

UNIVERSIDADE ESTADUAL PALISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
(POSMAT)

MIÉCIO DE OLIVEIRA MELQUÍADES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS SENSORES
DE GÁS COM BASE EM MATERIAIS CALCOGENÓIDES DE ESTANHO.**

Araraquara
2023

MIÉCIO DE OLIVEIRA MELQUÍADES

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS SENSORES DE
GÁS COM BASE EM MATERIAIS CALCOGENÓIDES DE ESTANHO.

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi.

Araraquara

2023

Melquíades, Miécio de Oliveira.

Síntese, Caracterização e Fabricação de Dispositivos Sensores de Gás com Base Em Materiais Calcogenóides De Estanho : [s.n] / Miécio de Oliveira Melquíades, 2023

74 f. : il.

Orientador: Marcelo Ornagui Orlandi

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, Bauru, 2023

1. Sensor de gás. 2. Dicalcogenóides de estanho. 3. Moagem mecânica de alta energia. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MIÉCIO DE OLIVEIRA MELQUIADES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 15 dias do mês de dezembro do ano de 2022, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de MIÉCIO DE OLIVEIRA MELQUIADES, intitulada **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS COM BASE EM MATERIAIS CALCOGENÓIDES DE ESTANHO**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Universidade Estadual Paulista, Prof. Dr. MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UFAM, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências UNESP Bauru, Prof. Dr. SÉRGIO MICHIELON DE SOUZA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UFAM, Prof. Dr. EDGAR APARECIDO SANCHES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UFAM. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus que é o autor de todo conhecimento e me sustentou com sua infinita misericórdia para a finalização desse trabalho.

Agradecimento especial ao meu orientador, Marcelo Ornaghi Orlandi, que assumiu esse desafio de orientar-me a distância (Ponte Manaus/São Paulo) mesmo sem conhecer-me. Eu sou abençoado por ter pessoas tão excelentes, dedicadas e solícitas na minha trajetória. Muito obrigado Marcelo por me apresentar novos horizontes e possibilitar mais esse passo na minha carreira.

Agradeço aos meus pais, Cristóvão e Juraci, que sempre foram meus maiores apoiadores. Eu não teria condições de me manter estudando se não fosse pelo apoio e incentivo deles. Tenho sorte de ter os pais que tenho. Agradeço aos meus irmãos, Melqui e Misael, que sempre foram importantes na minha história.

Agradecimento especial a minha esposa, Márcia Melquiades, pelo companheirismo, amizade, paciência, por ser minha ouvinte e avaliadora em muitos casos. Parte desse trabalho também é seu.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais – LabMat por todas as discussões que, com certeza, somaram na construção desse trabalho. Do mundo do LabMat, quero agradecer em especial aos meus amigos Camila Pinto, Sérgio Michielon e Leonardo Oliveira. A Camila hoje é minha colega de trabalho no IFAM e sempre contribuiu muito com discussões sobre o assunto. A parceria continua. Sérgio era meu coordenador no LabMat, do tempo que eu era técnico de laboratório na UFAM, grande incentivador e amigo. Ele foi meu orientador no mestrado e apresentou-me o mundo da pesquisa do qual provavelmente nunca sairei. Ao Leo, o que falar desse rapaz, meu parceiro desde a faculdade, sempre foi o mais “doido” entre nós. Combinávamos de fazer tal coisa e o Leo sempre complicava, sempre tinha ideias mais difíceis

de serem realizadas. Mas essa visão diferenciada adiciona coisas que só ele percebe. Foi um colaborador direto na realização desse trabalho. Muita gratidão meu amigo.

Agradecer aos laboratórios, LabMat, LSCN, NANOPOL, LAPMA e CCDPN-LIEC pelas medidas de DRX, DSC, UV-Vis, RAMAN, MEV e teste dos materiais como sensor. A ciência é feita com muita contribuição, incentivo e boa vontade.

Agradecimento a UNESP, UFAM e POSMAT que possibilitaram a realização desse trabalho de doutorado.

Agradeço aos membros da Banca examinadora pelas contribuições e a todos os professores que ministraram as disciplinas necessárias para essa formação.

A todos que não foram citados, mas que colaboraram direta ou indiretamente na realização desse trabalho meu muito obrigado.

RESUMO

Nesse trabalho, dispositivos sensores de gás foram fabricados e testados. Dicalcogenóides de estanho foram usados como camada ativa dos sensores, nas composições SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 , sintetizados por moagem mecânica de alta energia. A análise estrutural revelou nanoestruturas anisotrópicas politípicas 2H com alta densidade de defeitos e índices de textura (orientação preferencial). Uma significativa redução da microtensão foi observado em função da substituição, no sítio $2d$, por calcogenóides mais pesados (selênio). Nanocristalitos com alta microtensão alargaram e deslocaram para a esquerda (*redshifts*) os picos associados aos modos Raman A_{1g} e E_g da estrutura cristalina. O efeito *redshift* também ocorre quando os parâmetros de rede são aumentados via dopagem. As medidas de DSC apresentaram uma linha de base com perfil exotérmico e uma modificação sutil acima de 450 °C associada a nucleação de SnO_2 . Medidas de UV-Vis, analisadas pelo método de Tauc, estimaram o *band gap* das amostras que foram 3,4, 3,0 e 2,3 eV para SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 , respectivamente, e demonstraram *sub-bands* provenientes de uma microestrutura de multicamadas. Como sensor, os materiais apresentaram altos sinais de resposta, com valores variando entre 10^2 a 10^6 em função da concentração de NO_2 (2 a 100 ppm) e temperatura de operação (30 a 300 °C). Os materiais não foram sensíveis ao CO, enquanto a detecção de H_2 só foi observada acima de 200 °C, implicando em alta seletividade ao NO_2 . Adicionalmente, foi investigado a influência da diluição das amostras em água e isopropanol no tamanho e morfologia dos grãos. Observou-se que o isopropanol cristaliza a fase amorfa de selênio dispersa no sistema Sn-Se e aumenta a aglomeração no sistema $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$. Micropartículas deformadas e defeituosas foram observadas independentemente da metodologia de preparação. Essa morfologia única pode aumentar a reatividade superficial para detecção seletiva de NO_2 por fisissorção, devido a uma alta taxa de adsorção a temperatura ambiente.

Palavras-chaves: sensor de gás; dicalcogenóides de estanho; moagem mecânica de alta energia.

ABSTRACT

In this work, gas sensing devices were manufactured and tested. Tin dichalcogenoids were used as the active layer of the sensors, in the compositions SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ and SnSe_2 , synthesized by high energy mechanical milling. Structural analysis revealed 2H polytypic anisotropic nanostructures with high defect density and texture indices (preferred orientation). A large reduction in microstrain was observed due to the replacement, at the 2d site, by heavier chalcogen (selenium). Nanocrystallites with high microstrain broadened and shifted to the left (redshifts) the peaks associated with the Raman modes A_{1g} and E_g of the crystalline structure. The redshift effect also occurs when the lattice parameters are increased via doping. DSC measurements showed a baseline with an exothermic profile and a subtle change above 450 °C associated with SnO_2 nucleation. UV-Vis measurements, analyzed by the Tauc method, estimated the band gap of the samples that were 3.4, 3.0 and 2.3 eV for SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ and SnSe_2 , respectively, and demonstrated sub-bands arising from a multilayer microstructure. The materials showed high response signals as a gas sensor, with values ranging from 10^2 to 10^6 as a function of NO_2 concentration (2 to 100 ppm) and operating temperature (30 to 300 °C). The materials were not sensitive to CO, while detection of H_2 was only observed above 200 °C, implying high selectivity to NO_2 . Additionally, the influence of sample dilution in water and isopropanol on grain size and morphology was investigated. It was observed that isopropanol crystallizes the amorphous selenium phase dispersed in the Sn-Se system and increases agglomeration in the $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ system. Deformed and defective microparticles were observed regardless of preparation methodology. This unique morphology can increase surface reactivity for selective NO_2 detection by physisorption due to a high adsorption rate at room temperature.

Keywords: Gas sensor, tin-dichalcogenides, high energy ball milling physisorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das (a) Camadas Lamelares com empilhamento politípico 2H, (b) Célula Unitária com coordenações unitárias prismáticas trigonais e (c) rede bidimensional com simetria hexagonal que é formada por (d) três planos (X-M-X), sendo um plano centralizado de elementos metálicos (M) ensanduichados por planos de elementos calcogenóides (X). 13

Figura 2. Esquema simplificado das etapas envolvidas no processo de *mechanical alloying* (MA). Inicialmente coloca-se dentro do jarro a mistura de pó e corpos moedores. Em seguida o jarro é fechado e colocado em um moinho. 16

Figura 3. Mecanismos de detecção de um semiconductor do tipo n. (a) Diagrama de banda de energia quando exposto ao gás de referência. Presume-se que não haja flexão na banda de energia. (b) Na fisissorção, a banda de energia desloca-se por dipolos induzidos diminuindo a função trabalho de ϕ_1 para ϕ_2 . (c) Na quimissorção, ocorre transição de elétrons entre o gás adsorvido e a superfície do semiconductor levando a uma região com depleção de elétrons aumentando a função trabalho de ϕ_1 para ϕ_3 . E_{VAC} , E_C , E_V e E_F são a energia da banda de vácuo, de condução, de valência e o nível de Fermi, respectivamente. Adaptado de (HONG et al., 2018). 18

Figura 4. Modelo estrutural e modelo de bandas do mecanismo condutor de um semiconductor de óxido metálico policristalino (a) em uma atmosfera de O_2 como referência e (b) na presença de CO. Adaptado de (WANG et al., 2010). 19

Figura 5. Padrões de DRX das amostras (a) SnS_2 , (b) $Sn(S_{0.5}Se_{0.5})_2$ e (c) $SnSe_2$ juntamente com os suas respectivas indexações. As cores das reflexões hkl foram usadas para identificar planos da mesma família. 26

Figura 6. Gráficos dos refinamentos pelo método de Rietveld das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 . Os planos mais bem fitados pelo refinamento estão identificados, assim como o plano (1 0 2) associado com a existência da falha de empilhamento. 28

Figura 7. (a) perfil anisotrópico dos tamanhos de cristalitos (D_{hkl}) e microtensão (ε_{hkl}), assim como a representação esquemática dos planos cristalográficos. (b) D_{hkl} e ε_{hkl} das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 30

Figura 8. (a) Representação esquemática dos vetores de deslocamento atômico para os modos ativos Raman (A_{1g} e E_g) e Infravermelho (A_{2u} e E_u), respectivamente. Espectroscopia Raman das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 . As linhas tracejadas representam os modos de referência E_g (em verde) e A_{1g} (em vermelho) para as ligações Sn-S e Sn-Se.... 33

Figura 9. Curva de DSC das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 e um detalhe para mostrar um pequeno evento endotérmico associado a fusão do estanho. 35

Figura 10. Deconvolução das fases, por Rietveld, das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 recuperadas das medidas de DSC. 36

Figura 11. (a) Espectro de absorbância UV-Vis das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 . A extrapolação da linha vermelha, no gráfico, aponta a estimativa de *band gap* baseado no método de Tauc das amostras (b) SnS_2 , (c) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (d) SnSe_2 . As linhas azul claro e verde indicam *sub-bands* na estrutura eletrônica. 37

Figura 12. Imagens de MEV das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 diluídas em água e secas a temperatura ambiente (TA) e das amostras (d) SnS_2 , (e) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (f) SnSe_2 diluídas em água e secas a radiação infravermelho (RI). As setas vermelhas, cianas, verdes e amarelas destacam regiões com rachaduras, degraus nos grãos, estruturas tipo plaquetas e coloides associados ao selênio amorfo, respectivamente. 40

Figura 13. Imagens de MEV das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e (c) SnSe_2 diluídas em isopropanol e secas a temperatura ambiente (TA) e das amostras (d) SnS_2 , (e) $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e (f) SnSe_2 diluídas em isopropanol e secas a radiação infravermelho (RI). As setas vermelhas, cianas e verdes destacam regiões com rachaduras, degraus nos grãos, estruturas tipo plaquetas, respectivamente. 40

Figura 14. Imagens de MEV das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e (c) SnSe_2 tratadas termicamente a 300 °C diluídas em isopropanol e das amostras (d) SnS_2 , (e) $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e (f) SnSe_2 tratadas termicamente a 300 °C diluídas em água. Tanto as amostras diluídas em isopropanol quanto as diluídas em água foram secas a temperatura ambiente (TA). As setas vermelhas, cianas e verdes destacam regiões com rachaduras, degraus nos grãos, estruturas tipo plaquetas, respectivamente. 41

Figura 15. Distribuição de tamanho de partículas das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e SnSe_2 diluídas em água e secas a temperatura ambiente (TA) e radiação infravermelho (RI), e tratadas termicamente a 300 °C, respectivamente. 43

Figura 16. Distribuição de tamanho de partículas das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e SnSe_2 diluídas em isopropanol e secas a temperatura ambiente (TA) e radiação infravermelho (RI), e tratadas termicamente a 300 °C, respectivamente. 44

Figura 17. Dinâmica da resposta dos dispositivos sensores, em função da temperatura e concentrações de NO_2 selecionadas usando como material sensitivo (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e (c) SnSe_2 45

Figura 18. Comportamento da linha de base (R_{ar}) dos dispositivos sensores com base nos dicalcogenóides de estanho SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e SnSe_2 em função da temperatura. 46

Figura 19. Sinais de resposta em função da concentração de NO_2 para os dispositivos sensores com base em (a) SnS_2 (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 operado nas temperaturas selecionadas.47

Figura 20. Comportamento do sinal de resposta em função da temperatura, para 100 ppm de NO_2 , dos dispositivos sensores de gás baseados nos dicalcogenóides de estanho SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_249

Figura 21. Tempo de resposta e recuperação em função da temperatura para dispositivos sensores, com base em (a) SnS_2 e (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ para 100ppm de NO_250

Figura 22. Dinâmica da resposta dos dispositivos sensores para as selecionadas concentrações de H_2 , operados nas temperaturas de (a) 300, (b) 250 e (c) 200 °C.53

Figura 23. Seletividade relativa dos dispositivos sensores baseados em SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 para 100 ppm de NO_2 e H_2 a 200, 250 e 300 °C.54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros da célula unitária das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 obtidos pelo método de Rietveld.....	29
Tabela 2. Parâmetros ajustados para estimativa de LD_{NO_2} a 30 °C.....	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DOS DICALCOGENÓIDES SnX_2 ($\text{X}=\text{S}/\text{Se}$)	11
2.2	MOAGEM MECÂNICA DE ALTA ENERGIA	14
2.3	MECANISMOS DE DETECÇÃO DE GÁS	16
3	OBJETIVOS	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS	20
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	21
4.2.1	<i>Difração de Raio x (DRX)</i>	21
4.2.2	<i>Método de Rietveld</i>	21
4.2.3	<i>Análise de Espectroscopia Raman</i>	22
4.2.4	<i>Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	23
4.2.5	<i>Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta/Visível (UV/VIS)</i>	23
4.2.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)</i>	24
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMO SENSOR DE GÁS	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	26
5.2	CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL	31
5.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	34
5.4	ANÁLISE DE UV/VIS	36
5.5	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	39
5.6	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES COMO SENSOR DE GÁS	44
6	CONCLUSÕES	56
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o impacto das emissões de gases nocivos à saúde e ao meio ambiente, apontada pelo último relatório da Organização Mundial da Saúde (ORGANIZATION, 2021), tem estimulado a pesquisa de dispositivos sensores de gás de estado sólido. Novos sistemas tem sido propostos para a detecção de pequenas quantidades (partícula por milhão - ppm ou partículas por bilhão - ppb) de gases inflamáveis (H_2 , etanol, hidrocarbonetos) e tóxicos (H_2S , CO, NO_2), seletivos na presença de gases interferentes (BARBOSA et al., 2017, 2019; SUMAN et al., 2015) e que operem em temperaturas mais próximas das condições ambiente. Recentemente, trabalhos relataram que o aumento da concentração de NO_2 pode influenciar nas infecções por SARS-CoV-2 (MEO et al., 2021; YAO et al., 2021). Tais fatos destacam a urgência no desenvolvimento de novos sensores que sejam simples e acessíveis para o monitoramento desses gases nocivos à saúde e ao meio ambiente.

Geralmente, os semicondutores de óxidos metálicos, como aqueles contendo zinco (KUMAR et al., 2015; ZHU; ZENG, 2017), estanho (BARBOSA et al., 2019; MASTEGHIN; GODOI; ORLANDI, 2019) e titânio (RAMANAVICIUS et al., 2020; ZHANG; GUI; DONG, 2016) são amplamente investigados para aplicações em sensores químicos. Eles destacam-se devido às suas boas propriedades de detecção, como sensibilidade e rápida resposta e recuperação na detecção de gases tóxicos e inflamáveis (KUMAR et al., 2020). Por outro lado, para melhorar a cinética de resposta e recuperação desses sensores são necessárias temperaturas de trabalho acima de 200 °C (BARBOSA et al., 2019; BARSAN; SCHWEIZER-BERBERICH; GÖPEL, 1999; WANG et al., 2010), aumentando o custo de operação, tamanho e consumo de energia dos dispositivos.

Alternativamente, dicalcogenóides do sistema Sn-Se-S têm se mostrado promissores para vários sistemas de detecção devido a sua estrutura cristalina lamelar

(MAO; CHEN, 2020; MENG et al., 2019). Essas lamelas permanecem ligadas por interações de van der Waals, promovendo uma alta relação superfície-volume e expondo pares de elétrons isolados nas bordas dos planos (0 0 1). Um trabalho feito por Yan e colaboradores, demonstrou que os átomos de enxofre podem assumir arranjos diferentes nas bordas do SnS_2 , influenciando diretamente na energia de adsorção da superfície do material. De um modo geral, o trabalho aponta que as bordas são altamente reativas, especialmente na presença de um elemento oxidante com valores de energia de adsorção dissociativa de cerca de -1,03 eV. Na presença de um elemento redutor o valor calculado foi de 0,08 eV (YAN; RAO; DESKINS, 2020). Essas características indicam que esses materiais tem a capacidade natural de detectar mudanças sutis no meio em que são colocados. Isso possibilita o desenvolvimento de dispositivos sensores sensíveis que operem próximos à temperatura ambiente (OU et al., 2015).

Interessante citar que vários trabalhos têm revelado que a estrutura cristalina, espessura das camadas e a composição química obtida nos materiais lamelares são altamente dependentes do método de síntese (AKAMA et al., 2017; LIN et al., 2009; MELQUÍADES et al., 2019; PANDA et al., 2007). Portanto, a escolha do método é crucial para alcançar as propriedades físicas desejadas. Nesse contexto, a moagem mecânica de alta energia pode ser citada como uma rota de baixo custo bem conhecida e capaz de produzir soluções sólidas supersaturadas, fases intermetálicas, quasicristais e ligas amorfas e de alta entropia (SURYANARAYANA, 2019). Especificamente, propriedades e funcionalidades estruturais distintas podem ser obtidas usando diferentes tipos de moinhos, taxas de colisão e tempos de moagem (ACHIMOVÍČOVÁ et al., 2011; BALAZ et al., 2002). Durante a moagem, as transformações químicas e/ou estruturais são induzidas por meio de forças de compressão, cisalhamento e fricção. Portanto, no caso de materiais lamelares, essa técnica pode ser capaz de produzir esfoliação e clivagem,

resultando em um material com defeitos, incluindo vacâncias, contornos de grãos e falhas de empilhamento (LIN et al., 2016). Como consequência, aumentam-se os sítios ativos superficiais, tornando esses materiais adequados para sensores químicos e aplicações eletroquímicas (JARAMILLO et al., 2007; KUMAR et al., 2020).

Dessa maneira, neste trabalho foi investigado a performance dos dicalcogenóides de estanho SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 , sintetizados por moagem mecânica de alta energia, como camada ativa para dispositivos sensores de gás. As propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, vibracionais e ópticas, obtidas em função da composição das amostras, foram investigadas usando difração de raios-X (DRX), refinamento pelo método de Rietveld, Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia Raman e espectroscopia no ultravioleta/visível (UV-Vis).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS DICALCOGENÓIDES SnX_2 ($\text{X}=\text{S}/\text{Se}$)

Os dicalcogenóides SnX_2 ($\text{X}=\text{S}/\text{Se}$), formados por elementos pertencentes ao grupo VI-A da tabela periódica, assumem os estados de oxidação Sn^{4+} e X^{2-} e assemelham-se ao grafite por formar uma estrutura cristalina em lamelas/camadas. Essas lamelas são paralelas ao plano basal (0 0 1), como demonstrado na **Figura 1(a)**. A estrutura é formada a partir de unidades trigonais prismáticas, como mostra a **Figura 1(b)** (BROMLEY; MURRAY; YOFFE, 1972; YAZDANI; YARALI; CHA, 2019). Em uma das primeiras determinações de estrutura cristalina, Dickinson e Pauling estabeleceram que as unidades trigonais prismáticas dessa estrutura formam uma rede bidimensional com simetria hexagonal, conforme visto na **Figura 1(c)** (DICKINSON; PAULING,

1923). Pela **Figura 1(d)** observa-se que esses hexágonos, ao longo do eixo c da célula cristalina, são constituídos por planos de átomos de estanho (Sn) entre dois planos de calcogenóides (S/Se) ligados por ligações covalentes, formando uma única lamela, S/Se-Sn-S/Se, com uma espessura típica de aproximadamente 6-7 Å (CHHOWALLA et al., 2013; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016; YAZDANI; YARALI; CHA, 2019; YUN et al., 2012). As lamelas adjacentes permanecem ligadas por interações de Van der Waals. É interessante citar que medidas de espectroscopia Raman, em um dos primeiros trabalhos na área (WIETING; VERBLE, 1971), indicaram que as interações de van der Waals determinam a existência de um modo de alta intensidade na direção do eixo c da célula cristalina. Isso indica que os planos desses materiais podem facilmente deslizar e clivar (AGNIHOTRI; GARG; SEHGAL, 1975; CHHOWALLA et al., 2013; YUN et al., 2012).

A configuração eletrônica dos calcogenóides na camada de valência pode ser expressa como $ns^2p_x^1p_y^1p_z^2$, sendo imprescindível que o orbital p incorpore dois elétrons não emparelhados juntamente com um par solitário de elétrons. Os orbitais p não pareados participam da ligação covalente entre os calcogenóides e os átomos de metal, enquanto os pares solitários de elétrons são quimicamente inativos. Supõe-se que a superfície da lamela seja terminada pelos pares solitários de elétrons localizados nos orbitais hibridizados sp^3 dos calcogenóides, permitindo a natureza lamelar desses materiais devido à falta de ligações pendentes na superfície (KOLOBOV; TOMINAGA, 2016; YAZDANI; YARALI; CHA, 2019).

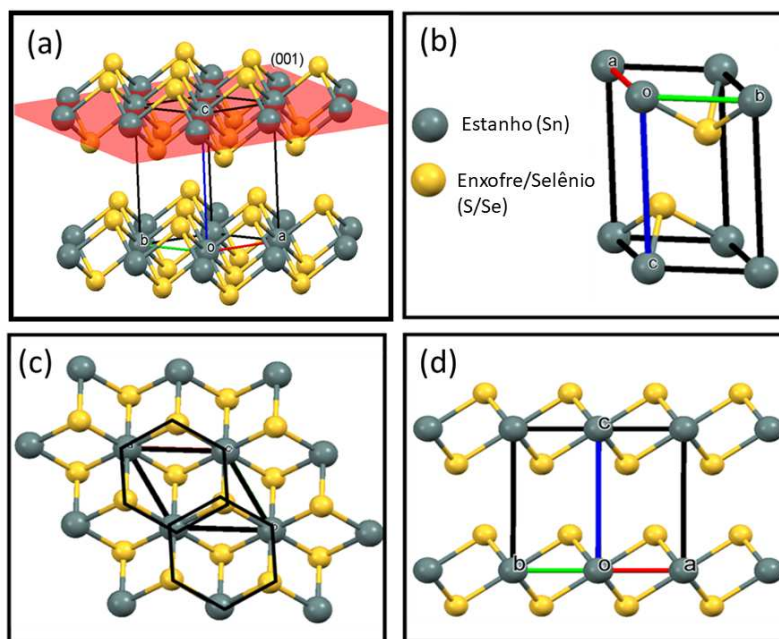


Figura 1. Representação das (a) Camadas Lamelares com empilhamento politípico 2H, (b) Célula Unitária com coordenações unitárias prismáticas trigonais e (c) rede bidimensional com simetria hexagonal que é formada por (d) três planos (X-M-X), sendo um plano centralizado de elementos metálicos (M) ensanduichados por planos de elementos calcogenóides (X).

Outra característica desses materiais formados por elementos calcogenóides, encontra-se no fato das camadas empilharem em diferentes formas gerando um caso especial de polimorfismo denominado politipismo (ANGEL, 1986; KOLOBOV; TOMINAGA, 2016). Os politipos são classificados através de uma nomenclatura que possui um número e uma letra maiúscula (2H, 4H, 3R, etc.). Nessa descrição, o número indica quantas lamelas são necessárias para formação de uma célula unitária na direção $[0\ 0\ 1]$ do cristal (direção basal), enquanto a letra indica o sistema cristalino a que pertence o cristal (CHHOWALLA et al., 2013; WYPYCH; ADAD; GROTHE, 1998). As ligas dicalcogenóides SnX_2 apresentam o politipo 2H. Esse tipo de estrutura favorece a adsorção de oxigênio (DUHALDE et al., 1988) devido a existência das lamelas que facilita a sua difusão através dos canais formados entre os planos adjacentes. Essa característica pode ser interessante para a sensibilidade do material como sensor de gás.

2.2 MOAGEM MECÂNICA DE ALTA ENERGIA

Moagem mecânica de alta energia ou mais comumente conhecido na literatura como *Mechanical Alloying* (MA) é uma técnica de processamento de pó no estado sólido em condições fora do equilíbrio (OKE et al., 2019; SURYANARAYANA, 2019; TAHA; YOUNESS; ZAWRAH, 2019). Destaca-se por ser um método relativamente simples, de baixo custo e favorável para obtenção de materiais difíceis de serem sintetizados via técnicas convencionais (BUX et al., 2011; SIEGEL, 1993; TAHA; YOUNESS; ZAWRAH, 2019). Exemplos são superligas a base de níquel e de ferro reforçadas pela dispersão de óxido de tório ou de ítrio que são insolúveis em metais derretidos. MA foi desenvolvida, originalmente a 50 anos, para produzir essas superligas aplicadas no setor aeroespacial e em condições de alta temperatura (BENJAMIN, 1970). Atualmente, MA é reconhecida como uma rota importante para sintetizar materiais que podem ser aplicados na área de termoeletrônicos (MURUGASAMI et al., 2019), células solares (ZHOU et al., 2016), super capacitores (LI et al., 2016), catalisadores (SOMO et al., 2020), sensores de gás (ABDULLAH et al., 2019), entre outros. Os materiais produzidos incluem soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias, fases quasicristalinas, ligas amorfas e ligas de alta entropia. Além disso, materiais na escala nano são produzidos em praticamente todos os sistemas (SURYANARAYANA, 2019).

O mecanismo de MA é baseado em um ciclo repetitivo de soldagem a frio, fratura e ressoldagem das partículas de pó em um moinho de alta energia. A finalidade é submeter o material a um estado fora do equilíbrio, ou seja, a uma variação positiva da energia livre de Gibbs (PETER, 2008; SOUZA, 2006). Os pesquisadores tradicionalmente usam temperatura, pressão, luz ou eletricidade para retirar o material do estado de equilíbrio. Mas MA usa o estresse mecânico através de processos de deformações plásticas severas

(SURYANARAYANA, 2019). Como tudo na natureza tende a minimização de energia, esses elementos acabam transitando para novas fases, ligas, ou até mesmo fases amorfas, através de mecanismos físicos como a difusão atômica (EL-ESKANDARANY, 2015; SURYANARAYANA, 2001, 2019). Por este método é possível estender os limites de solubilidade sólida para determinado sistema e refinar o tamanho dos grãos para dimensões na escala de nanômetros. (MIRANDA HERNÁNDEZ et al., 2006; NIESPODZIANA et al., 2010; SURYANARAYANA, 2019; TAHA; YOUNESS; ZAWRAH, 2019; YOUNESS; TAHA; IBRAHIM, 2017).

A **Figura 2** mostra um esquema simplificado das etapas envolvidas em um processo de MA. Começa com o carregamento de pós elementares individuais ou ligas, juntamente com o meio de moagem (esferas) em um recipiente. Mantém uma proporção de massa de esferas e massa do pó, que é chamada de BPR (*ball to powder ratio*). Em seguida o recipiente é fechado. Caso a amostra sintetizada não seja um óxido, o recipiente deve ser fechado em uma atmosfera inerte com auxílio de uma *glovebox*, por exemplo. Por fim, esse conjunto é colocado em um moinho de alta energia e o processo inicia sendo mantido até a obtenção do equilíbrio da fase. Esse desenvolvimento até o equilíbrio pode ser acompanhado por técnicas de caracterização estrutural, como medidas de difração de raio x (DRX).

Interessante citar, que a BPR é um importante parâmetro para o processo de MA e deve ser definida no início do processo, pois, está associada a quantidade de energia que será inserida no sistema influenciando diretamente no tempo de obtenção da fase desejada. A princípio, quanto maior a BPR, menor é o tempo de obtenção da amostra. Por outro lado, as esferas precisam de espaço para se movimentar dentro do jarro. Por isso a BPR fica limitada, no máximo, a ocupação da metade do volume do jarro. Mas em aplicações práticas, geralmente, a ocupação é ainda menor.

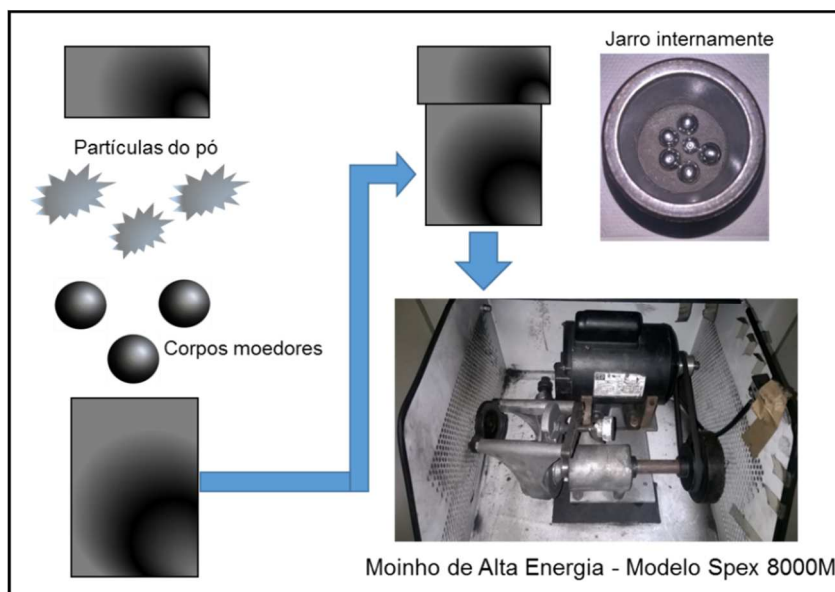


Figura 2. Esquema simplificado das etapas envolvidas no processo de *mechanical alloying* (MA). Inicialmente coloca-se dentro do jarro a mistura de pó e corpos moedores. Em seguida o jarro é fechado e colocado em um moinho.

2.3 MECANISMOS DE DETECÇÃO DE GÁS

Um sensor de gás é um dispositivo que detecta um gás convertendo em um sinal que pode ser medido. Normalmente esse sinal tem natureza elétrica, como frequência, corrente, tensão e resistividade (FIERRO, 2005). No caso de sensores químicos semicondutores, o sinal de entrada é de natureza química, e é gerado pelas interações ou reações que ocorrem na superfície quando um gás redutor ou oxidante adsorve no material (BARATON; MERHARI, 2005; JI; ZENG; LI, 2019)

Para entender o comportamento dos semicondutores como sensores de gás, é importante compreender os mecanismos de detecção associado às interações sólido-gás que ocorrem na superfície do sensor. Os modelos mais utilizados para explicar esse processo complexo estão baseados em mecanismos de fisissorção e/ou quimissorção. O primeiro está associado a interações de polarização entre o gás e a superfície do material sensor sem transferência de carga ou modificações da superfície. Enquanto o segundo

envolve a formação de ligações químicas e transferência de carga. Ambos podem induzir mudanças nas propriedades elétricas do sensor (CALVI et al., 2016).

Os mecanismos de fisissorção e quimissorção são explicados por Hong e colaboradores a partir de diagramas de banda de energia e adaptado para esse trabalho como demonstrado na **Figura 3** (HONG et al., 2018). Considerando um semicondutor do tipo-n, assume-se, inicialmente, que a flexão na banda de energia na superfície do semicondutor é quase plana quando exposta ao gás de referência (O_2) à temperatura ambiente. Nessa temperatura, quando o semicondutor entra em contato com as moléculas de um gás de teste, ocorre a fisissorção através de interações de dipolo e de van der Waals que polariza as moléculas com a superfície do material. Essas interações não resultam em ligações eletroquímicas ou transições eletrônicas, como ocorrem em ligações iônicas e covalentes. Mas segundo Hong, Calvi e colaboradores, alteram a função trabalho do material e consequentemente a sua resistividade, devido a mudança na mobilidade dos portadores de carga (CALVI et al., 2016; HONG et al., 2018), conforme demonstrado na **Figura 3(b)**. Em mecanismos de fisissorção, a intensidade dessa mudança na resistividade é principalmente associada a afinidade eletrônica da superfície do material com o gás de teste (OU et al., 2015). Em temperaturas superiores, geralmente acima de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, as moléculas de O_2 reagem na superfície dos semicondutores extraindo elétrons da banda de condução (E_c) e os aprisionando na superfície na forma de íons (FIERRO, 2005). Esse processo leva a uma flexão da banda de energia e uma região com depleção de elétrons que também altera a função trabalho do material, como mostrado na **Figura 3(c)**. Em seguida, a reação dos gases de teste com as espécies molecular (O_2^-) e/ou atômicas (O^- , O^{2-}) e a própria superfície do semicondutor alteram novamente a flexão da banda, resultando na alteração da resistividade elétrica do material (BARSAN; WEIMAR, 2001; WANG et al., 2010).

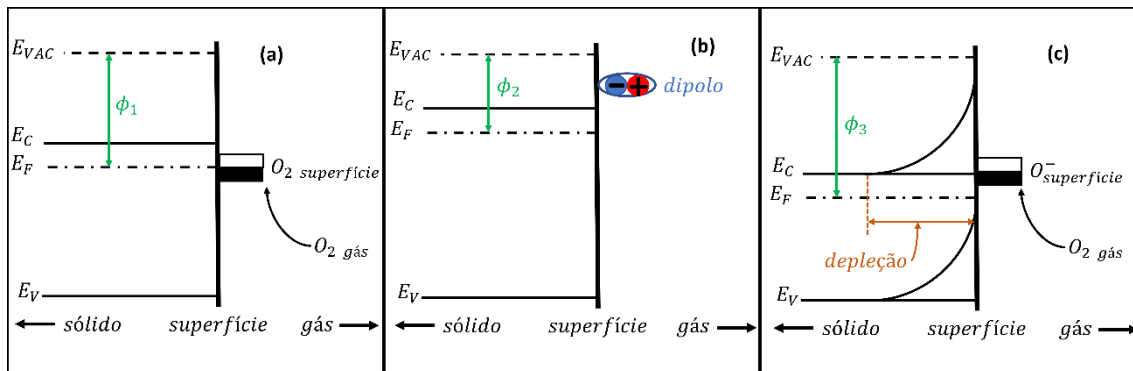


Figura 3. Mecanismos de detecção de um semiconductor do tipo n. (a) Diagrama de banda de energia quando exposto ao gás de referência. Presume-se que não haja flexão na banda de energia. (b) Na fisissorção, a banda de energia desloca-se por dipolos induzidos diminuindo a função trabalho de ϕ_1 para ϕ_2 . (c) Na quimissorção, ocorre transição de elétrons entre o gás adsorvido e a superfície do semiconductor levando a uma região com depleção de elétrons aumentando a função trabalho de ϕ_1 para ϕ_3 . E_{VAC} , E_C , E_V e E_F são a energia da banda de vácuo, de condução, de valência e o nível de Fermi, respectivamente. Adaptado de (HONG et al., 2018).

A **Figura 4** mostra esquematicamente os modelos estrutural e de banda que explicam melhor os mecanismos de quimissorção que ocorrem na superfície de um semiconductor do tipo-n durante a interação com o gás. É conhecido que O^- é a espécie de oxigênio dominante nas temperaturas de operação entre 200 a 400 °C (BARBOSA et al., 2019; BARSAN; SCHWEIZER-BERBERICH; GÖPEL, 1999), que é a temperatura de trabalho para a maioria dos sensores de gás baseado em óxidos metálicos. Para o esquema apresentado, observa-se que as espécies O^- interagem com o gás CO por meio de um processo de oxidação. Isso faz com que os elétrons inicialmente aprisionados pelas espécies de oxigênio sejam liberados para o material semiconductor. Isso resulta no decréscimo do número de espécies O^- na superfície do material, implicando na diminuição da espessura da camada de depleção. Desta forma, a barreira de Schottky entre dois grãos é reduzida, facilitando que os elétrons se movam através dos diferentes grãos. (WANG et al., 2010).

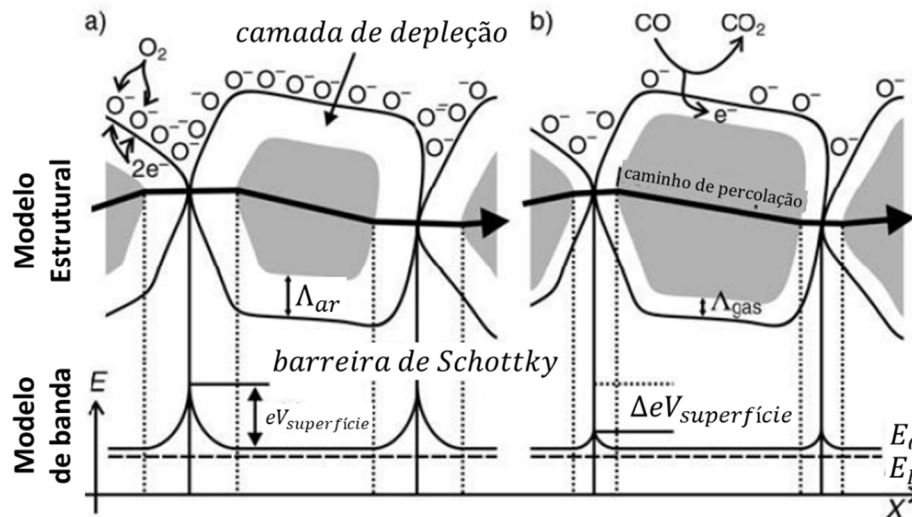


Figura 4. Modelo estrutural e modelo de bandas do mecanismo condutor de um semicondutor de óxido metálico policristalino (a) em uma atmosfera de O_2 como referência e (b) na presença de CO . Adaptado de (WANG et al., 2010).

3 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo principal desenvolver dispositivos sensores de gás com base em dicalcogenóides de estanho.

Pode-se dividir as etapas da pesquisa nos seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar as fases de dicalcogenóides de estanho SnS_2 , $Sn(S_{0.5}Se_{0.5})_2$ e $SnSe_2$ através da moagem mecânica de alta energia;
- Por refinamento estrutural, através do método de Rietveld, estudar a estrutura cristalina das amostras;
- Por espectroscopia Raman, analisar as propriedades opto-vibracionais da estrutura cristalina;
- Por medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC, identificar substâncias não reagidas e avaliar a estabilidade térmica das amostras;
- Por espectroscopia no ultravioleta visível – UV-Vis, estimar o *band gap* pelo método de Tauc;

- Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), estudar as propriedades morfológicas dos materiais;
- Produzir dispositivos sensores pela deposição dos materiais sintetizados sobre eletrodos interdigitais e testá-los como sensor de gás;
- Auxiliar no desenvolvimento da ciência e tecnologia no país.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

As amostras foram sintetizadas a partir de uma mistura de Sn (Alfa Aesar – 98,8%), Se (Alfa Aesar - 98,8%) e S (Alfa Aesar – 98,8%), com as seguintes composições nominais: $\text{Sn}_{34}\text{S}_{66}$ (SnS_2), $\text{Sn}_{34}\text{Se}_{33}\text{S}_{33}$ ($\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$) e $\text{Sn}_{34}\text{Se}_{66}$ (SnSe_2). Os precursores e 5 esferas de aço de 8 mm de diâmetro foram colocados em um jarro cilíndrico de aço. Para evitar a oxidação, o jarro foi selado dentro de uma *glovebox* com argônio. A relação de massa das esferas e amostra (BPR) foi de 5:1. Um moinho vibratório modelo Spex-8000m foi usado para o processo de moagem à temperatura ambiente por cerca de 5h para cada amostra. Este tempo de moagem foi escolhido porque observou-se amostras com um maior nível de microtensão e menores tamanhos de cristalitos quando comparadas às amostras moídas por 100 h. No entanto, é importante citar que esses dicalcogenóides de estanho podem ser sintetizados com apenas 1 h de moagem (DA SILVA MARQUES et al., 2019; MELQUÍADES et al., 2019; TAKENO et al., 2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Difração de Raio x (DRX)

Os dados de difração de raios X (DRX) foram obtidos em um equipamento da Panalytical, modelo Empyrean, operando no modo de reflexão e usando radiação de Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 0,1541838$ nm) com tensão e corrente de aceleração de 40 kV e 40 mA, respectivamente. Os fótons de raio x foram detectados por um detector do tipo de área (detector PIXcel3D-Medipix3 1 x 1). As medidas foram realizadas em uma faixa angular de 10-90° de 2θ com 0,02° de passo e o tempo de aquisição de 2 s.

4.2.2 Método de Rietveld

O refinamento estrutural foi realizado pelo Método de Rietveld através do pacote de programas GSAS-EXPGUI (LARSON; VON DREELE, 1994). Dentre as funções disponíveis para ajuste do *background* foi escolhido um polinômio de Chebyshev de oitava ordem. Para o ajuste do perfil, utilizou-se a função pseudo-Voigt convoluída com uma função assimétrica de Finger, Cox e Jephcoat (LARSON; VON DREELE, 1994) (função 4 do GSAS-1). Essa função possui o modelo fenomenológico de Stephens para ajuste de padrões que possuem alargamento de linha anisotrópico provenientes de microdeformações estruturais e efeito de estrutura (LEINWEBER; MITTEMEIJER, 2004; PAIVA-SANTOS, 2001; STEPHENS, 1999). A fim de ajustar os efeitos da orientação preferencial, foi usado um modelo de harmônicos esféricos (ODF) (MELQUÍADES et al., 2019; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008) com oito parâmetros, implementado no GSAS.

O tamanho médio de cristalitos foi calculado pela fórmula de Scherrer (MUNIZ et al., 2016):

$$D = \frac{0,91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (1)$$

e a microtensão, foi estimado utilizando a equação de Stokes e Wilson (STOKES; WILSON, 1944):

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4 \tan\theta} \quad (2)$$

Nessas equações λ é o comprimento de onda utilizado nas medidas de difração e θ é o ângulo de Bragg. Enquanto β_L e β_G são as contribuições lorentzianas e gaussianas, respectivamente, nas curvas simuladas a partir das medidas de DRX. Pela função pseudo-Voig, elas podem ser calculadas utilizando a máxima largura a meia altura (Γ) e o parâmetro de coeficiente de mistura (η) obtido diretamente da análise pelo método de Rietveld (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016):

$$\beta_G = \frac{\Gamma}{2} \left[\frac{\pi(1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,00810\eta^3)}{\ln 2} \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3) \quad (4)$$

Todos os deslocamentos atômicos foram considerados isotrópicos e fixados em 0.025 Å.

4.2.3 Análise de Espectroscopia Raman

As medidas de Espectroscopia Raman foram feitas em um equipamento da Horiba Jobin-Yvon, modelo iHR320, equipado com um laser de Hélio-Neônio - He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) e operado com a potência de 30 mW. Um detector CCD (*charge-coupled device*) resfriado com nitrogênio líquido foi usado para aquisição dos dados. O tempo de

aquisição foi de 40 segundos. Cada dicalcogenóide de estanho foi submetido a 4 medidas, a fim de otimizar os resultados e verificar possíveis erros.

4.2.4 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras foi investigado a partir de termogramas obtidos por um DSC da Shimadzu, modelo DSC-60. As amostras foram aquecidas de 40 a 600 °C usando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Cadinhos de alumínio foram usados para referência e deposição das amostras e permaneceram sob um de fluxo de argônio com taxa de 50 ml/min.

4.2.5 Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta/Visível (UV/VIS)

As medidas de UV/VIS foram feitas solubilizando cerca de 0,01 g de amostra em 10 ml de água destilada com o auxílio de um sonificador da Quimis, modelo Q335D. Uma pequena quantidade foi colocada em uma cubeta de quartzo para a medida de absorbância $Abs(\lambda)$ em um equipamento da Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, equipado com detector de fotodiodo de silício e operado na faixa espectral de 200 a 1100 nm.

Os valores de *band gap* foram estimados pelo método de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966) que relaciona o coeficiente de absorção e a energia de *band gap*:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_b)^{1/n} \quad (5)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência, E_b é a energia de *band gap* e C é uma constante. Os valores de n para transição direta permitida, indireta permitida, direta proibida e indireta proibida são 2, 1/2, 2/3 e 1/3, respectivamente. A relação entre coeficiente de absorção, espessura da amostra (d) e o coeficiente de absorção experimental $Abs(\lambda)$ é dado por $\alpha = (2,303/d)Abs(\lambda)$

(GHOBADI, 2013). Portanto, a relação entre a absorbância $Abs(\lambda)$ e a energia de *band gap* pode ser expressa como:

$$Abs(\lambda)hv = B(hv - E_b)^{1/n} \quad (6)$$

Onde B é uma nova constante associada com a espessura da amostra e deve ser incluída no procedimento de ajuste (BALTAZAR-RODRIGUES et al., 2008).

A energia de *bandgap* (E_b) das amostras é estimado ajustando as regiões retas do gráfico $(Abs(\lambda)hv)^n$ vs hv e extrapolando a parte reta ao eixo hv (VIEZBICKE et al., 2015).

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

As características morfologias dos dicalcogenóides SnS_2 , $Sn(S_{0.5}Se_{0.5})_2$ e $SnSe_2$ foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura de emissão por campo (MEV-FEG; JEOL, modelo JSM 7500F) operado por elétrons secundários.

Para fabricação do dispositivo sensor de gás, as amostras são diluídas em um solvente. Portanto, a investigação das características morfológicas dos materiais quando dissolvidos em água e isopropanol, seguida de secagem natural à temperatura ambiente (TA) ou por radiação infravermelho (RI), foi incluída neste trabalho. Adicionalmente, as amostras foram tratadas termicamente a 300 °C e diluídas em água e isopropanol, seguidas de secagem à TA, para reproduzir a morfologia na condição de temperatura máxima em que os dispositivos sensores de gás foram testados. As imagens foram tratadas usando o software livre ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012). Os histogramas de tamanho dos grãos foram ajustados considerando uma distribuição lognormal.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMO SENSOR DE GÁS

Medições de detecção de gás foram realizadas a partir da deposição direta dos dicalcogenóides de estanho SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 sobre substratos de alumina com eletrodos interdigitais de platina (dedos de Pt de 200 μm , espaçados de 150 μm). Esses eletrodos foram submetidos a um tratamento térmico a 200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e patamar de 2 horas, para eliminação do solvente e estabilização do material no substrato. A resistência elétrica dos sensores foi monitorada usando um aquisitor de dados Agilent (modelo 34972 A), com módulo multiplexador (modelo 34901), durante ciclos de exposição dos gases NO_2 , CO e H_2 diluídos em ar sintético (linha de base do gás) com o auxílio de controladores de fluxo de massa (MKS, modelo GV50A). Ciclos com concentrações entre 2 a 100 ppm dos gases analitos foram realizados por 20 min, seguidos por 60 min de exposição ao ar sintético. O fluxo total de gás foi mantido constante a 100 sccm (*Standard cubic centimetres per minute*) durante as medidas. Os sensores foram expostos a um fluxo de ar sintético por 12 h, para cada temperatura de operação, com a finalidade de atingir uma resistência de linha de base estável por meio da dessorção e arraste das impurezas. As medidas foram realizadas com as temperaturas de operação variando entre 30 a 300 °C usando um sistema de *self-heating*, tanto para os gases oxidantes, quanto para os gases redutores. O sinal de resposta do sensor foi definido como $R_{\text{gas}}/R_{\text{ar}}$ para gases oxidantes e $R_{\text{ar}}/R_{\text{gas}}$ para gases redutores, onde R_{gas} e R_{ar} é a resistência elétrica do sensor na presença dos gases analitos (NO_2 , CO e H_2) e ar sintético, respectivamente. O tempo de resposta e de recuperação foram definidos como o tempo necessário para a resistência atingir 90% do seu valor final, após a inserção e remoção do gás analito na câmara de teste (FIERRO, 2005; KIM et al., 2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Os difratogramas obtidos por DRX para as amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 são mostrados na **Figura 5**. Não foram observados picos associados a elementos precursores não reagidos ou fases de óxido. Todos os materiais foram indexados a uma estrutura politípica 2H-SnX_2 pertencente ao grupo espacial $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (N° 164). Um bom acordo foi notado entre as reflexões de Bragg experimentais e o modelo cristalográfico obtido do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Nessa estrutura, os átomos de Sn ocupam a posição Wyckoff $1a$ (0, 0, 0), enquanto os átomos de S/Se são distribuídos nas posições Wyckoff $2d$ ($2/3$, $1/3$, $1/4$).

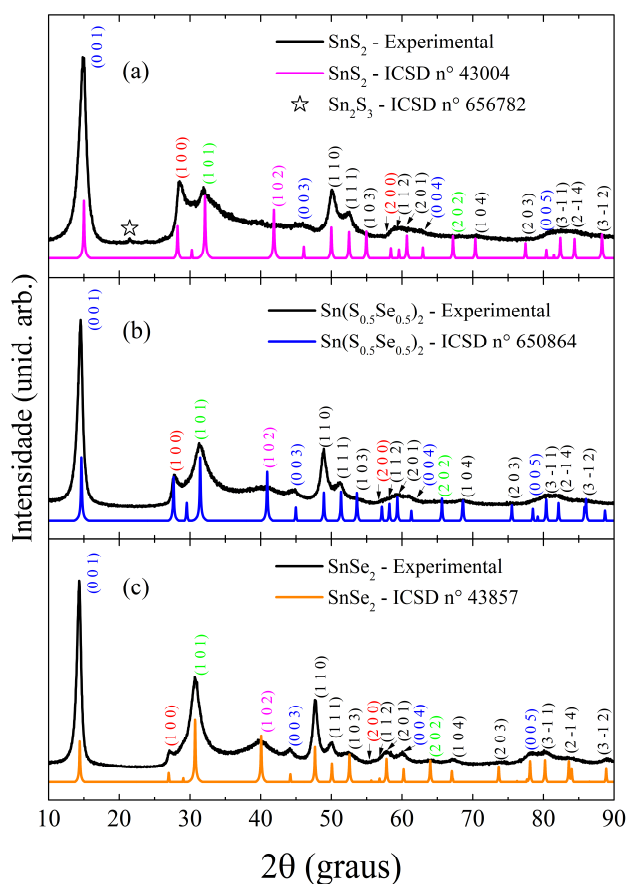


Figura 5. Padrões de DRX das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 juntamente com as suas respectivas indexações. As cores das reflexões hkl foram usadas para identificar planos da mesma família.

Os padrões de DRX mostrados na **Figura 5**, demonstram picos com larguras e intensidades experimentais bastante peculiares, alternando entre picos intensos e estreitos e de baixa intensidade e alargados. Essas características, claramente, desviam-se de um modelo livre do efeito de tamanho de cristalitos, microtensão ou efeito de textura. Isso sugere que a amostra deve estar na escala nanométrica e possui defeitos, além de ser altamente orientada. A orientação dos planos cristalográficos pode ser facilmente confirmada através da divergência entre as intensidades dos picos, do plano (0 0 1), experimentais e o livre de defeitos dos modelos cristalográficos indexados (BORGES et al., 2016; MELQUÍADES et al., 2019; ZHANG et al., 2018). Em torno de 40° de 2θ , o pico associado ao plano difratado (1 0 2) de todas as amostras exibiram um alargamento atípico, seguido por uma forte redução de suas intensidades que não pode ser explicada apenas em função da orientação preferencial típica de materiais lamelares. De fato, essa redução pode ser indicativa de uma alta densidade de defeitos, como vacâncias e falhas de empilhamento, introduzida pela moagem mecânica de alta energia (DA SILVA et al., 2014; DA SILVEIRA FIRMIANO et al., 2014; MELQUÍADES et al., 2019).

A **Figura 5(a)** mostra um pico de baixa intensidade em torno de 21° de 2θ na amostra SnS_2 . Por se tratar de um único pico, a sua identificação é extremamente difícil. No entanto, a fase Herzembergita Sn_2S_3 com simetria Pnma, foi considerada a única fase com um pico nesta posição considerando os diagramas de fases Sn-S, Sn-O, S-O e Se-S-O. Embora a indexação de uma única reflexão não seja condição suficiente para indicar a formação dessa fase, Burton e colaboradores apontaram que o Sn_2S_3 é mais estável do que a fase SnS_2 devido à sua entalpia de formação mais baixa. Os autores determinaram que depois de nucleada, a fase secundária Sn_2S_3 não dissocia facilmente permanecendo no material final. Além do mais, eles verificaram que a diferença percentual de enxofre para formar SnS_2 ou Sn_2S_3 é mais ou menos próxima. (BURTON; WALSH, 2012). Dessa

forma, supõe-se que no processo de mistura regiões heterogêneas não estequiométricas podem ter surgido, permitindo a formação da fase Sn_2S_3 quando impactadas pelas esferas de moagem.

O refinamento pelo método de Rietveld foi aplicado nos padrões de DRX para obter os parâmetros estruturais das amostras. Os gráficos dos refinamentos estão mostrados na **Figura 6**. A diferença residual mínima entre o gráfico experimental e o simulado atestam a qualidade do refinamento obtido, apesar de um perfil de linha complexo que torna o refinamento de Rietveld uma tarefa não trivial. A principal razão para isso são as muitas alterações estruturais obtidas nesses materiais devido a mudança nas posições atômicas, efeitos de textura, anisotropia e defeitos cristalinos. Características que são fortemente correlacionadas com o perfil de intensidade e qualidade do refinamento (BUCHSBAUM; SCHMIDT, 2007; TOBY, 2006).

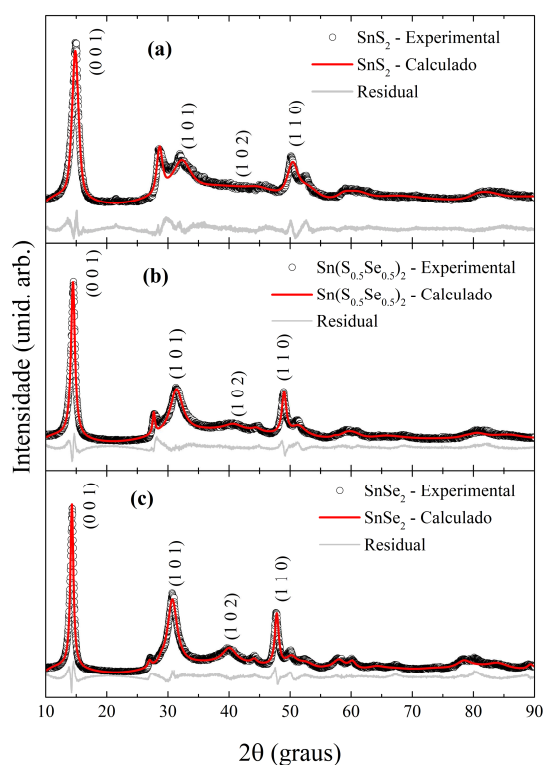


Figura 6. Gráficos dos refinamentos pelo método de Rietveld das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 . Os planos mais bem fitados pelo refinamento estão identificados, assim como o plano (1 0 2) associado com a existência da falha de empilhamento.

Os parâmetros de rede simulados e os fatores-R e χ^2 estão listados na **Tabela 1**. O volume da célula unitária obtido é quimicamente razoável quando comparado com amostras nanocristalinas (BORGES et al., 2016; KABOUCHE et al., 2019; YU et al., 2015). Por isso, os valores dos fatores-R e χ^2 obtidos são aceitáveis, considerando a dificuldade do refinamento. Devido à diferença entre os raios iônicos de S e Se, a fase SnS_2 apresentou um parâmetro de rede menor do que SnSe_2 , enquanto a solução sólida $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ apresentou um valor médio. A orientação preferencial caracterizada pela alta intensidade relativa da reflexão (0 0 1) foi simulada pelo modelo ODF. Os índices de textura encontrados foram 4,4, 8,3 e 6,5 para as amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e SnSe_2 , respectivamente. Valores maiores que 1 corroboram a existência da orientação preferencial, conforme a descrição teórica encontrada no manual do GSAS. Assim, esses resultados demonstram que a manipulação racional dos parâmetros usados para sintetizar dicalcogenóides de estanho por moagem mecânica de alta energia, pode ser um método simples para a obtenção de amostras altamente texturizadas que apresentem propriedades ópticas, elétricas e mecânicas anisotrópicas (NEWNHAM, 2005).

Tabela 1. Parâmetros da célula unitária das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e SnSe_2 obtidos pelo método de Rietveld.

Amostras	Parâmetros de rede (nm)	Volume (nm^3)	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2
SnS_2	$a = b = 0.36452$ (5) $c = 0.5899$ (1)	6.789 (1)	13.1	9.8	7.7
$\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$	$a = b = 0.37192$ (4) $c = 0.6042$ (1)	7.238 (1)	11.4	8.8	6.5
SnSe_2	$a = b = 0.38105$ (4) $c = 0.6141$ (1)	7.723 (1)	12.1	9.2	7.8

O grande alargamento e a redução da intensidade distorcem bastante os picos de DRX, tornando a estimativa do tamanho de cristalito e microtensão consideravelmente difícil para as amostras. Dessa maneira, somente os planos hkl identificados na **Figura 6**

foram usados para a estimativa desses parâmetros que se baseou no método de linha única (*single-line*). A **Figura 7** mostra as variações de tamanho de cristalito e nível de microtensão da rede cristalina para os planos hkl selecionados. A dependência não monotônica observada ao longo de 2θ pode ser atribuída ao método de síntese, bem como à anisotropia estrutural intrínseca da fase SnX_2 que envolve ligações de van der Waals na direção $[0\ 0\ l]$ (SELEY; NATH; PARKINSON, 2009; YANG; JIANG; WEI, 2017). Como a família $\{1\ 0\ l\}$ é mais suscetível a deslizamento/clivagem e distorções durante o processo de moagem de alta energia, espera-se que esses planos apresentem os valores D_{hkl} menores e ε_{hkl} maiores.

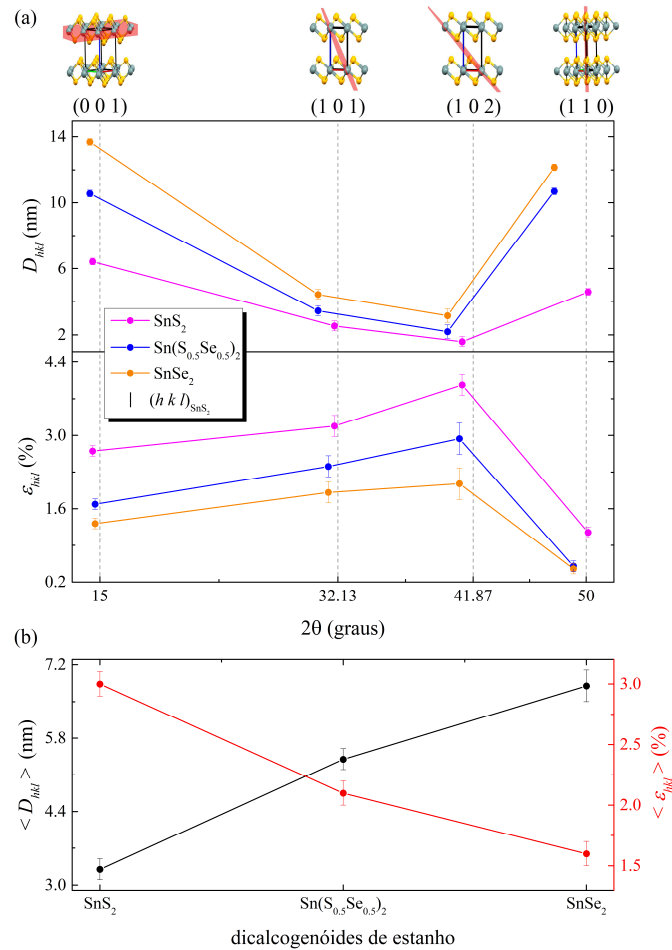


Figura 7. (a) perfil anisotrópico dos tamanhos de cristalitos (D_{hkl}) e microtensão (ε_{hkl}), assim como a representação esquemática dos planos cristalográficos. (b) D_{hkl} e ε_{hkl} das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 .

Na **Figura 7(b)** os valores $\langle D_{hkl} \rangle$ e $\langle \varepsilon_{hkl} \rangle$ revelam amostras com tamanho de cristalitos nanométricos e alta microtensão na rede cristalina. Essa última fortemente correlacionada com defeitos estruturais. A amostra SnX_2 formada com átomos de enxofre (S), que são mais leves quando comparados com selênio (Se), demonstra ser mais dúctil e propenso a níveis mais altos de defeitos (CHU et al., 2020; LAI et al., 2018). Nesse sentido, uma substituição progressiva dos sítios X por calcogenóides mais pesados tornam os cristalitos ligeiramente maiores e reduzem a densidade de defeitos. Uma substituição completa com Se é suficiente para tornar o sistema menos dúctil, reduzindo o nível de microtensão em aproximadamente 45% na fase SnSe_2 .

5.2 CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com a finalidade de identificar os modos vibracionais dos materiais, conforme mostrado na **Figura 8**. No polítipo 2H, cada camada da célula unitária possui três átomos de espessura conduzindo a nove modos vibracionais, seis dos quais são opticamente ativos. A representação irreduzível do grupo D_{3d} (Γ_{3d}) no centro da zona de Brillouin é (GUPTA et al., 1988; MEAD; IRWIN, 1976): $\Gamma_{\text{IR}} = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u$. A **Figura 8(a)** fornece uma representação esquemática dos modos Infravermelhos e Raman dessa estrutura (CHANCHAL; GARG, 2006).

Os picos Raman observados, para todas as amostras, são bastante alargados e próximos aos modos A_{1g} e E_g de referência para as amostras do sistema Sn-S e Sn-Se (CHANCHAL; GARG, 2006; DE GROOT et al., 2012; GONZALEZ; OLEYNIK, 2016; HAYASHI et al., 2020; PRICE et al., 1999; SMITH; MEEK; LIANG, 1977). Para SnS_2 , o pico do modo $E_{g(\text{Sn-S})} \sim 220 \text{ cm}^{-1}$ de baixa intensidade e do modo $A_{1g(\text{Sn-S})} \sim 310 \text{ cm}^{-1}$

bastante intenso são observados e mostrados na **Figura 8(b)**. Para SnSe_2 , um perfil de pico semelhante ao SnS_2 foi notado, como apresentado na **Figura 8(d)**, com os modos $E_{g(\text{Sn-Se})} \sim 111 \text{ cm}^{-1}$ e $A_{1g(\text{Sn-Se})} \sim 183 \text{ cm}^{-1}$. Provavelmente a baixa intensidade dos picos associados aos modos $E_{g(\text{Sn-S})}$ e $E_{g(\text{Sn-Se})}$ é resultado da redução dos centros de espalhamento quando a espessura dos cristalitos na direção perpendicular às camadas da célula cristalina diminuem (WANG et al., 2017; YU et al., 2015). Os picos dos modos $A_{1g(\text{Sn-S})}$, $E_{g(\text{Sn-Se})}$ e $A_{1g(\text{Sn-Se})}$ são claramente alargados e deslocados para a esquerda (*redshift*). Essa característica normalmente é encontrada em semicondutores nanométricos com tamanho de cristalitos reduzido e alta microtensão (RICHTER; WANG; LEY, 1981). Nesse contexto, é importante notar que o pico do modo $A_{1g(\text{Sn-S})}$ é mais largo do que do $A_{1g(\text{Sn-Se})}$. Esse fato está de acordo com os resultados de DRX, onde a amostra SnS_2 tem o maior valor de microtensão e os menores tamanhos de cristalito. Além disso, foi observado que à medida que o conteúdo de Se aumenta no sítio 2d da estrutura politépica 2H, um deslocamento para esquerda (*redshift*) dos modos E_g e A_{1g} ocorre em conjunto com o aumento dos parâmetros de rede. Também notou-se um ligeiro deslocamento para direita (*blueshift*) do modo $E_{g(\text{Sn-S})}$ que aparentemente contradiz a associação do deslocamento do pico com o aumento da microtensão e diminuição do tamanho de cristalitos. No entanto, Price e colaboradores argumentam que o modo $E_{g(\text{Sn-S})}$ pode variar dependendo da orientação do laser (PRICE et al., 1999). Em outras publicações este modo Raman está ausente ou com uma intensidade muito baixa (WANG et al., 2017; YU et al., 2015).

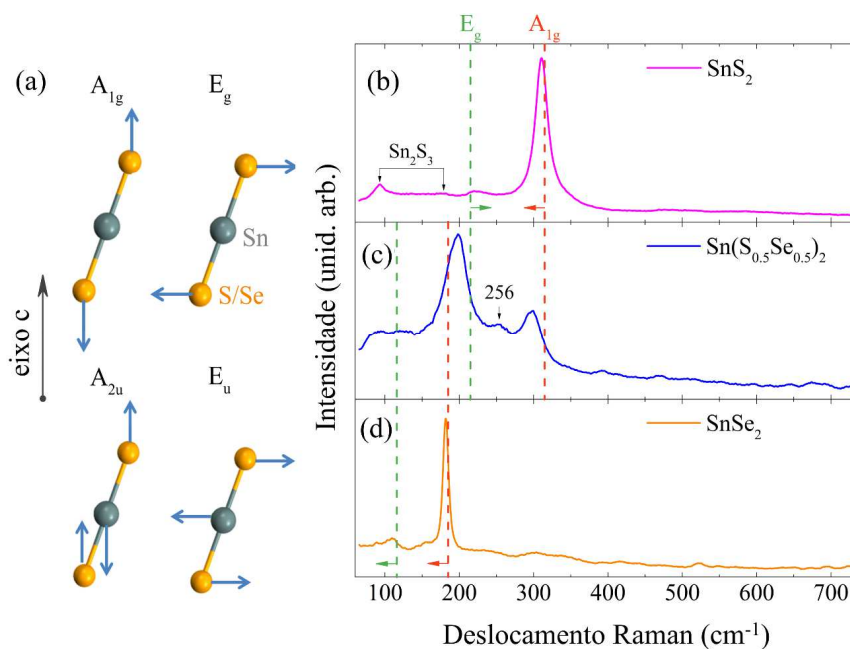


Figura 8. (a) Representação esquemática dos vetores de deslocamento atômico para os modos ativos Raman (A_{1g} e E_g) e Infravermelho (A_{2u} e E_u), respectivamente. Espectroscopia Raman das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 . As linhas tracejadas representam os modos de referência E_g (em verde) e A_{1g} (em vermelho) para as ligações Sn-S e Sn-Se.

Na **Figura 8(b)** é mostrado o espectro Raman da solução sólida $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$. Um pico abaulado quase não visto em $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$ pode ser associado ao modo E_g (Sn-Se), enquanto o pico em $\sim 298 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao A_{1g} (Sn-S). A intensidade do pico em $\sim 199 \text{ cm}^{-1}$ assemelha-se à soma dos modos A_{1g} (Sn-Se) e E_g (Sn-S). É interessante notar que os picos dos modos A_{1g} e E_g para $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ são bastante assimétricos e mais alargados do que os das amostras SnS_2 e SnSe_2 . Em um trabalho recente, a origem dessas características foi associada a flutuações na massa reduzida e constante de mola do sistema devido a uma distribuição aleatória de átomos S e Se na rede que dá origem a diferentes combinações de ligações, como, Se-Sn-Se, S-Sn-S, Se-Sn-S e S-Sn-Se (WANG et al., 2017). Além disso, a existência de um modo adicional em $\sim 256 \text{ cm}^{-1}$ pode ocorrer de origens físicas distintas: defeitos, capazes de quebrar a simetria dos cristais com centro de inversão (SOUZA et al., 2011); ou quando a massa de um elemento substituto é menor que a massa reduzida do composto formado pelos outros dois elementos, que por sua vez modificam

o comportamento dos modos A_{1g} e E_g (CHANG; MITRA, 1971; WALSH; JANDL; HARBEC, 1980). Em um trabalho teórico, Gupta e colaboradores previram um modo ativo Raman em $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ considerando um sistema $\text{SnS}_x\text{Se}_{x-2}$ com estrutura formada em camadas (GUPTA et al., 1988). Em seu modelo, metade dos átomos de S e Se estão distribuídos aleatoriamente no plano superior e a outra metade no plano inferior da camada. Como essa distribuição da posição dos átomos em amostras obtidas por moagem é extremamente difícil, conclui-se que o surgimento do modo Raman observado em 256 cm^{-1} pode estar relacionado a defeitos nas ligações Sn-Se e Sn-S distribuídas aleatoriamente na rede.

Os modos Raman adicionais observados abaixo de 140 cm^{-1} e acima de 260 cm^{-1} nas amostras SnSe_2 e $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ estão relacionados a quantidades muito pequenas de Se disperso, conforme relatado em outros trabalhos (NAGATA; ISHIBASHI; MIYAMOTO, 1981; WARD, 1968). Além disso, os modos em 91 cm^{-1} e 179 cm^{-1} na amostra de SnS_2 estão de acordo com a fase secundária de Sn_2S_3 (REDDY; KUMAR, 2016), corroborando com a identificação feita por DRX.

5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A **Figura 9** apresenta as curvas de DSC das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e SnSe_2 . Todas as curvas exibem uma linha de base com comportamento exotérmico que pode estar relacionado ao relaxamento dos centros de defeitos e aumento no tamanho de cristalitos (MELQUÍADES et al., 2019; MICHIELON DE SOUZA et al., 2016). O detalhe da **Figura 9** mostra um pequeno evento endotérmico em aproximadamente 231°C nas amostras SnS_2 e $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$. Esse evento é associado a fusão de estanho metálico não reagido (LAI et al., 1996). Possivelmente todo o enxofre reagiu para nucleação das fases SnX_2 e Sn_2S_3 , deixando uma pequena quantidade de estanho bruto disperso no

sistema. Esta fase adicional não exibiu quaisquer picos espúrios nas medidas de DRX e Raman, conforme observado nas **Figura 5** e **Figura 8**, provavelmente devido à falta de simetria de longo alcance e frações de massa inferiores aos limites de detecção das técnicas. Nesse contexto, essa fase não reagida contribuiu apenas para o espalhamento inelástico, ou seja, a linha de base das medidas.

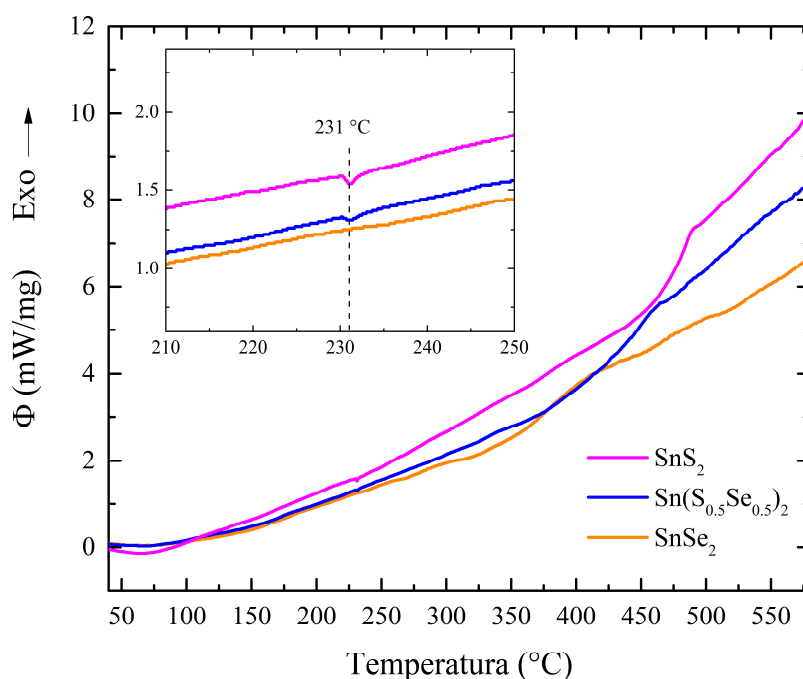


Figura 9. Curva de DSC das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 e um detalhe para mostrar um pequeno evento endotérmico associado a fusão do estanho.

Ainda na **Figura 9**, uma ligeira modificação do comportamento exotérmico foi observado acima de 450 °C. Essa é a temperatura mais adequada para permitir a difusão do oxigênio na estrutura, portanto, essa modificação indica a oxidação da amostra (DIÉGUEZ et al., 1999). Embora as fases de óxido não tenham sido observadas nas amostras antes da medida de DSC (ver **Figura 5**), esse comportamento pode indicar que suas superfícies são reativas e propensas a absorver traços de oxigênio durante as etapas de manipulação da amostra no ar. Portanto, após uma quantidade suficiente de energia térmica ser adicionada ao sistema, essas fontes de oxigênio ficam livres para difundir,

principalmente entre as camadas do material, e iniciar a nucleação de SnO_2 . Para melhorar a compreensão, medidas de DRX foram realizadas nas amostras recuperadas do DSC (amostras pós-DSC). A deconvolução e as respectivas frações de fase para cada amostra obtida pelo refinamento de Rietveld são mostradas na **Figura 10**. Os refinamentos indicam que os dicalcogenóides à base de Se são instáveis em altas temperaturas e tendem a exibir frações mais altas da fase SnO_2 .

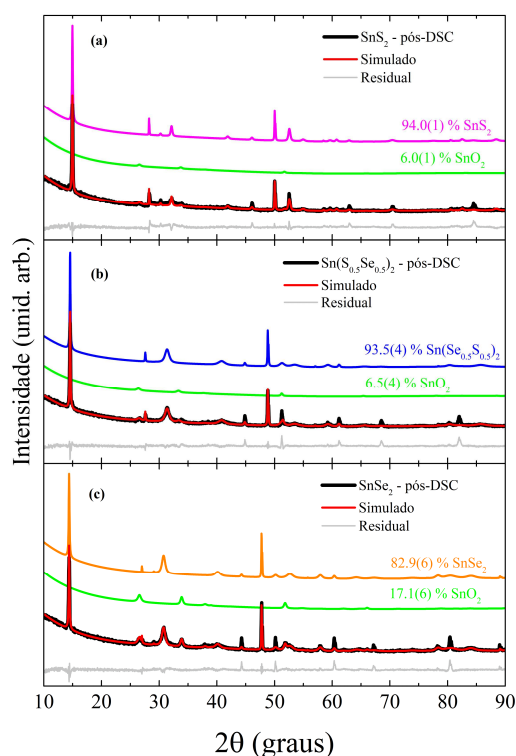


Figura 10. Deconvolução das fases, por Rietveld, das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 recuperadas das medidas de DSC.

5.4 ANÁLISE DE UV/VIS

As características optoeletrônicas das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 foram estudadas usando absorção de UV-Vis, como mostrado na **Figura 11**. A absorção aumenta à medida que o comprimento de onda diminuiu, como pode ser notado pela **Figura 11(a)**. Interessante notar um deslocamento para esquerda do pico de absorção, dependente da composição, à medida que os raios iônicos médios da posição Wyckoff 2d aumentam

devido a substituição por selênio. Além disso, as amostras exibiram um abaulamento bem suave acima de 320 nm, resultado que pode estar associado à geração de éxcitons. Este tipo de quasipartícula é formada por um elétron e um buraco ligados através da interação coulombiana e é geralmente visto em semicondutores dicalcogenóides (DAS; GULERIA; ADHIKARI, 2015). A presença do éxciton é relevante, pois, sugere que a rota de moagem de alta energia é capaz de promover a nucleação de um material dicalcogenóide em camadas com efeito de confinamento.

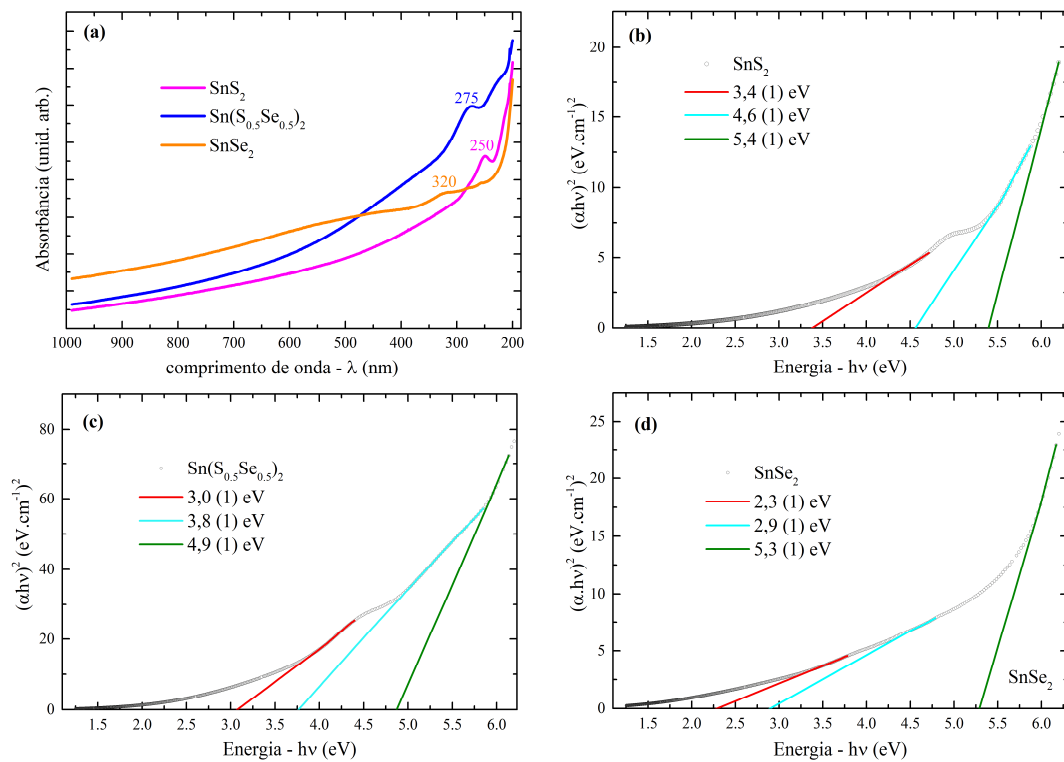


Figura 11. (a) Espectro de absorvância UV-Vis das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 . A extrapolação da linha vermelha, no gráfico, aponta a estimativa de *band gap* baseado no método de Tauc das amostras (b) SnS_2 , (c) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (d) SnSe_2 . As linhas azul claro e verde indicam *sub-bands* na estrutura eletrônica.

Os gráficos obtidos pelo método de Tauc são apresentados na **Figura 11(b - d)**. O melhor ajuste (veja as linhas vermelhas) foi alcançada considerando uma transição eletrônica direta ($n = 2$). Os valores obtidos foram, em geral, maiores aos relatados na literatura (FU et al., 2017; LIN et al., 2009; MUKHOKOSI; KRUPANIDHI; NANDA,

2017; SHARMA et al., 2020; SONG; ZHANG; WANG, 2018; YU et al., 2015). Essa variação dos valores de gap é associada ao regime de confinamento e pode ser entendido em função da estrutura lamelar das amostras. As interfaces entre as lamelas/camadas promovem um fraco efeito de confinamento quântico isolando parcialmente elétrons (TRAN et al., 2014). Dessa maneira, a densidade de elétrons e, conseqüentemente, os valores de gap do sistema podem ser ajustados em função da quantidade de lamelas. Porque aumentando a quantidade de camadas, aumenta-se a densidade de elétrons e menos energia é necessária para promover um elétron para a banda de condução e o inverso é verdadeiro (AVETISYAN; PARTOENS; PEETERS, 2009; BAFEKRY et al., 2019; GONZALEZ; OLEYNIK, 2016; TRAN et al., 2014). Nesse trabalho, o pequeno tamanho de cristalitos para as amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 apontados por DRX indicam uma microestrutura com poucas camadas. Isso aumenta a energia do *band gap* devido a menor densidade de elétrons. Além desse fator, para a solução sólida $\text{Sn}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$, o gap também pode ser ajustado por sua composição (WANG et al., 2017; YU et al., 2015), que é dependente das distâncias entre as camadas (TRAN et al., 2014).

Vários segmentos de reta foram observados nos gráficos de Tauc (linhas azul claro e verde), como notado na **Figura 11(b - d)**. Na absorção UV-Vis dos dicalcogenóides lamelares, essa característica está relacionada a *sub-bands* na estrutura eletrônica. Vários trabalhos têm demonstrado observação semelhante em cristais hexagonais lamelares de multicamadas (MELQUÍADES et al., 2019) com morfologia de nanofio (LIN et al., 2009), nanocristalito (WANG, 2002) e nanofloco (FAN et al., 2015). No método de moagem mecânica não é possível controlar o tamanho de cristalitos dos dicalcogenóides. Isso resulta em amostras compostas por vários tamanhos de cristalitos com diferentes quantidades de lamelas e níveis de energia disponível entre eles, o que explicaria a existência dessas *sub-bands* (HO; HUANG, 2004).

5.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

As características morfológicas das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e SnSe_2 diluídas em água e isopropanol, seguidas por secagem natural a temperatura ambiente (TA) ou por radiação infravermelho (RI), e tratadas termicamente a 300 °C e diluídas em água e isopropanol, seguidas por secagem a TA, são respectivamente mostradas nas **Figura 12** a **Figura 14**. No geral, as imagens revelam uma tendência de formar micropartículas por agregação, juntamente com poucas regiões em nanoescala. As setas vermelhas, cianas e verdes destacam regiões com rachaduras, degraus nos grãos e estruturas tipo plaquetas, respectivamente. As duas últimas são típicas de estruturas cristalinas lamelares, embora não representem a morfologia das amostras em grande escala. No entanto, como já citado a moagem mecânica de alta energia é um processo baseado em um ciclo contínuo de soldagem a frio, fratura e resoldagem da mistura dos pós. Portanto, a formação de agregados defeituosos sem geometria definida e regiões com deformações mecânicas severas são morfologias típicas obtidas com o método (ENAYATI; KARIMZADEH; ANVARI, 2008; KRÜGER; SCHMELZER; HELMECKE, 2016; SURYANARAYANA, 2019; ZHANG; LI, 2005). Essas morfologias deformadas e defeituosas das amostras são altamente reativas. O relaxamento exotérmico observado nas medidas de DSC corroboram com essa informação. Portanto, todas essas características induzidas pela moagem mecânica de alta energia podem melhorar a sensibilidade desses materiais como sensor (CHUNG et al., 2014; LIU et al., 2020).

Na amostra SnSe_2 , uma textura rugosa é observada nos detalhes das **Figura 12(c)**, possivelmente característica da fase (CHEN et al., 2020; YAN et al., 2017). Essa observação conduziu a notar a existência do mesmo aspecto em regiões distintas da amostra $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$, como mostrado no detalhe da **Figura 12(b)**. Portanto, essa textura

deve estar associada à inclusão do selênio na estrutura, uma vez que essa característica não aparece em SnS_2 .

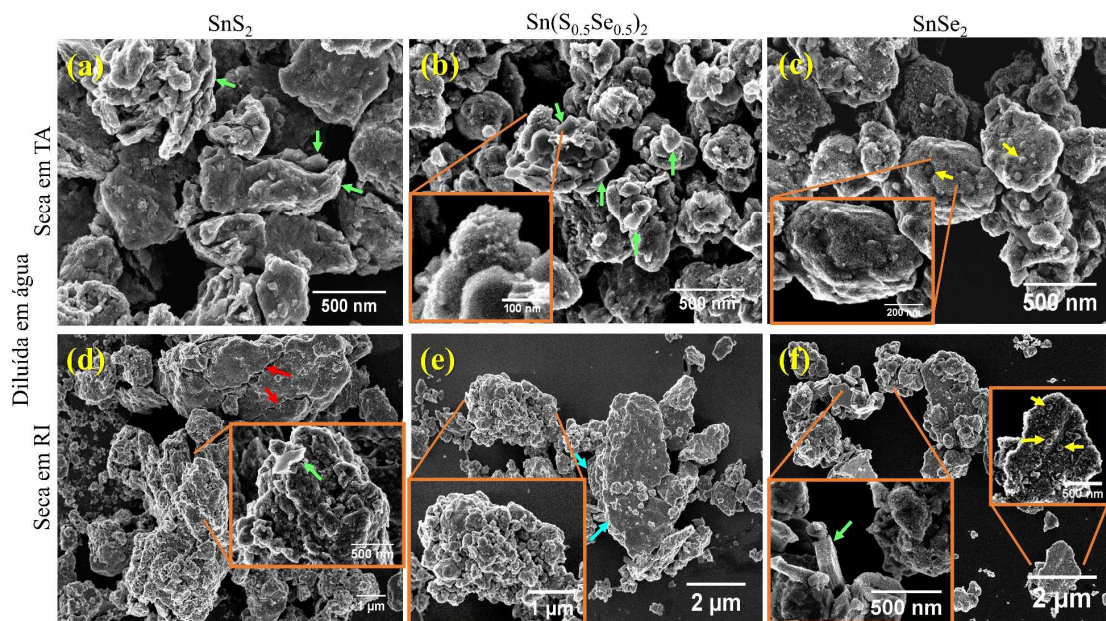


Figura 12. Imagens de MEV das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 diluídas em água e secas a temperatura ambiente (TA) e das amostras (d) SnS_2 , (e) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (f) SnSe_2 diluídas em água e secas a radiação infravermelho (RI). As setas vermelhas, cianas, verdes e amarelas destacam regiões com rachaduras, degraus nos grãos, estruturas tipo plaquetas e colóides associados ao selênio amorfo, respectivamente.

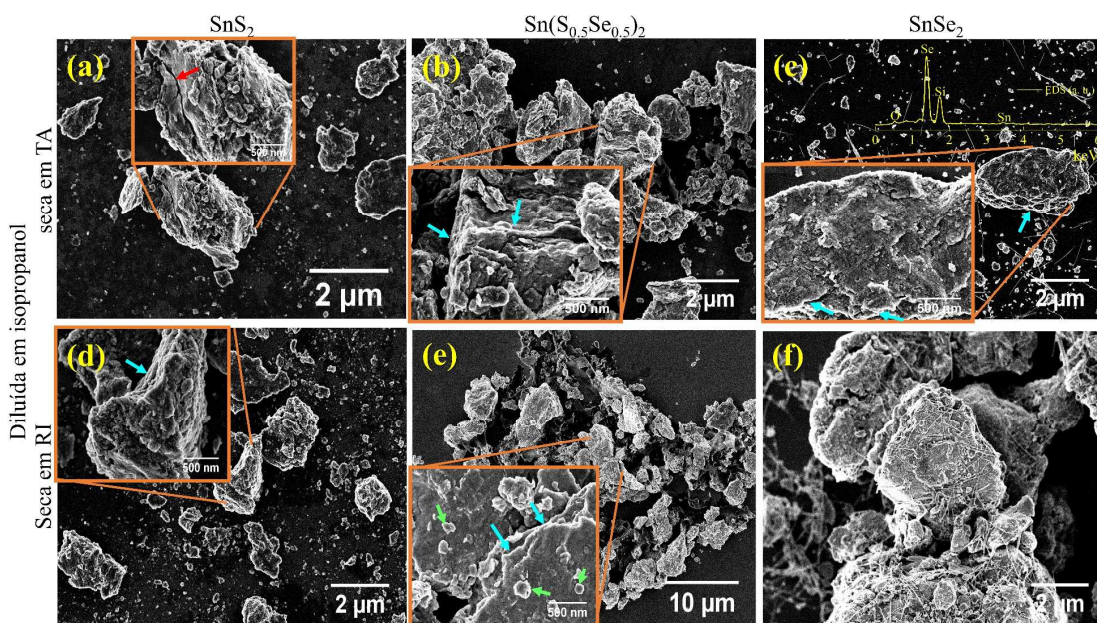


Figura 13. Imagens de MEV das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 diluídas em isopropanol e secas a temperatura ambiente (TA) e das amostras (d) SnS_2 , (e) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (f) SnSe_2 diluídas em isopropanol e secas a radiação infravermelho (RI). As setas vermelhas, cianas e verdes destacam regiões com rachaduras, degraus nos grãos, estruturas tipo plaquetas, respectivamente.

Curiosamente, regiões com uma morfologia semelhante a nanoagulhas são observadas na amostra SnSe_2 diluída em isopropanol, como mostrado na **Figura 13(c, f)**. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) identificou que essas agulhas é selênio residual. Esse resultado está em conformidade com a espectroscopia Raman que revelou modos de vibração adicionais na amostra SnSe_2 associados ao selênio (DE OLIVEIRA MELQUÍADES et al., 2021). Ao mudar o meio de diluição para água, o selênio residual permanece no sistema como coloides esféricos que são indicados pelas setas amarelas na **Figura 12(c, f)**. Essa característica é típica de selênio amorfo (*a*-Se) que pode cristalizar na fase trigonal (*t*-Se), com uma morfologia semelhante a agulhas, quando diluído em isopropanol (GATES et al., 2002; MAYERS et al., 2003). Na **Figura 14(c, f)**, essas agulhas estão ausentes na amostra SnSe_2 tratada a 300°C , porque o selênio funde em torno de 221°C .

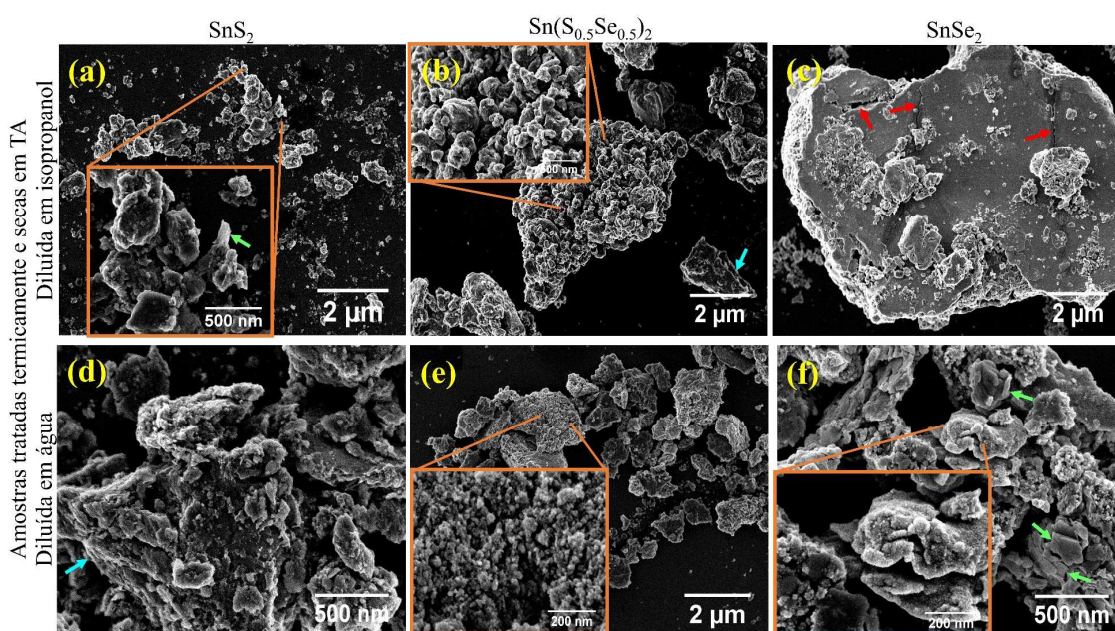


Figura 14. Imagens de MEV das amostras (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 tratadas termicamente a 300°C diluídas em isopropanol e das amostras (d) SnS_2 , (e) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (f) SnSe_2 tratadas termicamente a 300°C diluídas em água. Tanto as amostras diluídas em isopropanol quanto as diluídas em água foram secas a temperatura ambiente (TA). As setas vermelhas, cianas e verdes destacam regiões com rachaduras, degraus nos grãos, estruturas tipo plaquetas, respectivamente.

Os histogramas com a distribuição de tamanho de partículas foram feitos considerando várias outras imagens que não foram reportadas. Esses histogramas de distribuição de tamanho de partículas e seus tamanhos médios ($D_{\text{méd}}$) para as amostras diluídas em água e isopropanol são mostrados nas **Figura 15** e **Figura 16**, respectivamente. Interessante notar, que o tamanho médio das partículas das amostras secas em RI são um pouco menor quando comparado com as amostras secas em TA. Isso pode indicar que há uma tendência natural dessas amostras em aglomerar quando diluídas em um solvente, especialmente para $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ conforme destacado nos detalhes das **Figura 12(e)** e **Figura 14(b, e)**. Como a secagem com calor é mais rápida, o tempo para a aglomeração é menor, resultando em partículas menores. A exceção desse comportamento ocorre na amostra SnSe_2 diluída em isopropanol. Possivelmente devido a cristalização da fase secundária de selênio em forma de nanoagulhas que devem funcionar como um meio de ligação para os aglomerados permanecerem unidos. Em continuidade, observa-se que o $D_{\text{méd}}$ da amostra $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ diluída em isopropanol é claramente maior quando comparado com a amostra diluída em água. Embora ainda sejam necessários maiores esclarecimentos para entender tal comportamento, essa observação indica que, além da tendência de aglomerar dos dicalcogenóides quando diluídos em um solvente, o equilíbrio entre os íons de selênio e enxofre na estrutura cristalina de $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ devem levar a uma interação eletrostática entre essas partículas que é favorecida na presença de isopropanol.

Para o tratamento térmico a 300 °C é interessante notar comportamentos distintos do tamanho de partículas dos dicalcogenóides para a diluição em água e isopropanol. Como notado pela **Figura 15**, em água, o tamanho das partículas de SnS_2 e SnSe_2 permaneceu aproximadamente constante quando comparado às mesmas amostras não tratadas. A amostra $\text{Sn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ apresentou partículas maiores, e isso reforça a

informação de que essa amostra possui maior tendência em aglomerar. Inclusive, observa-se que essa tendência não é devido a defeitos, uma vez que o tratamento térmico conduz a um relaxamento estrutural. Para a diluição em isopropanol, como mostrado na **Figura 16**, o tamanho das partículas das amostras SnS_2 e $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ diminuiu em comparação às mesmas amostras não tratadas. SnSe_2 foi a exceção, possivelmente devido a existência da fase secundária de selênio. Todas essas informações citadas demonstram que o solvente tem uma influência significativa no comportamento do tamanho de partículas dos dicalcogenóides de estanho sintetizados por moagem.

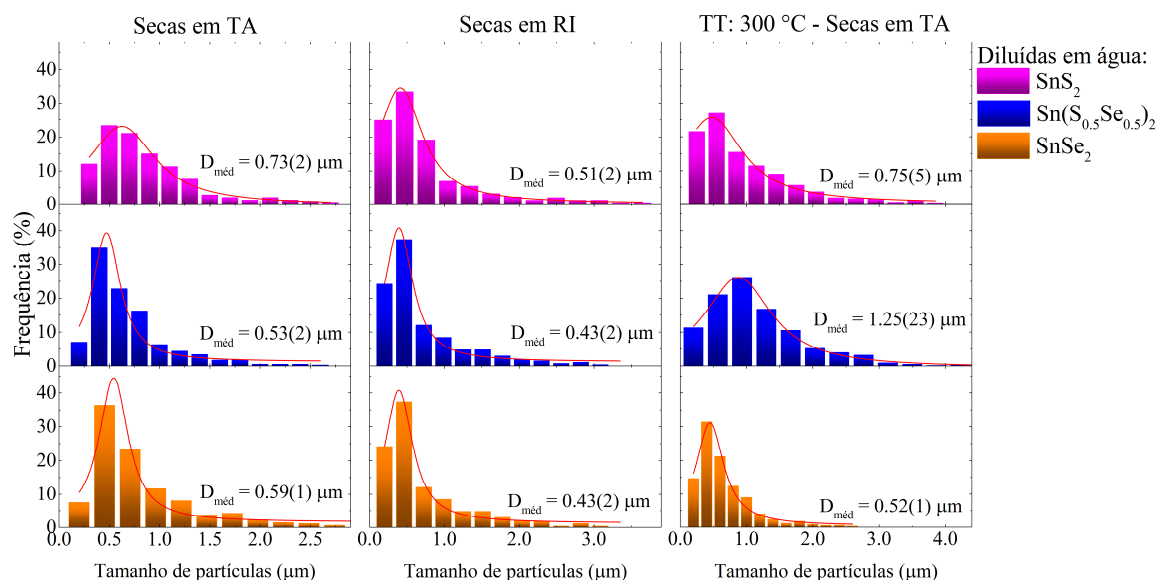


Figura 15. Distribuição de tamanho de partículas das amostras SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 diluídas em água e secas a temperatura ambiente (TA) e radiação infravermelho (RI), e tratadas termicamente a 300 °C, respectivamente.

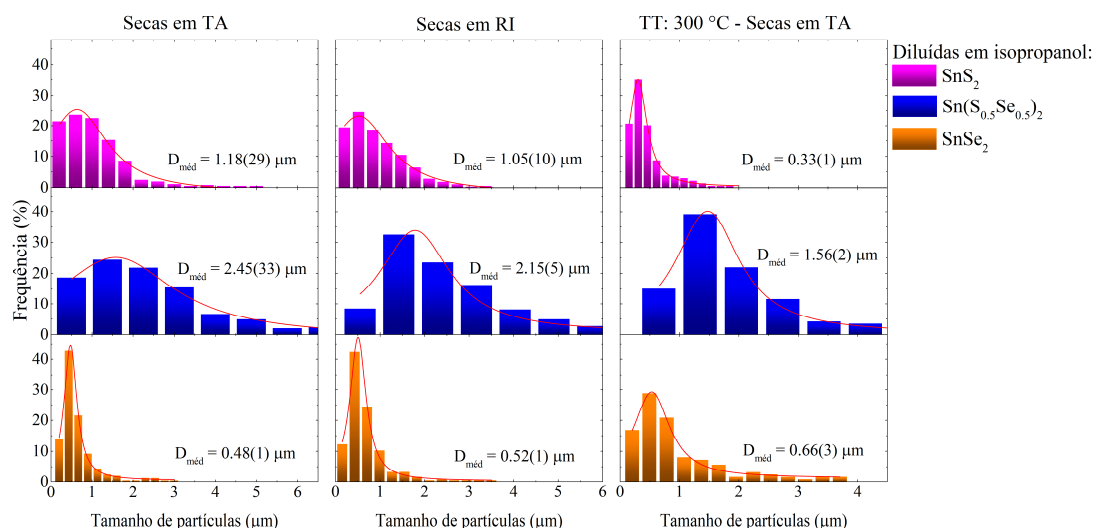


Figura 16. Distribuição de tamanho de partículas das amostras SnS_2 , $Sn(S_{0.5}Se_{0.5})_2$ e $SnSe_2$ diluídas em isopropanol e secas a temperatura ambiente (TA) e radiação infravermelho (RI), e tratadas termicamente a 300 °C, respectivamente.

Obter eletrodos uniformemente cobertos com a amostra é crucial para garantir boas e confiáveis medições de detecção de gás. Portanto, as medidas como sensor foram realizadas com as amostras diluídas em isopropanol, porque apresentou uma melhor dispersão das amostras quando pipetadas no eletrodo do dispositivo sensor.

5.6 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES COMO SENSOR DE GÁS

A **Figura 17** mostra a resposta dos dispositivos sensores, com base nos dicalcogenóides de estanho, quando expostos ao ar sintético e múltiplas concentrações de NO_2 nas temperaturas de operação entre 30 à 300 °C. A resistência elétrica aumenta em função da concentração de NO_2 (gás oxidante), exibindo uma característica típica de um semicondutor do tipo-n (BARBOSA et al., 2019; MASTEGHIN; ORLANDI, 2018; MORAIS et al., 2021; SUMAN et al., 2015). As variações da resistência elétrica ocorrem devido às taxas de adsorção e dessorção na superfície do material que é proporcional à concentração do gás. Seguindo a rotina de exposição ao ar sintético e NO_2 , verifica-se

que os sensores exibem um processo de adsorção e dessorção reversível para todas as concentrações, conforme a temperatura de operação aumenta. No entanto, é interessante notar que até concentrações de 5 ppm de NO_2 , o processo de adsorção e dessorção é totalmente reversível para $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 e parcialmente para SnS_2 , mesmo em baixas temperaturas como em 50 °C. Isso faz desses materiais bons candidatos para detecção de NO_2 a temperatura ambiente.

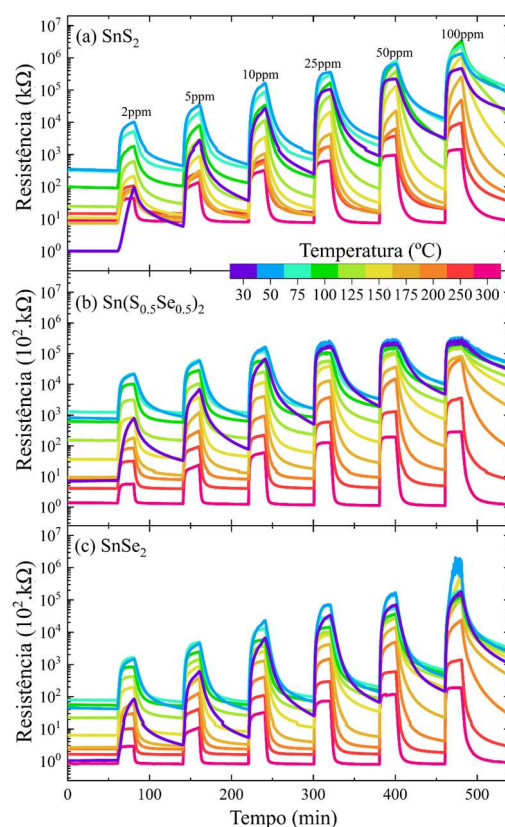


Figura 17. Dinâmica da resposta dos dispositivos sensores, em função da temperatura e concentrações de NO_2 selecionadas usando como material sensível (a) SnS_2 , (b) $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e (c) SnSe_2 .

O comportamento da linha de base (R_{ar}) dos dispositivos sensores em função da temperatura é mostrado na **Figura 18**. Inicialmente as amostras demonstram um comportamento semelhante a um material metálico, observado através do aumento da resistência elétrica em função da temperatura até atingir um valor máximo. Em geral, essa característica em semicondutores está ligada ao aumento da concentração de elétrons

livres por meio de mecanismos como substituição atômica e/ou aumento de densidades de defeitos pontuais, como vacâncias (LU et al., 2007; RAI et al., 2014). De fato, a análise da morfologia das amostras (**Figura 12 a Figura 14**) e o grau de microtensão, com valores médios em torno de 1,6% (SnSe_2) a 3,0% (SnS_2) (DE OLIVEIRA MELQUÍADES et al., 2021), indicam um alto nível de defeitos. Em continuação, aumentando a temperatura acima de 75 °C, todos os materiais apresentam o típico comportamento de semicondutor com a diminuição exponencial da resistência em função da temperatura (BARBOSA et al., 2017; MORAIS et al., 2021; SUMAN et al., 2015), conforme mostrado na **Figura 18**. Portanto, esses resultados indicam que o surgimento do comportamento semelhante ao metálico deve ser, principalmente, função das características morfológicas e microestruturais dos dicalcogenóides de estanho sintetizados por moagem mecânica de alta energia. Isso ilustra que à temperatura ambiente a influência do oxigênio na superfície desses materiais pode ser desprezada, pois, somente na presença de NO_2 são detectadas mudanças bruscas de resistência, como mostrado na **Figura 17**.

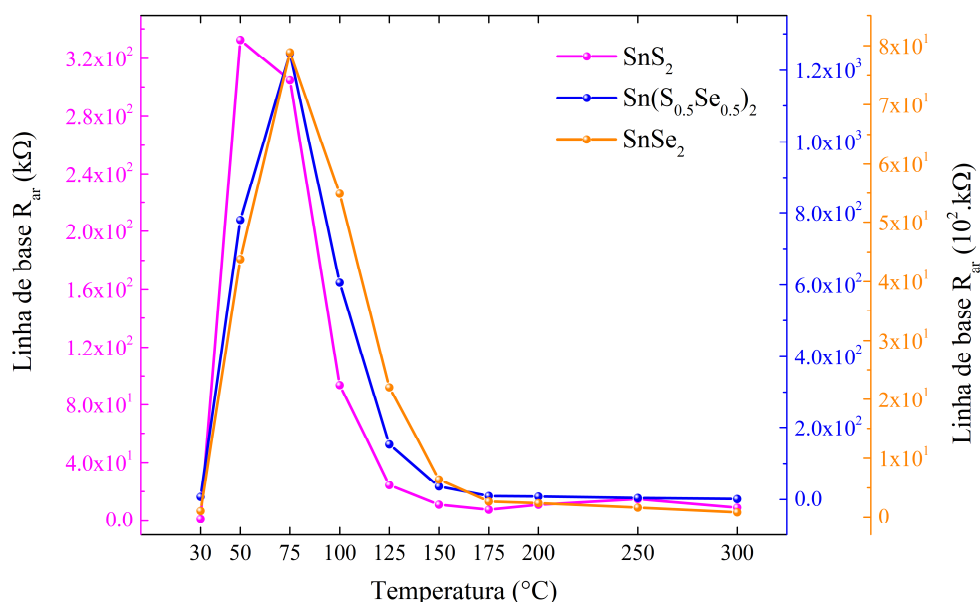


Figura 18. Comportamento da linha de base (R_{ar}) dos dispositivos sensores com base nos dicalcogenóides de estanho SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 em função da temperatura.

Os sinais de resposta (R_{NO_2}/R_{ar}) dos dispositivos sensores em função da concentração de NO_2 e da temperatura de operação estão mostrados nos gráficos da **Figura 19**. Os dispositivos exibiram altos sinais de resposta para todos os níveis de concentração de NO_2 e operando nas temperaturas entre 30 a 300 °C. Interessante notar, para aplicações práticas, que o sinal de resposta mais intenso ocorreu na temperatura de 30 °C, com valores variando entre 10^2 a 10^6 para as concentrações de 2 a 100 ppm de NO_2 . Esse resultado indica que materiais à base de dicalcogenóides de estanho podem operar em temperaturas próximas à ambiente, permitindo o desenvolvimento de dispositivos mais simples, acessíveis e de baixo custo de operação.

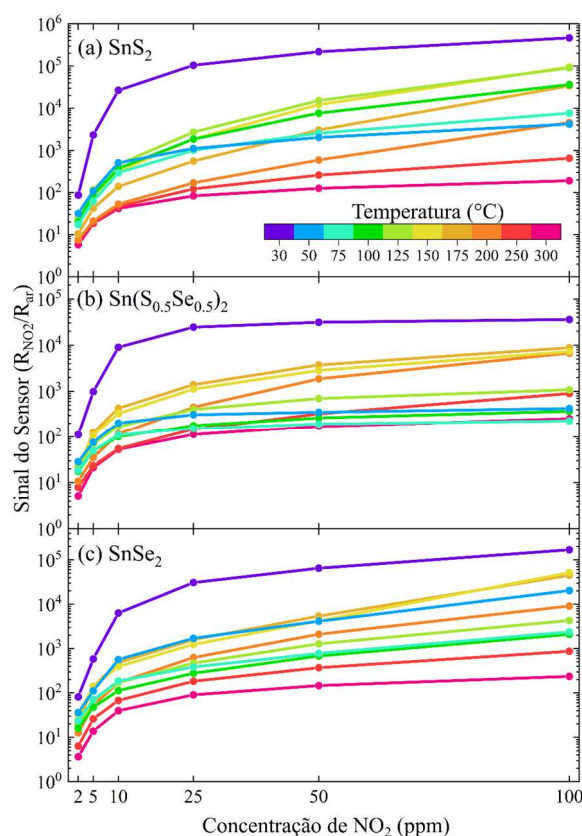


Figura 19. Sinais de resposta em função da concentração de NO_2 para os dispositivos sensores com base em (a) SnS_2 (b) $Sn(S_{0.5}Se_{0.5})_2$ e (c) $SnSe_2$ operado nas temperaturas selecionadas.

No geral, a literatura associa que a sensibilidade dos sensores operados em temperaturas próximas à ambiente é baseada em mecanismos de fisissorção (CALVI et

al., 2016; HONG et al., 2018; OU et al., 2015). Portanto, o impressionante sinal de resposta a 30 °C deve estar associado a afinidade superficial dos dicalcogenóides de estanho com o gás NO₂ (OU et al., 2015; YANG; JIANG; WEI, 2017). Por outro lado, a cinética de recuperação é mais lenta devido a redução das taxas de dessorção na superfície dos materiais em temperaturas próximas à ambiente, especialmente para altas concentrações de NO₂ (MA et al., 2017; OU et al., 2015; SHAFIEI et al., 2018). Isso também explicaria a redução do sinal de resposta na temperatura de 50 °C quando comparado a 30 °C, em todos os níveis de concentração, como observado na **Figura 19**. A hipótese levantada está associada à saturação da superfície dos dicalcogenóides por moléculas de NO₂ adsorvidas no teste em 30 °C, notada pela estabilização do sinal de resposta em concentrações acima de 25 ppm, especialmente para Sn(S_{0.5}Se_{0.5})₂ que possui a menor relação superfície volume devido às grandes partículas obtidas. Nessa temperatura, a taxa de dessorção não foi suficiente para expelir todo o NO₂ da superfície e assim recuperar a resistência inicial do sensor, como observado na **Figura 17**. Portanto, reduziu a quantidade de sítios ativos na superfície dos dicalcogenóides para interagir com as moléculas de NO₂ na medida a 50 °C, o que resultou na diminuição do sinal de resposta. Na **Figura 20**, associa-se que a queda no sinal R_{NO_2}/R_{ar} após 30 °C esteja relacionada a essa saturação da superfície. Depois desse ponto, as taxas de dessorção aumentam com a temperatura até alcançar um equilíbrio entre adsorção e dessorção, observado pelo novo patamar de intensidade de sinal, que ocorre em aproximadamente 150 °C para SnS₂ e SnSe₂ e 175 °C para Sn(S_{0.5}Se_{0.5})₂. Depois dessas temperaturas, os efeitos de dessorção são dominantes e, conseqüentemente, a resposta diminui.

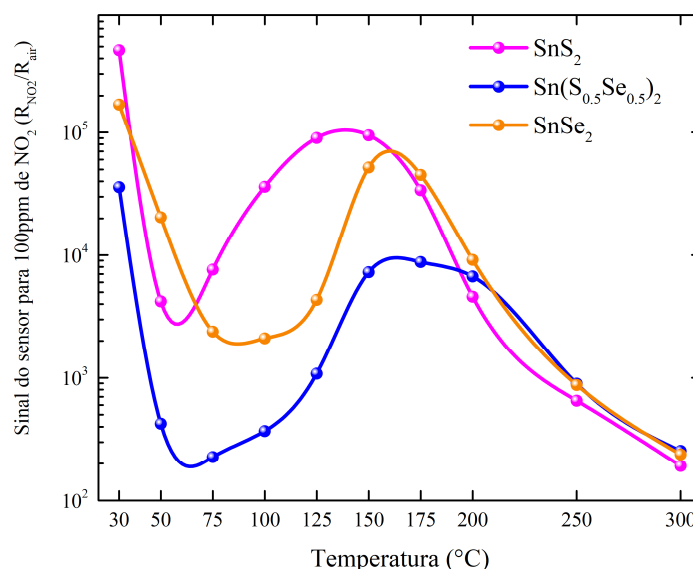


Figura 20. Comportamento do sinal de resposta em função da temperatura, para 100 ppm de NO₂, dos dispositivos sensores de gás baseados nos dicalcogenóides de estanho SnS₂, Sn(S_{0.5}Se_{0.5})₂ e SnSe₂.

Como discutido previamente (**Figura 19** e **Figura 20**), as taxas de adsorção e dessorção são influenciadas pela temperatura e isso afeta diretamente os tempos de respostas e recuperação dos dispositivos sensores. Os resultados para concentração de 100 ppm de NO₂ em função da temperatura, para os dispositivos a base de SnS₂ e Sn(S_{0.5}Se_{0.5})₂, podem ser observados na **Figura 21**. Os tempos de recuperação são mais influenciados pela temperatura, enquanto os de resposta tendem a manter uma certa estabilidade. Os tempos de resposta e recuperação são próximos em torno de 100 e 175 °C para SnS₂ e Sn(S_{0.5}Se_{0.5})₂, respectivamente. Nessas temperaturas, pode-se considerar que as taxas de adsorção e dessorção atingem um equilíbrio, uma vez que a interação entre esses processos tem forte influência na cinética de resposta e recuperação dos sensores. Depois disso, os tempos de resposta excedem a recuperação, como notado na **Figura 21(a,b)** para SnS₂ e Sn(S_{0.5}Se_{0.5})₂, indicando que os efeitos de dessorção são favorecidos em temperaturas mais elevadas. Para o sistema SnSe₂, os resultados variaram demasiadamente, o que deve estar relacionado à cristalização da fase secundária de selênio trigonal.

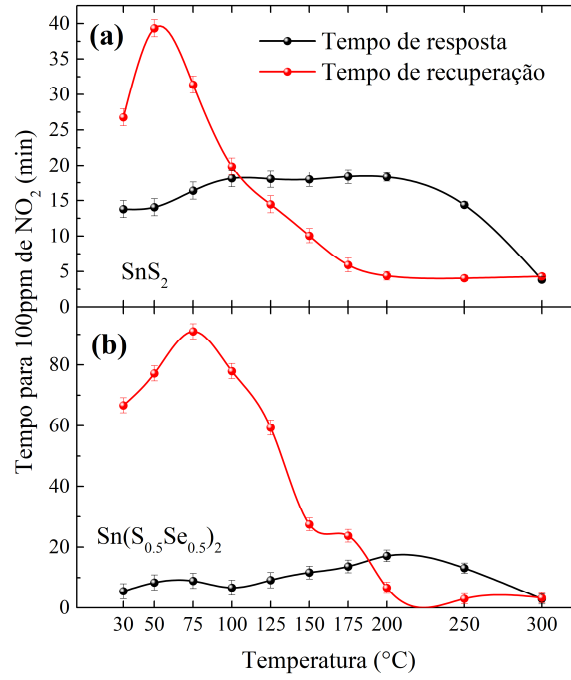


Figura 21. Tempo de resposta e recuperação em função da temperatura para dispositivos sensores, com base em (a) SnS₂ e (b) Sn(S_{0.5}Se_{0.5})₂ para 100ppm de NO₂.

O Limite de Detecção (LD) foi estimado a partir da equação 7 (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005; MORAIS et al., 2021), considerando os dispositivos operado a 30 °C e concentrações de 2 a 100 ppm de NO₂:

$$LD_{NO_2} = f^{-1}(R_{min}), R_{min} = R_0 + 3\sigma_0 \quad (7)$$

onde LD_{NO_2} é a função inversa da curva de calibração da resistência vs. concentração de NO₂, R_0 é a resistência média da linha de base e σ_0 é o desvio padrão dos valores da resistência. A calibração da curva de resistência resultou na equação 8, que foi usada para estimar os valores de LD_{NO_2} .

$$R_{min} = a \cdot (1 - e^{(-b \cdot c_{NO_2})})^{LD_{NO_2}} \quad (8)$$

$$f^{-1}(R_{min}) = LD_{NO_2} = \frac{\ln\left(1 - \sqrt[c]{\frac{R_{min}}{a}}\right)}{-b}$$

Os parâmetros estimados estão resumidos na **Tabela 2**. Os LD_{NO_2} obtidos foram abaixo do reportado em estudos recentes. Por exemplo, Kim e colaboradores estimaram um mínimo de detecção de 60 ppb de NO_2 para sensores a base de nanoflocos de Sb_2Se_3 (KIM et al., 2021). Em outro trabalho, Long e colaboradores estimaram um limite de detecção de 28 ppb para sensores com base em MoS_2 (LONG et al., 2017). Enquanto, Zhu e colaboradores estimaram um limite de detecção de 15,7 ppb para sensores com base em nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido (ZHU et al., 2017). Além do mais, é importante citar que os valores estimados nesse trabalho estão bem abaixo do que seria imediatamente perigoso à vida e à saúde, conforme definido pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos (NIOSH) e Norma Regulamentadora nº 15 (NR15) do Brasil que apontam valores de 20 ppm e 4 ppm para um período diário, respectivamente (NIOSH, [s.d.]; OU et al., 2015; REGULAMENTADORA, 2007).

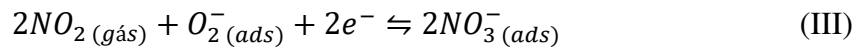
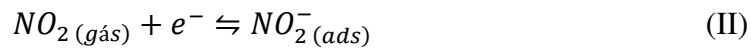
Tabela 2. Parâmetros ajustados para estimativa de LD_{NO_2} a 30 °C.

Parâmetros	SnS_2	$Sn(S_{0.5}Se_{0.5})_2$	$SnSe_2$
$R_{min} (\Omega)$	1024	739720	107556
a	1.13×10^9	2.77×10^{10}	6.75×10^{11}
b	0.008	0.058	0.0007
c	1.4	1.86	1.33
LD_{NO_2} (ppb)	6	60	11

A reatividade derivada dos elementos calcogenóides e das bordas defeituosas devido ao processo de síntese são considerados fatores que influenciam na sensibilidade dos dispositivos sensores para a detecção de NO_2 . Tais características podem ser compreendidas através de fenômenos de adsorção. Presume-se que oxigênio molecular (O_2) seja adsorvido na superfície dos semicondutores do tipo n , capturando elétrons conforme a reação (I) (LIU et al., 2020; MASTEGHIN; ORLANDI, 2018; OU et al., 2015; PERROZZI et al., 2017).



De forma similar, quando o sensor é exposto ao gás NO₂, as moléculas adsorvem na superfície do material e capturam elétrons livres para formar NO₂⁻, de acordo com reação II. Além disso, as moléculas de NO₂ também podem reagir com o oxigênio quimissorvido convertendo-se em NO₃⁻, conforme reação III. Dessa maneira, a concentração de elétrons na superfície dos semicondutores do tipo *n* diminuem e, conseqüentemente, a resistência elétrica aumenta (LIU et al., 2020; PERROZZI et al., 2017).



No entanto, cálculos teóricos têm sugerido que a transferência de carga para as moléculas de NO₂ adsorvidas na superfície de SnS₂ não depende da presença de oxigênio (OU et al., 2015). Essa característica seria distintamente diferente do que acontece nos sensores de NO₂ a base de semicondutores de óxido metálico (AFZAL et al., 2012; JI; ZENG; LI, 2019; KIM et al., 2020; MASTEGHIN; ORLANDI, 2018; MORAIS et al., 2021; SONG et al., 2020). E isso reforça a possibilidade de aplicação desses dispositivos, baseados em dicalcogenóides de estanho, para a detecção de NO₂ por fisissorção em temperaturas próximas à ambiente.

Os dispositivos sensores também foram testados para os gases redutores CO e H₂. No entanto, foi identificado resposta somente na presença de H₂ quando operados nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C, conforme gráficos da **Figura 22**. Verifica-se que os sensores não exibiram um processo de adsorção/dessorção totalmente reversível em 250 e 300 °C, para todas as concentrações, como notado na **Figura 22(a)** e **Figura 22(b)**.

Nesse caso a adsorção é dominante, já que a resistência da linha de base (R_{ar}) diminui com o aumento da concentração de um gás redutor em um semiconductor do tipo n , mesmo em temperaturas elevadas. Em 200 °C, foi observado resposta para as amostras $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 , enquanto SnS_2 não apresentou nenhum sinal mensurável, como observado na **Figura 22(c)**. Apesar dos resultados satisfatórios, especialmente operando em 250 e 300 °C, o uso desses sensores para a detecção de H_2 pode ser inviável. Porque a operação sob fluxo contínuo de oxigênio em temperaturas superiores a 160 °C pode impulsionar uma transição de fase para SnO_x , diminuindo drasticamente a vida útil dos dispositivos (OU et al., 2015).

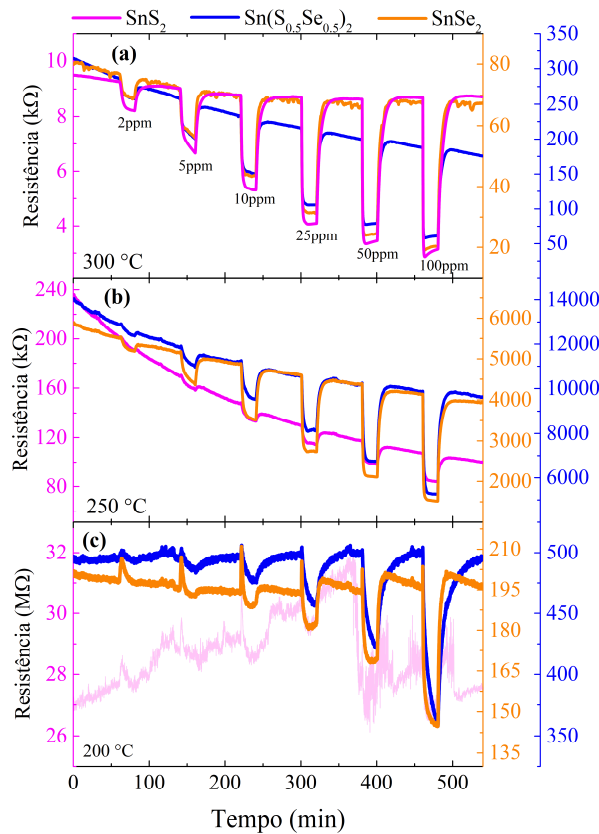


Figura 22. Dinâmica da resposta dos dispositivos sensores para as selecionadas concentrações de H_2 , operados nas temperaturas de (a) 300, (b) 250 e (c) 200 °C.

A **Figura 23** mostra a seletividade relativa dos dispositivos sensores operados em 200, 250 e 300 °C, obtida partir das razões $S_{\text{NO}_2}/S_{\text{H}_2}$, que correspondem aos sinais de

resposta do sensor para 100 ppm de NO_2 e H_2 . A seletividade relativa aumenta exponencialmente com a diminuição da temperatura e abaixo de 200 °C os dispositivos detectam somente NO_2 . Cálculos teóricos, feitos por Ou e colaboradores, demonstram que a energia de ligação do NO_2 na superfície de SnS_2 é mais forte em comparação com outros gases, tais como metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia (NH_3). Ademais, o trabalho relata que a adsorção do NO_2 na superfície de SnS_2 influencia consideravelmente as bandas de energia do material, diferentemente do que ocorre quando exposto a outros gases, como NH_3 , H_2S , CO_2 e CH_4 . Essas informações indicam que o NO_2 possui maior afinidade superficial com SnS_2 (OU et al., 2015). E isso seria responsável pela alta seletividade e sensibilidade dos dicalcogenóides de estanho para a detecção de NO_2 , mesmo em temperaturas próximas à ambiente onde a fisissorção é o mecanismo de detecção dominante (OU et al., 2015; YANG; JIANG; WEI, 2017).

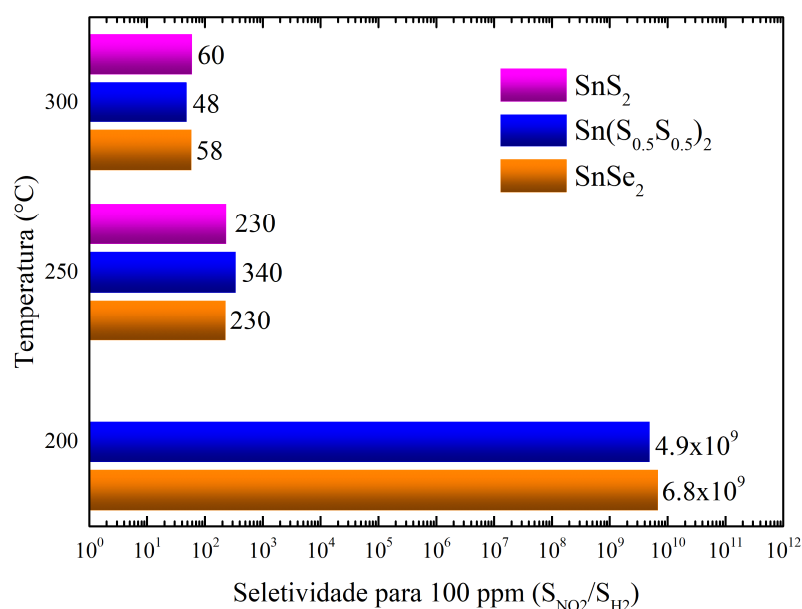


Figura 23. Seletividade relativa dos dispositivos sensores baseados em SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 para 100 ppm de NO_2 e H_2 a 200, 250 e 300 °C.

Atualmente, diversas estratégias tem sido adotadas para melhorar a performance dos dispositivos sensores. Dentre essas, aumentar a relação superfície volume (MORAIS et al., 2021; SUMAN et al., 2015; ZHANG et al., 2019) e o uso de heteroestruturas (BARBOSA et al., 2017; LIU et al., 2020) são algumas das opções mais exploradas. Por exemplo, Liu e colaboradores apresentaram dispositivos a base de microfiores de SnS_2 decorado com nanoesferas de MoS_2 com sinais de resposta de 25,9 para 100 ppm à temperatura ambiente (LIU et al., 2020). Shafiei e colaboradores relataram sinais de 0,85 para 11,9 ppm à temperatura ambiente em sensores a base de filmes de SnS_2 decorado com oxido de grafeno (SHAFIEI et al., 2018). Para dispositivos a base de SnSe_2 , Wang e Liu obtiveram sinais de 0,3 para 0,1 ppm à temperatura ambiente (WANG et al., 2020) e 4,62 para 8 ppm à temperatura de 130 °C (LIU; GU; LI, 2021). Enquanto, para Moreira e colaboradores o sinal foi de 0,1 para 1 ppm à temperatura ambiente e 0,6 com iluminação a laser para a mesma concentração (MOREIRA et al., 2019). Dessa maneira, nota-se considerando a **Figura 19**, que os sinais de reposta obtidos nesse trabalho são consideravelmente superiores aos observados na literatura. Isso indica que as micropartículas com morfologia irregular, assim como a estrutura cristalina cheia de defeitos, obtidas por moagem mecânica de alta energia expõe uma grande quantidade de sítios ativos que reagem com as moléculas de NO_2 aumentando a sensibilidade dos dispositivos. Embora um estudo entre defeitos intrínsecos e extrínsecos seja necessário para investigar a origem dessa performance, os resultados nesse trabalho mostram que a moagem mecânica de alta energia deve ser considerada como uma estratégia simples, de baixo-custo e amigável ecologicamente para obtenção de dicalcogenóides de estanho com propriedades sensoras superiores às rotas tradicionalmente empregadas.

6 CONCLUSÕES

Dispositivos sensores de gás foram fabricados com base nos dicalcogenóides de estanho SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 sintetizados via moagem mecânica de alta energia. As análises de DRX e o refinamento de Rietveld revelaram que os dicalcogenóides de estanho cristalizaram no polítipo 2H com simetria $\text{P}\bar{3}\text{m}1$. Nanocristalitos anisotrópicos foram obtidos com altos níveis de microtensão e orientação preferencial. A substituição completa de S por Se na estrutura politépica 2H demonstrou uma redução de quase 45% no nível de microtensão. Os espectros Raman exibiram picos para os modos A_{1g} e E_g alargados e deslocados para a esquerda, o que é consistente com a existência de nanocristalitos com alta microtensão e substituição atômica por calcogenóides mais pesados no sítio 2d da estrutura. O surgimento de um pico adicional em aproximadamente 256 cm^{-1} revela defeitos nas ligações Sn-Se e Sn-S distribuídas aleatoriamente na rede cristalina. A linha de base com comportamento exotérmico das medidas de DSC demonstram um relaxamento estrutural das amostras, e isso indica que o material é reativo. Um sinal suave da fusão do estanho disperso na amostra também foi observado. A amostra SnSe_2 apresentou-se como a fase mais instável em altas temperaturas, com maior fração de SnO_2 após as medidas de DSC. Os *band gaps* obtidos foram maiores quando comparados aos valores encontrados na literatura devido ao regime de confinamento proporcionado pela estrutura lamelar. Nesse contexto, a observação de *sub-bands* na estrutura eletrônica pode ser resultado da morfologia de multicamadas.

Os dicalcogenóides de estanho, como dispositivos sensores, demonstraram alta seletividade para NO_2 contra os interferentes H_2 e CO . Abaixo de $200\text{ }^\circ\text{C}$, apenas NO_2 foi detectado. Os valores estimados de LD_{NO_2} – 6, 60 e 11 ppb para SnS_2 , $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e SnSe_2 , respectivamente - estão bem abaixo do limite considerado prejudicial à saúde humana, exibindo ótimo desempenho do sensor. As imagens de MEV mostram que o

processo de diluição em isopropanol aumenta a tendência de formar aglomerados em $\text{Sn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e leva à cristalização do selênio amorfo em sua fase trigonal. Além disso, devido ao processo de moagem mecânica de alta energia, micropartículas de agregados defeituosos e deformados são formadas. Portanto, o alto desempenho de tais dispositivos para detecção de NO_2 , próximo à temperatura ambiente, deve estar associado à sua morfologia defeituosa, uma vez que a seletividade da superfície favorece os mecanismos baseados em fisissorção. Em geral, os resultados obtidos são bastante promissores e mostram que os dispositivos fabricados com base em dicalcogenóides de estanho tem grande potencial para aplicações comerciais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N. H. et al. Structural transformations of mechanically alloyed polycrystalline YMnO_3 - based material for gas sensing application. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 55, n. 4, p. 1009–1020, 2019.

ACHIMOVICHOVÁ, M. et al. Structural and morphological study of mechanochemically synthesized tin diselenide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 16, p. 5873, 2011.

AFZAL, A. et al. NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: progress and perspectives. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171, p. 25–42, 2012.

AGNIHOTRI, O. P.; GARG, A. K.; SEHGAL, H. K. Laser excited Raman spectrum of SnSe_2 . **Solid State Communications**, v. 17, n. 12, p. 1537–1540, 1975.

AKAMA, T. et al. Schottky solar cell using few-layered transition metal dichalcogenides toward large-scale fabrication of semitransparent and flexible power generator. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2017.

ANGEL, R. J. Polytypes and polytypism. v. 204, p. 193–204, 1986.

AVETISYAN, A. A.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. Electric field tuning of the band gap in graphene multilayers. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 79, n. 3, p. 1–7, 2009.

BAFEKRY, A. et al. Tuning the bandgap and introducing magnetism into monolayer BC₃ by strain/defect engineering and adatom/molecule adsorption. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 14, 2019.

BALAZ, P. et al. Properties of a new nanosized tin sulphide phase obtained by mechanochemical route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 337, n. 1–2, p. 76–82, 2002.

BALTAZAR-RODRIGUES, J. et al. Effects of photoacoustic measurements on a nanostructured ZnSe mechanically alloyed. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 20, n. 46, 2008.

BARATON, M. I.; MERHARI, L. Investigation of the gas detection mechanism in semiconductor chemical sensors by FTIR spectroscopy. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 35, n. 10, p. 733–742, 2005.

BARBOSA, M. S. et al. Gas sensor properties of Ag- and Pd-decorated SnO micro-disks to NO₂, H₂ and CO: Catalyst enhanced sensor response and selectivity. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 239, p. 253–261, 2017.

BARBOSA, M. S. et al. Investigation of electronic and chemical sensitization effects promoted by Pt and Pd nanoparticles on single-crystalline SnO nanobelt-based gas sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 301, n. August, p. 127055, dez. 2019.

BARSAN, N.; SCHWEIZER-BERBERICH, M.; GÖPEL, W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: A status report. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 365, n. 4, p. 287–304, 1999.

BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction model of metal oxide gas sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 7, n. 3, p. 143–167, 2001.

BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical transactions**, v. 1, n. 10, p. 2943–2951, 1970.

BORGES, Z. V. et al. Study of structural, optical and thermal properties of nanostructured SnSe₂ prepared by mechanical alloying. **Materials Chemistry and Physics**, v. 169, p. 47–54, 2016.

BROMLEY, R. A.; MURRAY, R. B.; YOFFE, A. D. The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 5, n. 7, p. 759, 1972.

BUCHSBAUM, C.; SCHMIDT, M. U. Rietveld refinement of a wrong crystal structure. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 63, n. 6, p. 926–932, 2007.

BURTON, L. A.; WALSH, A. Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 45, p. 24262–24267, 15 nov. 2012.

BUX, S. K. et al. Mechanochemical synthesis and thermoelectric properties of high-quality magnesium silicide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 12259, 2011.

CALVI, A. et al. Recognizing physisorption and chemisorption in carbon nanotubes gas sensors by double exponential fitting of the response. **Sensors (Switzerland)**, v. 16, n. 5, 2016.

CHANCHAL; GARG, A. K. MREI-model calculations of optical phonons in layered mixed crystals of 2H-polytype of the series $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2$). **Physica B: Condensed Matter**, v. 383, n. 2, p. 188–193, 2006.

CHANG, I. F.; MITRA, S. S. Long wavelength optical phonons in mixed crystals. **Advances in Physics**, v. 20, n. 85, p. 359–404, 1971.

CHEN, H. et al. SnSe_2 nanocrystals coupled with hierarchical porous carbon microspheres for long-life sodium ion battery anode. **Science China Materials**, v. 63, n. 4, p. 483–491, 2020.

CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.

CHU, W. et al. Soft Lattice and Defect Covalency Rationalize Tolerance of β - CsPbI_3 Perovskite Solar Cells to Native Defects. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 59, n. 16, p. 6435–6441, 2020.

CHUNG, D. Y. et al. Edge-exposed MoS_2 nano-assembled structures as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Nanoscale**, v. 6, n. 4, p. 2131–2136, 2014.

DA SILVA, G. A. et al. Structural, optical and thermal characterization of nanostructured CdSe obtained by mechanical alloying. **Journal of Molecular Structure**, v. 1074, p. 511–515, 2014.

DA SILVA MARQUES, L. et al. High-pressure study of a nanostructured $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.5$) solid solution by in-situ X-ray diffraction and ab-initio calculations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 792, p. 536–542, 2019.

DA SILVEIRA FIRMIANO, E. G. et al. Supercapacitor electrodes obtained by directly bonding 2D MoS_2 on reduced graphene oxide. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 6, 2014.

DAS, L.; GULERIA, A.; ADHIKARI, S. Aqueous phase one-pot green synthesis of SnSe nanosheets in a protein matrix: Negligible cytotoxicity and room temperature emission in the visible region. **RSC Advances**, v. 5, n. 75, p. 61390–61397, 2015.

DE GROOT, C. H. et al. Highly selective chemical vapor deposition of tin diselenide thin films onto patterned substrates via single source diselenoether precursors. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 22, p. 4442–4449, 2012.

DE OLIVEIRA MELQUÍADES, M. et al. Structural, thermal, vibrational, and optical characterization of Sn-S-Se dichalcogenide system synthesized by high-energy ball milling. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 157, n. May, p. 110203, 2021.

DICKINSON, R. G.; PAULING, L. The crystal structure of molybdenite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 45, n. 6, p. 1466–1471, 1923.

DIÉGUEZ, A. et al. Analysis of the Thermal Oxidation of Tin Droplets and Its Implications on Gas Sensor Stability. **Journal of the electrochemical Society**, v. 146, n. May 2012, p. 3527–3535, 1999.

DUHALDE, S. et al. Tin oxidation mechanism in the Sn – Se alloy. **Hyperfine Interactions**, v. 39, n. 2, p. 165–172, 1988.

EL-ESKANDARANY, M. S. **Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy**. [s.l.] Elsevier, 2015.

ENAYATI, M. H.; KARIMZADEH, F.; ANVARI, S. Z. Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 200, n. 1–3, p. 312–315, 2008.

FAN, C. et al. Wavelength dependent UV-Vis photodetectors from SnS₂ flakes. **RSC Advances**, v. 6, n. 1, p. 422–427, 2015.

FIERRO, J. L. G. **Metal oxides: chemistry and applications**. [s.l.] CRC press, 2005.

FU, X. et al. Tunable UV-visible absorption of SnS₂ layered quantum dots produced by liquid phase exfoliation. **Nanoscale**, v. 9, n. 5, p. 1820–1826, 2017.

GATES, B. et al. Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 3, p. 219–227, 2002.

GHOBADI, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 2–5, 2013.

GONZALEZ, J. M.; OLEYNIK, I. I. Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ two-dimensional materials. **Physical Review B**, v. 94, n. 12, p. 1–10, 29 set. 2016.

GUPTA, H. C. et al. Optical phonons in mixed-layer crystals of the series SnS_xSe_{2-x} (0 ≤ x ≤ 2). **Physical Review B**, v. 37, n. 14, p. 8370–8376, 15 maio 1988.

GURLO, A.; BÂRSAN, N.; WEIMAR, U. Gas sensors based on semiconducting metal oxides. Em: **Metal Oxides**. [s.l.] CRC press, 2005. p. 705–760.

HAYASHI, K. et al. Vacancy-Assisted Selective Detection of Low-ppb Formaldehyde in Two-Dimensional Layered SnS₂. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 10, p. 12207–12214, 2020.

HO, C. H.; HUANG, C. E. Optical property of the near band-edge transitions in rhenium disulfide and diselenide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 383, n. 1–2, p. 74–79, 2004.

HONG, S. et al. Observation of physisorption in a high-performance FET-type oxygen gas sensor operating at room temperature. **Nanoscale**, v. 10, n. 37, p. 18019–18027, 2018.

JARAMILLO, T. F. et al. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. **Science**, v. 317, n. 5834, p. 100–102, 6 jul. 2007.

JI, H.; ZENG, W.; LI, Y. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: A focus review. **Nanoscale**, v. 11, n. 47, p. 22664–22684, 2019.

KABOUCHE, S. et al. Synthesis, physical and semiconducting properties of SnS₂ prepared by chemical route. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 1, p. 687–694, 2019.

KIM, J. H. et al. Enhancement of gas sensing by implantation of Sb-ions in SnO₂ nanowires. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 304, p. 127307, 2020.

KIM, Y. B. et al. Progressive NO₂ Sensors with Rapid Alarm and Persistent Memory-Type Responses for Wide-Range Sensing Using Antimony Triselenide Nanoflakes. v. 2102439, n. 2, p. 1–9, 2021.

KOLOBOV, A. V; TOMINAGA, J. **Two-dimensional transition-metal dichalcogenides**. [s.l.] Springer, 2016. v. 239

KRÜGER, M.; SCHMELZER, J.; HELMECKE, M. Similarities and differences in mechanical alloying processes of V-Si-B and Mo-Si-B powders. **Metals**, v. 6, n. 10, 2016.

KUMAR, R. et al. Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: A review. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 2, p. 97–120, 2015.

KUMAR, S. et al. A review on 2D transition metal di-chalcogenides and metal oxide nanostructures based NO₂ gas sensors. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 107, n. May 2019, p. 104865, 2020.

LAI, M. et al. Intrinsic anion diffusivity in lead halide perovskites is facilitated by a soft lattice. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 115, n. 47, p. 11929–11934, 2018.

LAI, S. L. et al. Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 1, p. 99–102, 1996.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Gsas. **General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico**, 1994.

LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J. Diffraction line broadening due to lattice-parameter variations caused by a spatially varying scalar variable: its orientation dependence caused by locally varying nitrogen content in ϵ -FeN_{0.433}. **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, n. 1, p. 123–135, 2004.

LI, B. et al. Mechanical alloying synthesis of Co₉S₈ particles as materials for supercapacitors. **Metals**, v. 6, n. 6, p. 142, 2016.

LIN, Y. T. et al. Synthesis and characterization of tin disulfide (SnS₂) nanowires. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 7, p. 694–698, 2009.

LIN, Z. et al. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **2D Materials**, v. 3, n. 2, p. 022002, 2016.

LIU, L. et al. Edge-exposed MoS₂ nanospheres assembled with SnS₂ nanosheet to boost NO₂ gas sensing at room temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. December 2019, p. 1–10, 2020.

LIU, W.; GU, D.; LI, X. AuPt Bimetal-Functionalized SnSe₂ Microflower-Based Sensors for Detecting Sub-ppm NO₂ at Low Temperatures. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 17, p. 20336–20348, 2021.

LONG, H. et al. 3D MoS₂ Aerogel for Ultrasensitive NO₂ Detection and Its Tunable Sensing Behavior. **Advanced Materials Interfaces**, v. 4, n. 16, p. 2–9, 2017.

LU, J. J. et al. Conductivity enhancement and semiconductor-metal transition in Ti-doped ZnO films. **Optical Materials**, v. 29, n. 11, p. 1548–1552, 2007.

MA, M. et al. A novel wireless gas sensor based on LTCC technology. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 239, p. 711–717, 2017.

MAO, J.; CHEN, Y. Black arsenene as a promising anisotropic sensor with high sensitivity and selectivity: insights from a first-principles investigation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 207890, p. 3777, 2020.

MASTEGHIN, M. G.; GODOI, D. R. M.; ORLANDI, M. O. Heating method effect on SnO micro-disks as NO₂ gas sensor. **Frontiers in Materials**, v. 6, n. 2, p. 1–8, 2019.

MASTEGHIN, M. G.; ORLANDI, M. O. A gas sensor based on a single SnO micro-disk. **Sensors (Switzerland)**, v. 18, n. 10, 2018.

MAYERS, B. T. et al. Sonochemical synthesis of trigonal selenium nanowires. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 20, p. 3852–3858, 2003.

MEAD, D. G.; IRWIN, J. C. Raman spectra of SnS_2 and SnSe_2 . **Solid State Communications**, v. 20, n. 9, p. 885–887, 1976.

MELQUÍADES, M. O. et al. Structural and optical properties of a mechanically alloyed thermoelectric lamellar SnSeS solid solution. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 13, p. 135707, 7 out. 2019.

MENG, Z. et al. Electrically-transduced chemical sensors based on two-dimensional nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 1, p. 478–598, 2019.

MEO, S. A. et al. Sandstorm and its effect on particulate matter PM 2.5, carbon monoxide, nitrogen dioxide, ozone pollutants and SARS-CoV-2 cases and deaths. **Science of The Total Environment**, v. 795, p. 148764, 2021.

MICHIELON DE SOUZA, S. et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe . **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, p. 213–221, 2016.

MIRANDA HERNÁNDEZ, J. G. et al. **Production and characterization of Al_2O_3 -Cu composite materials**. J. Ceram. Proc. Res. **Anais...**2006.

MORAIS, P. V. et al. High Gas Sensor Performance of WO_3 Nanofibers Prepared by Electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 864, n. 2, p. 158745, 2021.

MOREIRA, Ó. L. C. et al. High Selectivity Gas Sensing and Charge Transfer of SnSe_2 . **ACS Sensors**, v. 4, n. 9, p. 2546–2552, 2019.

MUKHOKOSI, E. P.; KRUPANIDHI, S. B.; NANDA, K. K. Band Gap Engineering of Hexagonal SnSe_2 Nanostructured Thin Films for Infra-Red Photodetection. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 15215, 2017.

MUNIZ, F. T. L. L. et al. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. 72, n. 3, p. 385–390, 2016.

MURUGASAMI, R. et al. Simultaneous enhancement in thermoelectric performance and mechanical stability of p-type SiGe alloy doped with Boron prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 773, p. 752–761, 2019.

NAGATA, K.; ISHIBASHI, K.; MIYAMOTO, Y. Raman and Infrared Spectra of Rhombohedral Selenium. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 20, n. 3, p. 463–469, 1981.

NEWNHAM, R. E. **Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure**. [s.l.] Oxford University Press on Demand, 2005.

NIESPODZIANA, K. et al. Fabrication and properties of titanium–hydroxyapatite nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 1, p. 160–165, 2010.

NIOSH. **NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards**. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0454.html>>. Acesso em: 8 nov. 2021.

OKE, S. R. et al. Powder metallurgy of stainless steels and composites: a review of mechanical alloying and spark plasma sintering. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 102, n. 9–12, p. 3271–3290, 2019.

ORGANIZATION, W. H. **World health statistics 2021: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals**. [s.l.] World Health Organization, 2021.

OU, J. Z. et al. Physisorption-Based Charge Transfer in Two-Dimensional SnS₂ for Selective and Reversible NO₂ Gas Sensing. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, p. 10313–10323, 2015.

PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do método de Rietveld. **Instituto de Química da UNESP**, 2001.

PANDA, S. K. et al. Optical properties of nanocrystalline SnS₂ thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 3, p. 576–583, 2007.

PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2008.

PERROZZI, F. et al. Thermal stability of WS₂ flakes and gas sensing properties of WS₂/WO₃ composite to H₂, NH₃ and NO₂. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 243, n. 2, p. 812–822, 2017.

PETER, B. **Mechanochemistry in Nanoscience and Mineral Engineering**. Springer, Berlin Heidelberg, 2008.

PRICE, L. S. et al. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on glass. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 7, p. 1792–1799, 1999.

RAI, P. et al. Au@Cu₂O core-shell nanoparticles as chemiresistors for gas sensor applications: Effect of potential barrier modulation on the sensing performance. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 581–588, 2014.

RAMANAVICIUS, S. et al. TiO_{2-x}/TiO₂-structure based ‘self-heated’ sensor for the determination of some reducing gases. **Sensors (Switzerland)**, v. 20, n. 1, 2020.

REDDY, T. S.; KUMAR, M. C. S. Effect of substrate temperature on the physical properties of co-evaporated Sn₂S₃ thin films. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12262–12269, 2016.

REGULAMENTADORA, N. NR-15: Atividades e operações insalubres. **Brasília: MTE**, 2007.

RICHTER, H.; WANG, Z. P.; LEY, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v. 39, n. 5, p. 625–629, 1981.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SELEY, D. B.; NATH, M.; PARKINSON, B. A. ReSe₂ nanotubes synthesized from sacrificial templates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 11, p. 1532, 2009.

SHAFIEI, M. et al. Low-operating temperature NO₂ gas sensors based on hybrid two-dimensional SnS₂-reduced graphene oxide. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 330–336, 2018.

SHARMA, D. et al. Structural, optical and photoelectrochemical properties of phase pure SnS and SnS₂ thin films prepared by vacuum evaporation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 822, p. 153653, 2020.

SIEGEL, R. W. Nanostructured materials-mind over matter. **Nanostructured Materials**, v. 3, n. 1–6, p. 1–18, 1993.

SMITH, A. J.; MEEK, P. E.; LIANG, W. Y. Raman scattering studies of SnS₂ and SnSe₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 1321, n. 10, p. 1321, 1977.

SOMO, T. R. et al. A Comprehensive Review on Hydrogen Absorption Behaviour of Metal Alloys Prepared through Mechanical Alloying. **Metals**, v. 10, n. 5, p. 562, 2020.

SONG, L. et al. Comparative study of methanol gas sensing performance for SnO₂ nanostructures by changing their morphology. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 111, n. December 2019, p. 104986, 2020.

SONG, Q.; ZHANG, B. Y.; WANG, G. J. Characterization of SnSe₂ saturable absorber by THz-TDS and used in dual-wavelength passively Q-switched laser. **Optik**, v. 174, n. August, p. 35–39, 2018.

SOUZA, S. M. Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora Ga₂Se₃ e da liga intermetálica Co_xNb_{1-x} amorfa produzida por mechanical alloying. p. 111, 2006.

SOUZA, S. M. et al. Structural, thermal, optical, and photoacoustic study of nanocrystalline Bi₂Te₃ produced by mechanical alloying. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 1, p. 013512, jan. 2011.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999.

STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines: generalization to non-cubic crystals. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 40, n. 2, p. 197–198, 24 jun. 1944.

SUMAN, P. H. et al. Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ nanobelts to NO₂ and potential interferents. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 208, p. 122–127, mar. 2015.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, v. 46, n. 1, p. 1–184, 2001.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. **Research**, v. 2019, p. 1–17, 2019.

TAHA, M. A.; YOUNESS, R. A.; ZAWRAH, M. F. Review on nanocomposites fabricated by mechanical alloying. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 26, n. 9, p. 1047–1058, 2019.

TAKENO, M. L. et al. Structural studies of the layered SnSe produced by mechanical alloying and melting technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 489–495, 2018.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

TRAN, V. et al. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 89, n. 23, p. 1–6, 2014.

VIEZBICKE, B. D. et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 252, n. 8, p. 1700–1710, 2015.

WALSH, D.; JANDL, S.; HARBEC, J. Y. Raman active modes of the layer crystal $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, n. 7, p. 13–16, 1980.

WANG, C. Raman scattering, far infrared spectrum and photoluminescence of SnS_2 nanocrystallites. **Chemical Physics Letters**, v. 357, n. May, p. 371–375, 2002.

WANG, C. et al. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2088–2106, 2010.

WANG, X. et al. Solution-Processed p-SnSe/n-SnSe₂ Hetero-Structure Layers for Ultrasensitive NO₂ Detection. **Chemistry - A European Journal**, v. 26, n. 17, p. 3870–3876, 2020.

WANG, Y. et al. Composition-tunable 2D SnSe_{2(1-x)}S_{2x} alloys towards efficient bandgap engineering and high performance (opto)electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 1, p. 84–90, 2017.

WARD, A. T. Raman spectroscopy of sulfur, sulfur-selenium, and sulfur-arsenic mixtures. **Journal of Physical Chemistry**, v. 72, n. 12, p. 4133–4139, 1968.

WIETING, T. J.; VERBLE, J. L. Infrared and Raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS₂. **Physical Review B**, v. 3, n. 12, p. 4286–4292, 1971.

WYPYCH, F.; ADAD, L. B.; GROTHE, M. C. Síntese e caracterização dos nanocompósitos K_{0,1}(PEO)_xMoS₂ (x= 0,5; 1,2). **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 687–692, 1998.

YAN, T.; RAO, P. M.; DESKINS, N. A. Stability and electronic properties of edges of SnS₂. **Physical Review B**, v. 102, n. 15, p. 155306, 22 out. 2020.

YAN, X. et al. Tunable SnSe₂/WSe₂ Heterostructure Tunneling Field Effect Transistor. **Small**, v. 13, n. 34, p. 1–8, 2017.

YANG, S.; JIANG, C.; WEI, S. HUAI. Gas sensing in 2D materials. **Applied Physics Reviews**, v. 4, n. 2, p. 021304, jun. 2017.

YAO, Y. et al. Ambient nitrogen dioxide pollution and spreadability of COVID-19 in Chinese cities. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, n. July 2020, p. 111421, 2021.

YAZDANI, S.; YARALI, M.; CHA, J. J. Recent progress on in situ characterizations of electrochemically intercalated transition metal dichalcogenides. **Nano Research**, v. 12, n. 9, p. 2126–2139, 2019.

YOUNESS, R. A.; TAHA, M. A.; IBRAHIM, M. A. Effect of sintering temperatures on the in vitro bioactivity, molecular structure and mechanical properties of titanium/carbonated hydroxyapatite nanobiocomposites. **Journal of Molecular Structure**, v. 1150, p. 188–195, 2017.

YU, J. et al. Ternary $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ Alloys Nanosheets and Nanosheet Assemblies with Tunable Chemical Compositions and Band Gaps for Photodetector Applications. **Scientific Reports**, v. 5, n. November, p. 1–10, dez. 2015.

YUN, W. S. et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M= Mo, W; X= S, Se, Te). **Physical Review B**, v. 85, n. 3, p. 33305, 2012.

ZHANG, B.; LI, Z. Q. Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 392, n. 1–2, p. 183–186, 2005.

ZHANG, Q. X. et al. 3D SnS_2 hierarchical micro-flowers synthesized by $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ for ultra-sensitive NH_3 sensor. **Materials Letters**, v. 236, p. 600–603, 2019.

ZHANG, X.; GUI, Y.; DONG, X. Preparation and Application of TiO_2 Nanotube Array Gas Sensor for SF₆-Insulated Equipment Detection: a Review. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, 2016.

ZHANG, Y. et al. Synthesis and Surface-Enhanced Raman Scattering of Ultrathin SnSe_2 Nanoflakes by Chemical Vapor Deposition. **Nanomaterials**, v. 8, n. 7, p. 515, 10 jul. 2018.

ZHOU, Y. et al. Facile synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ powders by mechanical alloying and annealing. **Materials Letters**, v. 169, p. 176–179, 2016.

ZHU, L.; ZENG, W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 267, p. 242–261, 2017.

ZHU, X. et al. Enhancing the NO_2 gas sensing properties of rGO/ SnO_2 nanocomposite films by using microporous substrates. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 248, n. 2, p. 560–570, 2017.