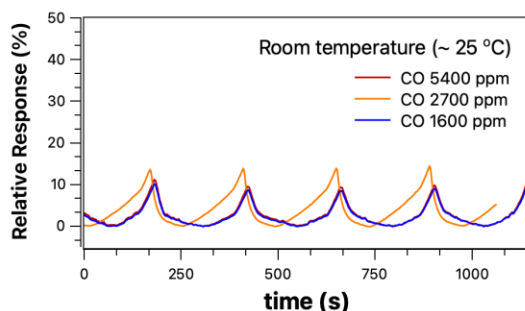
Fonte: Autor.

5.1.1 Sensores CO

5.1.1.1 Sensores de rede de nanofios de SnO_2 testados à temperatura de 25 °C

A Figura 11 mostra a curva de resposta relativa obtida da Equação (4) à temperatura ambiente para a amostra de CO. As concentrações estudadas foram extremamente altas, acima de 1600 ppm.

Figura 11 – Resposta do sensor para o gás alvo CO em diferentes concentrações a 25 °C;



Fonte: Autor.

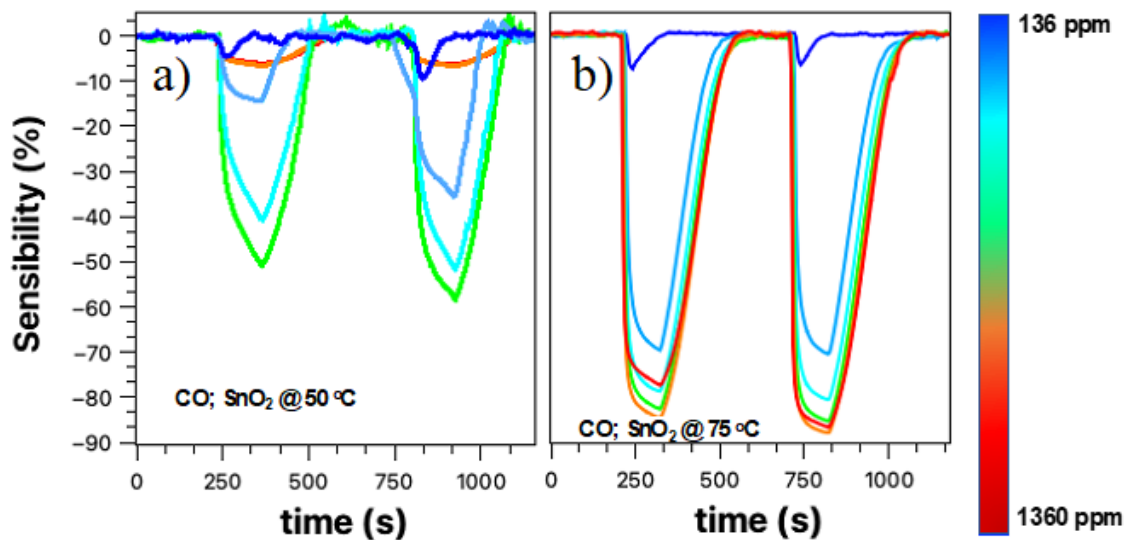
Existem dois aspectos essenciais da Figura 8a: *i.* a resposta do sensor foi independente da concentração; *ii.* esperava-se que a resposta obtida CO tivesse uma resposta relativa negativa na Equação (4), por ser um gás oxidante que rouba elétrons da superfície dos nanofios. Embora a concentração tenha aumentado 3x a resposta do sensor manteve-se constante, possivelmente isto ocorreu devido ao fato de que a alteração foi devido a mudança de temperatura na câmara de detecção e conseqüentemente na superfície do gás. Tal fluxo, certamente causou uma turbulência dentro da câmara sendo impossível que houvesse troca de cargas entre as moléculas de CO com a superfície dos nanofios de SnO₂. Para obter qualquer sinal além do fundo, o fluxo de gás dentro da câmara de detecção precisava estar acima de 100 scem.

Os resultados apresentados em Figura 11, e aqueles que serão apresentados na F, nos levaram a duas questões: *i.* em que temperatura podemos ter uma resposta correta para os sensores de gás; *ii.* e sob quais condições teremos a menor temperatura de operação do sensor.

5.1.1.2 Sensores de rede de nanofios de SnO₂ testados à temperatura de 50 °C e 75 °C

A Figura 9 apresenta as curvas de resposta relativas obtidas para os gases-alvo CO, para temperaturas de 50 e 75 °C. Todas as medições foram realizadas sob um fluxo constante de nitrogênio por aproximadamente 120s. Após este período, a válvula com o gás alvo é aberta por aproximadamente 30s e então fechada. Foram obtidos dois ciclos, sendo o segundo ciclo mais estável que o primeiro.

Figura 12 — Os painéis (a,b) mostram as respostas relativas do sensor para o gás CO nas temperaturas de 50 e 75 °C, respectivamente.



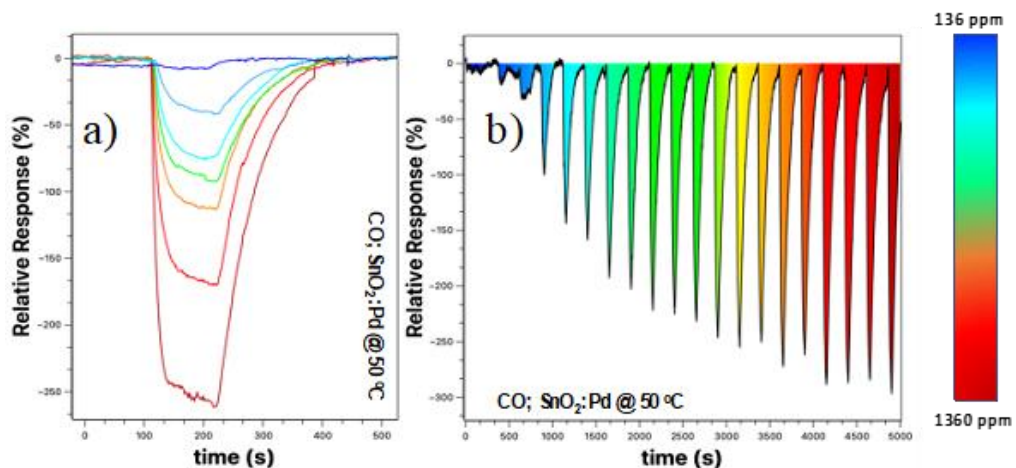
Fonte: Autor.

A resposta do sensor de CO a 50 °C na Fa mostra uma resposta com uma concentração crescente do gás alvo em uma faixa de concentração entre 136–1360 ppm. Vale ressaltar que o sinal negativo da resposta relativa é mantido apenas para indicar a resposta típica de um gás oxidante. À medida que aumentamos a concentração, a resposta do sensor tende a aumentar, exceto para valores acima de 700 ppm. Tal comportamento pode ser atribuído à saturação do sensor, porém, neste caso, era esperado que o valor de resposta relativo observado fosse próximo a 50%. Outra explicação pode estar relacionada à apresentada acima. Para essas concentrações de CO, o fluxo dentro da câmara de detecção é relativamente alto a ponto de baixar a temperatura de trabalho e ter um efeito de limpeza na superfície da rede dos nanofios. A Figura 12b mostra a resposta do sensor de gás CO para uma temperatura de 75 °C para a mesma faixa de concentração. Há uma melhora evidente na resposta do sensor com o aumento das concentrações do gás alvo; entretanto, para altas concentrações, ainda existe uma região de saturação para concentrações acima de 700 ppm. Todo o processo de detecção da rede de nanofios de SnO₂ para monóxido de carbono será discutido posteriormente.

5.1.1.3 Sensores de rede de nanofios de SnO_2 decorados com nanopartículas de paládio testados à temperatura de 50°C

Para melhorar as propriedades dos sensores baseados em nanofios de SnO_2 a uma temperatura o mais próxima possível da temperatura ambiente, decoramos as redes de nanofios com nanopartículas de paládio. As respostas foram medidas para CO e CO_2 em uma ampla faixa de concentração. A Figura 13 mostra o resultado para essas amostras para 50°C (outras temperaturas não foram testadas porque estamos interessados apenas na temperatura de trabalho mais próxima do ambiente). A Figura 13a mostra a curva de resposta relativa em diferentes concentrações. Observamos que há uma melhor definição na resposta do sensor, ou seja, não há mais sobreposição entre as curvas de resposta quando comparado aos resultados apresentados na Figura 13a,b, sendo que a resposta máxima foi mais que o dobro. A Figura 13b mostra o espectro de detecção do sensor de filmes de nanofios de SnO_2 , obtido aumentando a concentração a cada ciclo. Há uma resposta de fundo baixa quando a concentração está abaixo de 210 ppm (terceiro “pico” da esquerda para a direita na Figura 13). A partir deste valor, a resposta torna-se mais proeminente e tende a aumentar com o aumento da concentração de CO, havendo uma tendência de saturação para concentrações acima de 1150 ppm (17º pico).

Figura 13 – (a) Resposta do sensor para diferentes concentrações de CO entre 136–1360 ppm; (b) Medida semelhante à anterior. No entanto, a concentração foi gradualmente aumentada após cada ciclo.



Fonte: Autor.

É possível observar que a deposição das nanopartículas de paládio melhorou significativamente a resposta do sensor, tanto na resolução entre as diferentes concentrações, quanto na sensibilidade. Posteriormente varemos uma comparação entre os diferentes sensores apresentados aqui e com aqueles resultados encontrados na literatura.

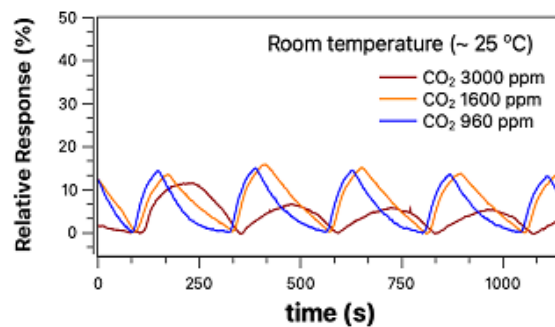
5.1.2 Sensores CO_2

O dióxido de carbono (CO_2) é um gás de efeito estufa cuja concentração na atmosfera está intimamente associada às mudanças climáticas. Adicionalmente, o monitoramento de CO_2 é vital em contextos industriais e agrícolas, onde níveis elevados podem ser nocivos tanto para a saúde humana quanto para o crescimento das plantas. Assim, a detecção precisa e eficiente de CO_2 é fundamental para garantir a sustentabilidade ambiental e a segurança nos ambientes industriais.

5.1.2.1 Sensores de rede de nanofios de SnO_2 testados à temperatura de 25 °C

A Figura 14 mostra as curvas obtidas quando o gás alvo é o dióxido de carbono em concentrações entre 960 – 3000 ppm. A concentração obtida é uma razão entre os fluxos de nitrogênio (gás de fundo) e o gás alvo, além das respectivas massas molares desses gases. É por isso que os valores de concentração foram tão diferentes entre si.

Figura 14 – Resposta do sensor para o gás alvo CO_2 em diferentes concentrações a 25 °C;



Fonte: Autor.

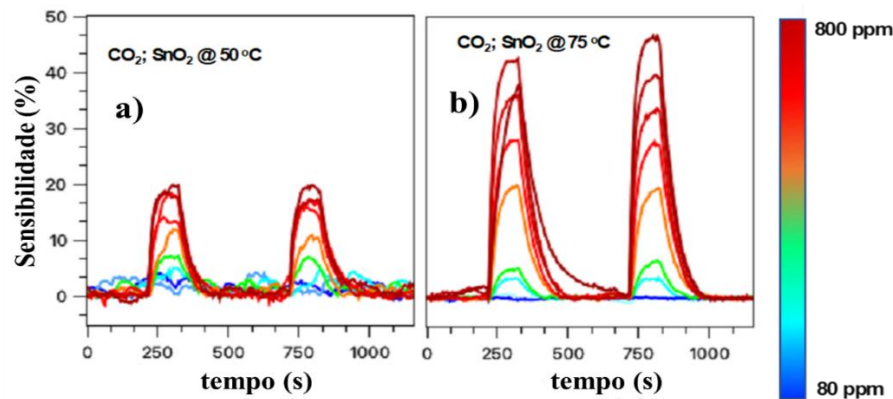
De forma semelhante ao apresentado na Figura 11 para o gás CO , não foi possível observar nenhuma variação devido ao aumento da concentração do gás alvo. De fato, quando o gás alvo é CO_2 , há alguma transferência de carga para a rede de nanofios de SnO_2 . No entanto, essa transferência é irrelevante, pois a resposta obtida para uma concentração de 3000 ppm é

menor do que para as outras concentrações, como visto em Figura 14. Ademais, quando o gás alvo era o CO, esperava-se que a resposta relativa fosse negativa, devido a Equação (4), pois a corrente de resposta é menor que a corrente de fundo, e isso não foi observado, conforme mostrado na Figura 11. Acredito que a resposta observada em ambos os casos se deva ao fluxo turbulento (alto sccm) no interior da câmara, que está mais relacionado a uma variação de temperatura ou limpeza da superfície do que à presença de gás.

5.1.2.2 Sensores de rede de nanofios de SnO₂ testados à temperatura de 50 °C e 75 °C

A Figura 15 apresenta as curvas de resposta relativas obtidas para o gás-alvo CO₂, para temperaturas de 50 e 75 °C. Todas as medições foram realizadas sob um fluxo constante de nitrogênio por aproximadamente 120s. Após este período, a válvula com o gás alvo é aberta por aproximadamente 30s e então fechada. Foram obtidos dois ciclos, sendo o segundo ciclo mais estável que o primeiro. A Figura 15a,b apresenta os resultados para o gás-alvo CO₂ (80–800 ppm) a 50 e 75 °C, respectivamente.

Figura 15 – Os painéis (a,b) mostram as respostas relativas do sensor para o gás CO₂ são mostradas a 50 e 75 °C, respectivamente.



Fonte: Autor.

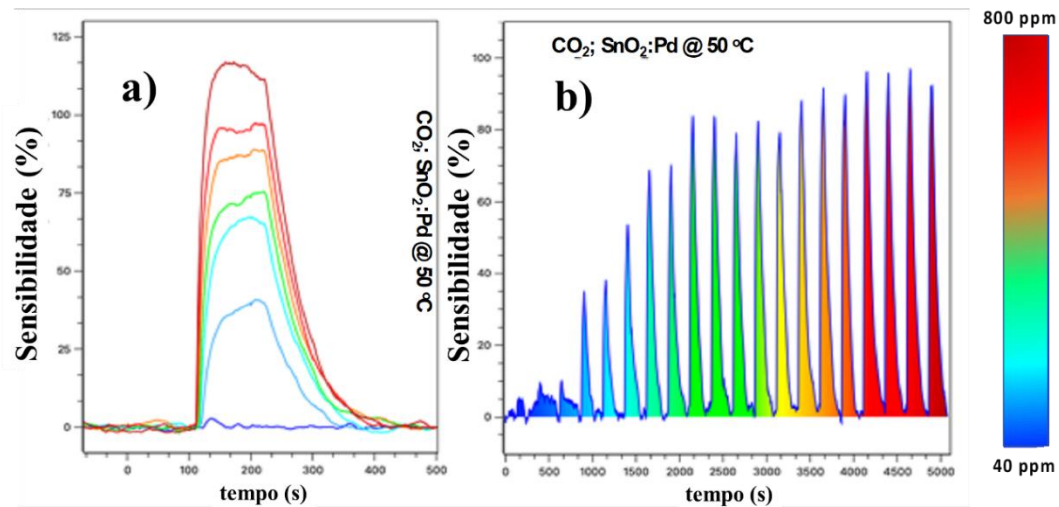
É possível ver que a resposta praticamente dobrou com o aumento da temperatura; além disso, houve uma melhora na resolução do sensor, principalmente quando olhamos para o segundo ciclo. Para uma temperatura de 50 °C, há uma resposta para o gás alvo; entretanto, não há relação direta entre a resposta e o aumento da concentração. Este efeito é superado quando a temperatura é de 75 °C, quando a definição da resposta se torna evidente. Este processo será discutido mais adiante.

5.1.2.3 *Sensores de rede de nanofios de SnO₂ decorados com nanopartículas de paládio testados à temperatura de 50 °C*

Os resultados apresentados nas Figuras 11 a Figura 15 mostraram que embora a rede de nanofios de SnO₂ pudesse detectar a presença do analito em estudo, era impossível ter uma relação direta e resolução, como encontrado na literatura (49,103). Aumentar a temperatura de trabalho (temperatura ambiente, 50 °C e depois 75 °C) melhorou esses aspectos, mas o dispositivo ainda apresentou uma resolução baixa. Semelhante a outros autores que estudaram o SnO₂ como uma camada ativa para detectar gases como CO e CO₂, foram decorados os filmes de nanofios com nanopartículas de paládio (27,76), resultados já apresentados para o gás de CO.

Da mesma forma, foi testado o mesmo dispositivo para o gás-alvo CO₂; Figura 16^a mostra que a sensibilidade aumentou cerca de seis vezes quando comparada à mostrada na Figura 14a, o dispositivo sem as nanopartículas de paládio. O aumento foi 2,5 vezes maior quando comparado à amostra sem as nanopartículas a 75 °C. Além disso, foi observada uma melhora na resolução do sensor, com uma resposta mais direta para as diferentes concentrações utilizadas. A Figura 16b mostra a resposta obtida para o gás-alvo CO₂ em uma concentração de 40–800 ppm com passos de 40 ppm. Para concentrações abaixo de 120 ppm, a resposta é muito baixa e próxima dos valores de fundo. Porém, para valores acima disso, a resposta fica mais nítida, tendendo a saturação para valores acima de 680 ppm. Na próxima seção, será discutido com mais detalhes porque o sensor é sensível a esses dois gases e porque a presença de nanopartículas melhora a resposta relativa e a resolução do sensor.

Figura 16 – Em (a) temos a resposta relativa para diferentes concentrações de CO₂ entre 40–800 ppm, e em (b) uma medida gradual da resposta relativa para o intervalo de concentrações descrito. Todos estão sob o mesmo valor de tensão aplicada de +5 V.



Fonte: Autor.

5.1.3 Comparação e discussão sobre os sensores

A Figura 17 compila todos os resultados obtidos anteriormente para a sensibilidade do sensor em relação aos gases CO e CO₂. Foi possível observar que ela é influenciada pelo aumento da temperatura, no entanto, a deposição das nanopartículas de paládio diminui a temperatura de operação dos sensores para 50 °C. Observa-se que o sensor é mais suscetível ao gás CO do que ao CO₂,

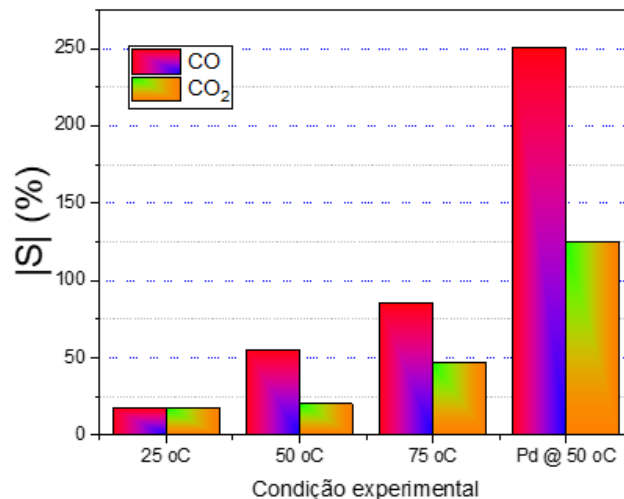
Observa-se que a sensibilidade ao CO aumenta progressivamente com o aumento da temperatura, alcançando seu pico aos 75 °C. Para o CO₂, a sensibilidade também aumenta com a temperatura, embora de maneira mais modesta. Isto se deve ao fato de que o sensor é à base de uma rede de nanofios de SnO₂, sendo um semiconductor do tipo n, exibe uma maior sensibilidade ao CO em comparação ao CO₂ devido às suas interações com gases redutores. O CO, um gás redutor, reage efetivamente com o oxigênio adsorvido na superfície do SnO₂, resultando em uma redução do oxigênio, liberação de elétrons para a matriz do sensor, e consequente aumento na condutividade. Esta interação é catalisada de forma mais eficiente pelo paládio, que é adicionado em forma de nanopartículas na rede de nanofios, amplificando a sensibilidade do sensor, especialmente em temperaturas elevadas. O CO₂, por outro lado, sendo

um gás menos reativo nessas condições, provoca uma resposta mais limitada devido à sua menor capacidade de alterar a camada de oxigênio adsorvido, resultando em uma menor mudança na condutividade.

Notavelmente, a deposição de nanopartículas de paládio mostrou um aumento significativo na sensibilidade para ambos os gases em comparação com as temperaturas mais altas sem paládio. Este resultado sugere que a introdução de nanopartículas de paládio potencializa a sensibilidade do sensor a ambos os gases, tornando-o mais eficaz em detectar CO e CO₂ a uma temperatura menor do que naquelas sem paládio.

A melhora na sensibilidade com a adição de nanopartículas de paládio pode ser atribuída às propriedades catalíticas do paládio, que podem facilitar a interação entre os gases e o sensor, melhorando a detecção. Este comportamento é crucial para o design e aprimoramento de sensores de gases que operam em ambientes variados, especialmente onde precisão e sensibilidade elevada são necessárias.

Figura 17 – Sensibilidade vs. Condição experimental comparando os resultados obtidos para o dispositivo sensor de CO e CO₂.



Fonte: Autor.

Adicionalmente, o dispositivo apresentou excelente desempenho tanto como sensor de CO quanto como sensor de CO₂, tanto nas concentrações quanto nas temperaturas estudadas. Por exemplo, Erin Stuckert et al. estudaram o efeito do tratamento de plasma Ar/O₂ e H₂O no desempenho de nanofitas de SnO₂ como um sensor (104). A resposta relativa do sensor em

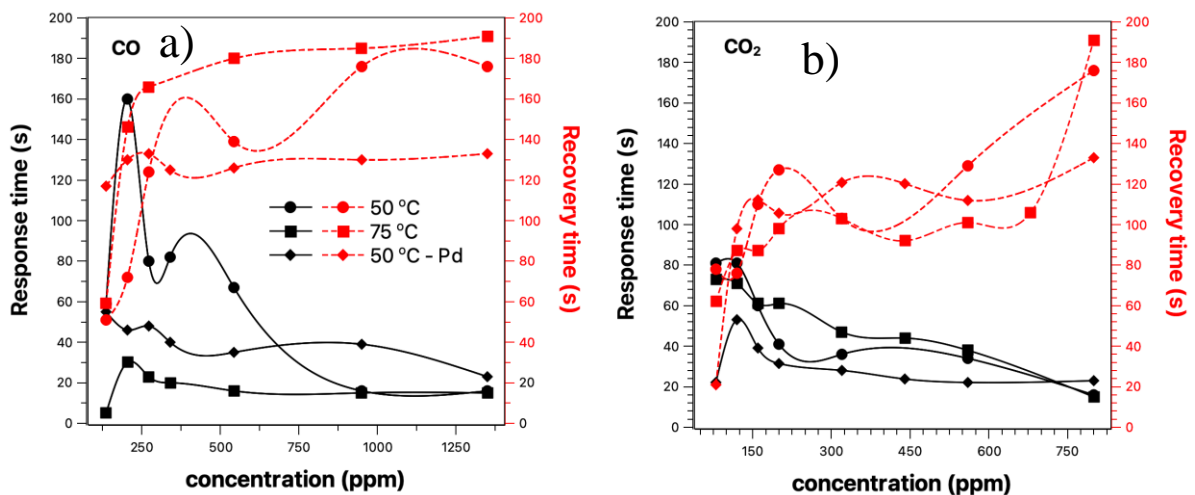
diferentes temperaturas em uma faixa de 25 a 300 °C foi de cerca de 200% para uma concentração de 100 ppm de CO a 300 °C. Nguyen Van Hieu et al., usando uma rede de fios de SnO₂ puro e funcionalizados com LaO₃, obteve uma resposta de 3,3 vezes para uma concentração de CO de 100 ppm a 400 °C (105). Além disso, Sung Hwang et al. obtiveram uma resposta de aproximadamente 140% em 100 ppm de CO para uma rede de nanofitas de SnO₂ a 450 °C (106). Todos esses resultados, obtidos com um dispositivo semelhante ao apresentado neste trabalho, mostraram boas respostas sensoriais. No entanto, eles foram obtidos em temperaturas acima de 300 °C, muito superiores às aqui utilizadas. Resultados semelhantes podem ser encontrados para sensores baseados em nanofios para detecção de CO, como os apresentados por Brunet et. al. os autores compararam o desempenho de filmes finos de SnO₂ com o de nanofios de SnO₂. Eles encontraram uma resposta em torno de 0,5% a 350 °C para uma concentração de CO₂ de 260 ppm (107). Seguindo a mesma ideia, Trung et. al. comparou o desempenho de uma rede de nanofios de SnO₂ puro e funcionalizadas com LaOCl. Embora a funcionalização tenha melhorado o desempenho dos dispositivos, ela não diminuiu a temperatura de operação, que ficou na faixa de 300 a 450 °C (108). Essas comparações destacam alguns aspectos importantes do nosso dispositivo, como a ampla faixa de detecção (136–1360 ppm para CO e 80–800 ppm para CO₂), além de uma temperatura operacional muito próxima da temperatura ambiente (50 °C).

Os processos acima descritos permitiram-nos estudar e compreender os mecanismos de detecção do dispositivo, mostrando que as espécies de oxigênio desempenham um papel crucial neste processo. Além disso, nossos dispositivos apresentaram características interessantes em relação a outros encontrados na literatura, como ampla faixa de detecção, bom tempo de resposta, presença de camada ativa sem dopagem e baixa temperatura de operação. Todas essas características ficam ainda mais marcantes quando comparamos o processo de fabricação do nosso sensor, que é prático e rápido, pois dispensa processos que envolvam ambiente de sala limpa, construção de chips para interrogação e/ou processos de dopagem que podem ser trabalhosos e não uniforme.

5.1.4 Tempo de resposta e recuperação dos dispositivos

A Figura 18 mostra uma análise detalhada dos sensores de CO e CO₂ baseados em filmes de nanofitas de SnO₂, destacando a influência da adição de nanopartículas de paládio e das variações de temperatura sobre as performances dos dispositivos. Esta análise é crucial para determinar a viabilidade desses sensores em aplicações de detecção de gases tóxicos tanto em ambientes industriais quanto ambientais.

Figura 18 – Tempo de resposta e tempo de recuperação para o dispositivo de detecção do gás CO em (a) e CO₂ em (b), respectivamente.



Fonte: Autor.

Nos gráficos fornecidos, as linhas sólidas representam o tempo de resposta dos sensores, enquanto as linhas tracejadas indicam o tempo de recuperação. Define-se o tempo de resposta como o intervalo necessário para que o sensor alcance 90% da máxima resposta observada, e o tempo de recuperação é o período que o sensor leva para retornar a 90% de seu valor inicial após a exposição ao gás.

É evidente que a temperatura tem um impacto significativo na resposta dos sensores. No caso do sensor de CO (Figura 18a) operando a 50°C, o tempo de resposta aumenta até cerca de 350 ppm e, então, há uma queda acentuada, estabilizando para concentrações acima de 800 ppm. A uma temperatura mais elevada, 75°C, o tempo de resposta é consistentemente menor e mostra pouca variação após 200 ppm. Isso indica que temperaturas mais altas podem facilitar uma resposta mais rápida e eficiente, provavelmente devido a uma maior taxa de

reações químicas na superfície do sensor. A inclusão de nanopartículas de paládio também modifica significativamente o comportamento dos sensores. Com nanopartículas, os tempos de resposta são reduzidos em comparação com os sensores sem essas partículas sob a mesma condição térmica. Este fenômeno pode ser atribuído ao aumento da área superficial e aos efeitos catalíticos das nanopartículas, que melhoram os processos de adsorção e desadsorção do gás.

Além disso, os sensores exibem diferentes padrões de comportamento em resposta a várias concentrações de gás. Observa-se que abaixo de 800 ppm, tanto a temperatura quanto a presença de nanopartículas exercem uma influência significativa sobre o tempo de resposta. Acima dessa concentração, as diferenças entre os tempos de resposta tornam-se menos acentuadas, sugerindo uma saturação dos sítios de adsorção ativos nas nanofitas.

A análise dos dados relativos aos sensores de CO₂, conforme ilustrado na (Figura 18b), e a comparação com os dados dos sensores de CO da (Figura 18a) revelam comportamentos distintos e interessantes associados ao tempo de resposta, recuperação e influência de variáveis como temperatura e a presença de nanopartículas de paládio. Este estudo é essencial para avaliar a aplicabilidade desses sensores em diferentes cenários de monitoramento ambiental ou industrial. No caso do sensor de CO₂, o tempo de resposta é notavelmente constante em 20 segundos para concentrações acima de 150 ppm, independentemente da presença de nanopartículas de paládio ou da temperatura. Este comportamento contrasta significativamente com o observado no sensor de CO, onde o tempo de resposta é influenciado tanto pela temperatura quanto pela concentração do gás, mostrando um pico de resposta e depois declinando com o aumento da concentração, especialmente sem nanopartículas de paládio. A consistência do tempo de resposta do sensor de CO₂ sublinha a sua eficiência em situações que exigem uma detecção rápida e confiável de variações na concentração de CO₂, como em sistemas de controle de qualidade do ar.

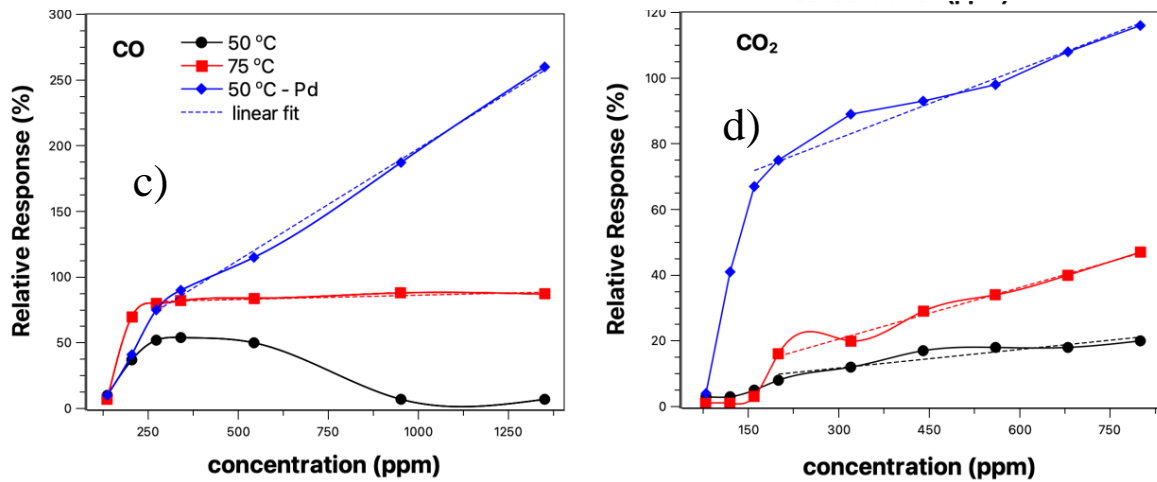
Quanto ao tempo de recuperação, observa-se que, para o sensor de CO₂, ele não é significativamente afetado pela presença de nanopartículas nem pelo aumento de temperatura, mantendo-se estável em torno de 120 segundos. Este comportamento difere do observado nos sensores de CO, onde a presença de nanopartículas de paládio melhora consideravelmente os

tempos de recuperação, principalmente em temperaturas mais baixas. A rápida recuperação do sensor de CO₂ é uma vantagem em aplicações onde é necessário monitorar flutuações frequentes e rápidas na concentração de gases. Além disso, enquanto os sensores de CO mostram uma variação mais acentuada no tempo de resposta em diferentes temperaturas e concentrações, especialmente abaixo de 800 ppm, os sensores de CO₂ demonstram uma resposta mais uniforme e menos sensível às condições operacionais. Isso indica que o sensor de CO₂ é robusto e confiável sob uma ampla gama de condições, o que é crucial para aplicações práticas em ambientes com variações frequentes de temperatura e concentração de gases.

Em resumo, a comparação entre os sensores de CO e CO₂ revela que o sensor de CO₂ oferece vantagens significativas em termos de rapidez e consistência de resposta, que são essenciais para a segurança e eficácia em muitas aplicações industriais e ambientais. Essa análise fornece *insights* valiosos para o aprimoramento e desenvolvimento de sensores de gases, focando na otimização da sensibilidade e da rapidez de resposta para atender às exigências específicas de diferentes cenários de monitoramento. As observações deste estudo sublinham a complexidade dos mecanismos de detecção em sensores de SnO₂ e como modificadores estruturais, como nanopartículas de paládio, e as condições operacionais, como a temperatura, impactam a eficácia do sensor. Os tempos de resposta e recuperação reduzidos são essenciais para aplicações que exigem detecção rápida e confiável de gases tóxicos, típicas de sistemas de alarme em ambientes industriais e monitoramento ambiental. Portanto, um entendimento aprofundado dessas características não apenas facilita a seleção de sensores adequados para aplicações específicas, mas também oferece diretrizes valiosas para o desenvolvimento de novos dispositivos com melhor sensibilidade e seletividade.

A Figura 19 apresenta uma análise comparativa da resposta relativa dos sensores de CO e CO₂ em função da concentração dos gases. Através destes gráficos, podemos avaliar a sensibilidade dos sensores, uma característica crucial para aplicações práticas em monitoramento de gases.

Figura 19 – Nos quadros (a) e (b) temos a resposta relativa vs. contração para CO and CO₂, respectivamente. Todos os resultados foram obtidos para 50 °C com e sem nanopartículas de paládio e 75 °C. Legenda: (■) 50 °C; (●) 75 °C; (◆) 50 °C–Pd nanopartículas.



Fonte: Autor.

Na Figura 19a, observa-se que a resposta relativa aumenta com o aumento da concentração de gás, especialmente para medições realizadas a temperaturas de 75 °C e 50 °C com nanopartículas de paládio. Para o sensor operando a 50 °C sem nanopartículas, a resposta relativa mostra um aumento inicial até cerca de 250 ppm, após o qual se estabiliza. Em contraste, com nanopartículas de paládio ou a uma temperatura mais alta de 75 °C, a resposta continua a crescer linearmente com a concentração, indicando uma melhor sensibilidade nestas condições. Esse aumento substancial na sensibilidade, observado como uma taxa de crescimento linear acima de 250 ppm, sugere que as nanopartículas de paládio e a elevação da temperatura facilitam uma maior interação entre o gás e o sensor, resultando em uma resposta mais pronunciada.

Já para o CO₂ (Figura 19b), a resposta relativa aos diferentes tratamentos também cresce com a concentração do gás, mas apresenta características distintas em comparação com o CO. Aqui, o sensor decorado com nanopartículas de paládio mostra uma resposta linear significativa a partir de aproximadamente 150 ppm. Essa sensibilidade elevada é mantida em toda a gama de concentrações testadas. Os sensores operando a 75 °C sem nanopartículas de paládio exibem um aumento gradual da resposta relativa, que embora seja linear após 150 ppm,

é menos acentuada comparada ao sensor com nanopartículas.

Comparando os dois gases, é evidente que a presença de nanopartículas de paládio tem um impacto mais notável na resposta dos sensores de CO do que nos de CO₂, com um aumento na taxa de sensibilidade muito mais pronunciado para o CO. Especificamente, a presença de nanopartículas aumentou a resposta para o CO em até 26 vezes, enquanto para o CO₂, o aumento foi de aproximadamente 4 vezes. Este fenômeno pode ser atribuído às diferentes propriedades químicas e físicas dos gases, assim como às interações específicas que ocorrem na superfície do sensor decorado com paládio. Em resumo, os dados ilustram que tanto a temperatura quanto a modificação com nanopartículas de paládio são fatores chave que influenciam a sensibilidade dos sensores de CO e CO₂. A capacidade de ajustar estas variáveis pode permitir a otimização dos sensores para aplicações específicas, onde a detecção rápida e precisa de concentrações variáveis de gases é crucial.

6 Conclusões

Neste trabalho foi analisado o desenvolvimento de um circuito com sensores de nanofios de SnO₂ para que seja possível a detecção de CO e CO₂. Para a maioria das nanoestruturas, utiliza-se as técnicas de crescimento que envolvem os métodos de crescimento por fase vapor VLS e VS. Durante o trabalho na fase de crescimentos foi possível notar que as sínteses de nanofios/nanofitas de SnO₂ foram viabilizadas pela associação do método VLS com a redução carbotérmica dos óxidos precursores, pois, esse método faz com que tenhamos uma mudança de temperatura, onde uma fonte de carbono faz com que seja possível uma diminuição na temperatura de fusão e assim, a temperatura de síntese das nanoestruturas diminui. Analisando o processo de detecção utilizou-se SnO₂ puro (diferentes concentrações dos gases alvo e diferentes temperaturas - 25, 50 e 75 °C) e SnO₂ decorado com nanopartículas de paládio (diferentes concentrações dos gases alvo e diferentes temperaturas - 50 °C), sendo possível, verificar que quando expostos ao CO₂ (um gás redutor) ocorre um aumento de corrente na amostra, pois, transfere elétrons para o sistema e quando exposto ao CO (um gás oxidante), os elétrons são retirados do sistema de nanofios, diminuindo a corrente do sensor e com essas variações, foi possível definir o tempo de resposta. Outro ponto em destaque é a utilização das nanopartículas de paládio (5 a 50nm), onde após a evaporação desse elemento seguida de um tratamento térmico, foi possível identificar que para as menores camadas a sensibilidade do dispositivo aumentava.

Em relação ao estudo detalhado das performances dos sensores de CO e CO₂ baseados em filmes de nanofitas de SnO₂, foram revelados insights valiosos sobre a influência de variáveis como temperatura e a presença de nanopartículas de paládio. Verificou-se que a temperatura mais elevada e a adição de nanopartículas de paládio melhoram significativamente a sensibilidade e a rapidez de resposta dos sensores, especialmente no caso do CO. Enquanto o sensor de CO₂ mostrou uma constância e estabilidade notáveis nas suas respostas, essenciais para monitoramentos contínuos, o sensor de CO evidenciou uma maior variação, acentuando a importância das condições operacionais na sua aplicação prática.

Este estudo salienta a importância de adaptar as características dos sensores às

exigências específicas das aplicações industriais e ambientais, proporcionando uma base sólida para o desenvolvimento de sensores mais eficazes e confiáveis. Compreender os mecanismos subjacentes às interações entre os gases e os materiais sensoriais permite otimizar a detecção de gases tóxicos, contribuindo para ambientes mais seguros e monitoramentos mais precisos.

A continuidade das investigações nessa área promete avanços significativos na tecnologia de sensores, beneficiando uma ampla gama de setores que dependem de uma detecção de gás rápida, precisa e confiável.

Assim, foi possível concluir que esses dispositivos apresentaram características interessantes em relação a dispositivos semelhantes presentes na literatura e com alguns já comercializados, sendo que se identificou ampla faixa de detecção, bom tempo de resposta, presença de camada ativa sem dopagem e baixa temperatura de operação, além do processo de fabricação, que é prático e rápido, dispensando processos trabalhosos. Outro ponto de destaque está na detecção de níveis de concentração de gases que estão abaixo do que é prejudicial à saúde e aceitáveis pelos órgãos de saúde, aumentando o índice de segurança.

Para trabalhos futuros, podem ser exploradas formas de melhorar a seletividade do dispositivo, garantindo maior precisão e eficiência em diferentes condições. Além disso, pode ser estudada a possibilidade de associar este sensor a outros equipamentos, de forma que, em conjunto, possam monitorar diferentes situações, aumentando assim a segurança em diversos setores, como a indústria, a saúde e o transporte.

7 REFERÊNCIAS

1. Hopper CP, Zambrana PN, Goebel U, Wollborn J. A brief history of carbon monoxide and its therapeutic origins. Vols. 111–112, Nitric Oxide - Biology and Chemistry. 2021.
2. Wilbur S, Williams M, Williams R, Scinicariello F, Klotzbach JM, Diamond GL, et al. Toxicological profile for carbon monoxide. US Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2012;(June).
3. Satish U, Mendell MJ, Shekhar K, Hotchi T, Sullivan D, Streufert S, et al. Is CO₂ an indoor pollutant? direct effects of low-to-moderate CO₂ concentrations on human decision-making performance. *Environ Health Perspect.* 2012;120(12).
4. López LR, Dessì P, Cabrera-Codony A, Rocha-Melogno L, Kraakman B, Naddeo V, et al. CO₂ in indoor environments: From environmental and health risk to potential renewable carbon source. Vol. 856, *Science of the Total Environment.* 2023.
5. McAlpine MC, Ahmad H, Wang D, Heath JR. Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors. *Nat Mater.* 2007 May;6(5):379–84.
6. Comini E. Metal oxides nanowires chemical/gas sensors: recent advances. *Mater Today Adv* [Internet]. 2020 Sep;7:100099. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2590049820300461>
7. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B* [Internet]. 2018 Mar;229:206–17. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510717303574>
8. Tharsika T, Haseeb A, Akbar S, Sabri M, Hoong W. Enhanced Ethanol Gas Sensing Properties of SnO₂-Core/ZnO-Shell Nanostructures. *Sensors* [Internet]. 2014 Aug 11;14(8):14586–600. Available from: <http://www.mdpi.com/1424-8220/14/8/14586/>
9. Hahn SH, Bârsan N, Weimar U, Ejakov SG, Visser JH, Soltis RE. CO sensing

- with SnO₂ thick film sensors: role of oxygen and water vapour. *Thin Solid Films* [Internet]. 2003 Jul;436(1):17–24. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609003005200>
10. Kappler J, Tomescu A, Barsan N, Weimar U. CO consumption of Pd doped SnO₂ based sensors. *Thin Solid Films*. 2001 Jul;391(2):186–91.
 11. Wang D, Chen Y, Liu Z, Li L, Shi C, Qin H, et al. CO₂-sensing properties and mechanism of nano-SnO₂ thick-film sensor. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2016 May;227:73–84. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515307474>
 12. de Araújo EP, Amorim CA, Arantes AN, Chiquito AJ. A label-free Acetone based SnO₂ nanowire network sensor at room temperature. *Applied Physics A* [Internet]. 2022 May 16;128(5):404. Available from: <https://link.springer.com/10.1007/s00339-022-05540-x>
 13. Joshi RK, Hu Q, Alvi F, Joshi N, Kumar A. Au Decorated Zinc Oxide Nanowires for CO Sensing. *The Journal of Physical Chemistry C* [Internet]. 2009 Sep 10;113(36):16199–202. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp906458b>
 14. Zhang Y, Xu J, Xu P, Zhu Y, Chen X, Yu W. Decoration of ZnO nanowires with Pt nanoparticles and their improved gas sensing and photocatalytic performance. *Nanotechnology* [Internet]. 2010 Jul 16;21(28):285501. Available from: <http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=28/a=285501?key=crossref.ee53b4b5f02e157db44a89f5d276442b>
 15. Zhou Q, Xu L, Umar A, Chen W, Kumar R. Pt nanoparticles decorated SnO₂ nanoneedles for efficient CO gas sensing applications. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2018 Mar;256:656–64. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517318725>
 16. Zhu LY, Ou LX, Mao LW, Wu XY, Liu YP, Lu HL. Advances in Noble Metal-Decorated Metal Oxide Nanomaterials for Chemiresistive Gas Sensors:

- Overview. Vol. 15, Nano-Micro Letters. 2023.
17. Fine GF, Cavanagh LM, Afonja A, Binions R. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. Vol. 10, Sensors. 2010.
 18. Korotcenkov G, Cho BK. Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey). *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2011 Aug;156(2):527–38. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511001353>
 19. Korotcenkov G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. Vol. 61, *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2008.
 20. O.P. S, M.B. M. Review of infrared carbon-dioxide sensors and capnogram features for developing asthma-monitoring device. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. 2018;12(10).
 21. Jia X, Roels J, Baets R, Roelkens G. On-chip non-dispersive infrared CO₂ sensor based on an integrating cylinder†. *Sensors (Switzerland)*. 2019;19(19).
 22. Kolmakov A, Zhang Y, Cheng G, Moskovits M. Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors. *Advanced materials*. 2003;15(12):997–1000.
 23. Zhang Y, Kolmakov A, Lilach Y, Moskovits M. Electronic control of chemistry and catalysis at the surface of an individual tin oxide nanowire. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(5):1923–9.
 24. Kolmakov A, Klenov DO, Lilach Y, Stemmer S, Moskovits M. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. *Nano Lett* [Internet]. 2005 Apr;5(4):667–73. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl050082v>
 25. Cai Z, Park S. Synthesis of Pd nanoparticle-decorated SnO₂ nanowires and determination of the optimum quantity of Pd nanoparticles for highly sensitive and selective hydrogen gas sensor. *Sens Actuators B Chem*. 2020 Nov;322:128651.

26. Araújo EP de, Paiva MP, Moisés LA, Santo GS do E, Blanco KC, Chiquito AJ, et al. Improving Hazardous Gas Detection Behavior with Palladium Decorated SnO₂ Nanobelts Networks. *Sensors*. 2023 May 16;23(10):4783.
27. Hoa ND, Van Tong P, Van Duy N, Dao TD, Chung H V, Nagao T, et al. Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO₂ nanowires for enhancement of CO gas-sensing performance. *J Hazard Mater*. 2014;265:124–32.
28. Nascimento EP, Firmino HCT, Neves GA, Menezes RR. A review of recent developments in tin dioxide nanostructured materials for gas sensors. Vol. 48, *Ceramics International*. 2022.
29. Arafat MM, Dinan B, Akbar SA, Haseeb ASMA. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: A review. Vol. 12, *Sensors (Switzerland)*. 2012.
30. Masuda Y. Recent advances in SnO₂ nanostructure based gas sensors. *Sens Actuators B Chem*. 2022 Aug;364:131876.
31. Zhu LY, Ou LX, Mao LW, Wu XY, Liu YP, Lu HL. Advances in Noble Metal-Decorated Metal Oxide Nanomaterials for Chemiresistive Gas Sensors: Overview. *Nanomicro Lett*. 2023 Dec 7;15(1):89.
32. Kim DW, Hwang IS, Kwon SJ, Kang HY, Park KS, Choi YJ, et al. Highly conductive coaxial SnO₂-In₂O₃ heterostructured nanowires for Li ion battery electrodes. Facchetti A, Marks TJ, editors. *Nano Lett [Internet]*. 2007 Oct 9 [cited 2013 Nov 8];7(10):3041–5. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470710609>
33. Sno R doped, Ramgir NS, Mulla IS, Vijayamohanan KP. A room temperature nitric oxide sensor actualized from. 2005;107:708–15.
34. Cheng Y, Yang R, Zheng J ping, Lin Z, Xiong P. Characterizing individual SnO₂ nanobelt field-effect transistors and their intrinsic responses to hydrogen and ambient gases. *Mater Chem Phys*. 2012;137(1):372–80.
35. Dattoli EN, Wan Q, Guo W, Chen Y, Pan X, Lu W. Fully transparent thin-film

- transistor devices based on SnO₂ nanowires. *Nano Lett.* 2007 Aug;7(8):2463–9.
36. Sun J, Tang Q, Lu A, Jiang X, Wan Q. Individual SnO₂ nanowire transistors fabricated by the gold microwire mask method. 2009;255202.
 37. Chen D, Xu J, Shen G. Fully transparent flexible transistors built on metal oxide nanowires. *Frontiers of Optoelectronics in China.* 2010 Aug 5;3(3):217–27.
 38. Robertson J. Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics* [Internet]. 1979 Nov 28 [cited 2013 Nov 10];12(22):4767–76. Available from: <http://stacks.iop.org/0022-3719/12/i=22/a=018?key=crossref.7c0afcd4d743cdf7d03a23bead74c32d>
 39. Mishra K, Johnson K, Schmidt P. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. *Phys Rev B* [Internet]. 1995 May [cited 2014 Jan 29];51(20):13972–6. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.13972>
 40. Jarzebski ZM. Physical Properties of SnO₂ Materials. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1976 [cited 2013 Nov 11];123(7):199C. Available from: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2133010>
 41. Chopra KL, Major S, Pandya DK. Transparent conductors-A status review. *Thin Solid Films.* 1983 Apr;102(1):1–46.
 42. Stjerna B, Granqvist CG, Seidel A, Haggstrom L. Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and Mossbauer spectrometry. *J Appl Phys* [Internet]. 1990 [cited 2013 Nov 10];68(12):6241. Available from: <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v68/i12/p6241/s1&Agg=doi>
 43. Kilic C, Zunger A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Phys Rev Lett* [Internet]. 2002 Feb [cited 2013 Nov 18];88(9):095501. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.095501>
 44. Trani F, Causa M, Lettieri S, Setaro A, Ninno D, Barone V, et al. Role of surface oxygen vacancies in photoluminescence of tin dioxide nanobelts. *Microelectronics J* [Internet]. 2009 Feb [cited 2013 Nov 12];40(2):236–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026269208003820>

45. Ricardo AS. Contribuicoes ao estudo do transporte eletronico em nanofios semicondutores: localizacao e estados de interface [Internet]. Universidade Federal de Sao Carlos; 2013. Available from: http://www.bdttd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=6200
46. Lin J, Kilani M, Mao G. Recent Advances in Integrating 1D Nanomaterials into Chemiresistive Gas Sensor Devices. Vol. 8, Advanced Materials Technologies. 2023.
47. Yang ZH, Ren JH, Huang T, Huang WQ, Hu WY, Huang GF. Two-dimensional chromium phosphorus monolayer based gas sensors to detect NO_x: A first-principles study. *Results Phys.* 2022;32.
48. Tang H, Sacco LN, Vollebregt S, Ye H, Fan X, Zhang G. Recent advances in 2D/nanostructured metal sulfide-based gas sensors: Mechanisms, applications, and perspectives. Vol. 8, *Journal of Materials Chemistry A.* 2020.
49. Yuliarto B, Gumilar G, Septiani NLW. SnO₂ nanostructure as pollutant gas sensors: Synthesis, sensing performances, and mechanism. *Advances in Materials Science and Engineering.* 2015.
50. Zhang Q, Zhou Q, Lu Z, Wei Z, Xu L, Gui Y. Recent Advances of SnO₂-Based Sensors for Detecting Fault Characteristic Gases Extracted From Power Transformer Oil. *Front Chem* [Internet]. 2018 Aug 29;6. Available from: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2018.00364/full>
51. Das S, Jayaraman V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Prog Mater Sci* [Internet]. 2014 Oct;66:112–255. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642514000565>
52. Wan Q, Wang TH. Single-crystalline Sb-doped SnO₂ nanowires: synthesis and gas sensor application. *Chemical Communications* [Internet]. 2005;(30):3841. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b504094a>
53. Shen Y, Yamazaki T, Liu Z, Meng D, Kikuta T, Nakatani N, et al. Microstructure

- and H₂ gas sensing properties of undoped and Pd-doped SnO₂ nanowires. *Sens Actuators B Chem.* 2009;135(2):524–9.
54. Nunes D, Pimentel A, Goncalves A, Pereira S, Branquinho R, Barquinha P, et al. Metal oxide nanostructures for sensor applications. Vol. 34, *Semiconductor Science and Technology.* 2019.
 55. Wetchakun K, Samerjai T, Tamaekong N, Liewhiran C, Siriwong C, Kruefu V, et al. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2011 Dec;160(1):580–91. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511007556>
 56. Li XL, Lou TJ, Sun XM, Li YD. Highly sensitive WO₃ hollow-sphere gas sensors. *Inorg Chem.* 2004;43(17).
 57. Kim I, Choi WY. Hybrid gas sensor having TiO₂ nanotube arrays and SnO₂ nanoparticles. *Int J Nanotechnol* [Internet]. 2017;14(1/2/3/4/5/6):155. Available from: <http://www.inderscience.com/link.php?id=82459>
 58. Singh B, Arya S, Sharma A, Mahajan P, Gupta J, Singh A, et al. Effect of Pd concentration on the structural, morphological and photodiode properties of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2020 Jan 12;31(1):65–74.
 59. Parrino F, De Pasquale C, Palmisano L. Influence of Surface-Related Phenomena on Mechanism, Selectivity, and Conversion of TiO₂-Induced Photocatalytic Reactions. Vol. 12, *ChemSusChem.* 2019.
 60. Jagadish C, Pearton S. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures.* 2006.
 61. Schmidt V, Gösele U. How nanowires grow. Vol. 316, *Science.* 2007.
 62. Schmidt V, Gösele U. Materials science. How nanowires grow. *Science.* 2007;316(5825).
 63. Li L, Wang C, Ying Z, Wu W, Hu Y, Yang W, et al. SnO₂/graphene nanocomposite for effective detection of CO at room temperature. *Chem Phys*

- Lett. 2023;830.
64. Shabbir MK, Ali W, Khanum U, Memon KH, Akhtar J, Iqbal M, et al. Facile synthesis of SnO₂/graphene and Bi–SnO₂/graphene-based nanocomposites as electrode materials for energy storage devices. *Results in Engineering*. 2023;20.
 65. Thai NX, Van Duy N, Hung CM, Nguyen H, Tonezzer M, Van Hieu N, et al. Prototype edge-grown nanowire sensor array for the real-time monitoring and classification of multiple gases. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2020;5(3).
 66. Adach W, Błaszczuk M, Olas B. Carbon monoxide and its donors - Chemical and biological properties. Vol. 318, *Chemico-Biological Interactions*. 2020.
 67. Kim B, Lu Y, Hannon A, Meyyappan M, Li J. Low temperature Pd/SnO₂ sensor for carbon monoxide detection. *Sens Actuators B Chem*. 2013;177.
 68. Zuo J, Tavakoli S, Mathavakrishnan D, Ma T, Lim M, Rotondo B, et al. Additive manufacturing of a flexible carbon monoxide sensor based on a SnO₂-graphene nanoink. *Chemosensors*. 2020;8(2).
 69. Salehi A. A highly sensitive self heated SnO₂ carbon monoxide sensor. *Sens Actuators B Chem*. 2003;96(1–2).
 70. Chen W, Zhou Q, Wan F, Gao T. Gas sensing properties and mechanism of Nano-SnO₂-based sensor for hydrogen and carbon monoxide. *J Nanomater*. 2012;2012.
 71. Kim HJ, Lee JH. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2014 Mar;192:607–27. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400513013476>
 72. Choi MS, Mirzaei A, Na HG, Kim S, Kim DE, Lee KH, et al. Facile and fast decoration of SnO₂ nanowires with Pd embedded SnO₂-x nanoparticles for selective NO₂ gas sensing. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2021 Aug;340:129984. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400521005530>

73. Ziska LH, Blumenthal DM, Franks SJ. Understanding the nexus of rising CO₂, climate change, and evolution in weed biology. Vol. 12, *Invasive Plant Science and Management*. 2019.
74. Mikhaylov A, Moiseev N, Aleshin K, Burkhardt T. Global climate change and greenhouse effect. *Entrepreneurship and Sustainability Issues*. 2020;7(4).
75. Malhi GS, Kaur M, Kaushik P. Impact of climate change on agriculture and its mitigation strategies: A review. Vol. 13, *Sustainability (Switzerland)*. 2021.
76. Gonzalez DMR, Kumar Y, Ramón JAR, Boggyreddy NKR, Olive-Méndez SF, Karthik TVK, et al. CO₂ sensing performance enhanced by Pt-catalyzed SnO₂/porous-silicon hybrid structures. *Sensors International*. 2022;3:100165.
77. Xiong Y, Xue Q, Ling C, Lu W, Ding D, Zhu L, et al. Effective CO₂ detection based on LaOCl-doped SnO₂ nanofibers: Insight into the role of oxygen in carrier gas. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2017 Mar;241:725–34. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516317713>
78. Zhang C, Xu K, Liu K, Xu J, Zheng Z. Metal oxide resistive sensors for carbon dioxide detection. Vol. 472, *Coordination Chemistry Reviews*. 2022.
79. Basyooni MA, Eker YR, Yilmaz M. Structural, optical, electrical and room temperature gas sensing characterizations of spin coated multilayer cobalt-doped tin oxide thin films. *Superlattices Microstruct*. 2020;140.
80. Panday M, Upadhyay GK, Purohit LP. Sb incorporated SnO₂ nanostructured thin films for CO₂ gas sensing and humidity sensing applications. *J Alloys Compd*. 2022;904.
81. Hsueh TJ, Chen YW, Chang SJ, Wang SF, Hsu CL, Lin YR, et al. ZnO nanowire-based CO sensors prepared on patterned ZnO:Ga/SiO₂/Si templates. *Sens Actuators B Chem*. 2007;125(2).
82. Na CW, Woo HS, Kim ID, Lee JH. Selective detection of NO₂ and C₂H₅OH using a Co₃O₄-decorated ZnO nanowire network sensor. *Chemical Communications*. 2011;47(18):5148–50.

83. Kim JH, Mirzaei A, Woo Kim H, Wu P, Kim SS. Design of supersensitive and selective ZnO-nanofiber-based sensors for H₂ gas sensing by electron-beam irradiation. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2019 Aug;293:210–23. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540051930646X>
84. Chang SP, Chang SJ, Lu CY, Li MJ, Hsu CL, Chiou YZ, et al. A ZnO nanowire-based humidity sensor. *Superlattices Microstruct* [Internet]. 2010;47(6):772–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2010.03.006>
85. Amorim CA. Propriedades de transporte em óxidos condutores transparentes (TCOs): In₂O₃, SnO₂, SnO₂:F. Universidade Federal de São Carlos; 2014.
86. Sze, S. M. (Bell Laboratories I. Physical of Semiconductor Device. Second. Wiley, editor. New York; 1936.
87. Chang CY, Sze SM. Carrier transport across metal-semiconductor barriers. *Solid State Electron* [Internet]. 1970 Jun [cited 2013 Oct 16];13(6):727–40. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038110170900602>
88. Levine JD. Schottky-Barrier Anomalies and Interface States. *J Appl Phys* [Internet]. 1971 [cited 2013 Sep 14];42(10):3991. Available from: <http://link.aip.org/link/?JAP/42/3991/1&Agg=doi>
89. Wager JF. Transparent electronics: Schottky barrier and heterojunction considerations. *Thin Solid Films* [Internet]. 2008 Feb [cited 2013 Dec 10];516(8):1755–64. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007011030>
90. Amorim CA, Bernardo EP, Leite ER, Chiquito AJ. Effect of inhomogeneous Schottky barrier height of SnO₂ nanowires device. *Semicond Sci Technol*. 2018;33(5).
91. Amorim CA, Berengue OM, Araújo L, Leite ER, Chiquito AJ. Gaussian distribution of Schottky barrier heights on SnO₂ nanowires. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2012.
92. Chiquito AJ, Amorim CA, Berengue OM, Araujo LS, Bernardo EP, Leite ER.

- Back-to-back Schottky diodes: The generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2012;24(22).
93. Wagner RS, Ellis WC. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl Phys Lett*. 1964;4(5):89.
 94. Wang N, Cai Y, Zhang RQ. Growth of nanowires. *Materials Science and Engineering: R: Reports [Internet]*. 2008 Mar [cited 2013 Dec 14];60(1–6):1–51. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X08000028>
 95. Cao G. *NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS: Synthesis, Properties, and Applications*. 1a. Press IC, editor. London: Imperial College Press; 2004. 448 p.
 96. SAMSONOV G V. *The Oxide Handbook*. 1a. Press P, editor. Londres: Plenum Press; 1973.
 97. Berengue OM. *Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos*. Universidade Federal de São Carlos; 2010.
 98. Levitt AP. *Whisker Technology*. 1a. Wiley-Interscience, editor. New York; 1970.
 99. Van Hieu N, Khoang ND, Minh NT, Trung T, Chien ND. A facile thermal evaporation route for large-area synthesis of tin oxide nanowires: characterizations and their use for liquid petroleum gas sensor. *Current Applied Physics*. 2010;10(2):636–41.
 100. Liu ZH, Zhang M, Wang WQ, Wang WH, Chen JL, Wu GH, et al. Magnetic properties and martensitic transformation in quaternary Heusler alloy of NiMnFeGa. *J Appl Phys [Internet]*. 2002 Nov;92(9):5006–10. Available from: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/92/9/5006-5010/759724>
 101. de Araújo EP, Arantes AN, Costa IM, Chiquito AJ. Reliable Tin dioxide based nanowire networks as ultraviolet solar radiation sensors. *Sens Actuators A Phys [Internet]*. 2020 Feb;302:111825. Available from:

- <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424719319958>
102. Amorim CA, Blanco KC, Costa IM, de Araújo EP, Arantes A do N, Contiero J, et al. A New Possibility for Fermentation Monitoring by Electrical Driven Sensing of Ultraviolet Light and Glucose. *Biosensors (Basel)*. 2020;10(8):97.
 103. Tripkovic V, Vanin M, Karamad M, Björketun ME, Jacobsen KW, Thygesen KS, et al. Electrochemical CO₂ and CO reduction on metal-functionalized porphyrin-like graphene. *Journal of Physical Chemistry C*. 2013;
 104. Stuckert EP, Miller CJ, Fisher ER. The Effect of Ar/O₂ and H₂O Plasma Treatment of SnO₂ Nanoparticles and Nanowires on Carbon Monoxide and Benzene Detection. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2017 May 10;9(18):15733–43. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b05680>
 105. Van Hieu N, Kim HR, Ju BK, Lee JH. Enhanced performance of SnO₂ nanowires ethanol sensor by functionalizing with La₂O₃. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2008 Jul;133(1):228–34. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540050800138X>
 106. Hwang IS, Kim SJ, Choi JK, Jung JJ, Yoo DJ, Dong KY, et al. Large-scale fabrication of highly sensitive SnO₂ nanowire network gas sensors by single step vapor phase growth. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2012 Apr;165(1):97–103. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400512001384>
 107. Brunet E, Maier T, Mutinati GC, Steinhauer S, Köck A, Gspan C, et al. Comparison of the gas sensing performance of SnO₂ thin film and SnO₂ nanowire sensors. *Sens Actuators B Chem* [Internet]. 2012 Apr;165(1):110–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400512001414>
 108. Trung DD, Toan LD, Hong HS, Lam TD, Trung T, Van Hieu N. Selective detection of carbon dioxide using LaOCl-functionalized SnO₂ nanowires for air-quality monitoring. *Talanta* [Internet]. 2012 Jan;88:152–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003991401100926X>

