

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Mateus Gallucci Masteghin

Comparação da resposta como sensor de gás de dispositivos com nanofita única e com múltiplas nanofitas de óxido de estanho.

Araraquara

2018

MATEUS GALLUCCI MASTEGHIN

Comparação da resposta como sensor de gás de dispositivos com nanofita única e com múltiplas nanofitas de óxido de estanho.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

M423c Masteghin, Mateus Gallucci
Comparação da resposta como sensor de gás de dispositivos com nanofita única e com múltiplas nanofitas de óxido de estanho / Mateus Gallucci Masteghin. – Araraquara : [s.n.], 2018
170 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

1. Detectores. 2. Estanho. 3. Litografia. 4. Microscópio eletrônico. 5. Resistência elétrica. I. Título.

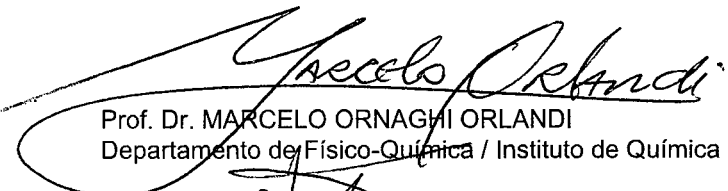
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Comparação da Resposta como Sensor de Gás de Dispositivos com Nanofita Única e com Múltiplas Nanofitas de Óxido de Estanho"

AUTOR: MATEUS GALLUCCI MASTEGHIN

ORIENTADOR: MARCELO ORNAGHI ORLANDI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª. Dr.ª. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO
Centro de Desenvolvimento Tecnológico / Universidade Federal de Pelotas - UFPel - Pelotas

Araraquara, 06 de junho de 2018

DADOS CURRICULARES

- **EDUCATION**

(2016 – 2018): Master's Degree in Chemistry

São Paulo State University (UNESP) – Chemistry Institute, Campus Araraquara. Interdisciplinary Laboratory of Electrochemistry and Ceramics (LIEC).

Project Title: Gas Sensor Response of Devices made up by Multiples and Single Tin Dioxide-based Nanobelts.

(2017 – 2017): Visiting Researcher at University of Surrey (Guildford, UK)

University of Surrey – Advanced Technology Institute (ATI) and Nanoelectronics Centre (NEC).

Internship Goals: Supported by Fapesp a deep training on photolithography, electron-lithography, nanofabrication using a dual beam microscope (Pt-EBID, Pt-IBID, and Gallium implantation) and in-situ measurements inside the dual beam chamber were carried out under direct supervision of Dr. David Cox (National Physics Laboratory, NPL) and Prof. Dr. Ravi Silva (Director of ATI and NEC).

(2012 – 2015): Bachelor in Chemistry

São Paulo State University (UNESP) – Chemistry Institute, Campus Araraquara. Interdisciplinary Laboratory of Electrochemistry and Ceramics (LIEC).

Monograph Title: Electrical and microstructural characterization of ceramic varistors based on tin oxide as a protection device in electrical networks.

* The developed device was patented.

- **ACHIEVEMENTS**

- **Won the Lavoisier Award 2012-2015 from Regional Council of Chemistry:**
"The Lavoisier Prize was created by CRQ-IV to recognize and highlight the dedication of the best students in the upper and middle-level courses in chemistry taught in the State of São Paulo. It is represented by a medal and an honourable mention certificate that are usually delivered during the grade-level ceremony".
- Honourable Mention as **Best Student of the Chemistry Course** (Chemistry) of the 2012-2105 Class, by São Paulo State University (UNESP).
- Honourable Mention at the XXVII UNESP Scientific Initiation Congress: Award received by the presentation of the work: Electrical and microstructural characterization of SnO₂-MnO₂ and SnO₂-CoO-Cr₂O₃ based ceramics doped with Nb₂O₅.

- **PUBLICATIONS**

- **M.G. Masteghin**, R.C. Bertinotti, M.O. Orlandi. Coalescence growth mechanism of inserted tin dioxide belts in polycrystalline SnO₂-based ceramics, *Materials Characterization* 142 (2018) 289–294.
doi: 10.1016/j.matchar.2018.05.027.
- **M.G. Masteghin**, R.C. Bertinotti, M.O. Orlandi. High-performance and Low-voltage SnO₂-based Varistors, *Ceramics International* 43 (2017) 13759–13764.
doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.089.
- **M.G. Masteghin**, J.A. Varela, M.O. Orlandi. Controlling the Breakdown Electric Field in SnO₂ based Varistors by the Insertion of SnO₂ Nanobelts, *Journal of European Ceramic Society* 37 (2017) 1535–1540.

doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.018.

- **M.G. Masteghin**, M.O. Orlandi. Grain-boundary Resistance and Nonlinear Coefficient Correlation for SnO₂-based Varistors, Materials Research 19 (2016) 1286–1291.

doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0210.

- **Submitted to Sensors and Actuator B: Chemical - M.G. Masteghin**, M.O. Orlandi. Gas Sensor Response of Individual Single Crystal SnO Micro-disks.
- BOOK CHAPTER: **MASTEGHIN, M.G.**; ORLANDI, M.O.; BUENO, P.R. Varistor Technology: A Straightforward Materials Science History. In: ALIM, M. A. **Varistor technology: processing and characterization for applications**. 1. Ed. West Sussex: Wiley, 2017. Cap. 8.
- PATENT: ORLANDI, M.O.; MASTEGHIN, M.G.; VARELA, J.A. Compositions of non-linear resistive elements of low and medium voltage, the process of obtaining them and their use. 2016, Brazil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160088127, título: "Composição de elementos resistivos não-lineares de baixa e média tensão, processo de obtenção das mesmas e seu uso", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Deposited: 20/04/2016. The deposited patent shows an elegant way to use high-performance varistor ceramics based on tin oxide in low and medium voltage networks. Use the features presented is necessary because of the high amount of effective potential barriers in this type of material, resulting in a high electric breakdown field.

- **WORKS IN CONFERENCES**

MASTEGHIN, M.G.; ORLANDI, M.O. Controlling the Breakdown Electric Field in SnO₂ Based Varistors by the Insertion of SnO₂ Nanobelts. Oral Presentation. XV Brazil MRS Meeting - SBPMat 2016.

MASTEGHIN, M.G.; ORLANDI, M.O. Gas Sensor Study on Individual's pristine and ion beam nanofabricated SnO disks. XV Brazil MRS Meeting - SBPMat 2016.

BERTINOTTI, R.C.; **MASTEGHIN, M.G.;** ORLANDI, M.O. Changing the grain boundary resistance of SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Nb₂O₅ varistors by the insertion of SnO micro-disks. XV Brazil MRS Meeting - SBPMat 2016.

BERTINOTTI, R.C.; **MASTEGHIN, M.G.;** ORLANDI, M.O. Controle do campo elétrico de ruptura em varistores à base de SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Nb₂O₅ através da inserção de materiais nanoestruturados. XXVIII UNESP Scientific Initiation Congress 2016

MASTEGHIN, M.G.; ORLANDI, M.O. Caracterização elétrica e microstructural de cerâmicas à base de SnO₂-MnO₂ e SnO₂-CoO-Cr₂O₃ dopadas com Nb₂O₅. XXVII UNESP Scientific Initiation Congress (Second Stage) 2015.

MASTEGHIN, M.G.; ORLANDI, M.O. Caracterização elétrica e microestrutural de cerâmicas à base de SnO₂-MnO₂ e SnO₂-CoO-Cr₂O₃ dopadas com Nb₂O₅. XXVII UNESP Scientific Initiation Congress (First Stage) 2015.

MASTEGHIN, M.G.; ORLANDI, M.O. Electrical and microstructural characterization of Nb₂O₅ doped SnO₂-MnO₂ ceramics. XIII Brazil MRS Meeting - SBPMat 2014.

MASTEGHIN, M.G.; ORLANDI, M.O. Caracterização elétrica e microestrutural de cerâmicas à base de SnO₂ - MnO₂, dopadas com Nb₂O₅. XXVI UNESP Scientific Initiation Congress (Second Stage) 2014

MASTEGHIN, M.G.; ORLANDI, M.O. Caracterização elétrica e microestrutural de cerâmicas a base de SnO_2 - MnO_2 , dopadas com Nb_2O_5 . XXVI UNESP Scientific Initiation Congress (First Stage)

2014

MASTEGHIN, M.G.; KOCH, S.; ZANETTI, S.; ORLANDI, M.O. Electrical characterization of sintered SnO_2 - MnO_2 - Nb_2O_5 varistor systems: Equivalent circuit for semiconductor ceramics. CBECIMat 2014.

MASTEGHIN, M.G.; ORLANDI, M.O. Circuito equivalente para cerâmicas semicondutoras do sistema varistor SnO_2 - MnO_2 - Nb_2O_5 . XXV UNESP Scientific Initiation Congress 2013

- **PROJECTS**

2016 – Present: Gas sensor response comparison between single and multiple nanostructures devices based on tin oxide nanobelts.

In this research project it is proposed to conduct a study in order to understand the transport mechanisms and solid-gas interactions that occur on the surface of nanostructures based on tin oxide, nanofabricated in different devices, with the aid of a Dual Beam Microscope.

2015 – Present: Investigation of the electrical properties of pure SnO_2 -based varistors and with inserted tin oxide nanobelts.

Once the theoretical simulations for impedance spectroscopy measurements project was completed, we opted for the study of a quaternary SnO_2 - CoO - Cr_2O_3 - Nb_2O_5 system with even greater stability than the SnO_2 - MnO_2 - Nb_2O_5 system, but with the possibility of reducing its breakdown electric field by the insertion of tin oxide nanobelts, making them appropriate in medium and low voltage networks.

2014 – 2015: Impedance spectroscopy measurements and theoretical simulations for SnO_2 based varistors.

In this project we characterized the structural, morphological and electrical properties of $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ based varistor systems prepared by the conventional oxide mixing method, which provides good results and is the closest if not the same method used in industries, since it is financially advantageous and allows to work with large amounts of samples. Different concentrations of Nb_2O_5 dopants were added to verify the influence of this dopant on the microstructure and the nonlinear properties of the systems. Basically, what was intended in this project was to verify how the electric potential barrier, responsible for the grain boundaries resistance and the non-ohmic properties of these ceramics, behaves when the material is doped with different concentrations of the same element. It is known that the response time regarding to an alternating electric excitation for the different interfaces in a polycrystalline material differs according to the ease of its polarization, so the response to the transport of charge carriers through the grains, grain boundaries, pores and electrodes can be separated in the frequency domain. So, this study used the impedance spectroscopy technique to study the conduction mechanisms in the $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ varistor system, proposing electrical circuits that are numerically and mainly physically suited to the system under study.

2013 – 2014: Electrical characterization of semiconductors for application as sensors.

The objectives of this project were to study the response of tin oxide semiconductors as a gas sensor when exposed to different toxic gases.

2013 – 2013: Final study of the resolution of a scanning electron microscope.

It was obtained images by the transmission-scanning mode using the scanning electron microscope FEG-MEV, Jeol 7500F, from images made from two distinct samples, one composed of sodium molybdate particles, another by films of zinc oxide under various operations conditions, as well as by varying the detectors and rotating the position of the sample holder.

- **OTHERS**

Teaching internship in “**Termodinâmica Química**” given by Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoy for the Chemistry Course, during **01/08/2016 – 03/12/2016**. Total Hours: **60hr**. Credits: **4**.

General Seminars. Total Hours: **15hr**. Credits: **1**.

Dedico esta Dissertação aos meus pais: Atílio Celso Masteghin e Regina Fátima Gallucci Masteghin; e aos meus avós: Atílio Masteghin e Saulita Benedicta Pedra Gallucci.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Atilio Celso Masteghin e Regina Gallucci Masteghin pelo apoio, carinho e compreensão ao longo desses anos. Era reconfortante saber que vocês estariam sempre presente nas horas difíceis;

Agradeço aos meus amigos, em especial a Carol Seabra por ficar estudando comigo, no Faveral;

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa desde o meu segundo ano de graduação e por todas oportunidades e conselho que me foram dados;

Agradeço a todo pessoal do LIEC, em especial ao Dr. Ranilson Angelo da Silva, Dr. Fernando Modesto Borges de Oliveira e Dr. Eurípedes Silva Júnior por não medirem esforços para me ajudarem nas dificuldades do laboratório. Agradeço também ao Dr. Diego Luiz Tita e a Dra. Sônia Maria Zanetti por compartilharem as horas de microscopia eletrônica;

A todo o pessoal da Biblioteca, em especial a Isabel, pela amizade;

Agradeço a Fapesp pelo apoio financeiro concedido (bolsa de mestrado #2015/21033-3 e BEPE #2017/12870-0) e ao IQ-UNESP pela infraestrutura;

I would like to thanks Prof. Dr. Ceylan Zefer for being such a great roommate and friend. It was amazing to share part of my days with you and had learned so many things.

Finally, I thank all the people from the Advanced Technology Institute (ATI) at the University of Surrey for having received me so well and for all the friendship, especially Dr. Imalka, Ishara, Chapa, Hashini, and Bob. I would like to give a special thanks to Prof. Dr. Ravi Silva for accepting me in his research group, and Dr. David Cox for helping me from the first day to my last, both helping me and clarifying all my doubts. I have not enough words to acknowledge all the support they gave me.

"Difficulties mastered are opportunities won."
(Winston Churchill)

RESUMO

Nesse trabalho, realizou-se um estudo a fim de compreender os mecanismos de transporte e as interações gás-sólido que ocorrem na superfície de nanoestruturas de SnO, Sn₃O₄ e SnO₂, preparadas em diferentes dispositivos. Com o objetivo de se obter uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos, optou-se por estudar, individualmente e coletivamente (única e múltiplas), as nanofitas de cada uma das três composições, sendo que o primeiro método permite descartar interferências extrínsecas, analisando-se apenas os mecanismos intrínsecos de condução nas nanoestruturas, sem a presença de barreiras de potenciais geradas pelo contato semicondutor/semicondutor e, na maioria dos casos, sem o possível contato não-ôhmico metal/semicondutor. Para isso, os materiais foram sintetizados pelo método de redução carbotérmica e, posteriormente, foram caracterizados por DRX, Raman, UV-Vis e MEV-FEG para confirmar a eficácia da síntese, parte fundamental para a obtenção de resultados confiáveis. Os materiais também foram caracterizados em relação à sua resposta como sensor de gás na presença de gases oxidantes e redutores (por exemplo, NO₂ e CO) em baixas concentrações (na escala de ppm) e em temperaturas de trabalho entre 100 °C e 350°C, sendo que para atingir tais temperaturas utilizou-se o método convencional de aquecimento e o método de *self-heating*, sendo o último promissor por não necessitar de fonte externa para realizar o aquecimento, gerando economia de energia e possibilitando maior mobilidade na detecção de vazamentos. As principais novidades deste trabalho são a caracterização individual de nanofitas de Sn₃O₄ e dos micro-discos de SnO como sensor de gás, o estudo da resposta sensora de nanofitas de mesma composição química com diferentes diâmetros (em nano escala), permitindo o cálculo da camada de depleção (comprimento de Debye) para cada estequiometria, e na escolha do método *self-heating* de aquecimento para o estudo sensor das estruturas de SnO e Sn₃O₄. Para realizar esses estudos, fabricou-se dispositivos individuais utilizando trilhas interdigitais e eletrodos específicos em um equipamento de feixe duplo (*Focused Ion Beam* - FIB) equipado para realizar litografia eletrônica. Deste modo, a principal contribuição do trabalho para a literatura será o estudo das interações sólido-gás em materiais termodinamicamente instáveis (SnO e Sn₃O₄), no estudo de como o gás analito influencia na espessura da camada de depleção (indiretamente, nas propriedades sensoras) e na utilização de um novo método de sensoriamento de gás (*self-heating*) para estes materiais. Ao final, espera-se que todo este estudo permita o desenvolvimento de materiais sensores com elevada sensibilidade, seletividade, rápido tempo de resposta e capacidade de miniaturização, sendo essa última característica muito importante quando almeja-se futuras aplicações práticas desse material em dispositivos eletrônicos portáteis.

Palavras-chave: Sensor de Gás. Óxido de Estanho. Micro Fabricação. FIB. Mecanismos de Interação

ABSTRACT

In the following work it was carried out a study in order to understand the transport mechanisms and the gas-solid interactions that occurs on the surface of SnO, Sn₃O₄, and SnO₂ nanostructures, made-up over different devices. As the main goal of a better understanding regarding involved interaction phenomena, it was chosen to study the nanostructures individually (single-element devices) and as multiple structures (carpet mode devices), in which the former allows to discard extrinsic interferences, such as potential Schottky-type barriers as a result of the semiconductor/semiconductor contact, and in the most of the cases when dealing with single-element devices, without the possible metal/semiconductor non-ohmic contact. Thus, the materials were synthesized by the carbothermal reduction method, and characterized by XRD, Raman Spectroscopy, UV-Vis light measurements, and SEM-FEG. The materials were investigated as gas sensors, using oxidizing and reducing gases (such as NO₂ and CO) in low concentration levels (ppm), and with working temperatures ranging from 100 °C to 300 °C. These working temperatures were reached using the conventional heating and the self-heating methods, the latter being advantageous for not requiring an external source to the heating, resulting in low dissipated power and allowing higher mobility when seeking for in-situ leakage detections. The highlighted contributions from this work are the Sn₃O₄ nanobelts and SnO micro-disks characterization as single-element gas sensor devices and the study of different diameters of the same material (nanobelts with same oxidation state), that allowed to calculate the depletion layer length (Debye length) for each stoichiometry; besides the use of the self-heating method in the gas sensor study of SnO and Sn₃O₄. In the end, the author wishes that all the study performed allows the development of gas sensor devices with high sensitivity, selectivity, fast response and recovery times, and the miniaturization capability.

Keywords: Gas Sensors. Tin Oxide. Micro Machining. FIB. Interaction Mechanisms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Ellingham, mostrando a variação da energia livre de Gibbs padrão para a formação dos óxidos metálicos.	37
Figura 2 - Deposição de vapor pelo método químico, utilizando um feixe de íons. ...	41
Figura 3 - A e B) Deposição feita por feixe de íons e elétrons, respectivamente, mostrando como o " <i>halo</i> " é maior para o IBID. C e D) Deposições por IBID e EBID, respectivamente, contendo diferentes espaçamentos (0,1; 0,2; 0,8 e 2 μm para IBID e 0,05; 0,5; 1,0; 2 para EBID. E) Gráfico de Resistência vs Espaçamento dos eletrodos.....	42
Figura 4 - Esquema de operação de um sensor de gás. A) Princípio básico de operação. B) Mudança na concentração do gás analíto com o tempo. C) Variação na propriedade mensurável após a liberação do gás analíto.	44
Figura 5 - Ilustração de como se dá o mecanismo de sensoriamento de gás e da formação de barreiras de junções.	49
Figura 6 - Resposta sensora para nanofios de SnO_2 para CO como gás de análise. A medida foi realizada em 120 °C.	51
Figura 7 - Resposta sensora para um único nanofio de SnO_2 frente a exposição de CO, e vapor de H_2O , em 265 °C.	52
Figura 8 - Estrutura cristalina do SnO_2 . As cores vermelhas representam os átomos de oxigênio, enquanto as cores cinzas representam os átomos de estanho.	53
Figura 9 - Projeto da máscara de quartzo fabricada no CTI - Campinas. A cor azul escura representa as 2-pontas que serão usadas para as medidas de sensor de gás, e a cor azul clara usada juntamente com o azul escuro permite medidas 4-pontas. A cor vermelha representa o circuito para aquecimento.....	58
Figura 10 - Procedimento detalhado usado para a fabricação de eletrodos via máscara negativa.	59
Figura 11 - Procedimento detalhado usado para a fabricação de eletrodos via máscara positiva.	61
Figura 12 - Padrão de 0,5 x 0,5 polegadas, contido em uma máscara positiva.	62
Figura 13 - Procedimento para preparação dos dispositivos estudados, desde a deposição no interdigital até o final do processo de micro fabricação. A) Suspensão dos discos de SnO (uma das estruturas estudadas) que fora depositada no interdigital, com os "X" representando as partes que foram debastadas pelo feixe de íons. B) Imagem SE-SEM do dispositivo após o processo de micro fabricação, com os contatos feitos através de Pt-EBID e Pt-IBID. As regiões indicadas por Mill representam os cortes nas regiões indicadas pelos "x" menores. Imagens com maior resolução serão mostradas nas próximas seções.....	65
Figura 14 - Resumo dos materiais obtidos com a síntese realizada sob atmosfera inerte com a posição de crescimento de cada estequiometria.	71

Figura 15- Resumo dos materiais obtidos com a síntese realizada sob atmosfera mista de N_2 e O_2 , com a posição de crescimento de cada estequiometria.	72
Figura 16 - Difratoograma do material marrom decantado, obtido após a síntese em atmosfera inerte e posterior separação por decantação.	73
Figura 17 - Difratoograma do material marrom em suspensão, obtido após a síntese em atmosfera inerte e posterior separação por decantação.	74
Figura 18 - Difratoograma das nanofitas de Sn_3O_4 , obtidas após a síntese em atmosfera mista.	75
Figura 19 - Difratoograma das nanofitas de SnO_2 de coloração cinza, obtidas após a síntese em atmosfera mista.	75
Figura 20 - Difratoograma das nanofitas de SnO_2 de coloração branca, obtidas após a síntese em atmosfera mista.	76
Figura 21 - Espectro Raman dos micro-discos de SnO com o espectro do SnO comercial em comparação.	78
Figura 22 - Espectro Raman das nanofitas de SnO	78
Figura 23 - Espectro Raman das nanofitas de Sn_3O_4	79
Figura 24 - Espectro Raman das nanofitas de SnO_2 de coloração branca e cinza.	80
Figura 25 - Espectro Raman mostrando o desaparecimento do pico f_1 e o red-shift para o pico f_4 após o tratamento térmico de nanopartículas de SnO_2 em atmosfera de O_2	81
Figura 26 - A a D) Imagens FEG-MEV com diferentes magnificações para as duas morfologias de SnO	82
Figura 27 - Micro-discos de SnO obtidos após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera inerte e separação por decantação.	83
Figura 28 - Nanofitas de SnO obtidas após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera inerte e separação por decantação.	85
Figura 29 - Nanofitas de Sn_3O_4 obtidas após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera mista de nitrogênio e oxigênio, mantendo todos os outros parâmetros constantes.	86
Figura 30 - Nanofitas de SnO_2 obtidas após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera mista de nitrogênio e oxigênio, mantendo todos os outros parâmetros constantes.	87
Figura 31 - Nanofitas de SnO_2 obtidas após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera mista de nitrogênio e oxigênio, mantendo todos os outros parâmetros constantes.	88
Figura 32 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade do SnO_2 branco.	90
Figura 33 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade do SnO_2 cinza.	90
Figura 34 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade do Sn_3O_4	91
Figura 35 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade das nanofitas de SnO	91

Figura 36 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade dos micro-discos de SnO.....	92
Figura 37 - Variações da resistência elétrica dos materiais estudados, em função da concentração do gás analíto, em 250 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn ₃ O ₄ e na cor verde as nanofitas de SnO ₂ (mistura).....	94
Figura 38 - Variações da resistência elétrica dos materiais estudados, em função da concentração do gás analíto, em 200 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn ₃ O ₄ e na cor verde as nanofitas de SnO ₂ (mistura).....	95
Figura 39 - Variações da resistência elétrica dos materiais estudados, em função da concentração do gás analíto, em 150 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn ₃ O ₄ e na cor verde as nanofitas de SnO ₂ (mistura).....	96
Figura 40 - Resposta sensora dos materiais estudados, em função da concentração do gás analíto, em 250 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn ₃ O ₄ e na cor verde as nanofitas de SnO ₂ (mistura).	98
Figura 41 - Resposta sensora dos materiais estudados, em função da concentração do gás analíto, em 200 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn ₃ O ₄ e na cor verde as nanofitas de SnO ₂ (mistura).	98
Figura 42 - Resposta sensora dos materiais estudados, em função da concentração do gás analíto, em 150 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn ₃ O ₄ e na cor verde as nanofitas de SnO ₂ (mistura).	99
Figura 43 - Respostas sensoras obtidas para os 4 materiais estudados, comparando-as em relação a diferentes temperaturas de operação.	100
Figura 44 - Geometria das superfícies (110) e (101) estequiométricas e reduzidas.	101
Figura 45 - Formas de interação com as espécies de oxigênio. No primeiro quadrante mostra como a superfície reduzida interage, enquanto o segundo quadrante mostra como a superfície estequiométrica interage.	102
Figura 46 - Tempos de resposta (Minutos) obtidos para os diferentes materiais estudados, com as medidas realizadas nas 3 temperaturas, utilizando o NO ₂ como gás analíto.	105
Figura 47 - Tempos de recuperação (Minutos) obtidos para os diferentes materiais estudados, com as medidas realizadas nas 3 temperaturas, utilizando o NO ₂ como gás analíto.	106
Figura 48 - Gráficos de resistência versus tempo (superior) e de sinal sensor em função das diferentes concentrações de NO ₂ (inferior). Medidas realizadas em 150 °C.	107

Figura 49 - Gráficos de resistência versus tempo (superior) e de sinal sensor em função das diferentes concentrações de NO ₂ (inferior). Medidas realizadas em 150 °C.	108
Figura 50 - Gráficos de resistência versus tempo (superior) e de sinal sensor em função das diferentes concentrações de NO ₂ (inferior). Medidas realizadas em 250 °C.	109
Figura 51 - Gráficos de resistência versus tempo (superior) e de sinal sensor em função das diferentes concentrações de NO ₂ (inferior). Medidas realizadas em 300 °C.	110
Figura 52 - Variações da resistência elétrica dos micros-discos de SnO, em função da concentração do gás analíto, em 200 °C, atingido através do método de self-heating. As concentrações de NO ₂ foram 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ppm, respectivamente.	112
Figura 53 - Variações da resistência elétrica dos micros-discos de SnO, em função da concentração do gás analíto, em 200 °C, atingido através de resistências elétricas e um controlador externo. As concentrações de NO ₂ foram 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ppm, respectivamente.	113
Figura 54 - Respostas sensoras dos micros-discos de SnO, em função da concentração do gás analíto, em 200 °C. Comparação entre os valores obtidos pelo método convencional de aquecimento e o método self-heating. As concentrações de NO ₂ foram 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ppm, respectivamente.....	113
Figura 55 - Tempos de resposta obtidos para os micro-discos de SnO através dos 2 métodos de aquecimentos utilizados.	117
Figura 56 - Tempos de recuperação obtidos para os micro-discos de SnO através dos 2 métodos de aquecimentos utilizados.....	117
Figura 57 - Respostas sensoras das nanofitas de SnO ₂ branco, em função da concentração do gás analíto, em 150 °C. Comparação entre os valores obtidos pelo método convencional de aquecimento e o método self-heating. As concentrações de NO ₂ foram 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ppm, respectivamente.....	118
Figura 58 - Imagens dos dispositivos sensores contendo os micro-discos de SnO. A e B) correspondem aos discos com menor e maior área superficial, respectivamente, mostrando os contatos feitos por Pt-EBID. C e D) mostram os mesmos discos com os contatos complementados por deposições feitas por Pt-IBID.	120
Figura 59 - A) Medidas sensoras típicas para diferentes concentrações de gases, em função do tempo. B) Resposta sensora em função da concentração do gás. Todos esses resultados foram obtidos em 100 °C.	121
Figura 60 - Ilustração das interações dos orbitais que levam a formação dos lone pairs no PbO, podendo ser estendido ao SnO.	123
Figura 61 - A) Variação na resistência elétrica dos materiais em função da concentração de NO ₂ . B) Respostas sensoras em função da concentração do NO ₂ , para os dois dispositivos estudados. Medidas feitas em 100 °C.	125
Figura 62 - A) Variação na resistência elétrica do material em função da concentração de NO ₂ . B) Respostas sensoras em função da concentração do NO ₂ ,	

para o dispositivo 2, onde o gráfico em cinza mostra as respostas obtidas em 200 °C, enquanto as riscas pretas mostram aquelas obtidas em 100 °C.....128

Figura 63 - Eletrodo obtido após o desbaste da região central, para aumento do gap entre os contatos.....129

Figura 64 - Dispositivo 1 contendo uma nanofita de SnO₂. A) Fita de SnO₂ ainda presa ao manipulador e se aproximando dos eletrodos. B) Primeiro contato, conectando a fita de SnO₂ ao eletrodo, permitindo soltá-la do manipulador. C) Fita conectada aos 4 eletrodos por Pt-EBID. 130

Figura 65 - Dispositivo 2 contendo uma nanofita de SnO₂. A) Fita de SnO₂ com comprimento de ~120 um conectada ao manipulador. B) Imagem MEV de maior magnificação mostrando que a nanofita foi contorcida durante o processo de manipulação. C) SnO₂ conectado aos 4 eletrodos com o manipulador pronto para ser retirado. 130

Figura 66 - Dispositivo 3 contendo uma nanofita de SnO₂. A) Nanofita de SnO₂ conectada ao manipulador, com o substrato de silício contendo várias outras, ao fundo. B) Nanofita de SnO₂ se aproximando dos eletrodos, ainda presa ao manipulador. C) SnO₂ conectado a 3 dos 4 eletrodos, por Pt-EBID.....130

Figura 67 - Dispositivo 4 contendo uma fita de SnO₂. A) Nanofita presa ao manipulador com o substrato de silício ao fundo. B) Imagem de MEV de alta magnificação mostrando dimensões de 249,8 nm x 652 nm para a fita escolhida. C) SnO₂ conectado aos 4 eletrodos por Pt-EBID, com o GIS no lado superior esquerdo e o manipulador no lado direito. 131

Figura 68 - Dispositivo 5 contendo uma nanofita de SnO₂. A) Uma fita de SnO₂ "gigante" que foi colocada no substrato com uma pinça, antes de ser manipulada. B) Imagem de maior magnificação dos eletrodos, para mostrar a remoção dos eletrodos indesejados. C) MEV mostrando a fita que foi arrastada pelo manipulador até os eletrodos. D) Fita de SnO₂ eletricamente conectada aos eletrodos por Pt-EBID. E) MEV de alta magnificação mostrando uma área exposta de 20,60 µm. F) MEV de alta magnificação, com o porta-amostra em 52° permitindo mostrar a espessura da fita, de aproximadamente 3,30 µm. 131

Figura 69 - Variação da resistência em função das diferentes [NO₂], para o Dispositivo 2, aquecido através do método de Self-Heating. 134

Figura 70 - Variação da resistência em função das diferentes [NO₂], para o Dispositivo 3, aquecido através do método de Self-Heating. 135

Figura 71 - Variação da resistência em função das diferentes [NO₂], para o Dispositivo 2, aquecido através do método convencional. 136

Figura 72 - Variação da resistência em função das diferentes [NO₂], para o Dispositivo 3, aquecido através do método convencional. 136

Figura 73 - Variação da resistência em função das diferentes [NO₂], para o Dispositivo 2, aquecido através do método convencional. Diferentes [NO₂] foram utilizadas. 137

Figura 74 - Variação da resistência em função das diferentes [NO ₂], para o Dispositivo 3, aquecido através do método convencional. Diferentes [NO ₂] foram utilizadas.	138
Figura 75 - Dispositivo 1, inspecionado no FIB, após as primeiras medidas sensoras realizadas pelo método self-heating.	138
Figura 76 - Novo Dispositivo 4, com uma nova fita de SnO ₂ conectada aos eletrodos, após a remoção da fita inicialmente presente na Figura 67. Largura da face maior igual a 1,07 µm e espessura igual a 770 nm.	139
Figura 77 - Variação da resistência em função das diferentes [NO ₂], para o novo Dispositivo 4, aquecido através do método convencional. Diferentes [NO ₂] foram utilizadas.	140
Figura 78 - Novo Dispositivo 5, com uma nova fita de SnO ₂ conectada aos eletrodos, após a remoção da fita inicialmente presente na Figura 68. Largura da face superior igual a 934 nm e espessura igual a 1,24 µm.	141
Figura 79 - Dispositivo X01. Nanofita de SnO ₂ vista em A) 0° e B) 52°. C) Espessura da fita de SnO ₂ igual a aproximadamente 218 nm e D) Largura da nanofita de SnO ₂ igual a ~184 nm.	141
Figura 80 - Dispositivo X02. A) Nanofita de SnO ₂ vista em 0°. B) Porta-amostra inclinado em 52° mostrando a espessura da fita igual a 43nm. C) Vista da lateral e superfície da fita, mostrando uma largura de 37 nm.	142
Figura 81 - Dispositivo X03. A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando a homogeneidade da fita. C) Porta-amostra em 52° mostrando uma largura de 185 nm e uma espessura de 97 nm. ...	142
Figura 82 - Variação da resistência em função das diferentes [NO ₂], para o Dispositivo X03, aquecido através do método convencional. Diferentes [NO ₂] foram utilizadas.	143
Figura 83 - Dispositivo 1 contendo nanofita de Sn ₃ O ₄ . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando a homogeneidade da fita. C) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 60,8 nm. Espessura não pode ser medida apenas inclinando o porta-amostra em 52°.	145
Figura 84 - Dispositivo 2 contendo nanofita de Sn ₃ O ₄ . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando a homogeneidade da fita. C e D) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 225 nm e espessura de 43,3 nm.	146
Figura 85 - Dispositivo 3 contendo nanofita de Sn ₃ O ₄ . A) Vista de toda a fita (indicada com seta) conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 82,9 nm e espessura de 41,4 nm.	146
Figura 86 - Dispositivo 4 contendo nanofita de Sn ₃ O ₄ . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 155,3 nm. Espessura não foi possível de ser medida, mesmo inclinando o porta-amostra em 52°.	147

Figura 87 - Dispositivo 5 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 369 nm. Espessura não foi possível de ser medida, mesmo inclinando o porta-amostra em 52°	147
Figura 88 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 1, aquecido através do método convencional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.	148
Figura 89 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 2, aquecido através do método convencional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.	148
Figura 90 - Dispositivo X01 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem com o porta-amostra em 52° mostrando que toda a fita está em contato com os eletrodos. C Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 321 nm e D) espessura de 96 nm.	149
Figura 91 - Dispositivo X02 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem com o porta-amostra em 52° mostrando que toda a fita está em contato com os eletrodos. C Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 106 nm. D) Vista lateral da nanofita de Sn_3O_4 . Espessura não pode ser medida apenas inclinando o porta-amostra em 52°	149
Figura 92 - Dispositivo X03 contendo uma nova nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 671 nm. C) Imagem de maior magnificação, com o porta-amostra em 52° , mostrando uma espessura de 621 nm.	150
Figura 93 - Dispositivo X04 contendo uma nova nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação, com o porta-amostra em 52° , mostrando uma largura de 695 nm e uma espessura de 218 nm.	150
Figura 94 - Dispositivo X05 contendo uma nova nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação, com o porta-amostra em 52° . C) Imagem de maior magnificação, com o porta-amostra em 52° , mostrando uma largura de 681 nm. Espessura não pode ser medida apenas inclinando o porta-amostra em 52°	150
Figura 95 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo X01, aquecido através do método convencional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.	151
Figura 96 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo X02, aquecido através do método convencional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.	151
Figura 97 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo X03, aquecido através do método convencional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.	152

Figura 98 - Variação da resistência em função das diferentes [NO ₂], para o Dispositivo X04, aquecido através do método convencional. Diferentes [NO ₂] foram utilizadas.	152
Figura 99 - Imagens MEV dos primeiros 5 dispositivos com nanoestrutura única de SnO. Dispositivo A) 01. B) 02. C) 03. D) 04 e E) 05.	156
Figura 100 - Imagens de baixa (esquerda) e alta (direita) magnificação para os dispositivos A1 e A2) X01. B1 e B2) X02. C1 e C2) X03. D1 e D2) X04. E1 e E2) X05. F1 e F2) X06.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração máxima segura, por períodos de exposição.	43
Tabela 2 - Resumos dos valores de Band-gap obtidos pelo método de Kubelka-Munk (transição direta) e Foto-Conductividade.....	92
Tabela 3 - Sinal sensor para as diferentes concentrações de NO ₂ , com os Dispositivos contendo SnO ₂ operados em 150 °C, atingindo através do método convencional de aquecimento.....	143
Tabela 4 - Sinal sensor para as diferentes concentrações de NO ₂ , com os Dispositivos contendo Sn ₃ O ₄ operados em 150 °C, atingindo através do método convencional de aquecimento.....	154

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	Materiais nanoestruturados	28
2.2	Mecanismo de crescimento das nanoestruturas.....	32
2.2.1	Mecanismo vapor-sólido (VS).....	33
2.2.2	Mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS)	34
2.2.3	Redução carbotérmica.....	35
2.3	Litografia.....	39
2.3.1	Fotolitografia.....	39
2.3.2	Sputtering	40
2.3.3	Deposição de vapor químico auxiliado por um microscópio de feixe duplo (CVD através do FIB)	41
2.4	Sensores de gases tóxicos nanoestruturados	43
2.4.1	Sensores de gás à base de múltiplas nanoestruturas unidimensionais.....	47
2.4.2	Sensores de gases à base de uma única nanoestrutura unidimensional	49
2.5	O porquê das nanoestruturas à base de óxido de estanho (Sn_xO_y)	53
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	55
3.1	Síntese das nanoestruturas à base de óxido de estanho através do método de redução carbotérmica.....	55
3.2	Foto-litografia e evaporação dos eletrodos.....	58
3.2.1	Eletrodos à partir de uma máscara negativa	58
3.2.2	Eletrodos à partir de uma máscara positiva.....	60
3.3	Deposição dos interdigitais através do mecanismo de sombra	62
3.4	Contato das nanoestruturas individuais com os eletrodos pré-existentes	63
3.5	Caracterizações.....	65
3.5.1	Caracterizações estrutural por difração de raios-X (DRX).....	65
3.5.2	Caracterizações estrutural por microscopia Raman	66
3.5.3	Caracterizações UV-Vis e Foto-condutividade	67
3.5.4	Caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura.....	67
3.5.5	Caracterização elétrica dos materiais, como sensores de gás tóxico.....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70

4.1	Síntese de nanoestruturas unidimensionais à base de óxido de estanho	70
4.2	Caracterizações estrutural e morfológica.....	72
4.2.1	Caracterização estrutural por difração de raios-X (DRX).....	72
4.2.2	Caracterização estrutural por espectroscopia Raman	76
4.2.3	Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura	81
4.2.4	Caracterização por UV-Vis e Foto-condutividade	88
4.3	Caracterizações sensoras	92
4.3.1	Caracterização de múltiplas estruturas como sensores.....	92
4.3.2	Comparação entre os métodos de aquecimento: Self-Heating e Convencional 111	
4.3.3	Caracterização individual dos micro-discos de SnO	118
4.3.4	Caracterização individual das nanofitas de SnO, Sn ₃ O ₄ e SnO ₂	128
5	CONCLUSÃO	158
6	PERSPECTIVAS FUTURA.....	159
7	REFERÊNCIAS	159

1 INTRODUÇÃO

Em 1965, Gordon Moore propôs que o número de componentes em um circuito integrado deveria crescer exponencialmente com o tempo, sendo que a partir de 1970, este número passou a dobrar a cada 2 anos, o que ficou conhecido como Lei de Moore (MOORE, 1965). Somado a esse fator, têm-se o consumo atual voltado para produtos eletrônicos cada vez menores, fazendo com que os componentes constituintes do circuito integrado sofram um re-escalonamento, cujo fator passou a ser proposto como sendo igual a $0,7 \cdot (1/2 \cdot 2^{(1/2)})$.

Nesse contexto, a nanotecnologia ganha destaque, uma vez que está associada à manipulação de materiais que apresentam ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (entre 1 e 100 nanômetros), ou de uma maneira mais adequada para a forma com que serão utilizadas nesse estudo, a nanotecnologia se classifica como a utilização das propriedades dos materiais em nanoescala (não necessariamente entre 1 e 100 nm), as quais diferem das propriedades da matéria na forma de *bulk*, seja por exibir maior razão de área superficial por volume, por ter planos específicos expostos, por suas dimensões serem da mesma ordem do comprimento de Debye do material ou por uma combinação dos fatores citados, para criar novos materiais, dispositivos e sistemas que exploram essas novas propriedades (XIA et al., 2003).

Sob a perspectiva tecnológica, o aumento da quantidade de componentes e a sua acomodação na forma de estruturas com dimensões reduzidas, resulta em dispositivos com respostas mais rápidas e com menor consumo de energia, parâmetros que tornaram-se objetivos da indústria microeletrônica (DENNARD, 1974). Porém, apenas mudar as dimensões não satisfaz o avanço tecnológico constante; é necessário uma diversificação na funcionalidade dos dispositivos semicondutores, uma vez que essas funcionalidades não-digitais também contribuem para a miniaturização dos sistemas eletrônicos, mesmo que seu fator de re-escalonamento não siga aquele proposto. Isso é o chamado More-than-Moore (ZHANG; GRAEF; VAN ROOSMALEN, 2006) (ZHANG, 2009).

Neste âmbito, entram os sensores de gases tóxicos nanoestruturados, importantes por reagirem com o gás de interesse, tanto por processos químicos

quanto por processos físicos, obtendo como resultado alguma propriedade mensurável reversível, e esta mesma variação na propriedade mensurável passa a ser associada com a presença e/ou a concentração do gás detectado. Dentre as várias classes de propriedades mensuráveis encontram-se as ópticas (alteração na cor do material ou intensidade da luminescência), de massa (frequência de ressonância) e, principalmente, elétricas, onde os dispositivos passam a ser chamados de quimioresistivos (mudança na condutividade do material), importantes por atenderem todas as características esperadas para um sensor, ou seja, por serem altamente sensíveis, seletivos e por possuírem baixa temperatura de operação, o que se traduz em baixo custo energético, um dos maiores desafios contemporâneos.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo individualizado dos micro-discos de SnO, e das nanofitas de SnO, Sn₃O₄ e SnO₂, pois através das medidas em uma única nanoestrutura e, em nanoestruturas de diferentes diâmetros (para o mesmo sistema), independentemente da sua composição, elimina-se as barreiras de potenciais devido aos contatos entre os materiais, e o mecanismo de transporte passa a ser estudado livre de fatores extrínsecos, alcançando um nível de conhecimento que permite modelar o sensor para a sua devida aplicação. Isso resulta em um passo adiante na busca pela miniaturização de dispositivos de monitoramento.

E, ao final, com as informações obtidas através das caracterizações *multi vs single*, e com a comparação entre o método self-heating de sensoriamento de gases com o método convencional de aquecimento externo, muitas portas se abrem para a nova era do *More than Moore* (ZHANG; GRAEF; VAN ROOSMALEN, 2006) (ZHANG, 2009), onde novos sensores de gases, com funcionamento otimizado, possam vir a ser utilizados para detecção de poluentes em águas, alimentos e em ambientes públicos (PATOLSKY; LIEBER, 2005) e, devido as suas pequenas dimensões e baixo consumo de energia (além da sua nanoestrutura com geometria em forma de fio), poderão ser integrados em um único dispositivo, os chamados e-Nose (ZHANG; TIAN; PEI, 2014), levando a altas sensibilidades (inclusive podendo ser aumentada com a adição de transistores) e seletividade para uma enorme quantidade de analitos, permitindo uma comunicação wireless com dispositivos eletrônicos (smartphones), contribuindo com a diminuição do total de 1,4% das

mortes atribuídas a poluição atmosférica, segundo a World Healthy Organization (BART, 2004), seja por auto monitoramento do usuário, ou acrescentando informações na base de dados de órgãos públicos (JONES; GAY; LEIJDEKKERS, 2010).

Esse trabalho será apresentado na seguinte ordem: Uma breve revisão bibliográfica à fim de contextualizar o leitor, seguida do procedimento experimental. A parte experimental incluiu preparo das amostras através da rota de redução carbotérmica, deposição dos eletrodos pelo método de sombra e litografia e micro fabricação dos dispositivos *single-element*, e as caracterizações estruturais (DRX, espectroscopia Raman, UV-Vis) morfológicas (MEV-FEG) e elétricas (sensor de gás). Em seguida, na exposição dos resultados mostrou-se a eficácia da síntese e, por último, realizou-se as caracterizações sensoras dos materiais na forma de múltiplas estruturas, utilizando diferentes eletrodos e dois modos de aquecimento distintos; e, as caracterizações individuais dos micro-discos de SnO com diferentes áreas superficiais em atmosfera oxidante e redutora, além da caracterização dos dispositivos com única nanofita de Sn_3O_4 e SnO_2 , sendo que ao final das caracterizações sensoras como estruturas isoladas, foi possível calcular o comprimento de Debye desses materiais, frente a exposição ao NO_2 .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais nanoestruturados

Nanopartículas e nanoestruturas já existem há milhões de anos, na natureza, como por exemplo o DNA. Porém na forma de materiais funcionais essa classe tem seus primeiros registros por volta do século IV, com a Taça de Lycurgus - uma taça romana feita em vidro, com nanopartículas de ouro solubilizadas em sua matriz (em uma concentração de aproximadamente 40 ppm), com diâmetros comparáveis ao comprimento da luz visível, o que gera uma excitação plasmônica na superfície das nanopartículas metálicas, que difere de intensidade conforme a direção de incidência da luz, fazendo com que o mesmo se apresente ora na coloração vermelha, ora na coloração verde - e, mais recentemente (há aproximadamente 100

anos) (FREESTONE, 2007), aparecem as nanopartículas de carbono, reforçando pneus, e as moléculas de fulereno (C₆₀). Porém, o avanço desses materiais nanoestruturados foi um pouco tardio devido a ausência de ferramentas capazes de caracterizá-los ou até mesmo manipulá-los, de modo a ter seu rápido desenvolvimento no século XX, após a descoberta dos Field Emission Electron Microscope, Field Ion Microscope, (MULLER, 1951) (MULLER, 1965) Atom-Probe Ion Microscope, iniciando o que alguns chamam de Era Nano. (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009)

Aqui, será dado destaque aos materiais nanoestruturados unidimensionais (1D), os quais são o foco desse trabalho. A atenção foi dada a esses materiais após a descoberta dos nanotubos de carbono (CNT) em 1991 (IIJIMA, 1991), os quais, igualmente aos fulerenos, são compostos totalmente de carbono, porém em formato tubular, gerados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno, exibindo excelentes propriedades como alta resistência mecânica, e boa condutividade elétrica e térmica. Desde então, o interesse por essas nanoestruturas unidimensionais (1D) veio crescendo cada vez mais, uma vez que as novas propriedades apresentadas por esses materiais nanoestruturados, quando comparados com os mesmos, porém na forma de bulk, tornam-se mais interessantes do ponto de vista de aplicações em nanodispositivos eletrônicos, como resultado dos efeitos de confinamento quântico (MA et al., 2003), tornando-se fundamentais para o desenvolvimento da ciência e da tecnologia.

Materiais nanoestruturados unidimensionais (1D) possuindo diferentes características morfológicas, obtidos a partir de óxidos metálicos, são amplamente relatados na literatura. Isso se deve ao fato de que, mesmo partindo de metais, carbetos, nitratos ou sulfetos, uma pequena quantidade de O₂ está presente (e, em altas temperaturas) no processo, fazendo com que o produto final seja um óxido, logo, óxidos metálicos também são utilizados, na maioria das vezes, como matéria prima.

Nesse contexto, foram relatados nanofios de Ga₂O₃ e ZnO com diâmetros menores do que 50 nm e nanofios de Si₃N₄ com diâmetros na faixa de 15 a 35nm, sendo que esses diâmetros podem ser maiores (> 100nm) caso as temperaturas de síntese utilizadas sejam elevadas, devido ao efeito de coalêscencia, que está relacionado com o processo de relaxação em altas temperaturas à fim de diminuir a

energia livre de Gibbs total, através da diminuição da área superficial. Todas essas nanoestruturas sintetizadas apresentaram dimensões entre alguns micrometros até dezenas de micrometros, sendo que para obtenção dos materiais nanoestruturados, as matérias-primas de Ga^x , Zn^x e Si^x (ou SiO_2) foram introduzidas em um tubo de Al_2O_3 , sobre uma barra do mesmo material, e mantidos a 650 °C (Ga^x e Zn^x), 1200 °C (Si^x) e 1400 °C (SiO_2) por 1 hora sob atmosfera inerte (fluxo de N_2) (ZHANG et al., 2002).

No mesmo período e, também realizando sínteses através da deposição por vapor químico (CVD), foram relatadas nanofitas de ZnO , SnO_2 , In_2O_3 e CdO (PAN; DAI; WANG, 2001). Todas essas sínteses foram baseadas na evaporação térmica das matérias primas (óxidos metálicos), sob condições controladas e sem a presença de catalisadores. Deste modo, os óxidos foram inseridos no centro de um tubo de alumina e mantidos lá por 2 horas, sob uma pressão de 300 torr e fluxo de gás inerte (Ar^0) de 50 sccm. As temperaturas utilizadas foram: 1400 °C para o ZnO , 1350 °C para o SnO_2 (utilizando o próprio SnO_2 como material de partida), 1000 °C para o SnO_2 (utilizando SnO como material de partida), 1400 °C para o In_2O_3 e 1000 °C para o CdO , todas determinadas com base no ponto de fusão de cada material. A síntese desses materiais e seu relato na literatura é de fundamental importância, uma vez que a geometria com cristalinidade perfeita (livre de defeitos e deslocamentos) torna-se peça chave no estudo do transporte elétrico, térmico e propriedades ópticas desses materiais.

As nanofitas de SnO_2 foram as mais exploradas e após terem sido caracterizadas, observou-se que as mesmas possuíam uma largura variando de 30 a 200 nm com comprimentos de centenas de micrômetros até alguns milímetros, com estrutura cristalina do tipo rutilo e direção preferencial de crescimento na direção do plano (101) (DAI; PAN; WANG, 2001).

Outros autores verificaram que a partir do pó comercial de SnO , altas temperaturas (de 1050 °C a 1150 °C) e uma atmosfera de baixa pressão (de 200 a 800 Torr) é possível sintetizar nanoestruturas desse óxido com diferentes características morfológicas, como nanofios, nanotubos, “sandwich” de nanofitas e nanofitas, sendo que as mesmas podem se apresentar com estrutura cristalina do tipo rutilo, ou ortorrômbicas (DAI et al., 2002). Comparar essas últimas literaturas mostra que o grau de supersaturação, nesse tipo de síntese, é o principal

responsável pela determinação da característica morfológica predominante no crescimento desses materiais nanoestruturados unidimensionais (1D) (XIA et al., 2003).

Também apresentando seção transversal retangular, foram sintetizadas nanofitas de PbO com larguras entre 50 e 300 nm, razão entre espessura e largura na faixa de 5 a 10 e comprimentos entre 10 e 200 nm, a partir do pó de PbO comercial colocado em um forno tubular, sendo a barca e o tubo de Al₂O₃ (PAN; DAI; WANG, 2002). Para essa síntese, o tubo de alumina foi evacuado até uma pressão de 2×10^{-3} Torr e, então, a evaporação ocorreu em uma temperatura de 950 °C durante 1 hora, sob pressão de 300 Torr, utilizando argônio como gás de arraste com fluxo de 50 sccm. Diferentemente das outras nanofitas sintetizadas pelos mesmos autores, essas continham uma nanopartícula em sua extremidade, indicando um mecanismo de crescimento diferente do anterior. No caso, essas partículas cresceram através de um mecanismo vapor-líquido-sólido (enquanto as outras passavam apenas pelas etapas vapor-sólido), onde essas nanopartículas agem como sítios catalíticos para o crescimento das fitas. Detalhes desses mecanismos serão dados na seção seguinte.

Do mesmo modo, óxidos nanoestruturados unidimensionais crescidos a partir do mecanismo vapor-líquido-sólido foram relatados por outros autores. Nanofios de ZnO, com alto grau de cristalinidade, foram obtidos através do mecanismo vapor-líquido-sólido, em substratos de silício revestido com ouro (usado como catalisador), quando a mistura de 1:1 de ZnO e pó de grafite foi aquecida de 900 ± 925 °C sob um fluxo constante de argônio durante 5 ± 30 minutos (HUANG et al., 2001). Esse estudo é particularmente importante, pois apresenta a ideia de que o diâmetro das nanopartículas catalisadoras tem uma correlação direta com o tamanho das nanoestruturas crescidas (HOLMES et al., 2000), através do uso de diferentes espessuras da camada de ouro utilizada como revestimento dos substratos.

Por último, nessa revisão bibliográfica sobre materiais nanoestruturados, apresenta-se os resultados que foram obtidos ao se usar diferentes fontes para obtenção do vapor de magnésio para a formação de nanowhiskers e nanofolhas de MgO, com diferentes diâmetros, resgatando o conceito de que o grau de supersaturação é o fator determinante na característica morfológica dos materiais crescidos (CHEN et al., 2002). Quando o vapor de magnésio foi gerado por redução

carbotérmica de MgO e pó de C, nanowhiskers de MgO com 50 nm de diâmetro e nanofolhas de MgO com 700 nm de largura e de 60 a 80 nm de espessura foram formados através do mecanismo de vapor-líquido-sólido (VLS) e vapor-sólido (VS), uma vez que a pequena quantidade de Si⁰ presente junto a matéria prima e a alta temperatura foram suficientes para formar pequenas gotas de Mg-Si capazes de absorver o vapor e guiar a síntese por VLS, causando um menor grau de supersaturação no tubo e, conseqüentemente, gerando as nanoestruturas com menores diâmetros. Logo, concluiu-se que as nanofolhas foram geradas pelo mecanismo VS. Por outro lado, quando o vapor de magnésio foi gerado por evaporação térmica de magnésio em pó, foram formados whiskers de MgO de 0,6 a 2 mm de diâmetro e folhas de 2,4 mm de largura e 1,5 mm de espessura, geradas a partir do mecanismo VS, pois mesmo com a formação das gotas de Mg-Si, a concentração de vapor de Mg era muito alta para que houvesse um mecanismo VLS, portanto, estruturas com maiores diâmetros foram formadas.

2.2 Mecanismo de crescimento das nanoestruturas

Uma vez que existe uma infinidade de mecanismos para a síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais - como por exemplo: Ditado pela estrutura cristalográfica anisotrópica de um sólido (VENKATARAMAN; LIEBER, 1999); Saturação da fase vapor (SEARS, 1955); Confinamento por uma gota líquida (WAGNER; ELLIS, 1964); Direto através do uso de um padrão pré-fabricado (JONES; CHYAN; WRIGHTON, 1987) (OLSEN et al.) (FASOL, 1998); Controle cinético através de um reagente de proteção (PENG et al.); Auto-montagem de nanoestruturas 0D, o que é chamado de abordagem bottom-up (HORNYAK et al., 1997); e, Redução de tamanho de uma estrutura 1D sub-micrométrica (TAYLOR, 1924), o que é chamado de abordagem top-down -, decidiu-se continuar abordando apenas os materiais nanoestruturados unidimensionais (1D) crescidos através da fase vapor (VS) e da fase vapor/líquido (VLS), os quais são os mecanismos responsáveis pela síntese dos materiais estudados nesse projeto.

2.2.1 Mecanismo vapor-sólido (VS)

Nesse tipo de mecanismo de crescimento, o grau de supersaturação determina o tipo de estrutura a ser formada. Um pequeno grau de supersaturação é necessário para a formação de whiskers, enquanto graus de supersaturação levemente superiores são responsáveis pelo crescimento de cristais na forma de bulk. Já, um alto grau de supersaturação causa a nucleação homogênea da fase vapor e pós são formados. Além disso, esse tipo de mecanismo não necessita de partículas catalisadoras para ocorrer, ou seja, os materiais nanoestruturados não apresentam esferas metálicas em sua extremidade, possuindo como principal vantagem o crescimento livre de contaminação por fases metálicas.

Além disso, outros parâmetros como temperatura de síntese, tempo de patamar, atmosfera do forno e gás de arraste, também exercem influência no produto final, fazendo com que o mecanismo sólido-vapor possa se dar de dois modos: Direto e Indireto.

No mecanismo direto, há apenas a simples evaporação térmica do material de partida, possíveis reações químicas com traços de O_2 presente e condensação em um substrato, ou no próprio tubo de Al_2O_3 , na zona fria do forno, sendo que o vapor é levado até essa região pelo gás de arraste. Por outro lado, no mecanismo indireto, reações secundárias ocorrem (como, por exemplo, decomposições, desproporcionamentos, hidrólises ou simplesmente reações de óxido-redução), podendo envolver a formação de novos precursores e/ou intermediários.

Nesse último caso, alguns exemplos podem ser dados. Foi relatado a formação de whiskers de MgO crescidos através da oxidação do vapor de Mg^0 por vapor de água, segundo a reação: $Mg^0_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow MgO_{(s)} + H_{2(g)}$, onde as nanoestruturas formadas são livres de defeitos e deslocamentos (HAYASHI; SAITO, 1974).

E, também, a formação de nanofios de MgO sintetizados em temperaturas relativamente baixas (800 - 900 °C), quando comparadas a técnicas de evaporação direta do MgO (≥ 1200 °C), usando MgB_2 como precursor. Para essa reação ocorrer, o pó de MgO se decompõe lentamente em Mg^0 e MgB_4 sob fluxo de argônio em uma temperatura de 700 °C. Então, o vapor de Mg^0 reage com traços de O_2 formando o vapor de MgO. Após o vapor de MgO ser formado, a reação avança segundo o

mecanismo vapor-sólido convencional, onde dependendo do gradiente de concentração de MgO ao longo do tubo de alumina, diversas estruturas com diferentes características morfológicas são formadas, como whiskers e nanofios, com menores e maiores graus de supersaturação, respectivamente (YIN; ZHANG; XIA, 2002).

2.2.2 Mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS)

No mecanismo VLS de crescimento, gotículas líquidas nanométricas dissolvem os vapores gerados e, então, segue-se o processo de nucleação e crescimento das nanoestruturas. Essas gotas permanecem praticamente inalteradas durante todo o processo e ditam o tamanho lateral das nanoestruturas unidimensionais formadas (WAGNER; ELLIS, 1964).

A maior dificuldade enfrentada quando se deseja obter uma nanoestrutura pelo mecanismo VLS é escolher a partícula catalítica capaz de reagir com a matéria prima e formar a liga-líquida (gotícula formada pelo partícula catalítica + vapor de partida). Esse obstáculo é contornado ao se analisar o diagrama de equilíbrio de fases desses materiais em busca do ponto eutético. Ou, achar precursores capazes de gerar mecanismos autocatalíticos, com a vantagem de obter nanoestruturas com maior grau de pureza.

Os estágios do processo de crescimento por VLS consistem na formação de uma gota contendo o líquido eutético, seguido da adsorção de espécies gasosas por essas partículas, sendo essa adsorção limitada devido a supersaturação das mesmas pelo vapor do óxido metálico. Esse processo é capaz de formar o primeiro núcleo e, a partir disso, o crescimento das nanoestruturas passa a ser orientado pelo núcleo, gerando estruturas monocristalinas livres de defeitos e deslocamentos, com diâmetros determinados pelo tamanho das partículas catalisadores (XIA et al., 2003).

Um exemplo de formação através do mecanismo direto de crescimento VLS são os nanofios de MgO com largura de aproximadamente 80 nm com uma esfera catalítica de Sn^0 em sua extremidade, com diâmetro de aproximadamente 900 nm.

Para essa síntese, foi utilizada uma temperatura de 950 °C e o tempo de reação foi de 1 hora (YAN et al., 2008).

Para encerrar, um exemplo de síntese por VLS através de um mecanismo indireto, onde a hidrólise de MgCl_2 na forma de vapor deu origem a whiskers de MgO . Isso é possível pois os produtos da hidrólise, Mg(OH)Cl e $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ formam gotas de fase fundida, que tem seus componentes voláteis sendo evaporados constantemente durante toda a síntese, restando apenas a fase mais estável, MgO (HAYASHI; SAITO, 1974).

2.2.3 Redução carbotérmica

Não só existe uma variedade de mecanismos de crescimento das nanoestruturas unidimensionais (1D), como também uma infinidade de rotas para que esses mecanismos ocorram, como por exemplo: Hidrotermal (LUPAN et al., 2009), sol-gel (ZHANG; GAO, 2004), precipitação (SETHILKUMAR et al., 2010), precursores poliméricos (BERNARDI et al., 2009), condensação da fase gasosa (HERRMANN, DISDIER, et al., 1997), redução carbotérmica (BARKER; SAIDE; SWOYER, 2003) (SUMAN, 2012), etc.

Sendo que, dentre todas essas rotas, se destaca o método de redução carbotérmica, com as vantagens de ser conveniente, com boa repetibilidade, e baixo custo, uma vez que existe uma variedade muito grande de fontes de carbono que podem ser utilizadas (SHEN, 2015).

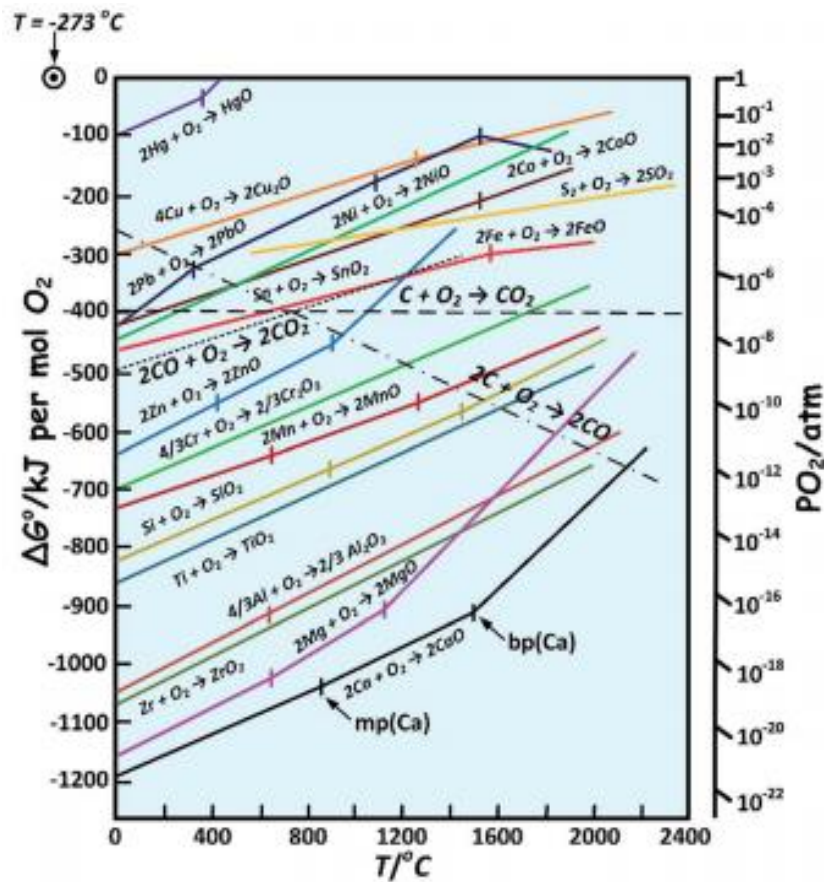
O método de redução carbotérmica já vem sendo utilizado há muito tempo, onde se adiciona uma fonte de carbono ao óxido de partida, fazendo com que o óxido seja reduzido e, conseqüentemente tenha uma maior pressão de vapor, fazendo com que menores temperaturas sejam necessárias para iniciar o processo de evaporação do material de partida. Porém, nem todos os óxidos metálicos tem a capacidade de sofrer esse tipo de reação, sendo que sua previsão pode ser dada através do diagrama de Ellingham, apresentado na Figura 1.

A facilidade com que um óxido metálico passa a sofrer esse tipo de reação está relacionada com a variação da entropia de reação, onde duas fontes sólidas (óxido

metálico + carbono) se transformam em um produto sólido (metal ou óxido metálico) e um outro produto gasoso (CO ou CO₂), aumentando o número de micro-estados disponíveis. Essa constatação é observada quando se analisa a equação de Boltzmann ($[S = K \times \ln(W)]$); onde S é a entropia, K a constante de Boltzmann e W o número de micro-estados disponíveis. Porém, mesmo com o fator variação da entropia (ΔS), multiplicado pela temperatura (T) dominando a equação da variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$), a qual deve ser negativa para uma reação espontânea e quanto mais negativa maior sua espontaneidade, em alguns casos a variação da entalpia (ΔH) pode ser mais positiva e dominar a equação (tornando $\Delta G > 0$), impossibilitando a reação.

Utilizando o SnO₂ (reta na cor vinho, da Figura 1) como exemplo, percebe-se que acima de 700°C (ponto de intersecção entre a reta de reação do SnO₂ e do C), aproximadamente, o termo $T \times \Delta S$ passa a dominar a equação da variação da energia livre de Gibbs, tornando a reação de redução do SnO₂ à Sn⁰ espontânea acima dessa temperatura. Um outro exemplo, na curva do CaO (curva inferior, na Figura 1), percebe-se que essa intersecção se dá apenas em 2100 °C, aproximadamente, e necessita-se uma proporção maior de C, esse é o motivo de não se encontrar o cálcio na sua forma reduzida com facilidade.

Figura 1 - Diagrama de Ellingham, mostrando a variação da energia livre de Gibbs padrão para a formação dos óxidos metálicos.



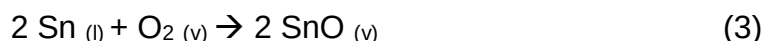
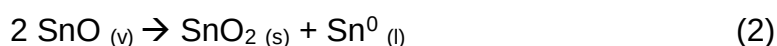
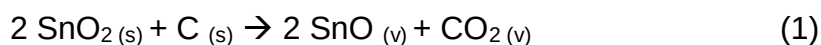
Fonte: (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

Mas, por que utilizar a rota de redução carbotérmica para a síntese de nanoestruturas unidimensionais (1D) à base de óxidos metálicos? Nessa rota, adiciona-se uma fonte de carbono (negro de fumo, grafite, ou até mesmo açúcares) junto ao óxido metálico de partida com a intenção de auxiliar no seu processo de evaporação, fazendo com que o processo de deposição de vapor químico ocorra com um maior controle do grau de supersaturação (além de ocorrer em menores temperaturas), importante no sentido de determinar qual a característica morfológica do material nanoestruturado sintetizado.

Essa facilidade de evaporação é alcançada uma vez que, ao se passar da espécie oxidada para a espécie reduzida, essa última possui menos oxigênio por peso fórmula na estrutura, e sabe-se que oxigênio age no sentido de estabilizar a estrutura, uma vez que recebe bem cargas parciais negativas e possui pares de

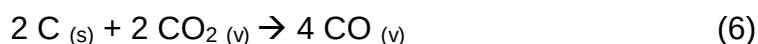
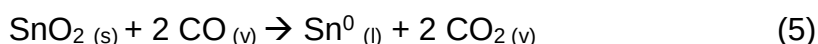
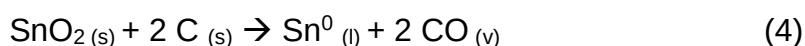
elétrons disponíveis. Desse modo, a espécie reduzida apresenta um maior potencial químico (μ), o qual está relacionado com a pressão de vapor pela seguinte equação: $\mu = \mu^0 + R \times T \times \ln P/P^0$; onde μ^0 é o potencial químico em 1 Bar (estado padrão), R é a constante dos gases, T é a temperatura (em Kelvin), P é a pressão de vapor da substância e P^0 é a pressão de vapor da substância no seu estado padrão.

Essa rota de redução carbotérmica na síntese de nanoestruturas unidimensionais foi utilizada para a formação de nanofios e nanofitas de SnO_2 , onde adicionou-se a mistura de SnO_2 :Grafite na proporção molar de 2:1 em um forno tubular sob 1150 °C por 3 horas, com um fluxo de 60 sccm de argônio. Observou-se a formação de nanofios nas zonas frias do tubo com temperatura na faixa de 600 °C - 850 °C e nanofitas nas zona do tubo com temperatura na faixa de 850 °C - 1000 °C (SUN, et al., 2004). A função da mistura de uma fonte de carbono pode ser vista nas reações abaixo:



As equações (1,2,3) mostram que é possível sair de um reagente sólido e ir para um produto no estado de vapor sem necessitar altas temperaturas (acima de 700 °C). Após essa primeira reação, o SnO se desproporciona, gerando nanopartículas de Sn^0 , que são arrastadas pelo argônio, servindo de sítios de nucleação para as nanoestruturas de SnO_2 , onde as mesmas cresceram através do mecanismo VS.

Mais recentemente, foi reportado o crescimento de nanofios de SnO_2 monocristalinos com diâmetros de 30 a 120 nm a partir da mistura de SnO_2 e grafite aquecida até 900°C por até 2 horas, usando um fluxo de argônio de 30 sccm. (LI; XU, 2005). Nessa síntese, ocorreram as seguintes reações:



Nessa síntese, os nanofios de SnO_2 cresceram através do mecanismo VLS, onde as gotas de Sn^0 serviram como sítio de nucleação, controlando o grau de supersaturação e possibilitando a formação de nanofios com diâmetros tão reduzidos.

Ainda mais recentemente, foi mostrado a influência de alguns parâmetros de síntese, como temperatura, tempo de síntese e fluxo do gás de arraste no crescimento de nanofios e micro-discos de SnO pelo mecanismo VLS (SUMAN et al., 2013), nanofitas de Sn_3O_4 (SUMAN et al., 2014) e nanofitas de SnO_2 (SUMAN; ORLANDI, 2011), ambos por mecanismo VS. Esses parâmetros que serão parcialmente utilizados na sínteses das nanoestruturas utilizadas nesse trabalho e serão reportados com maiores detalhes.

2.3 Litografia

Litografia é a técnica capaz de transformar circuitos ou outros diagramas complexos em padrões definidos sobre alguns tipo de substrato, sendo especialmente úteis nas caracterizações elétricas, quando o material de deposição é um condutor (metais como platina, ouro, etc) e o substrato um isolante (alumina ou SiO_2) (PEASE; CHOU, 2008) (WHITESIDES et al.) (XIA; WHITESIDES, 1998).

Existem diversos tipos de litografia, como por Etching (WALTER et al., 2015), Electron e Ion beam lithography (REYNTJENS; PUERS, 2001) (WATT et al., 2005), Sputtering pelo método de sombra (SIGMUND, 1969), Fotolitografia (CHOU; KRAUSS; RENSTROM, 1996) (GUO, 2007), deposição de vapor por método químico auxiliado por um microscópio de feixe duplo (TAO et al., 1990) (TAO; WILKINSON; MELNGAILIS, 1991), entre outros. Porém, aqui será dado destaque a essas três últimas técnicas, as quais fazem parte do preparo dos dispositivos utilizados nesse projeto.

2.3.1 Fotolitografia

Essa técnica é utilizada como preparo inicial do processo de deposição de um material, substituindo, por exemplo, uma máscara metálica, porém com a vantagem de atingir resolução de alguns poucos micrômetros, pelo fato de evitar o chamado “efeito de sombra”. Após concluir o processo de fotolitografia, o substrato deve seguir para uma etapa de sputtering, evaporação, etc.

Para a realização desse processo, o substrato é revestido com um material sensível a luz ultravioleta (UV), chamado de *Photoresist*. Para esse revestimento, uma solução contendo esse material é depositada e o substrato é centrifugado em alta velocidade em um *spin coater*. O próximo passo é expor esse material fotoresistivo a luz UV através de uma fotomáscara de alta precisão. Essa fotomáscara consiste de uma placa de quartzo contendo padrões a serem reproduzidos, onde as regiões opacas na máscara (geralmente utiliza-se crômio) bloqueiam a luz UV. As regiões fotosensíveis expostas a luz sofrem uma reação química que varia com o tipo de *Photoresist* utilizado.

Obtido o padrão desejado, realiza-se o procedimento de *Lift-Off* para remoção de toda forma de material fotoresistivo presente e segue-se para a etapa final, que é a deposição do material de interesse.

2.3.2 Sputtering

Essa técnica também pode ser chamada de deposição de vapor por método físico, uma vez que é utilizada na deposição de metais ou óxidos metálicos através de uma diferença de potencial.

O material que se deseja depositar sobre o substrato é chamado de alvo, e esses dois devem ser posicionados paralelamente e conectados a uma fonte de alta tensão (podendo ser do tipo DC para metais, mas necessariamente RF para isolantes). Durante a deposição, a câmara deve ser mantida em vácuo, com uma pequena quantidade do gás de sputtering (tipicamente argônio) sendo injetado. Aplicando uma tensão no eletrodos, esse gás é ionizado e cria-se um plasma entre o alvo e o substrato. O argônio ioniza-se positivamente e é atraído ao alvo (que está carregado negativamente), onde ao se chocar faz com que átomos ou moléculas sejam ejetados e sigam em direção ao substrato (carregado positivamente).

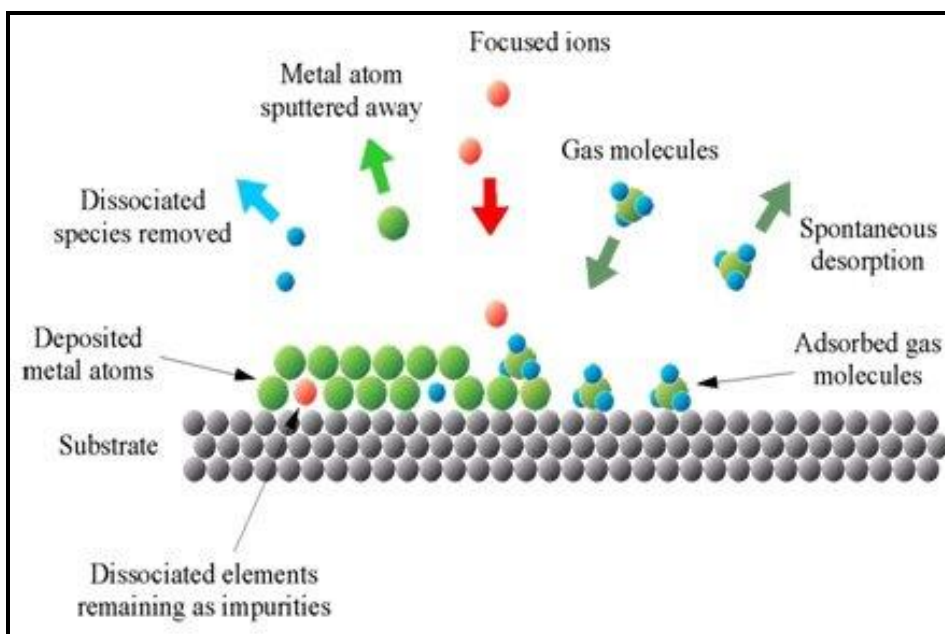
Para conseguir o padrão desejado, utiliza-se uma máscara (que pode ser de metal, colada com adesivos ou com um material fotoresistivo) vazada onde deseja-se a deposição.

2.3.3 Deposição de vapor químico auxiliado por um microscópio de feixe duplo (CVD através do FIB)

Embora a técnica de fotolitografia possa ser utilizada para nanoestruturas, essa técnica apresenta desvantagens como a alta quantidade de etapas e a incompatibilidade de certos materiais com os solventes “reveladores” (dificuldades na etapa de *Lift-Off*).

Deste modo, pode-se utilizar a técnica de deposição de vapor por método químico, onde um filme fino é formado através da decomposição das moléculas de uma fase vapor, sendo que essa quebra pode ser dada de várias formas, mas especificamente nesse caso, ela será dada ou pelo feixe de elétrons, ou pelo feixe de íons Ga^{+3} (TAO; RO, 1990) (KOCH et al., 1999). A Figura 2 ilustra essa quebra das moléculas de gás, através do feixe de íons.

Figura 2 - Deposição de vapor pelo método químico, utilizando um feixe de íons.



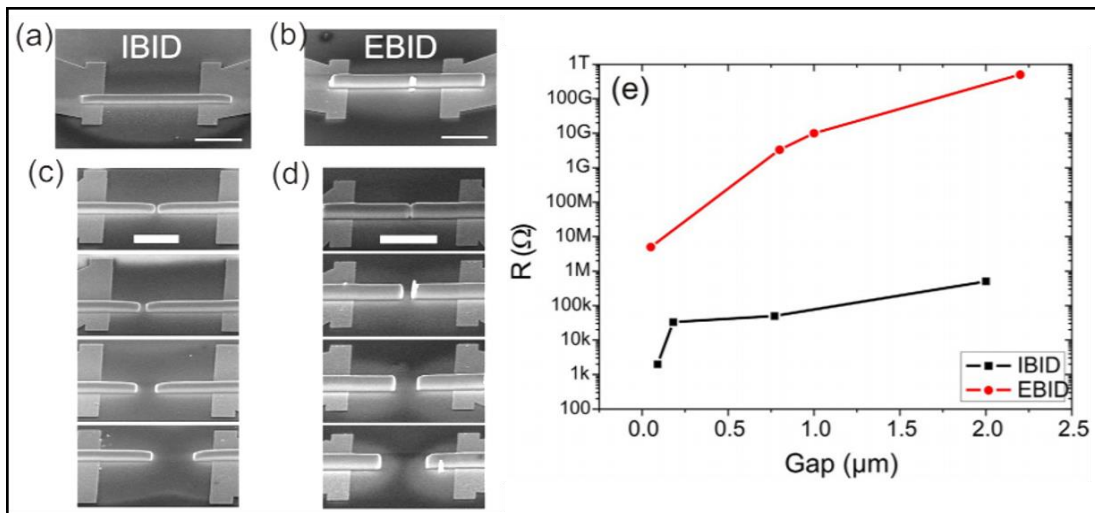
Fonte: Recortado de https://en.wikipedia.org/wiki/File:FIB_Deposition.jpg (Acesso em 07/01/2017) – Autor: EFIB UG and Krieger27.

Em relação a esse projeto, as moléculas de gás serão provenientes do sistema de injeção de gases (GIS) contendo o composto de coordenação metilciclopentadienilplatina(IV), no qual suas moléculas na fase gasosa serão transformadas em um compósito contendo platina em sua forma metálica e carbeto

de platina (no caso da deposição por feixe de elétrons, EBID) ou em um compósito contendo platina, carbono e íons Ga^{+3} (no caso da deposição por feixe de íon, IBID).

Além disso, foi necessário realizar a deposição utilizando dois tipos de feixes (elétrons e íons), pois mesmo apresentando uma menor resistividade ($4 \mu\Omega\cdot\text{m}$ para IBID, frente a $0,2 \Omega\cdot\text{m}$ para EBID), devido ao menor conteúdo de carbono (aproximadamente 40%, enquanto que a deposição por elétrons é de 60%), a deposição através do feixe de íons (IBID) apresenta uma maior região contendo o “halo”, como resultado de deposições secundárias, permitindo uma corrente de fuga através dos contatos, caso os mesmos estejam muito próximo, inviabilizando deposições com espaçamento na ordem de 500 nm, segundo trabalhos na área (BRUNEL et al., 2011). Além, claro, de ser responsável pela dopagem do material através da implantação de íons Ga^{+3} , podendo acentuar o caráter de semiconductor do tipo-n ou até mesmo transformá-lo em um semiconductor do tipo-p. O resumo dessas observações pode ser observado na Figura 3, a seguir, onde verificou-se a resistência de 2 tiras de $8 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ feitas por IBID e 2 tiras de $7 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ feitas por EBID, com diferentes espaçamentos.

Figura 3 - A e B) Deposição feita por feixe de íons e elétrons, respectivamente, mostrando como o “halo” é maior para o IBID. C e D) Deposições por IBID e EBID, respectivamente, contendo diferentes espaçamentos (0,1; 0,2; 0,8 e $2 \mu\text{m}$ para IBID e 0,05; 0,5; 1,0; $2 \mu\text{m}$ para EBID. E) Gráfico de Resistência vs Espaçamento dos eletrodos.



Fonte: (BRUNEL et al., 2011).

Deste modo, nesse trabalho utilizou-se a deposição por EBID, utilizando baixas tensões, próximo das nanoestruturas e, após $10 \mu\text{m}$ de distância, utilizou-se a

deposição por IBID, utilizando altas tensões. Porém, ajustes foram feitos nas condições de deposição, alcançando distâncias de até 300 nm sem a presença de corrente de fuga entre os eletrodos, comprovadas por medidas de Tensão vs Corrente com diferentes temperaturas, observando uma queda na resistência com o aumento da temperatura, como esperado para um semicondutor, o qual estava conectado aos contatos pré-fabricados por Pt-EBID.

2.4 Sensores de gases tóxicos nanoestruturados

Sempre houveram dificuldades em se transpor a barreira entre pesquisa científica em universidades brasileiras e suas aplicações cotidianas, mas o consumo de combustíveis fósseis cada vez mais crescente, como forma de sustentar a alta demanda energética dos dias de hoje, acelerou a busca por tecnologias capazes de controlar ou até mesmo identificar a emissão de gases tóxicos emitidos com essa produção. Entre esses gases estão o CO (como consequência da combustão incompleta), o H₂S e o NO₂ (que surge de uma combinação entre o N₂ atmosférico e gases emitidos por carros e indústrias em condições de elevadas temperaturas e pressões), os quais, segundo o Guia EH40/2005 (Inglaterra), são listados como possuindo limites máximos de exposição, apresentados na Tabela 1 (EH40/2005, 2005):

Tabela 1 - Concentração máxima segura, por períodos de exposição.

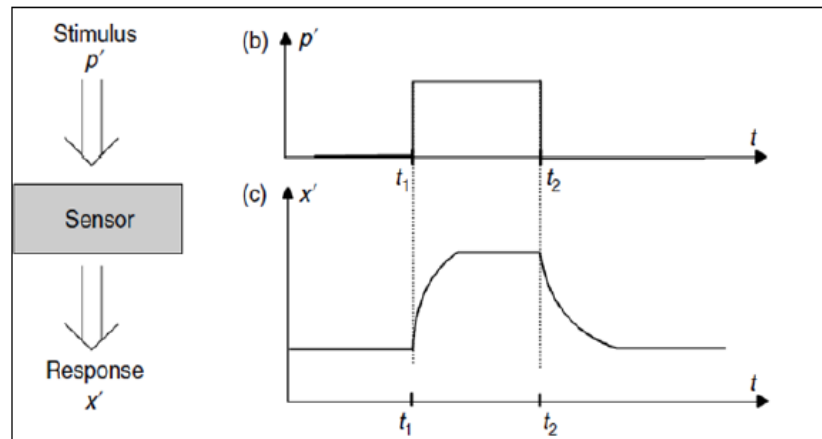
Substância	Exposição por 8 horas (ppm)	Exposição por 15 min/período (ppm)
CO	30	200
NO₂	3.5	-

Fonte: (EH40/2005, 2005)

Neste âmbito, entra a necessidade de utilizar sensores de gases, importantes por reagirem com o gás de interesse, tanto por processos químicos quanto por processos físicos, obtendo como resultado alguma propriedade mensurável reversível, e esta mesma variação na propriedade mensurável passa a ser associada com a presença e/ou a concentração do gás detectado quando

devidamente calibrado. Uma ilustração da forma de funcionamento de um sensor de gás típico é mostrada na Figura 4.

Figura 4 - Esquema de operação de um sensor de gás. A) Princípio básico de operação. B) Mudança na concentração do gás analito com o tempo. C) Variação na propriedade mensurável após a liberação do gás analito.



Fonte: (GURLO; BARSAN; WEIMAR, 2006).

Dentre as várias classes de propriedades mensuráveis encontram-se as ópticas (alteração na cor do material e/ou intensidade de emissão), de massa (frequência de ressonância) e, principalmente, elétricas, onde os dispositivos passam a ser chamados de quimioresistivos (mudança na condutividade do material), importantes por serem altamente sensíveis, seletivos e por possuírem baixa temperatura de operação, o que se traduz em baixo custo energético, um dos maiores objetivos contemporâneos (KIM; ROTHCHILD; TULLER, 2013) (ESPINOZA, 2013).

Diferentes tipos de sensores de gases quimioresistivos foram estudados, como os metálicos (que possuem sua condutividade elétrica diminuída devido ao espalhamento dos elétrons pelos gases adsorvidos em sua superfície) (SCHUMACHER, 1993), os baseados em silício (CUI; LIEBER, 2001) e, principalmente, os óxidos de metais semicondutores (MOS) (RAMGIR; YANG; ZACHARIAS, 2010) (COMINI et al., 2013), devido a obtenção de boas respostas sensoras tanto para gases oxidantes (O_2 , SO_2 , NO_2) quanto para gases redutores (H_2 , H_2S , CO), através de processos de quimissorção ou adsorção.

Esse tipo de sensor quimioresistivo à base de óxidos metálicos semicondutores pode ser classificado, em relação à mudança de sua condutividade elétrica

determinada pela natureza dos portadores de carga dominantes na sua superfície (elétrons ou buracos), como sendo do tipo-n ou do tipo-p, respectivamente.

Como uma regra geral, em condutores do tipo-n, aqueles com excesso de cargas negativas, haverá uma diminuição da condutância (aumento da resistividade) quando o material for exposto a gases oxidantes, e o contrário é verdade para quando esses mesmos materiais forem expostos a gases redutores, ou seja, haverá um aumento na condutância desses materiais (diminuição da resistividade). Por outro lado, para os condutores do tipo-p, aqueles com ausência de cargas negativas, ou com excesso de buracos, haverá um aumento na condutância (diminuição da resistividade) quando o material for exposto a gases oxidante, e uma diminuição na condutância (aumento da resistividade) quando o material for exposto a gases redutores. Percebe-se que um determinado semiconductor tem comportamento oposto ao outro quando exposto ao mesmo tipo de gás. Exemplos de semicondutores do tipo-n são: SnO_2 , ZnO e In_2O_3 ; e, exemplos de semicondutores do tipo-p são: CuO , Cr_2O_3 . Existem exceções para esse comportamento, mas suas causas ainda não estão bem estabelecidas.

E, dentro desta última classe (MOS), destacam-se os materiais nanoestruturados unidimensionais (1D), que são aqueles definidas como possuindo uma ou duas dimensões (espessura e/ou largura) na faixa de 1-100 nm. Esses materiais são particularmente interessantes para aplicação como sensores, pois possuem propriedades diferentes do mesmo material na sua forma de bulk, seja por exibir maior razão área superficial/volume, por ter planos específicos expostos, por suas dimensões serem da mesma ordem do comprimento de Debye do material ou por uma combinação dos fatores citados. Essas diferentes propriedades apresentadas pelos sensores de gás a base de nanoestruturas, em relação aos materiais na forma de bulk são (CHEN et al., 2013):

Melhor resposta sensora, que representa a intensidade com que é observada a variação na propriedade mensurável, matematicamente definida, para um semiconductor do tipo-n, como:

$$S (\text{Gás Oxidante}) = \frac{R}{R_0} \geq 1 \quad (7)$$

$$S (\text{Gás Redutor}) = \frac{R_0}{R} \geq 1 \quad (8)$$

Onde S é a resposta sensora (na presença do gás oxidante ou redutor), R é a resistência elétrica na presença do gás analito e R_0 é a resistência elétrica da linha base (resistência do material sem a presença do gás analito).

As equações 7 e 8 se invertem para o caso de um semicondutor do tipo-p, pois como explicado anteriormente, esses possuem comportamento oposto quando expostos ao mesmo tipo de gás.

Rápido tempo de resposta e de recuperação, que é o tempo necessário entre a mudança na concentração do gás analito (que será adsorvido ou quimissorvido) e a resposta confiável obtida. Essa característica e a sensibilidade vem justamente da elevada razão Área superficial/Volume apresentada por essas nanoestruturas, fazendo com que poucas moléculas sejam suficientes para causar grande alteração em sua resposta elétrica. Para um sensor na presença de um gás oxidante, os tempos de resposta e recuperação são dados por:

$$t_{Resposta} = t_{(R_0 + 90\% [R_{gás} - R_0])} - t_{R_{gás}} \quad (9)$$

$$t_{Recuperação} = t_{(R_0 + 10\% [R_{gás} - R_0])} - t_{R_{gás}} \quad (10)$$

Onde R_0 é a resistência elétrica na ausência do gás analito (na presença atmosfera da linha base) e $R_{gás}$ é a resistência na presença do gás analito.

Maior seletividade (Q), que é a capacidade de detectar moléculas específicas em uma atmosfera contendo uma ampla variedade delas. Quantitativamente, esta propriedade pode ser definida como a razão entre as sensibilidades (S) da espécie de interesse e de uma espécie contaminante, ou:

$$Q(\%) = 100 \times \frac{\frac{dy}{dx'}}{\frac{dy}{dx}} \quad (11)$$

Onde, y é a resposta obtida, x' a concentração do gás de interesse e x a concentração total de outros componentes;

Limite de detecção em concentrações inferiores, sendo que esse LOD é definido como o parâmetro mínimo de entrada (como a concentração do gás analito) que o sensor apresenta resposta confiável e reprodutível, matematicamente definido como:

$$LOD = \frac{4 * \sigma}{\Delta R * [Gás]} \quad (12)$$

Onde σ é o desvio padrão da linha base, ΔR é a diferença entre o maior e menor valor de resistência elétrica do primeiro pico e [Gás] é o valor, em ppm, da concentração do gás de análise nesse pico.

Maior estabilidade (ou o inglês, *reliability*), que consiste em obter a mesma resposta após várias medidas, resultando em um menor descarte de material poluente e maior economia;

Baixa temperatura de operação, o que também significa baixo consumo de energia, além da ampliação do seu campo de aplicação.

Enquadrando-se na definição de nano e de quimioresistores, dadas anteriormente, foram estudados, recentemente, as nanofitas de In_2O_3 (SINGH; GUPTA; LEE, 2011), nano filmes de CuO (QIN, 2012) e ZnO (ZHANG, 2012), (11) e as nanofitas de WO_3 (C et al., 2015) e SnO_2 (SHARMA; TOMAR; GUPTA, 2012) (LI et al., 2014).

Porém, dentre essas diferentes composições, o SnO_2 é o que desperta maior interesse (SHARMA; TOMAR; GUPTA, 2012) (LI et al., 2014) (DAS; JAYARAMAN, 2014) (KANETI et al., 2015), seja pela sua elevada sensibilidade, seletividade e estabilidade química para diferentes gases, como H_2S (LIU et al., 2003), CO (GARDESHZADEH et al., 2009), CO_2 (KIM et al., 2000), O_2 (GALATSIS et al., 2003), NO_2 (HWANG et al., 2006) ou, também, por poder servir como material de partida para diferentes estequiometrias deste mesmo óxido metálico, como SnO e Sn_3O_4 .

2.4.1 Sensores de gás à base de múltiplas nanoestruturas unidimensionais (1D)

Desse modo, nessa seção será dado destaque para as caracterizações como sensores de gás realizadas com múltiplas nanoestruturas unidimensionais (1D) à base de SnO_2 .

Um dos primeiros estudos feitos com nanofitas de SnO_2 para a detecção de NO_2 em temperatura ambiente, baseava-se no estímulo fotoquímico através de luz ultravioleta (UV), onde a iluminação gerava buracos (h^+) que se recombinavam com elétrons da superfície, fazendo com que as espécies de NO_2 adsorvidas fossem eliminadas, diminuindo a espessura da camada deplecionada e, com isso, aumentando a condutividade do material (LAW et al., 2002). A reação responsável pelo aumento de 10 até 100 vezes na condutância do material é: $\text{NO}_2^- (\text{ads}) + h^+ \rightarrow \text{NO}_2 (\text{g})$. Esse estudo foi particularmente importante ao mostrar que nem sempre altas temperaturas são necessárias, como estudos anteriores mostravam (BARSAN; SCHWEIZER-BERBERICH; GOPEL, 1999).

Também operando em temperatura ambiente, foi relatado o uso de nanofios policristalinos de SnO_2 , capazes de gerar uma resposta sensora de aproximadamente 8000 para uma mistura de 6% de etanol em atmosfera ambiente, além de respostas com intensidade de 3 e 4 para 500 ppm de H_2 e 20 ppm de CO , respectivamente. A vantagem da utilização de materiais policristalinos é a capacidade de controle do tamanho do grão, que chegando a diâmetros comparáveis a espessura da camada deplecionada, pode gerar aumentos exponenciais na resposta sensora (WANG; JIANG; XIA, 2003).

Seguindo os estudos com nanoestruturas unidimensionais à base de SnO_2 , mostrou-se que nanofitas monocristalinas de SnO_2 com estrutura cristalina do tipo Rutilo, crescidas na direção [101], podem ser utilizadas como sensor de etanol, CO e NO_2 . Mas, para isso, altas temperaturas são necessárias, como 200 °C para uma resposta sensora de 15,5 quando 0,5 ppm de NO_2 são liberados, e 400 °C para uma resposta sensora de 41,6 para 250 ppm de etanol e de 2 para 500 ppm de CO (COMINI et al., 2002). Em contrapartida, outros trabalhos mostraram que nanofitas de SnO_2 podem detectar 3 ppm de NO_2 em temperaturas ambientes com o uso de sensibilização fotoquímica (LAW et al., 2002).

E, para mostrar a influência da geometria das nanoestruturas unidimensionais nas propriedades sensoras, resultados com nanofios de SnO_2 mostraram uma resposta sensora igual a 2 para 0,5 ppm de NO_2 , porém chegando até 300 quando essa concentração foi aumentada para 20 ppm. Além dos baixos tempos de resposta e recuperação, iguais a 100 e 200 segundos, respectivamente (HWANG et al., 2006).

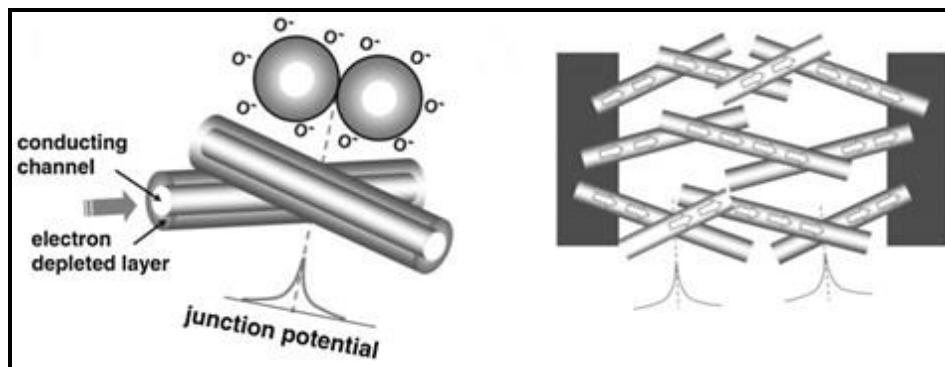
Mais recentemente, focou-se os estudos na funcionalização das nanoestruturas de SnO_2 através da decoração superficial com nanopartículas metálicas, aumentando a resposta sensora do material e, principalmente, melhorando sua seletividade. Em um estudo onde as propriedades sensoras de nanofios e nanofitas de SnO_2 foram monitoradas antes e depois da funcionalização com partículas de Pd^0 , mostrou que a funcionalização superficial é capaz de aumentar a sensibilidade em relação ao oxigênio e ao hidrogênio devido à dissociação catalítica do adsorvente em sua forma molecular, na superfície do Pd^0 , e a subsequente difusão das espécies atômicas para a superfície do óxido. Além disso, outras mudanças na condutividade foram observadas, indicando a formação de barreiras Schottky, capazes de deplecionar, ainda mais, as nanoestruturas (KOLMAKOV et al., 2005).

Ademais, nanofios de SnO_2 foram funcionalizados com nanopartículas de prata e sua capacidade de detecção de NO_2 (resposta sensora) foi aumentada de 15 para 1100 quando 88% da área superficial nas nanoestruturas foram cobertas, obtendo-se um padrão em forma de sino (distribuição Gaussiana) para o gráfico de resposta sensora em função da área superficial recoberta (ABIDEEN; KIM; KIM, 2017).

2.4.2 Sensores de gases à base de uma única nanoestrutura unidimensional (1D)

Estudar as propriedades como sensores de gás na forma de nanoestrutura unidimensional isolada (indivíduos) é vantajoso no sentido de eliminar as barreiras de potenciais devido as junções (contato entre as nanoestruturas), como pode ser visto na Figura 5. Sendo assim, o mecanismo de transporte em uma única nanoestrutura 1D passa a ser estudado livre de fatores extrínsecos, os quais podem vir a interferir no entendimento desse mecanismo.

Figura 5 - Ilustração de como se dá o mecanismo de sensoriamento de gás e da formação de barreiras de junções.



Fonte: (CHEN et al., 2013).

Baseado no que foi dito, ao comparar as diferentes respostas sensoras obtidas para o mesmo material, porém com diferentes diâmetros, pode-se chegar a informações interessantes, como por exemplo a espessura da camada de depleção (que ocorre devido a efeitos eletrostáticos e está relacionada ao comprimento de Debye desse material) em função de diferentes gases analitos (CO , H_2S , O_2 , NO_2 , etc.), caso as curvas de sensibilidade (definida por alguns autores como resposta sensora) em função do diâmetro das nanoestruturas obedeçam a seguinte expressão:

$$S = \text{Contante} * \left(\frac{R}{R - D} \right)^2 \quad (13)$$

Onde R é o raio da nanoestrutura e D é a espessura da camada de depleção.

A expressão acima também permite prever um aumento na sensibilidade quando o parâmetro D se aproxima do raio da nanoestrutura (R), ou seja, quando a nanoestrutura se torna cada vez mais deplecionada, o que também mostra a importância de se obter nanoestruturas com dimensões pequenas e controladas.

Essa aproximação entre o raio da nanoestrutura e a espessura da camada de depleção, e sua relação com a sensibilidade do sensor de gás produzido podem ser vistas na equação 14, abaixo:

$$\lim_{D \rightarrow R} S = \infty \quad (14)$$

Cujo limite só pode ser alcançado teoricamente.

Nanofios monocristalinos de SnO₂ crescidos através do mecanismo VS foram estudados de forma individual quando depositados sobre contatos feitos em substratos de Si/SiO₂. Nesse estudo, nanofios de diferentes diâmetros foram estudados em função da temperatura de trabalho e da concentração de NO₂. Observou-se que as temperaturas ótimas de operação ficam em torno de 250 – 350 °C. Deste modo, utilizou-se essa temperatura e percebeu-se que a resposta sensora aumenta em função do aumento na concentração de NO₂, e em função da diminuição do diâmetro dos nanofios, com sinal sensor igual a 6 para nanofio com 40 nm e sinal igual a 4 para um nanofio de 117 nm (ambos expostos a 100 ppm de NO₂) e tempos de resposta e recuperação alcançando 3 segundos em 400 °C (TONNEZER; HIEU, 2012).

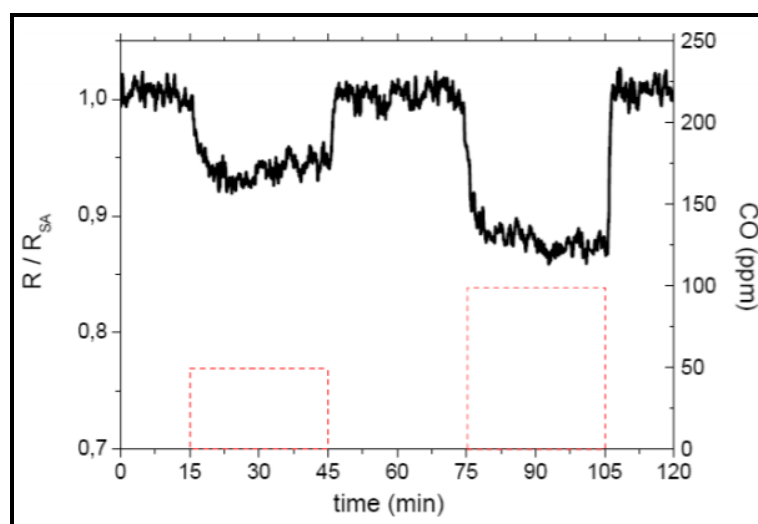
Porém, antes desse estudo mais completo, várias tentativas de contato utilizando um microscópio de feixe duplo foram feitas e alguns dos resultados serão comentados a seguir.

Primeiro, demonstrou-se que a contato realizado pela deposição de vapor do complexo de platina do FIB, através do método químico, sobre os nanofios de SnO₂ podem apresentar comportamento não-ôhmico, o que era esperado, haja visto que existe uma diferença entre a função trabalho do compósito de platina e a eletronegatividade do óxido de estanho (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ et al., 2007). Esse resultado mostra a importância de se realizar medidas 4-pontas para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos, sejam eles em relação a resposta sensora ou

as simulações teóricas feitas para o ajuste da medida de espectroscopia de impedância.

Porém, em aplicações práticas, não se observa medidas sensoras 4-pontas sendo realizadas, desse modo, caracterizou-se esses nanofios de SnO_2 como dispositivos portáteis para detecção de CO utilizando medidas 2-pontas e um sistema de *self-heating*. O resultado obtido encontra-se na Figura 6, a qual mostra valores de resposta sensora iguais a aproximadamente 1,08 e 1,14 para 50 e 100 ppm de CO, respectivamente, operadas em 120 °C, sendo que essas medidas são realizadas com uma potência dissipada igual a 56 mW, sendo essa a principal vantagem do uso de nanoestruturas unidimensionais individuais (HERNANDEZ-RAMIREZ et al., 2007).

Figura 6 - Resposta sensora para nanofios de SnO_2 para CO como gás de análise. A medida foi realizada em 120 °C.

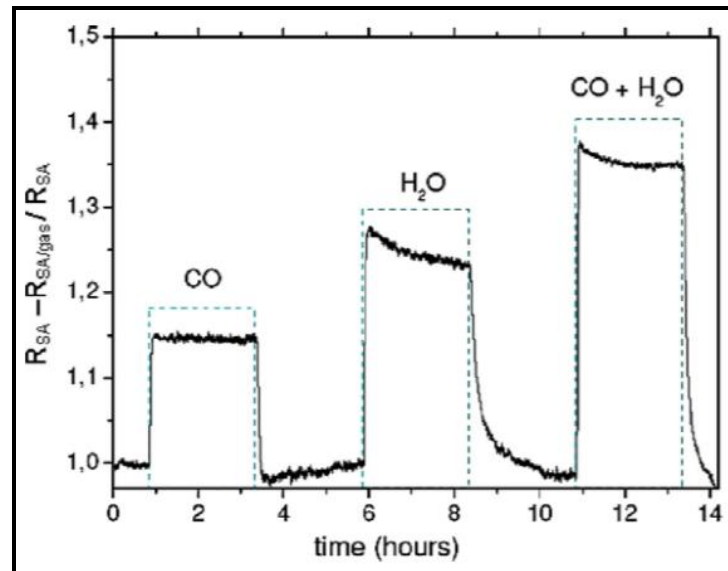


Fonte: (HERNANDEZ-RAMIREZ et al., 2007).

Continuando os estudos para caracterização sensora dessas nanofitas de SnO_2 , individuais, foram realizadas medidas em 265 °C com sucessivas liberações de 200 ppm de CO, um equivalente de 50% de humidade (em 25 °C) e uma mistura de 200 ppm de CO e 50% de humidade. Observou-se uma variação na resistência elétrica igual a $14,5 \pm 0,5\%$ para o CO, uma variação de $23,3 \pm 0,5\%$ para os 50% de humidade e uma variação de $34,3 \pm 0,5\%$ para a liberação concomitante dos dois gases analitos. Essa observação foi um importante passo no estudo de sensores de gás, pois mostra que mesmo moléculas distintas (CO e H_2O) podem ser detectadas

no mesmo momento, influenciando na seletividade do material (HERNANDEZ-RAMIREZ, BARTH, et al., 2007). Esses resultados estão resumidos na Figura 7:

Figura 7 - Resposta sensora para um único nanofio de SnO_2 frente a exposição de CO, e vapor de H_2O , em 265 °C.



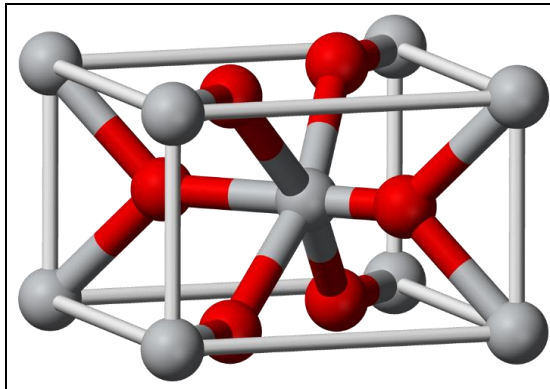
Fonte: (HERNANDEZ-RAMIREZ et al., 2007).

Também mostrou-se que sensores montados com nanoestruturas unidimensionais individuais podem operar em temperatura ambiente, através de excitação fotoquímica. Observou-se que ao iluminar nanofios de ZnO, com comprimentos de 13 μm e raio de aproximadamente 95 nm, com fótons de energia maior que 3,37 eV (band gap no ZnO), uma mudança na condutividade do material era detectada. Além de mostrar um sensor de gás promissor, principalmente devido a sua baixa potência dissipada, esse estudo em nanoestruturas individuais provou que a fotocondutividade nos nanofios de ZnO se dá pela geração de elétrons-buracos no bulk e que a não-recuperação total após desligar a luz UV é um indicativo da existência de fotocondutividade permanente (PPC) (PRADES et al., 2008). Também trabalhando com nanoestruturas de ZnO, um estudo recente mostrou a influência da quantidade e geometria de contatos semiconductor-semicondutor quando os materiais foram expostos a etanol, H_2 e CH_4 , mostrando um maior sinal sensor para tetrapodes em relação as folhas e nanofios de ZnO (PAULOWICZ et al., 2018).

2.5 O porquê das nanoestruturas à base de óxido de estanho (Sn_xO_y)

A matéria prima escolhida para esses estudos foi a de dióxido de estanho (SnO_2), obtido do mineral cassiterita, que cristaliza com uma estrutura tetragonal do tipo rutilo (Figura 8, onde os íons de estanho (Sn^{+4}) estão hexa coordenados e os átomos de oxigênio tri-coordenados (GREENWOOD, 1984), gerando o grupo espacial $P4/mmm$.

Figura 8 - Estrutura cristalina do SnO_2 . As cores vermelhas representam os átomos de oxigênio, enquanto as cores cinzas representam os átomos de estanho.



Fonte: (RASHID, 2013).

A formação de defeitos em sólidos, tanto intrínsecos quanto extrínsecos, são favorecidos termodinamicamente, uma vez que ao se criar vacâncias, por exemplo, a entropia do sistema aumenta, diminuindo a energia livre de Gibbs do sistema ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Essa formação ocorre mesmo com um pequeno aumento na entalpia, que, no caso do SnO_2 , esse aumento passa a ser insignificante devido a sua estrutura cristalina do tipo rutilo.

O aumento na entropia é traduzido na forma de entropia configuracional, pela seguinte equação:

$$\Delta S = k * \ln(W) \quad (15)$$

Sendo k a constante de Boltzmann e W está relacionado com a possibilidade de criação de vacâncias de ânions e de cátions (defeito Schottky), sendo que essa possibilidade é obtida estatisticamente por:

$$W = W_{\text{cátions}} \times W_{\text{ânions}} = \left(\frac{(N!)}{(N-n)! n!} \right) \times \left(\frac{(N!)}{(N-n)! n!} \right) \quad (16)$$

Onde N é o número total de sítios na estrutura cristalina, e n é o número de vacâncias formadas (de cátions e de ânions), sendo n expresso por:

$$n = N * e^{\left(\frac{-\Delta H}{2kT}\right)} \quad (17)$$

Onde ΔH é a variação total da entalpia de reação, e T a temperatura da reação (em Kelvins). Sendo que a equação 17 mostra, matematicamente, que vacâncias são favorecidas por estruturas com elevada coordenação e baixa entalpia de formação de defeito.

Desse modo, esse arranjo de átomos faz com que o SnO_2 seja considerado um semicondutor do tipo-n devido a sua não-estequiometria de oxigênio (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997), como resultado da elevada quantidade de vacâncias de oxigênio geradas intrinsecamente, com band gap de 3,6 eV, porém níveis doadores com energia entre 0,03 e 0,15 eV abaixo da banda de condução são formados pelos elétrons livres na rede, gerados após a formação dos defeitos (JARZEBSKI; MARTON, 1976a) (JARZEBSKI; MARTIN, 1976b).

E essa característica tipo-n faz com que materiais à base de SnO_2 sejam utilizados como diversos tipos de dispositivos industriais com aplicações tecnológicas, principalmente devido a sua alta condutividade e transparência na região do visível, como por exemplo, varistores (PIANARO et al., 1995) (PIANARO et al., 1998), catalisadores (PARK et al., 1999), células solares (TURRION; BISQUERT; SALVADOR, 2003), células combustíveis (JIANG et al., 2005) e, claro, sensores de gás tóxico, classe que vem recebendo maior atenção nos últimos anos.

Além de possuir essa característica semicondutora acentuada, o SnO_2 pode dar origem a outros materiais com diferentes estequiometrias, porém mais instáveis termodinamicamente, como SnO e Sn_3O_4 (SUMAN et al., 2014). Essas estequiometrias mais incomuns foram estudadas como sensores de gases e relatadas recentemente pelo grupo (LIEC-Araraquara), porém muitos estudos em relação ao seu mecanismo sensor devem ser realizados, à fim de compreender as causas de respostas sensoras tão elevada, principalmente em relação ao NO_2 (SUMAN et al., 2013). Desse modo, ao estudar esses materiais de maneira isolada e com duas maneiras distintas de operação, espera-se contribuir para a literatura relacionada à esses tema.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesse tópico serão mostradas as técnicas necessárias para o preparo das amostras e eletrodos que foram utilizados nesse trabalho, assim como os equipamentos e os parâmetros utilizados. Por ultimo, nessa seção, será mostrado como as medidas sensoras foram realizadas.

Os materiais sintetizados neste projeto foram caracterizados estrutural e morfologicamente, e as caracterizações sensoras foram realizadas em nanoestruturas individuais e em múltiplas nanoestruturas, sendo que essas últimas caracterizações elétricas foram feitas utilizando tanto o método convencional de aquecimento, através de uma fonte externa e resistências elétricas, quanto o método self-heating. Além disso, para essas caracterizações elétricas, o uso de eletrodos se faz necessário, então, acrescentou-se a parte de preparação dos dispositivos contendo os pré-contatos através da técnica de litografia e deposição por sputtering. Parte dos procedimentos experimentais fora realizada durante o estágio (BEPE-FAPESP) na Universidade de Surrey (Guildford, UK) e também será descrita, com detalhes, aqui.

3.1 Síntese das nanoestruturas à base de óxido de estanho através do método de redução carbotérmica

Em relação ao preparo das nanoestruturas, as nanofitas de SnO (também com características morfológicas de discos), Sn₃O₄ e SnO₂ foram obtidas através do método de redução carbotérmica, onde adicionou-se uma fonte de carbono (no caso, negro de fumo da Union Carbide, > 99% de pureza) ao pó de SnO₂ comercial (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza) como forma de auxiliar no processo de evaporação do óxido.

As sínteses desses materiais foram realizadas em um forno tubular horizontal (EDG, modelo FT-HI/40) utilizando um tubo de alumina de alta densidade (1 m de comprimento e 50 mm de diâmetro interno) para crescimento das nanofitas de todas as estequiometrias. Para um elevado controle da atmosfera de síntese, que é fundamental para a obtenção do material desejado, um sistema de vedação composto por tampas de alumínio e *o-rings* de viton utilizado nas extremidades do

tubo. Cada tampa contém uma ou mais aberturas com válvula que permite controlar a entrada e a saída de gases dentro do tubo. Com o auxílio de fluxômetros e controladores de massa (Fluxômetro Cole-Parmer de 65 mm e Fluxômetro de massa digital MKS modelo 247) conectados a estas aberturas foram ajustadas as quantidades dos gases inseridos (N_2 e/ou O_2) na atmosfera de síntese. Como apresentado na revisão bibliográfica, o controle da temperatura também tem papel chave na obtenção das nanoestruturas.

Desse modo, uma calibração à fim de monitorar a mudança de temperatura ao longo do forno tubular deve ser realizada, obtendo-se o “mapa de temperatura”. Para isso, o forno foi aquecido até 1150 °C, e com um termopar verificou-se a temperatura ao longo da extensão do tubo, com medidas a cada 2,5 cm de distância, iniciando-se no centro do tubo, após 30 minutos de estabilização. Além disso, como a temperatura programada nem sempre corresponde a temperatura real, mesmo após 30 minutos de estabilização, uma curva de calibração deve ser realizada, obtendo-se a temperatura real em função da temperatura programada (em °C) para diferentes temperaturas, sempre medidas no centro do tubo, a qual deverá ser utilizada para a escolha da temperatura de síntese.

A otimização das condições de síntese já fora realizada e esses parâmetros serão parcialmente reproduzidos para a obtenção dos materiais nanoestruturados de interesse (SUMAN; ORLANDI, 2011). Para a realização da síntese, iniciou-se a preparação dos pós que foram utilizados como material de partida. Inicialmente, o SnO_2 (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza) foi mecanicamente misturado com o negro de fumo (Union Carbide, > 99% de pureza) em um almofariz de ágata utilizando a proporção molar $SnO_2:C$ de 1,5:1 (equivalente a 5% em massa de negro de fumo), até que a coloração do pó ficasse homogênea.

Obtido o material de partida, pesou-se 1g dessa mistura e colocou-se em uma barca de alumina que em seguida foi inserida na parte central do tubo de alumina, ou seja, na região com maior temperatura, e de maior estabilidade térmica em função do afastamento em relação a região central. Por último, vedou-se as extremidades com vedações de alumínio, especialmente torneadas para esse fim, intercaladas com *o-rings* de vitón, de modo a evitar qualquer tipo de vazamento.

Controlando a temperatura, o tempo de síntese e a atmosfera dentro do tubo, dois tipos de síntese foram realizadas. Em ambos os casos, a temperatura utilizada foi de 1135°C com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹ e tempo de

síntese de 75 minutos. Porém, para a formação de nanoestruturas à base de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação, a atmosfera de síntese no interior do tubo foi variada, utilizando-se uma atmosfera inerte (apenas N_2) para a síntese do SnO (menor estado de oxidação) e uma atmosfera mista (N_2 e O_2) para a síntese do Sn_3O_4 e do SnO_2 .

No primeiro caso, onde desejava-se o material de SnO, manteve-se um fluxo de nitrogênio igual a $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ constante durante toda a síntese, através de uma mangueira conectada em uma extremidade do tubo. Uma outra mangueira foi conectada na saída, do lado oposto do tubo, terminando em um borbulhador de água, à fim de evitar a entrada de oxigênio dentro do tubo pelo contra-fluxo e, também, evitando que o CO e CO_2 liberados durante a síntese fossem lançados diretamente na sala de síntese. Esse fluxo de N_2 é importante por manter a atmosfera inerte durante a formação das nanoestruturas e, claro, por arrastar o vapor formado para as regiões frias do tubo, onde as mesmas vão se condensar e dar origem aos materiais desejados.

No segundo caso, onde desejava-se obter os materiais em maiores estados de oxidação (Sn_3O_4 e SnO_2), manteve-se um fluxo de nitrogênio igual a $160\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ constante durante toda a síntese, com as mangueiras conectadas da mesma forma como foram para a síntese do SnO, porém com um contra-fluxo de oxigênio, igual a $0,6\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ obtido através de uma mangueira ligada na extremidade oposta da onde fora conectada a mangueira com entrada de N_2 , ou seja, do mesmo lado da mangueira de saída do N_2 (com terminação no borbulhador de água), em uma segunda válvula. Essa quantidade de O_2 foi mantida através de um fluxômetro de massa digital, com acionamento após a temperatura ter atingido $900\text{ }^\circ\text{C}$. Escolheu-se essa temperatura para ligar o fluxo de oxigênio pois pela análise do Diagrama de Ellingham e observações experimentais, essa é a temperatura em que começa a reação de formação do vapor de SnO e, caso esse fluxo de O_2 fosse ligado no início do aquecimento, ele reagiria com o negro de fumo, fazendo com que apenas SnO_2 permanecesse na barca quando o patamar fosse atingido, inviabilizando a evaporação do pó nessa temperatura. Essa reação do oxigênio com o negro de fumo é o fator que faz com que seja utilizado um maior fluxo de nitrogênio se comparado com a síntese do SnO ($100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), pois com O_2 presente, há uma maior formação de vapor de CO e CO_2 por unidade de tempo, aumentando o grau de supersaturação do tubo, o que deve ser evitado através do arraste desses

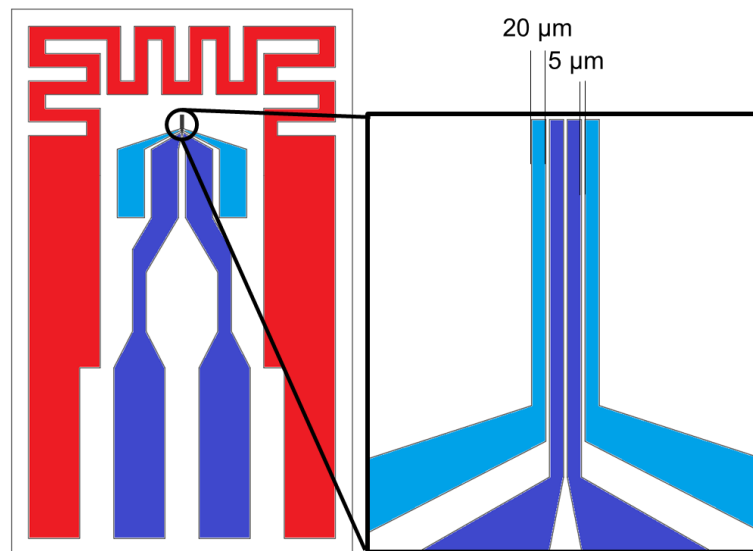
vapores para fora dele, à fim de formar nanoestruturas unidimensionais e não pó ou bulk dos respectivos materiais.

3.2 Foto-litografia e evaporação dos eletrodos

3.2.1 Eletrodos à partir de uma máscara negativa

A máscara comprada no CTI - Campinas contém padrão do tipo negativo, como pode ser visto na Figura 9, onde as cores vermelha e azul representam a deposição de cromo. A parte vermelha será um aquecedor que depois de 100 nm de ouro dá uma resistência de cerca de 43 Ω , e as cores azuis são contatos para medidas de 2-pontas (azul escuro) e 4-pontas (azul claro e escuro).

Figura 9 - Projeto da máscara de quartzo fabricada no CTI - Campinas. A cor azul escura representa as 2-pontas que serão usadas para as medidas de sensor de gás, e a cor azul clara usada juntamente com o azul escuro permite medidas 4-pontas. A cor vermelha representa o circuito para aquecimento.

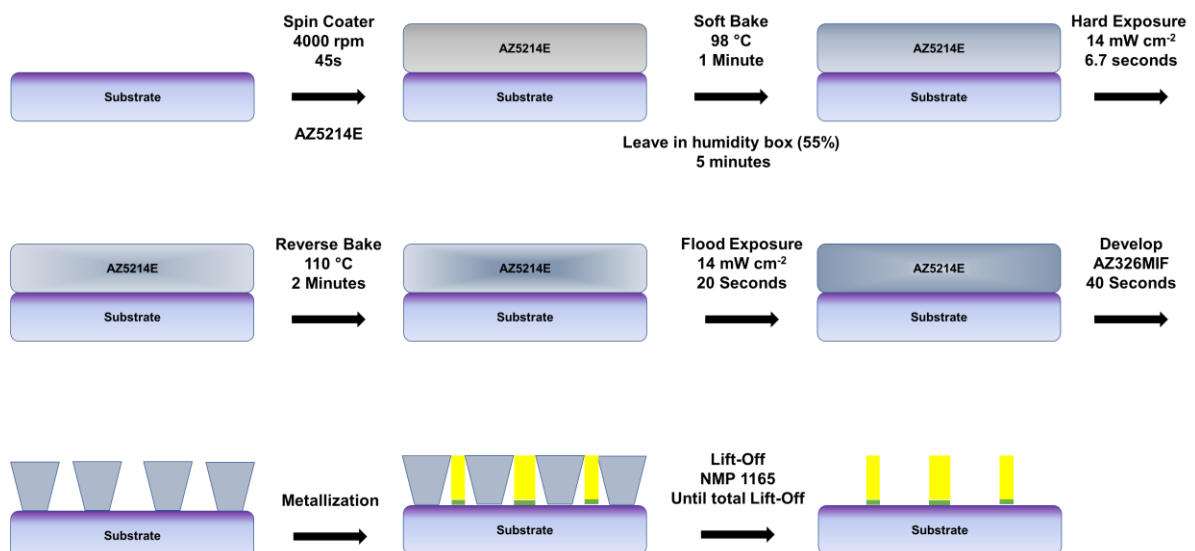


Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

A fabricação do eletrodo apresentado na Figura 9 exigiu um processo fotolitográfico negativo, descrito detalhadamente na Figura 10. Primeiro, o substrato Si/SiO₂ (300 nm de camada de óxido) foi limpo em água, acetona, álcool isopropílico (IPA), metanol (todos Sigma-Aldrich com 99,00% de pureza) e plasma (100 W durante 5 minutos). Após o processo de limpeza, o substrato foi recoberto por um

filme de AZ5214E (Sigma-Aldrich $\geq 99,00\%$) depositado por um *spin-coater* (Ossila) a 4000 rpm por 45 segundos, seguido por um tratamento térmico em uma chapa de aquecimento (EMS Precision Electronic Hot Plate Model 1000-1) a 98 °C durante 1 minuto. O *wafer* contendo o *photoresist* foi deixado esfriando e absorvendo água numa caixa de humidade a 55% durante 5 minutos e, depois disso, o substrato foi exposto a luz UV - 365 nm - (14 mW cm^{-2}) por 6,7 segundos através da máscara usando um foto-alinhador (Karl-Suss, MA-26 i-line) e aquecido “de forma reversa” a 110 °C por 2 minutos. A segunda exposição foi realizada sem máscara sobre o *wafer* (*flat exposure*) usando as mesmas condições anteriores, porém por 20 segundos. Com o *photoresist* reticulado, o processo de revelação foi feito usando o AZ326MIF por cerca de 40 segundos com agitação. Após a revelação, o processo foi finalizado mergulhando o *wafer* em água; e, após secagem foi feita uma camada metálica de Ti (10 nm, camada de adesão) e Au (100 nm) sobre o substrato, usando um sistema de feixe eletrônico (Univex e-beam) operando a 7,5 kV. Finalmente, os eletrodos foram finalizados através do procedimento de *lift-off* utilizando o removedor NMP-1165 à temperatura ambiente por 3h com alguma agitação manual.

Figura 10 - Procedimento detalhado usado para a fabricação de eletrodos via máscara negativa.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Além do eletrodo mostrado na Figura 9, alguns eletrodos interdigitados foram feitos usando a via negativa. Esses padrões interdigitados já estavam nas instalações da sala limpa do *Advanced Technology Institute* (ATI - Universidade de

Surrey), com os menores interdigitais apresentando um gap de 20 μm e os maiores um gap de 40 μm .

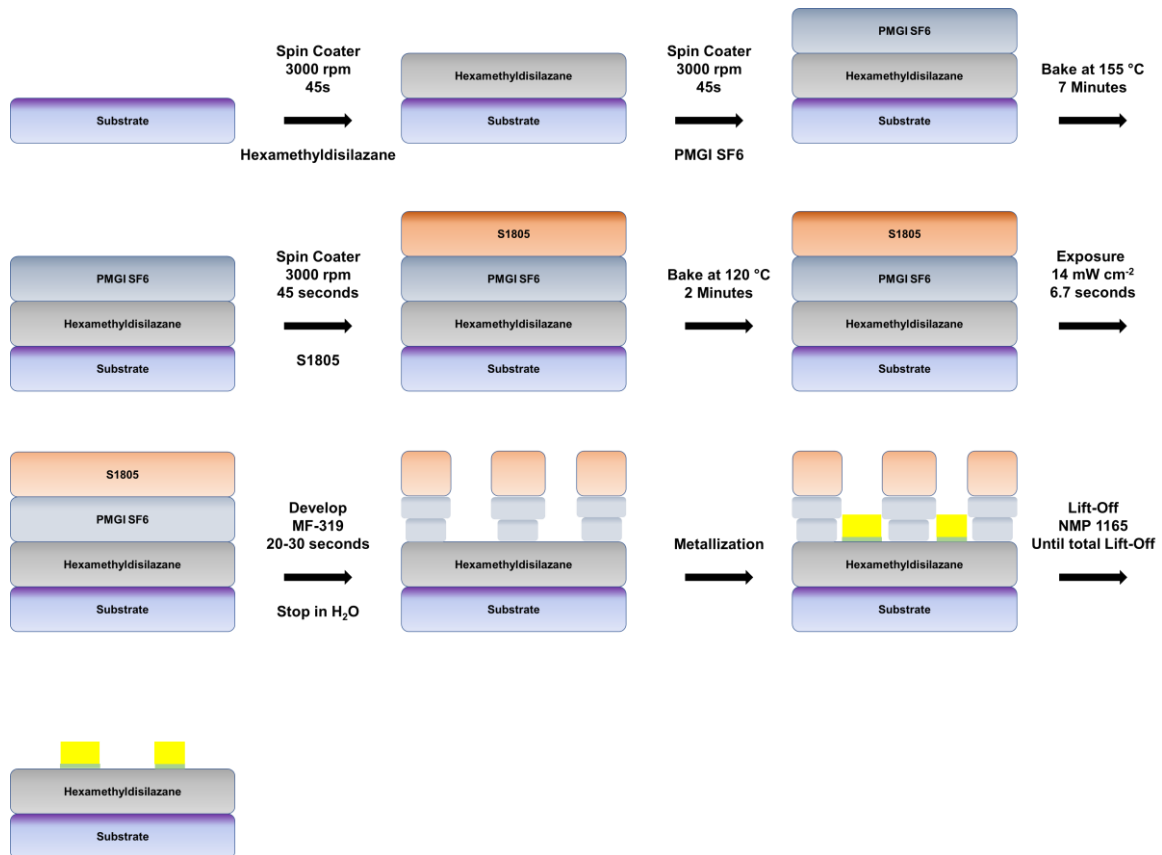
O processo de litografia negativo é mais trabalhoso e apresenta um maior número de etapas (aumentando o tempo do procedimento e número de etapas). Então, um truque interessante é utilizar o procedimento de fotolitografia positiva e fazer uma máscara com padrão positivo usando uma máscara negativa. Assim, usando a máscara negativa de quartzo feita no CTI - Campinas, depositou-se uma cópia positiva com quartzo em um vidro espesso. Após essa nova máscara fabricada, o resto dos eletrodos foram fabricados através da rota positiva, detalhada na seção seguinte.

3.2.2 Eletrodos à partir de uma máscara positiva

A fabricação através do processo positivo de fotolitografia está esquematicamente ilustrado na Figura 11. Primeiro, o substrato de Si/SiO₂ (300 nm de camada de óxido) foi limpo em água, acetona, IPA, metanol e plasma com 100 W por 5 minutos. Após o processo de limpeza, o substrato foi recoberto com Hexametildisilazano (Sigma-Aldrich $\geq 99,00\%$) utilizando um *spin coater* (Ossila) a 3000 rpm por 45 segundos, a fim de garantir uma boa aderência dos *photoresists* subsequentes. Em seguida, um filme de hexafluoreto de enxofre polimetilglutarimida (PMGI SF6) foi depositado com rotação a 3000 rpm durante 45 segundos, resultando numa película fina de cerca de 300 nm. É importante notar que a metalização deve ter menos que 2/3 da espessura do PMGI SF6, isto é, 3000 rpm é a velocidade de rotação ótima se desejar uma espessura de 100 nm do metal. Esta primeira deposição foi seguida por um tratamento térmico numa chapa de aquecimento (EMS Precision Electronic Hot Plate Modelo 1000-1) a 155 °C durante 7 minutos. A segunda camada de *photoresist* foi feita por *spn coater* do S1805 a 3000 rpm por 45 segundos, resultando em uma fina camada de cerca de 600 nm, seguida por um tratamento térmico em uma chapa de aquecimento a 120 °C por 2 minutos. O *wafer* foi exposto ao UV (14 mW cm⁻²) durante 6,7 segundos através da máscara positiva confeccionada à partir da fabricada no CTI usando um alinhador (Karl-Suss, MA-26 i-line) e revelada durante 30 segundos com o MF-319 (Baseado em TMAH).

A camada metálica de Ti^0 (10 nm, camada de adesão) e Au (100 nm) foram depositadas sobre o substrato utilizando um sistema de feixe eletrônico (Univex) operando a 7,5 kV. Finalmente, os eletrodos foram modelados utilizando o removedor NMP-1165 à temperatura ambiente por 3h com alguma agitação manual.

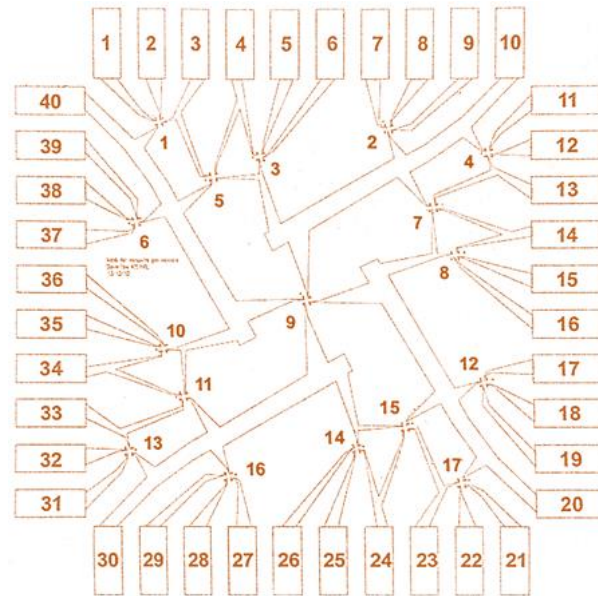
Figura 11 - Procedimento detalhado usado para a fabricação de eletrodos via máscara positiva.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Utilizando o processo positivo, também foram fabricados eletrodos a partir de uma máscara elaborada pelo Dr. David Cox, que permite 17 diferentes contatos para realizar medidas 4-pontas ou 34 contatos para medidas 2-pontas, como pode ser visto na Figura 12. A distância entre eletrodos adjacentes é de 80 μm e a distância entre eletrodos opostos é de cerca de 110 μm . Esses eletrodos foram úteis no preparo de dispositivos contendo uma única nanoestrutura dos materiais de interesse para serem futuramente medidos no Laboratório Nacional de Física (NPL, Teddington, UK).

Figura 12 - Padrão de 0,5 x 0,5 polegadas, contido em uma máscara positiva.



Fonte: Desenhado e fornecido por Dr. David Cox.

3.3 Deposição dos interdigitais através do mecanismo de sombra

Para a deposição dos eletrodos interdigitais e dos circuitos para aquecimento das amostras por *self-heating*, utilizou-se o método de deposição através do mecanismo de sombra em um *Sputtering* Denton Vacuum dv502A.

Para a deposição dos interdigitais e dos circuitos para aquecimento por *self-heating* foram utilizadas máscaras de aço inox vazadas com o padrão de deposição desejado.

As máscaras para deposição dos interdigitais continham 18 “dedos” de 200 μm de largura e espaçamento entre eles de 200 μm e, também, com interdigitais contendo 24 “dedos” de 150 μm de largura e espaçamento entre eles de 150 μm e com circuitos para *self-heating* com largura de 400 μm com uma distância total igual a 80 mm.

Em relação as deposições, essas foram feitas tanto em substratos de Alta Alumina 4”x4” Plasma Pure-UC-High da CoorsTek quanto em substrato de Si/SiO₂ da Thermal Oxide, com 300 nm de material isolante.

Para ambas as deposições, esperou-se a câmara e a linha do *Sputtering* alcançarem um vácuo de 1×10^{-6} Pa para iniciar a liberação do Argônio, responsável

pela formação do plasma. O fluxo de argônio utilizado foi de $13 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1}$, fazendo com que o vácuo caísse para $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

Nas deposições sobre a alumina de alta pureza, utilizou-se platina como metal de deposição. Na parte frontal, que correspondia ao padrão dos interdigitais, a deposição foi feita durante 40 minutos em uma potência de 65 W. Já na parte de trás, correspondente ao circuito de *self-heating*, a deposição durou 30 minutos sob uma potência de 65 W, sendo que após esse tempo, apenas os *pads* foram deixados a mostra, e mais 20 minutos de deposição fora realizada, à fim de tornar os *pads* bem menos resistivos do que a parte de cima, evitando danos aos conectores, durante as medidas elétricas.

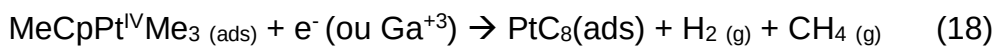
Nas deposições feitas sobre os substratos de SiO_2 , necessários para o estudo de nanoestruturas individuais, uma camada de titânio foi depositada previamente a deposição de platina. Isso se fez necessário, pois a platina possui baixa aderência com os substratos de SiO_2 polidos ópticamente, necessitando de uma camada de aderência. Sendo assim, uma deposição de titânio foi feita nos dois lados do substrato de SiO_2 (parte frontal e traseira) por um tempo de 10 minutos com uma potência de 100 W. Depois da criação dessa camada de aderência, as deposições dos interdigitais e dos circuitos de *self-heating* foram feitas do mesmo modo que foram realizadas para os substratos de alumina, ou seja, 30 min e 30 mais 20 minutos com uma potência de 65 W, na parte frontal e traseira, respectivamente.

Após a deposição, os substratos de alumina foram levados ao forno para tratamento térmico por 2 horas em 900°C com taxa de aquecimento e resfriamento iguais a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, suficiente para causar mobilidade na platina e melhorar a aderência do filme. Em relação aos substratos de Si/SiO_2 contendo os eletrodos depositados, esses foram tratados em 600°C durante 2 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento iguais a $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Uma menor temperatura foi utilizada para os substratos de SiO_2 , pois altas temperaturas podem fazer com que a platina se difunda para a camada de óxido, causando correntes de fuga.

3.4 Contato das nanoestruturas individuais com os eletrodos pré-existent

Os contatos foram feitos através da deposição de vapor pelo método químico, utilizando um precursor de trimetil(metilciclopentadienil)platina (IV) presente no

sistema de injeção de gases (GIS) de um microscópio de feixe duplo (FIB), marca FEI, modelo Helios Nanolab 600i. Para essa decomposição ocorrer, o feixe de elétrons ou de íon deve ser utilizado para estimular a reação de decomposição desse organometálico, principalmente envolvendo a ligação Pt-CH₃, proposta como sendo (WNUK et al., 2009):



Para essa deposição utiliza-se baixas tensões de aceleração em relação ao feixe de elétrons e altas tensões de aceleração em relação ao feixe de íons. Isso é verdade, pois para o feixe de elétrons, percebeu-se que a ionização da ligação M-CH₃ é mais efetiva com baixas energias, ao passo que para a colisão dos íons Ga⁺³, essas são mais efetivas com maiores acelerações.

Já em relação as correntes utilizadas (*spot sizes*), eles devem ser pequenos para a deposição por elétrons, à fim de manter boa resolução e, para o feixe de íons, essas correntes devem ser tais que o balanço entre decomposição do adsorbato e a taxa de sputtering do material seja favorável a deposição, isso faz com que a dose deva ser em torno de 2 a 6 pA/μm².

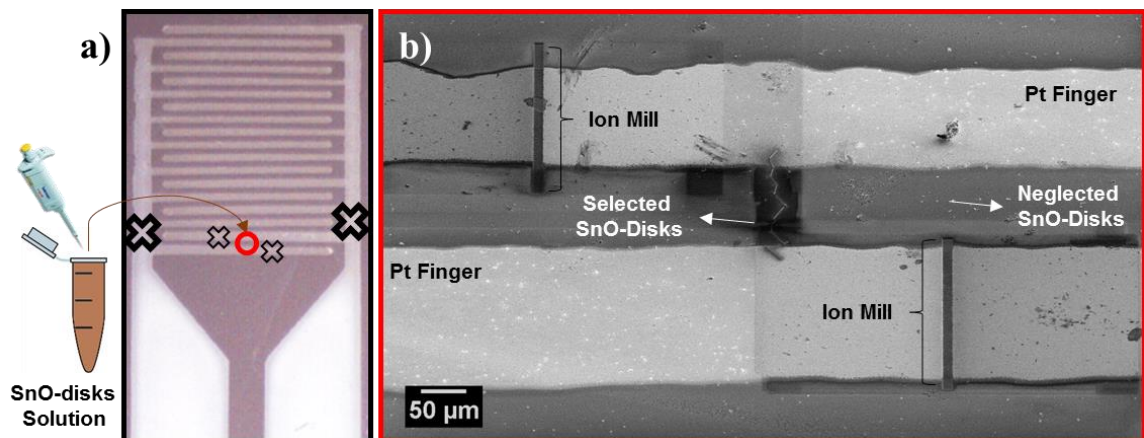
Realizar contatos elétricos nessa escala é crítico pois sabe-se que a dopagem das nanoestruturas com íons Ga⁺³ pode alterar suas propriedades elétricas, aumentando seu caráter tipo-n ou até mesmo fazendo um semicondutor tipo-n passar a se comportar como um semicondutor do tipo-p. Desde modo, os contatos serão feitos após a escolha de uma nanoestrutura isolada entre os “dedos” do interdigital para, primeiramente, realizar os contatos com as nanoestruturas através da deposição induzida por feixe de elétrons (Pt-EBID), através de filmes finos de 10 μm de comprimento com seção transversal de 0.25 μm². Logo após esses primeiros contatos, deixando uma distância segura em relação as nanoestruturas estudadas, realizou-se o contato entre esses filmes de platina depositados por elétrons e os “dedos” do interdigital através de uma deposição estimulada pelo feixe de íons Ga⁺³ (Pt-IBID), onde os filmes finos continham 80 μm de comprimento e uma sessão transversal de 1 μm².

Com os novos eletrodos, as condições para Pt-EBID foram as mesmas das deposições anteriores e as deposições por Pt-IBID não se fizeram necessárias

devido ao pequeno espaçamento entre os eletrodos e ao procedimento de manipulação que colocou as nanofitas diretamente sobre o ouro.

Todo esse procedimento é realizado sob o vácuo de 1×10^{-5} Pa do microscópio e chama-se micro fabricação. Um esquema desse procedimento realizado pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 - Procedimento para preparação dos dispositivos estudados, desde a deposição no interdigital até o final do processo de micro fabricação. A) Suspensão dos discos de SnO (uma das estruturas estudadas) que fora depositada no interdigital, com os “X” representando as partes que foram debastadas pelo feixe de íons. B) Imagem SE-SEM do dispositivo após o processo de micro fabricação, com os contatos feitos através de Pt-EBID e Pt-IBID. As regiões indicadas por Mill representam os cortes nas regiões indicadas pelos “x” menores. Imagens com maior resolução serão mostradas nas próximas seções.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

3.5 Caracterizações

3.5.1 Caracterizações estrutural por difração de raios-X (DRX)

A técnica de DRX é baseada no fenômeno da difração de raios-X pelos componentes atômicos de um cristal, e na interferência construtiva e destrutiva desses feixes difratados. Deste modo, o processamento e a interpretação de difratogramas obtidos pela técnica de DRX informam sobre a estrutura e o grau de cristalinidade do material analisado, permitindo a análise de fases, determinação de

uma direção preferencial de crescimento e a determinação de tamanho de cristalitos em amostras cristalinas.

As amostras foram caracterizadas pelo equipamento Rigaku modelo RINT2000 com anodo rotatório de cobre, filtro de níquel e detector linear D/teX Ultra 2, usando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Para a realização da análise, após os materiais terem sido retirados do forno e separados, os mesmos foram colocados sobre um porta-amostra de vidro e inseridos no equipamento. Variou-se o ângulo de difração no intervalo de 20° à 80° com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 2s por passo.

Após obtidos os difratogramas, suas fases cristalinas foram atribuídas com a utilização do Software Search Match da *Crystallographica*[®].

3.5.2 Caracterizações estrutural por microscopia Raman

Em relação a difração de raios-X (DRX), o grupo espacial do material, e apenas ele, determina o número máximo de picos. Por um outro lado, a espectroscopia Raman, além de depender do grupo pontual do material, ela também depende das ligações locais, da estrutura de bandas e do número de átomos por célula unitária. De uma forma mais simples, a DRX está relacionada com o arranjo 3D de longo alcance enquanto o Raman é mais sensível a variações pontuais, sendo assim, superior ao DRX na identificação de fases intermediárias. Portanto, uma técnica bastante útil quando estudados o SnO , Sn_3O_4 e SnO_2 (EIFERT et al., 2017).

Para as caracterizações Raman as amostras foram pressionadas sobre uma lâmina de vidro e colocadas no ponto focal do microscópio feito pela Jobin Yvon, modelo M.F.O. O comprimento de onda utilizado foi de 514 nm, com o laser da Melles Griot, e o espectro recolhido no módulo iHR550 da Horiba.

3.5.3 Caracterizações UV-Vis e Foto-condutividade

As medidas de UV-Vis foram realizadas através de um Espectrofotômetro de absorção na região do UV/Vis/NIR com esfera integradora, Lambda 1050 da Perkin Elmer. A esfera integradora de 150mm de diâmetro com detectores InGaAs (NIR) e PMT (UV/VIS) operou na faixa espectral de 200 a 1000nm em modo de reflectância difusa, com passo de 2 nm s⁻¹. As medidas de foto-condutividade foram feitas com os materiais sobre um eletrodo interdigitado com uma Kiethley 237 coletando valores de corrente enquanto luses de diferentes comprimentos de onda (1000 cm⁻¹ a 200 cm⁻¹) incidem sobre a amostra.

3.5.4 Caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises das características morfológicas dos materiais foram feitas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, do tipo *Field Emission Cold* de alta resolução (FEG-SEM-JEOL, modelo 7500F).

Essa análise por microscopia eletrônica de varredura permitiu estudar detalhadamente as características morfológicas dos materiais obtidos, como por exemplo a existência de nanopartículas metálicas em sua superfície, existência de defeitos, análise de tamanho de partículas e, também, auxiliou no processo de separação dos micro-discos de SnO das nanofitas de SnO por sedimentação. Ao final dessa análise, em conjunto com a interpretação dos difratogramas de raios-X, pode-se conferir a eficácia da síntese.

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura, os materiais de interesse foram dispersos em álcool isopropílico (Synth, P.A.) e deixados em banho de ultrassom, por 20 minutos, à fim de desaglomerarem. Ao final, 400 µL da solução desejada foi depositada no substrato limpo e secada através de ar comprimido, evitando que um filme orgânico se formasse sobre a amostra, o que geralmente ocorre quando se acelera o processo de secagem através de temperatura.

3.5.5 Caracterização elétrica dos materiais, como sensores de gás tóxico

O principal objetivo desse projeto é entender como se dão os mecanismos de interação dos gases com a superfície dos materiais à base de SnO_2 (micro discos de SnO , nanofitas de SnO , nanofitas de Sn_3O_4 e nanofitas de SnO_2), sejam esses processos químicos ou físicos, e os mecanismos de transporte em nanoestruturas individuais. Para isso, foram realizadas caracterizações elétricas *dc* dos materiais, como sensores de gases tóxicos, utilizando dois métodos de aquecimento, o mais convencional, onde utiliza-se resistências elétricas e uma fonte externa, e um mais recente e com menor taxa de dissipação de potência, denominado *self-heating*, onde um circuito elétrico, localizado no lado oposto da onde fora depositado o material, faz com que o mesmo aqueça através da passagem da própria corrente, consequentemente, aquecendo a amostra.

Para a caracterização dos materiais nanoestruturados na forma de múltiplas estruturas, utilizou-se um interdigital constituído de um filme espesso composto por uma liga de prata e paládio (Ag/Pd) depositado através do método de impressão do tipo *silk screen*, em um substrato de alumina e também substratos com eletrodo interdigital de platina, sobre Al_2O_3 . Esses substratos variaram no número de trilhas, e a parte posterior, oposta ao interdigital, contendo um circuito para aquecimento pelo método de *self-heating*, também variou, sendo os primeiros substratos comerciais capazes de gerar uma resistência de aproximadamente $4,4 \, \Omega$, e os últimos estudados apresentaram resistência de aproximadamente $80 \, \Omega$.

Desse modo, após o material de interesse ter sido diluído em álcool isopropílico (Synth, P.A.) e deixado em banho ultrassônico por 20 minutos, pequenas gotas da solução ($0,5 \, \mu\text{L}$) foram sendo gotejadas sobre a região do interdigital, enquanto o eletrodo encontrava-se repousando sobre uma chapa de aquecimento à $70 \, ^\circ\text{C}$, até que essa região estivesse completamente recoberta com o material.

O controle da temperatura de operação no método *self-heating* foi feito através de uma fonte de energia HP 6632A e de potenciostatos ligados individualmente em cada um dos 4 eletrodos, visto que as resistências do *heater* podem variar ligeiramente, monitorados por termopares diretamente em contato com a região dos interdigitais.

Já para a realização das medidas com aquecimento pelo método convencional, utilizou-se um sistema de resistências controlado por uma fonte externa devidamente calibrada, e uma *Kiethley 237* aplicar tensões previamente programadas e fazer a leitura da resistência.

Em relação aos fluxos de gases utilizados, para as medidas em múltiplas estruturas, sejam elas realizadas na câmara com contatos para aquecimento por *self-heating* ou na câmara com aquecimento convencional, utilizou-se um fluxo total de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e na caracterização de estruturas na forma individual, utilizou-se um fluxo total de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Escolheu-se dessa maneira, pois devido ao sistema de controladores de massa utilizado para atingir a concentração desejada do gás analito, apenas com um fluxo total de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ era possível chegar na concentração de 100 ppm de NO_2 , ou seja, liberando apenas o gás analito (concentração do cilindro de NO_2 de 100 ppm). Isso se fez necessário, pois para obter boas respostas sensoras na forma de estruturas individuais, uma maior concentração é necessária, além de evitar a saturação dos dispositivos com um fluxo tão elevado.

Durante as medidas, os interdigitais contendo os materiais estudados, foram colocados em uma das câmaras hermeticamente fechada, enquanto uma fonte de tensão Agilent 34972A aplicava tensões contínuas necessárias para a passagem de uma corrente elétrica mensurável.

Para as caracterizações das múltiplas nanoestruturas em relação ao NO_2 , utilizando tanto o sistema de *self-heating* quanto o sistema convencional, o gás analito foi sendo liberado após intervalos de 1 hora, durante 20 minutos, após a passagem de uma linha base, constituída de ar seco, por 12 horas. As concentrações de NO_2 (em ppm) foram reguladas através da porcentagem da mistura Ar seco / NO_2 , sendo elas: 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm e 50 ppm. O procedimento se repetiu em 3 temperaturas, sendo essas: 150°C , 200°C e 250°C .

Já para as caracterizações dos micro-discos na forma de estruturas individuais (apenas método convencional de aquecimento), utilizou-se NO_2 e CO como gás analito. O gás analito foi sendo liberado após intervalos de 30 minutos, durante 10 minutos, após a passagem de uma linha base, constituída de ar seco, por 12 horas.

As concentrações de NO_2 ou CO (em ppm) foram reguladas através da porcentagem da mistura Ar seco / Gás analito, sendo elas: 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm. Por último, as caracterizações das nanofitas individuais de SnO_2 e Sn_3O_4 também foram feitas intercalando NO_2 e ar sintético mantendo as mesmas concentrações utilizadas para o estudo dos micro-discos de SnO , porém com liberações do gás analito por 20 minutos e intervalo de 1 hora entre elas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese de nanoestruturas unidimensionais à base de óxido de estanho

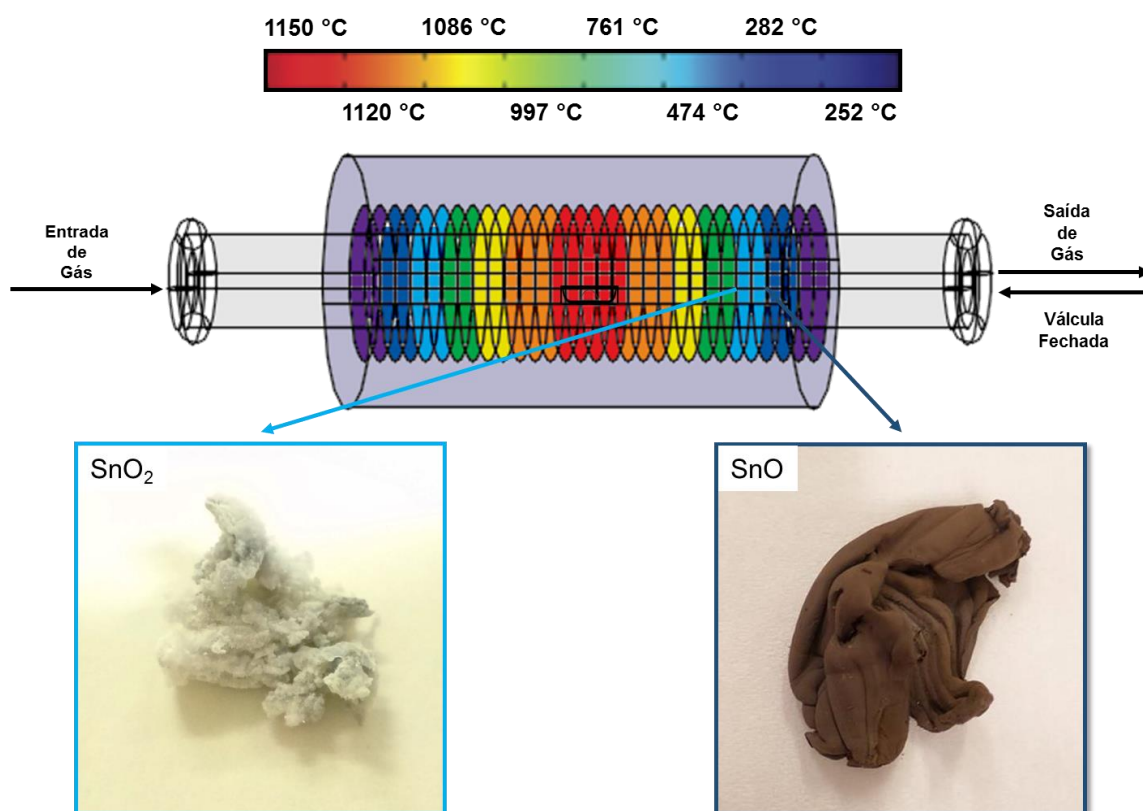
As sínteses para a obtenção das nanoestruturas utilizadas nesse projeto foram realizadas pelo método de redução carbotérmica. Conforme fora comentado nas seções anteriores, para a formação de diferentes estequiometrias, diferentes atmosferas de síntese devem ser utilizadas. Desse modo, utilizou-se uma atmosfera inerte, puramente constituída de N_2 , para a síntese dos materiais com menores estados de oxidação (SnO) e uma atmosfera com pequena quantidade de O_2 misturada ao N_2 para a síntese de materiais com estados de oxidação intermediário e superior (Sn_3O_4 e SnO_2). Porém, em ambos os casos utilizou-se $1135\text{ }^\circ\text{C}$ com um patamar de 75 minutos, e taxas de aquecimento e resfriamento iguais a $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Em ambos os casos, materiais com consistência de algodão foram formados, sendo retirados das paredes internas do tubo de alumina com o auxílio de uma régua de vidro.

Para o caso da síntese realizada em atmosfera totalmente inerte, observou-se um material de coloração marrom nas paredes internas do tubo, porém observou-se, também, a formação de uma quantidade bem menor de um material de coloração cinza, o qual foi atribuído como sendo SnO_2 . Mais especificamente, o material de coloração marrom foi crescido e retirado mais próximo do lado da saída do N_2 , ou seja, na região com temperaturas menores, em torno de 400 a $450\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o material de coloração cinza foi retirado de uma região mais próxima do centro do tubo, ou seja, com temperatura em torno de 550 a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Um resumo com os materiais formados, suas colorações e as regiões de onde foram retirados encontra-se na Figura 14.

O material de coloração marrom passou por um processo de decantação, por vários dias, que ao final permitiu obter um decantado e um sobrenadante com morfologias distintas dessa mesma estequiometria.

Figura 14 - Resumo dos materiais obtidos com a síntese realizada sob atmosfera inerte com a posição de crescimento de cada estequiometria.



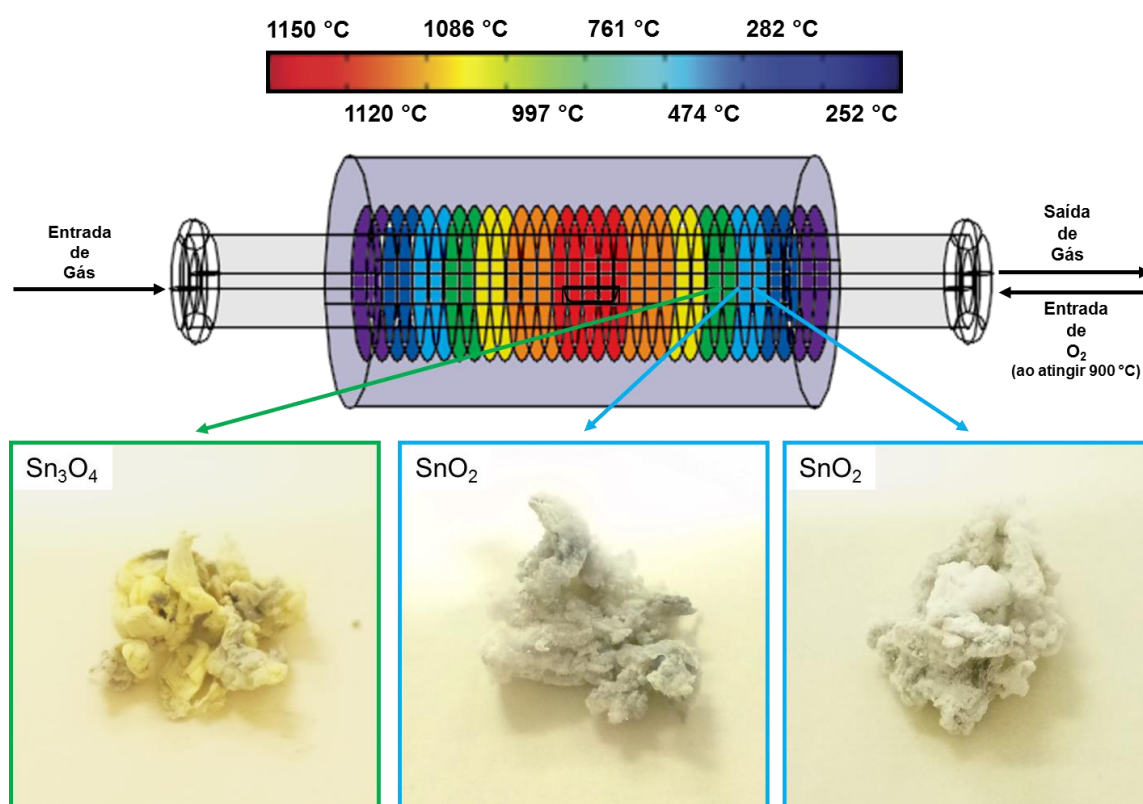
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Em relação a síntese realizada com a liberação de O_2 após 900 °C observou-se materiais com três colorações distintas. O primeiro, de coloração branca, que atribuiu-se como sendo o SnO_2 , um de coloração cinza (igual ao obtido na síntese em atmosfera inerte) e o último de coloração amarela, que atribuiu-se ao Sn_3O_4 . O SnO_2 de coloração branca foi obtido na região mais próxima da entrada do O_2 , em temperaturas de 500 a 550 °C, enquanto o SnO_2 de coloração cinza cresceu em regiões um pouco mais internas, com temperaturas entre 525 e 575 °C, porém em uma quantidade muito pequena, visto que a taxa de desproporcionamento do SnO em atmosfera contendo oxigênio é muito menor do que a taxa de desproporcionamento em atmosfera inerte, uma vez que essa última favorece uma maior quantidade de defeitos (vacâncias de oxigênio), que servem como sítios de

nucleação para a nova fase formada. Já o Sn_3O_4 , com estado de oxidação intermediário, cresceu nas regiões mais internas do tubo, na faixa de temperatura entre 700 e 750 °C. Desses três materiais formados, o de coloração branca aparece em uma quantidade muito superior se comparado aos materiais com outras colorações.

Um resumo com os materiais formados, suas colorações e as regiões de onde foram retirados encontra-se na Figura 15:

Figura 15- Resumo dos materiais obtidos com a síntese realizada sob atmosfera mista de N_2 e O_2 , com a posição de crescimento de cada estequiometria.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

4.2 Caracterizações estrutural e morfológica

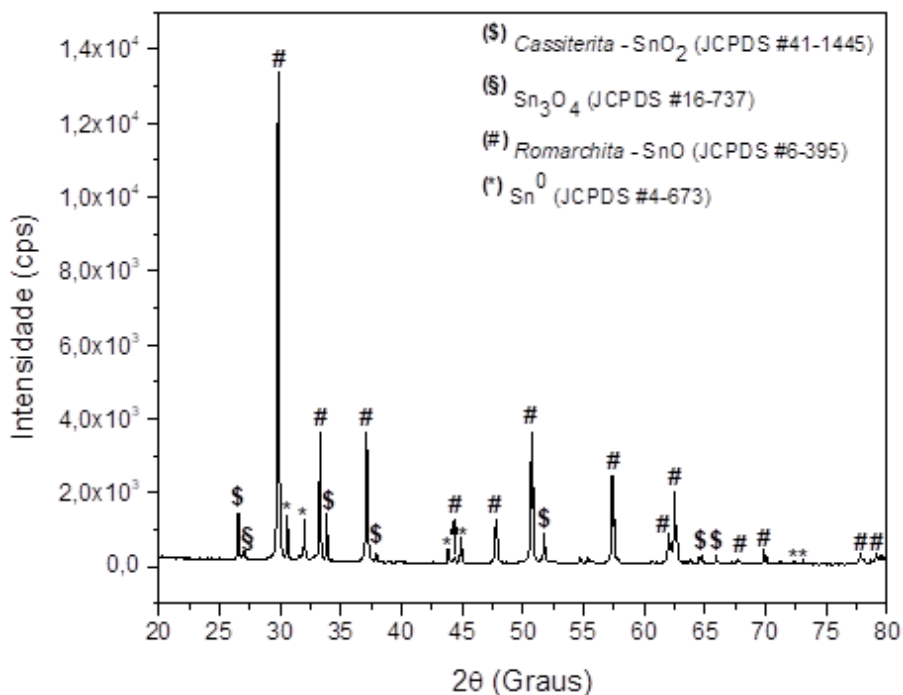
4.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas da amostra decantada e do sobrenadante do SnO encontram-se, respectivamente, nas Figuras 16 e 17. Observa-se que, para ambos os materiais, diferentes fases são indexadas, mostrando uma não-homogeneidade nos

materiais obtidos. No difratograma do decantado (micro-discos) de SnO (Figura 16) é possível perceber que a maioria dos picos são indexados como sendo a fase *Romarchita* do SnO (ficha JCPDS #6-395, símbolo #), resultando em uma estrutura tetragonal, porém também são indexadas outras fases, como as referentes a fase *Cassiterita* do SnO₂ (ficha JCDPS #41-1445, símbolo \$), ao Sn₃O₄ (ficha JCPDS #16-737, símbolo §) e, ao estanho metálico, Sn⁰, (ficha JCPDS #4-673, símbolo *).

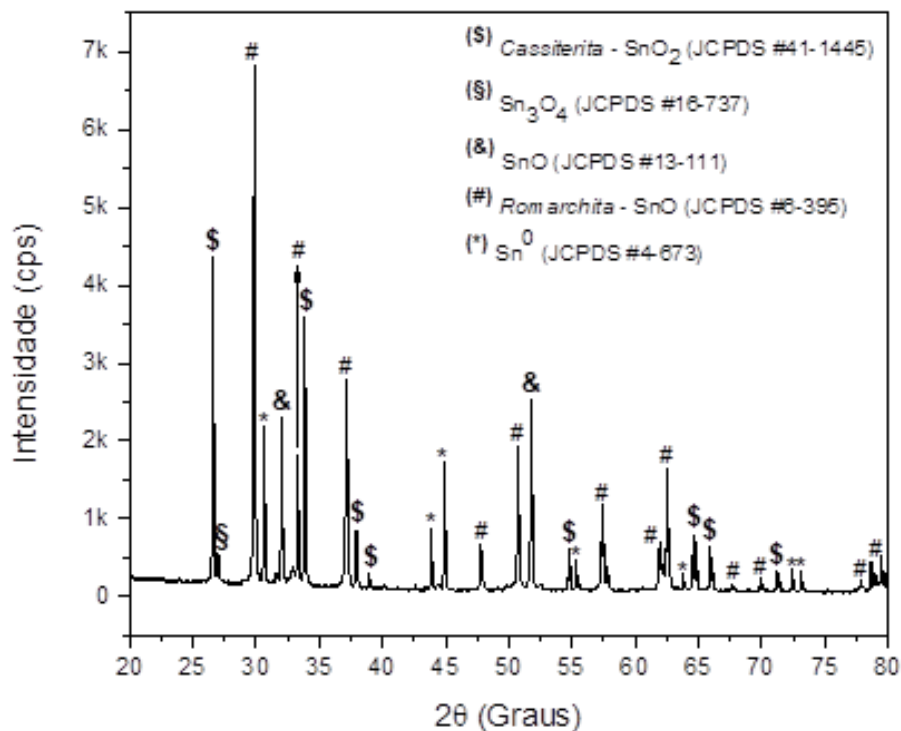
Já para o difratograma do sobrenadante (nanofitas) de SnO (Figura 17) é possível perceber que além dos picos referentes a fase *Romarchita* do SnO (ficha JCPDS #6-395), os picos indexados como sendo referentes ao SnO (ficha JCPDS #13-111, símbolo &) apareceram, o que era esperado, visto que resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram que as nanofitas de SnO possuem uma estrutura ortorrômbica, enquanto a estrutura dos micro-discos de SnO é tetragonal do tipo *litharge*. Além disso, uma maior quantidade de picos indexados como sendo de estanho metálico é vista na Figura 17, visto que a razão Sn⁰/SnO nessas nanoestruturas passa a ser maior, como resultados do mecanismo VLS que dá origem as nanofitas.

Figura 16 - Difratograma do material marrom decantado, obtido após a síntese em atmosfera inerte e posterior separação por decantação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

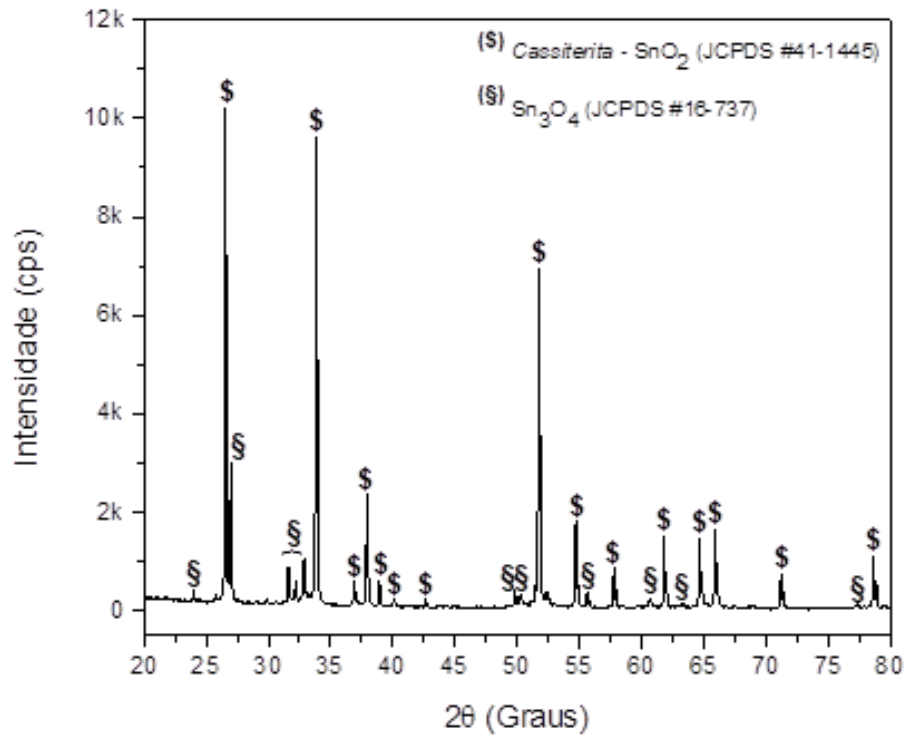
Figura 17 - Difratoograma do material marrom em suspensão, obtido após a síntese em atmosfera inerte e posterior separação por decantação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

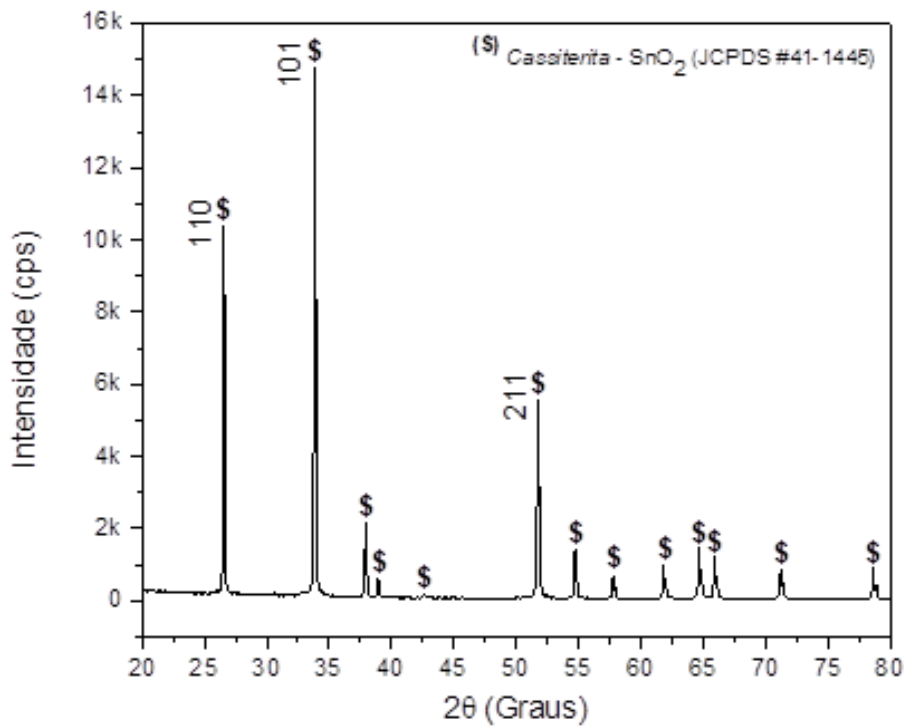
Em relação aos materiais obtidos após a síntese em atmosfera mista de N_2 e O_2 , percebe-se que o Sn_3O_4 (Figura 18) apresenta ambas as fases Cassiterita (ficha JCPDS #41-1445) e Sn_3O_4 (ficha JCPDS #16-737), porém o Sn_3O_4 apresenta a estrutura cristalina do tipo triclinica, dessa última fase (ficha JCPDS #16-737). Já para o SnO_2 cinza (Figura 19) e branco (Figura 20), apenas a fase Cassiterita (ficha JCPDS #41-1445) é indexada, indicando uma estrutural tetragonal do tipo Rutilo, além de mostrar uma orientação preferencial de crescimento na direção do plano (101).

Figura 18 - Difratoograma das nanofitas de Sn_3O_4 , obtidas após a síntese em atmosfera mista.



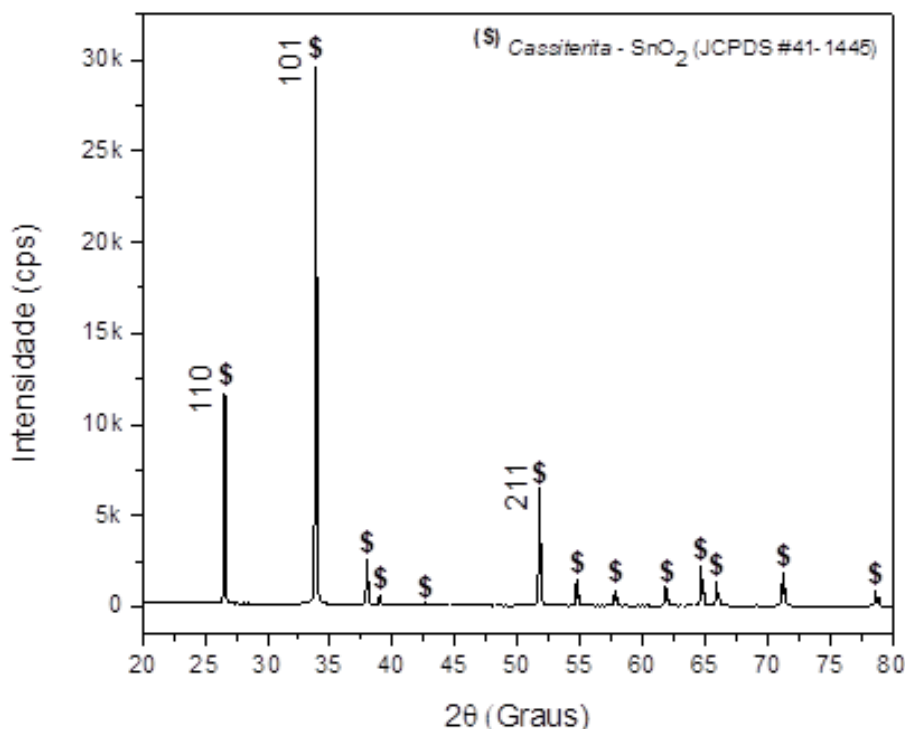
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 19 - Difratoograma das nanofitas de SnO_2 de coloração cinza, obtidas após a síntese em atmosfera mista.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 20 - Difratoograma das nanofitas de SnO_2 de coloração branca, obtidas após a síntese em atmosfera mista.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

4.2.2 Caracterização estrutural por espectroscopia Raman

A Figura 21 mostra o espectro Raman do pó comercial de SnO (Alfa Aesar, 99% de pureza) juntamente com o espectro dos micro-discos de SnO . É possível perceber que o pó comercial de SnO apresenta, predominantemente, 2 picos em 106 cm^{-1} e 207 cm^{-1} , os quais foram atribuídos aos modos vibracionais E_{1g} e A_{1g} , respectivamente. Por outro lado, o espectro dos micro-discos de SnO apresenta um maior número de modos vibracionais ativos e com maior intensidade. Os modos vibracionais E_{1g} e A_{1g} em 108 cm^{-1} e 207 cm^{-1} também estão presentes nos micro-discos, porém vale notar que o modo E_{1g} se encontra levemente deslocado para a direita no material sintetizado, indicando alguma mudança eletrônica ou estrutural que possa estar influenciando o alongamento dos átomos de oxigênio e estanho para menores valores de energia (BATZILL; DIEBOLD, 2005). A existência da fase de Sn_3O_4 também é evidente no espectro dos discos, uma vez que o modo vibracional A_g aparece em 74 cm^{-1} e 139 cm^{-1} e o modo vibracional B_g aparece em 90 cm^{-1} e 167 cm^{-1} , dessa fase, estão presentes. Entretanto, através das medidas

Raman também foi possível a identificação da fase Sn_2O_3 (modo vibracional B_g em 185 cm^{-1} e A_g em 237 cm^{-1}), sendo complementar ao resultado de difração de raios-X, onde não é possível identificar essa fase, pois na análise Raman as ligações locais e a estrutura eletrônica possuem papel chave, em contraste com o DRX onde a simetria, o arranjo 3D de longo alcance e fatores atômicos são levados em conta. Picos referentes a fase Sn_2O_3 , Sn_3O_4 , e SnO_2 também podem ser encontrados em valores acima de 400 cm^{-1} .

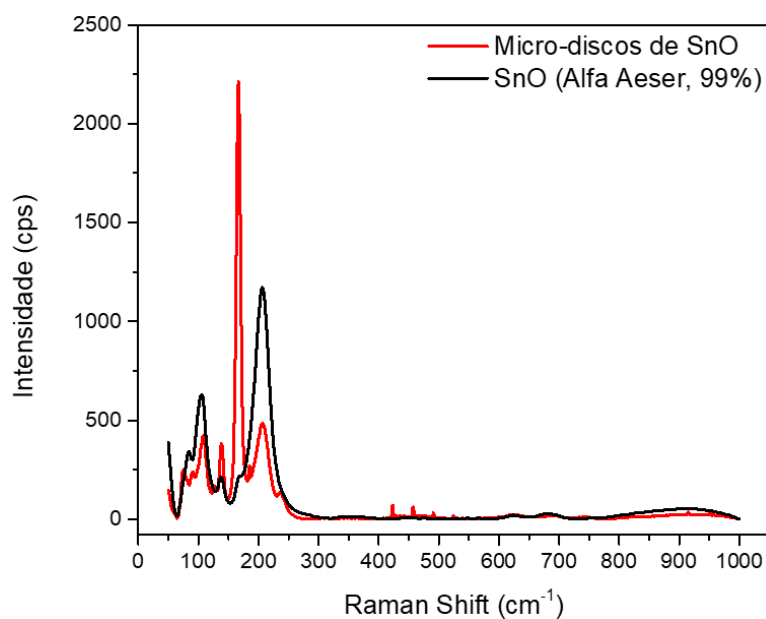
Estudos teóricos mostraram que o Sn_2O_3 é o espalhamento mais forte, seguido pelo SnO , Sn_3O_4 e SnO_2 (EIFERT et al., 2017). Portanto, devido a intensidade relativamente alta do modo vibracional B_g da fase Sn_3O_4 em 167 cm^{-1} , comparado com os modos vibracionais do relacionados ao SnO , deve-se levar em consideração a presença desses arranjo de curto alcance para explicar as propriedades sensoras dos micro-discos de SnO .

Existem duas proposições para explicar esses arranjos de curto alcance de Sn_3O_4 e Sn_2O_3 nos discos de SnO . A primeira é a possibilidade do processo de desproporcionamento após o material ter sido sintetizado, uma vez que essa reação começa em $300\text{ }^\circ\text{C}$ (GEURTS et al., 1984) com o SnO no estado sólido, sendo esse processo favorecido em atmosferas com baixa pressão parcial de oxigênio, sendo assim, uma vez que o material é sintetizado em regiões do tubo com temperaturas entre $200 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ e com uma atmosfera rica em N_2 , é bastante provável que a reação ocorra, dando origem as fases intermediárias de Sn_2O_3 e Sn_3O_4 . A outra possibilidade é a redução do estado intermediário de Sn_2O_3 para Sn_3O_4 (mais termodinamicamente estável), especialmente pela atmosfera redutora e a similaridade dessas estruturas, consistindo de camadas de SnO_2 e SnO alternadas, com uma camada de vacâncias no plano (101) (BERENGUE et al., 2010).

A Figura 22 mostra o espectro Raman das nanofitas de SnO . Como discutido, as nanofitas apresentam estrutura cristalina ortorrômbica (grupo pontual C_{2v}), portanto esperava-se que o espectro fosse diferente daquele apresentado para os micro-discos de SnO (grupo pontual D_{4h}), porém as fases tetragonais do SnO também estão presentes nesse material, sendo responsável pelo modo vibracional E_{1g} presente em 114 cm^{-1} , sendo que esse representação redutível de dimensão 2 não deveria aparecer para o SnO ortorrômbico. Já os picos em 77 cm^{-1} e 171 cm^{-1} são atribuídos ao modo B_g do Sn_3O_4 e o pico em 142 cm^{-1} é atribuído o modo A_g dessa mesma fase. O pico em 211 cm^{-1} é muito próximo do 217 cm^{-1} reportado para

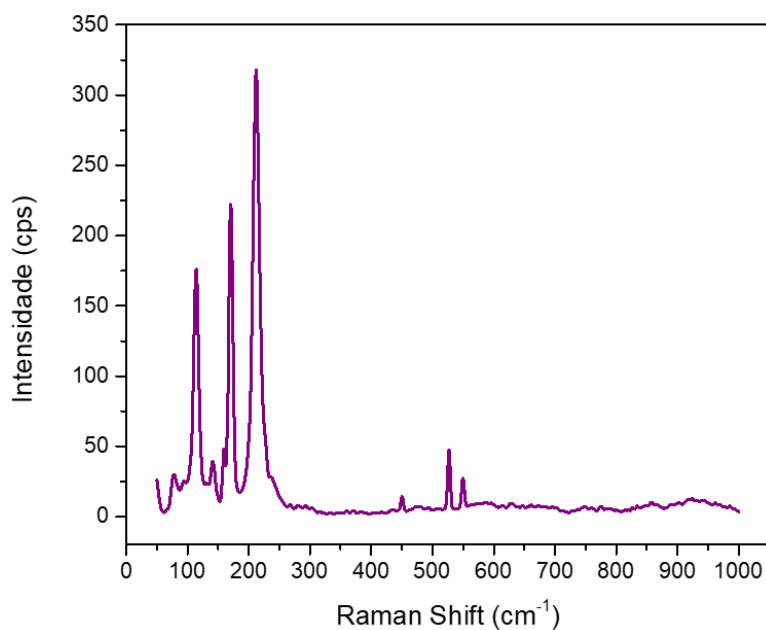
o SnO tetragonal, porém não se pode afirmar se é apenas um deslocamento Raman ou um pico referente ao SnO ortorrômbico. Os 3 picos entre 450 e 600 cm^{-1} são atribuídos ao Sn_2O_3 .

Figura 21 - Espectro Raman dos micro-discos de SnO com o espectro do SnO comercial em comparação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

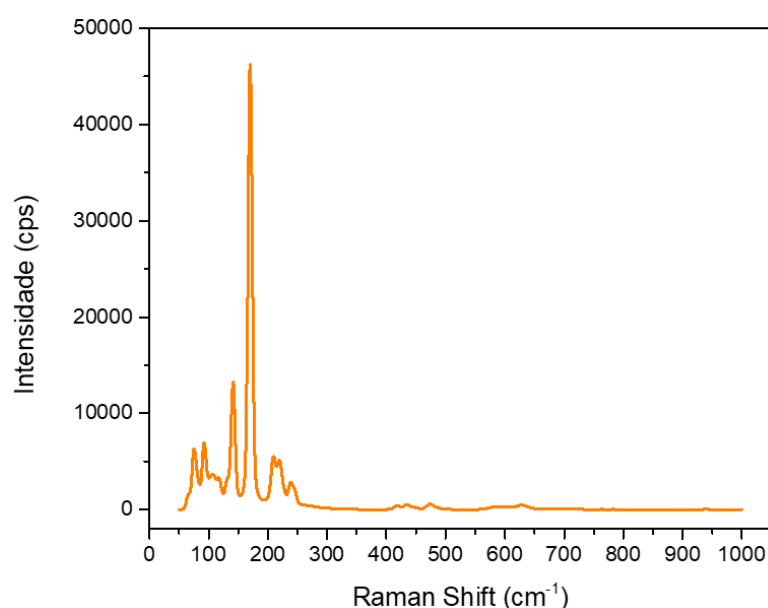
Figura 22 - Espectro Raman das nanofitas de SnO.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

A Figura 23 mostra o espectro Raman do Sn_3O_4 . Diferentes fases podem ser atribuídas, como fora mostrado no DRX. Referente a fase de Sn_3O_4 é possível observar picos em 74 cm^{-1} e 143 cm^{-1} referente ao modo vibracional A_g e picos em 91 cm^{-1} e 171 cm^{-1} referentes ao modo B_g . A fase Sn_2O_3 (também intermediária e não indexada pelo DRX) é confirmada pela presença do pico em 473 cm^{-1} (E_g). A fase SnO tetragonal é a responsável pelo aparecimento do pico em 218 cm^{-1} (A_{1g}) e a fase de SnO_2 é evidenciada pelos picos em 473 cm^{-1} e 629 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais E_g e A_{1g} , respectivamente.

Figura 23 - Espectro Raman das nanofitas de Sn_3O_4 .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Por último, a Figura 24 mostra os espectros Raman das nanofitas de SnO_2 de coloração cinza e branca. Segundo os resultados de DRX ambas possuem apenas a fase *Cassiterita*, porém fases intermediárias (Sn_3O_4 e Sn_2O_3) foram indexadas para o SnO_2 de coloração cinza, ao passo que apenas um único pico referente ao modo vibracional A_g do Sn_2O_3 foi indexado, além dos característicos do SnO_2 , ao material de coloração branca.

O SnO_2 branco apresenta os 4 picos referentes ao SnO_2 , localizados em 129 cm^{-1} (B_{1g}), 477 cm^{-1} (E_g), 542 cm^{-1} (A_g), e 779 cm^{-1} (B_{2g}). Já o SnO_2 de coloração cinza não apresenta o pico referente ao modo vibracional B_{1g} .

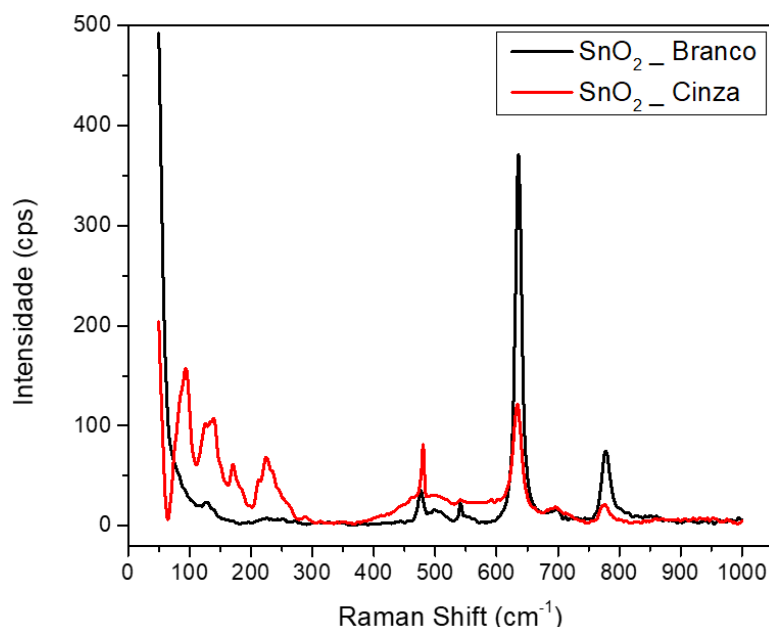
O SnO_2 cinza apresenta os picos referentes ao Sn_3O_4 em 94 cm^{-1} (B_g), 132 cm^{-1} (B_g), 170 cm^{-1} (B_g) e ao Sn_2O_3 em 235 cm^{-1} (A_g) e 542 cm^{-1} (A_g).

Além disso, a literatura atribui picos mais alargados a presença de uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, ou seja, o SnO_2 cinza pode ser entendido como possuindo maior quantidade de vacâncias ou até mesmo esse alargamento dos picos pode ser função da camada vacante de oxigênios, característica da estrutura do Sn_3O_4 .

Complementando a ideia do parágrafo acima, um estudo (LIU et al., 2012) mostrou que após o tratamento de nanopartículas de SnO_2 em altas temperaturas com fluxo de oxigênio, o pico f_1 da Figura 25, em 225 cm^{-1} desaparece, enquanto o pico f_4 se desloca para maiores valores de comprimento de onda. Isso indica que esses picos estão relacionados a vacâncias de oxigênio na superfície, comprovando que o material cinza realmente apresenta uma maior quantidade de vacâncias de O_2 .

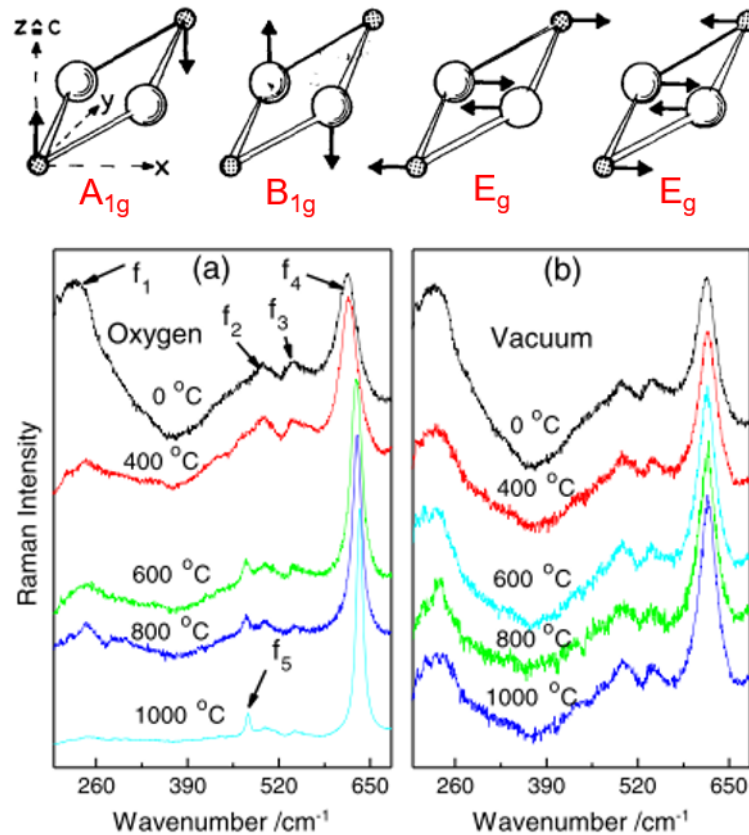
O pico em 225 cm^{-1} também pode ser atribuído ao modo vibracional A_g do Sn_3O_4 , pois essas vacâncias de O_2 criam arranjos de curto alcance semelhante a estrutura do Sn_3O_4 . Isso ajuda a explicar os outros resultados obtidos por Raman.

Figura 24 - Espectro Raman das nanofitas de SnO_2 de coloração branca e cinza.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 25 - Espectro Raman mostrando o desaparecimento do pico f1 e o red-shift para o pico f4 após o tratamento térmico de nanopartículas de SnO₂ em atmosfera de O₂.

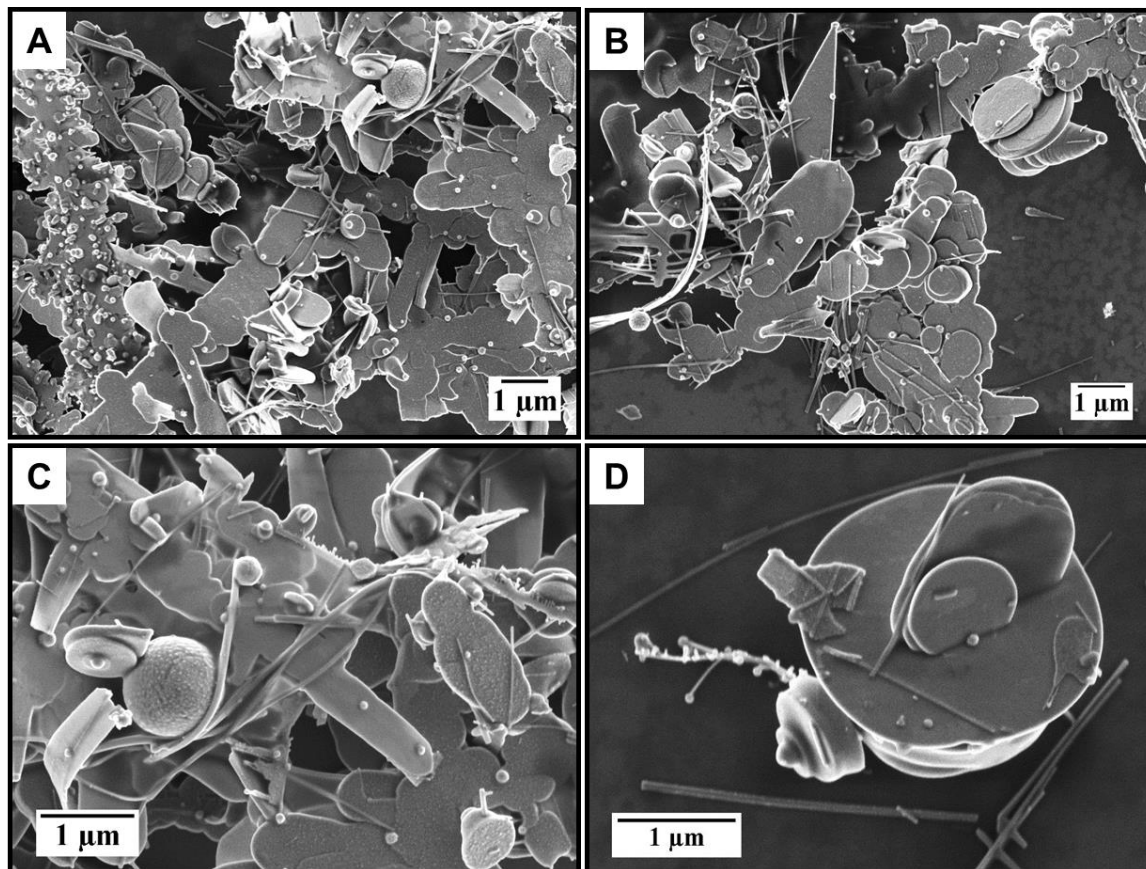


Fonte: Modificado de (GEURTS et al., 1984) (LIU et al., 2012).

4.2.3 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)

A Figura 26 apresenta as imagens FEG-MEV do material de coloração marrom obtido das paredes internas do tubo de alumina. Para a formação desse material, uma atmosfera inerte foi mantida durante os 75 minutos de síntese (em 1135 °C), através da entrada de 80 cm³.min⁻¹ de N₂. Observa-se, através da Figura 26, materiais com diferentes características morfológicas, os quais podem ser divididos em dois grandes grupos: Micro-discos de SnO e nanofitas de SnO. Percebe-se que ambos os materiais desses dois grupos apresentam pequenas esferas em suas superfícies, as quais foram atribuídas como sendo de estanho metálico. Essas imagens mostram a importância do processo de separação por decantação realizado, especialmente quando deseja-se caracterizar as propriedades como sensor de gás de diferentes morfologias, mas de uma mesma estequiometria.

Figura 26 - A a D) Imagens FEG-MEV com diferentes magnificações para as duas morfologias de SnO.



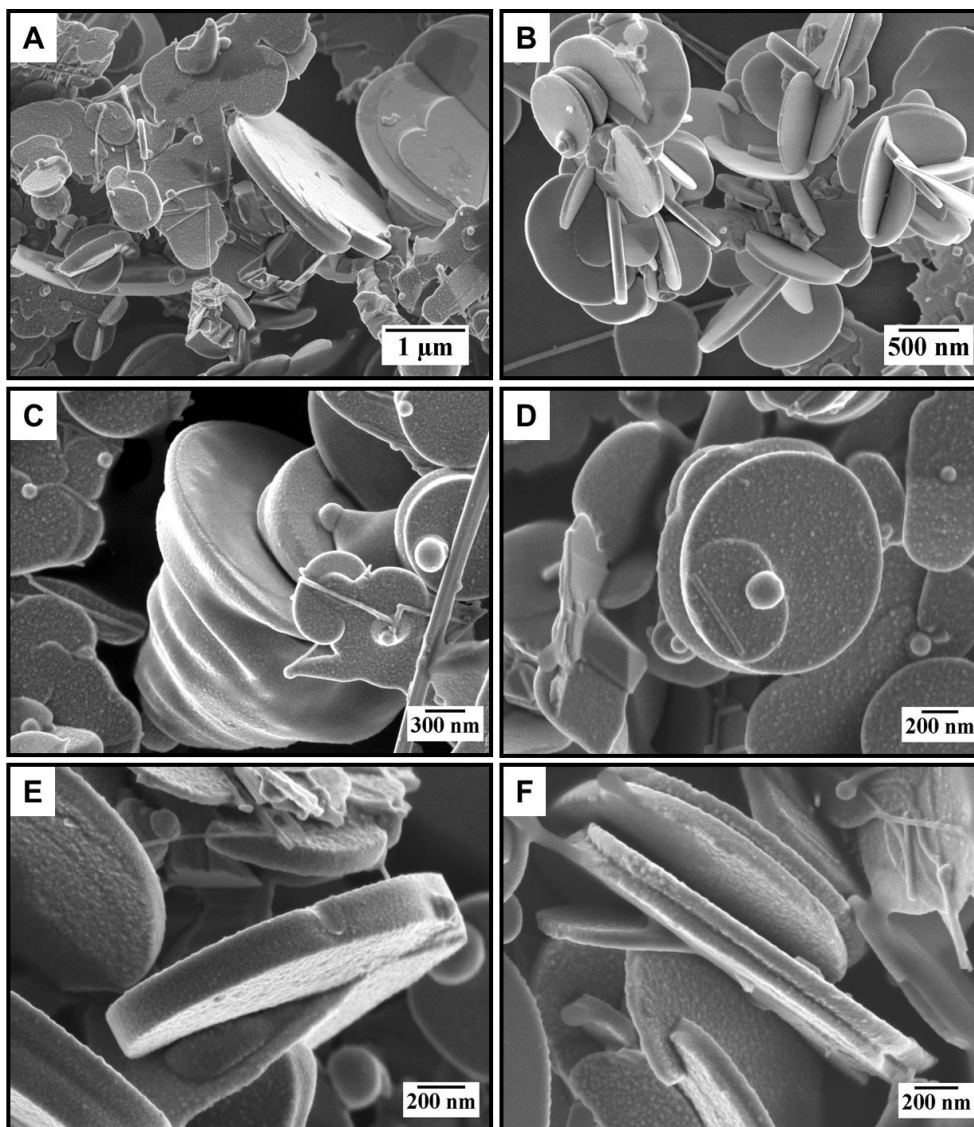
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Como fora comentado, realizou-se o processo de separação em 4 dias, obtendo os micro-discos de SnO, as nanofitas de SnO e um material que foi chamado de intermediário, contendo as duas morfologias.

A Figura 27 mostra as imagens obtidas dos micro-discos de SnO após o processo de separação. Nessa figura é possível perceber que os micro-discos de SnO podem crescer com superfícies lisas (Figura 27A,B), nas formas individuais ou em aglomerados, em forma de degraus com uma esfera na extremidade mais fina (Figura 27C), ou com superfícies recobertas por partículas de estanho metálico (Figura 27D-F). Nas caracterizações como sensores de gás baseados em estruturas individuais, buscou-se escolher micro-discos de SnO com superfícies lisas e de preferência com crescimento de dentro para fora, como na Figura 27F, onde acredita-se ser a forma de crescimento mais favorável para a ação dos “*lone-pairs*” (esse termo será explicado na seção sobre caracterização sensora). O diâmetro

desses micro-discos varia entre 500 a 1000 nm, porém na caracterização sensora buscou-se os extremos para comparar o efeito da área superficial exposta.

Figura 27 - Micro-discos de SnO obtidos após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera inerte e separação por decantação.



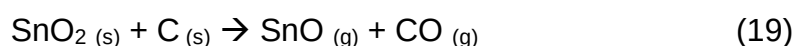
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

A Figura 28 mostra as imagens FEG-MEV obtidas para as nanofitas de SnO obtidas pela síntese por redução carbotérmica, em atmosfera inerte, separadas dos micro-discos de SnO pelo processo de decantação. Nas Figuras 28A,B, que mostram as imagens obtidas por sinal de elétrons secundários em baixas magnificações é possível perceber a eficácia da separação, onde uma pequena quantidade de micro-discos é observada entre as nanofitas de SnO, do mesmo

modo que uma quantidade mínima de nanofitas de SnO é observada entre os micro-discos de SnO (Figura 27).

Nas Figuras 28C,D (com maiores magnificações), é possível perceber nanofitas com diâmetros médio entre 20 e 30 nm e com seção transversal retangular, indicando o crescimento de nanoestruturas unidimensionais monocristalinas. Além disso, essas nanofitas podem apresentar dendrites crescendo em um ângulo de 90° em relação ao eixo de crescimento de uma nanofita, sendo muito finas e, geralmente, também apresentando esferas de estanho metálico. Além disso, nas Figuras 28C,D também é possível observar a presença de esferas de estanho metálico na extremidade das nanofitas de SnO, comprovando que as mesmas crescem através do mecanismo VLS.

O início do processo de formação desses materiais à base de SnO se dá através da redução do SnO₂ comercial pelo negro de fumo, de acordo com a seguinte equação:



Após formar o vapor de SnO, o mesmo é arrastado para a região de saída do gás de arraste, no caso o N₂, sendo que essa região encontra-se mais fria que o centro do tubo de alumina. Nessas regiões mais frias, o vapor de SnO irá resfriar, dando origem aos micro-discos de SnO:



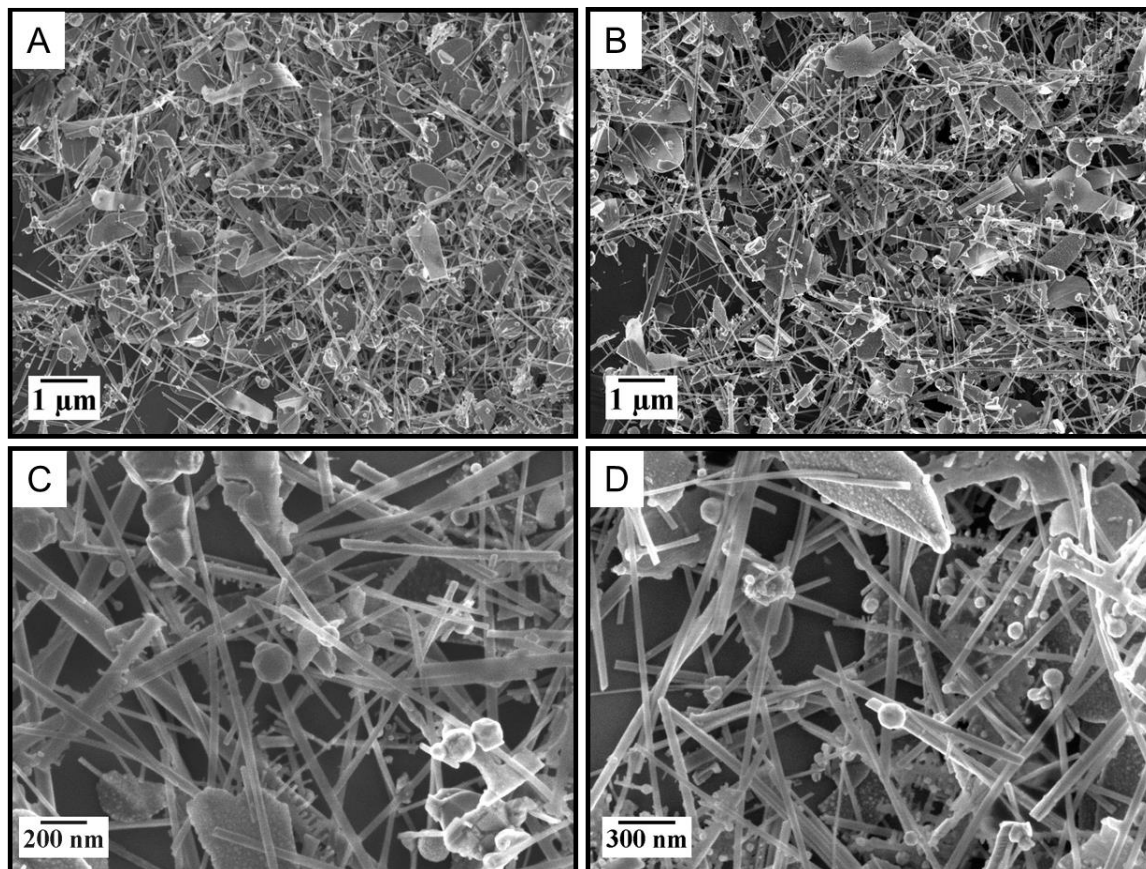
Por outro lado, o vapor de SnO condensado também pode ser convertido em SnO₂ e gotículas de estanho metálico, conforme a reação abaixo:



Essa reação (21) é espontânea com um $\Delta G_{298}^0 = -52 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Esse estanho metálico no estado líquido é capaz de adsorver o SnO na fase vapor, tornando-se supersaturado e permitindo o crescimento das nanoestruturas, direcionadas pelo núcleo, daí o nome de VLS auto-catalítico. Durante o processo de supersaturação da gota, ela já começa a passar para o estado sólido, coexistindo um equilíbrio entre as fases, o qual permite seu crescimento, até que ela se torne totalmente sólida. O controle do grau de supersaturação é importante, pois à partir do momento em que o estanho metálico e o vapor de SnO podem se tornar o primeiro núcleo de crescimento da nanoestrutura, os mesmos também podem gerar sítos de nucleação.

Figura 28 - Nanofitas de SnO obtidas após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera inerte e separação por decantação.



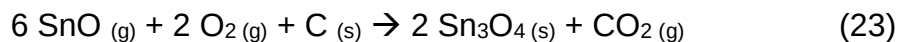
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Em relação a síntese que ocorreu em 1135 °C por 75, porém com a introdução de oxigênio em 900°C, obteve-se vários materiais, dentre eles, Sn₃O₄ e SnO₂ (branco e cinza).

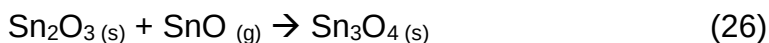
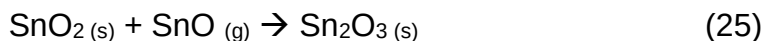
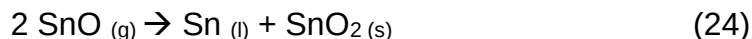
A Figura 29 mostra as imagens obtidas para o material de coloração amarela, ou seja, o Sn₃O₄. Percebe-se que as nanofitas cresceram sem a presença de pequenas partículas metálicas, como no caso dos materiais de coloração marrom, obtidos na síntese em atmosfera inerte, o que sugere um mecanismo de crescimento do tipo VS. Essas nanofitas apresentam diâmetros médio de 100 a 150 nm, porém com algumas apresentando diâmetro de aproximadamente 500 nm, ampliando a faixa de estudo da resposta sensora do material nanoestruturado unidimensional, em função do seu diâmetro.

As reações químicas responsáveis pela formação do Sn₃O₄ consistem na redução inicial do SnO₂ a vapor de SnO e sucessivas oxidações parciais.





A segunda reação, acima, é a mais simplificada, porém acredita-se que processo mais provável é a apresentada pelas três etapas, abaixo:



Também, existe grande possibilidade de ocorrer a reação de desproporcionamento parcial do SnO – justificando a presença do Sn₂O₃ no espectro Raman –, uma vez que acredita-se que essa reação seja desfavorecida pela presença de O₂ (MORENO; MERCADER; BIBILONI, 1992), ficando limitada a sua etapa rápida, ou seja na seguinte conversão:

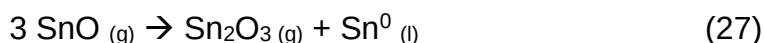
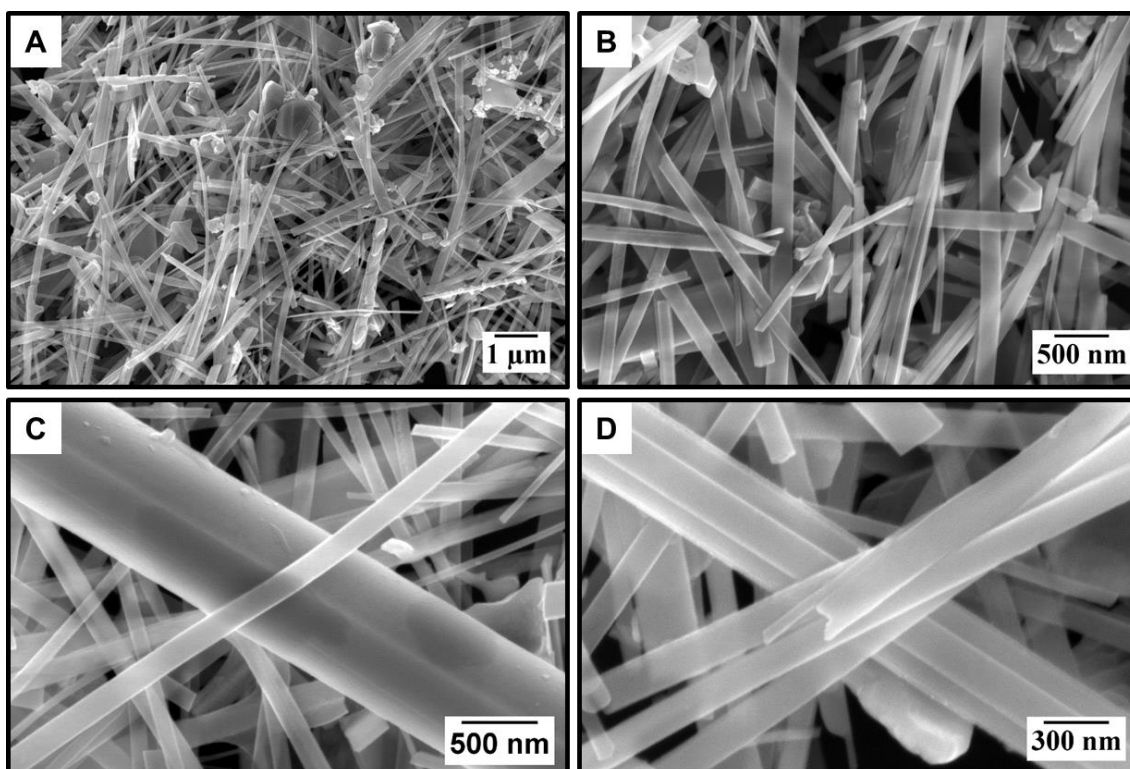


Figura 29 - Nanofitas de Sn₃O₄ obtidas após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera mista de nitrogênio e oxigênio, mantendo todos os outros parâmetros constantes.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Na Figura 30 é possível ver os materiais de coloração branca, retirados das paredes internas do tubo de alumina, porém em regiões mais próximas da extremidade de onde fora inserido o contra-fluxo de oxigênio, que também coincide

como sendo as regiões mais frias e, portanto, com menor grau de supersaturação, por isso superfícies mais suaves e menores diâmetro das nanofitas, que fica na faixa de 50 a 100 nm (Figura 30A), porém com algumas capazes de chegar a 600nm (Figura 30B).

As nanoestruturas de SnO₂ apresentam uma superfície livre de partículas metálicas, sugerindo que o mecanismo vapor-sólido é o principal responsável pelo crescimento dessas nanoestruturas unidimensionais.

Acredita-se que a reação de formação do SnO₂ branco seja a mais simples, através da simples reação do vapor de SnO com o contra-fluxo de O₂, como podem ser visto, abaixo:

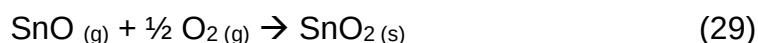
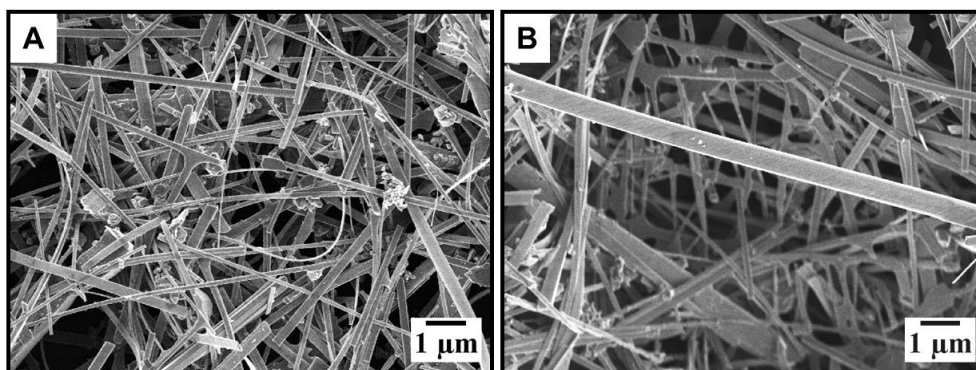
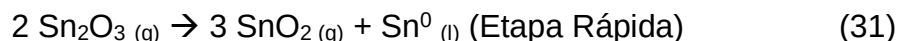
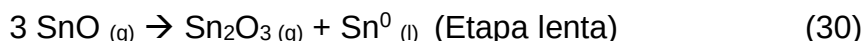


Figura 30 - Nanofitas de SnO₂ branco obtidas após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera mista de nitrogênio e oxigênio, mantendo todos os outros parâmetros constantes.

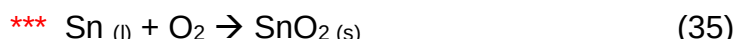
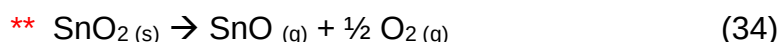
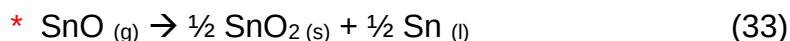
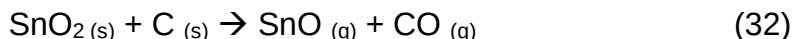


Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Por último, destaca-se que o material de coloração cinza (Figura 31), obtido em regiões mais centrais do tubo, o qual é fruto desse desproporcionamento do SnO, que ao gerar o SnO₂ faz com que o mesmo seja sítio de crescimento para o SnO₂ nanoestruturado pelo mecanismo VS, e a maior quantidade de vacâncias de oxigênio faz com que seu *Band-gap* fique em aproximadamente 3,3 eV, ou seja, 0,3 eV menor que o SnO₂ de coloração branca. E, esse material de coloração cinza é formado em quantidade muito superior na síntese em atmosfera inerte, pois com a presença de oxigênio no contra-fluxo, sua reação para na etapa lenta, que é a de formação do Sn₂O₃, inviabilizando o crescimento, pelo mecanismo vapor-sólido, do SnO₂.



Uma outra forma de ocorrer a formação do SnO_2 cinza é pelo conjunto das reações, a seguir, sendo que o desproporcionamento do SnO e a oxidação do estanho metálico são as mais favoráveis termodinamicamente.

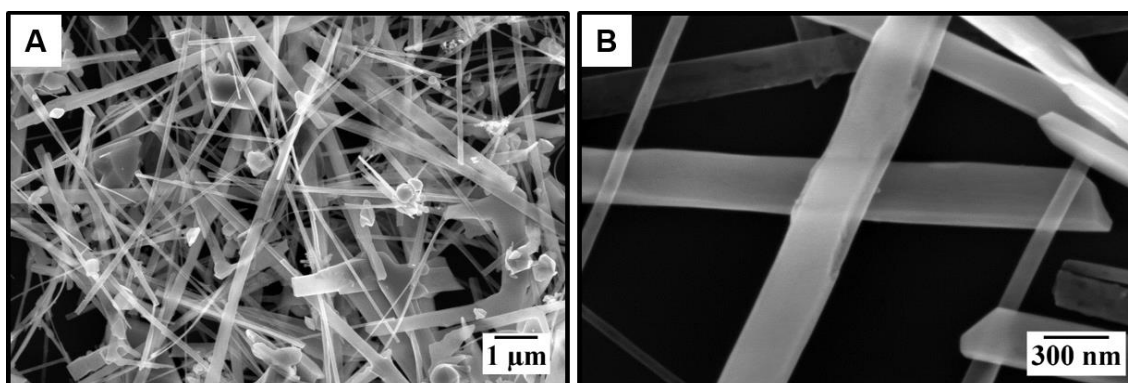


$$* \Delta G_{298}^0 = -52,5 \text{ kcal/mol}$$

$$** \Delta G_{298}^0 = 114,4 \text{ kcal/mol}$$

$$*** \Delta G_{298}^0 = -123,9 \text{ kcal/mol}$$

Figura 31 - Nanofitas de SnO_2 cinza obtidas após a síntese por redução carbotérmica em atmosfera mista de nitrogênio e oxigênio, mantendo todos os outros parâmetros constantes.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

4.2.4 Caracterização por UV-Vis e Foto-condutividade

Materiais não transparentes e inomogêneos podem ter seu valor de *Band-gap* calculado indiretamente através de medidas de reflectância difusa. Os valores de reflectância difusa são convertidos em absorbâncias através do método de Kubelka-Munk e o intercepto da região linear do Tauc-Plot com o eixo das abscissas (energia) fornece o valor do *Band-gap* (SÁENZ-TREVIZO et al., 2016) (WOOD; TAUC, 1972).

Primeiramente, os valores de porcentagem de reflectância (%R) são convertidos em reflectância, e os valores de comprimento de onda são convertidos em energia. O calculo final pode ser visto nas equações 36 e 37, abaixo, para materiais com *Band-gap* direto e indireto, respectivamente:

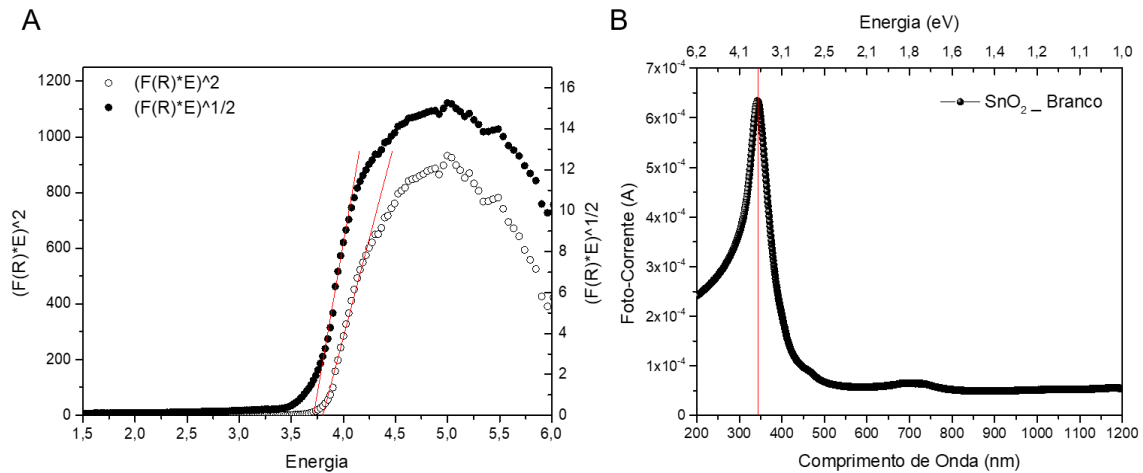
$$\left\{ \left[\frac{(1 - (100 * (\%R)))^2}{2 * 100 * (\%R)} \right] * \frac{1240}{\lambda} \right\}^2 \quad (36)$$

$$\left\{ \left[\frac{(1 - (100 * (\%R)))^2}{2 * 100 * (\%R)} \right] * \frac{1240}{\lambda} \right\}^{1/2} \quad (37)$$

Além do cálculo do *Band-gap* através do método de Kubelka-Munk, também utilizou-se medidas de foto-condutividade para avaliar essa mesma grandeza. Foram calculados tanto o *Band-gap* direto (representado por $(F(R)*E)^{1/2}$), quando o *Band-gap* indireto (representado por $(F(R)*E)^2$), pois sabe-se que os materiais a base de óxido de estanho, com exceção do SnO, possuem transições diretas, portanto apenas o direto (bolinhas preenchidas das Figuras à esquerda), será utilizado para obtenção dos valores de *Band-gap* do Sn₃O₄ e SnO₂, e apenas o indireto para a obtenção dos valores de *Band-gap* do SnO (discos e fitas).

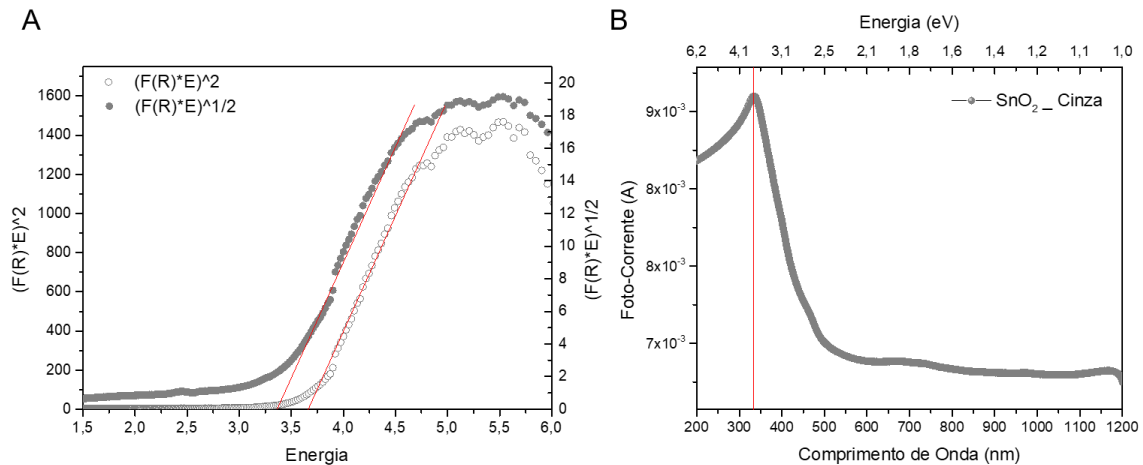
Comparando-se os materiais SnO₂ de coloração branca e cinza (Figuras 32 e 33, respectivamente), percebe-se que a o valor encontrado pelo método de Kubelka-Munk condiz melhor com a realidade do que os valores obtidos através de medidas de foto-condutividade, uma vez que espera-se um *Band-gap* menor para o material mais acinzentado, uma vez que resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio presentes nesse material, resultando em um menor valor de *Band-gap* esperado. Os materiais de ambas colorações apresentam valores próximos do intervalo reportado de 3,5 eV – 3,8 eV (BASHERI-MOHAGHEGHI et al., 2008).

Figura 32 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade do SnO₂ branco.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

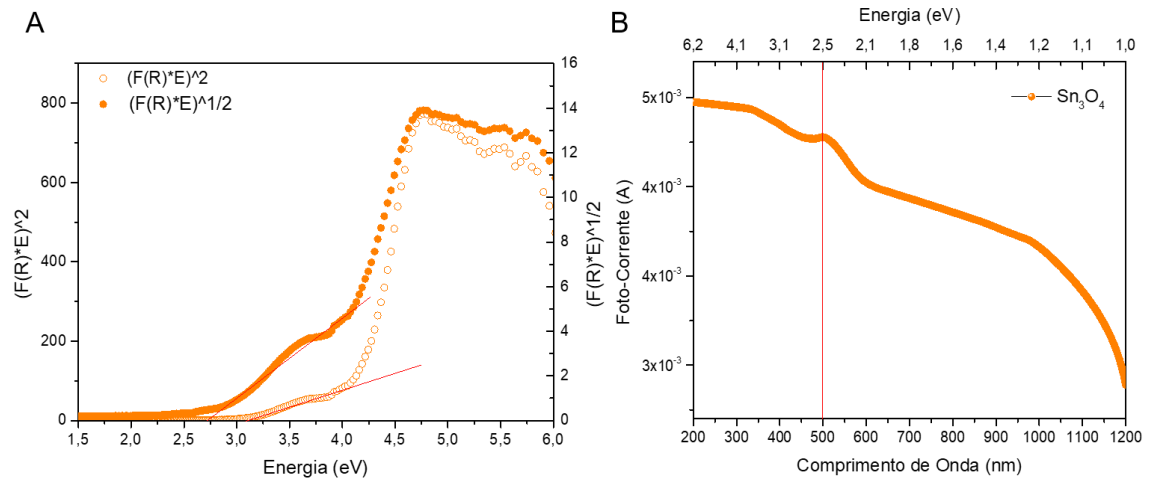
Figura 33 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade do SnO₂ cinza.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

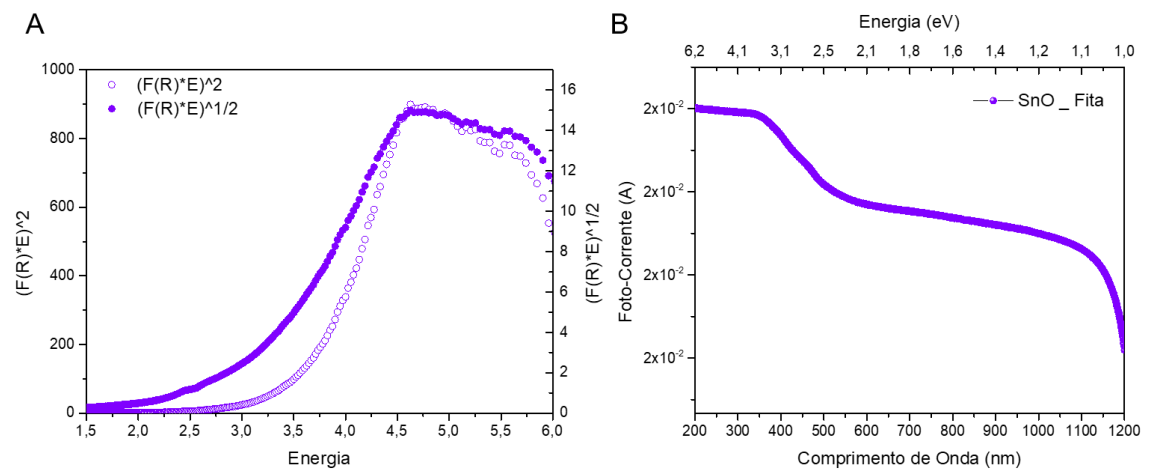
Já para o Sn₃O₄ (Figura 34) é possível observar duas regiões lineares no Tauc-Plot, porém é sabido que a primeira delas que fornece o valor para o *Band-gap* óptico do material, dando um valor de 2,7 eV, muito próximo do valor obtido para medidas de foto-corrente, sendo que esta última foi útil para provar que a primeira região linear é a que deve ser levada em conta nas medidas de reflectância difusa, uma vez que o pico em 2,5 eV da Figura 34B é muito mais pronunciado do que o pico em aproximadamente 3,7 eV. Esses valores de *Band-gap* obtidos para o Sn₃O₄ estão dentro do intervalo reportado na literatura (HU et al., 2017), e os valores próximos de 3,7 eV que aparecem podem ser associados com a fase Cassiterita encontrada no difratograma de raios-X do material de coloração amarela.

Figura 34 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade do Sn_3O_4 .



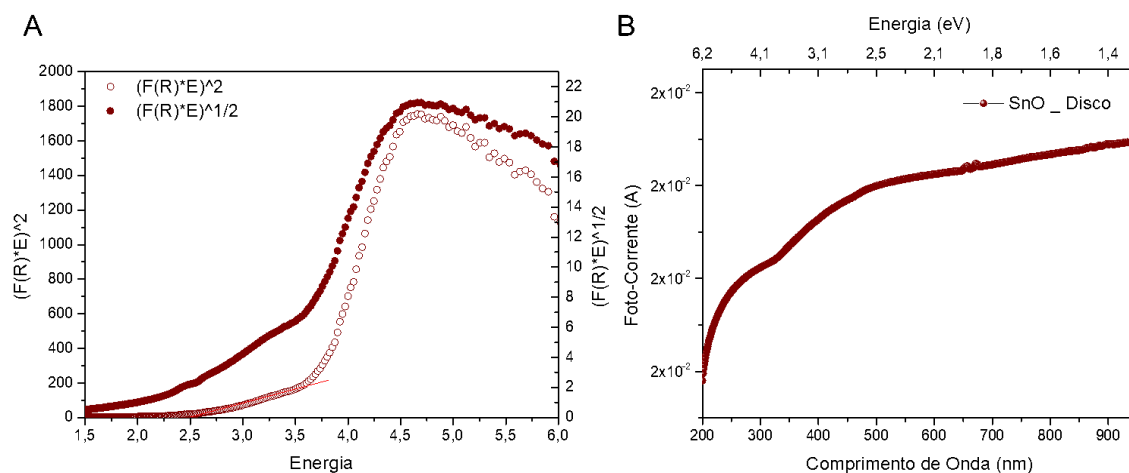
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 35 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade das nanofitas de SnO .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 36 - A) Tauc-Plot e B) Foto-condutividade dos micro-discos de SnO.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Já para as nanofitas e os micro-discos de SnO, o primeiro *Band-gap* óptico indireto, esperado como sendo de aproximadamente 0,7 eV, não foi possível de identificar. As outras regiões lineares que aparecem nos Tauc-Plots das Figuras 35A e 36A são resultado de outras fases presentes, como as do SnO₂ e do Sn₃O₄.

A Tabela 2 resume os valores encontrados.

Tabela 2 - Resumos dos valores de Band-gap obtidos pelo método de Kubelka-Munk (transição direta) e Foto-Conductividade.

Material	Band-gap (eV)	
	UV-Vis	Foto-Conductividade
SnO_Disco	X	X
SnO_Fita	X	X
Sn ₃ O ₄	2,7	2,5
SnO ₂ _Cinza	3,3	3,7
SnO ₂ _Branco	3,7	3,6

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

4.3 Caracterizações sensoras

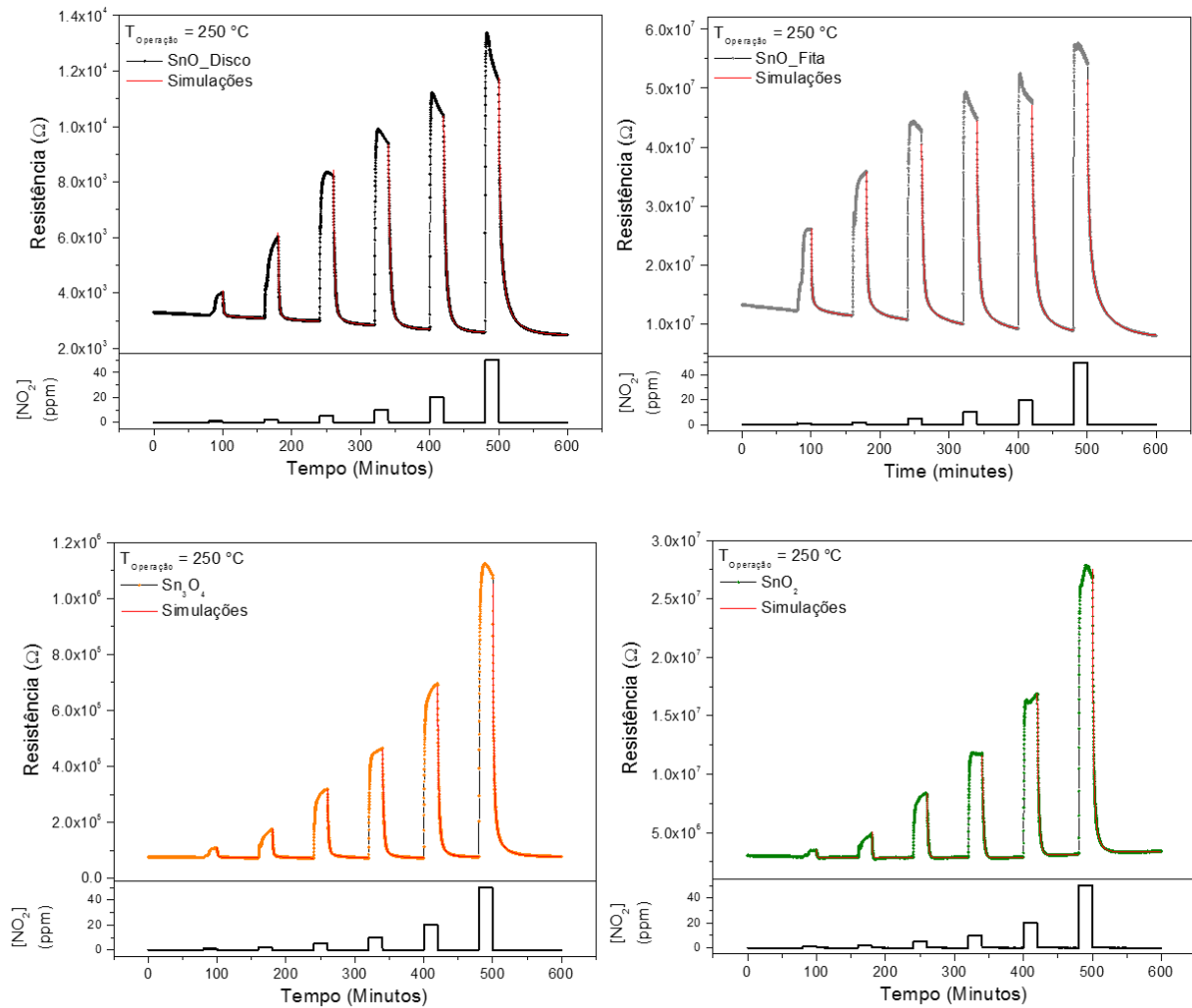
4.3.1 Caracterização de múltiplas estruturas como sensores

Os materiais depositados na forma de múltiplas nanoestruturas foram, inicialmente, caracterizados apenas em relação ao NO₂ como gás analito.

Durante as medidas, os 4 interdigitais contendo os quatro materiais estudados, SnO (discos e fitas), Sn₃O₄ e SnO₂ (mistura de brancos e cinzas, pois as medidas Raman ainda não tinham sido realizadas), foram colocados em uma câmara hermeticamente fechada (concomitantemente) enquanto uma fonte de tensão Agilent 34972A aplicava tensões contínuas necessárias para a passagem de uma corrente mensurável. Para as caracterizações em relação ao NO₂, o mesmo foi sendo liberado após intervalos de 1 hora, durante 20 minutos, após a passagem de uma linha base, constituída de ar seco, por 12 horas. A concentração de NO₂ (em ppm) foi regulada através da porcentagem da mistura Ar seco / NO₂, com um fluxo total de 200 cm³ min⁻¹, e o procedimento se repetiu em 3 temperaturas, sendo essas: 250 °C, 200 °C e 150 °C.

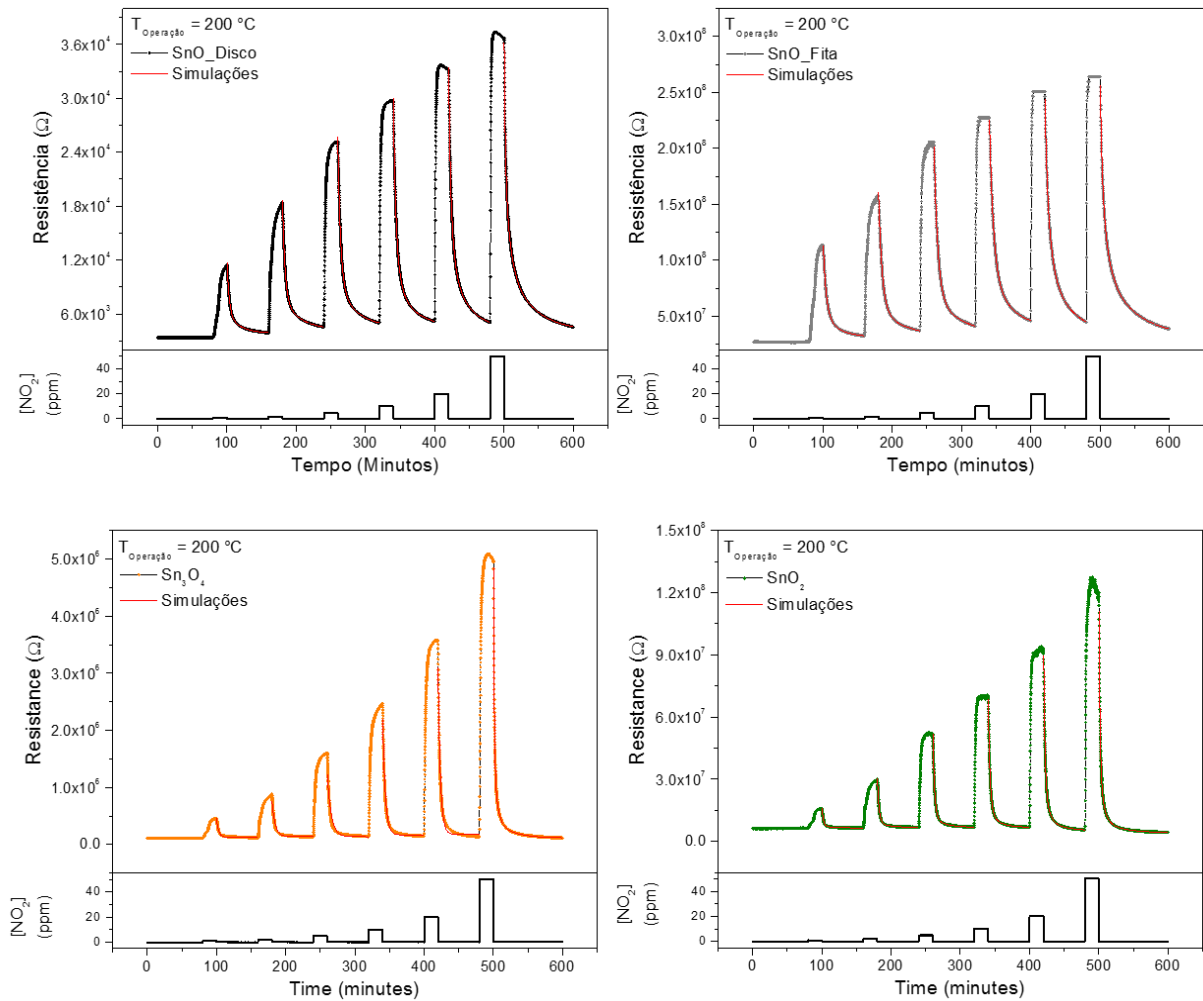
As Figuras 37, 38 e 39 mostram as variações de resistência elétrica sofridas pelos 4 materiais estudados após as diversas liberações do gás analito (NO₂), em diferentes concentrações. Essas Figuras correspondem as 3 temperaturas de trabalho: 250 °C, 200 °C e 150 °C, para as Figuras 37, 38 e 39, respectivamente. As linhas vermelhas representam simulações feitas para o ajuste teórico da curva, onde os valores de coeficiente linear foram utilizados para o cálculo do sinal sensor (R_0).

Figura 37 - Variações da resistência elétrica dos materiais estudados, em função da concentração do gás analito, em 250 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn₃O₄ e na cor verde as nanofitas de SnO₂ (mistura).



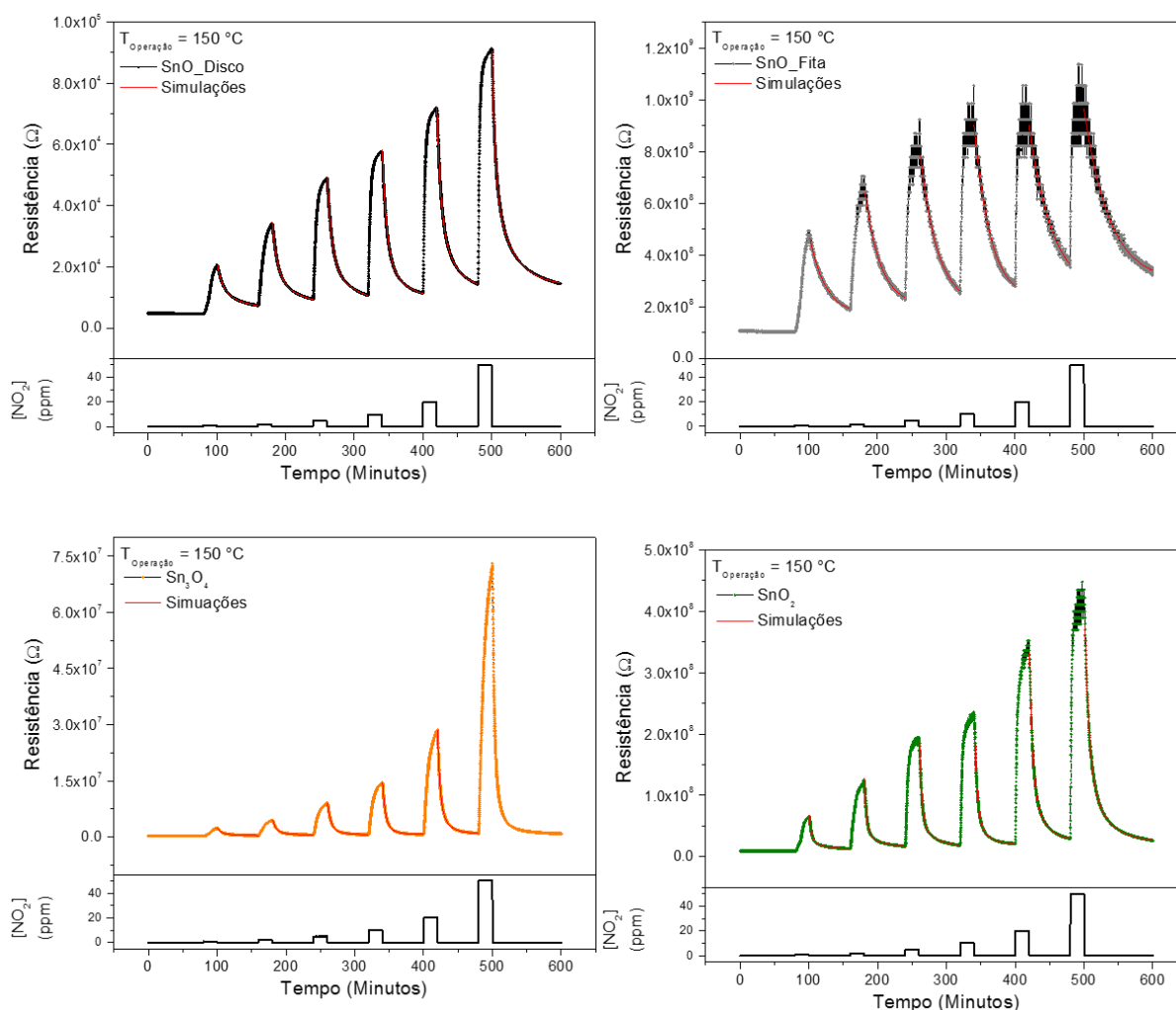
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 38 - Variações da resistência elétrica dos materiais estudados, em função da concentração do gás analito, em 200 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn₃O₄ e na cor verde as nanofitas de SnO₂ (mistura).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 39 - Variações da resistência elétrica dos materiais estudados, em função da concentração do gás analito, em 150 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn₃O₄ e na cor verde as nanofitas de SnO₂ (mistura).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Percebe-se, observando as curvas obtidas que, independentemente do material estudado e da temperatura de operação, houve um aumento na resistência do material após a liberação do gás analito (NO₂). Isso, significa, que assim como resultados anteriores do nosso grupo mostraram (SUMAN, 2012), que todos os materiais podem ser caracterizados como sendo semicondutores do tipo-n, onde ocorre uma diminuição da condutividade do material após exposição à um gás oxidante, devido ao “sequestro” dos portadores de cargas desses materiais.

Em relação as medidas realizadas em 250 °C, observa-se que os micro-discos de SnO apresentam a menor resistência na linha base, fator esse, que está relacionado, principalmente, a quantidade de material depositado sobre o interdigital, uma vez que os micro-discos de SnO, em relação aos outros materiais estudados,

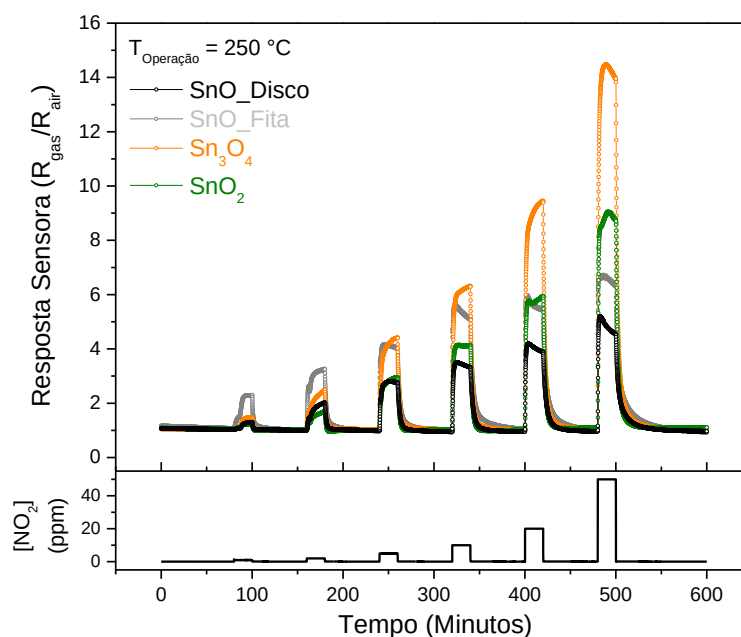
são os que apresentam melhor aderência aos eletrodos depositados em alumina porosa. Observa-se que a resistência desses micro-discos de SnO passou de aproximadamente $3.00 \times 10^3 \, \Omega$ para $1.35 \times 10^4 \, \Omega$, após a liberação de 50 ppm de NO₂. Já as nanofitas de SnO passou de uma resistência de $1.00 \times 10^7 \, \Omega$ para $5.80 \times 10^7 \, \Omega$, após a liberação de 50 ppm de NO₂, sendo que essa alta resistência da linha base pode ser associada com as dimensões reduzidas desse material, fazendo com que uma maior quantidade de barreiras do tipo Schottky (devido ao contato entre as nanoestruturas) esteja presente nessa última morfologia. O material com estequiometria intermediária (Sn₃O₄) passou de uma resistência de $8.00 \times 10^4 \, \Omega$ para $1.00 \times 10^6 \, \Omega$, enquanto o SnO₂ passou de uma resistência de $3.00 \times 10^6 \, \Omega$ para $2.80 \times 10^7 \, \Omega$, antes e após a liberação de 50 ppm de NO₂, respectivamente.

Considerando-se as medidas realizadas em 200 °C, observou-se que os materiais à base de SnO tiveram suas resistência da linha base diminuída com a diminuição da temperatura, enquanto o Sn₃O₄ e o SnO₂ mantiveram suas resistências de linha base praticamente iguais. Isso pode ser explicado pela natureza das espécies de oxigênio que se formam após a adsorção nesses materiais, sendo que se espera uma maior quantidade de oxigênio na sua forma atômica (O⁻ e O²⁻) em 250 °C, do que em 200 °C. Essas espécies de oxigênio formadas estão relacionadas com a quantidade de elétrons transferidos do material para o vapor adsorvido e, conseqüentemente, dependendo dessa quantidade de portadores de cargas perdidos pelo material, um diferente grau de “*band bending*” é observado e, portanto, uma diferença na altura e largura das barreiras de potencial formadas.

Para a análise da resposta sensora dos materiais tipo-n, quando expostos à gases oxidantes, divide-se o valor da resistência medida após a liberação do gás analito pela resistência da linha base, antes da liberação desse gás. Porém, observa-se que nem sempre a linha base se estabelece no mesmo valor de resistência após sucessivas liberações do NO₂, desse modo, realizou-se as simulações para obter o valor dessa resistência da linha base, através de ajustes exponenciais entre os intervalos de liberação do NO₂. Após a obtenção dos diversos valores de resistência da linha base para cada intervalo entre as liberações das diferentes concentrações de NO₂, dividiu-se os valores de resistência por esses valores de R₀, e obteve-se os gráficos de resposta sensora, em função do tempo,

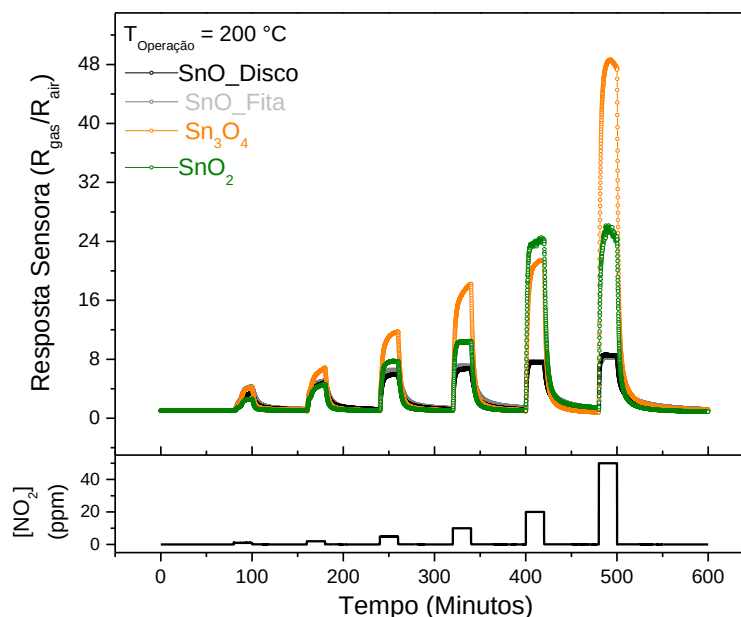
para os diferentes materiais, nas 3 temperaturas de operação: 250 °C (Figura 40), 200 °C (Figura 41) e 150 °C (Figura 42).

Figura 40 - Resposta sensora dos materiais estudados, em função da concentração do gás analíto, em 250 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn₃O₄ e na cor verde as nanofitas de SnO₂ (mistura).



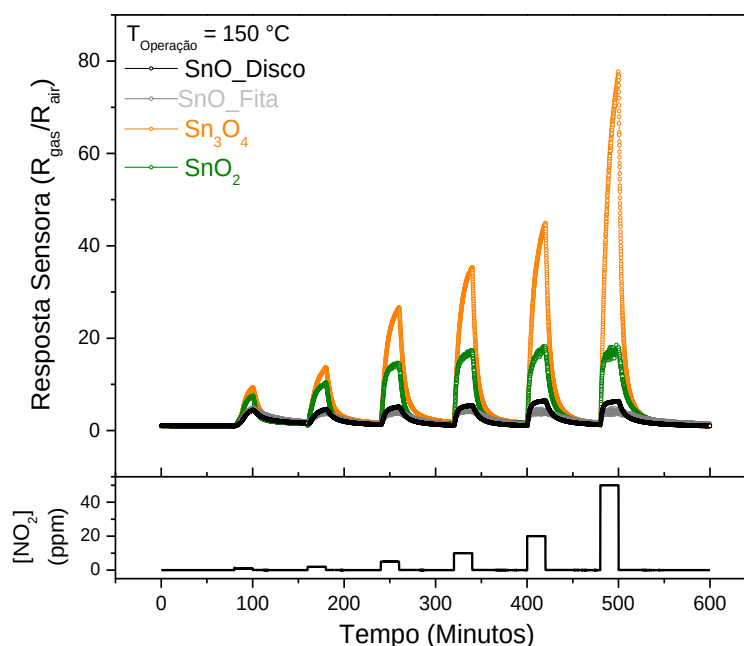
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 41 - Resposta sensora dos materiais estudados, em função da concentração do gás analíto, em 200 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn₃O₄ e na cor verde as nanofitas de SnO₂ (mistura).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 42 - Resposta sensora dos materiais estudados, em função da concentração do gás analito, em 150 °C. O gráfico na cor preta representa os discos de SnO, na cor cinza as nanofitas de SnO, na cor laranja as nanofitas de Sn₃O₄ e na cor verde as nanofitas de SnO₂ (mistura).



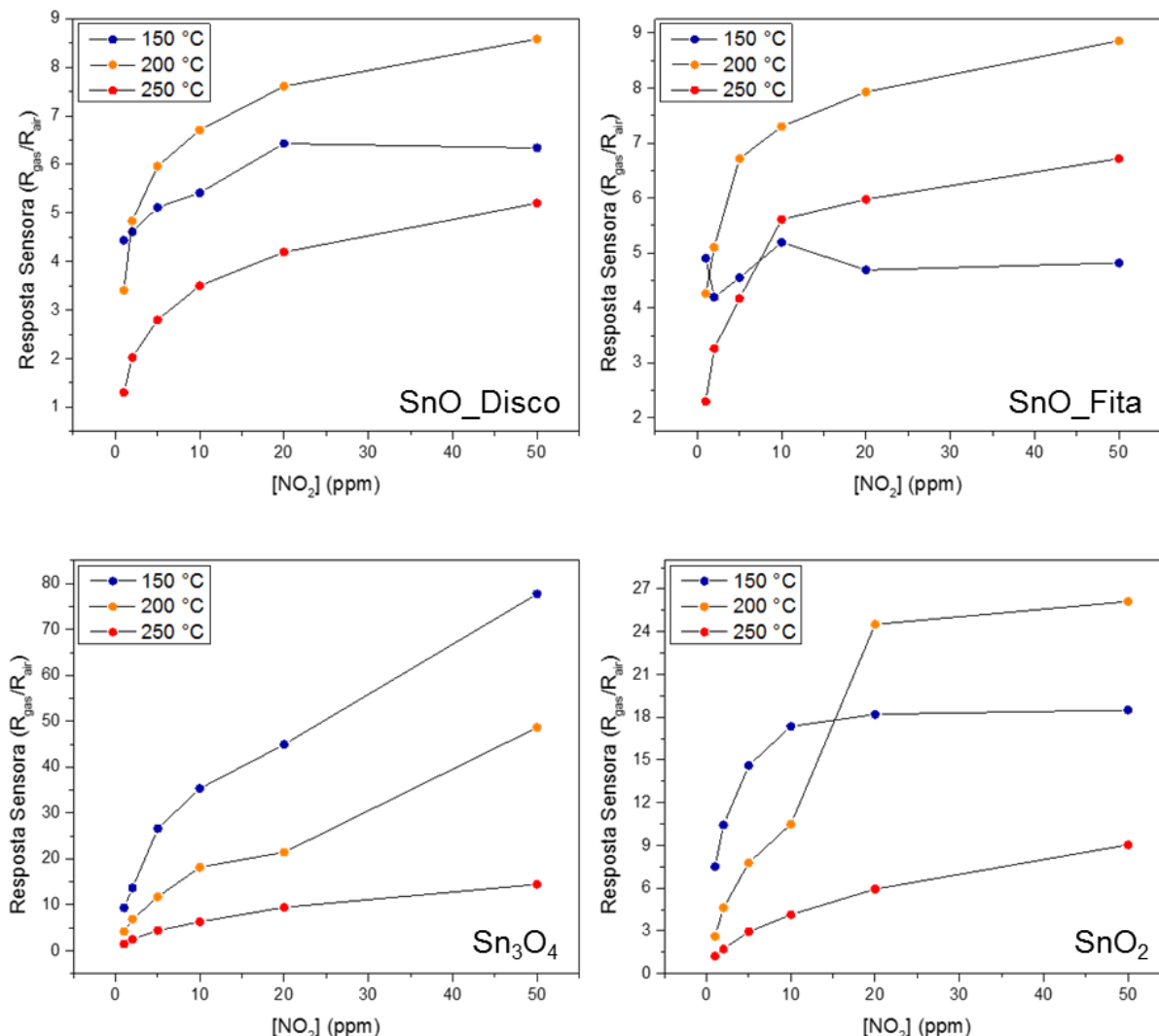
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Observa-se que, dentre todos os materiais estudados, o Sn₃O₄ é aquele que apresenta maior resposta sensora, independentemente da temperatura de operação, seguido pelo SnO₂ e, por último, pelo SnO, ficando muito próximas as respostas sensoras dos micro-discos e das nanofitas. Além disso, observa-se que, a maior resposta sensora obtida pelo Sn₃O₄, com um sinal igual a aproximadamente 80 para 50 ppm de NO₂, foi com a medida realizada em 150 °C.

Além disso, com esses gráficos de resposta sensora em função da concentração de NO₂, foi possível calcular o desvio padrão da linha base e com o sinal sensor calculado, obter o limite de detecção (LOD) de cada material, com relação ao NO₂, sendo que todos os materiais apresentaram, aproximadamente um LOD de 1ppm, suficiente para garantir a segurança durante um tempo de exposição de até 8 horas frente a um vazamento de NO₂.

A Figura 43, compara as respostas sensoras obtidas em diferentes temperaturas, para o mesmo material.

Figura 43 - Respostas sensoras obtidas para os 4 materiais estudados, comparando-as em relação a diferentes temperaturas de operação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Observa-se através dos gráficos apresentados na Figura 43, que o sinal sensor sempre aumenta logaritmicamente em função da concentração NO_2 . Esse efeito pode ser explicado pela quantidade de interações efetivas que ocorrem durante a adsorção do NO_2 na superfície do material.

Aém disso, também é possível perceber que a resposta sensora de quase todos os materiais, com exceção do Sn_3O_4 , é maior em 200 °C, sendo 8,7 para os micro-discos de SnO , 9,0 para as nanofitas de SnO e 26 para as nanofitas de SnO_2 .

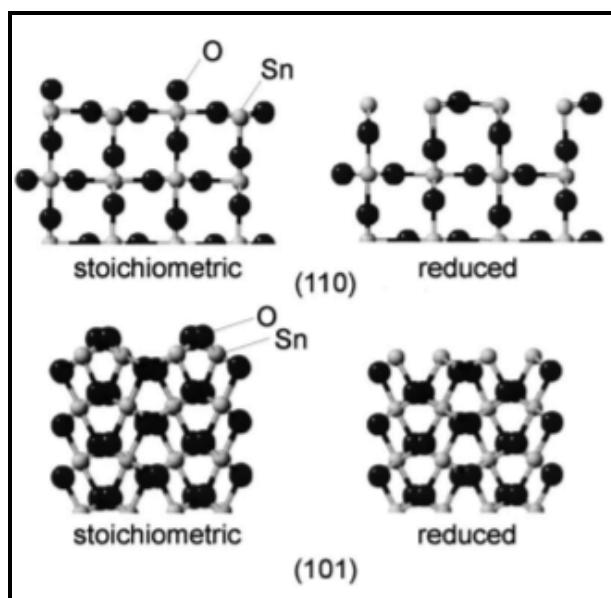
Essa discrepância do Sn_3O_4 com relação aos outros materiais ocorreu, pois ao final dessas medidas, verificou-se que os valores das resistências elétricas do circuito de aquecimento haviam mudado após a exposição da liga Ag/Pd ao gases oxidantes, obtendo um valor de resistência maior do que aquele que a calibração

tinha sido realizada, portanto, na realidade, esse *heater* deveria estar aquecendo mais do que o desejado.

A explicação para esses resultados obtidos serão feitas com bases em estudos teóricos e algumas caracterizações elétricas realizadas com as nanofitas de SnO_2 , crescidas tanto na direção (101) quanto na (110), os quais serão estendidas às outras estequiometrias.

Esses estudos teóricos mostraram que a superfície (101) pode se converter da sua forma estequiométrica para a sua forma reduzida, sem uma posterior reconstrução, e isso é possível graças a dupla valência do estanho (Sn^{+2} e Sn^{+4}) (BATZIL; CHAKA; DIEBOLD, 2004). A superfície (101) estequiométrica é formada quebrando o mesmo número de ligações O-Sn e Sn-O, portanto mantendo as espécies na forma Sn^{+4} e O^{2-} . Já para criar a superfície reduzida, 3 ligações Sn-O são quebradas por átomo de Sn superficial. O resultado final dessa interconversão pode ser visto na Figura 44. Em comparação com a superfície (110), a superfície (101) possui maior energia de conversão e esse fenômeno não é observado com grande facilidade.

Figura 44 - Geometria das superfícies (110) e (101) estequiométricas e reduzidas.



Fonte: (BERGERMAYER; TANAKA, 2004)

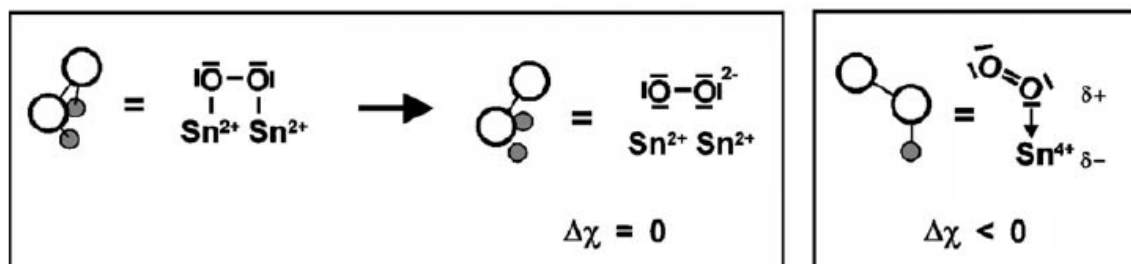
A forma como a superfície do material se encontra está diretamente relacionada com a forma com que a mesma interage com as espécies de oxigênio

presente na linha base (ar sintético), apresentando consequências diretas na posterior interação com o NO_2 e, portanto, nas propriedades elétricas.

Estudos mostraram que espécies de oxigênio se adsorvem lateralmente, ligando-se de forma covalente, quando a superfície encontra-se reduzida, ou seja, aproveitando-se da carga +2 do íon de Sn^{2+} , nessa superfície, e depois sofre uma clivagem heterogênea. Já para as superfícies estequiométricas do SnO_2 , o oxigênio interage através de uma ligação ácido-base de Lewis, onde o oxigênio doa um par de elétrons ao Sn^{4+} , fazendo com que um dipolo seja criado, ou seja, uma carga parcial negativa aparece na superfície (101) estequiométrica, enquanto o oxigênio adsorvido apresenta uma carga parcial positiva. Isso faz com que a eletroafinidade do material diminua. Essas observações foram comprovadas caracterizando-se eletricamente as nanofitas de SnO_2 através de medidas da diferença na função trabalho, de eletroafinidade e do *band bending* (realizadas com liberação de 300 ppm de O_2 , após o material permanecer em vácuo por várias horas) (SAHM et al., 2006).

Essas duas formas de interação das moléculas de O_2 com as espécies reduzidas e estequiométricas podem ser vistas na Figura 45:

Figura 45 - Formas de interação com as espécies de oxigênio. No primeiro quadrante mostra como a superfície reduzida interage, enquanto o segundo quadrante mostra como a superfície estequiométrica interage.



Fonte: (SAHM et al., 2006).

Desse modo, têm-se que a interação do oxigênio com as espécies reduzidas leva a uma menor resposta sensora, pois além de já apresentar um maior grau de *band bending* (mais deplecionado, já inicialmente), devido a perda de portadores de carga durante a clivagem heterogênea, a interação com o NO_2 é menos efetiva do que seria com a superfície estequiométrica, onde o dipolo gerado contribui para a adsorção do gás analito e a diminuição da eletronegatividade faz com que

portadores de cargas (elétrons) sejam transferidos de uma maneira ainda mais espontânea para o NO_2 , o qual é capaz de comportar bem essa carga negativa, pois na forma de NO_2 , o nitrogênio está quase no seu extremo de carga positiva (+4), e após diminuir esse estado de oxidação, ele ainda é capaz de criar híbridos de ressonância que estabilizam essa carga negativa e ajudam a aumentar a estabilidade da molécula.

Sendo assim, era esperado para a mistura de SnO_2 branco e cinza uma resposta maior se comparada ao SnO e ao Sn_3O_4 , sendo que este último deveria apresentar (e apresentou) uma resposta sensora intermediária. Isso não ocorreu devido a presença do material cinza, onde as vacâncias podem estar influenciando na interação com o NO_2 , como será mostrado.

Para o SnO , o mesmo se aplica, com relação a superfície reduzida do SnO_2 , pois estudos também mostraram que após a superfície estequiométrica do SnO_2 se transformar em átomos de Sn^{+2} , os mesmo hibridizam seus orbitais s e p , igualmente no SnO com estrutura do tipo *litharge* (WALSH; WATSON, 2004), formando os chamados *lone-pairs* (projeção dos orbitais antiligantes do SnO), que são ativos estericamente, mas inativos eletronicamente, logo, a interação com o NO_2 é desfavorecida do mesmo modo, fazendo com que o aumento da resistência do material, após a liberação do gás analito, não seja tão pronunciada igual aos demais materiais.

Por último, têm-se que o Sn_3O_4 apresenta uma maior resposta sensora, pois mesmo possuindo um caráter intermediário entre o SnO e o SnO_2 , ou seja, apresentando superfícies reduzidas e oxidadas (com uma composição $4/3$ de x em SnO_{2-x}), as que possuem os átomos de estanho na sua forma Sn^{+4} não são capazes de se interconverterem para suas formas reduzidas, como acontece na estrutura do tipo rutilo (SEKO et al., 2008), especialmente as com grande quantidade de vacâncias de O_2 , dessa forma, como fora apresentado, possuem parte de sua estrutura adquirindo uma carga parcial negativa e, portanto, diminuindo a eletronegatividade, que favorece a interação com o NO_2 , no que diz respeito a transferência dos portadores de carga do Sn_3O_4 para o gás analito, responsável por aumentar a resistência do material e, conseqüentemente a resposta sensora do mesmo ($R_{\text{gás}}/R_0$).

Por último, explicar-se-á o efeito da temperatura, ou seja, o porque dos materiais possuírem maior resposta sensora em $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Para o SnO_2 e o Sn_3O_4 , a explicação está baseada na forma de interação do oxigênio com a superfície do material, onde ao interagir com a superfície oxidada, as espécies de oxigênio apresentam uma menor energia de ativação (E_A) e uma menor energia de ligação (E_{binding}) do que as espécies de oxigênio que interagem com as formas reduzidas do estanho, fazendo com que uma menor energia térmica seja suficiente para aumentar o grau de recobrimento da superfície do SnO_2 e Sn_3O_4 com as espécies $\text{O}_2^{\delta+}$, responsáveis pela mudança na eletronegatividade do material e, conseqüentemente, pela facilidade com que os portadores de cargas serão transferidos para o NO_2 adsorvido (aumentando a resistência do material), segundo a equação (BARSAN; WEIMAR, 2001) (BATZILL; DIEBOLD, 2005):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ads}} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) - k_{\text{des}} \cdot \theta \cdot \exp\left(\frac{-(E_A + E_{\text{binding}})}{kT}\right) \quad (38)$$

Onde K_{ads} e K_{des} são as constantes de velocidade para as reações de adsorção e desorção, respectivamente, sendo que as mesmas apresentam comportamento de Arrhenius e, portanto, também são dependentes da temperatura e da seção de choque transversal (fator A de Arrhenius).

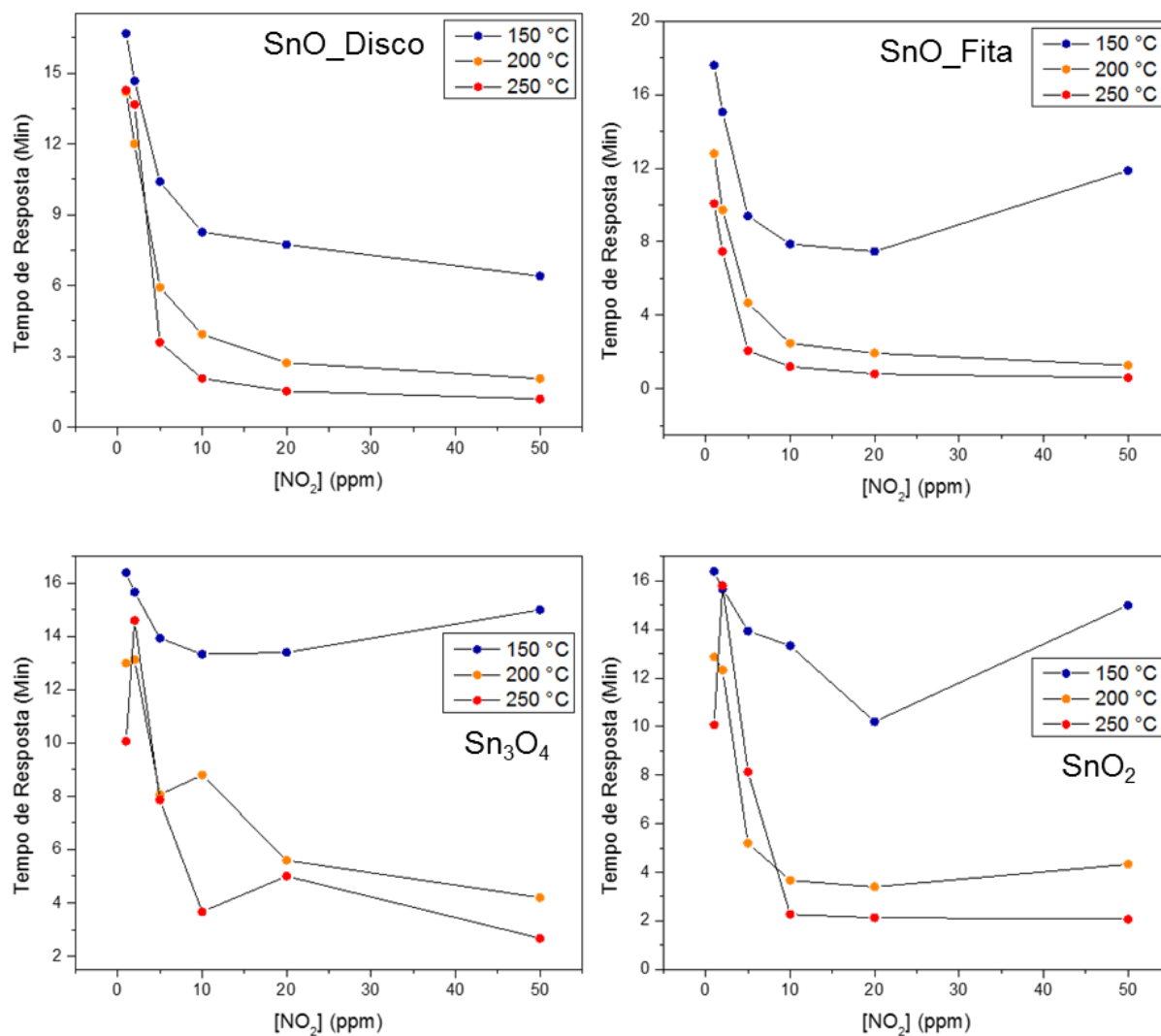
Já para o SnO , tanto na forma de micro-discos, quanto na forma de nanofitas, o efeito da temperatura ainda não é muito bem definido, mas acredita-se que está relacionado com a razão ideal entre as velocidade de adosorção e dessorção das moléculas de NO_2 na superfície do material (SUMAN et al., 2013).

Explicado os motivos para o Sn_3O_4 (nesse caso) apresentar a maior resposta sensora, seguido do SnO_2 e do SnO nas morfologias de nanofitas e micro-discos, e o porque da melhor resposta ter sido em 200 °C (lembrando que 150 °C para o Sn_3O_4 correspondiam, na realidade, a 200 °C), apresentar-se-à os tempos de resposta (Figura 46) e de recuperação (Figura 47) obtidos.

Percebe-se que há uma diminuição no tempo de resposta com o aumento da concentração de NO_2 , independentemente do material e da temperatura de operação dos dispositivos, sendo que essa observação está relacionada com o aumento das constantes de velocidade de adsorção e dessorção dos materiais (pelo fator estérico da equação de Arrhenius, ou seja, pelo aumento da seção de choque) e, portanto aumentando a taxa de recobrimento do material com os diferentes gases, sejam eles o oxigênio ou o NO_2 , ambos capazes de interferir entre eles e na reposta sensora do material. Já os tempos de recuperação dos materiais aumentam ou permanecem praticamete constantes (com exceção do Sn_3O_4 em 150 °C),

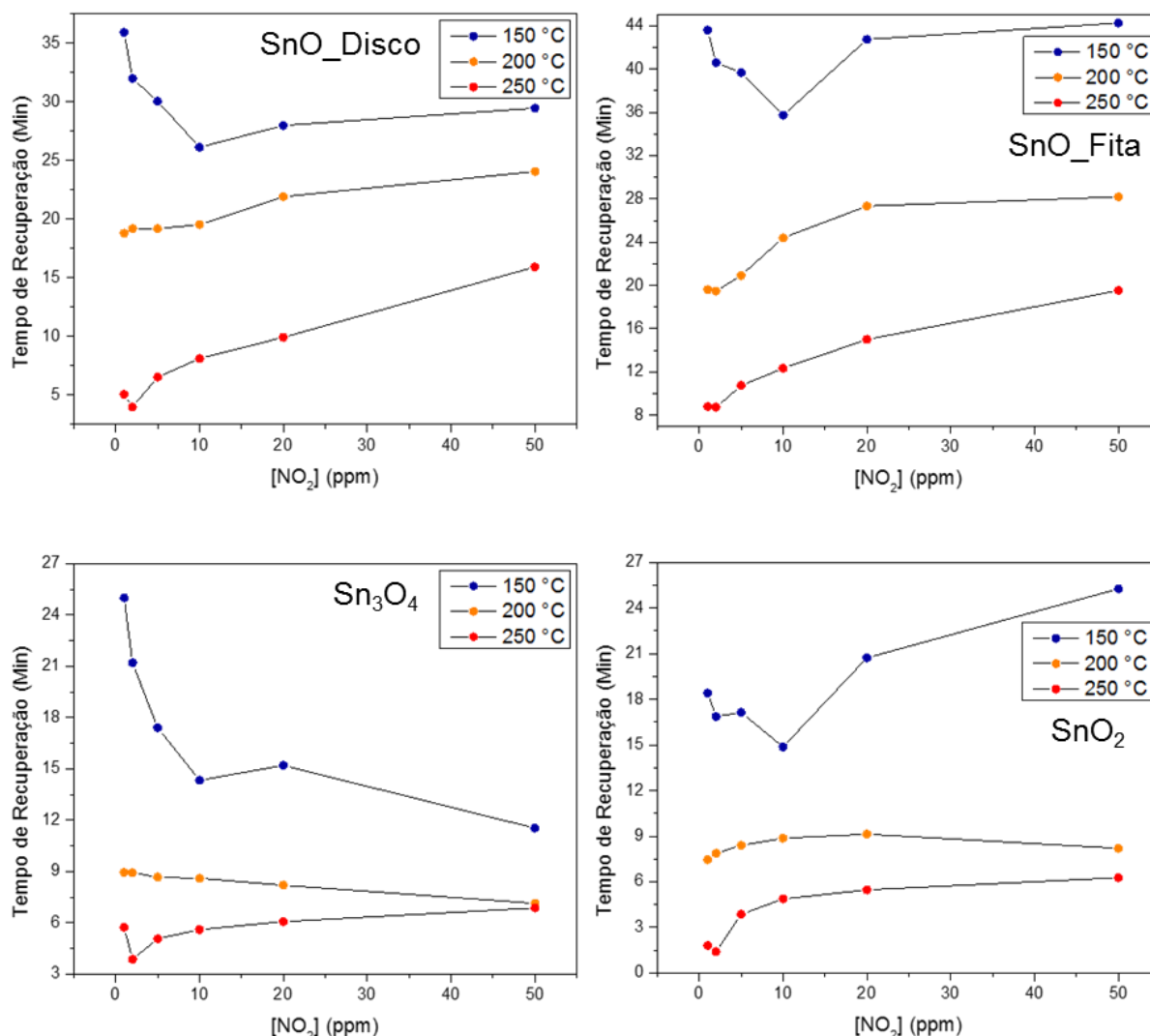
independentemente do material ou da temperatura de operação, os quais se relacionam com o grau de recobrimento da superfície, onde ao possuir maior quantidade de espécies adsorvidas, maior o tempo para que as mesmas deixem a superfície do material.

Figura 46 - Tempos de resposta (Minutos) obtidos para os diferentes materiais estudados, com as medidas realizadas nas 3 temperaturas, utilizando o NO_2 como gás analito.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 47 - Tempos de recuperação (Minutos) obtidos para os diferentes materiais estudados, com as medidas realizadas nas 3 temperaturas, utilizando o NO_2 como gás analito.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

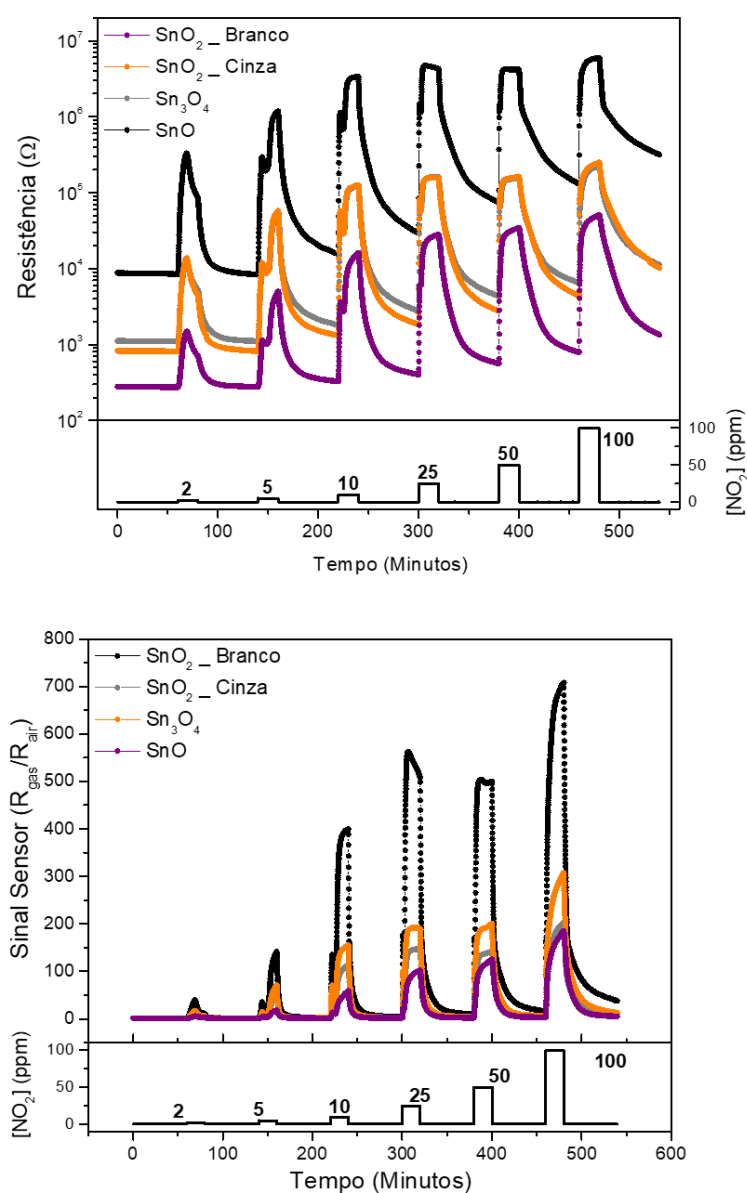
Não foi possível estender essas medidas sensoras para outros tipos de gases, por exemplo, o CO , H_2 e CH_4 (apesar dos mecanismos de ação desses gases analitos serem mais simples e melhor definidos pela literatura), pois, houve problemas com os contatos elétricos entre os interdigitais e a fonte de tensão, ou seja, a liga Ag/Pd , soltou-se da alumina, na região dos *pads*.

Desse modo, alterou-se os eletrodos utilizados para outros feitos por *Sputtering*, puramente de platina, tanto nos interdigitais, quanto nos circuitos para *self-heating*, a fim de realizar novamente as medidas sensoras para as nanoestruturas múltiplas. Porém como o foco eram as nanofitas e as medidas Raman tinham acabado de serem realizadas (mostrando diferença na quantidade de vacâncias de oxigênio para o SnO_2 cinza e branco), optou-se por separar melhor a

mistura de SnO_2 e gotejou-se novamente a solução contendo nanofitas de SnO , Sn_3O_4 , SnO_2 cinza e SnO_2 branco, nos eletrodos interdigitados.

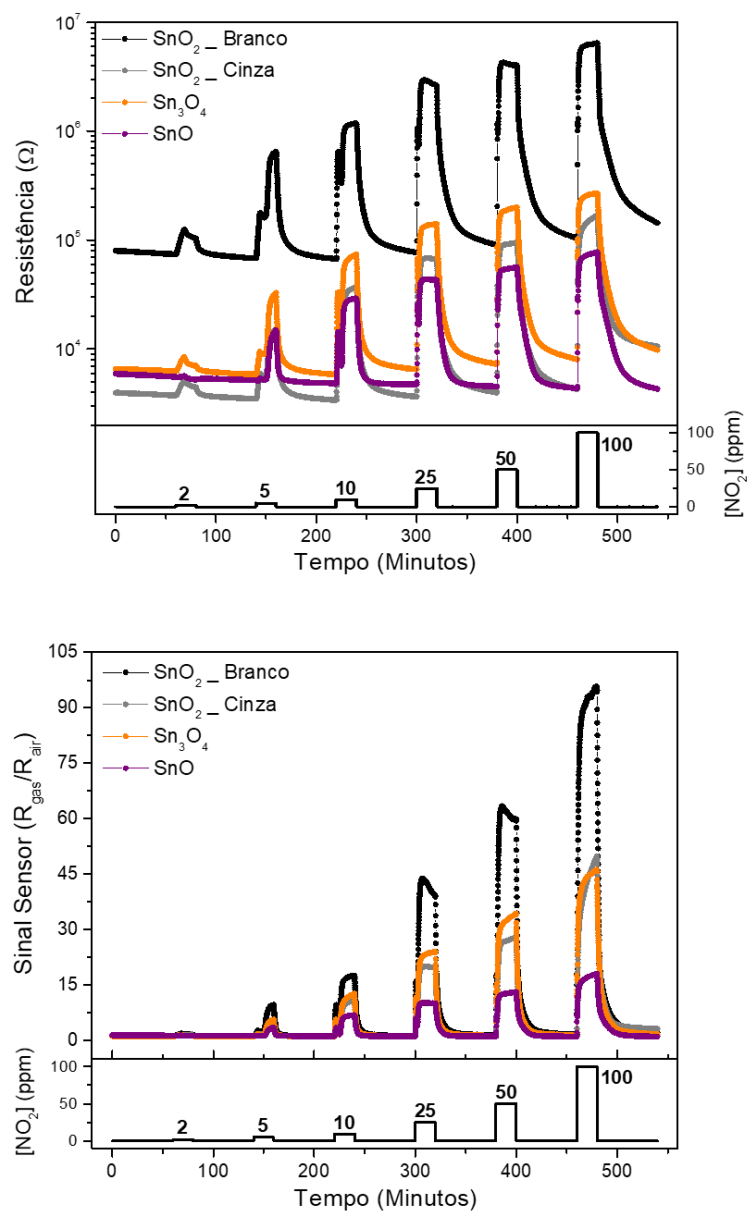
As Figuras 48-51 mostram as medidas de resistência em função do tempo, com as sucessivas liberações de NO_2 intercaladas com ar sintético seco, e os sinais sensores calculados a partir das medidas de resistência. As medidas foram realizadas em 150 °C, 200 °C, 250 °C e 300 °C e serão mostradas na respectiva ordem.

Figura 48 - Gráficos de resistência versus tempo (superior) e de sinal sensor em função das diferentes concentrações de NO_2 (inferior). Medidas realizadas em 150 °C.



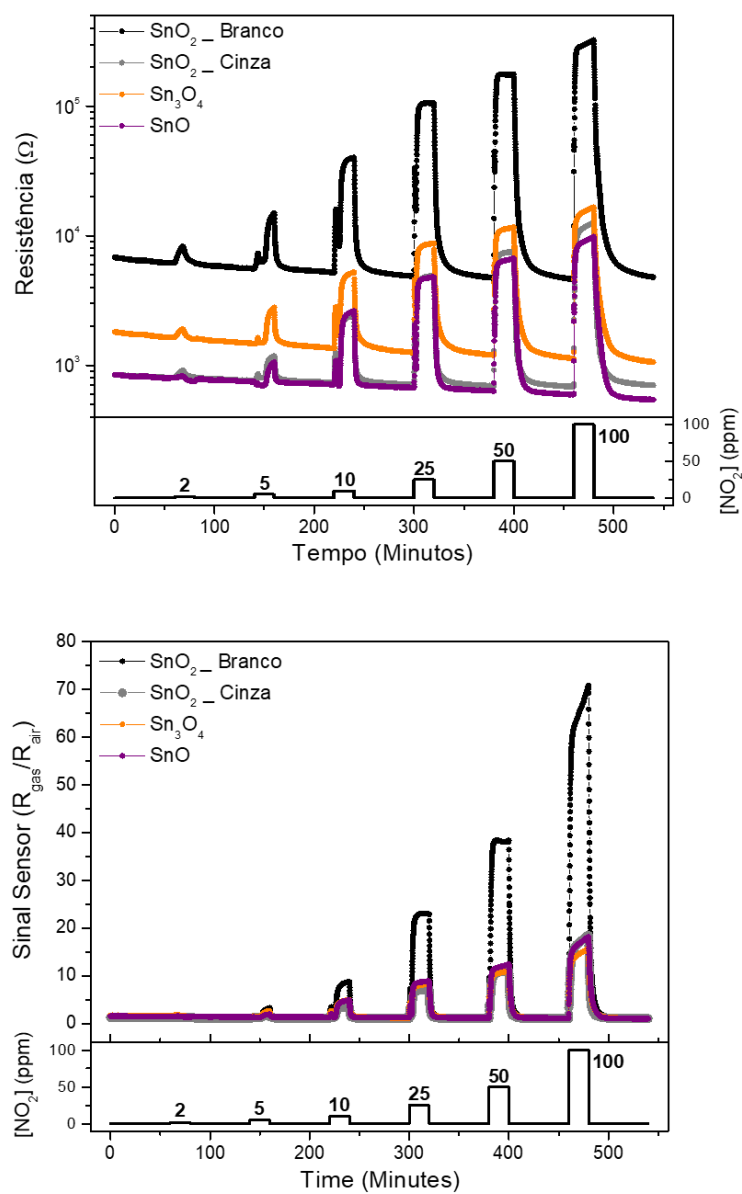
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 49 - Gráficos de resistência versus tempo (superior) e de sinal sensor em função das diferentes concentrações de NO_2 (inferior). Medidas realizadas em 150°C .



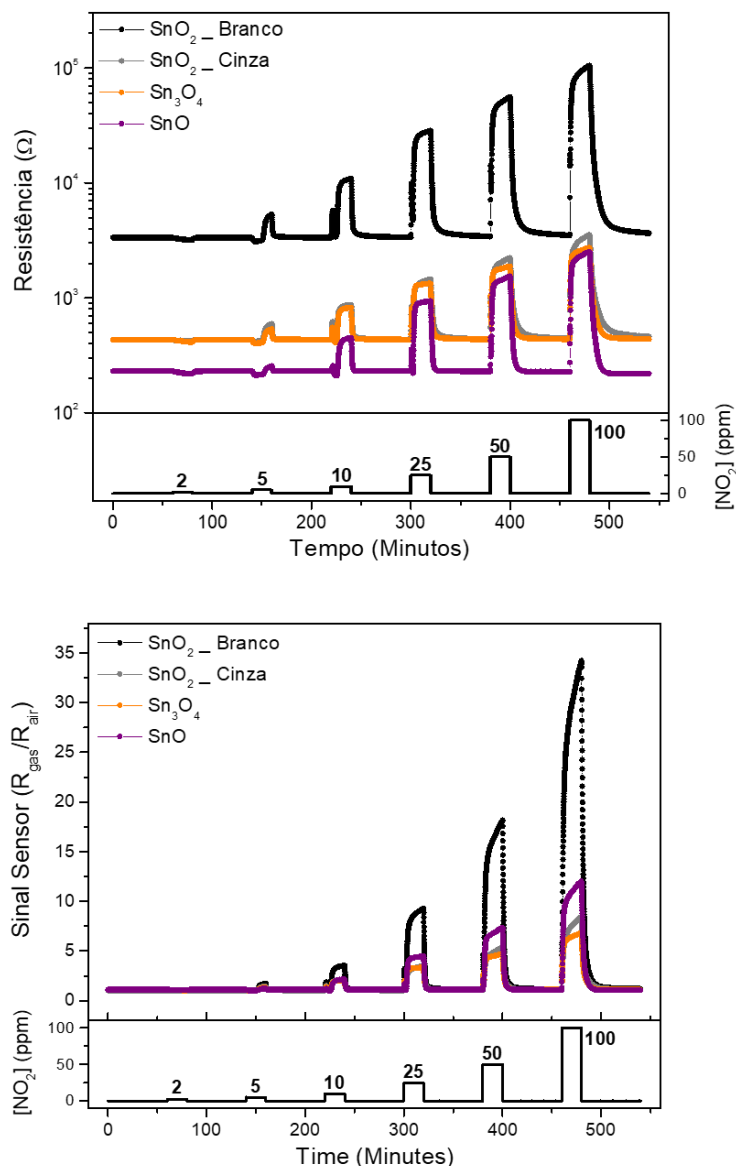
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 50 - Gráficos de resistência versus tempo (superior) e de sinal sensor em função das diferentes concentrações de NO_2 (inferior). Medidas realizadas em 250 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 51 - Gráficos de resistência versus tempo (superior) e de sinal sensor em função das diferentes concentrações de NO_2 (inferior). Medidas realizadas em 300 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Observando as Figuras 48-51 é possível perceber que a ordem de sinal sensor para os materiais é muito próxima a ordem dos sinais sensores obtidos nas primeiras medidas realizadas com os eletrodos comerciais (Figuras 40-42). A diferença é que com as nanofitas de SnO_2 separadas melhor em brancas e cinzas, o sinal sensor para o SnO_2 branco superou o do Sn_3O_4 e que o SnO_2 cinza ficou menor do que o Sn_3O_4 . Isso mostra que a explicação dada com base nas medidas anteriores, mesmo sem evidências espectroscópicas, mostra um alto grau de compatibilidade com as medidas realizadas, ou seja, as superfícies (101) estequiométricas são as mais favoráveis para a obtenção de um melhor sinal

sensor. Além disso, essas medidas mostraram que uma maior quantidade de vacâncias (como encontrada no SnO_2 cinza) facilita a interconversão da superfície estequiométrica para a superfície reduzida, fazendo com que o sinal sensor apresentado para o SnO_2 cinza fosse menor que o do Sn_3O_4 e muito próximo do SnO , como pode ser observado na Figura 48, com a medida realizada em 150 °C.

A diferença entre as medidas com os eletrodos comerciais e com os novos eletrodos de platina está no maior sinal sensor em 150°C para esse último, diferente do maior sinal sensor em 200 °C para as primeiras medidas. Acredita-se que isso possa ser decorrente do procedimento de calibração, onde um menor grau de contato entre o termopar e o substrato de alumina (colocados em contato por auxílio de fita Kapton) ou até mesmo um pequeno grau de oxidação da ponta do termopar possa ter acusado uma temperatura menor, ou seja, as temperaturas estavam ligeiramente maiores do que as esperadas.

Por último, além dessas medidas mostrarem que o modelo proposto é fidedigno e as respostas são reprodutíveis, elas mostram a influência da geometria do eletrodo interdigital nas respostas sensoras, onde atribuiu-se a maior resposta observada para os novos eletrodos pelo fato da quantidade de barreiras de contatos (tipo Schottky) serem em maiores quantidades nesse último, devido ao maior número de “dedos”. (PAULOWICZ et al., 2018)

As medidas realizadas utilizando H_2 e CO como gás analito não serão apresentadas, pois os mecanismos de reação para esses gases estão bem estabelecidos na literatura, onde eles agem retirando o oxigênio (seja ele na forma molecular ou atômica, única ou duplamente ionizado) da superfície do material.

4.3.2 Comparação entre os métodos de aquecimento: *Self-Heating* e Convencional

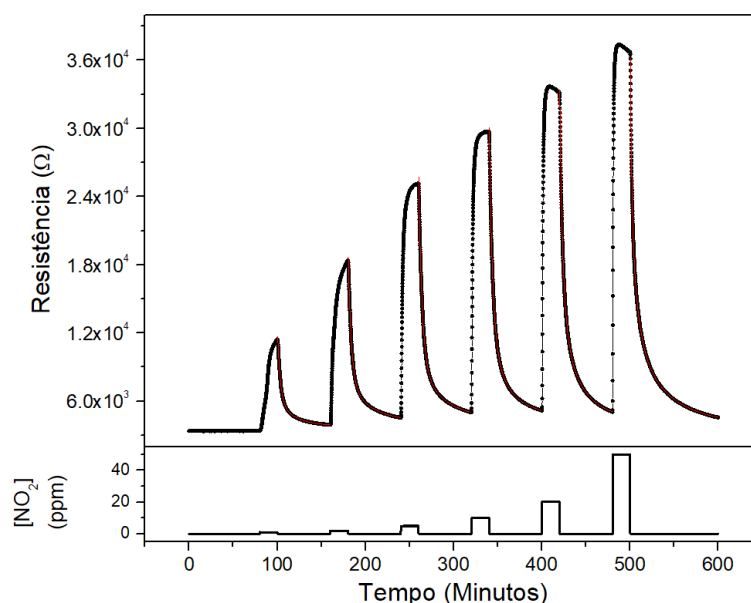
Como parte do projeto, comparou-se a resposta sensora do mesmo material quando aquecido através do método de *self-heating* ou pelo método convencional de aquecimento (através de resistências elétricas e de uma fonte externa). Optou-se pelos micro-discos de SnO , uma vez que os mesmos se apresentavam como promissores (Suman et al., 2013), e as medidas sensoras nos micro-discos individuais já haviam sido realizadas com os interdigitais improvisados, antes da

chegada da máscara para o preparo dos eletrodos onde foram fabricados os dispositivos contendo nanofitas individuais.

Basicamente, as medidas foram realizadas do mesmo modo, ou seja, com uma fonte de tensão aplicando diferenças de potências necessárias para a passagem de uma corrente mensurável enquanto o gás de análise era intercalado com a atmosfera de ar sintético. Para a caracterização em relação ao NO_2 , o mesmo foi sendo liberado após intervalos de 1 hora, durante 20 minutos, após a passagem de uma linha base, constituída de ar seco, por 12 horas. A concentração de NO_2 (em ppm) foi regulada através da porcentagem da mistura Ar seco / NO_2 , com um fluxo total de $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A medida foi feita em 200°C , onde obteve-se a melhor resposta sensora, quando medida no MIT em um forno tubular horizontal adaptado, onde fora observado uma resposta sensora de 550 para 50 ppm de NO_2 .

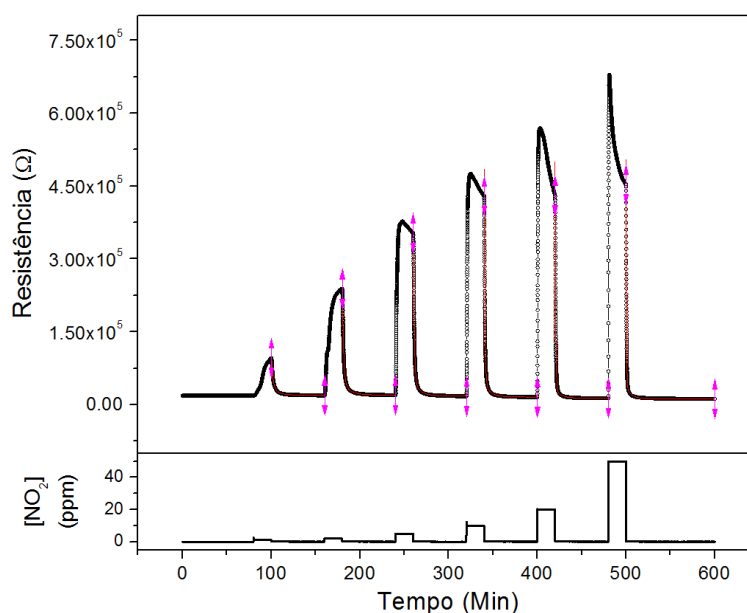
As variações da resistência elétrica dos micro-discos de SnO , após as sucessivas liberações do NO_2 , podem ser vistas na Figura 52 (para o sistema aquecido pelo método de *self-heating*) e na Figura 53 (para o sistema aquecido pelo método convencional) em que, através de simulações realizadas para obtenção do valor da resistência da linha base (R_0), foi possível calcular as respostas sensoras apresentadas por esse material, as quais são mostradas na Figura 54.

Figura 52 - Variações da resistência elétrica dos micros-discos de SnO , em função da concentração do gás analíto, em 200°C , atingido através do método de *self-heating*. As concentrações de NO_2 foram 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ppm, respectivamente.



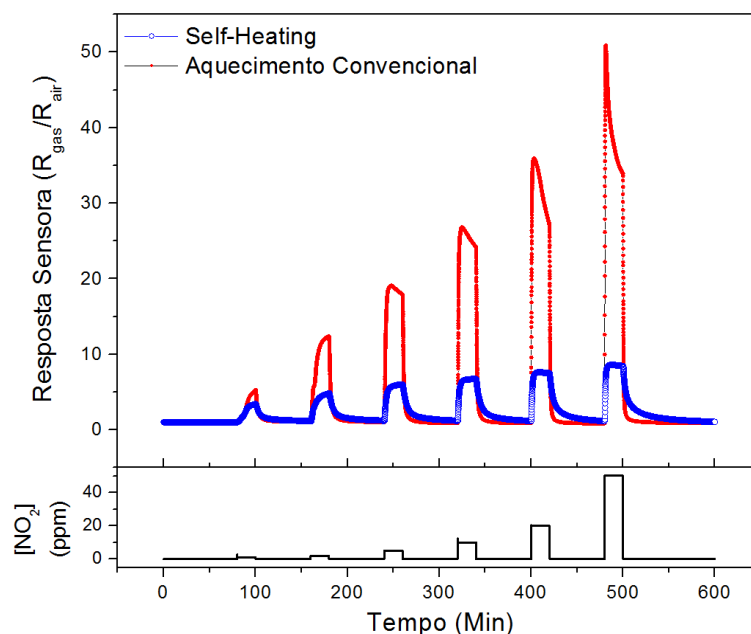
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 53 - Variações da resistência elétrica dos micros-discos de SnO, em função da concentração do gás analíto, em 200 °C, atingido através de resistências elétricas e um controlador externo. As concentrações de NO₂ foram 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ppm, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 54 - Respostas sensoras dos micros-discos de SnO, em função da concentração do gás analíto, em 200 °C. Comparação entre os valores obtidos pelo método convencional de aquecimento e o método self-heating. As concentrações de NO₂ foram 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ppm, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Através das respostas sensoras obtidas é possível observar uma diferença significativa entre o aquecimento realizado pelo método convencional em

comparação com o aquecimento realizado pelo método de *self-heating*. Para uma liberação de 50 ppm de NO₂, com o método convencional de aquecimento, obteve-se uma resposta sensora de aproximadamente 52, enquanto para o método de *self-heating*, obteve-se uma resposta sensora de aproximadamente 9. Além disso, o limite de detecção para o NO₂ caiu de 1 ppm (*self-heating*) para 0,6 ppm (convencional).

Acredita-se que, além de uma maior estabilidade térmica obtida com o método convencional, ou seja, existem menores variações nos valores de temperatura do material ao longo da medida (principalmente, levando-se em conta que pequenas mudanças na temperatura são suficientes para diminuir a resposta sensora em dezenas de vezes), existem mudanças na atmosfera que contribuem para tal efeito.

Observa-se que para o método convencional, um certo grau de saturação já é atingido para 5 ppm de NO₂ (Figura 52), enquanto que para o método de *self-heating*, essa saturação é observada apenas para concentrações de NO₂ superiores a 20 ppm (Figura 53). A explicação para isso está baseada na seguinte reação de dimerização do NO₂:



Essa reação é exotérmica ($\Delta H = -57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), ou seja, o calor (aumento da temperatura de toda a atmosfera ao redor dos eletrodos) desloca o equilíbrio no sentido de formação de NO₂, diminuindo a quantidade presente na sua forma dimerizada. Desse modo, ao apresentar uma atmosfera aquecida, desde o local onde o gás analito é liberado, o método convencional de aquecimento permite que maior quantidade de espécies na forma de NO₂ realmente adsorvam na superfície do material, fazendo com que uma maior quantidade de portadores de cargas sejam transferidos para essas moléculas e, portanto, aumentando a resistência do material de forma que a razão $R_{\text{gás}}/R_0$ seja muito maior nessa condição de aquecimento.

Além disso, no equilíbrio, o potencial químico da molécula adsorvida é igual ao potencial químico da molécula na fase gasosa. Porém, quando há uma diferença, a reação tende a ir para o sentido de menor potencial químico. Como o potencial químico da fase gasosa depende da temperatura do gás ($\mu_g = T \times \ln P + \text{cte}$), o sistema com maior temperatura faz com que o equilíbrio se desloque para a adsorção do NO₂ no material, e a adsorção é o primeiro passo para a reação de transferência de elétrons.

Essa proposta é endossada quando observa-se a comparação entre os tempos de resposta (Figura 55) e de recuperação (Figura 56) obtidos para os micro-discos de SnO, quando submetidos aos diferentes métodos de aquecimento. Percebe-se que os tempos de respostas são praticamente idênticos para os dois métodos de aquecimento, e isso é explicado com base no fato de que o fator responsável pela velocidade da variação na mudança elétrica durante a adsorção do gás é a energia fornecida para os elétrons para que os mesmos vençam o campo elétrico de uma superfície carregada e cheguem até o gás adsorvido (sendo que essa energia se dá, principalmente, na forma de calor). Como a temperatura próxima do interdigital é praticamente igual para os dois métodos de aquecimento, os elétrons presentes em ambos os casos apresentam a mesma probabilidade de atingirem a superfície e, portanto, aproximadamente o mesmo tempo de resposta.

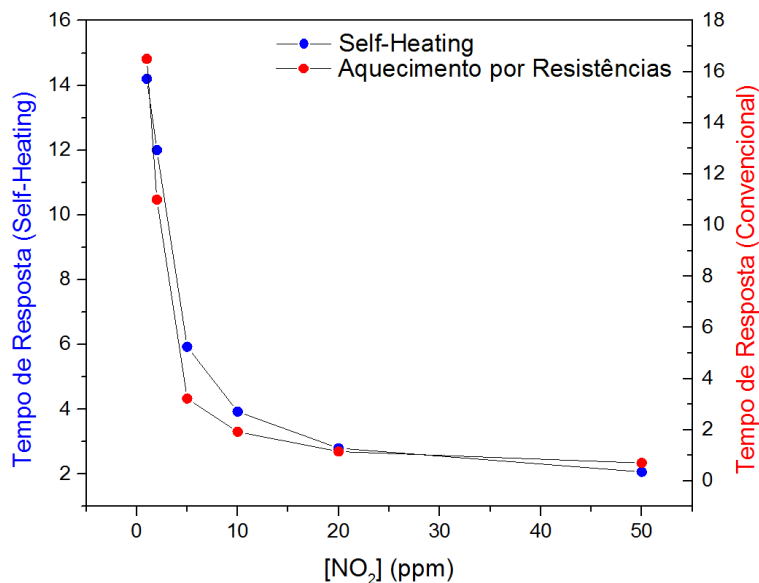
Já em relação aos tempos de recuperação, percebe-se que o método convencional de aquecimento tem seu tempo de recuperação menor em altas concentrações de NO₂ enquanto o método de *self-heating* possui o tempo de recuperação maior para altas concentrações do gás analíto, além, claro, do maior tempo de recuperação para o sistema aquecido de forma localizada. A explicação para o menor tempo de recuperação no sistema de aquecimento por resistências externas está na espécie de oxigênio predominante, ou seja, para o sistema de aquecimento convencional, as espécies de oxigênio já possuem energia suficiente para estarem na forma ionizada antes de chegar a superfície do material, enquanto no método de *self-heating* esta energia é adquirida no sítio da reação, fazendo com que as espécies de oxigênio troquem de lugar com as espécies de NO₂ de forma mais rápida quando a atmosfera da câmara se encontra aquecida.

Já a diferença nos tipos de comportamento observados (diminuição do tempo de recuperação para o aumento da concentração de NO₂ para um método e o oposto para o outro) pode ser relacionado, primeiramente, com a maior quantidade de NO₂ presente na atmosfera da câmara com aquecimento externo (devido ao equilíbrio de dimerização) e, portanto, mais espécies ionorsovidas (maior sinal sensor), fazendo com que possa ter dupla-camadas elétricas nesse sistema, onde após a dessorção de uma das espécies nessa dupla camada, rapidamente as outras são dessorvidas, enquanto que no sistema aquecido pelo método do *self-heating* essa dupla camada encontra-se em menor quantidade, não possuindo esse efeito de dessorção “em cadeia”. Ou, uma maneira mais simples, porém até mais razoável,

visto que a taxa de recobrimento na superfície do material não deve ser suficiente para formar duplas camadas elétricas (mesmo nos sistema aquecidos externamente), é a baseada em probabilidade, ou seja, em baixas concentrações de NO_2 , poucas espécies ficam adsorvidas na superfície do material, portanto com a volta da linha base (ar sintético seco), as espécies de oxigênio “demoram” até encontrarem e removerem esses poucos NO_2 (ads) da superfície; mas, quando a concentração de NO_2 passa a ser elevada (50 ppm) essas espécies de oxigênio tem maior facilidade em achar e remover o gás analito da superfície do material, por isso o menor tempo de recuperação em altas concentrações de dióxido de nitrogênio.

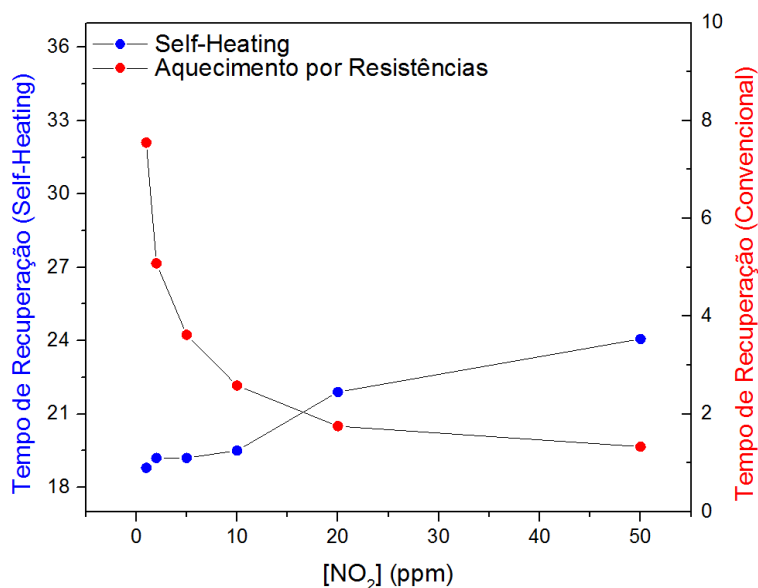
Já o aumento do tempo de recuperação com o aumento da concentração do gás analito para o sistema aquecido pelo método de *self-heating* só foi explicado após o estudo dos micro-discos de SnO na forma individual (portanto será relatado com mais detalhes na seção seguinte), mas, resumidamente, o NO_2 desorve da superfície do SnO na forma de $\text{NO}_{(g)}$ e deixando uma espécie O^- (ads), a qual só é removida com facilidade quando espécies O^- (g) estão presentes no interior da câmara sensora, e que não é o caso para o sistema *self-heating*, uma vez que essas espécies só serão formadas na superfície do material (temperatura acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ é necessária). Desse modo, conforme o aumento das espécies de O^- (ads) deixadas, maior o tempo de recuperação, pois mesmo o $\text{O}_{2(g)}$ da linha base encontrando “ NO_2 ” (no caso, o O^- (ads)) com facilidade, ele é inefetivo na sua remoção, só sendo possível com as poucas espécies de oxigênio atômico que se formam bem próximos do substrato.

Figura 55 - Tempos de resposta obtidos para os micro-discos de SnO através dos 2 métodos de aquecimentos utilizados.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 56 - Tempos de recuperação obtidos para os micro-discos de SnO através dos 2 métodos de aquecimentos utilizados.



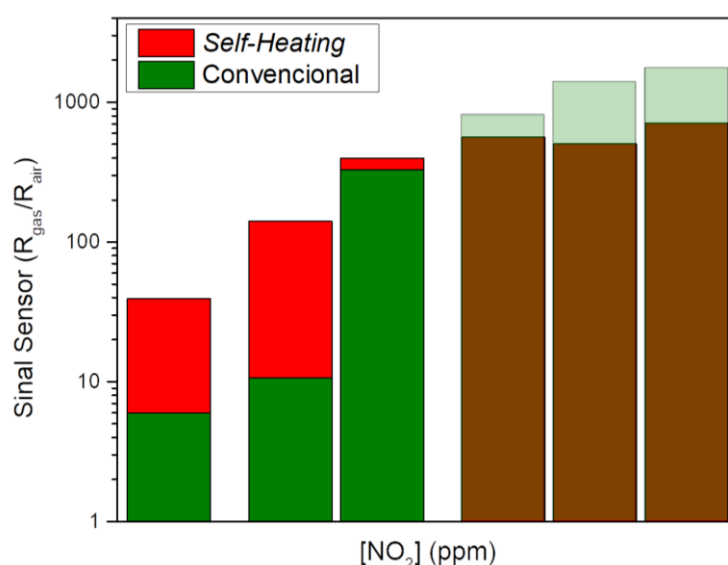
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Para encerrar esse tópico sobre a comparação de diferentes métodos de aquecimento, mostrar-se-à uma última comparação entre os sinais sensores, porém agora feita para múltiplas nanofitas de SnO₂ branco (amostra no extremo direito da Figura 57) em 150 °C, a qual apresentou maior sinal sensor através do método de *self-heating*. Atráves da Figura 57 é possível perceber que a mesma amostra,

medida em uma câmara totalmente aquecida (método convencional), teve seu sinal sensor aumentado quase em 2 vezes (para altas concentrações de NO_2) quando comparado ao método de *self-heating*.

As explicações dadas para os micro-discos de SnO podem ser extendidas, e mostra a importância do estudo e descrição do arranjo experimento na hora de relatar as respostas sensoras obtidas.

Figura 57 - Respostas sensoras das nanofitas de SnO_2 branco, em função da concentração do gás analíto, em 150 °C. Comparação entre os valores obtidos pelo método convencional de aquecimento e o método *self-heating*. As concentrações de NO_2 foram 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ppm, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Essa comparação entre os dois métodos apresentou resultados bastante interessantes, com relevância comercial no sentido de fornecer quais as vantagens para cada escolha, por exemplo, a menor potencia dissipada para o método *self-heating*, ou o maior sinal sensor e menor tempo de recuperação do método convencional.

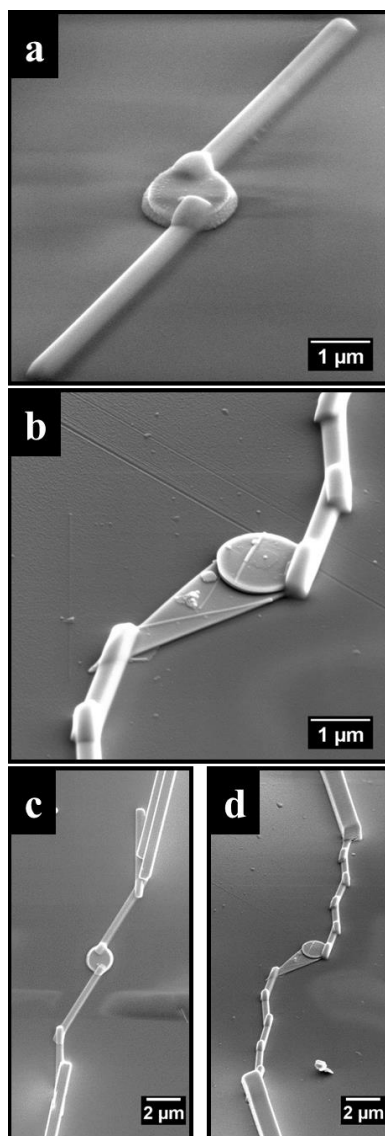
4.3.3 Caracterização individual dos micro-discos de SnO

Nesse tópico, serão abordadas as medidas sensoras realizadas em micro-discos de SnO , na forma de estruturas individuais. Para isso, depositou-se o material e escolheu-se os micro-discos de SnO que se encontravam isolados entre as trilhas

do interdigital e realizou-se os contatos elétricos por Pt-EBID e Pt-IBID. Por último, eliminou-se as trilhas desnecessárias para evitar correntes de fuga. A Figura 13 resume esse procedimento já discutido.

A Figura 58 mostra detalhes dos processos de deposição por Pt-EBID e Pt-IBID para conectar os micro-discos aos eletrodos interdigitais de Pt⁰. Figuras 58A,B mostram imagens de alta magnificação dos discos de menor e maior área, respectivamente, seguidos pelos contatos de Pt-EBID. Após conectar os discos usando o feixe de elétrons, a conexão final foi feita por deposição utilizando o feixe de íons, como observado nas Figuras 58C,D. Além de observar os contatos, é possível ver as diferenças morfológicas apresentadas pelos dois discos, ou seja, o disco de menor área (dispositivo 1) apresenta a característica mais comum desse material, enquanto o disco de maior área (dispositivo 2) exibe uma área triangular plana e fina, adicional, que está relacionada com o seu crescimento.

Figura 58 - Imagens dos dispositivos sensores contendo os micro-discos de SnO. A e B) correspondem aos discos com menor e maior área superficial, respectivamente, mostrando os contatos feitos por Pt-EBID. C e D) mostram os mesmos discos com os contatos complementados por deposições feitas por Pt-IBID.

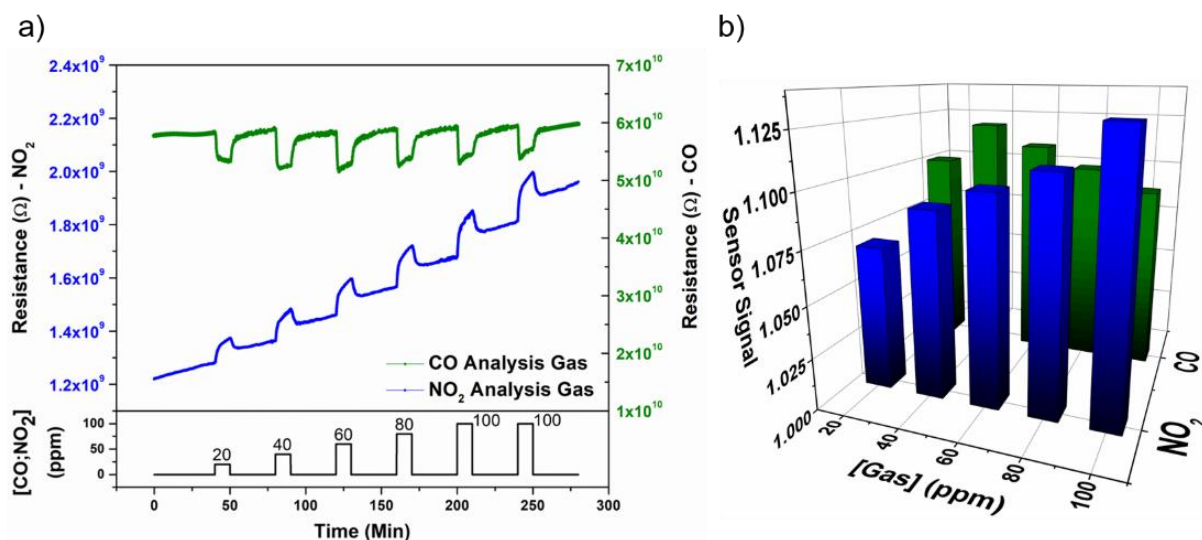


Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

As medidas como sensores de gás, para o disco de menor área, foram realizadas em atmosferas oxidante (NO_2) e redutora (CO), à fim de determinar seu comportamento elétrico. As medidas como sensores de gás foram feitas a 100°C (atingidos através de um sistema de aquecimento externo constituído por resistências e um controlador de temperatura), em função do tempo para liberações periódicas de gases contendo NO_2 e CO , variando de 20 a 100 ppm, utilizando como linha base o ar sintético, com um fluxo total de $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Cada pulso com gás

de análise durou 10 minutos seguidos por 30 minutos de tempo de recuperação. Os resultados dessas medidas são apresentados na Figura 59.

Figura 59 - A) Medidas sensoras típicas para diferentes concentrações de gases, em função do tempo. B) Resposta sensora em função da concentração do gás. Todos esses resultados foram obtidos em 100 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

As mudanças de resistência apresentadas na Figura 59 refletem, claramente, o comportamento de um semiconductor do tipo-n, em que a resistência do material aumenta quando exposto ao gás oxidante e diminui quando exposto ao gás redutor, como observado, anteriormente, para os sensores constituídos por múltiplos micro-discos de SnO.

Pode-se observar uma diferença muito clara em relação a resposta frente aos dois tipos de gases analitos (Figura 59A). Enquanto a resistência da linha base se mantém praticamente constante para a medida sensora utilizando o CO (curva verde, superior), essa resistência da linha base aumenta continuamente para as medidas feitas com o NO₂ como gás analito (curva azul, inferior). Mesmo não sendo trivial, e cada material possui uma justificativa diferente, esse comportamento já fora observado para outros dispositivos sensores preparados com estruturas na forma individual (HERNANDEZ-RAMIREZ et al., 2006) (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, et al., 2006) e está, de certa forma, relacionado a cinética de dessorção lenta das reações do NO₂ na superfície de semicondutores à base de óxidos metálicos, que pode ser associada a pequenos valores do fator pré-exponencial, uma vez que não existem

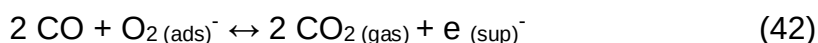
evidências para uma alta energia de ativação dessas reações (LIEWHIRAN et al., 2012) (SOLYMOSI; KISS, 1976).

Além disso, os resultados mostram que a resposta sensora dos micro-discos aumenta conforme o aumento da concentração de NO₂, porém se mantém praticamente constante quando exposto ao CO, ou seja, os micro-discos apresentam uma melhor sensibilidade para o NO₂, como esperado (dispositivo sensor seletivo). Essas observações mostram que os dispositivos preparados com micro-disco de SnO (individual) opera de uma maneira mais reversível quando exposto ao CO, em 100 °C, o que pode ser relacionado com o tempo de resposta desse material, sendo aproximadamente 1 minuto para o CO e 7 minutos para o NO₂.

Essa afirmação pode ser entendida se a adsorção é interpretada levando-se em consideração que, em 100 °C, espécies de oxigênio na forma de O₂⁻ estão presentes em maior quantidade na superfície do semicondutor (micro-disco de SnO). Considerando que a linha base é composta de ar sintético, as reações que ocorrem antes da liberação do CO, são (BARSAN; WEIMAR, 2001) (LENAERTS; ROGGEN; MAES, 1995):



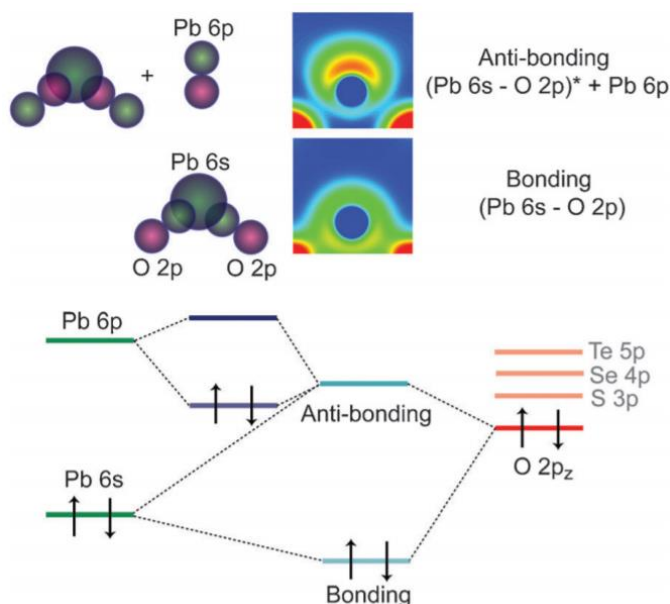
Considerando essas espécies adsorvidas na superfície do SnO, após a liberação do CO, a seguinte reação ocorre:



Desse modo, essa reação de superfície ocorre em uma velocidade muito maior do que a reação de transferência de elétrons do SnO para o NO₂, uma vez que esse último gás analito deve vencer os *lone pairs* presentes no SnO (com elevada densidade eletrônica) até chegar na superfície do material, onde a reação de oxidação ocorre, além de que, essa transferência de elétrons para o NO₂ adsorvido é limitada por fatores eletrônicos, como será explicado a seguir.

Um esquema com a formação desses *lone pairs* pode ser visto na Figura 60, representada para o Pb⁺², mas o mesmo se aplica para o Sn⁺², da mesma família, porém com energia de interação entre o cátion s e o ânion p_z ainda maior, devido a proximidade entre os níveis de energia do 5s com o 2p_z (WALSH, PAYNE, et al., 2011).

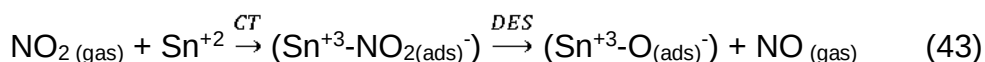
Figura 60 - Ilustração das interações dos orbitais que levam a formação dos lone pairs no PbO, podendo ser estendido ao SnO.



Fonte: (WALSH et al., 2011)

As transferências eletrônicas ocorrem entre os elétrons no topo da banda de condução (ou estados populados perto da banda de condução, por ser um semiconductor do tipo-n) e as moléculas adsorvidas (O_2 ou NO_2). Porém, para esses *lone pairs* serem formados, o orbital antiligante deve ter um caráter predominantemente do orbital 5s do Sn^{+2} , pois caso contrário, não haveria participação do orbital 5p do Sn^{+2} , responsável pela formação do *lone pair*, dessa forma, a transferência de elétrons passa a ser dificultada, uma vez que esses elétrons no topo da banda de condução tem caráter predominantemente de elétrons presentes nos orbitais s, e estão mais fortemente atraídos ao núcleo (positivo) do que os elétrons em outros orbitais mais blindados eletronicamente (Regra de Slater). Isso se torna um outro motivo para a baixa taxa de transferência de elétrons do SnO para o NO_2 (além do fator estérico), possuindo com consequência uma menor variação na resistência elétrica desse material, se comparado à outras estequiometrias, como SnO_2 e Sn_3O_4 e, nesse caso, é o fator responsável pelo maior tempo de resposta para o NO_2 , em relação ao CO.

As reações de transferência de carga (CT) e dessorção (DES), que resumem a interação do NO_2 com a superfície do SnO, podem ser vistas abaixo:

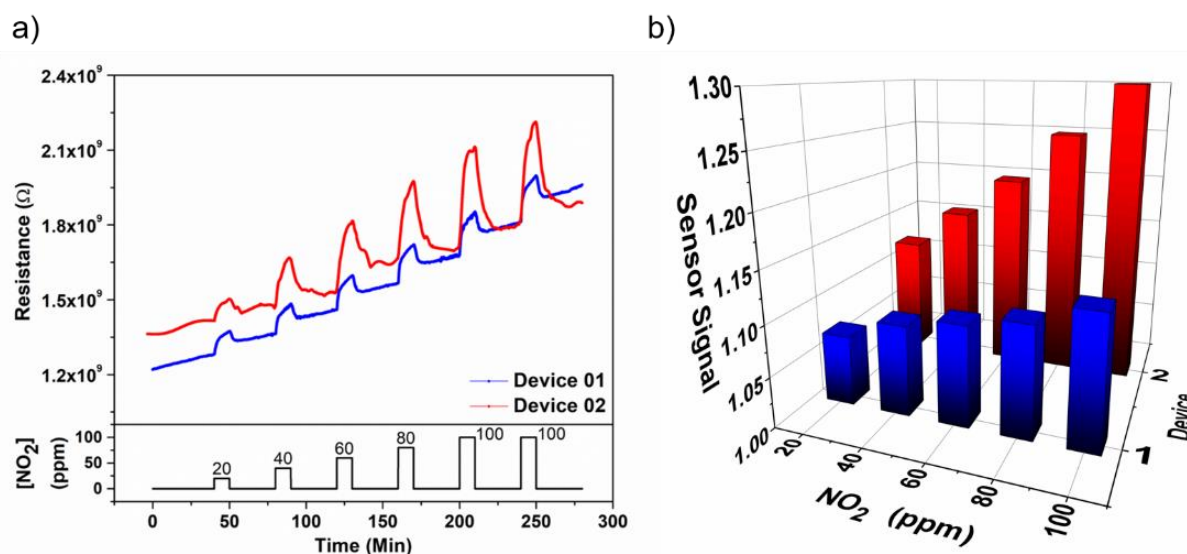


A reação acima também explica as diferenças temporais nas respostas do micro-disco de SnO para gases oxidantes e redutores (Figura 59A). Ou seja, a diferença no comportamento da linha base frente as medidas de CO e NO₂, onde as espécies O⁻_(ads) que restaram após a dessorção do NO continuam contribuindo para o aumento da resistência do material, fazendo com que os tempos de recuperação do dispositivo 1 sejam 3 minutos para o NO₂ e 1 minuto para o CO.

Para explicar por que a resistência alcança aproximadamente o mesmo valor, independentemente da concentração de CO (Figura 59A), fornecendo um sinal de sensor bastante constante (Figura 59B), é essencial entender como os dispositivos sensores com um elemento único (*single devices*) funcionam. Inicialmente, as nanoestruturas estão parcialmente deplecionadas devido à adsorção de espécies de oxigênio (Equações 40 e 41), fazendo com que a resistência do material seja uma resistência equivalente da parte deplecionada e do *bulk*, na qual a relação entre o diâmetro deplecionado e o não-deplecionado pode ser modulado pela presença dos gases analitos. Assim, os resultados indicam que apenas alguns ppm de CO são suficientes para diminuir a espessura da camada de Debye de forma que apenas a resistência do *bulk* passa a influenciar na resistência do micro-disco de SnO, causando uma resposta quase constante do sensor em relação ao CO. Uma segunda explicação para esse valor praticamente constante de sinal sensor é a probabilidade das espécies O₂⁻_(ads) serem o limitante da reação, ou seja, independentemente da quantidade de CO presente na atmosfera, a reação será limitada a quantidade de O₂⁻ que estava inicialmente adsorvida na superfície do material, lembrando que a taxa de recobrimento de semicondutores por essas espécies carregadas é relativamente baixa.

A Figura 61 mostra as medidas sensoras realizadas em 100 °C com liberações de NO₂ nas concentrações de 20 a 100 ppm, com os dispositivos contendo o disco de menor dimensão (Dispositivo 1 - Curva azul) e o disco de maior dimensão (Dispositivo 2 - Curva vermelha).

Figura 61 - A) Variação na resistência elétrica dos materiais em função da concentração de NO₂. B) Respostas sensoras em função da concentração do NO₂, para os dois dispositivos estudados. Medidas feitas em 100 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Novamente, é possível observar que os dispositivos com um único disco de SnO tem sua resposta sensora aumentada com aumentos na concentração de NO₂, além de um aumento constante na resistência elétrica da linha base. Também, observou-se que o dispositivo contendo o disco com maior área exposta (curva vermelha) apresentou maior resposta sensora.

Essa última afirmação pode ser explicada pelo fato de haver uma maior possibilidade de choques efetivos que levam a interação entre o NO₂ e a superfície do material, porém a resposta ainda é muito menor do que os dispositivos na forma de múltiplas estruturas, pois além de uma menor quantidade de material (grandeza extensiva), não aparecem barreiras do tipo Schottky nesse arranjo de dispositivo (*single devices*). Desse modo, atribui-se a resposta sensora de dispositivos com múltiplas estruturas como sendo definida pelas barreiras do tipo Schottky do tipo *back-to-back*, geradas nos contatos entre os materiais, em concordância com resultados recentes reportados na literatura com base em estruturas de ZnO (PAULOWICZ et al., 2018).

O dispositivo 1 tem uma área de 1.8 μm², enquanto o dispositivo 2 possui 2.5 μm², isto significa que o dispositivo 2 é aproximadamente 28% maior do que o dispositivo 1, o que pode ser correlacionado com o tempo de resposta mais rápido (5 minutos) quando comparado aos 7 minutos para o dispositivo 1. Os tempos de

recuperação são 3 minutos e 9 minutos para os dispositivos 1 e 2, respectivamente. Além disso, resultados de dessorção por temperatura programada (TPD) (Solymosi & Kiss, 1976) mostraram que apenas uma porcentagem das moléculas de NO_x são liberadas da superfície do SnO após evacuação por 2 horas, corroborando com o alto tempo de recuperação apresentado pelo dispositivo de maior área exposta, sendo 3 minutos para o Dispositivo 1 e 9 minutos para o Dispositivo 2.

A Figura 61 também mostra que o dispositivo 2 tem uma resposta mais elevada do que o dispositivo 1, porém a diferença não é diretamente proporcional à área exposta. A divergência entre a diferença de áreas expostas e a resposta do sensor (cerca de 15%) pode ser atribuída ao fato de que, ao trabalhar com estruturas individuais, o mecanismo de detecção (mudança na resistência) deve ser entendido examinando-se a relação entre a espessura do material (215 nm para o dispositivo 1 e 170 nm para o dispositivo 2) e do comprimento da camada de Debye (camada deplecionada), que está diretamente relacionada à quantidade de cargas acumuladas ou trocadas (SCHIPANI et al., 2017). Assim, mesmo considerando que a camada de depleção é maior para o dispositivo 2 devido a maior área exposta e, portanto, maior probabilidade de choques efetivos das moléculas de NO₂ com a superfície do material, ambos os dispositivos estão parcialmente deplecionados – devido ao que chamam de *Weisz limitation*, onde o *band-bending* (dobramento figurativo da banda de condução) é limitado a aproximadamente 1 eV como uma forma de prevenir o potencial de dupla-camada, ou seja, o número de espécies adsorvidas é limitada a de 10⁻³ a 10⁻⁵ monocamadas) – e a espessura dos dois dispositivos difere menos acentuadamente e é mais fidedigna com a diferença de sinal sensor observada.

A equação (44), proposta (TONNEZER; HIEU, 2012), mostra essa dependência entre sinal sensor e camada de Debye, matematicamente:

$$\text{Sensor Signal} = C \times [R/(R-L_D)]^2 \quad (44)$$

onde C é uma constante que depende do material, R é o raio da seção transversal e L_D é o comprimento da camada de Debye.

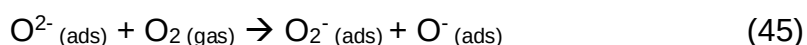
Além de mostrar a influência da espessura do material na resposta sensora, a equação 44 também pode ser usada para calcular o comprimento da camada de Debye do material (L_D). Portanto, considerando C e L_D iguais para os Dispositivos 1 e 2, e espessura de 215 nm para o Dispositivo 1 e 170 nm para o Dispositivo 2, L_D foi calculado como sendo aproximadamente 25 nm para os micro-discos de SnO na

presença de 100 ppm de NO₂ misturado em ar sintético seco, em 373,15 K, o que é similar a valores calculados com bases nos parâmetros dos semicondutores.

Esses resultados indicam a importância de utilizar materiais com pequenos diâmetros para otimizar a resposta sensora, como fora realizado anteriormente (WANG et al., 2008), utilizando o valor reportado de L_D para nanofios de SnO₂ na forma de múltiplas estruturas para afirmar que a razão diâmetro/L_D tem uma maior influência na resposta sensora do que a área exposta do material.

A Figura 62 mostra as mudanças de resistências sofridas (Figura 62A) e a resposta sensora do dispositivo 2 (Figura 62B), feitas em 200 °C, sob exposição ao NO₂, na faixa de concentração de 20 a 100 ppm. Deve-se destacar que a diminuição da resistência da linha base se deve aos novos contatos feitos através da deposição pelo método CVD no FIB, com uma maior porcentagem de platina metálica no compósito.

À partir da Figura 62A observa-se que nessa temperatura a resistência de linha base permaneceu constante ao longo da medição. A estabilidade da linha base é consistente com o fato de que a 200 °C, espécies de oxigênio atômico são dominantes na superfície do material (BARSAN; WEIMAR, 2001) (LENAERTS; ROGGEN; MAES, 1995), as quais possuem cinética de reação mais rápida do que as espécies moleculares de O₂⁻ que estavam presentes nas medidas em 100 °C. Além disso, a esta temperatura, os tempos de resposta e recuperação também são mais rápidos, isto é, 2 e 7 minutos, respectivamente.

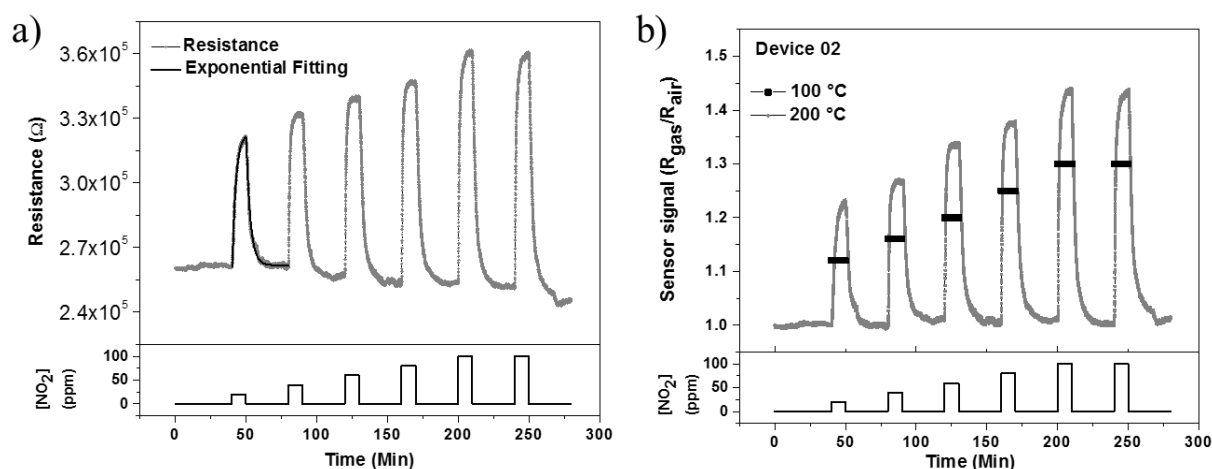


A Figura 62B mostra uma resposta sensora mais elevada para as medidas em 200 °C, comparadas aquelas realizadas em 100 °C. O primeiro motivo é a ausência total de umidade ou de espécies OH⁻ ligadas na superfície dos discos de SnO, assim como o resultado de uma maior quantidade de choques efetivos das moléculas de NO₂, aumentando o tamanho da camada de Debye do material. Além disso, cálculos de Primeiros Princípios da Teoria da Densidade Funcional (DFT) mostraram que espécies de NO₂ adsorvidas possuem mobilidade relativamente alta na superfície do Sn-O, especialmente em altas temperaturas e pequenas áreas superficiais (como nos dispositivos com nanoestruturas únicas), permitindo que duas moléculas de NO₂ se encontrem e reajam na superfície do material, gerando NO e NO₃, no qual o

último é muito mais efetivo na remoção de elétrons do semiconductor do que o NO_2 . Esses estudos de DFT, aplicados aos dispositivos do tipo *single-element* permitiram explicar não só o aumento do sinal sensor do Dispositivo 1 em 200 °C, mas também a estabilização da linha base, onde mesmo o NO_3 possuindo maior energia de ligação com a superfície do Sn-O, essas espécies auxiliam o retorno a um valor de resistência comum, pois não há evidências do NO_3 desorvendo e deixando uma espécie de oxigênio ($\text{O}^-_{\text{(ads)}}$) adsorvida na superfície do semiconductor.

Desse modo, mesmo com um único dispositivo, também fora atingindo um limite de detecção igual a 1 ppm, unindo boa sensibilidade com baixa potência dissipada (aproximadamente 10^{-8} W), o que seria perfeito para uma aplicação comercial se não fosse a dificuldade em realizar contatos nessa escala, promovendo um custo mais elevado de fabricação.

Figura 62 - A) Variação na resistência elétrica do material em função da concentração de NO_2 . B) Respostas sensoras em função da concentração do NO_2 , para o dispositivo 2, onde o gráfico em cinza mostra as resposta obtidas em 200 °C, enquanto as riscas pretas mostram aquelas obtidas em 100 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

4.3.4 Caracterização individual das nanofitas de SnO , Sn_3O_4 e SnO_2

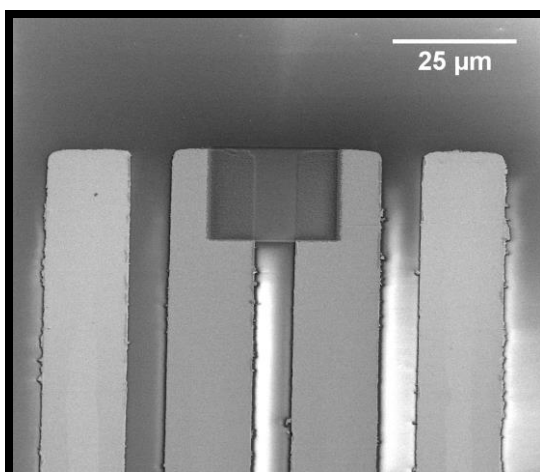
Nessa última seção será mostrado o preparo dos dispositivos contendo nanofitas individuais de SnO , Sn_3O_4 e SnO_2 , assim como as medidas sensoras realizadas com estes dispositivos, utilizando NO_2 como gás analito.

A ordem para a exposição desses resultados será a seguinte: Primeiramente os dispositivos do tipo *single-element* de SnO_2 , seguidos do Sn_3O_4 e, por último, os dispositivos contendo SnO . Sendo que para cada material, primeiro será mostrado o preparo dos dispositivos iniciais, com diâmetros diferentes; as medidas sensoras realizadas; o porquê de alguns dispositivos não funcionarem; o preparo de novos dispositivos; e as medidas sensoras finais, nessa ordem.

O SnO_2 é o que apresenta nanofitas com maiores dimensões dentre todas as estudadas, portanto, sua manipulação pelo EasyLift® do FIB é viável, uma vez que é relativamente fácil encontrar uma nanofita de SnO_2 , em um substrato de Si^0 com várias delas dispersas, capaz de conectar os contatos internos do eletrodo mostrado na Figura 9.

Primeiramente, realizou-se um desbaste com o feixe de íons na região central do eletrodo da Figura 9, à fim de aumentar o *gap* entre eles e, conseqüentemente, aumentar a área da fita exposta durante as medidas como sensores de gás, supostamente alcançando um melhor sinal sensor (para um mesmo diâmetro), permitindo uma razão sinal/ruído mensurável. A Figura 63 mostra como os eletrodos se encontravam antes do preparo dos 5 dispositivos iniciais contendo nanofitas de SnO_2 .

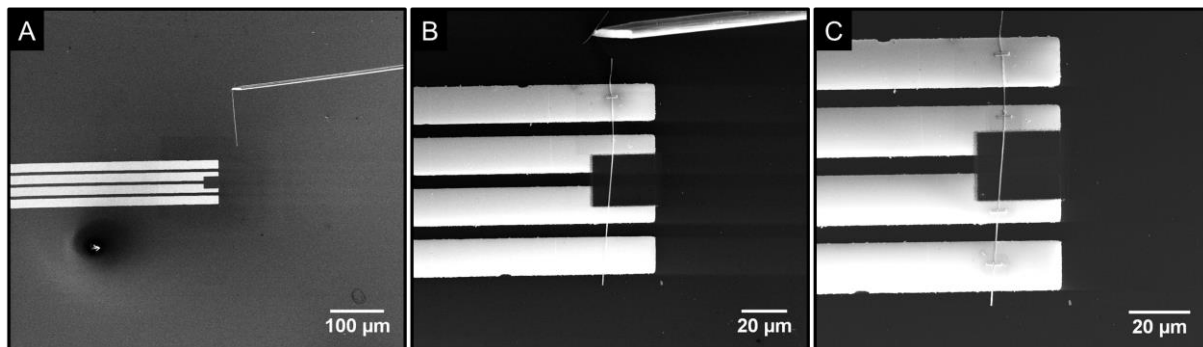
Figura 63 - Eletrodo obtido após o desbaste da região central, para aumento do gap entre os contatos.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

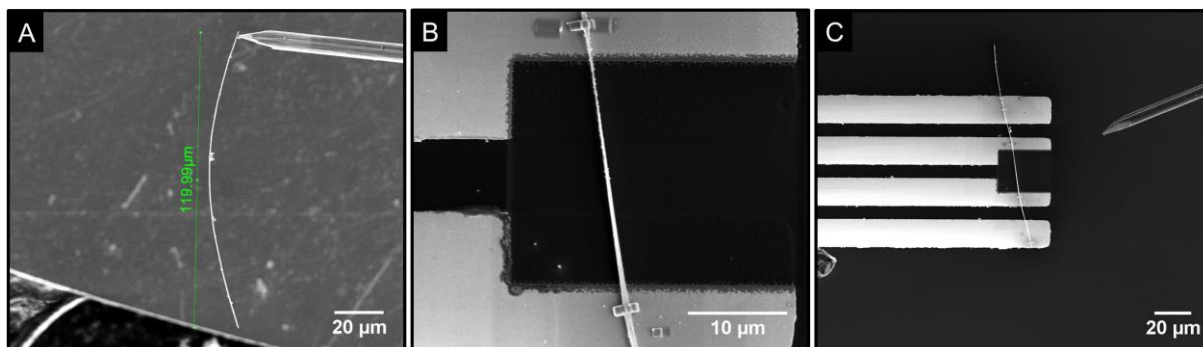
Após essa etapa inicial, se deu o isolamento das nanofitas de SnO_2 através do processo de manipulação, e as Figuras 64-68, a seguir, mostram os 5 dispositivos preparados.

Figura 64 - Dispositivo 1 contendo uma nanofita de SnO_2 . A) Fita de SnO_2 ainda presa ao manipulador e se aproximando dos eletrodos. B) Primeiro contato, conectando a fita de SnO_2 ao eletrodo, permitindo soltá-la do manipulador. C) Fita conectada aos 4 eletrodos por Pt-EBID.



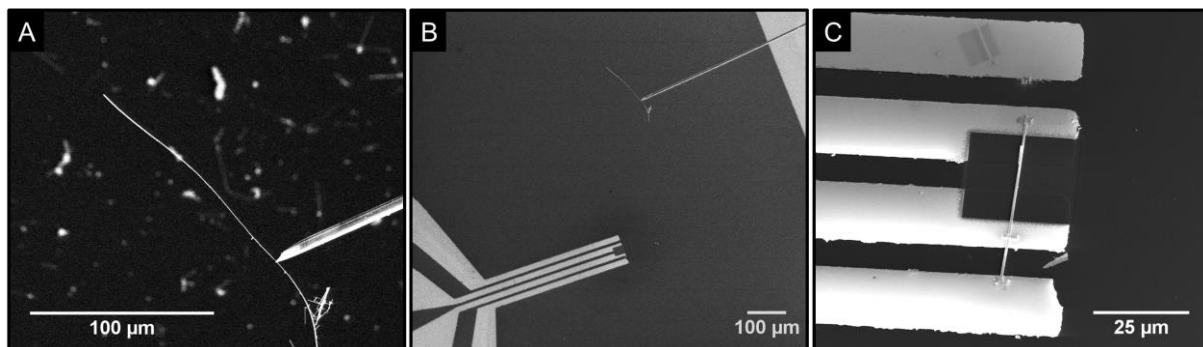
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 65 - Dispositivo 2 contendo uma nanofita de SnO_2 . A) Fita de SnO_2 com comprimento de $\sim 120 \mu\text{m}$ conectada ao manipulador. B) Imagem MEV de maior magnificação mostrando que a nanofita foi contorcida durante o processo de manipulação. C) SnO_2 conectado aos 4 eletrodos com o manipulador pronto para ser retirado.



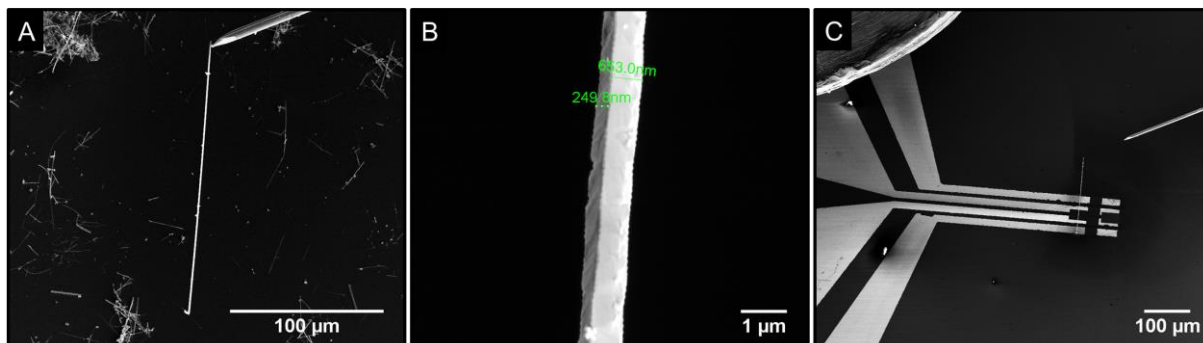
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 66 - Dispositivo 3 contendo uma nanofita de SnO_2 . A) Nanofita de SnO_2 conectada ao manipulador, com o substrato de silício contendo várias outras ao fundo. B) Nanofita de SnO_2 se aproximando dos eletrodos, ainda presa ao manipulador. C) SnO_2 conectado a 3 dos 4 eletrodos, por Pt-EBID.



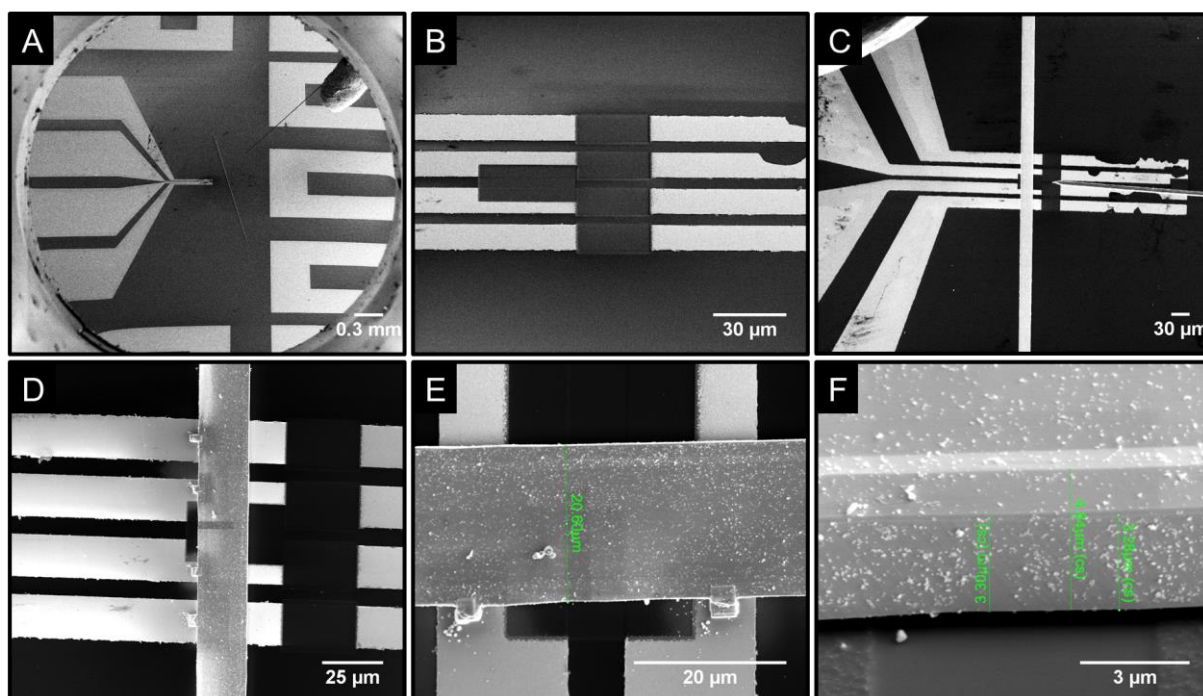
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 67 - Dispositivo 4 contendo uma fita de SnO₂. A) Fita presa ao manipulador com o substrato de silício ao fundo. B) Imagem de MEV de alta magnificação mostrando dimensões de 249,8 nm x 652 nm para a fita escolhida. C) SnO₂ conectado aos 4 eletrodos por Pt-EBID, com o GIS no lado superior esquerdo e o manipulador no lado direito.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 68 - Dispositivo 5 contendo uma fita de SnO₂. A) Uma fita de SnO₂ "gigante" que foi colocada no substrato com uma pinça, antes de ser manipulada. B) Imagem de maior magnificação dos eletrodos, para mostrar a remoção dos eletrodos indesejados. C) MEV mostrando a fita que foi arrastada pelo manipulador até os eletrodos. D) Fita de SnO₂ eletricamente conectada aos eletrodos por Pt-EBID. E) MEV de alta magnificação mostrando uma largura de 20,60 µm. F) MEV de alta magnificação, com o porta-amostra em 52° permitindo mostrar a espessura da fita, de aproximadamente 3,30 µm.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

As Figuras 64-66 mostram as menores fitas de SnO₂ e, justamente, por causa de seus pequenos diâmetros não foi possível medir sua espessura inclinando o

porta-amostra para 52° , uma vez que o erro visual selecionando os limites seria o mesmo da espessura das nanofitas, então decidiu-se que ao encerrar as medidas como sensores de gás, essas nanofitas teriam suas dimensões medidas, com precisão, utilizando ou um AFM, ou através de cortes da seção-tranversal desses fios, realizados no FIB. Porém, durante as medidas com AFM, foi possível ver que nem todas encontravam-se “deitadas” sobre o substrato de SiO_2 , portanto as medidas não correspondiam a realidade. Esta última abordagem do FIB seria destrutiva e o AFM poderia danificar a nanofita de SnO_2 se a ponta tocar a amostra, por isso foi escolhida para ser executada após as medições do sensor de gás. As Figuras 67 e 68 mostram as fitas maiores e, para aquelas, foi possível medir sua espessura, sendo 249,8 nm para a menor, apresentada na Figura 67, e 3,3 μm para a maior, mostrada na Figura 68.

Devido à limitação da medição de espessura é muito cedo para dizer, mas os Dispositivos 1 e 2 mostrados nas Figuras 64 e 65, respectivamente, parecem ter a mesma espessura e área exposta, mas se olhar bem para a Figura 65, pode-se ver que a nanofita de SnO_2 está contorcida, ou seja, houve uma torção durante o preparo do dispositivo e a fita foi conectada dessa maneira. Este poderia ter sido um acidente interessante, uma vez que possuindo o mesmo diâmetro, um estudo sobre as tensões em nanoestruturas e seus efeitos sobre o mecanismo de transporte poderia ter tomado lugar, porém apenas o Dispositivo 2 apresentou resposta sensora.

A Figura 66C mostra uma fita de SnO_2 com contato elétrico em apenas 3 dos 4 eletrodos. Além disso, se olhar atentamente para a parte superior desta imagem, pode-se ver alguma sombra em torno de uma região mais clara (mais branca) com o mesmo tamanho que a área exposta da nanofita de SnO_2 . Essa característica aconteceu porque a fita foi conectada ao eletrodo superior com Pt-EBID, mas ao tentar removê-la da extremidade do manipulador ela quebrou na região entre os dois eletrodos superiores e não perto da ponta do manipulador, deixando apenas os remanescentes do contato feito pelo feixe de elétrons (Pt-EBID). Mas, não foi um problema, pois as medidas sensoras foram realizadas utilizando apenas os eletrodos centrais.

Olhando para a Figura 67C, é possível ver as 4-pontas com a fita de SnO_2 no final, uma lacuna, e restos das 4-pontas originais. Isso aconteceu pois nem todas as nanofitas de SnO_2 escolhidas e conectadas ao manipulador eram possíveis de se

prender aos eletrodos de ouro, seja porque elas não se soltavam do manipulador, ou não estavam em uma boa orientação, ou porque a fita estava inclinada de uma forma que não poderia tocar as 2-pontas centrais, fazendo com que as mesmas voassem para a bomba de vácuo após algumas tentativas. Todas essas tentativas tornaram os eletrodos parcialmente danificados, e para produzir um bom dispositivo sem a necessidade de usar outro eletrodo, optou-se por eliminar a parte superior dos contatos, fazer a abertura nos eletrodos centrais e continuar com o processo de manipulação, resultando no dispositivo mostrado na Figura 67.

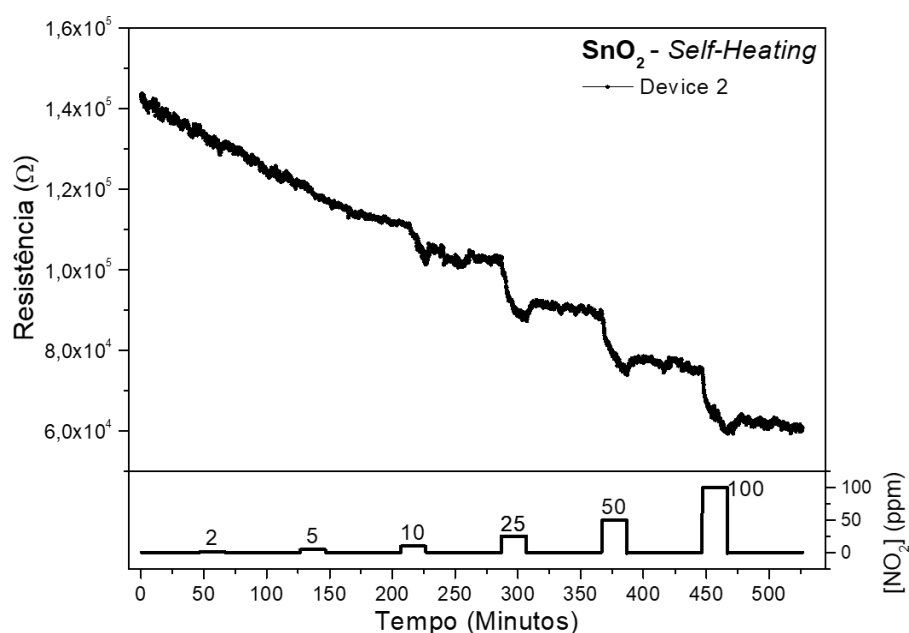
Finalmente, o último dispositivo (Dispositivo 05) contendo a maior fita de SnO_2 pode ser visto na Figura 68. Essa fita enorme pode ser colocada próxima ao eletrodo com o auxílio de uma pinça e um microscópio óptico, como mostrado na Figura 68A. Mais uma vez, durante a manipulação com as pinças, os contatos de ouro foram danificados, então a parte indesejada foi separada dos outros e a abertura do meio foi feita, novamente, com o feixe de íons (FIB) e o resultado pode ser visto na Figura 68B. A Figura 68C mostra a fita na posição ideal após ser arrastada pelo manipulador (sem conexão com Pt-EBID, apenas contato físico). A Figura 68D mostra a fita de SnO_2 após os contatos de Pt-EBID feitos a 0° e 52° de inclinação do porta-amostra - lembrando que os contatos em 52 graus foram feitos em um outro porta-amostras padrão para permitir a rotação - uma vez que a largura da fita não permitia que tocasse nos contatos, de modo que o porta-amostra inclinado ajudava a adicionar platina à região entre o eletrodo e a fita. As Figuras 68E,F mostram a área exposta medida e a espessura da fita isolada, além da Figura 68F reforçar que a fita não estava completamente em contato com os eletrodos.

Mostrados os 5 dispositivos preparados, a seguir, serão mostradas as medidas sensoras realizadas com eles. Primeiramente, mediu-se os 5 dispositivos de uma só vez em uma câmara com contatos para os eletrodos contendo o circuito de aquecimento (*heater*) na parte oposta dos eletrodos, enquanto uma fonte de tensão Agilent 34972A aplicava tensões contínuas necessárias para a passagem de uma corrente mensurável. Para as caracterizações em relação ao NO_2 , o mesmo foi sendo liberado após intervalos de 1 hora, durante 20 minutos, após a passagem de uma linha base, constituída de ar seco, por 12 horas. A concentração de NO_2 (em ppm) foi regulada através da porcentagem da mistura Ar seco / NO_2 , com um fluxo

total de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, com concentrações de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm, com temperatura de operação igual a 150°C .

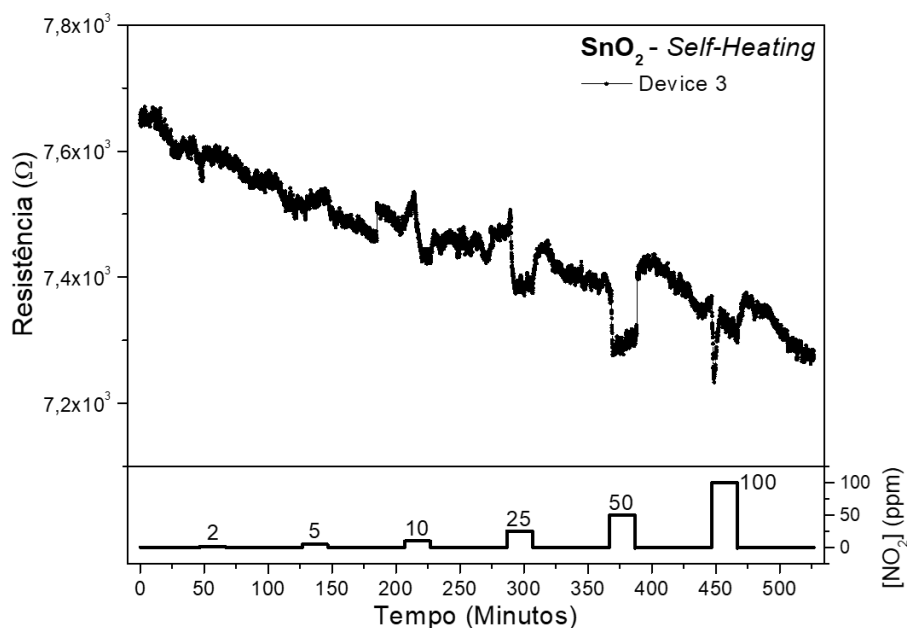
Dos 5 dispositivos preparados, apenas os Dispositivos 2 e 3 apresentaram sinais sensores distinguíveis da linha base (razão sinal/ruído detectável). As respostas sensoras são apresentadas nas Figuras 69 e 70, para os Dispositivos 2 e 3, respectivamente.

Figura 69 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 2, aquecido através do método de Self-Heating.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 70 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 3, aquecido através do método de Self-Heating.

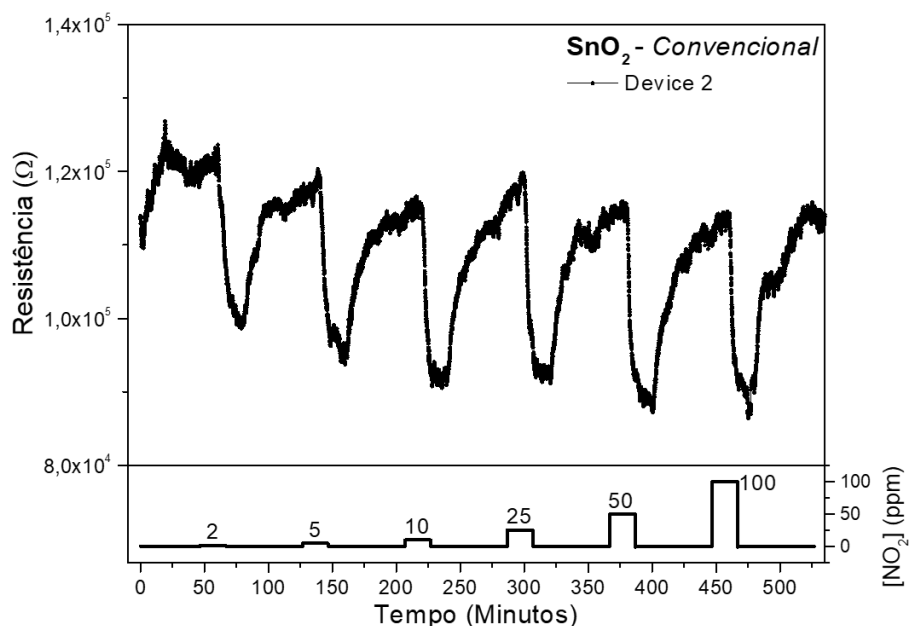


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Observando as Figuras 69 e 70 é possível ver que a linha-base não é tão constante, como observado para o estudo dos micro-discos de SnO na forma individual (Figuras 59 e 61), porém, ao contrário do esperado para um semiconductor do tipo-n, como é o caso do SnO_2 , a resistência desses materiais diminuíram na presença do NO_2 , ao invés de terem sua resistividade aumentada, além, claro, de um sinal sensor muito menor do que o obtido para as nanofitas de SnO_2 estudadas na forma de múltiplas estruturas depositadas sobre um eletrodo interdigital. A proposta para esses fenômenos serão feitas adiante, pois optou-se, primeiramente, por expor todos os resultados obtidos para as nanofitas estudadas de forma individual, e as mudanças na forma de realizar as medidas, que foram sendo ajustadas conforme os primeiros resultados foram sendo obtidos.

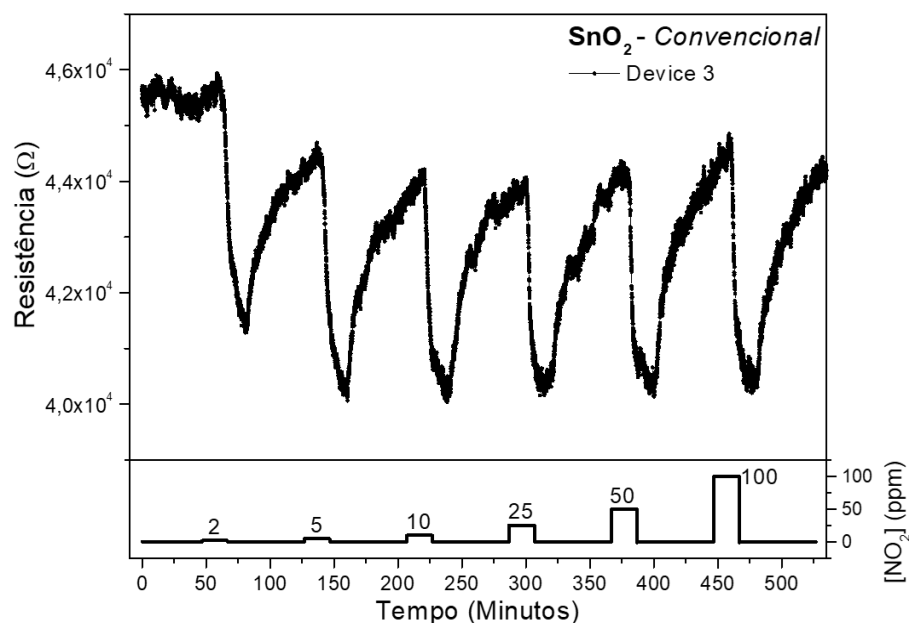
Esses mesmos dispositivos foram medidos novamente, porém utilizando o método convencional de aquecimento (onde toda a atmosfera encontra-se aquecida), e as novas curvas de resistência em função do tempo podem ser observadas nas Figuras 71 e 72, para os dispositivos 2 e 3, nessa ordem.

Figura 71 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 2, aquecido através do método convencional.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 72 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 3, aquecido através do método convencional.



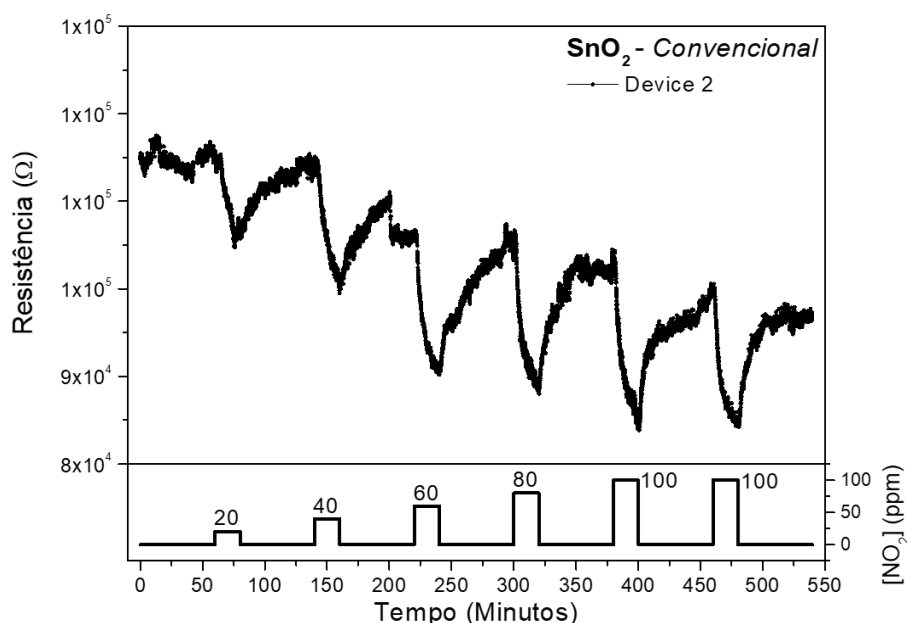
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Comparando as Figuras 71 e 72 com as Figuras 69 e 70, é possível perceber que a linha base permaneceu praticamente constante quando a medida foi realizada através do método convencional de aquecimento, sendo que as mesmas justificativas dadas na Seção 4.4.2 e 4.4.3 podem ser transferidas para as estruturas

estudadas na forma individual, ou seja, espécies de oxigênio na forma atômica (O^-), que existem em maior quantidade para uma câmara sensora com atmosfera totalmente aquecida, são mais efetivas na remoção do O^- que fica ligado ao sítio de Sn^{x+} após a saída de uma molécula de NO. Além disso, é possível perceber que para as amostras aquecidas pelo método convencional, variações na resistência do material são observadas para concentrações de 2 e 5 ppm, que durante o método de *self-heating* não foi observado, indicando uma melhora no limite de detecção (LOD) nesse tipo de aquecimento externo, como também já fora mostrado.

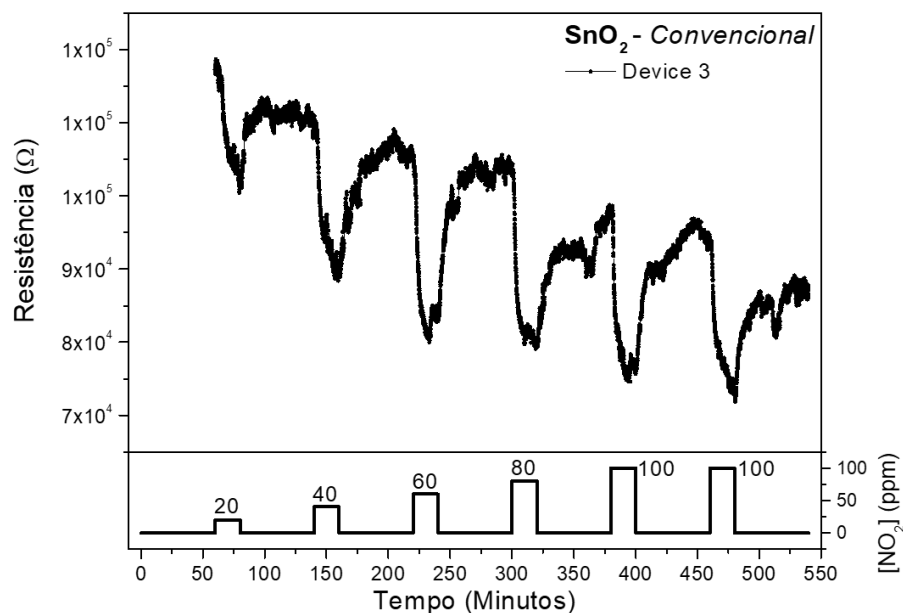
Por último, as Figuras 73 e 74 mostram as duas últimas medidas sensoras realizadas para esses dois dispositivos (2 e 3), dessa vez utilizando diferentes concentrações do gás analito. A partir dessas medidas, todas as outras foram realizadas pelo método convencional de aquecimento, com concentrações de NO_2 iguais a 20, 40, 60, 80 e 100 ppm, medidas em 150 °C.

Figura 73 - Variação da resistência em função das diferentes $[NO_2]$, para o Dispositivo 2, aquecido através do método convêncional. Diferentes $[NO_2]$ foram utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

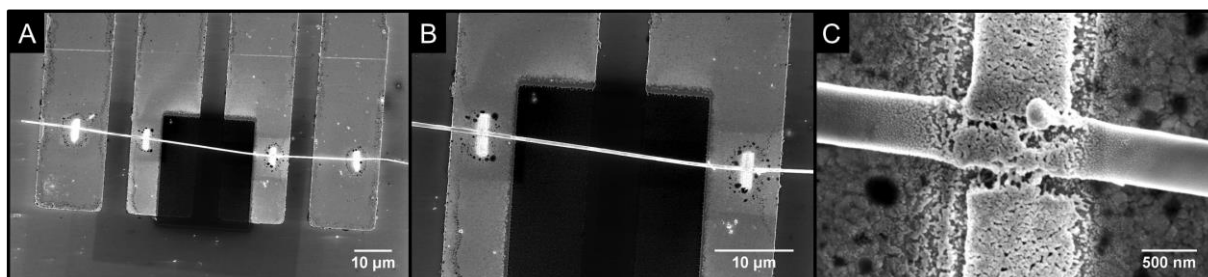
Figura 74 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 3, aquecido através do método convêncional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Dos 5 dispositivos preparados inicialmente, apenas o 2 e o 3 apresentaram resposta sensora, então decidiu-se investigar o motivo dos Dispositivos 1, 3 e 5 não funcionarem. Inseriu-se esses 3 dispositivos no FIB e realizou-se a inspeção dos mesmos. A Figura 75 mostra como se encontrava o Dispositivo 1 após as medidas sensoras realizadas através do método *self-heating*.

Figura 75 - Dispositivo 1, inspecionado no FIB, após as primeiras medidas sensoras realizadas pelo método *self-heating*.



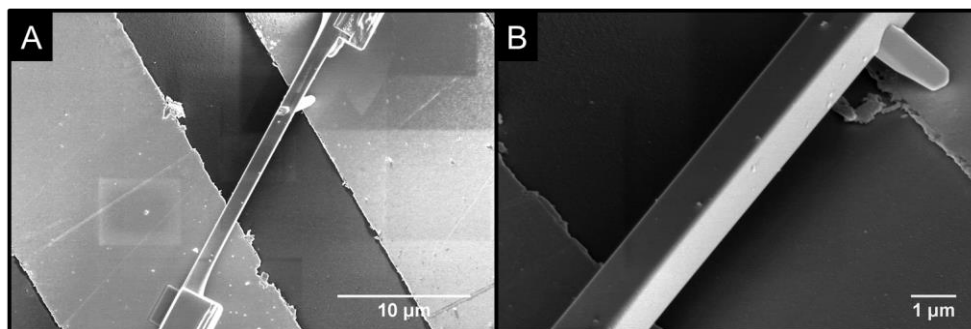
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Olhando a Figura 75A percebe-se que a nanofita de SnO_2 encontra-se intacta, porém com o aumento da magnificação, percebe-se que os contatos realizados por Pt-EBID se degradaram. Pelos estudos preliminares feitos com os contatos do FIB, observou-se que em 150 $^\circ\text{C}$ eles não deveriam deteriorar-se, porém a fonte de

tensão *Agilent* utilizada para as medidas *multi-canais* (6 amostras concomitantes) aplica uma tensão elevada (aproximadamente 4V para uma resistência de $10^4 \Omega$), fazendo com que pontos de maior resistência, como o contato metal-semicondutor, sofram com aquecimento demasiado. Os contatos foram refeitos, e tentou-se medir esse mesmo Dispositivo 1 (reformado) com a *Kiethley* (método convencional de aquecimento), porém nenhum sinal sensor foi observado. Uma explicação para isso está num possível curto-circuito causado pela platina da deposição induzida por elétrons (Pt-EBID). Se olhar atentamente para a Figura 75A, é possível ver uma espécie de sombra, entre os eletrodos centrais (mais brilhante) que pode ser associada ao compósito de platina do FIB, que gera uma resistência equivalente (resistências da fita e da platina em paralelo) capaz de mascarar o sinal sensor.

Após atentar-se a isso, durante o preparo do Dispositivo 4, a região entre os eletrodos centrais foi limpa com o auxílio do feixe de íons, removendo o filme fino de Pt-EBID. Imagens da nova fita de SnO_2 conectada ao Dispositivo 4, após a remoção da primeira, podem ser vistas na Figura 76.

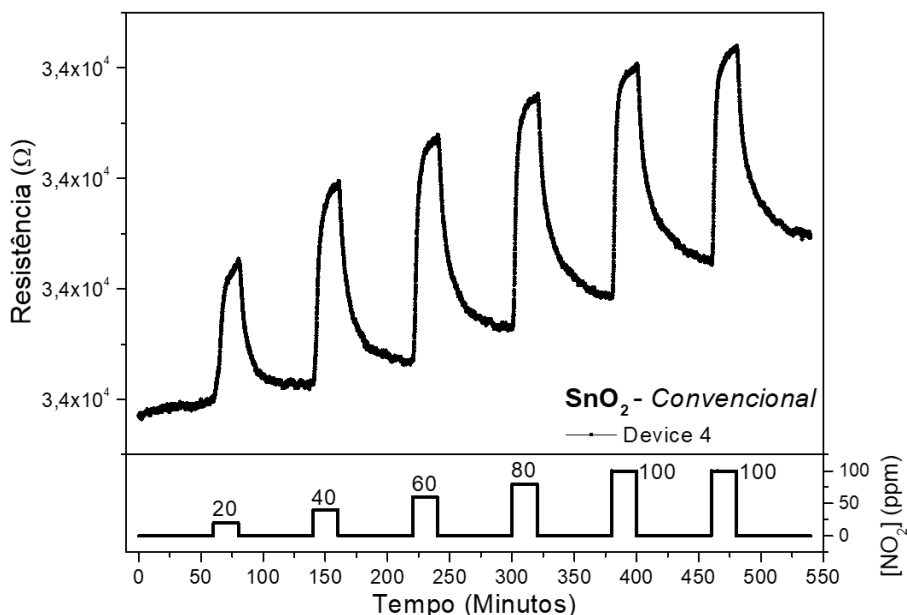
Figura 76 - Novo Dispositivo 4, com uma nova fita de SnO_2 conectada aos eletrodos, após a remoção da fita inicialmente presente na Figura 67. Largura da face maior igual a $1,07 \mu\text{m}$ e espessura igual a 770 nm .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A variação da resistência elétrica do Dispositivo 4, em função da concentração de NO_2 , ao longo da medida sensora, pode ser vista na Figura 77.

Figura 77 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o novo Dispositivo 4, aquecido através do método convencional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



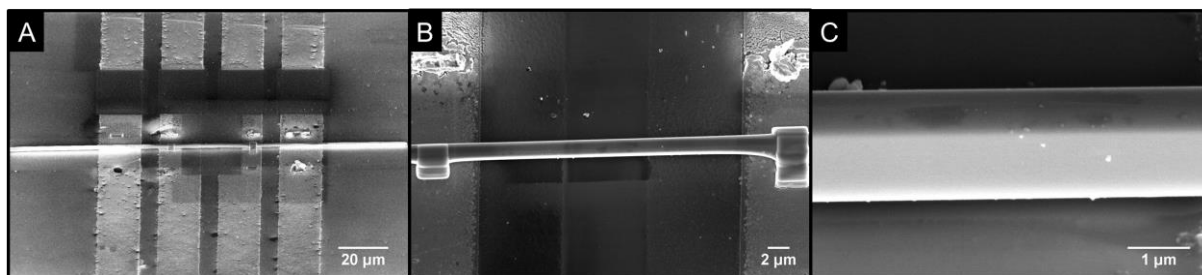
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Percebam que a escala do eixo das ordenadas (valores de resistência) permanece todo o tempo em $3,4 \times 10^4 \Omega$, mesmo com ela indo de 33500 a 34300. Isso significa que a variação de resistência é muito sutil e que fatores como a Pt-EBID em curto-circuito realmente poderiam acabar mascarando o sinal sensor.

A Figura 77, diferentemente das Figuras 69 a 74, mostrou um aumento da resistência do material com a liberação do NO_2 , como esperado para um semicondutor do tipo-n.

O último dispositivo a ser inspecionado foi o Dispositivo 5, onde a fita “gigante” se desprende no processo de preparo para inseri-lo no FIB, indicando que o sinal sensor não observado pode ser resultado da falta de contato elétrico entre a fita e os eletrodos de ouro, medindo apenas uma corrente de fuga como resultado da Pt-EBID, que necessitou longos tempos de deposição visto o espaçamento entre o eletrodo e a fita e a própria largura da fita. Desse modo, a região foi limpa com o auxílio do feixe de íons, e uma nova fita foi selecionada para ser colocada no local da anterior. Detalhes da nova fita de SnO_2 preparada sobre o Dispositivo 5 podem ser vistos na Figura 78, a seguir:

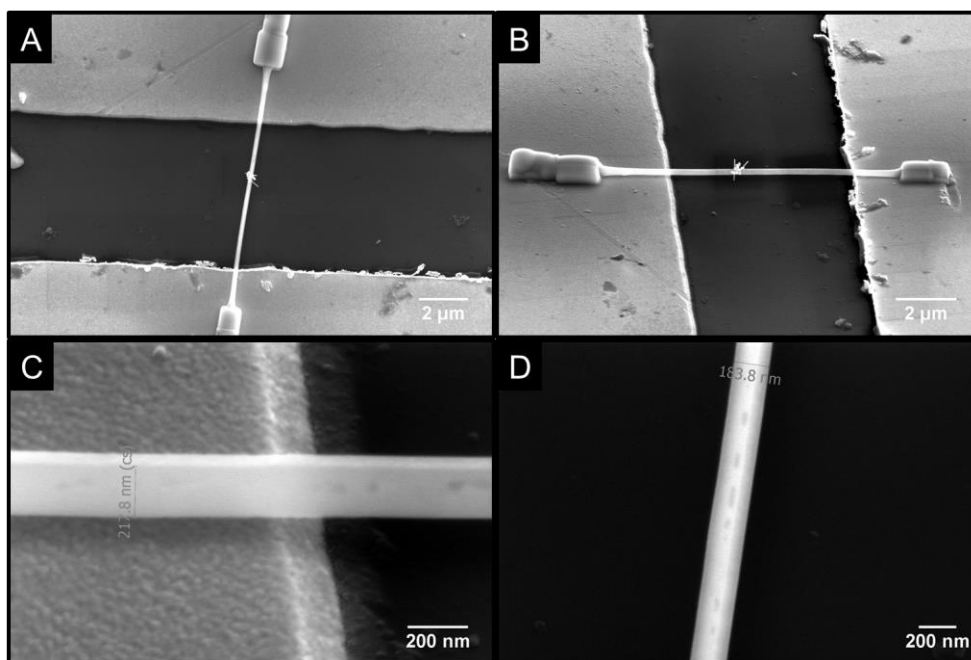
Figura 78 - Novo Dispositivo 5, com uma nova fita de SnO₂ conectada aos eletrodos, após a remoção da fita inicialmente presente na Figura 68. Largura da face superior igual a 934 nm e espessura igual a 1,24 μm .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

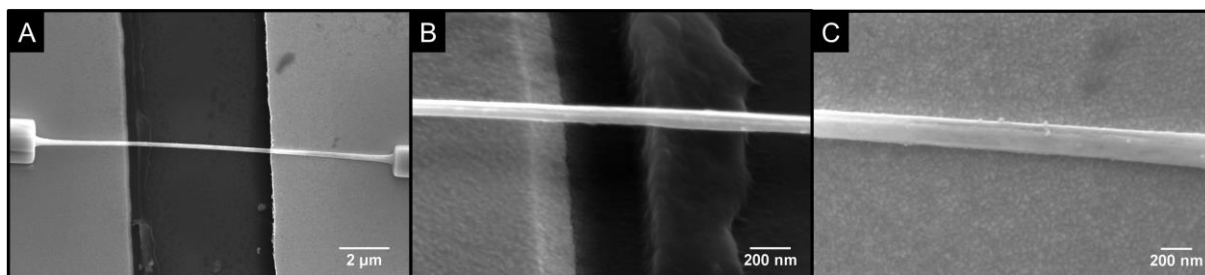
Infelizmente, essa nova fita preparada sobre o Dispositivo 5 também não apresentou sinal sensor. Isso levou a pensar que a melhor abordagem seria preparar novos dispositivos sobre eletrodos virgens e, também, sem fazer aquele desbaste na região central dos eletrodos, conforme mostrado na Figura 63. Os novos dispositivos preparados serão designados com um X na frente do seu número, por exemplo, Dispositivo X01, X02 e X03, para os três outros dispositivos nanofabricados, que podem ser vistos nas Figuras 79, 80 e 81.

Figura 79 - Dispositivo X01. Nanofita de SnO₂ vista em A) 0° e B) 52°. C) Espessura da fita de SnO₂ igual a aproximadamente 218 nm e D) Largura da nanofita de SnO₂ igual a ~184 nm.



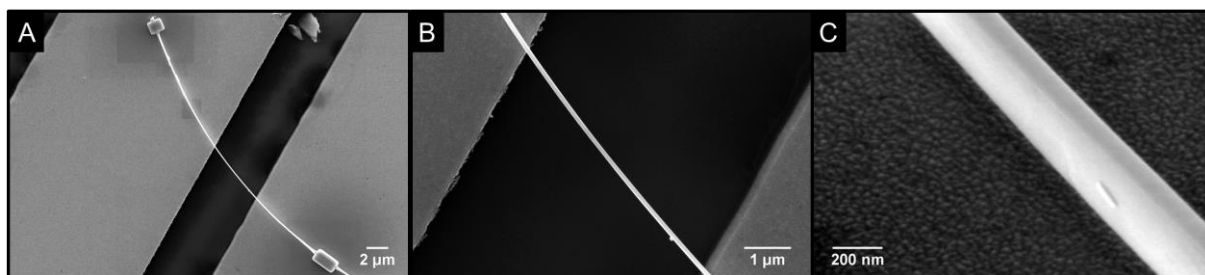
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 80 - Dispositivo X02. A) Nanofita de SnO₂ vista em 0°. B) Porta-amostra inclinado em 52° mostrando a largura da fita igual a 43nm. C) Vista da lateral e superfície da fita, mostrando uma espessura de 37 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

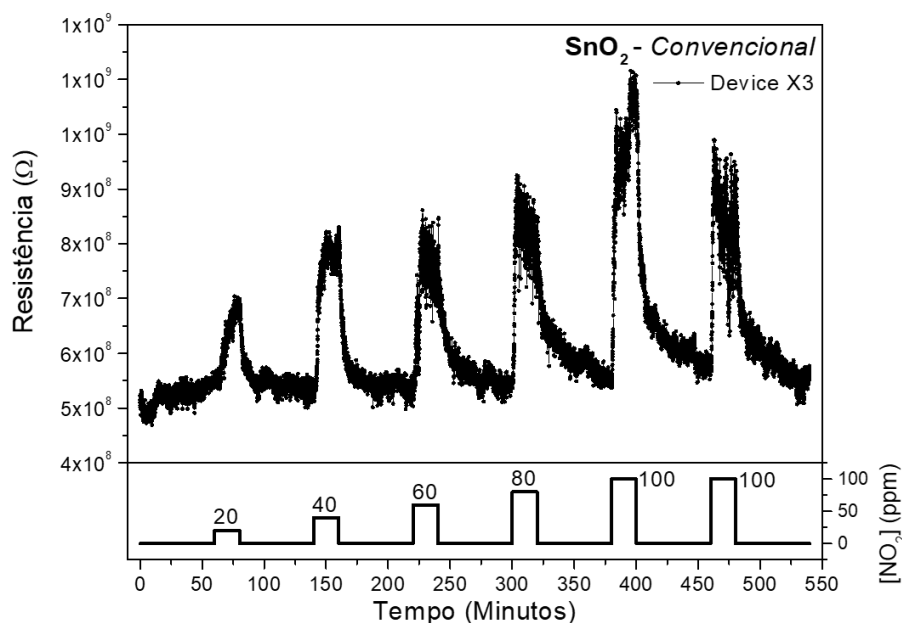
Figura 81 - Dispositivo X03. A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando a homogeneidade da fita. C) Porta-amostra em 52° mostrando uma largura de 185 nm e uma espessura de 97 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Em relação a esses três novos dispositivos, apenas o Dispositivo X03 apresentou um sinal sensor mensurável, conforme pode ser visto na Figura 82.

Figura 82 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo X03, aquecido através do método convencional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Novamente, observa-se uma resposta típica para um semiconductor tipo-n, como é o SnO_2 , onde a resistência do material aumenta com a liberação do gás oxidante.

A Tabela 3 apresenta os sinais sensores obtidos através da análise das curvas mostradas nas Figuras 73, 74, 77 e 82, para os Dispositivos 2, 3, 4 (novo) e X03, respectivamente.

Tabela 3 - Sinal sensor para as diferentes concentrações de NO_2 , com os Dispositivos contendo SnO_2 operados em 150°C , atingindo através do método convencional de aquecimento.

Sinal Sensor					
Dispositivo	20 ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
2	1,04	1,27	1,32	1,37	1,72
3	1,22	1,25	1,31	1,30	1,64
4 (Novo)	1,009	1,011	1,015	1,012	1,013
X03	1,30	3,50	1,42	1,60	5,73

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Estudos anteriores (SCHIPANI et al., 2017) mostraram que a diferença entre a eletronegatividade do SnO_2 , reportada na literatura como sendo igual a 6,24 (XIA et al., 2014) (ISLAM; HAKIM, 1986), e a função trabalho da platina (com valores reportados de 5,6 até 5,9 eV (HOLZL; SCHULTE, 1979)), não pode ser responsável

pela criação de contatos não-ôhmicos, que alterariam o mecanismo de condução durante as medidas sensoras, pois uma vez que a eletronegatividade do material é maior que a função trabalho do metal, a barreira de contato é negativa, resultando em nenhum impedimento para a injeção de cargas. A explicação para esse comportamento tipo-p apresentado pelos Dispositivos 01 e 02 foi encontrada na literatura com o estudo de nanoestruturas porosas de Pt-SnO₂, onde uma pequena quantidade de platina na superfície do material é capaz de gerar buracos e alterar o comportamento da superfície para tipo-p (SHAO et al., 2016), desse modo, garantir um total recobrimento da platina (contato metálico), ao invés de uma grande quantidade de PtO-C (compósito com menor quantidade de platina) - que depende muito das condições de deposição por EBID -, é essencial para garantir um total comportamento tipo-n.

Desse modo, optou-se por analisar, a primeiro momento, apenas as respostas sensoras dos Dispositivos 04 (Novo) e X03, uma vez que os mesmos apresentaram comportamento típico de um semicondutor tipo-n.

Através da equação: Sinal Sensor = C x [R/(R-L_D)]², calculou-se o comprimento da camada de Debye para o SnO₂, na presença de 100 ppm de NO₂, em 423K. O valor experimental encontrado, utilizando R_{04 (Novo)} igual a 385 nm, SS_{04 (Novo)} igual a 1,013, R_{X03} igual a 48,5 nm e SS_{X03} igual a 5,73, foi de 30 nm.

O valor de 30 nm encontrado é muito razoável, uma vez que na literatura, os valores de comprimento de Debye para o SnO₂ vão de 43 nm para 500 K até 129 nm para 400 K (BARSAN; WEIMAR, 2001) (KOLMAKOV et al., 2005) (WANG et al., 2008), calculados em atmosfera ambiente, através do uso da equação (48), utilizando parâmetros de semicondutores, e valores de densidade de portadores de cargas obtidos por medidas Hall.

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon * \epsilon_0 * k_B * T}{q^2 * n_b}} \quad (48)$$

Na equação (48), L_D é o comprimento de Debye, ϵ é a constante dielétrica do material, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em K, q é o valor da carga elementar e n_b é a concentração dos portadores de cargas majoritários.

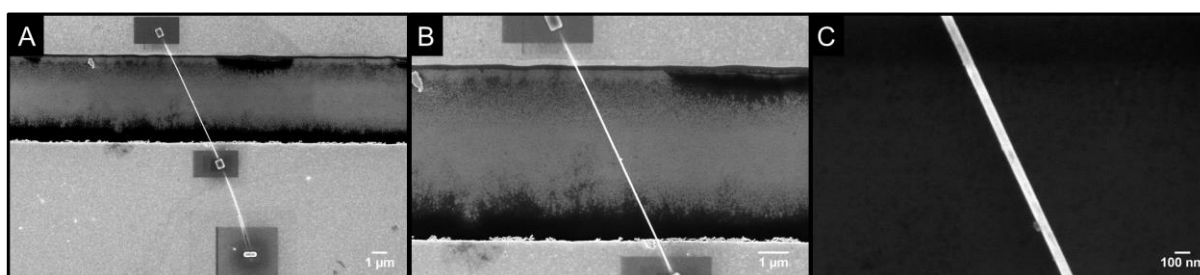
Esse valor de 30 nm encontrado explica o porque da melhor resposta das nanofitas de SnO₂ se comparadas aos micro-discos de SnO, que teve seu

comprimento de Debye estimado como sendo 25 nm em 373 K (e por estudos anteriores vimos que a tendência é L_D aumentar com a diminuição da temperatura (BARSAN; WEIMAR, 2001), logo o valor de 25 nm estimado para os discos de SnO seria menor em 423 K, temperatura na qual fora calculado para as fitas de SnO₂). As nanofitas de SnO₂ apresentaram melhor resposta que os micro-discos de SnO tanto na forma de múltiplas estruturas, quanto na forma individual, onde nesse último método, um sinal de 5,73 foi encontrado, mesmo utilizando uma fita com espessura de 185 nm, ligeiramente mais espessa que o micro-disco de SnO do Dispositivo 2, estudado anteriormente. Essas observações mostram que essa forma de calcular o comprimento de Debye do material, através de medidas sensoras é um método confiável que forneceu valores fidedígnos com aqueles já reportados na literatura, sendo útil para calcular esse valor de L_D quando medidas Hall são inviáveis.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para nanofitas de Sn₃O₄ estudadas na forma individual, sendo que a forma de apresentação dos resultados será semelhante ao que fora feito com os dispositivos de SnO₂ do tipo *single-element*.

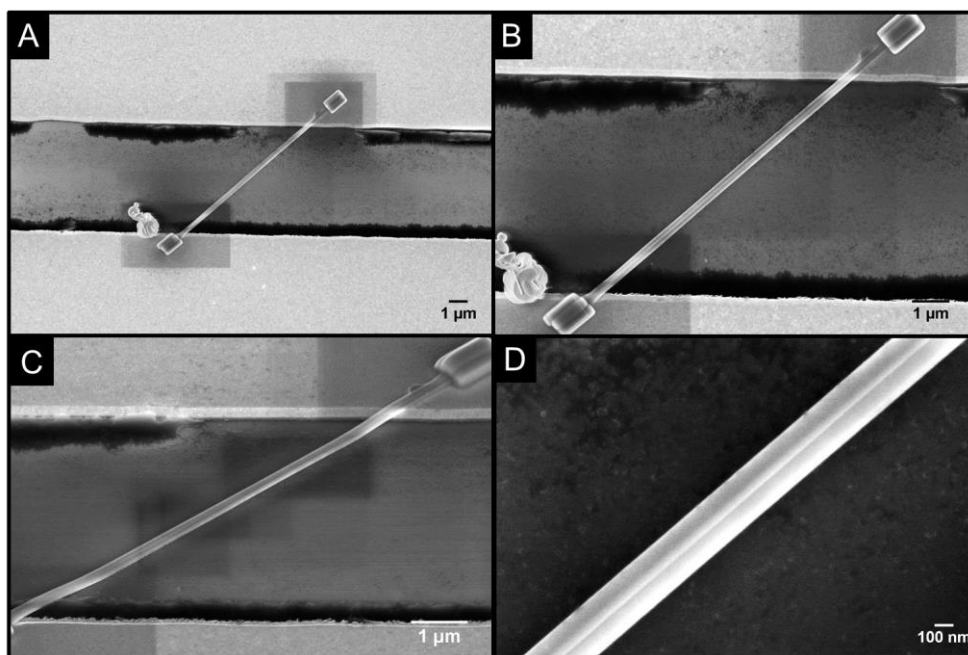
No preparo dos 5 dispositivos iniciais as nanofitas de Sn₃O₄ foram gotejadas nos eletrodos propriamente limpos (ciclo de acetona, álcool isopropílico, metanol, *plasma cleaning*), de uma solução bastante diluída de Sn₃O₄ em IPA, e ao encontrar nanofitas conectando (ou próximas de conectar) os eletrodos centrais, contatos por Pt-EBID foram feitos. Os 5 dispositivos designados de 1 a 5, podem ser vistos nas Figuras 83-87, a seguir:

Figura 83 - Dispositivo 1 contendo nanofita de Sn₃O₄. A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando a homogeneidade da fita. C) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 60,8 nm. Espessura não pode ser medida apenas inclinando o porta-amostra em 52°.



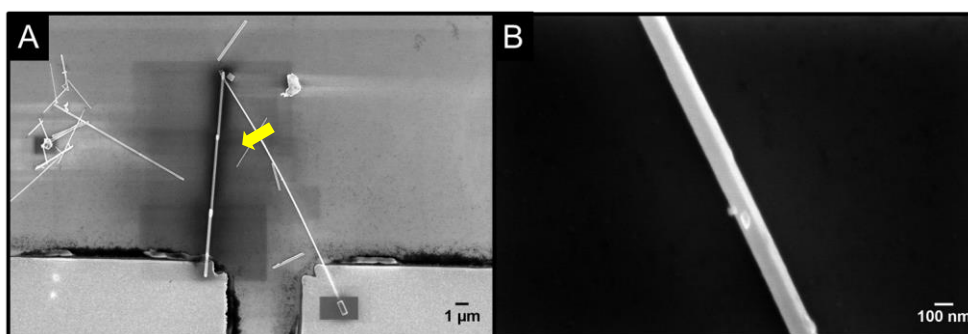
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 84 - Dispositivo 2 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando a homogeneidade da fita. C e D) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 225 nm e espessura de 43,3 nm.



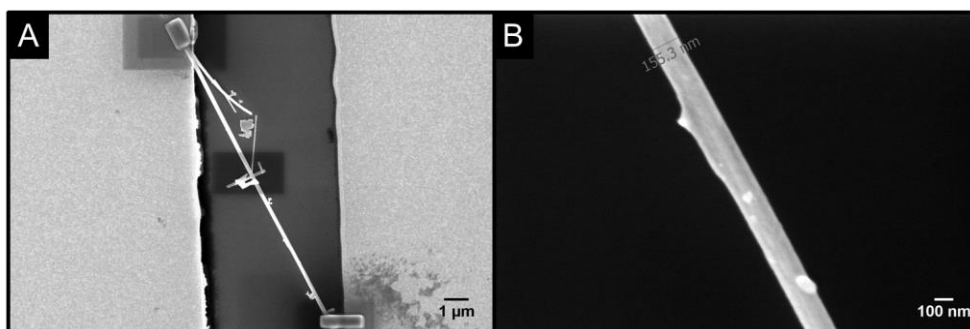
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 85 - Dispositivo 3 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita (indicada com seta) conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 82,9 nm e espessura de 41,4 nm.



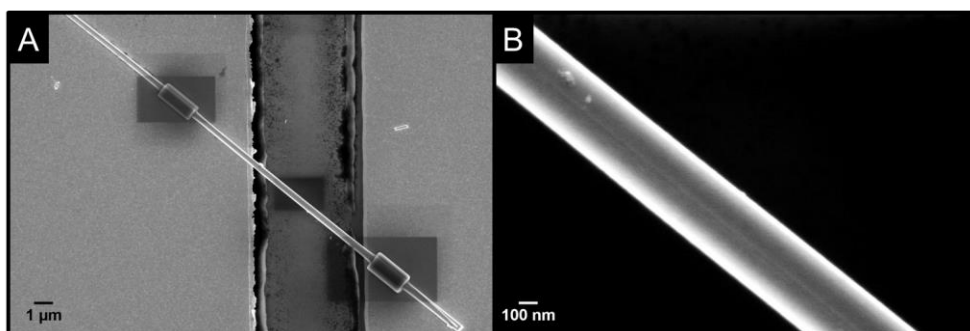
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 86 - Dispositivo 4 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 155,3 nm. Espessura não foi possível de ser medida, mesmo inclinando o porta-amostra em 52° .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

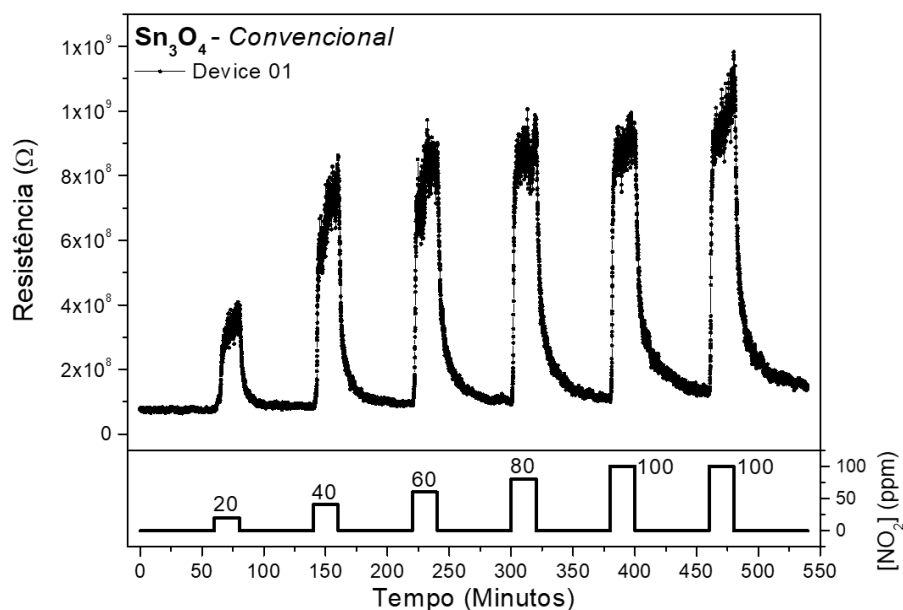
Figura 87 - Dispositivo 5 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 369 nm. Espessura não foi possível de ser medida, mesmo inclinando o porta-amostra em 52° .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

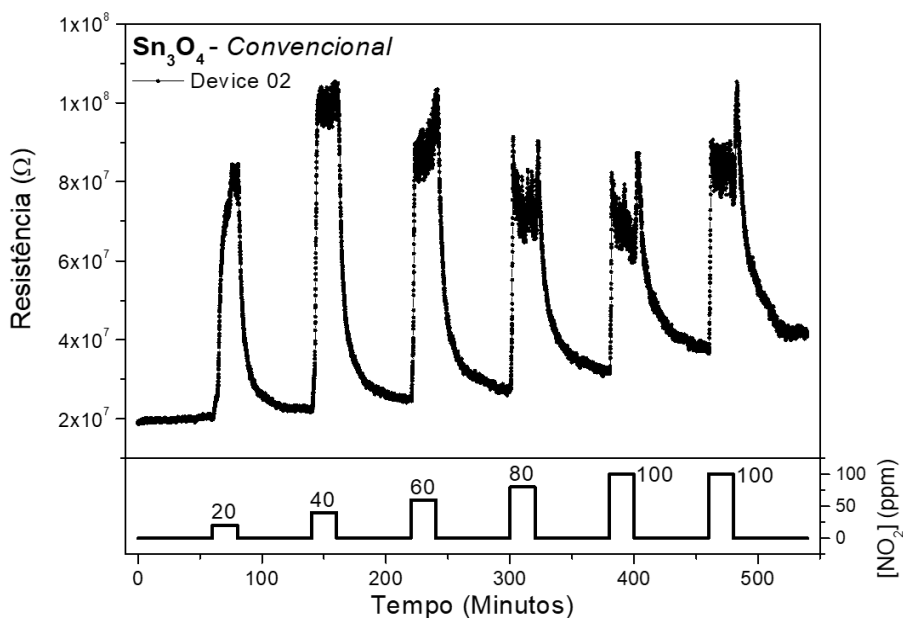
Dos cinco dispositivos apresentados nas Figuras 83-87, apenas os Dispositivos 1 e 2 apresentaram resposta sensora. Nesses dois primeiros dispositivos a razão sinal/ruído foi suficiente para detectar a mudança no valor de resistividade da linha base, e as variações de resistência desses materiais em função das diferentes concentrações de NO_2 podem ser vistas nas Figuras 88 e 89.

Figura 88 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 1, aquecido através do método convêncional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

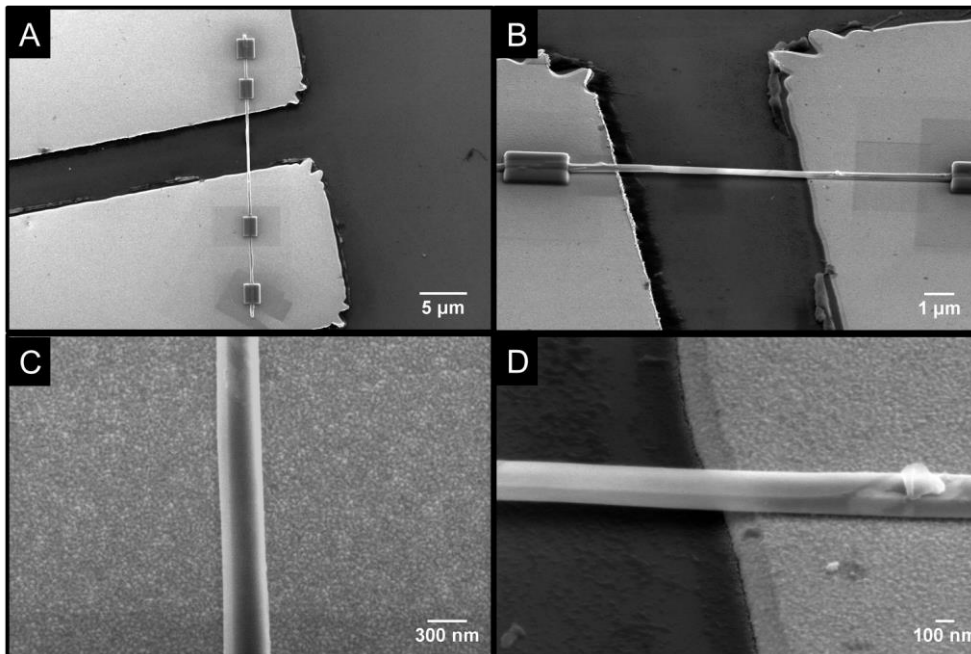
Figura 89 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo 2, aquecido através do método convêncional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

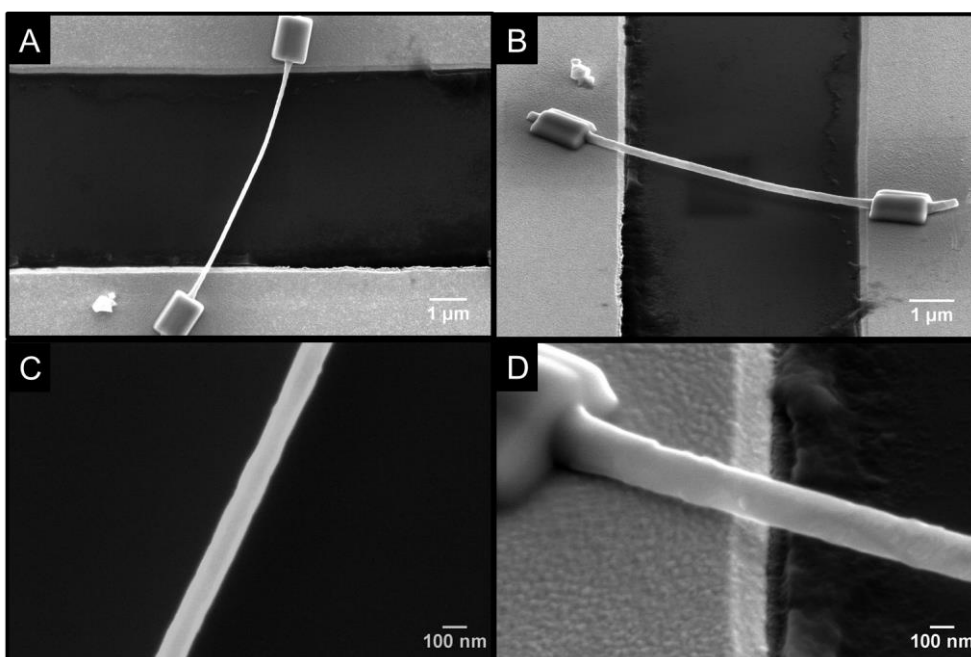
Uma vez que reformar os eletrodos iniciais não estavam resultando em novos dispositivos com respostas sensoras, optou-se por preparar novas fitas em eletrodos ainda não utilizados, ou seja, Dispositivos X01, X02, X03, X04, X05, que poderão ser vistos nas Figuras 90-94, respectivamente.

Figura 90 - Dispositivo X01 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem com o porta-amostra em 52° mostrando que toda a fita está em contato com os eletrodos. C) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 321 nm e D) espessura de 96 nm.



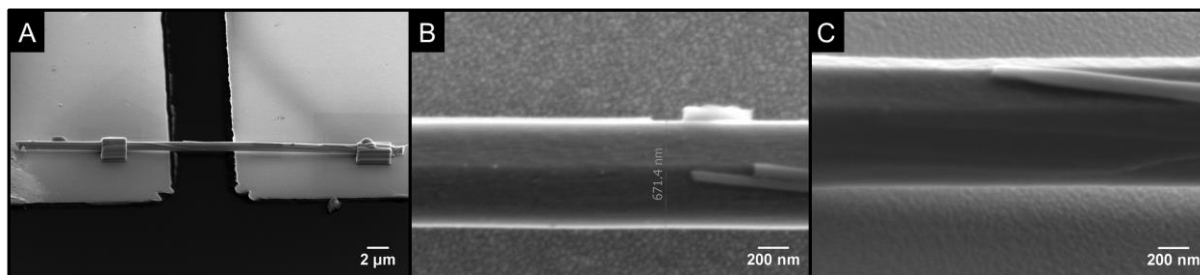
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 91 - Dispositivo X02 contendo nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem com o porta-amostra em 52° mostrando que toda a fita está em contato com os eletrodos. C) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 106 nm. D) Vista lateral da nanofita de Sn_3O_4 . Espessura não pode ser medida apenas inclinando o porta-amostra em 52° .



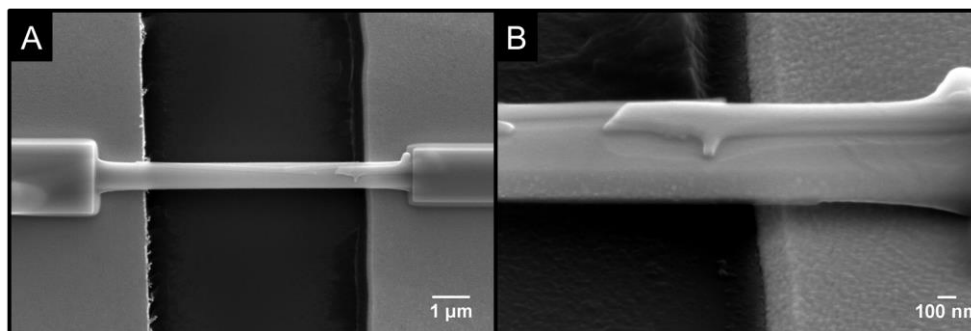
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 92 - Dispositivo X03 contendo uma nova nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação mostrando uma largura de 671 nm. C) Imagem de maior magnificação, com o porta-amostra em 52° , mostrando uma espessura de 621 nm.



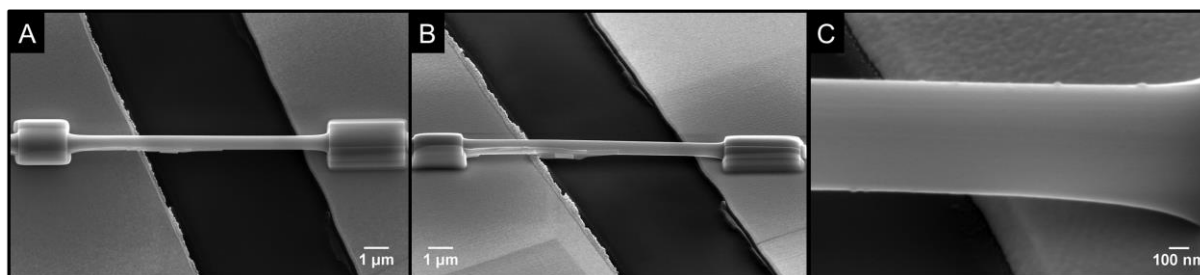
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 93 - Dispositivo X04 contendo uma nova nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação, com o porta-amostra em 52° , mostrando uma largura de 695 nm e uma espessura de 218 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

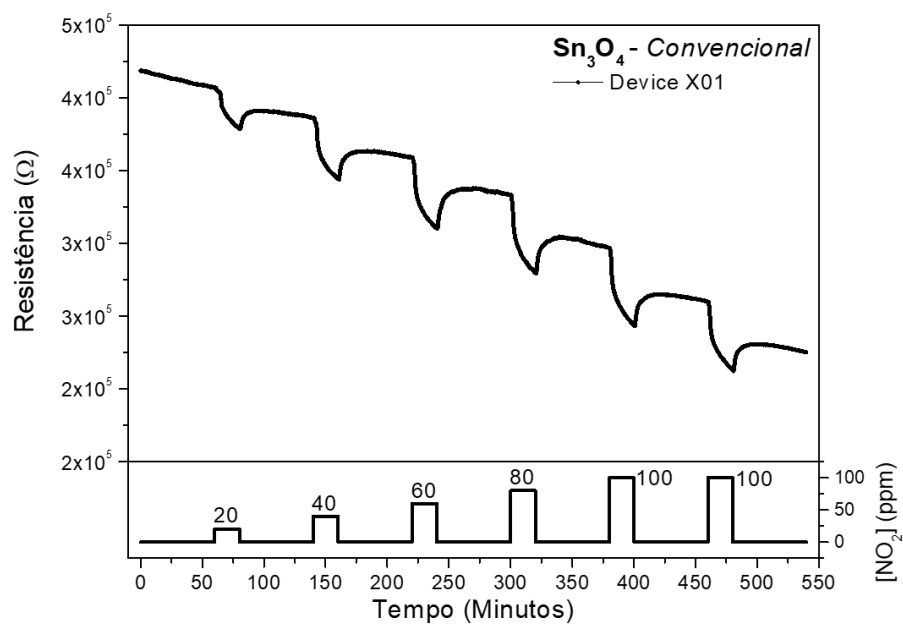
Figura 94 - Dispositivo X05 contendo uma nova nanofita de Sn_3O_4 . A) Vista de toda a fita conectada aos eletrodos centrais. B) Imagem de maior magnificação, com o porta-amostra em 52° . C) Imagem de maior magnificação, com o porta-amostra em 52° , mostrando uma largura de 681 nm. Espessura não pode ser medida apenas inclinando o porta-amostra em 52° .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

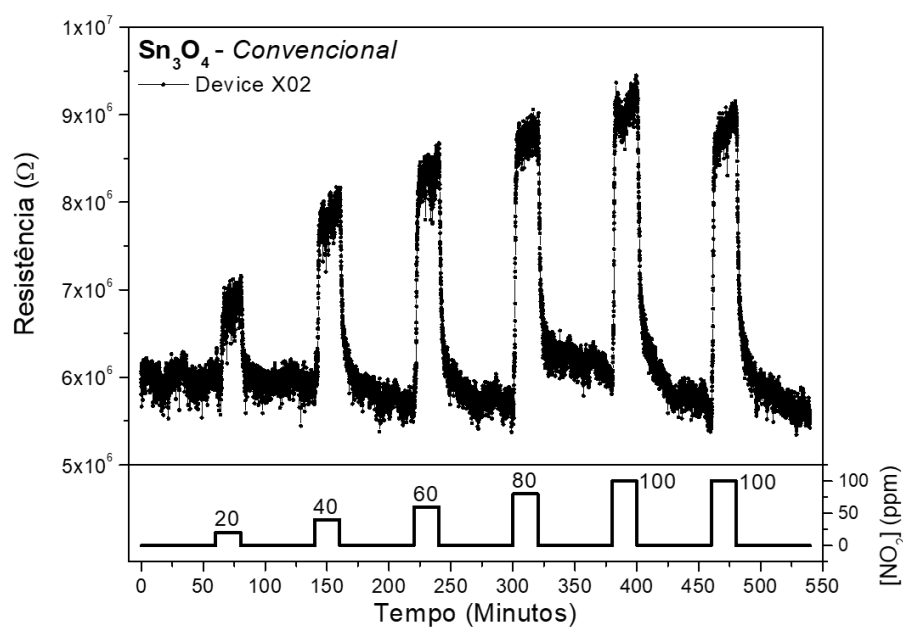
Dos novos dispositivos, aqueles mostrados nas Figuras 90, 91, 92 e 93 apresentaram resposta sensora e as curvas de resistência em função das diferentes concentrações de NO_2 podem ser vistas nas Figuras 95, 96, 97 e 98 para os Dispositivos X01, X02, X03 e X04, respectivamente.

Figura 95 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo X01, aquecido através do método convêncional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



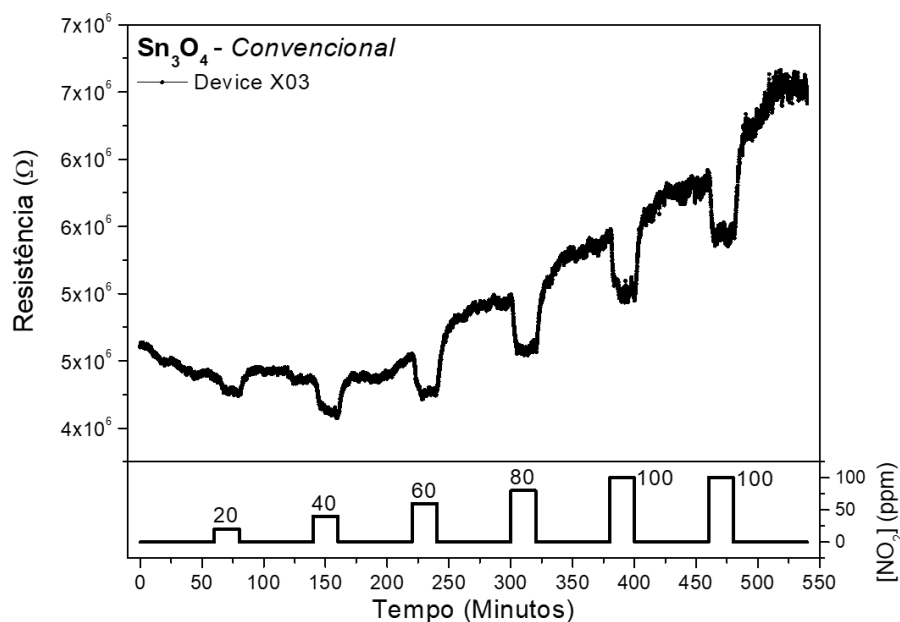
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 96 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo X02, aquecido através do método convêncional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



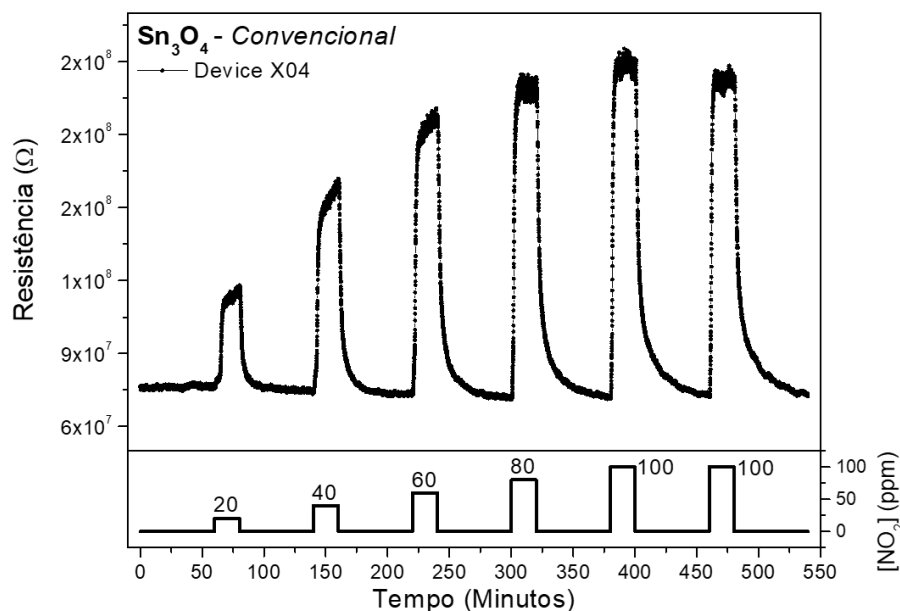
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 97 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo X03, aquecido através do método convêncional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 98 - Variação da resistência em função das diferentes $[\text{NO}_2]$, para o Dispositivo X04, aquecido através do método convêncional. Diferentes $[\text{NO}_2]$ foram utilizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

As respostas sensoras observadas nas Figuras 88, 89, 96 e 98 são típicas de um semiconductor tipo-n. Esse tipo de comportamento era esperado, principalmente para o Sn_3O_4 , pois além de ser um semiconductor intrínseco do tipo-n, a eletronegatividade do Sn_3O_4 é reportada como sendo igual a 5,91 eV, ou seja, muito

próximo dos valores de 5,6 até 5,9 eV reportados para a função trabalho da platina (HOLZL; SCHULTE, 1979), sendo que esses valores de função trabalho da platina podem variar em até 0,14 eV, dependendo da quantidade de carbono presente (LI, 1990), e é conhecido a presença de carbono no compósito Pt-C depositado pelo método Pt-EBID. Essa proximidade entre os valores de eletronegatividade do Sn_3O_4 e função trabalho da platina garante um contato ôhmico para esse material.

Já as curvas de resistência em função da $[\text{NO}_2]$, com comportamento tipo-p, visto nas Figuras 95, 97 foram atribuídas, a primeiro momento, como sendo possíveis fitas de SnO_2 , ao invés de fitas de Sn_3O_4 . Como comentado na seção 4.1, as nanofitas de Sn_3O_4 são formadas praticamente na mesma posição das nanofitas de SnO_2 branco, e mesmo separando esses materiais cuidadosamente (com base nas diferentes cores), podem restar algumas fitas de SnO_2 no meio do material amarelado, não distinguíveis a olho nu. Porém, olhando-se atentamente para o Sn_3O_4 e o SnO_2 no MEV, pode-se perceber que o material com estado de oxidação intermediário apresenta indícios de um crescimento em camadas, observável nas Figuras 90 e 92, porém não nas Figuras 91 e 93, o que levou a interpretar os Dispositivos X01 e X03 como contendo nanofitas individuais de SnO_2 , que nos estudos futuros serão analisados juntamente com os resultados da Tabela 5. E, uma vez que durante o preparo dos dispositivos, a influência da quantidade de PtO-C não era conhecida e as nanofitas dos dispositivos X01 e X03 eram relativamente espessas, utilizou-se maiores correntes para realizar a deposição, garantindo um contato menos puro em relação a Pt^0 , por isso esse comportamento tipo-p, que aparentemente só ocorre na superfície do SnO_2 .

A Tabela 4 apresenta os sinais sensores obtidos através da análise das curvas mostradas nas Figuras 88, 89, 95, 96, 97 e 98, para os Dispositivos 1, 2, X01, X02, X03 e X04, respectivamente.

Tabela 4 - Sinal sensor para as diferentes concentrações de NO₂, com os Dispositivos contendo Sn₃O₄ operados em 150 °C, atingindo através do método convencional de aquecimento.

Sinal Sensor					
Dispositivo	20 ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
1	5,08	9,22	8,87	8,51	9,59
2	4,61	4,69	4,29	2,74	2,19
X01	1,10	1,13	1,30	1,56	1,50
X02	1,17	1,33	1,55	1,53	1,58
X03	1,03	1,07	1,19	1,08	1,20
X04	1,57	2,14	2,54	2,78	2,89

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Do mesmo modo que foi realizado para os micro-discos de SnO e as nanofitas de SnO₂, através da equação: $\text{Sensor Signal} = C \times [R/(R-L_D)]^2$, calculou-se o comprimento da camada de Debye para o Sn₃O₄. Porém, visto o comportamento das curvas de resistência *versus* [NO₂] das Figuras 89 e 98 (comportamento tipo-n, com espessura medida com precisão) escolheu-se o pico de 40 ppm de NO₂, pois era aquele que apresentava a saturação, e extrapolou-se o valor de L_D para 100 ppm (valor calculado para 40 ppm $\times$ 2,5), em 423K. O valor experimental encontrado, utilizando R₀₂ igual a 21,65 nm, SS₀₂ igual a 4,69, R_{X04} igual a 109 nm e SS_{X04} igual a 2,14, foi de 20 nm.

Ao melhor do nosso conhecimento, o valor do comprimento de Debye do Sn₃O₄ ainda não foi reportado na literatura, porém o valor encontrado está muito próximo dos valores obtidos, por esse método, para o SnO e o SnO₂. O valor de 20 nm é menor do que os 30 nm encontrados para o SnO₂, porém o sinal sensor observado para esses dispositivos com uma única estrutura de Sn₃O₄ foi maior do que o encontrado para as fitas de SnO₂, fato que tem sua explicação baseada na maior dificuldade de se achar fitas de SnO₂ com espessuras abaixo de 100 nm, como é facilmente encontradas fitas de Sn₃O₄.

Se comparar o sinal sensor (com 40 ppm de NO₂) de 3,50 para uma nanofita de SnO₂ com espessura de 97 nm (Dispositivo X03) e um sinal sensor de 4,69 para uma nanofita de Sn₃O₄ (Dispositivo 2), claramente percebe-se um menor valor de L_D para o Sn₃O₄ frente a exposição ao NO₂.

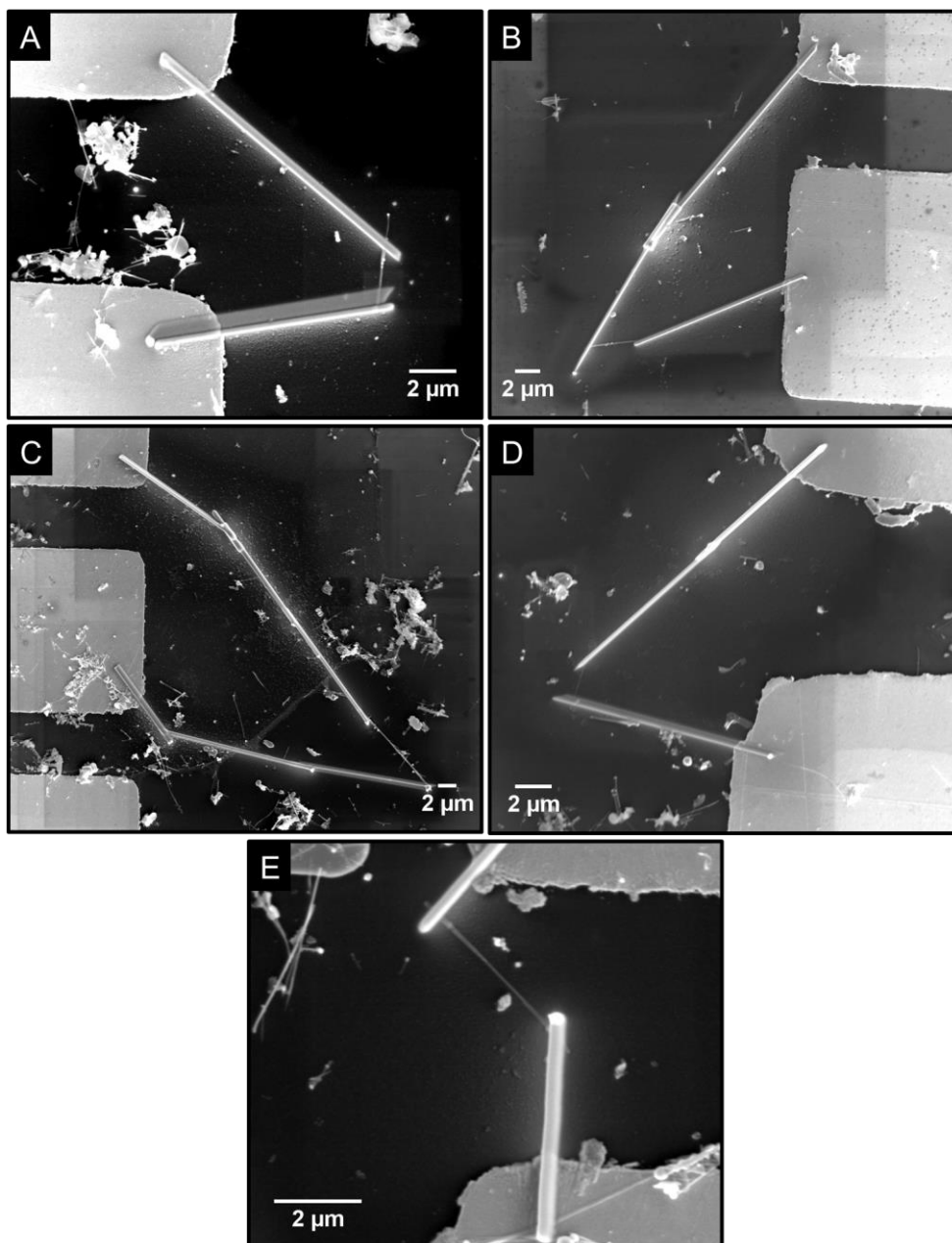
Por enquanto, nesse trabalho, buscou-se expor os resultados obtidos para os dispositivos contendo uma única nanoestrutura, assim como os valores de comprimento de Debye (L_D) calculados, porém um estudo mais aprofundado deverá

ser feito para explicações um pouco mais elaboradas. Ao que tudo indica, o conhecimento adquirido estudando esses mesmos materiais na forma de múltiplas estruturas pode ser trazido para os *single-element devices*, tomando alguns cuidados com as condições de contorno.

Encerrar-se-à a exposição dos resultados mostrando os 11 dispositivos contendo nanofitas de SnO, preparados na forma de estruturas individuais. Desses 11 dispositivos, nenhum apresentou resposta sensora e, até então, atribuiu-se a pequena área ativa para que ocorra adsorção do gás analito e, também, a diferença entre a eletronegatividade do SnO, com valor reportado de 5,68 eV (XIA et al., 2014), e a função trabalho da platina; onde a barreira de potencial gerada na região de contato possa estar mascarando o sinal sensor, uma vez que nesse caso onde a eletronegatividade do material é menor que a função trabalho do metal, a barreira formada é não-ôhmica. A primeiro momento, essa ausência de sinal sensor tinha sido atribuída a possível total depleção do material (camada deplecionada maior que a camada de Debye), porém testes foram feitos utilizando H₂ (gás redutor, que deveria diminuir a área deplecionada) e N₂ como linha base (material inicialmente não-deplecionado) antes da exposição ao NO₂ e, novamente, nenhum sinal foi observado.

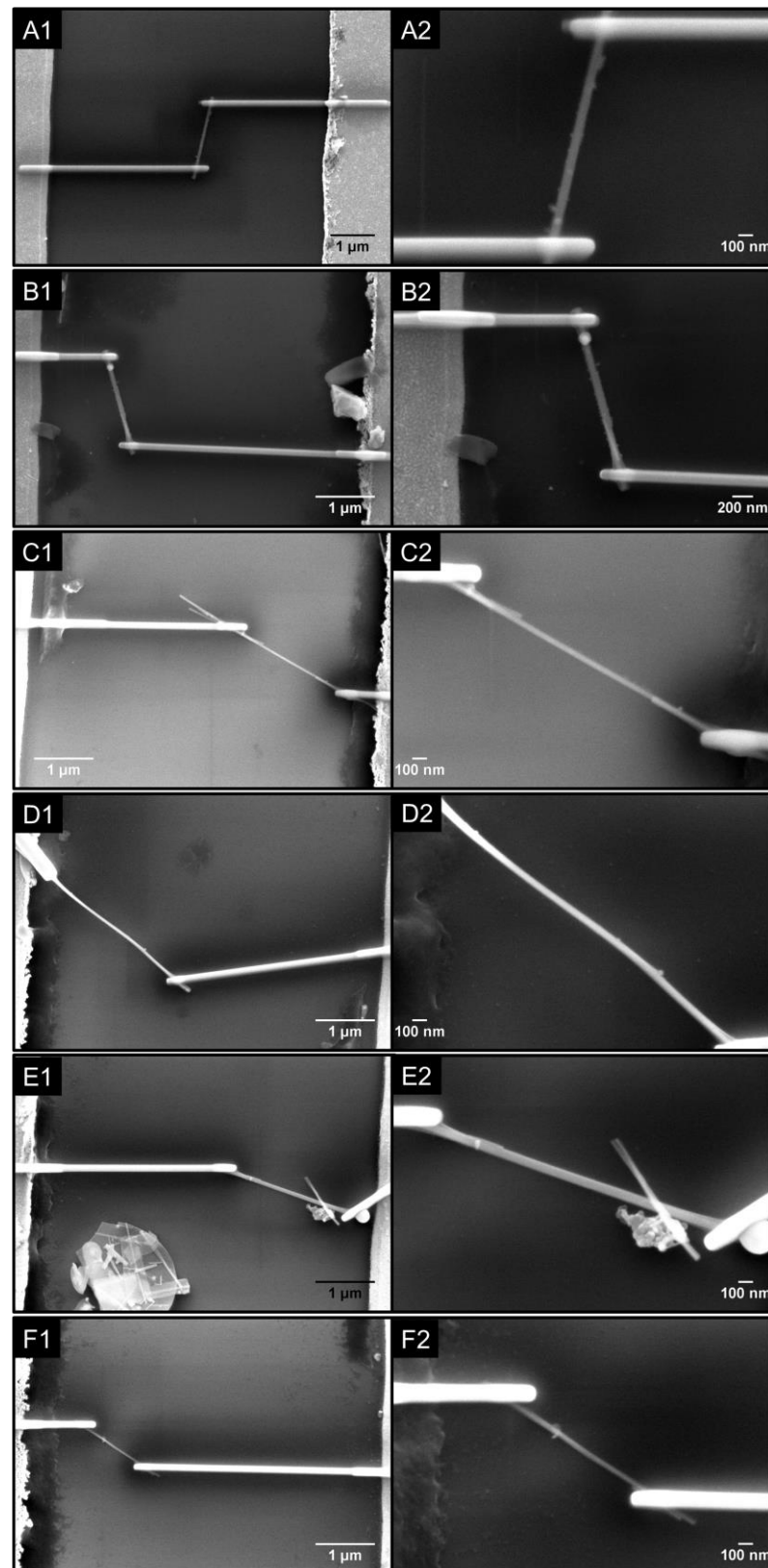
Figura 99 mostra os Dispositivos 01, 02, 03, 04 e 05 preparados na Universidade de Surrey e a Figura 100 mostra os Dispositivos X01, X02, X03, X04, X05 e X06 preparados no LIEC – Araraquara.

Figura 99 - Imagens MEV dos primeiros 5 dispositivos com nanoestrutura única de SnO. Dispositivo A) 01. B) 02. C) 03. D) 04 e E) 05.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 100 - Imagens de baixa (esquerda) e alta (direita) magnificação para os dispositivos A1 e A2) X01. B1 e B2) X02. C1 e C2) X03. D1 e D2) X04. E1 e E2) X05. F1 e F2) X06.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5 CONCLUSÃO

Através das sínteses por redução carbotérmica obteve-se os materiais desejados, que foram: SnO, Sn₃O₄ e SnO₂. Caracterizando esses materiais, observou-se que o SnO era constituído de nanofitas e micro-discos, os quais foram separados pelo processo de decantação. Na caracterização morfológica por MEV, observou-se que os materiais na estequiometria SnO cresceram através do mecanismo VS e VLS autocatalítico (apresentando pequenas partículas de estanho metálico) e que os outros materiais (Sn₃O₄ e SnO₂) cresceram através do mecanismo VS. A caracterização estrutural mostrou que os micro-discos de SnO possuem estrutura assimétrica do tipo *litharge*, as nanofitas de SnO apresentam estrutura ortorrômbica, as nanofitas de Sn₃O₄ apresentam estrutura triclinica e as nanofitas de SnO₂ apresentam estrutura tetragonal do tipo Rutilo, sendo que o SnO₂ pode ser separado em material branco e cinza, onde a esse último foi atribuída uma maior quantidade de vacâncias de O₂, por espectroscopia Raman. Pelas caracterizações elétricas, na forma de múltiplas nanoestruturas, comprovou-se que todos os materiais apresentam comportamento de um semiconductor do tipo-n, porém cada um possui um mecanismo de reação, o qual é fator principal nas respostas sensoras obtidas e está, em maior parte, relacionado com a superfície estequiométrica, ou não. Observou-se, também, que o arranjo experimental da câmara sensora (especialmente em relação ao tipo de aquecimento utilizado) é determinante no valor da resposta sensora obtida e que os eletrodos devem ser construídos cuidadosamente, à fim de evitar fatores extrínsecos aos materiais durante a caracterização elétrica.

Em relação aos micro-discos de SnO estudados na forma individual, percebeu-se que a resposta sensora sempre aumenta com o aumento da concentração de NO₂, mas que o mesmo não é verdade em relação ao CO. Ao estudar as nanofitas de SnO₂ na forma individual, comprovou-se que a espessura do material é determinante para o sinal sensor e que a qualidade da deposição de platina por elétrons (Pt-EBID) pode determinar o comportamento do sensor, ou seja, uma grande quantidade de carbono no compósito pode deixar o SnO₂ tipo-p. Já os *single-element* de Sn₃O₄ apresentaram sempre comportamento tipo-n, independentemente das condições de deposição por Pt-EBID. Ao final desses estudos com *single-elemente*

devices, foi possível mostrar o comprimento da camada de Debye gerada quando as diferentes estequiometrias foram expostas ao NO₂, associando esses resultados obtidos na forma *single-element* com as caracterizações na forma de múltiplas estruturas, sendo essa a principal contribuição para a literatura, juntamente com os mecanismos propostos e o detalhamento do preparo desses dispositivos.

6 PERSPECTIVAS FUTURA

- Medidas *in-situ* e operando utilizando espectroscopia Raman, à fim de entender quais as mudanças de ligação envolvidas na interação com o O₂ (da linha base) ou com os outros gases analito (NO₂, CO, H₂, CH₄, etc.);
- Explicar a relação entre as nanofitas isoladas de SnO₂ e o compósito de platina do FIB (Pt-EBID) no tipo de comportamento apresentado pelo sensor;
- Dispositivos contendo uma única nanofita de SnO e SnO₂ foram preparados para serem testados como sensor de H₂S, SO₂ e vapor de água, no National Physics Laboratory (NPL – UK).

7 REFERÊNCIAS

ABIDEEN, Z. U.; KIM, J. H.; KIM, S. S. Optimization of Metal Nanoparticle Amount on SnO₂ Nanowires to Achieve Superior Gas Sensing Properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 374-380, 2017.

ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SCHODEK, D. L. **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design**: An introduction for engineers and architects. 1. ed. Linacre House, Jordan Hill, Oxford: Elsevier, v. 1, 2009. 540 p.

BARKER, J.; SAIDE, M. Y.; SWOYER, J. L. Lithium Iron (II) Phospho-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, n. 3, p. A53-A55, 2003.

BARSAN, N.; SCHWEIZER-BERBERICH, M.; GOPEL, 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.

BART, O. **Outdoor Air Pollution: Assessing the Environmental Burden of Disease at National and Local Levels**. WHO Document Production Services. Geneva, Switzerland. 2004.

BASHERI-MOHAGHEGHI, M. M.; SHATAHMASEBI, N.; ALINEJAD, M. R.; YOUSSEFI, A.; SHOKOOH-SAREMI, M. The Effect of the Post-annealing Temperature on the Nano-structure and Energy Band Gap of SnO₂ Semiconducting Oxide Nano-particles Synthesized by Polymerizing-complexing Sol-gel Method. **Physica B-Condensed Matter**, v. 403, n. 13-16, p. 2431-2437, 2008.

BATZIL, M.; CHAKA, A. M.; DIEBOLD, U. Surface oxygen chemistry of a gas-sensing material: SnO₂ (101). **Europhysics Letters**, v. 65, n. 1, p. 61-67, 2004.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2-4, p. 47-154, 2005.

BERENGUE, O. M.; SIMON, R. A.; CHIQUITO, A. J.; DALMASCHIO, C. J.; LEITRE, E. R.; GUERREIRO, H. A.; GUIMARÃES, F. E. G. Semiconducting Sn₃O₄ nanobelts: Growth and electronic structure. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 3, p. 033717-1 - 033717-5, 2010.

BERGERMAYER, W.; TANAKA, I. Reduced SnO₂ surfaces by first-principles calculations. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 6, p. 909-911, 2004.

BERNARDI, M. I. B.; FEITOSA, C. A. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O. Development of Metal Oxide Nanoparticles by Soft Chemical Method. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 463-466, 2009.

BRUNEL, D.; TROADEC, D.; HOURLIER, D.; DERÉSMES, D.; ZDROJEK, M.; MÉLIN, T. Characterization of Ion-electron Beam Induced Deposition of Electrical Contacts at the Sub-um Scale. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n. 7, p. 1569-1572, 2011.

CAI, Z.; LI, Z.; YANG, X.; GOU X. NO sensing by singles crystalline WO₃ nanowires. **Sensor and Actuators B: Chemical**, v. 219, p. 346-353, 2015.

CHEN, X.; WONG, C. K. Y.; YUAN, C. A.; ZHANG, G. Nanowire-based gas sensors. **Sensor and Actuators B: Chemical**, v. 177, n. 180, p. 179-195, 2013.

CHEN, Y.; LI, J.; HAN, Y.; YANG, X.; DAI, J. The Effect of Mg Vapor Source on the Formation of MgO Whiskers and Sheets. **Journal of Crystal Growth**, v. 245, n. 1, p. 163-170, 2002.

CHENG, Y.; YANG, R.; ZHENG, J.; WANG, Z. L.; XIONG, P. Characterizing Individual SnO₂ Nanobelt Field-effect Transistors and Their Intrinsic Responses to Hydrogen and Ambient Gases. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 1, p. 372-380, 2012.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. I.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley, 1997. 544 p.

CHOU, S. Y.; KRAUSS, P. R.; RENSTROM, P. J. Nanoimprint Lithography. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 14, n. 6, p. 4129-4133, 1996.

COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G.; PAN, Z.; WANG, Z. L. Stable and Highly Sensitive Gas Sensors Based on Semiconducting Oxide Nanobelts. **Applied Physics Letters**, v. 81, p. 1869-1871, 2002.

COMINI, E.; BARATTO, C.; CONCINA, I.; FAGLIA, G.; FALASCONI, M.; FERRONI, M.; GALSTYAN, V.; GOBBI, E.; PONZONI, A.; VOMIERO, A.; ZAPPA, D.; SBERVEGLIERI, V.; SBERVEGLIERI, G. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors. **Sensor and Actuators B: Chemical**, v. 179, p. 3-20, 2013.

CUI, Y.; LIEBER, C. M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. **Science**, v. 291, n. 851, 2001.

DAI, Z. R.; GOLE, J. L.; STOUT, J. D.; WANG, Z. L. Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1274-1279, 2002.

DAI, Z. R.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. Ultra-long Single Crystalline Nanoribbons of Tin Oxide. **Solid State Communications**, v. 118, n. 7, p. 351-354, 2001.

DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112-255, 2014.

DENNARD, R. H.; GAENSSLEN, F. H.; RIDEOUT, V. L.; BASSOUS, E.; LEBLANC, A. R. Design of ion-implanted MOSFETs with very small physical dimensions. **Journal of Solid State Circuit**, v. 9, n. 5, p. 256, 1974.

DOMENECH-GIL, G.; BARTH, S.; SAMÀ, J.; PELLEGRINO, P.; GRÀCIA, I.; CANÉ, C.; ROMANO-RODRIGUEZ, A. Gas Sensors Based on Individual Indium Oxide Nanowire. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 447-454, 2017.

EH40/2005. Workplace Exposure Limits, 2005. Disponível em: <<https://www.hseni.gov.uk/publications/eh402005-workplace-exposure-limits>>. Acesso em: 07 January 2017.

EIFERT, B.; BECKER, M.; REINDL, C. T.; GIAR, M.; ZHENG, L.; POLITY, A.; HE, Y.; HEILIGER, C.; KLAR, P. J. Raman studies of the intermediate tin-oxide phase. **Physical Review Materials**, v. 1, p. 014602-1 - 014602-6, 2017.

ESPINOZA, E. R. E. A. **Gas sensor, particularly chemical-resistive sensor, for detecting trace concentrations of nitrous oxide compounds based on polyaniline, is operated on the basis of chemoresistive sensing.** MX2011013487-A1, 28 June 2013.

FASOL, G. Nanowires: Small is Beautiful. **Science**, v. 280, n. 5363, p. 545-546, 1998.

FREESTONE, I.; MEEKS, N.; SAX, M.; HIGGITT, C. The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, v. 40, n. 4, p. 270-277, 2007.

GALATSIS, K.; CUKROV, L.; WLODARSKI, W.; MCCORMICK, P.; KALANTARZADEH, K.; COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G. p- and n-type Fe-doped SnO₂ Gas Sensors Fabricated by the Mechanochemical Processing Technique. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 93, n. 1-3, p. 562-656, 2003.

GARDESHZADEH, A. R.; RAISSI, B.; MARZBANRAD, E.; MOHEBBI, H. Fabrication of Resistive CO Gas Sensor Based on SnO₂ Nanopowders Via Low Frequency AC Electrophoretic Deposition. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 20, n. 2, p. 127-131, 2009.

GEURTS, J.; RAU, S.; RICHTER, W.; SCHMITE, F. J. SnO Films and Their Oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies. **Thin Solid Films**, v. 121, n. 3, p. 217-225, 1984.

GREENWOOD, N. N. **Chemistry of the Elements**. Oxford: Pergamon, 1984. 1542 p.

GUO, L. J. Nanoimprint Lithography: Methods and material requirements. **Advanced Materials**, v. 19, n. 4, p. 495-513, 2007.

GURLO, A.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides. In: FIERRO, J. L. G. **Metal Oxides: Chemistry and Applications**. New York: Taylor & Francis, 2006. Cap. 22, p. 683-738.

HAYASHI, S.; SAITO, H. Growth of Magnesia Whiskers by Vapor Phase Reactions. **Journal of Crystal Growth**, v. 24-25, p. 345-349, 1974.

HERNANDEZ-RAMIREZ, F.; RODRÍGUEZ, J.; CASALS, O.; RUSSIMYOL, E.; VILÀ, A.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; ABID, M. Characterization of metal-oxide nanosensors fabricated with focused ion beam (FIB). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 118, p. 198-203, 2006.

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, F.; TARANCÓN, A.; CASALS, O.; ARBIOL, J.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R. High Response and Stability in CO and Humidity Measures Using a Single SnO₂ Nanowire. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 121, p. 3-17, 2006.

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, F.; PRADES, J. D.; TARANCON, A.; BARTH, S.; CASALS, O.; JIMÉNEZ-DÍAZ, R.; PELLICER, E.; RODRIGUEZ, J.; JULI, M. A.; ROMANO-RODRIGUEZ, A. Portable Microsensors Based on Individual SnO₂ Nanowires. **Nanotechnology**, v. 18, n. 49, p. 495501-495505, 2007.

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, F.; BARTH S.; TARANCON, A.; CASALS, O.; PELLICER, E.; RODRIGUEZ, J.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; MATHUR, S. Water Vapor Detection With Individual Tin Oxide Nanowires. **Nanotechnology**, v. 18, n. 42, p. 424016-424022, 2007.

HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; FERNÁNDEZ, A.; JIMÉNEZ, V. M.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. Oxygen Gas Sensing Behavior of Nanocrystalline Tin Oxide Prepared by the Gas Phase Condensation Method. **Nanostructured Materials**, v. 8, n. 6, p. 675-686, 1997.

HOLMES, J. D.; JOHNSTON, K. P.; DOTY, R. C.; KORGEL, B. A. Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires. **Science**, v. 287, n. 5457, p. 1471-1473, 2000.

HOLZL, J.; SCHULTE, F. K. **Work function of metals**. 1. ed. Heidelberg: Springer, 1979. 1 - 150 p.

HORNYAK, G.; KROLL, M.; PUGIN, R.; SAWITOWSKI, T.; SCHMID, G.; BOVIN, J.; KARSSON, G.; HOFMEISTER, H.; HOPFE, S. Gold Clusters and Colloids in Alumina Nanotubes. **Chemistry A European Journal**, v. 3, n. 12, p. 1951-1956, 1997.

HU, J.; TU, J.; LI, X.; WANG, Z.; LI, Y.; LI, Q.; WANG, F. Enhanced UV-Visible Light Photocatalytic Activity by. **MDPI Nanomaterials**, v. 7, n. 336, p. 1-11, 2017.

HUANG, M. H.; WU, Y.; FEICK, H.; TRAN, N.; WEBER, E.; YANG, P. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. **Advanced Materials**, v. 13, n. 2, p. 113-116, 2001.

HWANG, I. S. CHOI, Y. J.; PARK, J. H.; PARK, J. G.; KIM, K. W.; LEE, J. H. Synthesis of SnO₂ Nanowires and Their Gas Sensing Characteristics. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 49, n. 3, p. 1229-1233, 2006.

IJIMA, S. Helical Microtubes of Grafitic Carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

ISLAM, M. N.; HAKIM, M. O. Electron affinity and work function of polycrystalline SnO₂ thin film. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, p. 63-65, 1986.

JARZEBSKI, Z. M.; MARTIN, J. P. Physical Properties of SnO₂ Materials. 2. Electrical Properties. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 123, n. 7, p. C299-C310, 1976b.

JIANG, L. H.; SUN, G.; ZHOU, Z.; SUN, S.; WANG, W.; YAN, S.; LI, H.; TIAN, J.; GUO, J.; ZHOU, B.; XIN, Q. Size-controllable Synthesis of Monodispersed SnO₂ Nanoparticles and Application in Electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8774-8778, 2005.

JONES, E. T. T.; CHYAN, O. M.; WRIGHTON, M. S. Preparation and Characterization of Molecule-Based Transistors with a 50-nm Source-Drain Separation with use of Shadow Deposition Techniques: Toward Faster, More Sensitive Molecule-Based Devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 18, p. 5526-5528, 1987.

JONES, V.; GAY, V.; LEIJDEKKERS, P. **Body sensor networks for Mobile Health Monitoring**: experience in Europe and Australia. Fourth International Conference on Digital Society. 2010. p. 204-209.

KANETI, Y. V.; YUE, J.; MORICEAU, J.; CHEN, C.; LIU, M.; YUAN, Y.; JIANG, X.; YU, A. Experimental and theoretical studies on noble metal decorated tin oxide flower-like nanorods with high ethanol sensing performance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 219, p. 83-93, 2015.

KIM, D. H.; YOON, J. Y.; PARK, H. C.; KIM, K. H. CO₂-Sensing Characteristics of SnO₂ Thick Film by Coating Lanthanum Oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 62, n. 1, p. 61-66, 2000.

KIM, I.; ROTHSCHILD, A.; TULLER, H. L. Advances and new directions in gas-sensing devices. **Acta Mater**, v. 61, n. 3, p. 974-1000, 2013. ISSN 1613-6810.

KOCH, J.; GRUN, K.; RUFF, M.; WERNHARDT, R.; WIECK, A. D. **Creation of Nanoelectronic Devices by Focused Ion Beam Implantation**. Industrial Electronics Society. IECON'99 Proceedings. The 25th Annual Conference of the IEEE. 1999. p. 35-39.

KOLMAKOV, A.; ZHANG, Y.; CHENG, G.; MOSKOVITS, M. Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowires sensors. **Advanced Materials**, v. 15, n. 12, p. 997-1000, 2003.

KOLMAKOV, A.; KLENOV, D. O.; LILACH, Y.; STEMMER, S.; MOSKOVITS, M. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. **Nano Letters**, v. 5, n. 4, p. 667-673, 2005.

LAW, M.; KIND, H.; MESSER, B.; KIM, F.; YANG, P. Photochemical Sensing of NO₂ with SnO₂ Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature. **Angewandte Chemie**, v. 114, n. 13, p. 2511-2514, 2002.

LEAMAN, F. H.; WALTER, C. W. **Method and composition for platinum plating and articles plated therewith**. US3562911 A, 16 fev. 1971.

LENAERTS, S.; ROGGEN, J.; MAES, G. FT-IR characterization of tin dioxide gas sensor materials under working conditions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 51, n. 5, p. 883-894, 1995.

LI, W. Q.; MA, S. Y.; LUO, J.; MAO, Y. Z.; CHENG L.; GENGZANG, D. J.; XU, X. L.; YAN, S. H. Synthesis of hollow SnO₂ nanobelts and their application in acetone sensor. **Materials Letters**, v. 132, p. 338-341, 2014.

LI, X. Q.; RADOJICIC, T.; VANSELOW, R. Carbon on Platinum: work function changes caused by atomic carbon and by two-dimensional graphite islands. **Surface Science Letters**, v. 225, p. L29-L32, 1990.

LI, Z. M.; XU, F. Q. Synthesis and Characterization of SnO₂ one-dimensional nanostructures. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 337-340, 2005.

LIEWHIRAN, C.; TAMA EKONG, N.; WISITSORAAT, A.; PHANICHPHANT, S. Highly selective environmental sensors based on flame-spray-made SnO₂ nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 163, n. 1, p. 51-60, 2012.

PIJOLAT, C.; RIVIERE, B.; KAMIONKA, M.; VIRICELLE, J. P.; BREUIL, P. Tin Dioxide Gas Sensor as a tool for Atmospheric Pollution Monitoring: Problems and Possibilities for Improvements. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 21, p. 4333-4346, 2003.

LIU, L. Z.; LI, T. H.; WU, X. L.; SHEN, J. C.; CHU, P. K.. Identification of oxygen vacancy types from Raman spectra of SnO₂ nanocrystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, p. 1423-1426, 2012.

LUPAN, O.; CHOW, L.; CHAI, G.; HEINRICH, H.; PARK, S.; SCHILTE, A. Synthesis of one-dimensional SnO₂ nanorods via a hydrothermal technique. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 41, n. 4, p. 533-546, 2009.

MA, D. D. D.; LEE, C. S.; AU, F. C. K.; TONG, S. Y.; LEE, S. T. Small-diameter silicon nanowire surfaces. **Science**, v. 299, n. 5614, p. 1874-1877, 2003.

MIZSEI, J. How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made? **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 23, n. 2-3, p. 173-176, 1995.

MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. **Electronics**, v. 38, n. 8, p. 1-6, 1965.

MORENO, M. S.; MERCADER, R. C.; BIBILONI, A. G. Study of Intermediate Oxides in SnO Thermal Decomposition. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 4, p. 351-355, 1992.

MULLER, E. W. Das Feldionenmikroskop. **Zeitschrift fur Physik**, v. 131, n. 1, p. 136-142, 1951.

MULLER, E. W. Field Ion Microscopy. **Science**, v. 149, n. 3684, p. 591-601, 1965.

OLSEN, E.; SPALDING, G. C.; GOLDMAN, A. M. New Method for Fabricating Ultra-Narrow Metallic Wires. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 21, p. 2740-2742, 1994.

PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. **Science**, v. 291, n. 5510, p. 1947-1949, 2001.

PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Lead Oxide Nanobelts and Phase Transformation Induced by Electron Beam Irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 2, p. 309-311, 2002.

PARK, P. W.; KUNG, H. H.; KIM, D. W.; KUNG, M. C. Characterization of SnO₂/Al₂O₃ lean NO_x Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 184, n. 2, p. 440-454, 1999.

PATOLSKY, F.; LIEBER, C. M. Nanowires nanosensors. **Materials Today**, v. 8, p. 20-28, 2005.

PAULOWICZ, I.; POSTICA, V.; LUPAN, O.; WOLFF, N.; SHREE, S.; COJOCARU, A.; DENG, M.; MISHRA, Y. K.; TIGINYANU, I.; KIENLE, L.; ADELUNG, R. Zinc oxide

nanotetrapods with four different arm morphologies for versatile nanosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 262, p. 425-435, 2018.

PEASE, R. F.; CHOU, S. Y. Lithograph and Other Patterning Techniques for Future Electronics. **Proceedings of the IEEE**, v. 96, n. 2, p. 248-270, 2008.

PENG, X.; MANNA, L.; YANG, W.; WICKHAM, J.; SCHER, E.; KADAVANICH, A.; ALIVISATOS, A. P. Shape Control of CdSe NanoCrystals. **Nature**, v. 404, n. 59, p. 59-61, 2000.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO₂-based Varistor System. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 10, p. 692-694, 1995.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical Properties of the SnO₂-based Varistor. **Journal of Materials Science in Electronics**, v. 9, n. 2, p. 159-165, 1998.

PRADES, J. D.; HERNANDEZ-RAMIREZ, F.; JIMENEZ-DIAZ, R.; MANZANARES, M.; ANDREU, T.; CIRERA, A.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R. The Effects of Electron-hole Separation on the Photoconductivity of Individual Metal Oxide Nanowires. **Nanotechnology**, v. 19, n. 46, p. 465501-465507, 2008.

QIN, Y.; ZHANG, F.; CHEN, Y.; ZHOU, Y.; LI, J.; ZHU, A.; LUO, Y.; TIAN, Y.; YANG, J. Hierarchically Porous CuO Hollow Spheres Fabricated via a one-pot Template-Free Method for High-Performance Gas Sensors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 22, p. 11994-12000, 2012.

RAMGIR, N. S.; YANG, Y.; ZACHARIAS, M. Nanowire-based sensors. **Small**, v. 6, n. 16, p. 1705-1722, 2010.

RASHID, A. K. M. B. Structure of ceramics¹, 10 January 2013. Disponível em: <http://teacher.buet.ac.bd/bazlurrashid/467_feb2013/lec_04.pdf>. Acesso em: 2017. 15 Slides.

REYNTJENS, S.; PUERS, R. A Review of Focused Ion Beam Applications in Microsystem Technology. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 11, n. 4, p. 287-300, 2001.

SÁENZ-TREVIZO, A.; AMÉZAGA-MADRID, P.; PIZÁ-RUIZ, P.; ANTÚNEZ-FLORES, W.; MIKI-YOSHIDA, M. Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 33-38, 2016.

SAHM, T. et al. Basics of oxygen and SnO₂ interaction; work function change and conductivity measurements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 118, p. 78-83, 2006.

SCHIPANI, F.; GURLO, A.; BÂRSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction mechanisms in SnO₂ single-nanowire gas sensors: An impedance spectroscopy study. **Sensors and Actuator B: Chemical**, v. 241, p. 99-108, 2017.

SCHUMACHER, D. **Surface scattering experiments with conduction electrons**. Tracts in Modern Physics. ed. New York: v. 128, 1993.

SEARS, G. W. A Growth Mechanism for Mercury Whiskers. **Acta Metallurgica**, v. 3, n. 4, p. 361-366, 1955.

SEKO, A.; TOGO, A.; OBA, F.; TANAKA, I. Structure and stability of a homologous series of tin oxides. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 4, p. 045702-1-045702-4, 2008.

SETHILKUMAR, V.; VICKRAMAN, P.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Synthesis and Characterization of SnO₂ nanopowder prepared by precipitation method. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 31, n. 9, p. 1178-1181, 2010.

SHAO, S.; WU, H.; JIANG, F.; WANG, S.; WU, T.; LEI, Y.; KOEHN, R.; RAO, W. Regulable switching from p- to n-type behavior of ordered nanoporous Pt-SnO₂ thin films with enhanced room temperature toluene sensing performance. **RSC Advances**, v. 6, p. 22878-22888, 2016.

SHARMA, A.; TOMAR, M.; GUPTA, V. Low temperature operating SnO₂ thin film sensor loaded with WO₃ micro-discs with enhanced response for NO₂ gas. **Sensor and Actuators B**, v. 161, n. 1, p. 1114-1118, 2012.

SHEN, Y. Carbothermal Synthesis of Metal-functionalized Nanostructures for Energy and Environmental Applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 25, p. 13114-13188, 2015.

SIGMUND, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering of Amorphous and Polycrystalline Targets. **Physical Review**, v. 184, n. 2, p. 383-416, 1969.

SINGH, N.; GUPTA, R. K.; LEE, P. S. Gold-nanoparticles-functionalized In₂O₃ nanowires as CO gas sensors with a significant enhancement response. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2246-2252, 2011.

SOLYMOSI, F.; KISS, J. Adsorption and reduction of NO on tin (IV) oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 41, n. 2, p. 201-211, 1976.

SUMAN, P. H. **Caracterização de Nanoestruturas de Óxido de Estanho como Sensores de Gás**. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT). Araraquara, p. 111. 2012.

SUMAN, P. H.; FELIX, A. A.; TULLER, H. L.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. Giant Chemo Resistance of SnO Disk-like Structures. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 186, p. 103-108, 2013.

SUMAN, P. H.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. Controlled Synthesis of Layered Sn₃O₄ Nanobelts by Carbothermal Reduction Method and Their Gas Sensor Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 6662-6668, 2014.

SUMAN, P. H.; ORLANDI, M. O. Influence of Processing Parameters on Nanomaterials Synthesis Efficiency by a Carbothermal Reduction Process. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 5, p. 2081-2088, 2011.

SUN, S. H.; MENG, G. W.; ZHANG, M. G.; AN, X. H.; WU, G. S.; ZHANG, L. D. Synthesis of SnO₂ Nanostructures by Carbothermal Reduction of SnO₂ Powder. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, n. 3, p. 409-412, 2004.

TAO, T.; RO, J. M. J. Focused Ion Beam Induced Deposition of Platinum. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 8, n. 6, p. 1826-1829, 1990.

TAO, T.; WILKINSON, W.; MELNGAILIS, J. Focused Ion Beam Induced Deposition of Platinum for Repair Processes. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 9, n. 1, p. 162-164, 1991.

TAYLOR, G. F. A Method of Drawing Metallic Filaments and a Discussion of their Properties and Uses. **Physical Review**, v. 23, p. 655-660, 1924.

TONNEZER, M.; HIEU, N. V. Size-dependent Response of Single-nanowires Gas Sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 163, p. 146-152, 2012.

TURRION, M.; BISQUERT, J.; SALVADOR, P. Flatband Potential of F:SnO₂ in a TiO₂ Dye-sensitized Solar Cell: An Interference Reflection Study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 35, p. 9397-9403, 2003.

VENKATARAMAN, L.; LIEBER, C. M. Molybdenum Selenide Molecular Wires as One-Dimensional Conductors. **Physical Review Letters**, v. 83, n. 25, p. 5334-5337, 1999.

VILÀ, A.; HERNÁNDEZ-RAMIREZ, F.; RODRÍGUEZ, J.; CASALS, O.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; ABID, M. Fabrication of metallic contacts to nanometre-sized materials using a focused ion beam (FIB). **Materials Science and Engineering C**, v. 26, p. 1063-1066, 2006.

WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid Mechanism of Single Crystal Growth. **Applied Physics Letters**, v. 4, n. 5, p. 89-90, 1964.

WALSH, A.; PAYNES, D. J.; EGDELL, R. G.; WATSON, G. W. Stereochemistry of post-transition metal oxides: revision of the classical. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 9, p. 4455-4463, 2011.

WALSH, A.; WATSON, G. W. Electronic structures of rocksalt, litharge, and herzenbergite SnO by density functional theory. **Physical Review B**, v. 70, p. 235114-1-235114-7, 2004.

WALTER, R.; TITTL, A.; BERRIER, A.; STERL, F.; WEISS, T.; GIESSEN, H. Large-Area Low Cost Tunable Plasmonic Perfect Absorber in the Near Infrared by Colloidal Etching Lithography. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 3, p. 398-403, 2015.

WANG, B.; ZHU, L. F.; YANG, Y. H.; XU, N. S.; YANG, G. W. Fabrication of a SnO₂ nanowire gas sensor and sensor performance for hydrogen. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 6643-6647, 2008.

WANG, Y.; JIANG, X.; XIA, Y. A Solution-phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO₂ Nanowires that can be Used for Gas Sensing Under Ambient Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 52, p. 13176-161777, 2003.

WATT, F.; BETTIOL, A. A.; VAN KAN, J. A.; TEO, E. J.; BREESE, M. B. H. Ion Beam Lithography and Nanofabrication: A review. **International Journal of Nanoscience**, v. 4, n. 3, p. 269-286, 2005.

WHITESIDES, G. M.; OSTUNI, E.; TAKAYAMA, S.; JIANG, X.; INGBER, D. E. Soft Lithography in Biology and Biochemistry. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 335-373.

WNUK, J. D.; GORHAM, J. M.; ROSENBERG, S. G.; VAN DORP, W. F.; MADEY, T. E.; HAGEN, C. W.; FAIRBROTHER, H. Electron Induced Surface Reactions of the Organometallic Precursor Thimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 6, p. 2487-2496, 2009.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physica Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

XIA, W.; WANG, H.; ZENG, X.; HAN, J.; ZHU, J.; ZHOU, M. WU, S. High-efficiency photocatalytic activity of type II SnO/Sn₃O₄ heterostructures via interfacial charge transfer. **CrystEngComm**, v. 16, p. 6841 - 6847, 2014.

XIA, Y.; YANG, P.; SUN, Y.; WU, Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; YIN, Y.; KIM, F.; YAN, H. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 353-389, 2003.

XIA, Y.; WHITESIDES, G. M. Soft Lithography. **Annual Review of Materials Science**, v. 28, n. 1, p. 153-184, 1998.

YAN, Y. G.; ZHOU, L.; ZHANG, J.; ZENG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. Synthesis and Growth Discussion of One-Dimensional MgO Nanostructure: Nanowires, Nanobelts and Nanotubes in VLS Mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 28, p. 10412-10417, 2008.

YIN, Y.; ZHANG, G.; XIA, Y. Synthesis and Characterization of MgO Nanowires Through a Vapor-Phase Precursor Method. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 4, p. 293-298, 2002.

ZHANG, G. Q. **Creating High Value Micro/Nanoelectronics Systems**. Berlin: Springer Verlag, 2009.

ZHANG, G. Q.; GRAEF, M.; VAN ROOSMALEN, F. **Strategic research agenda of "More than Moore"**. 7th International Conference on Thermal Mechanical Multiphysics Simulation Expression Micro-Electron. Milano: 2006. p. 1-6.

ZHANG, H.; WU, R.; CHEN, Z.; LIU, G.; ZHANG, Z.; JIAO, Z. Self-assembly fabrication of 3D flower-like ZnO hierarchical nanostructures and their gas sensing properties. **CrysEngComm**, v. 14, n. 5, p. 1775-1785, 2012.

ZHANG, J. R.; GAO, L. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Tin Oxide by Sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 4-5, 2004.

ZHANG, L.; TIAN, F.; PEI, G. A novel sensor selection using pattern recognition in electronic nose. **Measurement**, v. 54, p. 31-39, 2014.

ZHANG, Y.; WANG, W.; GAO, S.; HE, R.; MIAO, S.; LIU, J.; ZHU, J.; ZHANG, X. A simple method to synthesize nanowires. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 8, p. 3564-3568, 2002.